



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

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI  
XXI CICLO

***Tecnologie di lavorazione  
di polimeri ad altissime prestazioni***

Erica Anna Squeo

A.A. 2008/2009

Docente Guida: prof. Vincenzo Tagliaferri

Coordinatore: prof. Roberto Montanari

# Sommario

<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>5</b>
<b>1. STATO DELL'ARTE .....</b>	<b>8</b>
1.1. I TECNOPOLIMERI .....	8
1.2. LO STAMPAGGIO AD INIEZIONE.....	16
1.2.1. <i>Le varie fasi e le loro interazioni</i> .....	16
1.2.2. <i>L'evoluzione della pressione</i> .....	23
1.2.3. <i>Il tempo di riempimento e raffreddamento</i> .....	26
1.2.4. <i>L'orientazione indotta dal flusso</i> .....	28
1.2.5. <i>Gli stress residui</i> .....	32
1.2.6. <i>Lo stampaggio ad iniezione dei tecnopolimeri</i> .....	39
1.2.7. <i>I polimetri tribologici</i> .....	43
1.3. L'ASPORTAZIONE DI TRUCIOLO .....	47
1.3.1. <i>L'asportazione di truciolo dei tecnopolimeri</i> .....	52
1.4. L'INDENTAZIONE STRUMENTATA.....	54
<b>2. MATERIALI E METODI.....</b>	<b>64</b>
2.1. MATERIALI.....	64
2.1.1. <i>Masse da stampaggio</i> .....	64
2.1.2. <i>Semilavorati</i> .....	76
2.2. SISTEMI DI LAVORAZIONE .....	78
1.1.1 <i>Sistema di stampaggio ad iniezione</i> .....	78
2.2.1. <i>Asportazione di truciolo</i> .....	80
2.3. SISTEMI DI MISURA .....	82
2.3.1. <i>Calorimetro a scansione differenziale (DSC)</i> .....	82
2.3.2. <i>Analizzatore dinamo-meccanico (DMA)</i> .....	87
2.3.3. <i>Macchina universale per prove meccaniche</i> .....	88
2.3.4. <i>Indentazione strumentata</i> .....	90
2.3.5. <i>Indentazione a creep</i> .....	92
2.3.6. <i>Analizzatore di superfici</i> .....	93
2.3.7. <i>Microscopio ottico</i> .....	94
<b>3. LO STAMPAGGIO AD INIEZIONE .....</b>	<b>95</b>
3.1. CASI INDUSTRIALI .....	95
3.1.1. <i>Studio delle condizioni di stampaggio di una boccola in POM tribologico</i> .....	97
3.1.2. <i>Studio delle condizioni di stampaggio di un giunto in PPS 40% GFR</i> .....	108

3.1.3.	<i>Studio delle condizioni di stampaggio di boccole in PEEK tribologico.....</i>	126
3.1.4.	<i>Studio delle condizioni di stampaggio di provini in LGFR PP.....</i>	142
3.2.	MESSA A PUNTO DEL SISTEMA DI STAMPAGGIO AD INIEZIONE .....	169
3.2.1.	<i>Realizzazione dei componenti stampati.....</i>	170
3.2.2.	<i>Test di indentazione strumentata sui supporti .....</i>	172
3.2.3.	<i>Simulazione numerica .....</i>	173
3.2.4.	<i>Analisi dei risultati.....</i>	174
3.3.	IMPATTO ENERGETICO DEI PROCESSI DI STAMPAGGIO AD INIEZIONE .....	180
3.3.1.	<i>Realizzazione dei componenti stampati.....</i>	181
3.3.2.	<i>Test di trazione.....</i>	183
3.3.3.	<i>Analisi dei risultati.....</i>	183
<b>4.</b>	<b>L'ASPORTAZIONE DI TRUCIOLO .....</b>	<b>185</b>
4.1.	FORATURA DI UNA PIASTRA DI PA66.....	185
4.1.1.	<i>Modello teorico.....</i>	185
4.1.2.	<i>Studi sperimentali .....</i>	186
4.1.3.	<i>Analisi dei risultati.....</i>	188
4.1.4.	<i>Conclusioni .....</i>	192
4.2.	FORATURA DI UNA BARRA DI PA66 RINFORZATA CON FIBRE DI VETRO .....	193
4.2.1.	<i>Studi sperimentali .....</i>	193
4.2.2.	<i>Analisi dei risultati.....</i>	195
4.2.3.	<i>Conclusioni .....</i>	201
4.3.	FRESATURA DI UNA PIASTRA DI PA66.....	201
4.3.1.	<i>Modello numerico .....</i>	202
4.3.2.	<i>Studi sperimentali .....</i>	203
4.3.3.	<i>Analisi dei risultati.....</i>	210
4.3.4.	<i>Conclusioni .....</i>	217
<b>5.</b>	<b>L'INNOVAZIONE DELLE TECNICHE DI INDAGINE.....</b>	<b>218</b>
5.1.	MACROINDENTAZIONE .....	218
5.1.1.	<i>Materiali e metodi sperimentali .....</i>	218
5.1.2.	<i>Risultati sperimentali .....</i>	221
5.1.3.	<i>Analisi dei risultati.....</i>	227
5.1.4.	<i>Conclusioni .....</i>	232
5.2.	INDENTAZIONE A CREEP .....	232
5.2.1.	<i>Materiali e metodi sperimentali .....</i>	233
5.2.2.	<i>Risultati sperimentali .....</i>	238
5.2.3.	<i>Analisi dei risultati.....</i>	241
5.2.4.	<i>Conclusioni .....</i>	246

---

<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>247</b>
<b>APPENDICE A. LA VISCOELASTICITÀ NEI POLIMERI .....</b>	<b>249</b>
A.1 COMPORTAMENTO ELASTICO LINEARE.....	249
A.2 COMPORTAMENTO ELASTICO NON LINEARE.....	250
A.3 COMPORTAMENTO VISCOSO .....	250
A.4 COMPORTAMENTO VISCOELASTICO .....	251
A.5 MODELLI MECCANICI PER IL COMPORTAMENTO VISCOELASTICO LINEARE .....	251
A.5.1 <i>Modello di Maxwell</i> .....	252
A.5.2 <i>Modello di Voigt</i> .....	255
A.5.3 <i>Modello a quattro parametri</i> .....	257
A.6 TEMPO DI RISPOSTA DEL MATERIALE: IL NUMERO DI DEBORAH.....	260
A.7 SPETTRI DI RILASSAMENTO.....	261
A.7.1 <i>Modello di Maxwell-Weichert (test di stress relaxation)</i> .....	261
A.7.2 <i>Modello di Voigt-Kelvin (test di creep)</i> .....	263
A.8 PRINCIPI DI SOVRAPPOSIZIONE.....	264
A.8.1 <i>Principio di sovrapposizione di Boltzmann</i> .....	264
A.8.2 <i>Principio di sovrapposizione tempo-temperatura</i> .....	265
<b>APPENDICE B. LA TERMOGRAFIA.....</b>	<b>268</b>
<b>APPENDICE C. FILE BATCH DEL MODELLO DI DEFORMAZIONE.....</b>	<b>277</b>
<b>APPENDICE D. LA PROGETTAZIONE A CREEP.....</b>	<b>278</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....</b>	<b>281</b>
<b>ARTICOLI SCIENTIFICI SU TEMATICHE ESTRATTE DALL'ATTIVITÀ DI DOTTORATO .....</b>	<b>287</b>



## ***Introduzione***

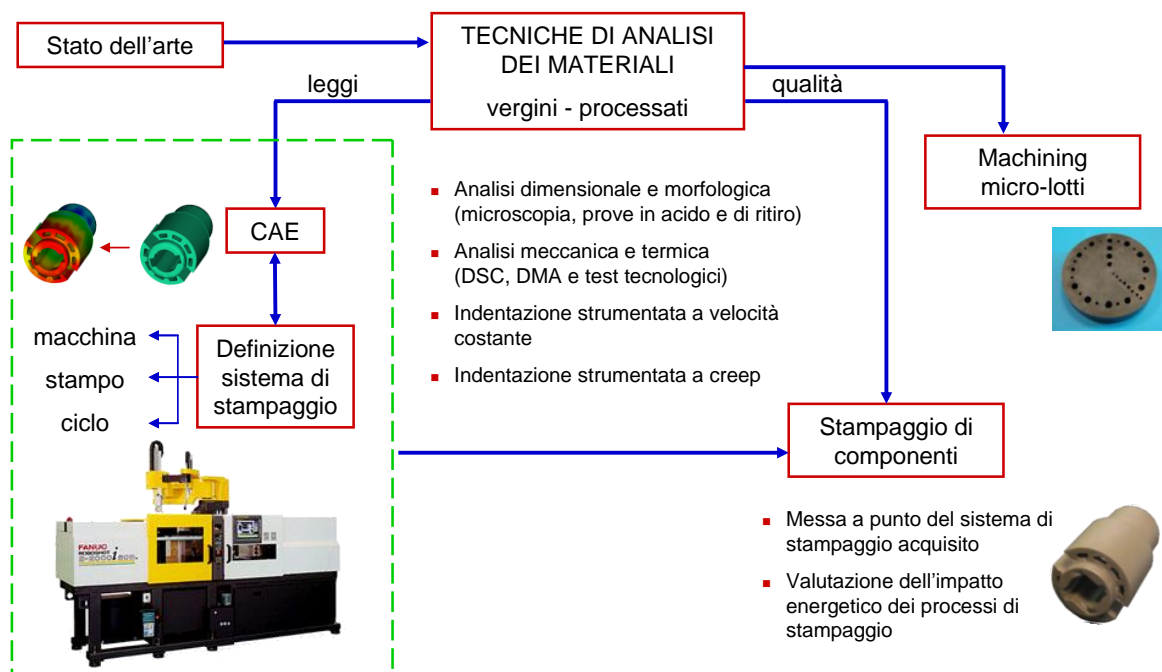
Nello sviluppo tecnologico degli ultimi anni, stanno acquisendo sempre più importanza i polimeri ad altissime prestazioni, o tecnopolimeri. Si può definire tecnopolimero un materiale di natura organica polimerica le cui altissime prestazioni nel singolo caso applicativo lo rendono insostituibile o possibile candidato alla sostituzione di materiali più nobili. L'esigenza di approfondire la conoscenza su questi materiali e sulle loro tecnologie di trasformazione, alla luce del crescente impiego nei più diversi campi di applicazione, ha portato alla definizione della presente tesi di dottorato, la quale si articola secondo la struttura di seguito descritta.

Al fine di incrementare il know-how relativo alle problematiche del processo di stampaggio ad iniezione, è stato acquisito un sistema costituito essenzialmente da una pressa totalmente elettrica per lo stampaggio ad iniezione e dai suoi dispositivi ausiliari. Sono stati realizzati dei componenti industriali di piccole dimensioni con diversi parametri di processo, al fine di valutare l'effetto della variazione di tali parametri sui componenti stampati, in termini di proprietà meccaniche. Infine, il sistema di stampaggio è stato equipaggiato con un contatore di energia, che acquisisce la richiesta di potenza della pressa durante il ciclo di produzione.

In aggiunta alle attività riguardanti lo stampaggio ad iniezione, si sono analizzate le problematiche relative al processo di asportazione di truciolo dei tecnopolimeri. Tale processo viene impiegato laddove non risulti conveniente l'utilizzo dello stampaggio ad iniezione, ovvero soprattutto nel caso in cui si debbano produrre i cosiddetti micro-lotti, che consistono in volumi di produzione tali da non giustificare i costi di stampo e pressa per lo stampaggio a iniezione. Sul mercato sono reperibili dei semilavorati in tecnopolimero (barre, tubi e piastre) impiegabili per l'asportazione di truciolo; tuttavia i semilavorati sono il risultato di un precedente processo di fabbricazione, diventa dunque indispensabile la qualificazione degli stessi in modo da poterne estrarre le massime caratteristiche ottenibili nel pezzo finale. Fattore critico è la distribuzione delle proprietà e delle tensioni residue nei semilavorati, che causano l'insorgere di distorsioni nei pezzi finiti.

Parallelamente all'analisi dei processi di lavorazione dei tecnopolimeri, sono stati condotti degli studi volti ad ampliare la famiglia delle tecniche di qualificazione dei materiali polimerici, mediante il test di indentazione strumentata. Questo test, non distruttivo e minimamente invasivo, consente di estrarre le proprietà locali del materiale, di conseguenza si rivela molto utile per analizzare l'effetto che il processo di fabbricazione ha avuto su un componente. L'indentazione strumentata è stata analizzata in termini di prove a velocità costante e a carico costante; per queste ultime è stato proposto un set-up sperimentale semplice ed innovativo per realizzare prove di creep. Tale sistema permette di avere dati correlabili con gli analoghi test di trazione, che sono i test tradizionalmente impiegati nella progettazione a creep dei componenti in plastica.

Il risultato principale delle attività di dottorato è sicuramente l'aver definito delle logiche di intervento ad ampio raggio che sono in grado di comprendere realtà tecnologiche e produttive anche molto diverse tra loro. Un esempio è riportato nello schema seguente.



**Sviluppo dello studio.**

In seguito alla messa a punto delle tecniche di analisi dei materiali, vergini e processati, che consentono di ottenere delle leggi per i materiali da introdurre nei software CAE, si arriva alla definizione di un sistema di stampaggio, costituito da macchina, stampo e ciclo, necessario per produrre componenti in tecnopolimero. Tali

stampati, a loro volta, possono poi essere testati mediante le tecniche di analisi definite. Grazie a questo particolare approccio è stato possibile analizzare vari componenti industriali, identificando problematiche di processo anche molto diverse tra loro.

In conclusione, tutti gli studi del presente dottorato sono stati svolti con l'idea di inquadrare i processi di lavorazione dei polimeri ad altissime prestazioni in un'ottica globale, dal perseguimento di proprietà meccaniche, predefinite tramite l'utilizzo dei metodi di simulazione numerica e sistemi sperimentali, all'attenzione per i consumi energetici e al rispetto ambientale. Questa logica integrata è condensabile nello schema già citato in cui metodi e tecniche di analisi si intersecano con le linee di sviluppo di nuovi prodotti secondo le diverse tecnologie.

# **1. Stato dell'arte**

Alla scopo di approfondire le tematiche di ricerca menzionate nell'introduzione, nel presente capitolo si tratterà lo stato dell'arte riguardo i tecnopolimeri, le tecnologie di stampaggio ad iniezione e asportazione di truciolo e la tecnica dell'indentazione strumentata.

## **1.1. I tecnopolimeri**

Inizialmente con il termine "tecnopolimeri" si identificavano tutti quei materiali di natura organica polimerica le cui elevate prestazioni meccaniche e termiche ne permettevano l'impiego in luogo dei materiali metallici, soprattutto in applicazioni strutturali. Negli ultimi anni questo stesso nome è stato però più generalmente impiegato per un sempre crescente numero di materiali polimerici ad alte prestazioni, sia termoplastici che termoindurenti, allo scopo di generarne una differenziazione rispetto ai materiali plastici ordinari. Purtroppo la matrice commerciale, piuttosto che scientifica, del termine in questione rende ora impossibile una netta classificazione e fa sì che in alcuni casi la sua attribuzione ad un determinato materiale sia più un'operazione di marketing che un effettivo riconoscimento delle prestazioni possedute. Spesso le sostanze classificate come tecnopolimeri sono, in altri contesti, indicate come "polimeri per l'ingegneria" (dall'anglosassone *polymers for engineering*), "superpolimeri" o "polimeri ad alte prestazioni" (*high performance polymers*). Per limitare l'estensione di tale classe di materiali, contro l'abuso che si compie a scopo commerciale, si può definire un tecnopolimero un materiale di natura organica polimerica le cui altissime prestazioni nel singolo caso applicativo lo rendono insostituibile o possibile candidato alla sostituzione di materiali più nobili, estendendo l'originale definizione che prevedeva invece il solo confronto con i materiali metallici. La sovrapposizione con la classe dei materiali compositi a matrice plastica è in alcuni casi inevitabile.

L'attuale spinta verso lo sviluppo e la commercializzazione di nuovi tecnopolimeri nasce dalla combinazione di due diverse realtà. Da un lato vi è la crescente domanda di nuovi materiali da parte dell'industria automobilistica o più in generale della

componentistica elettrica e meccanica, mentre inizialmente i tecnopolimeri erano quasi esclusivamente impiegati nel settore aeronautico e aerospaziale. In secondo luogo enormi progressi sono stati fatti nelle tecnologie di trasformazione delle materie plastiche in tutti i principali campi, dalla deposizione di film fino alla formatura e allo stampaggio. Un esempio tipico di questa nuova tendenza all'impiego massivo dei tecnopolimeri è fornito dallo stampaggio ad iniezione di componenti per auto, pompe, elettrodomestici e dispositivi elettrici e telefonici. La possibilità di avere processi sempre più spinti e controllati ha permesso di sfruttare al massimo le potenzialità di nuovi materiali termoplastici, a loro volta appositamente ideati per lo stampaggio ad iniezione. Dallo sviluppo combinato di materia prima e tecnologia di stampaggio risulta un enorme ritorno in termini economici, considerando che i componenti prodotti in tal modo sostituiscono direttamente parti in metallo, riducendo significativamente costi e tempi di produzione. Il vantaggio economico è particolarmente rilevante nelle applicazioni industriali di media e alta produttività, in cui i processi di stampaggio e termoformatura non hanno praticamente rivali. Dal momento che tali tipologie di processo si applicano quasi esclusivamente a polimeri termoplastici, ne risulta che lo sviluppo più consistente nel settore dei tecnopolimeri si è avuto appunto in questa classe di materiali.

La principale difficoltà che attualmente si riscontra nel loro impiego in settori tipici dei metalli è soprattutto di tipo progettuale. La diversità nelle leggi che descrivono il loro comportamento, la maggiore sensibilità ai fenomeni ambientali, alla temperatura ed alle condizioni di processo fanno sì che non si possa progettare un componente in tecnopolimero sulla falsariga di come si progetterebbe un componente in metallo. A tale mancanza progettuale si preferisce sopperire con prove su prototipi che garantiscano il corretto comportamento dei pezzi in esercizio.

Alcuni dei polimeri termoplastici che solo pochi anni fa erano indicati come tecnopolimeri e a cui per primi è stato associato tale termine, sono oggi talmente impiegati nella pratica dello stampaggio che a fatica si riconoscono ancora come tali. Questo è ad esempio il caso del policarbonato (in sigla PC), della poliammide (PA), del poliossimetilene (POM) e dell'ABS (la miscela polimerica di acrilonitrile-butadiene-stirene), tutti materiali ormai di uso comune. Esiste per queste tipologie di polimeri una enorme varietà di modificazioni. Ad esempio solo per le poliammidi si contano decine di formulazioni speciali, molte delle quali definite soprattutto per la produzione di fibre forti

e resistenti in temperatura (come la PA 6T e il PA-PDA-T) ed in alcuni casi anche per lo stampaggio (la stessa PA 6T e la PA 6I). Tralasciando le infinite nuove formulazioni di questi primi tecnopolimeri, una certa innovazione è stata anche introdotta modificando in alcuni casi l'entità e la qualità di eventuali rinforzi (in forma di polvere, fibre e particelle). Tali rinforzi sono inseriti nei materiali vergini a monte dell'operazione di stampaggio. Un esempio di tale innovazione è lo sviluppo di compositi per lo stampaggio ad iniezione (costituiti da una matrice di poliammide e da una carica fino al 35% in peso di microfibre di vetro) per la fabbricazione di serbatoi e di parti di pompe o piccoli dispositivi elettrici, laddove è previsto in esercizio una combinazione di carichi termici e strutturali. Un ulteriore e più recente esempio è lo stampaggio nel settore automobilistico e della componentistica meccanica di parti di piccole e medie dimensioni in polipropilene, PP, caricato a fibre di vetro lunghe con un contenuto di fibra fino al 40% in peso. In tal caso per fibre lunghe si intendono comunque fibre discrete ma di lunghezza fino a 50 mm, una dimensione molto elevata se si considera che tipicamente i polimeri da stampaggio sono caricati con microfibre. L'idea alla base della definizione di questi materiali è quella di produrre per stampaggio ad iniezione componenti con proprietà il più possibile simili a quelle dei laminati compositi a fibre lunghe. Ma notevoli problematiche possono generarsi durante la loro trasformazione. Innanzitutto vi è il rischio di generare un eccessivo sminuzzamento delle fibre, il quale inevitabilmente si produce durante la plastificazione della massa di stampaggio. In secondo luogo il posizionamento delle fibre nello stampo non è controllato, come nel caso della laminazione dei materiali compositi, ma dipende dalle condizioni di flusso del polimero nello stampo, dando luogo a orientamenti indesiderati e alla riduzione della quantità di rinforzo in prossimità di singolarità geometriche (come fori o asole).

Al di là delle caratteristiche dei rinforzi impiegabili, le innovazioni più interessanti nel campo dei polimeri ad alte prestazioni nascono però dall'impiego sempre più diffuso di alcune classi di materiali polimerici prima relegate a campi di applicazione molto esigui. Per tali materiali, ed in generale per un qualunque tecnopolimero, l'enorme vantaggio che nasce dal loro impiego in virtù della sostituzione di materiali più nobili o della semplice riduzione di tempi e costi di produzione, si paga con il rischio derivante da una cattiva esecuzione delle fasi del loro processo. Un processo di stampaggio con una errata temperatura di stampo, o una pressione insufficiente o ancora con una eccessiva velocità

di iniezione, può generare un prodotto esteticamente identico a quello desiderato ma con proprietà meccaniche scadenti e al limite simili a quelle delle plastiche ordinarie. L'effetto che si ottiene è particolarmente disastroso, dal momento che i tecnopolimeri si processano in condizioni estreme rispetto ai materiali plastici ordinari ed hanno costi di acquisizione e di trasformazione molto superiori. Per tale motivo l'impiego sempre crescente di tali materiali nell'industria moderna va di pari passo con lo sviluppo di processi di trasformazione idonei, che devono essere in grado di fornire alte pressioni in fase di stampaggio, alte temperature di stampo con bassi gradienti termici e alta ripetibilità nel tempo delle condizioni di lavoro. In particolare gli stampi devono essere ben progettati e continuamente oggetto di manutenzione e se nella pratica dello stampaggio dei polimeri ordinari questi sono raffreddati per ridurre al minimo i tempi di produzione, per i tecnopolimeri è invece necessario un riscaldamento anche oltre i 200°C. Anche le temperature delle masse fuse sono notevolmente diverse nei due casi. Ne risulta che lo stampaggio di un tecnopolimero è particolarmente oneroso e richiede sistemi più sofisticati e costosi di quelli normalmente impiegati per lo stampaggio di materiali ordinari.

Tra i nuovi materiali ad alte prestazioni che si sono affermati recentemente nel mondo dello stampaggio, è da menzionare innanzitutto la classe dei poliarileterchetoni (o polieterchetoni aromatici) e dei loro derivati. I poliarileterchetoni (PAEK) si ottengono mediante la giunzione di gruppi etere con gruppi chetone e la modalità con cui tali gruppi si dispongono nella molecola finale identifica i vari costituenti della famiglia. Sono polimeri termoplastici semicristallini con temperatura di fusione dipendente dalla percentuale dei gruppi chetone. Il componente più significativo è sicuramente il polietereterchetone (PEEK) la cui struttura nasce appunto dalla ripetizione di due gruppi etere e di uno chetone. La presenza di anelli aromatici e chetoni conferisce una certa rigidità alla struttura molecolare, smorzata però dall'introduzione dei gruppi etere. Per questo il PEEK presenta una temperatura di fusione inferiore a quella di altri composti della stessa famiglia, tipo il PEK (il polieterchetone) o il PEKK (il polieterchetonechetone). Il grado di cristallinità è limitato dalla ridotta mobilità della catena polimerica e può arrivare ad un massimo del 40%, ottenibile solo in condizioni di processo molto controllate (alte temperature del fuso e basse velocità di raffreddamento). In condizioni di raffreddamento rapido si può determinare anche la totale assenza di cristalli ed un

conseguente 100% di fase amorfa. All'aliquota amorfa del PEEK compete un rammollimento che insorge già intorno ai 150°C (che è appunto la temperatura di transizione vetrosa) e che difatti limita a 250°C la massima temperatura di esercizio in aria (mentre la temperatura di fusione dei cristalli è addirittura intorno ai 340°C). La significativa distanza in temperatura tra rammollimento e fusione fa sì che i cristalli di PEEK (più duri e rigidi della parte amorfa) siano molto stabili anche nel campo di temperatura del rammollimento. Ne risulta che tale polimero conserva ottime proprietà meccaniche in temperatura, anche in prossimità del limite di esercizio, qualora si riesca a stamparlo ottenendo un livello di cristallinità prossimo al suo massimo. Nella pratica dello stampaggio ad iniezione, proprio per avvicinarsi a tale massimo, si aggiunge spesso, in coda alla fase di stampaggio vera e propria, una successiva fase di ricottura in forno ad una temperatura compresa tra quella di transizione vetrosa e quella di fusione. La ricottura viene eseguita in tal modo in primo luogo per trasformare la maggior quantità possibile di parte amorfa in parte cristallina, senza pregiudicare la forma del componente, ed in secondo luogo per eliminare eventuali difetti nei cristalli formati durante il raffreddamento in stampo.

Oltre alle alte prestazioni meccaniche (in termini soprattutto di proprietà di rottura) e all'ottimo mantenimento di queste prestazioni in temperatura, altre importanti proprietà del PEEK sono l'eccellente resistenza chimica e la buona resistenza a fatica, le ottime proprietà elettriche, le alte temperature di distorsione, la buona resistenza all'abrasione, la buona stabilità chimica e dimensionale e le ridotte emissioni di gas tossici e fumo. Tutte queste caratteristiche sono però in genere esaltate dall'impiego di apposite cariche di rinforzo (soprattutto microfibre di vetro e carbonio fino al 40% in peso). In alcuni casi, per migliorare l'aspetto tribologico degli stampati (vale a dire per ridurre l'attrito superficiale per quei componenti che devono fare parte di accoppiamenti con strisciamento), è possibile inserire nella matrice di PEEK fino al 15% in peso di PTFE (politetrafluoroetilene, un polimero fluorurato a bassissimo coefficiente di attrito). La scelta del rinforzo permette dunque di migliorare uno o più aspetti prestazionali di interesse per una data applicazione ma introduce problematiche ancor maggiori nel processo di tali materiali. Maggiori viscosità del fuso, orientamento delle cariche, ridotta cristallinità della matrice possono determinare difetti all'interno degli stampati di entità tali da essere difficilmente attenuati anche da una ricottura post-stampaggio.



I polimeri della famiglia del PAEK si possono stampare o estrarre con temperature di massa variabili tra i 350 ed i 420°C e temperature di stampo tra i 150 ed i 190°C (fino anche a 250°C nel caso di geometrie complesse). Il post-riscaldamento si può effettuare tra i 150 ed i 200°C per circa tre ore. Presentano una scarsa resistenza ai raggi UV per cui nel caso di uso prolungato in esterni si rende necessaria una pigmentazione o una verniciatura. Sfruttando la combinazione delle buone caratteristiche antincendio con l'alta resistenza termica e chimica, sono impiegati nello stampaggio per l'industria automobilistica, aeronautica ed elettronica, nell'isolamento di cavi, per film, fibre, nastri e piastre.

In termini di prestazioni, alla punta della piramide dei materiali plastici vi è sicuramente, insieme con il PAEK, la classe dei poliarilsolfuri (tra cui principalmente il polifenilensolfuro, PPS) e dei poliarilsolfoni aromatici (tra cui il polisolfone PSU, il polifenilensolfone PPSU, ed il polietersolfone PES). Entrambi tali famiglie di materiali sono meno recenti del PAEK e per questo hanno attualmente una maggiore diffusione industriale. Il PPS è un polimero semicristallino in cui gli anelli aromatici sono collegati tra loro mediante atomi di zolfo. Presenta un'elevata temperatura di deformazione al calore, un'elevata resistenza chimica e rigidità. Il PPS viene soprattutto stampato ad iniezione con temperatura di massa tra i 315 ed i 370°C e temperatura di stampo fino a 200°C. A basse temperature di stampo si predilige la tenacità (con un massimo a 40°C) mentre oltre i 120°C è possibile ottenere una superficie dei pezzi stampati liscia e lucente. Essendo molto poco viscoso, è possibile caricarlo senza grandi effetti sulla fase di iniezione (ed anzi è una pratica quasi obbligata vista la sua alta fragilità a fine stampaggio) ed è inoltre possibile realizzare parti con piccolissimo spessore. In alternativa il PPS si può anche lavorare per stampaggio a compressione e sinterizzazione. Si impiega per il microstampaggio ad iniezione di precisione, l'incapsulamento di componenti elettronici, la componentistica elettrica (anche dell'auto), parti di pompe e piccoli dispositivi, manufatti espansi e film. I polisolfoni sono invece caratterizzati dalla presenza di gruppi diarilsolfone (costituiti da due anelli aromatici collegati mediante un gruppo SO<sub>2</sub>). I vari elementi della famiglia si distinguono per la presenza di ulteriori gruppi di collegamento tra gli anelli aromatici (tipo O, S e altri ponti) e per questo sono anche poliarilati. Il PSU, a causa della sua bassissima mobilità molecolare, è completamente amorfo e presenta anche una elevata viscosità in fase fusa che ne complica non poco la lavorazione. Il PSU

viene stampato con temperature di massa tra i 350 ed i 400°C e temperatura di stampo da 70 a 150°C . Al di sotto di tali intervalli, aumentano significativamente l'orientamento molecolare e le tensioni interne con la conseguente tendenza alla fessurazione sotto carico. Essendo amorfo, il PSU è normalmente trasparente. Inoltre presenta una buona rigidità ed una elevata elongazione a rottura. Si presenta sul mercato in molte possibili modificazioni, da quelle altomolecolari per garantire la tenacità a quelle rinforzate con fibre di vetro, a quelle antifiamma. Tra le principali applicazioni sono da ricordare quelle elettriche ed elettroniche (fino ai circuiti stampati), la fabbricazione di parti di elettrodomestici soggette ad alte temperature, lenti e riflettori.

Altri materiali termoplastici da menzionare nel campo dei tecnopolimeri sono ancora il PBT (polibutilentereftalato, detto anche politetrametilentereftalato, PTMT) ed il PPE (polifenilietere, detto anche polifenilenossido, PPO) anche se la loro diffusione e la distanza in termini di prestazioni dai precedenti è ormai tale da relegarli al limite del mondo dei polimeri ad alte prestazioni. Il PBT è un materiale termoplastico molto simile al PET (polietilene tereftalato) ed è come esso un termoplastico parzialmente cristallino il quale però cristallizza più velocemente e per questo è più adatto allo stampaggio ad iniezione dello stesso PET. Il PBT viene stampato in condizioni piuttosto ordinarie, con temperature di stampo che spesso sono inferiori ai 60°C, anche se una superficie ottimale si ottiene solo oltre i 110°C. Si impiega per la fabbricazione di cuscinetti, parti di valvole, pompe ed elettrodomestici. Se l'importanza del PBT nasce dal sostituire il PET in un processo fondamentale quale lo stampaggio ad iniezione, quella del PPE deriva dalle infinite possibilità di combinarlo con altri materiali termoplastici quali il polistirene PS, la poliammide PA o il PBT. Tali miscele sono impiegate come masse da stampaggio, lavorabili a temperature inferiori ai 320°C, da cui si possono ottenere manufatti di ottime prestazioni meccaniche, soprattutto in termini di resistenza all'urto (anche alle basse temperature) e di massima temperatura di esercizio (oltre i 100°C). La miscela più diffusa è quella con il PS in un rapporto unitario. La presenza dello stirolo migliora la resistenza all'ossidazione rispetto al PPE puro così come la sua lavorabilità, anche se ne aumenta la tendenza a fessurazione sotto sforzo. Questo materiale è spesso impiegato per le parti interne degli autoveicoli, griglie di radiatori, parti di macchine da ufficio ed elettrodomestici e nella forma di espanso strutturale per apparecchi televisivi ed elettrici.



Figura 1.1: Esempi di componenti in tecnopolimero.

Le ultime menzioni da fare sui tecnopolimeri riguardano le famiglie dei polimeri fluorurati e delle poliimmidi. Per i polimeri fluorurati, oltre al PTFE che possiede la maggiore stabilità al calore di tutti i tecnopolimeri (con temperature massime di esercizio nel breve periodo di circa 300°C e nel lungo periodo di quasi 250°C), è di grande interesse il polivinilidenefluoruro PVDF che invece supera tutti i componenti della sua famiglia per la resistenza alle radiazioni di elevata energia. Altri componenti di pregio sono i copolimeri fluorurati come il copolimero etilene-clorotrifluoroetilene ECTFE che è uno dei polimeri contenenti fluoro a maggior modulo elastico e resistenza, pur presentando un significativo valore di resilienza. Le poliimmidi sono invece sia termoplastiche (tra cui in particolare la poliammideimmide PAI e la polieterimmide PEI) che termoindurenti (principalmente il polibenzimidazolo PBI). Il PAI è un materiale molto impiegato per l'industria del freddo sia per il settore aeronautico che spaziale. Il PEI invece, vista l'ottima resistenza alla fiamma e le buone caratteristiche elettriche e meccaniche, è molto impiegato nel settore elettrico e per la componentistica di forni a microonde, carburatori e freni. Infine il PBI è un polimero semiconduttore che, una volta indurito, può presentare una temperatura di transizione vetrosa fino a 300°C. La resistenza a tutti i solventi, combinata alla minima tendenza all'ossidazione alle alte temperature ed alle ottime caratteristiche meccaniche, ne rende un candidato ideale per la fabbricazione di supporti di circuiti stampati e di altri particolari elettronici, di isolanti e protezioni nell'industria automobilistica e aeronautica. [1; 2]

Alcuni esempi di componenti in tecnopolimero sono riportati in Figura 1.1.

## 1.2. *Lo stampaggio ad iniezione*

Lo stampaggio ad iniezione dei termoplastici è la tecnologia più diffusa nella trasformazione di questi materiali. Si producono, in modo ciclico (discontinuo), pezzi di forma e dimensioni diverse, dal peso variabile da pochi grammi a svariati chilogrammi.

Alcuni vantaggi di questa tecnologia sono:

- la possibilità di produrre pezzi con geometrie complesse;
- l'elevata produttività;
- i bassi costi di produzione;
- l'elevata automazione dei processi;
- la possibilità di produrre pezzi di dimensioni molto piccole;
- stampi e presse possono essere utilizzati con materiali plastici diversi;
- la possibilità di stampare in accoppiamento con inserti metallici;
- produzione di manufatti con diversi colori e materiali.

I principali svantaggi sono:

- l'elevato costo degli stampi e delle presse;
- la scarsa conoscenza delle relazioni tra processo e proprietà;
- l'elevata competitività.

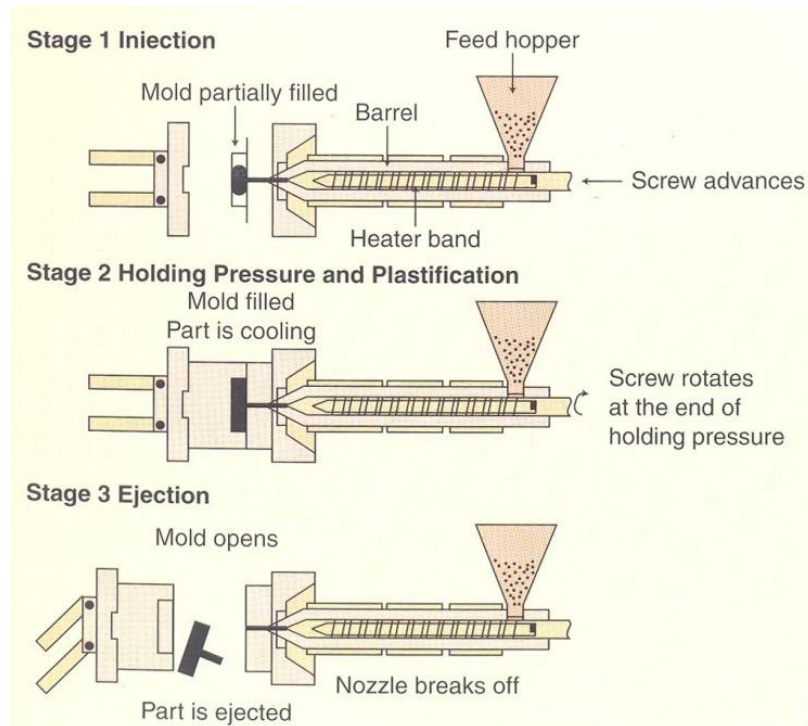
Lo stampaggio ad iniezione viene effettuato mediante le presse per stampaggio ad iniezione; alla base del funzionamento di queste macchine vi è un processo termico che rende fluido il materiale (plastificazione) seguito da un'iniezione sotto alta pressione in una cavità stampo; in seguito si ha l'estrazione del componente dopo la solidificazione per raffreddamento nella forma dello stampo stesso.

Fondamentalmente, sono due i componenti essenziali di una pressa per stampaggio ad iniezione: l'unità di iniezione e l'unità di chiusura stampo.

### 1.2.1. *Le varie fasi e le loro interazioni*

La Figura 1.2 identifica l'intero processo schematizzato in tre fasi [3]:

- Fase 1 – **iniezione**: riempimento parziale dello stampo;
- Fase 2 – **pressione di mantenimento e plastificazione**: riempimento completo dello stampo e raffreddamento del pezzo;
- Fase 3 – **estrazione**: apertura dello stampo ed espulsione del pezzo.



**Figura 1.2: Le tre fasi dello stampaggio ad iniezione.**

La parte destra della figura evidenzia il gruppo di plastificazione con la tramoggia per il caricamento del materiale, la vite che nella fase 1 avanza come un pistone spingendo il materiale nel cilindro di plastificazione, il quale è avvolto da fasce elettriche di riscaldamento. Nella fase 2 la vite, messa in rotazione, trasporta in avanti il materiale grazie al suo moto che genera pressione sul fronte.

Un particolare sistema, chiamato valvola di non ritorno, è funzionale a queste due diverse fasi che richiedono al flusso di materiale fuso di andare in due direzioni opposte. La valvola mostrata in Figura 1.3 è la tipologia più comune. Essa è composta da tre elementi che vengono montati in testa alla vite. Nella fase di plastificazione l'anello 2 viene spinto in avanti, fino al suo arresto sul puntale scanalato, dal polimero fuso fatto avanzare dalla rotazione della vite; il materiale può quindi fluire nella camera di accumulo per il successivo ciclo di iniezione. Durante questa fase, l'azione punzonante della vite e la reazione del materiale nella camera di accumulo fa retrocedere l'anello che, andando a battuta sulla ghiera 3, realizza una tenuta ermetica che impedisce al materiale di ritornare nella camera di plastificazione.

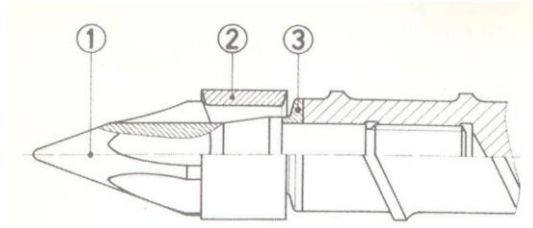


Figura 1.3: Tipica valvola di non ritorno.

La rotazione della vite produce una continua redistribuzione delle particelle di plastica trasportate in modo da ottenere una buona omogeneità di riscaldamento per trasferimento termico e per attrito interno. L'operazione di plastificazione può iniziare solo al termine della fase di mantenimento in pressione, fase necessaria a compensare il ritiro dovuto alle contrazioni termiche causate dal raffreddamento del pezzo nello stampo, e deve terminare prima dell'apertura dello stampo per non avere fuoriuscita di polimero dall'ugello.

La terza fase si può compiere solo quando il pezzo è raffreddato fino almeno a raggiungere una rigidità sufficiente a non deformarsi. Per il distacco dal canale freddo di collegamento (carota) tra l'ugello pressa e il pezzo, e comunque per non sollecitare la metà stampo del piano fisso con la pressione di contatto dell'ugello, prima dell'apertura dello stampo il gruppo di plastificazione viene generalmente staccato dallo stampo.

La Figura 1.4 rappresenta la serie completa delle fasi del processo, mostrando:

1. Il materiale nella camera di accumulo al momento dello stampo chiuso.
2. Lo stampo parzialmente riempito alla fine del riempimento con materiale residuo nella camera di accumulo.
3. Il completamento del riempimento della cavità a fine compattazione con ancora materiale residuo nella camera (cuscinetto) per assicurare l'apporto di polimero durante questa fase.
4. La vite che si ritrae caricando nuovo materiale durante la fase di raffreddamento.
5. Il distacco del gruppo di plastificazione a stampo chiuso.
6. L'apertura dello stampo con il pezzo stampato saldamente ancorato alla parte mobile.
7. L'estrazione del pezzo mediante l'azione delle spine estrattrici collegate a un tavolino mobile situato nella parte posteriore dello stampo.

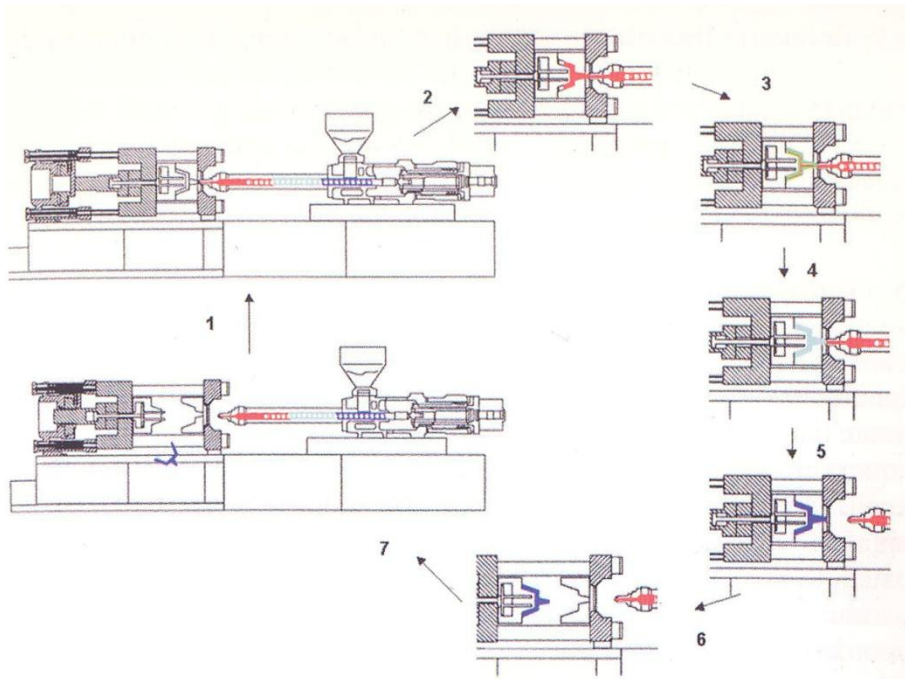


Figura 1.4: Serie completa di fasi del processo.

### **La fisica del processo**

La Figura 1.5 mostra una ulteriore schematizzazione del processo di stampaggio ad iniezione. La fisica del processo, mostrata nell'anello esterno, mostra le seguenti fasi:

- Fase 1 – **riempimento**. Il riempimento totale della cavità stampo termina idealmente nel momento esatto del completamento della cavità per evitare un innalzamento incontrollato della pressione. Il controllo di questa fase è di tipo volumetrico: la pressa regola le velocità di avanzamento delle vite e, quindi, le portate.
- Fase 2 – **“C” compensazione o pressurizzazione**. Fase breve di crescita rapida di pressione all'interno della cavità, ottenuta alla fine del flusso dopo che il controllo di quest'ultimo è già stato commutato al livello di pressione.
- Fase 3 – **mantenimento**. Fase di mantenimento della pressione per introdurre altro materiale nella cavità per compensare le contrazioni termiche dovute al raffreddamento che, altrimenti, genererebbero risucchi e vuoti interni.
- Fase 4 – **raffreddamento senza flusso**. Il raffreddamento del polimero nello stampo freddo avviene a partire dallo stesso istante in cui il materiale inizia a fluire nella cavità. Tuttavia, nella fase di riempimento, questo fenomeno è contrastato dal calore generato per dissipazione dal flusso che riempie

rapidamente lo stampo. Per questo motivo si tende a considerare la fine della fase di iniezione come inizio del tempo totale di raffreddamento.

- Fase 5 – **estrazione**. Dopo che il manufatto è raffreddato a sufficienza e la pressione interna si è azzerata, si può procedere alla sua espulsione sullo stampo. La temperatura deve essere tale da impedire deformazioni durante l'estrazione e il successivo raffreddamento in aria. La forma finale del pezzo, con i ritiri e le eventuali deformazioni, richiede del tempo per completarsi a causa dei fenomeni di ritardo di cristallizzazione e riequilibrio di tensioni interne.

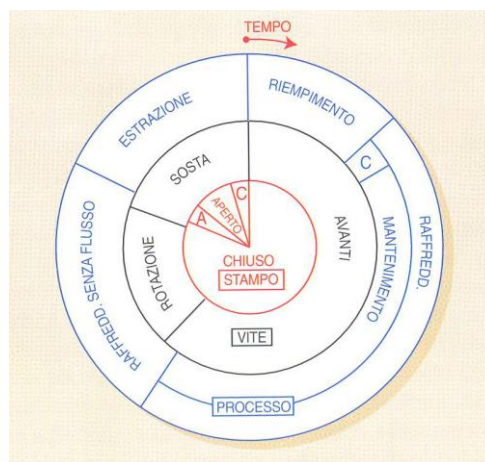


Figura 1.5: I tre aspetti del processo.

### ***Il gruppo di plastificazione***

Con riferimento alla Figura 1.5, è possibile notare tre fasi nell'anello intermedio relativo alla vite:

- **Vite avanti**: la vite agisce da pistone grazie alla valvola di non ritorno e genera il flusso di materiale della fase di iniezione e di mantenimento, usando la quantità plastificata nel ciclo precedente. Il termine di questa fase deve avvenire un istante dopo la fine della fase di mantenimento.
- **Rotazione**: è la fase di plastificazione in cui si prepara il materiale per il ciclo successivo. Salvo l'uso di particolari ugelli a valvola, si deve concludere prima dell'apertura stampo per evitare che il materiale plastificato fuoriesca dall'ugello invece di accumularsi sul fronte della vite.



- **Sosta:** normalmente la rotazione della vite si conclude in anticipo; la vite rimane immobile durante il tempo di apertura e chiusura.

### ***Il gruppo di chiusura***

Con riferimento alla Figura 1.5, è possibile notare quattro fasi nell'anello centrale relativo allo stampo. Lo stampo deve restare **chiuso** fino alla conclusione del raffreddamento, per poi aprirsi, permettere l'estrazione in condizione **aperta** e, infine, richiudersi. I tempi di apertura, chiusura ed estrazione sono considerati tempi morti ai fini del processo fisico ma, a causa delle forme dei pezzi, le modalità e le velocità di apertura possono essere estremamente diverse. Per esempio, la presenza di particolari sottosquadra può richiedere movimenti di tasselli non allineati al senso di apertura dello stampo, oppure estrazioni particolarmente critiche possono richiedere la ripetizione dei movimenti del tavolino. La chiusura viene generalmente rallentata prima della sua conclusione per permettere il funzionamento di dispositivi di sicurezza contro lo schiacciamento di pezzi non estratti o di frammenti. Eventuali tempi lunghi di questa fase possono contribuire al raffreddamento dello stampo o a un riscaldamento desiderato del materiale, ma anche al suo opposto identificabile come eccessive sollecitazioni termiche, generate dai maggiori tempi di permanenza nel cilindro di plastificazione.

A questo gruppo è affidata la funzione fondamentale di contrastare le forze di apertura generate dalle pressioni di riempimento e di compattazione.

I gruppi di chiusura sono realizzati in vari modi che vanno dall'uso di cilindri idraulici diretti, a quello indiretto su ginocchiere (Figura 1.6), a sistemi ibridi e ad azionamenti elettrici.

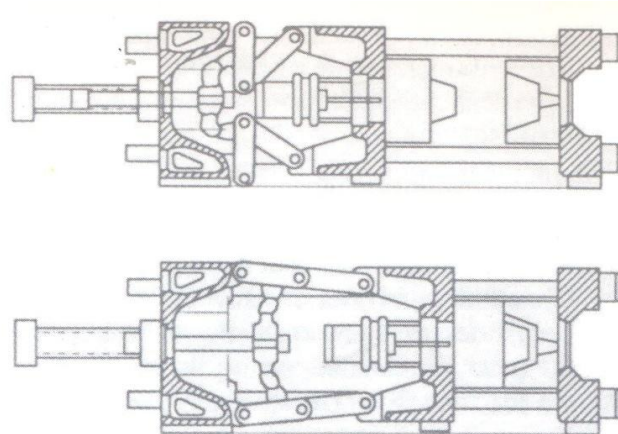


Figura 1.6: Esempio di un gruppo di chiusura a ginocchiera nelle due fasi (aperto e chiuso).

## Le regolazioni della pressa

Le fasi del ciclo sono generalmente impostate nel modo illustrato in Figura 1.7. Le fasi 1 e 5 sono generalmente regolate da controlli di velocità. Alle fasi 2, 3 e 4 sono assegnati dei tempi. All'interno della fase 2 – **iniezione**, la sottofase di **riempimento** è controllata come velocità di avanzamento della vite (controllo di portata). Il passaggio alla fase di **mantenimento** (controllo di pressione) può essere realizzato in modi molto diversi che hanno notevole influenza sulla qualità e riproducibilità da stampata a stampata. Questa commutazione è chiamata V/P (volume/pressione) perché indica il modo con cui viene controllato il flusso di materiale nello stampo nelle due fasi. Gli operatori pressa chiamano spesso questa commutazione “passaggio dalla prima alla seconda pressione” o anche “passaggio alla bassa pressione”. Queste definizioni possono portare a pericolose incomprensioni, perché il limite di “prima pressione” (pressione relativa alle condizioni di riempimento) spesso non viene raggiunto con le condizioni di flusso impostate mediante il controllo della velocità della vite; il limite viene fissato unicamente per condizioni di sicurezza stampo, per controllare la forza di apertura durante il riempimento. Relativamente alla seconda definizione, non è una regola generale che la pressione di mantenimento debba essere più bassa di quella di riempimento.

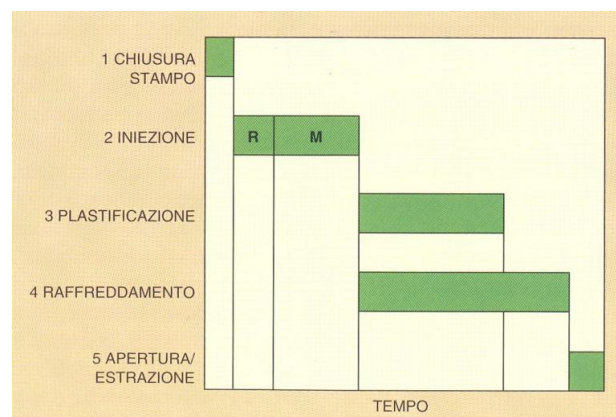


Figura 1.7: Le fasi del ciclo identificate nel processo e nei controlli della pressa.

La fase di **plastificazione**, impostata come velocità di rotazione, eventualmente con un profilo, è influenzata anche dai valori di contro-pressione che modificano i tempi di caricamento. Idealmente, ogni gruppo di polimero, in funzione della sua viscosità e della sensibilità alle sollecitazioni di taglio, richiederebbe un particolare disegno della vite per ottimizzare questa fase. In pratica è diffusa l'abitudine di usare la stessa vite optando per

dei compromessi che fanno dichiarare la realizzazione della “vite universale”. In realtà, questa non può esistere perché quanto meno dovrebbe distinguere tra le famiglie di materiali semi-cristallini e di materiali amorfi. I primi, tipicamente più fluidi, con minore sensibilità al taglio e con maggiori variazioni di volume specifico tra il solido e il fluido dovute al passaggio di stato, richiederebbero viti meno profonde con rapporti di profondità tra la prima e l'ultima zona (rapporto di compressione) più elevati dei secondi. In Figura 1.8 è mostrata una vite mediamente adatta per materiali semicristallini.

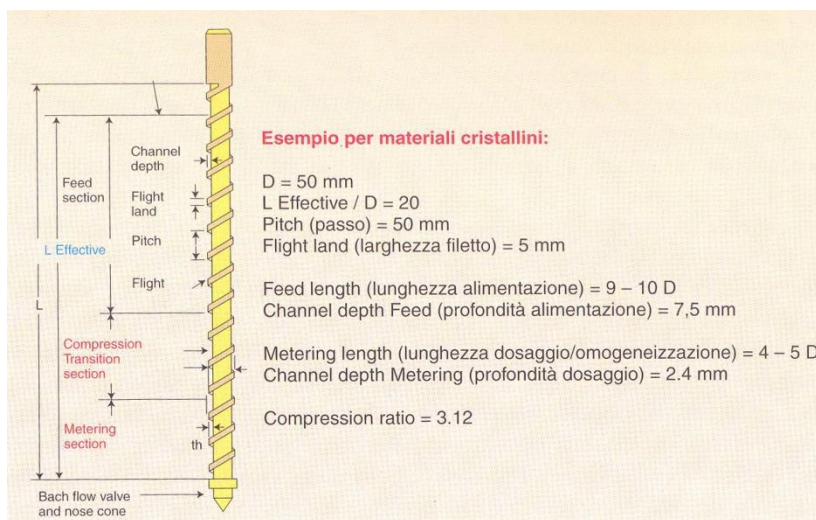


Figura 1.8: Dettagli di una vite di plastificazione.

### 1.2.2. L'evoluzione della pressione

In Figura 1.9 è mostrato un tipico andamento della pressione, ottenuto rilevando la stessa nel pistone del circuito idraulico di comando della vite.

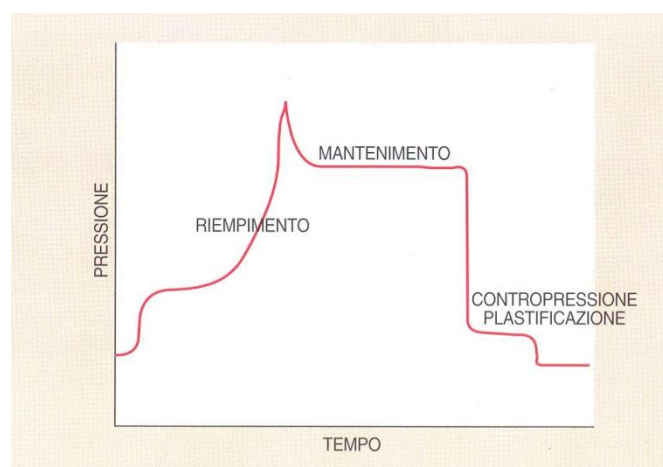
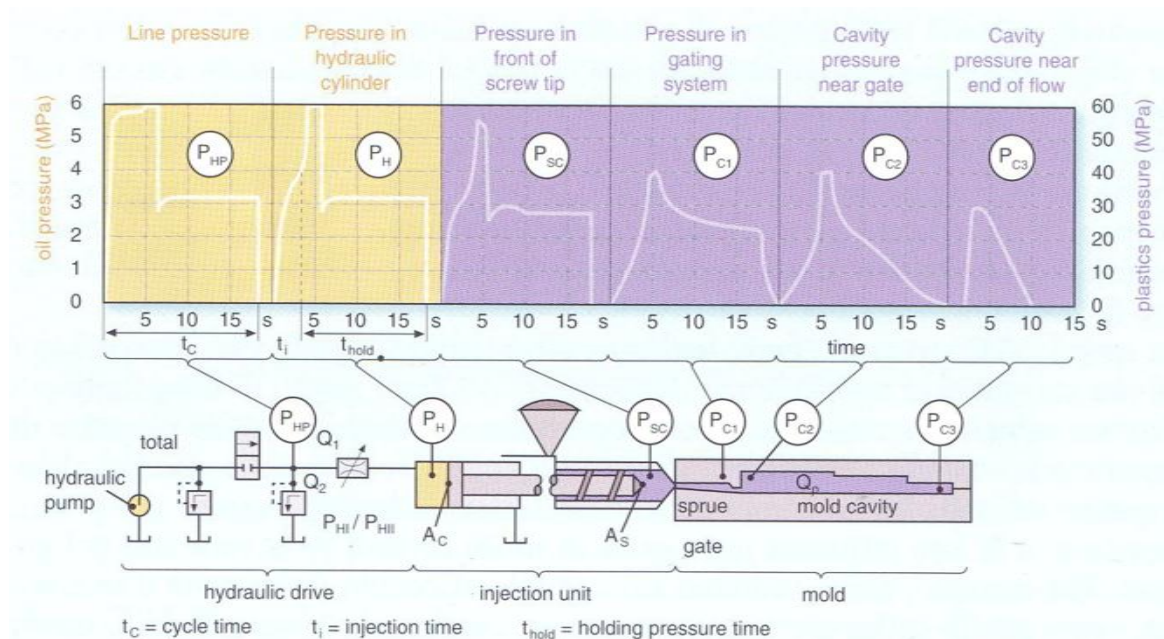


Figura 1.9: Evoluzione della pressione idraulica di comando della vite.

La pressione, naturalmente, assume diversi valori in funzione della posizione in cui questa viene misurata. Con riferimento alla Figura 1.10, in una pressa idraulica si possono individuare sei posizioni in cui misurare la pressione.

### **Confronto tra i profili nella linea idraulica e quelli sul materiale**

Dal confronto tra le due pressioni  $P_{HP}$  e  $P_H$ , si nota che il valore massimo è sostanzialmente identico, mentre la necessità di mandare in pressione il cilindro porta a un certo ritardo nell'aumento di pressione in  $P_H$ . Dal confronto successivo si può rilevare che la pressione nel cilindro idraulico  $P_H$  è molto simile a quella sul fronte della vite  $P_{SC}$ , con differenze che derivano solo dagli attriti tra il cilindro idraulico e il suo pistone sommati a quelli della vite con il cilindro di plastificazione. Queste perdite per attrito dipendono dalla costruzione della macchina e possono arrivare anche al 10% con le pressioni più basse, mentre assumono valori nell'ordine del 3-5% con le pressioni tipiche di stampaggio.



**Figura 1.10: Andamento della pressione in funzione della posizione di misura e del tempo ciclo per una pressa idraulica.**

L'elevata viscosità dei polimeri richiede pressioni specifiche di iniezione molto alte (tipicamente da 50 a 150 MPa), mentre non è pratico usare pressioni del circuito idraulico superiori a 20 MPa (tipicamente 12-14 MPa). La soluzione è di proporzionare l'area del cilindro idraulico a 10-15 volte quella del cilindro di plastificazione.

### **Confronto tra i profili nell'unità di iniezione e nello stampo**

Con riferimento ai profili di pressione dei primi 3 diagrammi di Figura 1.10, nell'ambito del tempo ciclo  $t_c$ , si possono distinguere 5 fasi:

1. **Riempimento:** salita rapida della pressione;
2. **Compressione:** mantenimento breve alla pressione più alta;
3. **Passaggio alla fase di mantenimento:** discesa rapida ad una pressione intermedia;
4. **Mantenimento:** mantenimento lungo a pressione costante;
5. **Termine applicazione pressione:** discesa rapida a zero.

La linea tratteggiata nel diagramma  $P_H$  separa le due fasi fondamentali del processo: il tempo di iniezione  $t_i$  e il tempo di mantenimento in pressione  $t_{hold}$ . Il valore massimo di pressione che agisce durante la fase di riempimento viene chiamata **pressione d'iniezione**, mentre quella della fase di mantenimento viene chiamata **pressione regolata**. I valori raggiunti nella prima fase derivano dalla resistenza del materiale a fluire nello stampo in funzione di un vincolo di portata, mentre nella seconda fase è il valore di pressione a essere impostato per assicurare la compensazione delle contrazioni di raffreddamento del manufatto stampato. In genere la pressione di iniezione è più alta di quella di mantenimento. Le presse permettono anche di limitare la pressione durante la fase di iniezione, infatti, al raggiungimento del limite, il riempimento continua a pressione costante diminuendo automaticamente la portata. In genere, è sempre utile limitare la prima pressione per far fronte a situazioni anomale, per esempio evitare problemi di bave per pressioni altissime che si avrebbero nel caso di occlusione di una delle iniezioni in uno stampo a impronte multiple.

Tornando all'esame dei vari diagrammi, è possibile notare che l'inerzia del sistema e la compressibilità del materiale tendono sempre a creare dei picchi in occasione dei cambi di condizione; di conseguenza, il passaggio dal riempimento volumetrico a quello controllato dalla pressione è in genere anticipato rispetto al completamento del riempimento. Interpretando i grafici di pressione all'interno dello stampo si può notare quanto segue:

- Le differenze tra i valori massimi della pressione in testa alla vite e prima dell'iniezione sono molto più elevate nella fase di iniezione che durante quella di mantenimento. Il flusso dinamico con portate elevate della prima fase, a

differenza delle basse condizioni di flusso della seconda, spiega le ragioni di questo diverso comportamento.

- La pressione di mantenimento è effettiva nella posizione  $P_{C1}$  per tutto il tempo per cui è impostata  $P_H$  (18 s), sebbene subisca un certo decadimento. Al contrario, il tempo per cui è effettiva è molto breve quando misurata dopo l'iniezione: a 10 s è scesa sotto i 20 MPa. Una situazione come quella raffigurata indica una prematura solidificazione del punto di iniezione che impedisce la trasmissione della pressione. Il successivo decadimento del valore massimo e del tempo  $P_{C3}$  indica che il pezzo stampato ha un raffreddamento eccessivo o percorsi troppo lunghi.
- Le pressioni in alcuni punti della cavità non si annullano all'azzeramento della pressione idraulica (confronto tra  $P_{HP}$  e  $P_{C1}$ ). Ciò trova spiegazione nell'elevata compressibilità dei polimeri fusi, che può arrivare al 10-20%, consentendo di limitare il tempo di mantenimento in pressione (compattazione) pur mantenendo l'obiettivo di compensare le contrazioni volumetriche dovute al raffreddamento che avvengono dal momento di interruzione della pressione di mantenimento (polimero ancora a temperatura relativamente elevata) sino al tempo di estrazione.

### 1.2.3. Il tempo di riempimento e raffreddamento

Il tempo di riempimento, e quindi la velocità con cui il pezzo viene stampato, è un parametro critico del processo. La relazione tra la pressione e tempo di riempimento per un caso generico è mostrata in Figura 1.11.

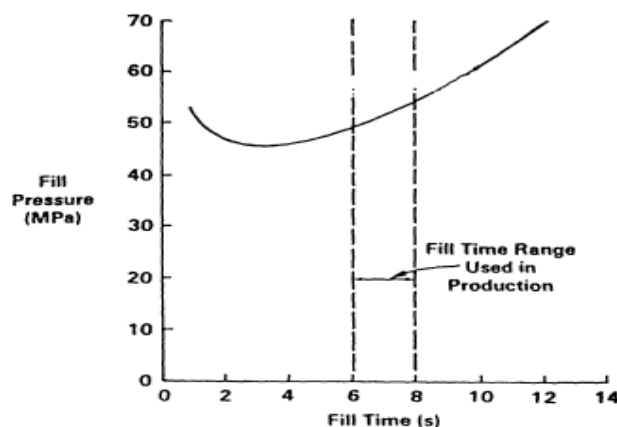


Figura 1.11: Relazione tra la pressione e il tempo di riempimento.

Il valore di minimo separa due zone del grafico. Nella prima zona, il comportamento in fase di riempimento può essere descritto con un'analisi isoterma. Nella seconda zona, il trasferimento di calore influenza la pressione di riempimento. Infatti, a causa del massiccio raffreddamento che si ha in questa zona, la sezione del condotto si restringe per la solidificazione del materiale e la viscosità del fuso aumenta; questi due effetti tendono a far aumentare la pressione necessaria. La zona ottimale per il processo è evidenziata in figura, ma non sempre è possibile lavorare a quelle velocità di stampaggio.

Altro aspetto critico del processo è rappresentato dalle modalità di raffreddamento. Il tempo di raffreddamento rappresenta più dei due terzi del tempo totale del ciclo. In generale un raffreddamento uniforme migliora la qualità del pezzo riducendo gli stress residui e mantenendo su buoni livelli tolleranze e stabilità dimensionali.

Il tempo di raffreddamento dipende in generale da:

- temperatura dello stampo;
- temperatura del fuso;
- proprietà del materiale;
- spessori del pezzo.

Nella Figura 1.12 vengono mostrati gli andamenti stimati del tempo di raffreddamento in funzione dello spessore del pezzo per una miscela di PC/ABS (policarbonato/acrilonitrile butadiene stirene, amorfo) e per il PBT (polibutadiene tereftalato, semicristallino). Il tempo di raffreddamento aumenta in modo non lineare con lo spessore ed è sempre più alto per il polimero semi-cristallino.

#### Cooling Time vs. Wall Thickness

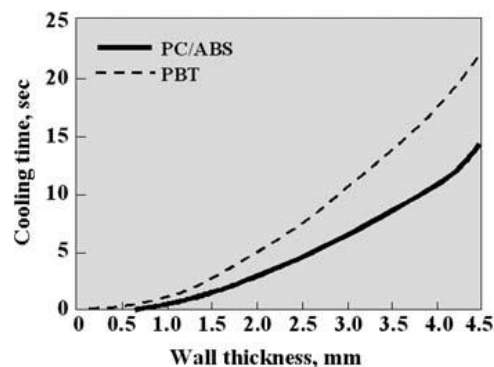


Figura 1.12: Tempo di raffreddamento in funzione dello spessore del pezzo per una miscela di PC/ABS e PBT.

### 1.2.4. L'orientazione indotta dal flusso

Per orientazione molecolare si intende il comune allineamento delle catene polimeriche in una certa direzione (ovviamente in termini medi). Nei pezzi ottenuti per stampaggio ad iniezione, tale orientazione si genera durante la fase di riempimento della cavità e di raffreddamento del polimero nello stampo. Durante la fase di riempimento, sono presenti nella massa fusa sia stress normali che di taglio. L'intensità di questi stress è fortemente influenzata dalle condizioni di processo e le sue variazioni influiscono sul grado di orientazione molecolare presente nel pezzo finito. In generale una più alta velocità del flusso provoca una maggiore orientazione delle catene polimeriche. Viceversa una più elevata temperatura del fuso favorisce il rilassamento delle molecole alla cessazione del flusso e quindi porta ad una riduzione dell'orientazione.

#### *Il meccanismo che genera l'orientazione*

Gli effetti della fase di riempimento sull'orientazione molecolare sono ampiamente discussi in letteratura. Generalmente si considera che l'orientazione delle molecole negli strati più esterni dei pezzi stampati sia dovuta al "flusso a fontana" al fronte di avanzamento del fuso nello stampo, che stira ed orienta le catene polimeriche nella direzione del flusso stesso e quindi parallelamente alle pareti dello stampo. Nella parte centrale è invece prevalente l'azione orientante del flusso di shear. La Figura 1.13 illustra l'origine dell'orientazione molecolare durante la fase di riempimento dello stampo.

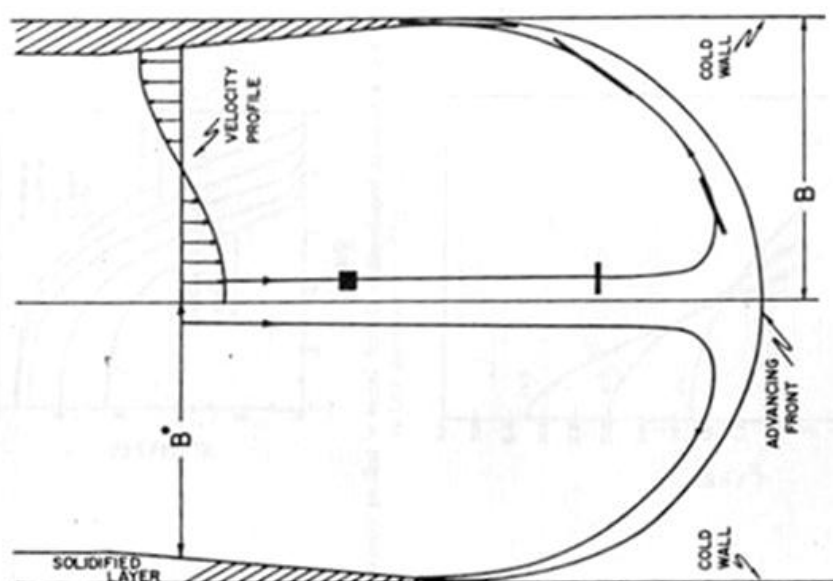


Figura 1.13: Il flusso a fontana.



Prendiamo in considerazione una particella di fluido inizialmente rettangolare che si muove verso il fronte del flusso. Secondo Tadmor [4], man mano che tale particella si avvicina al fronte stesso, la sua velocità in direzione del flusso diminuisce e contemporaneamente essa va acquisendo una componente di velocità in direzione ortogonale al flusso. La particella subisce quindi gli effetti di un flusso di tipo elongazionale, che ne provoca lo stiramento nella direzione dello spessore del pezzo. Successivamente la particella descrive una traiettoria curva, seguendo il profilo approssimativamente semicircolare del fronte, durante la quale viene ulteriormente stirata, fino a quando non raggiunge la parete fredda dello stampo. Qui solidifica immediatamente conservando così l'orientazione parallela alle pareti dello stampo stesso. Appena a ridosso dello strato superficiale, e sufficientemente lontano dal fronte del flusso, le catene polimeriche vengono orientate dal flusso di shear presente in questa zona. Questa orientazione, anch'essa in direzione del flusso, è il risultato del profilo di velocità del fuso che, in direzione dello spessore, ha un andamento parabolico. Differentemente dalle molecole degli strati più esterni, che congelano immediatamente in virtù del contatto con l'acciaio dello stampo, quelle che rimangono orientate nel cuore del pezzo dal flusso di shear possono, terminato il flusso, rilassare questa orientazione. Questa possibilità dipende dal confronto tra il tempo di rilassamento del polimero (caratteristico del polimero), ed il tempo che il fuso impiega per arrivare alla temperatura di transizione vetrosa alla quale i movimenti delle catene sono bloccati (questo tempo dipende ovviamente dalle condizioni di raffreddamento). Al limite, con un tempo di raffreddamento maggiore di quello di rilassamento, il pezzo può perdere completamente l'orientazione delle catene nella parte centrale.

### ***La distribuzione dell'orientazione nel pezzo***

Mediante lo studio dei fenomeni di ritiro ad alta temperatura [5] si nota che l'orientazione molecolare è massima alla superficie esterna del pezzo, decresce gradualmente spostandosi nello spessore per poi aumentare di nuovo fino a raggiungere un secondo massimo ed infine decresce fino ad un valore minimo al centro del pezzo. Tale distribuzione si ripete in maniera simmetrica nell'altra metà dello spessore se le condizioni di raffreddamento sono identiche.

Informazioni del tutto congruenti con queste si ricavano indagando la distribuzione della birifrangenza nello spessore di un pezzo stampato. La birifrangenza, che è la differenza tra due diversi indici di rifrazione  $\Delta n$  relativi a differenti direzioni in un materiale, può essere messa in relazione diretta con il grado di anisotropia strutturale del materiale, e quindi, nel caso di un polimero orientato, con il grado di allineamento delle catene. In Figura 1.14 viene mostrato l'andamento tipico di  $\Delta n$  nello spessore di un pezzo ottenuto per stampaggio ad iniezione.

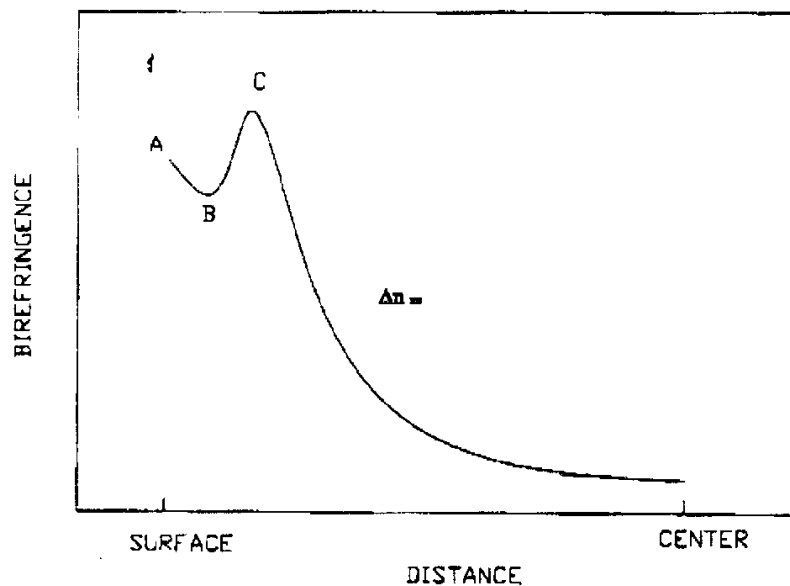


Figura 1.14: Distribuzione dell'orientazione nello spessore.

La presenza del massimo alla superficie più esterna e del minimo al centro si spiegano con quanto detto in precedenza rispettivamente circa il rapido congelamento delle molecole a contatto con lo stampo e la possibilità di rilassare per quelle che al centro rimangono per più tempo ad alte temperature. Il secondo massimo viene invece spiegato con l'elevato valore del gradiente di velocità all'interfaccia tra il primo strato solidificato ed il resto del fuso che scorre al di sotto.

Il grado di orientazione delle catene varia anche lungo il percorso del flusso. Harland et al. [6] trovarono che l'orientazione è massima nel condotto del gate (zona che non appartiene al pezzo finito), decresce fortemente in una piccola zona immediatamente successiva al gate, riprende a crescere fino a raggiungere un nuovo massimo circa a metà del percorso e poi decresce nella zona più lontana dal punto di iniezione. Tale andamento

è mostrato nella Figura 1.15, dove viene diagrammato ancora l'andamento della birifrangenza.

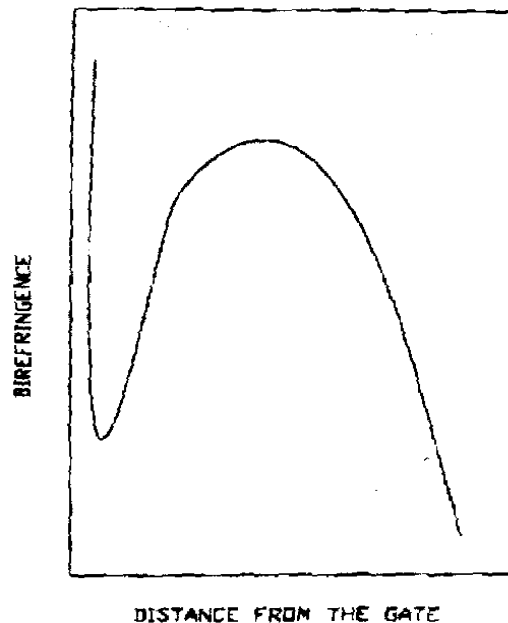


Figura 1.15: Distribuzione dell'orientazione lungo il percorso del flusso.

La caduta dell'orientazione in direzione del flusso all'uscita del gate può essere spiegata con il fenomeno del "die-swell". Durante il flusso nel condotto a monte del gate, le molecole sono fortemente orientate in una direzione e nel materiale nasce una differenza di sforzi normali che provoca l'espansione del fuso in direzione ortogonale al flusso quando lo stesso emerge nello stampo. Questa espansione causa una diminuzione dell'orientazione nella direzione del flusso; ciò spiega la caduta che si osserva in figura. Successivamente, a maggiore distanza dal punto di iniezione si ristabilisce il flusso di shear che orienta le catene ancora nella direzione di avanzamento del fuso. Il massimo dell'orientazione si ha solo intorno alla metà del cammino del flusso. Tale ritardo è dovuto ad un'aliquota di flusso radiale che viene emanata dal gate e che tende ad orientare le catene in direzione ortogonale all'avanzamento del fronte. Lontano dal gate l'orientazione cade drasticamente in ragione delle perdite di carico. Questa ultima caratteristica è vera solo nel caso che venga impostata una pressione costante al gate. Se viene invece impostata una velocità costante ci si aspetta che l'orientazione raggiunga un plateau nella zona più distante dall'iniezione.

La distribuzione dell'orientazione molecolare può anche essere spiegata esaminando l'evoluzione del fronte di flusso mostrata in Figura 1.16.

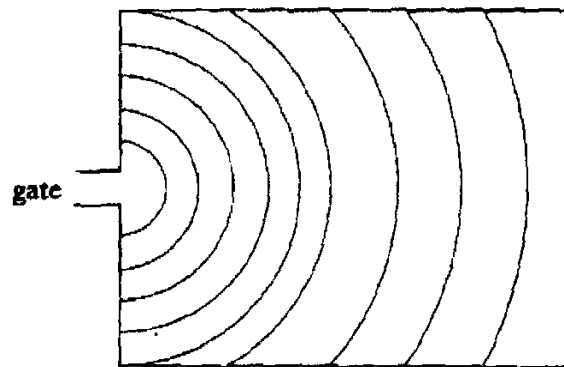


Figura 1.16: Evoluzione del fronte di flusso.

Quando il polimero emerge dal gate, la velocità del fronte diminuisce con il suo allargarsi in direzione radiale. Tale decelerazione continua fino a quando il fronte del flusso incontra le pareti della cavità. Da questo momento la superficie del fronte diminuisce ed il fronte accelera fino a quando raggiunge una distanza approssimativamente uguale all'ampiezza della cavità, dove la sua velocità diventa costante. Se si assume che l'orientazione molecolare dipende dal gradiente di velocità del fronte nella direzione del suo avanzamento, si può dedurre un andamento come quello prima discusso.

### **1.2.5. Gli stress residui**

Gli stress residui sono tensioni meccaniche presenti all'interno di un pezzo in assenza di carichi esterni. La conoscenza dell'entità di tali tensioni è fondamentale per prevedere forma e dimensioni finali di un prodotto. Per i polimeri, il termine stress residui viene usato per indicare lo stato delle catene dopo il processo di produzione. Un pezzo ottenuto per stampaggio ad iniezione contiene stress residui se le catene polimeriche non si trovano in una configurazione di equilibrio a causa dello scostamento dalle posizioni di equilibrio degli atomi e delle variazioni delle distanze tra i segmenti nelle molecole.

McKelvey [7] ha associato la presenza degli stress residui nei pezzi stampati a iniezione al comportamento viscoelastico del fuso polimerico durante le fasi di riempimento e raffreddamento. Egli ha usato il modello meccanico semplificato di Figura

1.17 per simulare la nascita degli stress nel polimero. Tale modello è formato da un elemento di Maxwell ed uno di Voigt connessi in serie. Se si applica a tale modello un carico istantaneo, la deformazione totale che ne deriva è la somma della deformazione elastica istantanea rappresentata dal modulo di taglio  $G_1$ , del flusso viscoso non recuperabile, rappresentato dalla viscosità  $\mu_1$ , e della deformazione elastica ritardata modellata dal rapporto  $\mu_2/G_2$ . Queste deformazioni sono associate rispettivamente a stiramento e flessione dei legami primari, allo slittamento relativo dei segmenti di catena e alla trasformazione di una data configurazione molecolare di equilibrio in una nella quale si forma una struttura elongata ed orientata.

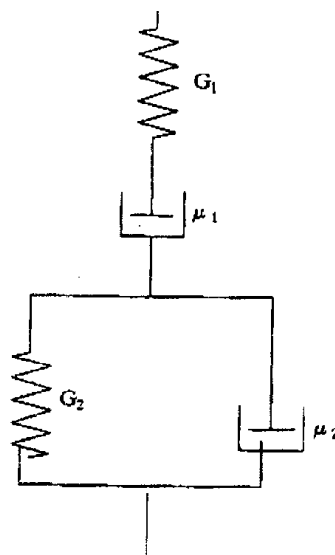


Figura 1.17: Modello formato da un elemento di Maxwell ed uno di Voigt connessi in serie.

Consideriamo la rimozione del carico in condizioni isoterme. Se la temperatura è sufficientemente elevata, la deformazione può essere del tutto recuperata ed il modello ritorna alla configurazione di equilibrio. Se la temperatura decresce durante la deformazione, il recupero è più lento a causa dell'aumento di viscosità. Se la rimozione del carico avviene ad una temperatura inferiore ad uno specifico valore, parte delle deformazioni rimangono "congelate" nel modello. A livello molecolare, tali deformazioni corrispondono al bloccaggio delle catene in una posizione di parziale orientazione. Un approfondimento sulla viscoelasticità dei polimeri è riportato in Appendice A.

Durante il processo di stampaggio ad iniezione si possono generare due tipi di stress residui. Si distingue infatti tra *stress indotti dal flusso*, che si sviluppano durante le fasi di

riempimento dello stampo e di packing e sono direttamente legati all'orientamento delle macromolecole e *stress indotti termicamente*, che invece insorgono durante il raffreddamento a causa dei differenti ritiri dei vari strati del pezzo. In valore assoluto, gli stress indotti dal flusso sono in genere di un ordine di grandezza più piccoli di quelli termici, ma possono essere causa dell'anisotropia delle caratteristiche del materiale. In generale, comunque, gli stress residui possono indurre distorsioni e fenomeni di stress-cracking in ambiente aggressivo.

La distribuzione delle tensioni residue nei pezzi ottenuti per stampaggio ad iniezione in generale si differenzia molto da quella che si osserva in pezzi che hanno subito un raffreddamento libero (cioè senza la presenza dello stampo). Per questi ultimi, infatti, si genera un profilo di stress parabolico nello spessore, con sforzi di compressione negli strati più esterni equilibrati da sforzi di trazione nel cuore del pezzo. Tale distribuzione nasce dal fatto che la parte esterna solidifica prima di quella interna e poi tende ad opporsi alla contrazione di quest'ultima. Nei pezzi stampati si riscontra quasi sempre uno stato tensionale di trazione negli strati più esterni; in questo caso gioca, come vedremo, un ruolo importante la parete dello stampo.

### ***Gli stress indotti dal flusso***

Uno studio qualitativo della nascita di tensioni residue durante le fasi di riempimento e di mantenimento è stato fatto da Vinogradov [8].

Durante la fase di riempimento le molecole vengono orientate e stirate, come si è già discusso, nella direzione del flusso, con un massimo dell'orientazione negli strati più esterni e con conseguenti deformazioni elastiche all'interno del pezzo. Con il rilassamento di queste deformazioni si modificano le dimensioni dei differenti strati che formano lo spessore del pezzo. Tali modificazioni sono direttamente legate al diverso grado di orientamento delle catene di questi strati. Le catene degli strati più esterni tenderebbero a rilassare maggiormente, essendo maggiormente orientate, ma sono parzialmente impedita da quelle degli strati più interni che invece sono meno orientate. Per questo motivo, gli stress residui derivanti dal solo riempimento sono di trazione nelle zone più esterne e di compressione nel cuore del pezzo.

Durante la fase di packing però, il polimero sperimenta un differente stato di tensione. La distribuzione di questi stress dipende dallo spessore e dalla lunghezza del

pezzo stampato, dalla velocità di raffreddamento e dal livello di compressione del fuso nello stampo. Nelle zone in cui il polimero non è sufficientemente compresso, lo spessore degli strati più esterni gioca un ruolo importante. Infatti, se durante la fase di raffreddamento la pressione nel cuore si azzerava in un momento in cui tali strati sono ancora sottili, allora la successiva contrazione degli strati più interni per l'ulteriore raffreddamento causa uno stato di compressione in quelli esterni e di trazione in quelli interni. Si arriva così ad una distribuzione degli stress del tipo di quella mostrata nella Figura 1.18a.

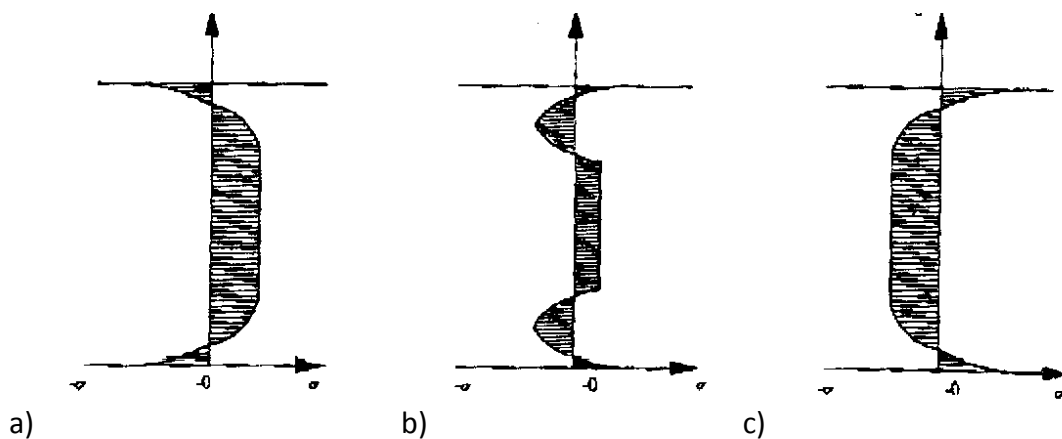


Figura 1.18: Esempi di distribuzione degli stress.

Nel caso che la pressione nella parte interna si azzeri quando gli strati esterni hanno uno spessore maggiore di quelli interni il profilo è quello maggiormente complesso di Figura 1.18b. Infine, nelle zone in cui il polimero è sovracompresso, la pressione rimane molto elevata anche dopo il raffreddamento completo e il profilo delle tensioni è quello mostrato in figura Figura 1.18c che è l'opposto di quello discusso inizialmente. Poiché la pressione non è uniforme lungo il percorso del fuso, tutte e tre le distribuzioni viste possono essere presenti. In particolare avremo il caso (c) nelle zone prossime al gate, dove la pressione è più elevata, il caso (b) sarà più probabile nelle zone intermedie del percorso, mentre lontano dall'iniezione, con valori di pressione più bassi, ci si aspetta una situazione simile al caso (a).

### ***Gli stress indotti termicamente***

Alla nascita degli stress termici nei pezzi stampati per iniezione può essere data una prima spiegazione come segue: quando il polimero tocca lo stampo e vi aderisce, lo strato

esterno solidificato non può contrarsi completamente e ciò induce nel polimero una sollecitazione di trazione. Tale meccanismo si ripete per la solidificazione degli strati interni così che alla fine si ha uno stato tensionale di trazione in tutto lo spessore. Tale stato rimane fino al rilascio del pezzo dallo stampo; l'istante a cui tale rilascio avviene è un fattore critico per la determinazione della distribuzione degli stress. Se il pezzo viene staccato dalle pareti dello stampo appena dopo la solidificazione degli strati esterni, la distribuzione delle tensioni sarà simile a quella di un pezzo che si raffredda liberamente. Se il distacco avviene dopo la solidificazione completa, si ha trazione su tutto lo spessore. Una distribuzione più complessa si ha invece se il distacco avviene in una situazione in cui la solidificazione è intermedia tra le due situazioni appena descritte. I tre casi sono illustrati rispettivamente in Figura 1.19 a, b e c.

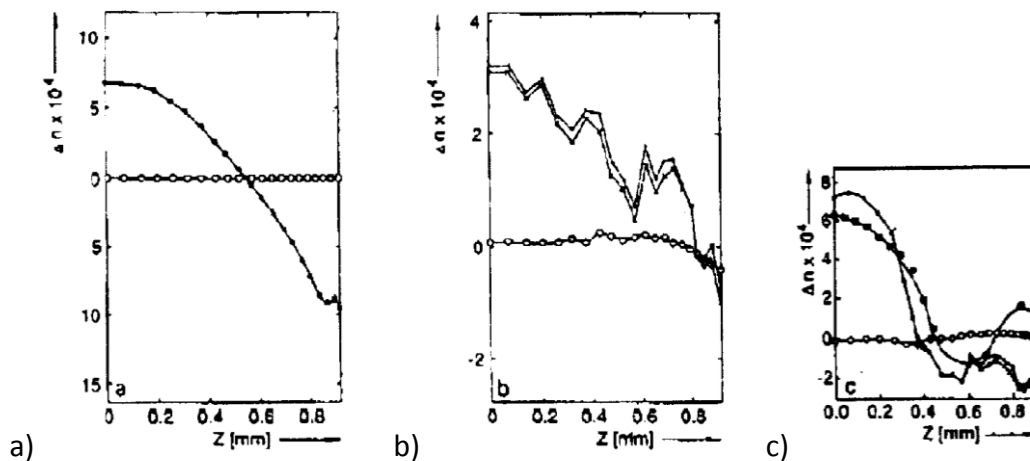


Figura 1.19: Valutazione degli stress indotti termicamente.

Più in generale si può dire che gli stress residui indotti termicamente in un pezzo stampato per iniezione, sono di trazione negli strati superficiali ed in quelli più interni, ma con uno strato intermedio caratterizzato da stress di compressione. Una tale distribuzione può essere spiegata schematicamente suddividendo la fase di raffreddamento in cinque step, nei quali la pressione varia in funzione del tempo. Con l'avanzamento del fronte di solidificazione la temperatura scende da quella del fuso  $T_h > T_g$ , temperatura di transizione vetrosa del materiale, a  $T_l < T_g$ . Si assume poi che il materiale si comporti come un fluido ideale, per il quale  $\sigma = -p I$ , al di sopra di  $T_g$  e come un solido elastico lineare al di sotto di  $T_g$ . Seguiamo l'evoluzione della pressione, della temperatura e degli stress nei vari step facendo riferimento alla Figura 1.20.



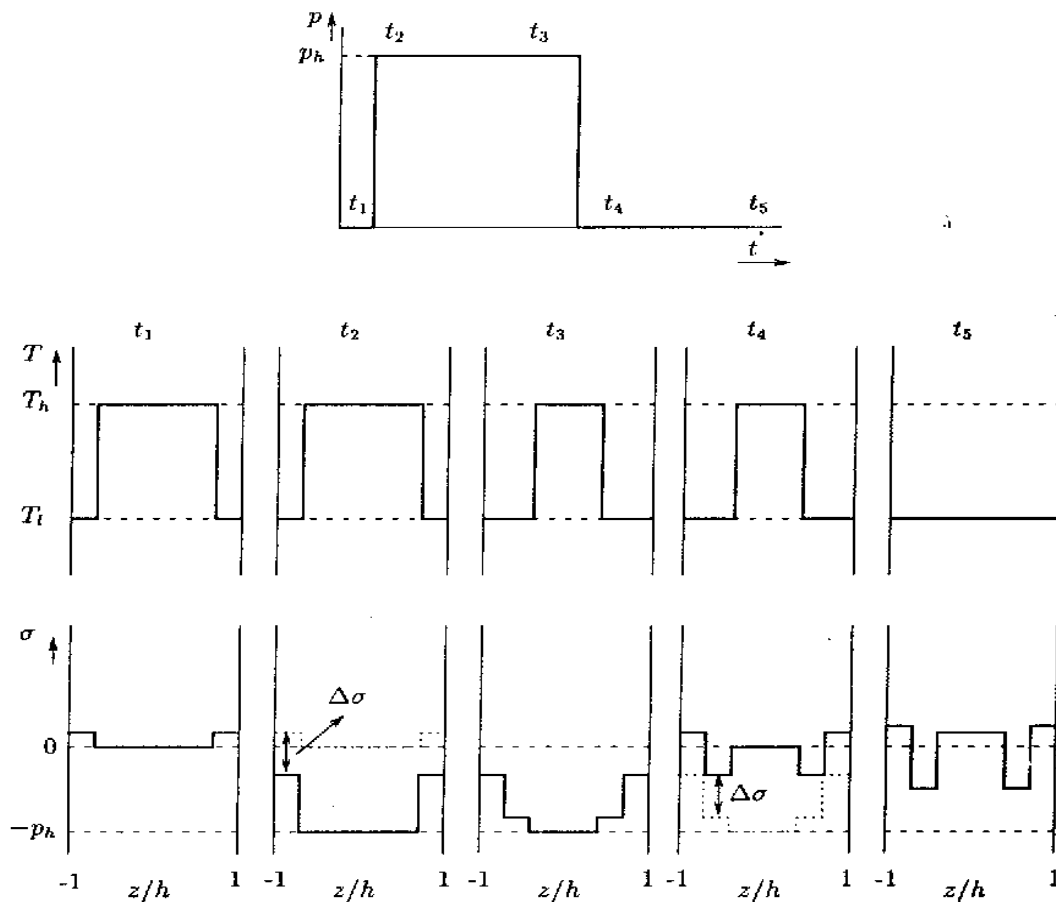


Figura 1.20: Evoluzione della pressione, della temperatura e degli stress.

- $t = t_0$   
lo stampo è pieno ed il fuso ha una temperatura omogenea pari a  $T_h$ ; la pressione è zero ed il materiale è privo di stress.
- $t = t_1$   
la contrazione degli strati più esterni è ostacolata dalla condizione di aderenza alle pareti dello stampo; una piccola tensione di trazione nasce negli strati esterni solidificati.
- $t = t_2$   
la pressione di mantenimento  $p_h$  agisce sulla parte fusa generando in essa uno stress di compressione  $\sigma = -p_h$  e comprimendo anche gli strati rigidi; di conseguenza in questi strati la tensione risulta diminuita (in segno) della quantità  $\Delta\sigma = \nu p_h / (1 - \nu)$  (in virtù del comportamento elastico del

materiale ed assumendo nulli gli spostamenti nella direzione longitudinale) con  $\nu$  rapporto di Poisson.

- $t = t_3$   
durante la fase di mantenimento la pressione rimane costante mentre un piccolo strato di polimero solidifica durante l'intervallo  $t_2-t_3$ ; la contrazione del nuovo materiale riduce all'interno dello stesso il livello di compressione.
- $t = t_4$   
la pressione va a zero e si azzerà con essa il livello di stress nella parte ancora fusa; gli stress negli strati rigidi si incrementano invece di  $\Delta\sigma$ .
- $t = t_5$   
il prodotto viene estratto dallo stampo; il restante raffreddamento è adesso simile al caso di un pezzo libero che causa trazione negli strati interni.

Da quanto detto nei paragrafi precedenti si può affermare che gli stress residui in un pezzo ottenuto per stampaggio ad iniezione di un polimero amorfo sono dati dalla somma degli stress termici e da flusso (per un polimero semi-cristallino c'è anche un'aliquota legata alla cristallizzazione). La loro entità e la loro direzione dipendono fortemente dalle condizioni di processo, dal tipo di polimero e dalla progettazione dello stampo. Tali stress possono avere una grossa influenza sulla qualità finale del prodotto, alterando, ad esempio, la sua stabilità dimensionale. In un pezzo dalla geometria semplice, come un disco, un piatto o una barra, che abbia subito un raffreddamento simmetrico, ci si aspetta che la distribuzione delle tensioni residue sia simmetrica rispetto allo spessore, e che quindi non provochi distorsioni. Un campo di tensioni residue, anche se simmetrico, potrà comunque rappresentare un problema, sommandosi, ad esempio ai carichi esterni e provocando un'inattesa frattura nel pezzo, oppure provocando successivamente una distorsione, quando il prodotto si trovasse, in condizioni di esercizio, ad essere sottoposto a gradienti di temperatura che alterino questa simmetria. D'altro canto bisogna ricordare che difficilmente si riescono realizzare condizioni di raffreddamento perfettamente simmetriche, e che, soprattutto, i pezzi realizzati industrialmente hanno nella maggior parte dei casi forme assai più complesse di quelle cui si è fatto finora riferimento. I prodotti dello stampaggio ad iniezione sono quindi spesso soggetti a fenomeni di imbarcamento, soprattutto in virtù della complessità della loro sezione. In questi casi diventano importanti le differenze di fluidodinamica e di raffreddamento tra parti diverse

del pezzo, con queste ultime che possono dipendere non solo dalla non uniformità dello scambio termico, ma anche dalle diversità di spessore tra le parti stesse.

### **1.2.6. Lo stampaggio ad iniezione dei tecnopolimeri**

Lo stampaggio ad iniezione è certamente una delle tecnologie più diffuse e versatili per la fabbricazione di componenti in materiale polimerico termoplastico. Il problema è che spesso mediante la stessa dicitura di “stampaggio ad iniezione” si classificano tecnologie produttive spesso profondamente diverse tra di loro in termini di caratteristiche di impianto, controllo di processo e tempi e metodi di fabbricazione. Per fare un esempio, così come si parla di “stampaggio ad iniezione” per un generico componente per casalinghi in polipropilene o polistirene, si parla anche di “stampaggio ad iniezione” per alcuni componenti per pompe in poliammide caricata. Ma è indubbio che nel secondo caso la conoscenza di processo richiesta (comportamento reologico del materiale alle condizioni di stampaggio, condizioni di innesco del degrado in iniezione, condizioni di plastificazione dei pellets), il controllo del processo stesso (controllo del grado di umidità dei pellets, stretto monitoraggio delle temperature della vite di plastificazione, caratterizzazione termo-reologica dei materiali in ingresso, controllo dimensionale dei componenti stampati, simulazione numerica della fase di iniezione e previsione di eventuali distorsioni o tensionamenti interni) e finanche le caratteristiche delle presse ad iniezione (presenza di essiccatori in linea, termo-regolazione dello stampo, sistemi di controllo dell'iniezione, geometria delle viti di plastificazione) sono profondamente diversi.

Queste differenze fanno sì che, tra le tante distinzioni possibili, esista una ulteriore classificazione tra le aziende che stampano ad iniezione i materiali termoplastici, distinguendo gli stampatori generici di materiali ordinari da quelli specializzati in materiali funzionali. I primi lavorano in genere su grandi numeri con poco valore aggiunto al componente e spesso un approccio al processo di tipo ON/OFF senza alcuna interazione con il processo stesso. Tali aziende sono molto grandi perché per essere sul mercato è necessario esclusivamente produrre in quantità sempre maggiori e tendono ad acquisire una struttura in cui l'operatore è un tecnico di manutenzione o un esecutore di operazioni la cui sostituzione con robot risulta antieconomica.

Gli stampatori di tecnopolimeri invece producono per un mercato a più alto valore aggiunto e dunque con numeri più ridotti, vendendo non solo il componente ma spesso anche la sua co-progettazione. Le aziende sono dunque più piccole perché i volumi produttivi sono bassi e la flessibilità è una necessità primaria. In tali aziende l'operatore è un tecnico di processo che concorre alla fabbricazione del componente insieme alla macchina e che spesso propone soluzioni innovative per superare determinati ostacoli tecnologici.

Trattando con i tecnopolimeri, il valore aggiunto è talmente alto da poter ritornare con forti utili anche mediante la fabbricazione di pochi pezzi (anche meno di dieci nel settore aeronautico), situazione davvero senza eguali nello stampaggio ad iniezione. Se si considera che con l'andare del tempo il settore automobilistico comincia ad attingere sempre più dal mercato dei tecnopolimeri, l'associazione del valore aggiunto al singolo componente in tecnopolimero con i numeri del settore automobilistico lascia intravedere scenari di grande espansione.

L'intenzione di stampare tecnopolimeri traduce l'interesse ad entrare in un mercato di nicchia in cui esistono pochi concorrenti a fronte della crescente richiesta di componenti.

Attualmente lo stampaggio ad iniezione di materiali polimerici termoplastici funzionali risulta essere una modifica ed un approfondimento della tecnologia ordinaria di stampaggio, con particolare interesse rivolto al condizionamento dei pellets ed al controllo del ciclo. In particolare si possono riconoscere le seguenti fasi:

- essiccazione in linea dei pellets, allo scopo di evitare che la presenza di anche piccole quantità di acqua possano inficiare le proprietà finali degli stampati;
- plastificazione del materiale nella vite di estrusione;
- iniezione del materiale in condizioni controllate;
- raffreddamento ed estrazione dei componenti;
- vagliatura dei componenti ed eventuale recupero degli sfridi.

In appoggio a tali fasi produttive e di studio del comportamento dei materiali all'iniezione è opportuno definire un apposito centro di simulazione, fornito di SW per la modellazione CAD tridimensionale e per la simulazione di flusso, attivo soprattutto in sede di progetto del lay-out degli stampi e di ottimizzazione dei parametri di stampaggio.

Per analizzare le problematiche relative allo stampaggio di tecnopolimeri è necessario affrontare una serie di aspetti di tipo tecnologico e produttivo.

***L'acquisizione dei materiali***

Allo scopo di ottenere il massimo di prestazioni dai componenti è necessario che le caratteristiche dei tecnopolimeri siano monitorate in continuazione, mediante caratterizzazione dei materiali in ingresso. Allo stesso modo la fase di sperimentazione sulle materie prime fornisce le informazioni necessarie alla taratura dei SW impiegati per lo sviluppo delle simulazioni. La caratterizzazione dei materiali assume dunque il duplice ruolo di controllo della fornitura e studio delle proprietà. Se poi si è interessati a inserire in fase di plastificazione particolari additivi, si deve poter valutare mediante gli stessi sistemi di caratterizzazione se le condizioni di omogeneizzazione raggiunte nel processo sono sufficienti.

***L'essiccazione dei pellets***

L'essiccazione dei pellets dei tecnopolimeri non presenta particolari problematiche rispetto ai normali polimeri funzionali.

***La plastificazione***

La definizione delle condizioni ottimali di plastificazione dei tecnopolimeri è particolarmente complessa e richiede una significativa sperimentazione iniziale, la quale può in seguito essere ridotta se si adotta una logica di simulazione di processo. Le difficoltà nascono dalla natura intrinseca dei tecnopolimeri. Se si considera ad esempio il PEEK, tale materiale in condizioni ottimali è un materiale semicristallino con il 40% di fase cristallina. La temperatura di transizione vetrosa della parte amorfa è di circa 150°C, ma la temperatura di iniezione deve essere commisurata a quella di fusione della parte cristallina che è oltre i 340°C. Dunque almeno 400°C sono necessari per la plastificazione. Ma a tali temperature è necessario ridurre al minimo i tempi di residenza del materiale nella vite allo scopo di ridurre il degrado. Se vi si aggiunge che i polimeri sono cattivi conduttori del calore e che la viscosità del PEEK fluido è molto alta se paragonata a quella dei materiali ordinari (anche a 400°C), ne risulta una finestra tecnologica di produzione molto ristretta. Tutte le condizioni di processo più sfavorevoli sono presenti: alte temperature, alte pressioni (vista l'alta viscosità), bassi tempi di residenza nella vite.

### ***L'iniezione***

Il degrado del polimero deve essere assolutamente evitato, perché nei campi di applicazione dei tecnopolimeri anche piccole percentuali di materiale degradato portano a grandi perdite in termini di prestazioni, inaccettabili visti i costi affrontati. Ma il degrado maggiore non è quello che si ottiene durante la plastificazione, il maggior deterioramento si registra invece in fase di iniezione, quando gli alti sforzi di taglio che si generano nell'ugello portano a grandi quantità di calore che, se non sono opportunamente smaltite, si concentrano sul polimero. Per ridurre le problematiche di iniezione è necessario studiare un'apposita geometria dei canali di iniezione ed associarvi delle apposite condizioni di lavoro che riducano al minimo gli sforzi di taglio.

### ***Riempimento dello stampo***

La viscosità dei tecnopolimeri è molto alta, se si aggiunge che non possono essere iniettati troppo velocemente, visto il rischio di degrado, si ricava che è obbligatorio uno stretto controllo del riscaldamento dello stampo. Lo stampo deve avere una temperatura almeno di 300°C durante l'iniezione del PEEK, con un controllo accurato per evitare surriscaldamenti che portano a degrado o raffreddamento che generano riempimenti incompleti. Una volta riempito lo stampo, la storia termica del raffreddamento definisce le proprietà finali dei componenti. Altissime velocità di raffreddamento possono anche portare a totale assenza della fase cristallina. Normalmente, in condizioni di stampaggio ad iniezione, il PEEK è sempre semicristallino ma la percentuale di cristallinità può variare a seconda del tipo di raffreddamento affrontato. Generalmente la parti superficiali dei componenti, in prossimità delle superfici dello stampo, cristallizzano meno e con cristalli più piccoli. Alla fine, un riscaldamento di normalizzazione risulta sempre in un miglioramento delle prestazioni dei componenti. Ma nessun trattamento successivo alla fase di riempimento può recuperare una condizione di raffreddamento disastrosa. In particolare, se in fase di raffreddamento insorgono tensioni significative, gli svergolamenti che ne nascono non sono mai accettabili e comunque irrecuperabili.

Ulteriori difficoltà insorgono in casi di costampaggio, i quali per i tecnopolimeri sono molto diffusi. Infatti generalmente si abbatte il costo dei tecnopolimeri impiegandoli esclusivamente nelle parti di un componente in cui servono e realizzando il resto in una materia plastica alternativa. Nel costampaggio si deve fare attenzione a che il materiale

dell'inserto non si degradi, vista l'alta temperatura del tecnopolimero, e che naturalmente non si deformi durante il riempimento dello stampo.

### ***Recupero degli sfridi***

Nello stampaggio ad iniezione dei materiali polimerici termoplastici di piccole e medie dimensioni, la parte di sfrido (canali di iniezione, runner e gate solidificati) risulta spesso percentualmente significativa. A volte, ed è il caso del PEEK, lo sfrido è molto maggiore del materiale iniettato nel componente. Ma, mentre per le plastiche ordinarie si è soliti macinare gli sfridi e rimetterli in ciclo in percentuale ridotta rispetto al materiale vergine, per i tecnopolimeri questa situazione può essere troppo gravosa per le proprietà dei componenti finali. Difatti i materiali di sfrido sono degradati rispetto al materiale vergine ed un loro reinserimento in plastificazione potrebbe aumentarne il degrado o comunque alterare la miscela polimerica di iniezione. D'altronde, recuperare lo sfrido (magari in applicazioni a minor valore aggiunto) vuol dire un significativo ritorno economico ed è dunque un problema da studiare. Attualmente lo sfrido è recuperato per il PEEK in percentuali bassissime (anche solo il 5%) e le indicazioni dell'azienda che lo commercializza sono addirittura di evitare recuperi.

### ***Monitoraggio del processo***

Una volta stampato un componente in tecnopolimero, è necessario che ne vengano valutate le caratteristiche sia dimensionali (distorsioni eventuali e deformazioni superficiali) che strutturali (livelli di cristallinità ed eventuale omogeneizzazione delle cariche di rinforzo). In tal modo è possibile realizzare un feed-back con la definizione dei parametri di processo e tarare i sistemi di simulazione per ridurre le fasi di messa a punto dello stampaggio di un nuovo componente.

#### ***1.2.7. I polimeri tribologici***

Alcuni tecnopolimeri, detti tribologici, sono impiegati nella fabbricazione, mediante stampaggio ad iniezione, di boccole e ruote dentate; solitamente, in esercizio lavorano in condizioni di assenza di lubrificante. Di conseguenza, le proprietà tribologiche di questi polimeri sono di grande interesse per tutta una serie di applicazioni industriali. Recentemente sono stati svolti numerosi studi per valutare la resistenza all'usura dei polimeri ad elevate prestazioni, così come per valutare le loro proprietà tribologiche in

diverse condizioni operative. Sfortunatamente, la maggior parte di questi studi riguarda provini e test di laboratorio, pertanto si trascura il fatto che componenti reali di forma complessa possono comportarsi in maniera totalmente diversa. L'interazione tra il materiale processato e il sistema di stampaggio non è mai considerato, ma questa interazione può influenzare le proprietà attese di un componente stampato, così come la sua qualità superficiale e la stabilità dimensionale, come mostrato in [9].

Harsha et al. hanno studiato il comportamento tribologico di diversi compositi di poliarileterchetone (PAEK) in termini di usura abrasiva [10] e velocità di erosione [11]. Uno studio simile è stato condotto da Zhang et al. [12], che focalizzarono l'attenzione sulla correlazione tra risultati dei test di usura e proprietà meccaniche di compositi di PAEK. Anche gli acetali (cioè il poliossimetilene, POM) sono materiali tribologici molto interessanti, infatti il POM è ampiamente usato per la fabbricazione di parti destinate allo scorrimento o di ruote dentate, così come la poliammide (PA). Kukureka et al. hanno studiato il meccanismo di usura del POM mediante una macchina a doppio disco, costituita da un disco in POM che ruota sopra ad un disco dello stesso materiale [13]. In condizioni di test simili, Rao et al. hanno valutato l'effetto della presenza di PTFE 20 wt% in una matrice di PA e POM [14], deducendo che il PTFE, riducendo l'attrito, inibisce la formazione di crack per componenti quali ruote dentate, tuttavia in tale studio non è stato condotto alcun test su ruote dentate reali. Recentemente, Benabdallah ha studiato l'attrito e l'usura di un composito a base di POM usando un particolare dispositivo che si basa su un contatto strisciante a moto alternativo del POM contro piastre in acciaio [15]. Considerando altri lavori inerenti il contatto acciaio-POM, Mergler et al. hanno analizzato il trasferimento del POM su di una superficie di acciaio durante lo scorrimento [16]. Infatti, il meccanismo di trasferimento del materiale sull'acciaio governa lo sviluppo dell'attrito e dell'usura nel corso del tempo. Gli studi più recenti sul POM riguardano principalmente le modifiche che si possono impartire al materiale al fine di esaltare le caratteristiche tribologiche (ad esempio creando nuovi blend [17]).

In tutti gli studi menzionati è analizzato approfonditamente il problema dell'usura, in termini di velocità di usura e di effetto dell'usura sulle superfici sottoposte a test. Non è tuttavia mai discusso il problema dell'interazione tra il materiale stampato e le condizioni di stampaggio. Di conseguenza, non è semplice trasferire e scalare i risultati dei test effettuati su provini di laboratorio per inferire il comportamento in reali condizioni



operative. Questo problema di “scala” è stato analizzato da Samyn e De Baets, i quali hanno effettuato test con POM su macro scala dimensionale e li hanno confrontati con test su piccola scala [18], deducendo che non è possibile stimare attrito e velocità di usura da test su piccola scala, a causa del diverso meccanismo di usura, influenzato ad esempio da altri fattori quali il creep e l'area di contatto. Essi conclusero che per ottenere dati rilevanti per la progettazione di parti in materiale plastico destinate ad applicazioni tribologiche, è necessario simulare condizioni di lavoro simili il più possibile alla realtà. Tuttavia questi autori non hanno considerato che, oltre alla scala dimensionale, anche il processo di stampaggio può influenzare i risultati dei test di usura. Mao et al. hanno valutato l'usura di una ruota dentata in acetale per la predizione delle performance in condizioni di lavoro non lubrificate [19], determinando una relazione generale tra la temperatura superficiale della ruota e la capacità di carico della stessa e proponendo una nuova metodologia di progettazione per ruote dentate in POM. Uno studio simile è stato condotto da Kim, il quale ha proposto una metodologia per incrementare la vita di una ruota dentata in POM: tale metodo consiste nel generare un foro all'interno dei denti della ruota oppure nell'inserire una spina di acciaio all'interno di questi fori [20]. In entrambi i casi è fornito un approccio puramente sperimentale, sottoponendo la ruota al test e valutando il successivo danneggiamento della superficie. Tuttavia non viene fatta menzione alla correlazione tra condizioni di fabbricazione e performance delle ruote.

Generalmente le boccole non vengono trattate nella letteratura scientifica, nonostante esse siano ampiamente usate nella pratica industriale, anche in sistemi ad alte prestazioni, come pompe e compressori. Molte boccole sono realizzate in POM, ed una recente innovazione riguarda l'introduzione di disolfuro di molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) come additivo funzionale. Quest'ultimo composto chimico è impiegato come lubrificante ad alte temperature grazie alla sua elevata resistenza all'alta temperatura. Esso viene aggiunto anche in altre plastiche commerciali per migliorare le proprietà tribologiche. Ma ci sono scarse informazioni in letteratura riguardo a questo argomento. Bermudez et al. hanno realizzato un'analisi comparativa delle proprietà tribologiche della PA additivata con disolfuro di molibdeno e cristalli liquidi [21]. Un piccolo quantitativo di  $\text{MoS}_2$  (da 1 a 5 wt%) è già sufficiente per cambiare significativamente il coefficiente d'attrito; anche in questo caso sono stati svolti test convenzionali di tipo pin-on-disk.

Tra i polimeri ad altissime prestazioni, uno dei più interessanti è sicuramente il polietereeterchetone (PEEK), anche se il suo impiego è limitato a causa dell'elevato costo della materia prima e del processo di trasformazione, nonché dall'elevata sensibilità di questo materiale al processo di stampaggio. Il PEEK è solitamente impiegato come matrice per compositi ad elevate prestazioni. Ad esempio è possibile realizzare componenti tribologici per stampaggio ad iniezione di un materiale composito costituito da una matrice di PEEK con politetrafluoroetilene (PTFE), particelle di grafite e microfibre di carbonio. Il quantitativo massimo di riempitivo è pari al 30 wt% per evitare problemi durante lo stampaggio. Il PTFE e la grafite esaltano il comportamento tribologico del componente stampato, mentre al carbonio si devono le elevate proprietà meccaniche. Nella letteratura scientifica ci sono numerosi lavori circa il comportamento tribologico del PEEK, dei suoi blend e compositi, grazie all'elevato interesse che questo materiale suscita in ambito industriale. Questi materiali sono solitamente testati in condizioni di assenza di lubrificazione [10; 22; 23; 24]. Anche la correlazione tra le proprietà meccaniche e le prestazioni tribologiche [12; 25], nonché l'erosione da particelle solide [11] sono state ampiamente analizzate. A causa della complessità del problema, per studiare l'effetto dei parametri di prova sul comportamento tribologico a secco sono anche stati impiegati metodi statistici [26] e reti neurali [27]. Inoltre, l'invecchiamento termico può alterare significativamente le prestazioni tribologiche del PEEK e di compositi di PEEK rinforzati con fibre corte [28].

L'analisi sulle proprietà tribologiche del PEEK e dei suoi blend e compositi è stata anche estesa a condizioni di lubrificazione con acqua [29; 30; 31; 32; 33], a diversi modi di usura [34] e su superfici ruvide [35]. Al fine di ottenere le migliori proprietà tribologiche, è stato anche analizzato l'impiego di nano-cariche (SiC [36; 37], allumina [38; 39], nano particelle di PTFE [40] e nanotubi [38]).

I lavori menzionati mostrano che i compositi di PEEK hanno un eccellente comportamento tribologico, ma la correlazione tra la tecnologia dello stampaggio ad iniezione e le prestazioni tribologiche del componente stampato non è mai stata considerata; è invece preferito effettuare studi su piccoli provini da laboratorio. Nel 2002, Zsidai et al. hanno discusso approfonditamente i vantaggi e gli svantaggi di test tribologici su piccola scala [41]. Al fine di evitare problemi di scala, è spesso usato un approccio

puramente sperimentale, ad esempio in [42; 43] sono state testate delle ruote dentate in PEEK.

Come per il POM, anche per il PEEK è difficile trovare in letteratura lavori che riguardino l'analisi del comportamento tribologico di boccole realizzate in questo materiale. Nella sperimentazione condotta sono invece mostrati due casi industriali inerenti due boccole in POM ed in PEEK tribologico.

### **1.3. L'asportazione di truciolo**

Sebbene la formatura delle materie plastiche senza asportazione di truciolo risulti la tecnologia adatta per questi materiali, la lavorazione per asportazione di truciolo è opportuna, se non addirittura necessaria, nei seguenti casi [1]:

- per piccole serie di pezzi;
- maggiori esigenze di precisione dimensionale;
- materie plastiche che si lavorano con difficoltà senza asportare truciolo (ad esempio il polimeri fluorurati);
- lavorazioni secondarie di termoindurenti e laminati plastici;
- successiva realizzazione di fori, ecc. per mantenere una costruzione semplice dello stampo;
- sbavatura ed eliminazione di materozze;
- produzione di provini da manufatti oppure semilavorati.

Le lavorazioni di asportazione di truciolo di polimeri stanno pertanto diventando processi competitivi per piccoli lotti produttivi o per la realizzazione di forme complesse e accurate. In questi casi, gli ordinari processi di stampaggio risultano troppo costosi o inadeguati. Attualmente, l'incremento di prestazioni di taluni materiali termoplastici sta portando alla rapida sostituzione dei metalli in molte applicazioni strutturali e funzionali. Al fine di ottimizzare questa sostituzione in termini di prestazioni e costi, l'asportazione di truciolo può risultare d'aiuto. Tuttavia, le conoscenze riguardo al comportamento del materiale durante le lavorazioni di asportazione di truciolo sono molto limitate.

Nella letteratura scientifica sono pochi i lavori che trattano l'asportazione di truciolo dei polimeri. I primi contributi risalgono a molti anni fa. Nel 1967 Kobayashi collezionò diverse osservazioni sperimentali nel suo libro "Machining of plastics" [44]. Questo testo è stato considerato un riferimento in questo campo per molto tempo. Successivamente,

nel 1977, Roy e Basu analizzarono l'effetto della velocità di taglio e di avanzamento, della profondità di passata e del raggio di raccordo dell'utensile sulla forza di taglio e la rugosità superficiale risultante dalla tornitura di Nylon e Teflon [45]. Essi proposero un approccio puramente sperimentale, basato sullo studio del comportamento dei termoplastici in lavorazione in analogia con i metalli. Essi affermarono che il processo di tornitura dei termoplastici non differisce enormemente dalla tornitura dei metalli. Si può comprendere perché fu fatta una tale affermazione solo se si considera il periodo in cui fu scritto il lavoro (oltre 30 anni fa). Al giorno d'oggi è risaputo che i materiali plastici si comportano in maniera differente rispetto ai metalli e che non è possibile impiegare per i polimeri i modelli di previsione delle forze validi per i metalli; ci sono alcune evidenze che non possono essere trascurate per una corretta modellazione del comportamento dei polimeri, quali, ad esempio, il fatto che le loro proprietà dei siano tempo-dipendenti e il principio di sovrapposizione tempo-temperatura, come riportato nel libro di Ferry "Viscoelastic properties of polymers" [46]. Probabilmente quest'ultimo libro, la cui prima edizione risale al 1961, non era stato considerato nei primi lavori sull'asportazione di truciolo di polimeri esclusivamente per motivi temporali. È singolare, invece, che anche in lavori di molti anni dopo sia ritrovabile l'analogia tra metalli e plastiche.

In molti studi presenti in bibliografia è seguito un approccio sperimentale e si evita la definizione di qualsiasi modello. Ad esempio, nel 1995 Alauddin et al. [47], considerando la foratura del polietilene, osservarono che era facile l'insorgere di un surriscaldamento del materiale, e per ovviare raccomandavano l'impiego di punte con ridotto angolo d'elica e con le superfici dei canali di evacuazione del truciolo ben levigate; tuttavia, senza un approccio teorico, tutte le osservazioni sono difficilmente trasferibili da un polimero all'altro. Più recentemente, nel 2002, Xiao e Zhang [48] hanno mostrato in maniera qualitativa l'influenza delle proprietà tempo-dipendenti sulle forze di taglio, discutendo ampiamente l'effetto della temperatura di transizione vetrosa sul risultato del processo di asportazione di truciolo, studiando, però, il meccanismo di formazione del truciolo in analogia con i metalli. La temperatura di transizione vetrosa è solo una delle caratteristiche del materiale legate al comportamento viscoelastico dei polimeri, ma altri aspetti da considerare sono ad esempio il grado di cristallinità e l'orientazione molecolare.

Gli studi menzionati rappresentano la quasi totalità degli articoli scientifici degli ultimi 30 anni relativi all'asportazione di truciolo di plastiche non caricate; solo alcuni lavori trattano il machining di plastiche rinforzate con fibre di vetro corte. Bisogna comunque considerare che il contenuto di fibra influenza significativamente il comportamento del materiale durante il processo di asportazione di truciolo. Nel 1993, Hocheng et al. [49] studiarono la lavorabilità in foratura di alcuni termoindurenti e termoplastici; discussero anche come le caratteristiche del truciolo possano fornire informazioni sul meccanismo di rimozione del materiale. In un ulteriore studio, essi osservarono come la qualità del foro fosse scadente solo nel caso di elevate velocità di taglio e ridotte velocità di avanzamento, a causa di un surriscaldamento localizzato del materiale [50]. Nel 2006 Mata et al. hanno studiato il taglio di compositi con matrice di poliammide per mezzo della teoria del Merchant [51]. Questo studio è stato esteso in un lavoro del 2007 di Davim et al. [52], nel quale sono riportati test di tornitura su barre di PA6 non caricata e di PA66 con il 30 wt% di fibre di vetro; l'effetto dell'orientazione e della distribuzione delle fibre sulle forze di taglio non è stato però considerato. Eppure, come discusso da Sanomura [53], in un estruso termoplastico caricato con fibre corte è osservabile una distribuzione delle fibre variabile in funzione del raggio. Questa si traduce in un andamento delle forze di taglio dipendente dal raggio [54].

In tutti gli studi menzionati è sempre presente un approccio sperimentale, e non sono numerosi i tentativi di modellazione. Nel tradizionale approccio alla modellazione [45], la forza di taglio  $F$  viene espressa in funzione della velocità di taglio  $v$  e dell'avanzamento  $f$  mediante la relazione  $F = Kv^\alpha f^\beta$ , dove  $K$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  sono costanti.

Un altro argomento relativo al machining dei polimeri, che viene inadeguatamente trattato nella letteratura scientifica, riguarda la qualità del prodotto che si ottiene in seguito al processo di asportazione di truciolo. Sono disponibili pochi lavori sull'argomento, e riguardano principalmente la rugosità superficiale. Ad esempio, nel 1999, Eriksen approfondì l'influenza dei parametri di taglio sulla rugosità di un termoplastico caricato con fibre di vetro corte [55]. In un suo studio successivo, egli correlò la rugosità superficiale del componente lavorato alla macchina utensile con la sua resistenza meccanica [56]. Ma la rugosità superficiale non è l'unico parametro da considerare per valutare l'adeguatezza di un processo di asportazione di truciolo per la realizzazione di un componente. Infatti, rimuovendo del materiale da un semilavorato, si

possono avere delle distorsioni in conseguenza al rilassamento delle tensioni residue. Riguardo al problema delle tensioni residue che si generano in estrusione o durante lo stampaggio ad iniezione, sono invece numerosi i lavori presenti in letteratura. Nel 1988 Favre [57] fece una rassegna dei lavori riguardanti le tensioni residue in polimeri rinforzati (termoplastici e termoindurenti). Successivamente, Eijpe e Powell analizzarono gli stress residui nei compositi mediante il metodo di rimozione dei layer [58; 59; 60]. Nel 2000, Chen et al. studiarono le tensioni residue presenti all'interno di una parte complessa in acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) realizzata per stampaggio ad iniezione, proponendo un modello matematico predittivo [61]. Lee et al. [62] combinarono la predizione numerica degli stress residui con misure di birifrangenza per particolari geometrie. Essi valutarono sia gli stress residui indotti dal flusso del polimero che quelli derivanti da storie termiche e osservarono che la tipica distribuzione degli stress residui di origine termica è costituita da uno stato di trazione nel core e uno stato di compressione vicino alla superficie. Tuttavia, in funzione delle proprietà del materiale e delle condizioni di processo (ad esempio per elevate velocità di raffreddamento) l'andamento delle tensioni si può invertire. In un altro studio [63], gli stessi autori discussero come la pressione, il tempo di compattazione e la temperatura dello stampo influenzano gli stress termici piuttosto significativamente nella parte esterna vicina alla superficie, ma sono praticamente ininfluenti nella zona interna. Uno studio simile è stato condotto da Isayev et al. nel 2006, i quali usarono la birifrangenza per confrontare i risultati numerici con quelli sperimentali relativi agli stress residui in polimeri amorfi [64]. Nel 2005, Wang e Young studiarono gli stress residui di parti stampate a iniezione con spessori sottili, usando il metodo di rimozione dei layer [65]. Infine, Parlevliet et al. hanno discusso la formazione degli stress residui nei compositi termoplastici [66], le tecniche sperimentali per la loro misura [67] e gli effetti sulle proprietà del materiale [68].

Considerando l'enorme incremento d'impiego di plastiche ordinarie e di polimeri ad altissime prestazioni, l'interesse scientifico nel campo dell'asportazione di truciolo di tali materiali dovrebbe essere notevolmente incrementato. Ad oggi è possibile disporre solo di schede tecniche di materiali che forniscono consigli riguardanti le condizioni ottimali di taglio a seconda del processo di asportazione di truciolo, del materiale da lavorare e della rugosità superficiale che si desidera ottenere (Figura 1.21). Tuttavia queste schede riportano esclusivamente brevi indicazioni operative.

**Linee guida lavorazioni meccaniche**

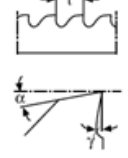
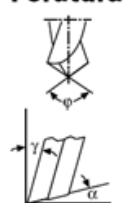

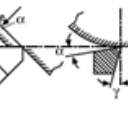
		TECAMID TECAST	TECARINE PE, PP, PMP	TECAFORM AN, AD	TECADUR PET, PBT	TECANAT	TECANYL	TECAMID TR	TECARAN ABS	TECARLON L E TEE, PVDF, PTFE	TECASON S, P, E	TECAPEI	TECATRON	TECAPEEK	SINTIMID SINTIMID 15G	Rinforzi/caricanti materiali EN5199**	
<b>Taglio con segatrici</b>  α Angolo di spoglia infer. (°) γ Angolo di spoglia front. (°) V Velocità di taglio m/min t Passo di dentatura mm	α	20 - 30	20 - 30	20 - 30	15 - 30	15 - 30	15 - 30	15 - 30	20 - 30	15 - 30	15 - 30	15 - 30	15 - 30	5 - 10	15 - 30		
	γ	2 - 5	2 - 5	0 - 5	5 - 8	5 - 8	5 - 8	5 - 8	0 - 5	0 - 4	0 - 4	0 - 5	0 - 5	0 - 3	10 - 15		
	V	500	500	500 - 800	300	300	300	300	300	500	500	500 - 800	500 - 800	100 - 200	200 - 300		
	t	3 - 8	3 - 8	2 - 5	3 - 8	3 - 8	3 - 8	3 - 8	2 - 8	2 - 5	2 - 5	2 - 5	3 - 5	3 - 5	2 - 3	3 - 5	
	S	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,2 - 0,3	0,2 - 0,3	0,2 - 0,3	0,2 - 0,3	0,2 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,05 - 0,1	0,1 - 0,3	
<b>Foratura</b>  α Angolo di spoglia infer. (°) γ Angolo di spoglia front. (°) φ Angolo della punta (°) V Velocità di taglio m/min S Avanzamento mm/rev L'angolo elic β della punta dovrebbe essere circa da 12° a 16°	α	5 - 15	5 - 15	5 - 10	5 - 10	8 - 10	8 - 10	8 - 10	8 - 12	10 - 16	3 - 10	3 - 10	5 - 10	5 - 10	6		
	γ	10 - 20	10 - 20	15 - 30	10 - 20	10 - 20	10 - 20	10 - 20	10 - 30	5 - 20	10 - 20	10 - 20	10 - 30	10 - 30	5 - 10	5 - 10	
	φ	90	90	90	90	90	90	90	90	130	90	90	90	90	90	120	
	V	50 - 150	50 - 150	50 - 200	50 - 100	50 - 100	50 - 100	50 - 100	50 - 200	150 - 200	20 - 80	20 - 80	50 - 200	50 - 200	60 - 100	80 - 100	
	S	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,2 - 0,3	0,2 - 0,3	0,2 - 0,3	0,2 - 0,3	0,2 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,05 - 0,1	0,1 - 0,3	
<b>Fresatura</b>  α Angolo di spoglia infer. (°) γ Angolo di spoglia front. (°) V Velocità di taglio m/min L'avanzamento può essere fino a 0,5 mm/dente	α	10 - 20	10 - 20	5 - 15	5 - 15	10 - 20	10 - 20	10 - 20	5 - 10	5 - 15	2 - 10	2 - 10	5 - 15	5 - 15	2 - 5	15 - 30	
	γ	5 - 15	5 - 15	5 - 15	5 - 15	5 - 15	5 - 15	5 - 15	0 - 10	5 - 15	1 - 5	1 - 5	6 - 10	6 - 10	0 - 5	6 - 10	
	V	250 - 500	250 - 500	250 - 500	300	300	300	300	300 - 500	250 - 500	250 - 500	250 - 500	250 - 500	250 - 500	60 - 100	80 - 100	
	S	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	0,1 - 0,4	0,2 - 0,4	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	0,2 - 0,5	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	
	χ	45 - 60	45 - 60	45 - 60	45 - 60	45 - 60	45 - 60	45 - 60	15	10	45 - 60	45 - 60	45 - 60	45 - 60	7 - 10	45 - 60	
<b>Tornitura</b>  α Angolo incidenza (°) γ Angolo di spoglia (°) χ Angolo laterale (°) V Velocità di taglio m/min S Avanzamento mm/rev Il raggio placchetta r deve essere almeno 0,5 mm	α	6 - 10	6 - 10	6 - 8	5 - 10	5 - 10	5 - 10	5 - 10	5 - 15	10	6	6	6 - 8	6 - 8	2 - 5	6 - 8	
	γ	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	6 - 8	6 - 8	6 - 8	25 - 30	5 - 8	0	0	0 - 5	0 - 5	0 - 5	2 - 8	
	χ	45 - 60	45 - 60	45 - 60	45 - 60	45 - 60	45 - 60	45 - 60	15	10	45 - 60	45 - 60	45 - 60	45 - 60	7 - 10	45 - 60	
	V	250 - 500	250 - 500	300 - 600	300 - 400	300	300	300	200 - 500	150 - 500	350 - 400	350 - 400	250 - 500	250 - 500	100 - 180	150 - 200	
	S	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	0,1 - 0,4	0,2 - 0,4	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	0,2 - 0,5	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	
<b>Misure speciali</b>	Riscaldare prima di segare: dal diametro 60 mm TECAPEEK GF, mod., TECATRON dal diametro 80 mm TECAMID 66 GF, TECADUR PET/PBT dal diametro 100 mm TECAMID 6 GF, 66, 66 MH								Riscaldare prima di forare centralmente: dal diametro 60 mm TECAPEEK GF, mod., TECATRON GF dal diametro 80 mm TECAMID 66 MH, 66 GF, TECADUR PET/PBT dal diametro 100 mm TECAMID 6 GF, 66, TECAM 6 Mo, TECANYL GF								
	Preriscaldare il materiale a 120° C				Attenzione nell'uso di refrigeranti: suscettibile allo stress cracking				Taglio iniziale e di finitura, usare utensili di metallo duro				Usare utensili di metallo duro				

Figura 1.21: Linee guida per le lavorazioni di asportazione di truciolo di alcuni tecnopolimeri [69].

### **1.3.1. L'asportazione di truciolo dei tecnopolimeri**

Lo stampaggio dei tecnopolimeri è un'operazione molto complessa che si realizza con tecniche e metodi molto più complessi di quelli tipici dei materiali plastici ordinari. In ogni caso, trattandosi di stampaggio ad iniezione, tale tecnologia risulta particolarmente idonea quando si trattano grandi forniture. In pratica, sul bilancio economico di tale tecnologia, pesa enormemente il tempo ed il costo necessario per la realizzazione dello stampo. In prima approssimazione, lo stampaggio è una soluzione conveniente quando la quantità di prodotti da fornire è tale da ammortizzare sia i costi che i tempi di produzione. Il lotto deve insomma avere dimensioni tali da richiedere tempi tanto alti per la sua fornitura da rendere trascurabile il tempo di progettazione e fabbricazione dello stampo e numeri tanto alti di pezzi da rendere trascurabile l'incidenza del costo dello stampo rispetto a quello della materia prima e dell'energia di trasformazione. Se a queste considerazioni si aggiunge che le moderne macchine di stampaggio hanno tempi ciclo bassissimi, si ottiene che il minimo lotto per avere convenienze in fase di stampaggio raggiunge, almeno per i polimeri tradizionali, le migliaia o le decine di migliaia di componenti a seconda della dimensione del pezzo stampato.

Trattando di tecnopolimeri e considerando il maggior valore aggiunto di questi, tale limite si può stressare a numeri più ridotti ma in ogni caso il micro-lotto (intorno ai 10 pezzi) è del tutto escluso dalla pratica di stampaggio. Avviene in tal caso un fenomeno paradossale, ovvero non solo i tecnopolimeri non vengono impiegati come sostituti dei metalli (che invece si lavorano per asportazione di truciolo), ma addirittura, in alcune applicazioni in cui i tecnopolimeri sarebbero anche più indicati dei metalli, si preferiscono questi ultimi poiché troppo sconveniente ricorrere allo stampaggio. Infatti è chiaro che in confronto al tempo necessario per fabbricare uno stampo per tecnopolimeri, è più rapido fabbricare direttamente il micro-lotto in metallo per asportazione di truciolo. L'idea, però, di sostituire i metalli con i tecnopolimeri resta valida; è un problema tecnologico se lo stampaggio non è competitivo come tempi e costi a questa sostituzione. Allora si ha intenzione di sviluppare tecnologie alternative allo stampaggio, vicine a quelle di asportazione di truciolo per i metalli, allo scopo di fabbricare micro-lotti in tecnopolimero in tempi rapidi. Sono infatti disponibili sul mercato dei semilavorati in tecnopolimeri (barre e piastre) impiegabili per l'asportazione di truciolo. L'interesse del mercato a micro-lotti di tecnopolimero è pressante, forse anche più che allo stampaggio vero e



proprio di grandi lotti. Il ritorno economico potrebbe essere enorme visto che seppur si parla di 10-20 pezzi, ogni singolo pezzo può tranquillamente arrivare al valore del centinaio di euro.

Le problematiche principali che si riscontrano nello sviluppo dell'idea progettuale riguardano l'impiego di una tecnologia di lavorazione che tutto sommato è ancora estranea alla trasformazione dei materiali polimerici. L'asportazione di truciolo si applica ai polimeri e tecnopolimeri il meno possibile, al massimo nel caso di qualche filettatura o alleggerimento. Infatti lo stampaggio è un processo pensato per ridurre tutte le lavorazioni secondarie a partire dall'asportazione di truciolo. Il massimo delle prestazioni dei componenti in tecnopolimero si ottiene quando questi sono stampati ed è da studiare una via che renda equivalenti le prestazioni di componenti lavorati alla macchina con componenti stampati. Per riassumere le problematiche principali, i semilavorati disponibili sul mercato, essendo caratterizzati da attributi dimensionali massivi, hanno prestazioni ridotte già all'inizio.

Il semilavorato comunque è il termine di un precedente processo di fabbricazione e dal momento che i polimeri ne sono sensibili, si potrebbe lavorare alla macchina qualcosa che già di per se non ha caratteristiche sufficienti. Diventa dunque critica la qualificazione dei semilavorati in modo da poterne estrarre le massime caratteristiche ottenibili nel pezzo finale. Inoltre fattore critico è la distribuzione delle proprietà nelle barre e piastre di semilavorato, che in genere è tale nei polimeri da rendere molto scadente le proprietà dei pezzi ottenuti per asportazione di truciolo (si pensi ad esempio che in una piastra spessa di poliammide la cristallinità può variare anche del 50% dal bordo esterno al centro). Su questo aspetto si può intervenire con un trattamento termico, che però deve essere appositamente studiato per garantire un effettivo miglioramento delle prestazioni e una riduzione della variabilità dei semilavorati acquisiti, e tutto questo nel rispetto della stabilità dimensionale. Proprio l'aspetto dimensionale è il più critico dal momento che le forniture in tecnopolimero sono soggette ad attenti controlli dimensionali. Per questo è già critico comprendere se eventuali trattamenti termici andrebbero realizzati prima o dopo la lavorazione alla macchina.

La problematica centrale è comunque il comportamento del tecnopolimero alla lavorazione alla macchina. La letteratura scientifica è del tutto carente a riguardo. Anche semplici considerazioni operative o indicazioni di massima sono difficili da trovare. Se poi

si aggiunge l'enorme quantità di materiali candidati si comprende come non si sappia neppure come cominciare una lavorazione alla macchina di un pezzo complesso in tecnopolimero. Non è noto il comportamento sotto taglio, l'effetto del degrado (fortissimo in questi materiali che conducono male il calore e sono termosensibili), le modalità di lavoro ottimali (profondità di passata e alternanza tra fasi di sgrossatura e finitura), addirittura non è noto neanche quali configurazioni siano ottimali (dal tipo di utensile all'ammorsaggio alla macchina). In genere si ragiona in analogia ai metalli considerando il polimero un metallo che resiste meno. Questa ignoranza è il fattore principale che ha limitato lo sviluppo di lavorazioni alla macchina per tecnopolimeri. L'incapacità di avere oggi pezzi in tecnopolimero lavorati alla macchina e di buone prestazioni ha fatto sì che tutta una serie di aspetti non siano stati mai trattati. Ad esempio non è mai necessario finire o lucidare la superficie di un pezzo stampato ma lo sarebbe di un pezzo lavorato alla macchina. Su questo aspetto non solo non si sa che risultati si possono raggiungere (come livello di finitura superficiale) ma addirittura non si conosce neanche su quale tecnologia di finitura convenga andare.

Il mondo dei micro-lotti può avere una duplice via. Quella del settore di nicchia è la via più interessante, si pensi ad esempio ai componenti per l'industria aeronautica in cui l'esigenza spesso è tanto pressante da richiedere micro-lotti addirittura mediante stampaggio. Una seconda via da valutare è però quella del mondo della sostituzione. La sostituzione può riguardare la fabbricazione di piccoli lotti che suppliscono vecchie forniture fatte per stampaggio e che non sono più ripetibili a causa della dismissione dello stampo. Allo stesso modo, però, la sostituzione può riguardare parti in metallo che già sono in opera e che dopo essere andate fuori esercizio potrebbero essere convenientemente sostituite da parti in tecnopolimero se i tempi ed i costi per la sostituzione fossero accettabili.

Occorre pertanto studiare che margini ci sono per l'impiego dell'asportazione di truciolo per la fabbricazione di parti in tecnopolimero con prestazioni paragonabili agli oggetti stampati.

#### **1.4. L'indentazione strumentata**

I polimeri ad alte prestazioni stanno acquisendo sempre maggiori quote di mercato per diverse applicazioni industriali nella fabbricazione di parti sia strutturali che

funzionali. Molte plastiche ingegneristiche (come PA, PEEK o PPS) stanno sostituendo i metalli nei loro tipici campi di applicazione. In molti casi, micro- e nano-cariche sono appositamente aggiunte alle matrici polimeriche per migliorare specifiche prestazioni in condizioni di esercizio. Per supportare questo crescente sviluppo nell'impiego dei tecnopolimeri, è necessario produrre innovazioni non solo nella formulazione dei materiali e nei processi, ma anche nelle tecniche di progettazione. Quest'ultimo aspetto è molto interessante soprattutto nella parte che riguarda la progettazione di parti strutturali ad altissime prestazioni, dove il rischio di insuccesso può essere molto alto. Infatti, è ben noto che il processo di fabbricazione di un qualunque componente in plastica modifica sensibilmente le proprietà del materiale processato. Per questo, gli stessi fornitori di materie prime sono sempre molto chiari nell'indicare nelle schede di prodotto che le prestazioni riportate non possono essere in nessun modo impiegate per la valutazione di limiti prestazionali o utilizzate da sole come base della progettazione. Anzi, è fortemente raccomandato di testare i componenti prodotti a partire da tali materiali allo scopo di verificarne l'idoneità alla specifica applicazione.

Per progettare correttamente un componente in materiale polimerico, le proprietà del materiale dovrebbero essere estratte direttamente dallo stesso componente stampato e non da provini di laboratorio che, di fatto, hanno subito un processo di fabbricazione diverso. Test locali di indentazione possono essere impiegati a questo scopo dal momento che forniscono le proprietà meccaniche reali nei punti in cui sono stati effettuati.

Esistono molti lavori scientifici che trattano di test locali per metalli, ceramici e plastiche. Nel 2002, Li ha presentato una rassegna di lavori riguardanti l'indentazione a creep e altri test locali per vari materiali e, sebbene discutesse soprattutto l'indentazione di metalli, menziona anche delle plastiche come ABS, HDPE, PMMA e resina epossidica [70]. Anche Van Landingham nello stesso periodo menzionava le plastiche nella sua rassegna dei sistemi di indentazione strumentata, riferendosi soprattutto a test di creep e di stress-relaxation su epossidiche [71]. In ogni caso, la trattazione riguardava solo tecniche di nano-indentazione. Trattando di nano-indentazione, esistono in realtà anche contributi precedenti, seppure limitati alla misura del solo modulo elastico [72]. La conoscenza sulle tecniche di indentazione è davvero molto vasta e sono disponibili molti studi teorici che propongono modelli analitici per l'estrazione delle proprietà meccaniche

(principalmente il modulo elastico) dai test di indentazione. Nel 1998, Larsson e Carlsson proposero uno studio esteso sull'interpretazione dei test di macro-indentazione di polimeri viscoelastici, analizzando sia indentatori sferici (tipo Brinell) che piatti (tipo Boussinesq) e validando le considerazioni teoriche con prove su PMMA e epossidiche [73]. Mentre Larsson e Carlsson proponevano di studiare l'impronta lasciata sul materiale dall'indentatore, in un altro studio, Cheng et al. estendevano l'approccio teorico all'intera curva carico-spostamento sia per la macro- che per la micro-indentazione mediante punzone piatto [74]. In questo caso, la validazione sperimentale fu fatta per campioni bulk di PS e rivestimenti di PU. In un approfondimento successivo, la trattazione fu poi allargata al caso di indentatori sferici con una validazione sperimentale ancora su provini bulk di PS ma rivestimenti di PVOH [75]. In un ultimo e più recente contributo, le relazioni teoriche tra rigidità di contatto, profondità di contatto e proprietà meccaniche sono state estratte nel caso di nano-indentazione per un qualunque indentatore rigido con profilo levigato assialsimmetrico [76].

Gli studi scientifici più recenti, sia sperimentali che teorici, trattano principalmente di nano-indentazione piuttosto che di micro- o macro-test. In molti di questi studi, l'approccio sperimentale è spesso preferito a quello teorico a causa della complessità del problema fisico che è alla base del test di indentazione. La nano-indentazione appare essere uno strumento davvero efficiente per la caratterizzazione di film sottili e nano-compositi. Shen et al. hanno impiegato la nano-indentazione per valutare le proprietà meccaniche di nano-compositi PA66/argilla, identificando sia l'effetto della nano-carica [77] che della velocità di deformazione [78]. In tal caso è stato utilizzato un indentatore piramidale a tre lati (tipo Berkovich) e proprio tale configurazione sembra essere quella maggiormente usata nei più recenti sviluppi sulla nano-indentazione. Infatti tale indentatore è stato impiegato da Lee et al. per caratterizzare nano-compositi con rinforzo di nano-tubi e nano-fibre di carbonio [79]. Per studiare i meccanismi fisici che si attivano nella nano-scala, la nano-indentazione strumentata si può impiegare anche dinamicamente. Infatti, nel 2005 Van Landingham et al. hanno studiato la dipendenza della risposta alla nano-indentazione dalla densità di cross-link di resina epossidica, PMMA e PDMS sia in condizioni quasi statiche [80] che dinamiche [81]. Nello stesso anno, Sun et al. impiegavano la nano-indentazione strumentata su rivestimenti nano-compositi [82], mentre nel passato si era già mostrata la capacità di questa tecnica a valutare l'effetto

dell'invecchiamento fisico e chimico su rivestimenti di PC [83]. Risulta opportuno anche menzionare Beake che ha proposto un approccio fenomenologico per modellare la nano-indentazione a creep di polimeri, testando campioni bulk di PMMA, PET e PE [84]. In tutti questi ultimi studi, come anticipato, l'indentatore Berkovich è l'unico impiegato per la sperimentazione.

L'impiego di tecniche di indentazione su micro- o macro-scala è davvero raro nella letteratura scientifica, anche se dovrebbe essere preferita nel caso di campioni bulk. Addirittura, in alcuni casi, la nano-indentazione è proposta come tecnica di misura per campioni bulk, sommando le problematiche correlate alla complessa procedura sperimentale al rischio di ottenere risultati di scarso interesse. Infatti, effetti superficiali potrebbero inficiare la valutazione di proprietà di bulk e la preparazione dei campioni deve forzatamente tenere conto di questo aspetto. Nel 1997, Kourtesis et al. hanno caratterizzato provini di HDPE mediante un indentatore sferico, cercando una correlazione tra i risultati dell'indentazione e quelli derivanti da prove di compressione uniassiali [85]. Nel 1998, Payne et al. proposero un test di micro-indentazione che si realizzava mediante un DMA a cui si applicava un indentatore con punta in diamante [86]. Dopo aver svolto test su film di PS, si comparavano risultati a quelli di una nano-indentazione, ma comunque tutto lo studio enfatizzava l'uso innovativo dello strumento DMA piuttosto che il comportamento del materiale sotto indentazione. Recentemente, nel 2004, Vriend e Kren hanno usato lo stesso approccio per presentare un metodo di indentazione dinamica per la caratterizzazione di gomme [87]. A parte questi pochi casi menzionati, tra l'altro così distanti nel tempo l'uno dall'altro, la micro-indentazione strumentata è stata generalmente trascurata almeno in termini di acquisizione dell'intera curva di carico-penetrazione.

Un maggiore contributo è presente riguardo a tecniche che misurano le impronte lasciate dall'indentatore sul materiale. La durezza Vickers e quella Knoop sono difficili da misurare per i materiali polimerici e spesso la stessa misura appare avere uno scarso significato fisico se si considera che l'impronta lasciata sulla superficie non solo non è conforme alla forma dell'indentatore, ma spesso non è stabile nel tempo. Questo tipo di misura viene applicata ai materiali polimerici solo in analogia con i metalli, pur compensando l'effetto del tempo. Nel 1998, Amitay-Sadovsky e Wagner usarono una micro-indentazione Knoop per valutare il modulo elastico di alcuni polimeri (PVC, PC, PP,

PMMA e POM) ma i risultati sperimentali non mostravano tra di loro un perfetto accordo [88]. Nello stesso anno, Low et al. usarono invece un micro-indentatore di tipo Vickers su epossidica e acrilico per discutere l'idoneità di questa tecnica nella caratterizzazione di tali materiali [89]. Flores et al. in vari studi hanno affrontato la correlazione tra la microdurezza del polietilene a catena estesa e la microstruttura [90], il comportamento a creep [91], la tensione di snervamento ed il modulo elastico [92]. Nel 2004, Suwanprateeb ha realizzato uno studio simile per valutare l'effetto dell'annealing sul HDPE [93]. Lo stesso autore ha poi anche studiato vari modi per determinare la dipendenza della durezza Vickers dal carico e dal tempo per PMMA e PE [94]. Successivamente, ha anche ottenuto buoni risultati nel correlare durezza e tensione di snervamento per compositi riempiti di carbonato di calcio [95; 96; 97]. In tal caso la durezza veniva calcolata misurando la lunghezza delle diagonali dell'impronta, seppure lo stesso autore discuteva della possibilità di incorrere in imperfezioni dell'impronta che potessero poi causare incertezza nella misura di tali grandezze. In realtà, il problema della ripetibilità della misura e dell'univocità dell'estrazione della grandezza di interesse è anche più esteso di quanto non lasci immaginare Suwanprateeb. Infatti, nelle prime fasi della sperimentazione relativa all'indentazione, si è anche cercato di valutare quali fossero i sistemi e le tecniche di indentazione più efficienti per l'applicazione ai materiali plastici. Sono state fatte delle esperienze sia al microdurometro Vickers che mediante micro-indentazione con punzone piramidale di tre lati ad angolo diedro di  $90^\circ$ . Le prove sono state effettuate su un particolare stampato ad iniezione in HDPE, non preventivamente preparato. Si può osservare come l'impronta della Vickers sia poco riconoscibile (Figura 1.22).

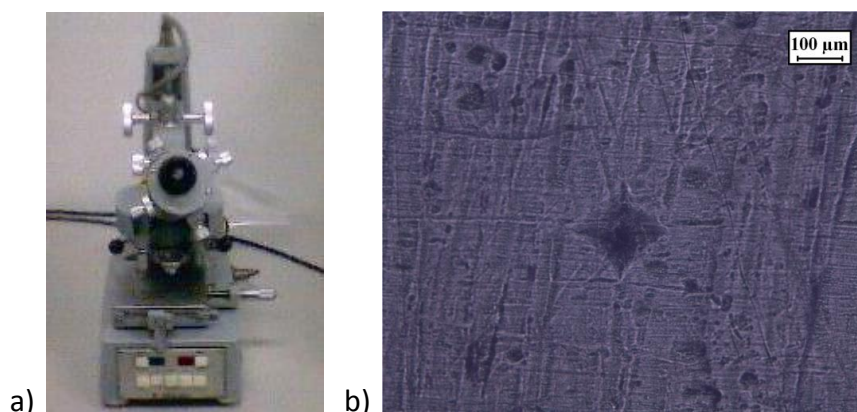
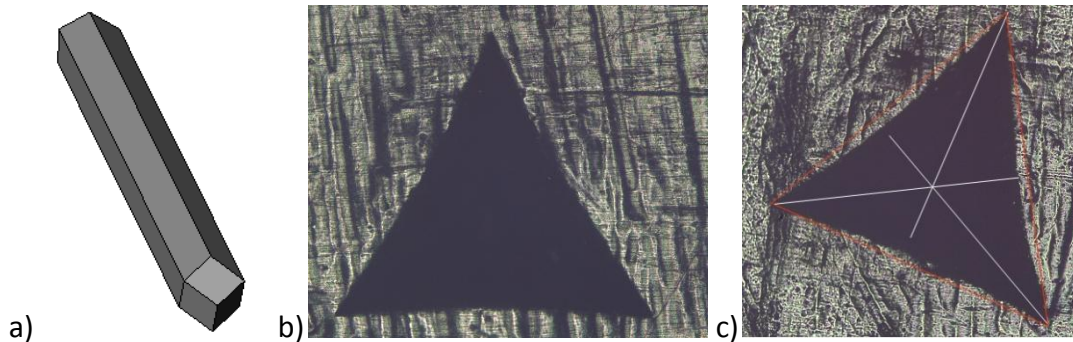


Figura 1.22: Microdurometro (a) ed evanescenza di una impronta sul provino di HDPE (b).

Impiegando l'altra punta, l'impronta, di maggiori dimensioni, è ben visibile ma i contorni appaiono non lineari e soprattutto le distanze tra i vertici dell'impronta e la linea opposta non si conservano (Figura 1.23). Queste occorrenze rendono inapplicabili queste metodologie di misura al caso in esame.



**Figura 1.23: Indentatore piramidale ad angolo diedro retto (a), tipica impronta (b) ed evidenza della non regolarità dell'impronta (c).**

Tornando alla letteratura scientifica, nei contributi menzionati, la micro-indentazione viene sempre considerata in termini di misura di una microdurezza e, seppure limitativo, questo è comunque un approccio di cui si può trovare una cospicua trattazione. La macro-indentazione invece è quasi del tutto inesplorata anche se è potenzialmente di grande interesse per l'estrazione di proprietà massive anche da piccoli provini o prodotti finiti. Nel 1998, Lu e Shinozaki studiarono la profonda penetrazione di HDPE, ma, seppure si parla di un test su macro-scala, questo studio non si scosta dall'approccio prima descritto nel caso della micro-indentazione [98]. Infatti fu usato sia un indentatore piatto di piccolo diametro (36  $\mu\text{m}$ ) che uno di grande diametro (1 mm) ma la scelta del secondo fu fatta esclusivamente per meglio interpretare i fenomeni collegati alla micro-indentazione partendo dall'osservazione nella macro-scala. Di conseguenza i risultati dei test su macro-scala non furono impiegati per estrarre alcuna proprietà meccanica. Per trovare un'altra menzione alla macro-indentazione si deve poi arrivare fino al 2004 quando Benabdallah e Bui discussero di prove realizzate con indentatore sferico, conico e cilindrico su PA, PET e acetale [99]. In questo caso però le dimensioni degli indentatori sembrano essere eccessive (ad esempio oltre i 12 mm per il diametro dell'indentatore sferico) e le curve acquisite di carico-spostamento sembrano essere profondamente inficiate da problemi di contatto. Come conseguenza, si osserva una variabilità eccessiva dei dati anche se

l'approccio sperimentale appare valido. Molto più recentemente, nel 2006, un altro contributo alla macro-indentazione è stato dato da Spinks et al. che hanno trattato dell'indentazione di PS mediante un indentatore sferico di 0.5 mm di raggio [100]. In questo studio si propone un approccio sperimentale per riconoscere l'effetto della transizione vetrosa ed il massimo interesse era rivolto esclusivamente alle proprietà elastiche e non a quelle ultime.

Riassumendo tutti i contributi scientifici finora menzionati, appare chiaro che l'indentazione è una tecnica idonea anche per la caratterizzazione di materiali plastici. Sebbene la macro-scala dovrebbe essere più appropriata per alcune applicazioni come nel caso in cui si volessero valutare proprietà meccaniche di tipo massivo, i macro-test di indentazione sono quasi del tutto trascurati. In particolare, l'indentazione piatta è molto poco studiata dal momento che si preferisce un indentatore piramidale nel caso di nano-indentazione ed uno sferico per la micro- e macro-indentazione. I dati estratti dalle indentazioni sono più generalmente correlati a proprietà di tipo elastico e non ultime, tanto che la tensione di snervamento è molto raramente menzionata. Appare chiaro, dunque, che la letteratura scientifica non è sufficiente a risolvere un preciso problema: l'estrazione di proprietà massive direttamente da parti stampate. Dal momento che le proprietà meccaniche di un componente in plastica cambiano lungo la sua geometria, dei test locali ripetuti in vari punti sarebbero in grado di fornire una distribuzione di tali proprietà in maniera minimamente invasiva.

L'impiego di test di indentazione su macro-scala permette di ridurre l'insorgere di errori dovuti a difetti superficiali ed irregolarità. Nella sperimentazione è stato impiegato un indentatore cilindrico a testa piatta per evitare problematiche inerenti la modifica dell'impronta in funzione della profondità di penetrazione. In ogni caso, la dimensione massima dell'indentatore è limitata a 2 mm per conservare il carattere locale del test. In genere le prove sono state realizzate sempre con la sola fase di carico, omettendo dunque la fase di scarico. Questa limitazione è comunque poco importante essendo interessati principalmente a proprietà ultime piuttosto che a quelle elastiche. La sperimentazione è stata eseguita su due polimeri commerciali (PA66 e HDPE) acquisiti già nella forma di semilavorati (una piastra spessa per il primo ed un foglio calandrato per il secondo) e direttamente testati senza alcuna preparazione del campione. I materiali sono stati estensivamente qualificati per individuare le disomogeneità e la distribuzione delle



proprietà dipendenti dai processi di fabbricazione dei singoli semilavorati. A tale scopo sono stati estratti campioni per prove DSC, DMA e di ritiro termico, oltre che per prove di trazione usate come confronto per i dati di indentazione.

L'interesse principale di questo studio, nella sua prima parte a temperatura costante, è quello di proporre una tecnica sostitutiva di quelle tradizionali per la caratterizzazione dei materiali plastici mediante macro-indentazione. Un primo confronto viene realizzato tra i dati di indentazione e quelli derivanti dai test di trazione. In realtà un confronto corretto andrebbe fatto a parità di velocità di deformazione, ma per l'indentazione non è possibile estrarre un singolo valore per la velocità di deformazione dal momento che un complesso stato tensionale triassiale si sviluppa nel materiale sotto l'indentatore.

Le prove di trazione sono tipicamente test distruttivi che richiedono molto tempo e che possono essere realizzate solo su provini appositamente stampati (e dunque intrinsecamente diversi dai prodotti finiti). A volte, per parti molto grandi, è possibile estrarre direttamente dei provini, con non pochi problemi però per quanto riguarda la ripetibilità e l'efficienza della procedura di test. Al contrario, i test di macro-indentazione sono localizzati e non distruttivi, al limite minimamente invasivi poiché lasciano una piccola impronta sul campione.

Finora si è quasi sempre parlato di test di macro-indentazione quasi statici, svolti a temperatura ambiente e velocità costante. Il problema scientifico si complica sensibilmente se si affronta la possibilità di effettuare macro-indentazioni a creep. L'idea è sempre quella di utilizzare dei test che, come quelli di indentazione, sono estremamente semplici da realizzare e permettono di individuare, direttamente sui prodotti finiti, distribuzioni di proprietà meccaniche. Purtroppo la semplicità sperimentale non coincide con quella dell'interpretazione dei risultati e tale realtà è ancora più complessa se entrano in gioco le variabili tempo e temperatura come è necessario per un test di creep. Lo scopo principale è quello di fornire uno strumento sperimentale completo che sia capace di qualificare un particolare in plastica il più dettagliatamente possibile. Infatti, il comportamento a creep è uno degli aspetti più importanti nella progettazione di strutture in tecnopolimero.

Trattando di indentazione a creep, l'estensione della bibliografia scientifica a riguardo è più ridotta che nel caso dei test quasi statici. Nel già menzionato studio di Larsson e Carlsson [73], si osserva un buon accordo tra i risultati di micro-indentazioni a creep e

quelli derivanti da test standard di rilassamento uniassiali. In ogni caso le prove sono state tutte svolte a temperatura ambiente. Lo stesso Suwanprateeb [94; 95] affrontò il problema della dipendenza dal tempo della microdurezza Vickers, trascurando la dipendenza dalla temperatura e non effettuando correlazioni con prove bulk. In aggiunta, nel 1999, Berthoud et al. studiarono l'indentazione elasto-plastica a creep di PMMA vetroso e PS a 25°C mediante un indentatore sferico di 750 µm di raggio, ed effettuarono dei raffronti con dei test a compressione uniassiali [101]. L'effetto della temperatura viene anche omesso da Cheng nel suo lavoro del 2000 [74], ma viene per la prima volta menzionato da Baltá Calleja et al. che studiarono la micro-durezza del polietilene a catena estesa [91]. Anche se in tale studio viene chiaramente mostrata la dipendenza della microdurezza dalla temperatura, non si propone nessun confronto con altri test meccanici e né si definisce un modello di sovrapposizione dei dati, tipo master curve, che pure sarebbe indicato in problemi di tale tipo. Anche nella citata rassegna di Li [70] si discutono risultati di indentazioni a varie temperature senza per questo proporre delle master curve. Invece nella rassegna di Van Landingham [71] si discutono solo tecniche di nano-indentazione ma si fornisce un ottimo spunto di discussione osservando che negli studi che focalizzano sulla caratterizzazione viscoelastica dei materiali, spesso si fanno assunzioni limitanti o errate e si ipotizza un comportamento viscoelastico lineare a dispetto delle alte deformazioni in prossimità della punta dell'indentatore.

Nei già citati più recenti contributi [75; 76], si trovano delle nuove relazioni tra carico e spostamento in indentazione e si esaminano nuovi metodi per estrarre delle proprietà viscoelastiche, ma non si tratta il caso dell'indentatore piatto. Nel 2004 Fischer-Cripps ha presentato un semplice approccio fenomenologico alla nano-indentazione senza però considerare l'effetto della temperatura [102], similmente a come fatto da Shen [77] il quale aggiunge che il comportamento a creep dei nanocompositi mostra un inatteso trend crescente al crescere del contenuto di rinforzo oltre il 5% in peso. Lo stesso Shen poi svolgerà un lavoro molto simile cambiando la matrice del nanocomposito da PA66 a PA6 [103], mentre Van Landingham et al. approfondirono la caratterizzazione viscoelastica del PMMA e di due elastomeri sempre mediante nano-indentazione [80].

Tra i più recenti contributi, il già menzionato Beake [84] si è dedicato ad un insieme di polimeri amorfi e semicristallini, così come Oyen nel 2007 [104]. Nel 2008 Geng et al. hanno studiato la nano-indentazione a creep di rivestimenti sub-micrometrici [105], e Bell

et al. l'effetto dell'acqua sulla nano-indentazione a creep del Nylon 6 [106]. Resta confermata, anche nella configurazione a creep, la preferenza della nano-indentazione nella letteratura scientifica, ma appare ancor meno spiegabile il fatto di trascurare l'effetto della temperatura.

Alla luce di quanto detto appare chiaro che è importante studiare l'impiego della macro-indentazione anche in prove di creep, senza trascurare però l'effetto della temperatura che è la variabile principale in test di questo tipo. Questa necessità complica non poco la sperimentazione ma consente di introdurre aspetti di modellazione del comportamento a creep altrimenti intoccabili. Per questo, nello studio proposto, è stato anche approntato un sistema che permette di aumentare localmente la temperatura del componente. Se infatti l'indentazione è un test locale, è anche possibile sfruttare sistemi di riscaldamento localizzato. Gli stessi semilavorati prima descritti di HDPE e PA66 sono stati usati nella sperimentazione e, questa volta, sono state realizzate, per confronto, delle prove di creep uniassiali oltre che dei test al DMA a temperatura variabile.

## 2. Materiali e metodi

Nel presente capitolo sono descritti i materiali, i sistemi di lavorazione (per stampaggio ad iniezione e asportazione di truciolo) ed i sistemi di misura che sono stati impiegati nella sperimentazione.

### 2.1. Materiali

#### 2.1.1. Masse da stampaggio

##### Polietilene (PE)

Il polietilene (o polietene) è il più semplice dei polimeri sintetici ed è il più comune fra le materie plastiche. È forse il polimero più utilizzato nella vita quotidiana in quanto molto versatile. Il PE ha una struttura molto semplice, la più semplice di tutti i polimeri commerciali; la molecola di PE è costituita da una lunga catena di atomi di carbonio, con due atomi d'idrogeno attaccati a ciascun atomo di carbonio (Figura 2.1).

Esistono diversi processi per ottenere il PE che variano tra di loro soprattutto in rapporto alla pressione; i tipi di PE ottenuti hanno caratteristiche diverse a seconda dei pesi molecolari e del grado di ramificazione: a media, alta e bassa densità. Inoltre, recentemente è stato sviluppato anche un tipo di PE cosiddetto a bassa densità lineare che ha caratteristiche migliori del tradizionale prodotto a bassa densità. Il peso molecolare, la cristallinità, la struttura e, di conseguenza, le proprietà del PE dipendono essenzialmente dal sistema di polimerizzazione. In prima approssimazione, le caratteristiche del PE si possono comunque così riassumere: basso costo, facilità di lavorazione, tenacità e flessibilità anche a basse temperature, mancanza di odore e tossicità, elevata resistenza chimica ed ottimo isolante elettrico.

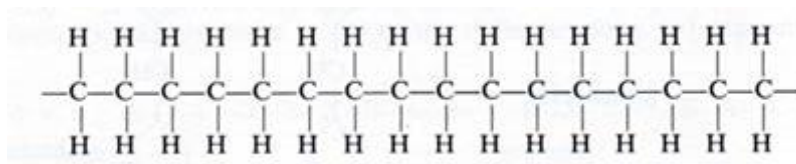


Figura 2.1: Molecola di polietilene.

Analizzando più in dettaglio i vari tipi di polietilene, a seconda del processo di polimerizzazione, si ha[1]:

- LDPE (Low Density PolyEthylene). Viene prodotto trattando l'etilene ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , Figura 2.2) con un metodo ad alta pressione in autoclavi e reattori tubulari ad una pressione da 1000 a 3000 bar e una temperatura da 150 a 300°C con 0.05 fino a 0.1% di ossigeno o di perossidi come catalizzatore. Ne risulta un PE fortemente ramificato con catene di lunghezza diversa. La cristallinità va dal 40 al 50%, la densità da 0.915 a 0.935  $\text{g/cm}^3$ , il peso molecolare medio raggiunge 600'000 g/mol.

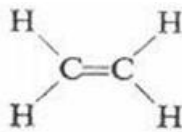


Figura 2.2: Monomero di etilene.

- LLDPE (Linear Low Density PolyEthylene). Viene polimerizzato con catalizzatori ad alta resa a base di complessi metallici seguendo quattro metodi diversi: nel sistema a bassa pressione in fase gassosa, in soluzione o in sospensione, e con un metodo modificato ad alta pressione. I pesi molecolari più elevati di questi prodotti poco ramificati determinano delle proprietà migliori.
- HDPE (High Density PolyEthylene). Viene prodotto secondo il processo a media (Phillips) o a bassa pressione (Ziegler). Nel metodo Phillips la pressione va da 30 a 40 bar, la temperatura da 85 a 180°C e come catalizzatore viene impiegato l'ossido di cromo. Il valore del peso molecolare è di circa 50'000 g/mol. Nel processo Ziegler la pressione va da 1 a 50 bar, la temperatura da 20 a 150°C e come catalizzatori vengono usati alogenuri di titanio, esteri di titanio e alluminio alchili. Si raggiungono pesi molecolari da 200'000 a 400'000 g/mol. Vengono impiegate polimerizzazioni in sospensione, in soluzione, in fase gassosa e in massa. L'HDPE presenta delle ramificazioni ridotte e, di conseguenza, ha una maggiore cristallinità (60-80%) rispetto al LDPE e densità più elevate (0.942-0.965  $\text{g/cm}^3$ ).
- HMWPE (High Molecular Weight PolyEthylene). Viene prodotto con il processo Ziegler, Phillips o in fase gassosa e, insieme ad un'elevata densità presenta anche un elevato peso molecolare.

- UHMWPE (Ultra High Molecular Weight PolyEthylene). Viene polimerizzato con un catalizzatore Ziegler modificato e i pesi molecolari raggiungono valori da  $3 \cdot 10^6$  a  $6 \cdot 10^6$  g/mol.

In Figura 2.3 è riportata la struttura di base del PE con le possibili ramificazioni a catena.

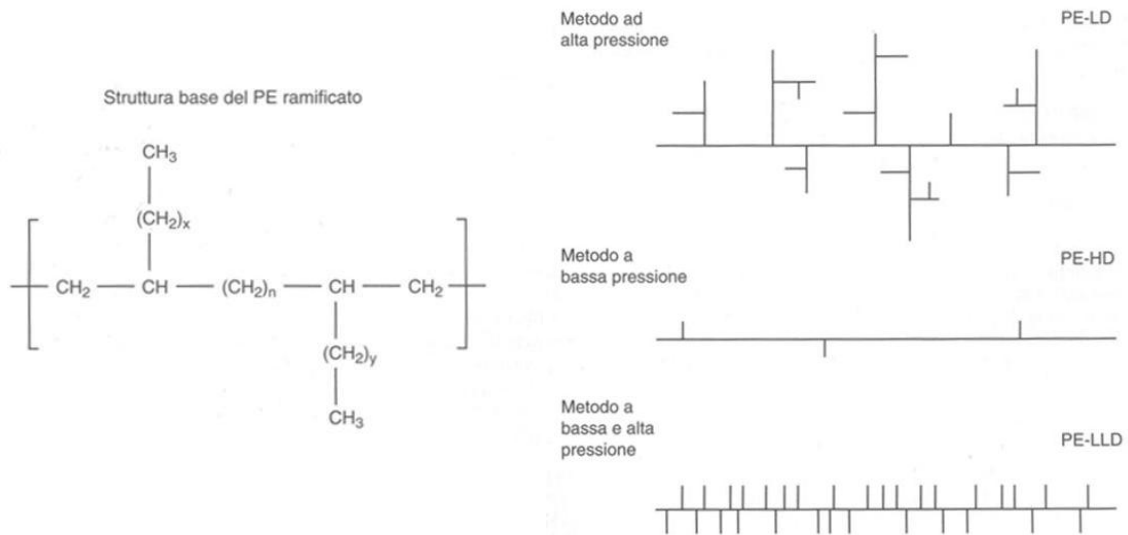


Figura 2.3: Struttura di base del PE con le possibili ramificazioni.

Le caratteristiche del polietilene, come già detto in precedenza, dipendono fortemente dal tipo di polimerizzazione; nonostante ciò, è possibile elencare le caratteristiche principali che accomunano i vari tipi di polietilene ottenuti mediante diverse polimerizzazioni.

Il polietilene, generalmente, è un polimero termoplastico bianco, traslucido, inodore, insapore, fisiologicamente innocuo, a basso costo e con un grande potere isolante; proprio grazie a quest'ultima qualità il polietilene è spesso impiegato per rivestire i cavi elettrici e in forma rigida per tubi atti al trasporto di fluidi non caldi.

A temperatura ambiente, la sua densità è compresa normalmente tra 0.94 e 0.96 g/cm<sup>3</sup>, la sua struttura è parzialmente cristallina. Tra 125 e 135°C, a seconda della densità, il polietilene è totalmente amorfo, e lo si considera fuso, anche se in realtà è divenuto una massa gommosa, la cui fluidità varia con il suo peso molecolare; in questo stato fuso la sua densità scende a circa 0.80 g/cm<sup>3</sup>. Questo polimero resiste bene anche alle basse temperature, divenendo fragile solo al di sotto dei -75°C.

Per quanto concerne la resistenza agli attacchi chimici, il polietilene presenta un'ottima inerzia chimica; infatti, esso non è attaccato da acidi, basi, sali od altri reagenti

chimici. Solo poche sostanze come la decaidronaftalina o alcuni idrocarburi aromatici o alogenati possono sciogliere il polietilene ad alte temperature. Inoltre va sottolineato che esiste il pericolo di formazione di incrinature a causa di tensioni interne per contatto con sostanze superficialmente tensioattive, come reticolati e detersivi. Tutti i tipi di polietilene con una densità superiore a  $0.90 \text{ g/cm}^3$  sono i materiali più resistenti alla formazione di incrinature dovute a tensioni interne.

Inoltre il polietilene ha una bassa capacità di assorbimento di acqua; alcuni liquidi polari quali alcoli, aldeidi, esteri, chetoni e fenoli, pur non essendo solventi del polietilene, vengono da questo assorbiti e ne provocano l'infragilimento con decadimento delle proprietà di durata.

Aggiungendo gli additivi adatti è possibile modificare sostanzialmente, a seconda del campo di impiego, le caratteristiche del polietilene:

- aggiunta di fibre di vetro per aumentare la rigidità;
- antiossidanti e agenti stabilizzanti ai raggi UV per uso esterno;
- agenti ritardanti alla fiamma;
- agenti di espansione;
- agenti antistatici resistenti nel tempo;
- nerofumo ed altri additivi per aumentare la conducibilità elettrica;
- aggiunte di fluoroelastomeri per migliorare la fluidificazione del fuso;
- coloranti per la coloratura.

Purtroppo, il polietilene presenta anche evidenti aspetti negativi; infatti, tale polimero è sensibile all'ossidazione (alcuni prodotti fortemente ossidanti intaccano il polietilene degradando rapidamente proprietà meccaniche e chimiche) catalizzata dall'esposizione ai raggi ultravioletti della luce: se il polietilene è esposto per lunghi periodi all'azione diretta dei raggi solari, si degrada, divenendo fragile e fratturandosi se sottoposto a sforzi anche modesti. Proprio per migliorarne la durata alla luce, al polietilene viene addizionato carbon black (nero fumo) all'1-2%, senza peraltro eliminare il problema, ma solo limitandone l'entità. Inoltre, le caratteristiche meccaniche degradano velocemente con l'aumentare della temperatura, per cui il polietilene non è adatto per impieghi al di sopra dei  $50-60^\circ\text{C}$ .

I campi di applicazione delle diverse tipologie di polietilene sono riassunte nel seguente elenco:

- LDPE: il principale campo di applicazione è costituito dalla produzione di film per l'imballaggio, sacchetti, termoretraibili, shopper, teli agricoli, isolanti dal

vapor acqueo in film multistrato, dove i copolimeri LDPE vengono abbinati come agenti di accoppiamento ad altre materie plastiche come per esempio EVA etc.; inoltre, si possono fare anche tubi, piastre per la termoformatura e il rivestimento di cavi per la telecomunicazioni, rivestimenti di tubi in acciaio. Infine i blend con LDPE permettono di ottenere film con migliori caratteristiche di estendibilità.

- LLDPE: con questo tipo di polimero si possono realizzare film estendibili con buone caratteristiche ottiche, migliore tenacità a freddo, migliore resistenza alla lacerazione ed alla penetrazione, nonché una minore predisposizione alla fessurazione sotto sforzo rispetto ai film in LDPE.
- HDPE: sul mercato sono disponibili dei tipi speciali di HDPE per condotte forzate e raccordi per le condutture d'acqua potabile e dell'acqua di scarico; con l'HDPE si possono realizzare piastre (anche in rinforzo in fibra di vetro) utilizzate per la produzione di apparecchi per l'industria chimica ed automobilistica (rivestimenti del vano motore inferiore), cassette per bottiglie e contenitori per rifiuti, taniche per benzina e serbatoi per veicoli.
- HMWPE: si possono fabbricare tavole da surf fino a 5 m di lunghezza, film da imballaggio con spessore ridotto, membrane impermeabilizzabili in costruzioni sotterranee.
- UHMWPE: con questa tipologia di polimero si possono realizzare blocchi e piastre per filtropresse ottenuti per compressione (questo materiale presenta un elevato grado di resistenza all'abrasione); può essere anche utilizzato come rivestimento esterno di tramogge, scivoli utilizzati nel trasporto di materiali abrasivi, componenti di macchine (come ad esempio viti di alimentazione, componenti per pompe, elementi scorrevoli, rulli, ingranaggi, guide di scorrimento, cilindri di laminazione), protesi chirurgiche per trapianti, fondo degli sci.

Il polietilene impiegato nella sperimentazione è Eraclene® MM 84 di Polimeri Europa (Tabella 2.1). Esso è un polietilene ad alta densità, caratterizzato da una stretta distribuzione dei pesi molecolari; tale peculiarità e l'alta densità fanno dell'Eraclene® MM 84 il polimero ideale per l'applicazione stampaggio ad iniezione. Presenta ottima stabilità termica durante la fase di trasformazione. I manufatti prodotti con tale materiale hanno



un'elevata rigidità e una buona resistenza all'urto. L'Eraclene® MM 84 è stabilizzato con additivi UV ed è adatto per i manufatti destinati all'esposizione all'esterno. Questo materiale è ideale nello stampaggio ad iniezione per la produzione di contenitori leggeri ad alta rigidità; inoltre è utilizzato per la produzione di contenitori per rifiuti e piccoli cassonetti industriali.

Proprietà base del polimero	Metodo ASTM	Valore Tipico
Melt Flow Index 190°C/2,16 kg (g/10')	ASTM D 1238	5.5
Melt Flow Index 190°C/5 kg (g/10')	ASTM D 1238	14
Densità (g/cm <sup>3</sup> )	ASTM D 1505	0.956
Distribuzione dei Pesì Molecolari	Metodo Pe	stretta
<b>Proprietà termiche</b>		
Temperatura di Infragilimento (°C)	ASTM D 746	< -60
Temperatura di Fusione (°C)	Metodo Pe	135
Temperatura di Rammollimento Vicat a 1 kg (°C)	ASTM D 1525	127
<b>Prove a trazione</b>		
Carico di Snervamento (MPa)	ASTM D 638	28
Carico di Rottura (MPa)	ASTM D 638	20
Allungamento a Rottura (%)	ASTM D 638	550
Modulo a Flessione (MPa)	ASTM D 790	1350
<b>Prova d'urto</b>		
Izod con Intaglio a 23°C (J/m)	ASTM D 256	110
Durezza Shore D	ASTM D 2240	66

Tabella 2.1: Caratteristiche dell'Eraclene® MM84 di Polimeri Europa.

### ***Polioossimetilene (POM)***

Il polioossimetilene non rinforzato è tra i termoplastici più rigidi e resistenti e presenta un'ottima stabilità dimensionale. L'unità base è rappresentata in Figura 2.4. Infragilisce a temperature inferiori a -40°C; in applicazioni per tempi brevi può resistere fino a circa 150°C, per tempi lunghi fino a circa 110°C. Il POM è caratterizzato da elevata durezza superficiale e basso coefficiente di attrito; queste caratteristiche gli conferiscono un ottimo comportamento di scorrimento e di resistenza all'usura. Tali proprietà rendono il POM particolarmente adatto per sostituire parti metalliche di precisione, ad esempio rotismi, boccole, viti. Al fine di esaltare le proprietà tribologiche del POM vengono impiegati additivi funzionalizzanti, quali MoS<sub>2</sub>, PTFE e grafite, che migliorano il comportamento di scorrimento e usura. [1]

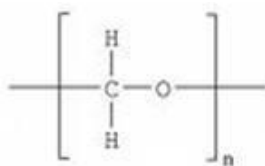


Figura 2.4: Poliossimetilene, POM.

Uno dei componenti analizzati nella presente tesi è realizzato in Hostaform C9021M (Tabella 2.2), il quale è POM caricato con disolfuro di molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ). Quest'ultimo è un lubrificante solido a struttura lamellare: in presenza di sollecitazioni a strisciamento, le lamelle si spostano l'una contro l'altra minimizzando la forza d'attrito. Il disolfuro di molibdeno risulta stabile in aria fino alla temperatura di  $400^\circ\text{C}$ . L'adesione alle superfici metalliche è molto elevata, e ciò costituisce un problema nello stampaggio ad iniezione in quanto sullo stampo possono rimanere residui organici e di  $\text{MoS}_2$ .

<b>Physical properties</b>	<b>Value</b>	<b>Unit</b>	<b>Test Standard</b>
Density	<b>1420</b>	kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183
Melt volume rate (MVR)	<b>8.5</b>	cm <sup>3</sup> /10min	ISO 1133
MVR test temperature	<b>190</b>	°C	ISO 1133
MVR test load	<b>2.16</b>	kg	ISO 1133
Mold shrinkage - parallel	<b>2</b>	%	ISO 294-4
Mold shrinkage - normal	<b>1.8</b>	%	ISO 294-4
Water absorption (23°C-sat)	<b>0.75</b>	%	ISO 62
Humidity absorption (23°C/50%RH)	<b>0.2</b>	%	ISO 62
<b>Mechanical properties</b>	<b>Value</b>	<b>Unit</b>	<b>Test Standard</b>
Tensile modulus (1mm/min)	<b>2800</b>	MPa	ISO 527-2/1A
Tensile stress at yield (50mm/min)	<b>65</b>	MPa	ISO 527-2/1A
Tensile strain at yield (50mm/min)	<b>9</b>	%	ISO 527-2/1A
Nominal strain at break (50mm/min)	<b>20</b>	%	ISO 527-2/1A
Tensile creep modulus (1h)	<b>2400</b>	MPa	ISO 899-1
Tensile creep modulus (1000h)	<b>1200</b>	MPa	ISO 899-1
Flexural modulus (23°C)	<b>2700</b>	MPa	ISO 178
Charpy impact strength @ 23°C	<b>120</b>	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eU
Charpy impact strength @ -30°C	<b>120</b>	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eU
Charpy notched impact strength @ 23°C	<b>6</b>	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eA
Charpy notched impact strength @ -30°C	<b>6</b>	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eA
<b>Thermal properties</b>	<b>Value</b>	<b>Unit</b>	<b>Test Standard</b>
Melting temperature (10°C/min)	<b>166</b>	°C	ISO 11357-1,-2,-3
DTUL @ 1.8 MPa	<b>100</b>	°C	ISO 75-1/-2
Vicat softening temperature B50 (50°C/h 50N)	<b>150</b>	°C	ISO 306
Coeff. of linear therm. expansion (parallel)	<b>1.1</b>	E-4/°C	ISO 11359-2
Flammability @ 1.6mm nom. thickn.	<b>HB</b>	class	UL94
thickness tested (1.6)	<b>1.57</b>	mm	UL94
UL recognition (1.6)	<b>UL</b>	-	UL94
Flammability at thickness h	<b>HB</b>	class	UL94
thickness tested (h)	<b>3.18</b>	mm	UL94
UL recognition (h)	<b>UL</b>	-	UL94

Tabella 2.2: Proprietà del Ticona Hostaform C 9021 M [107].

### **Polifenilensolfuro (PPS)**

Il polifenilensolfuro è un polimero semicristallino nel quale gli elementi monomeri aromatici sono combinati tra di loro da atomi di zolfo (Figura 2.5). Presenta elevate temperature di fusione (fino a 445°C) e di deformazione al calore, ed è caratterizzato da elevata resistenza chimica e rigidità. Tali proprietà rendono il PPS idoneo per l'impiego in materiali compositi ad alta resa. Il PPS viene prodotto come termoindurente e come termoplastico; quest'ultimo (il più importante) è leggermente ramificato e pertanto altamente cristallino. La cristallinità dipende molto dalla storia tempo-temperatura durante la lavorazione. La temperatura per impieghi prolungati va da 200 a 240°C, quella massima di utilizzo è di circa 300°C.

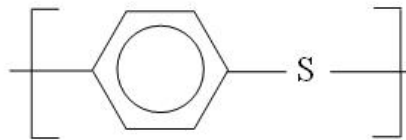


Figura 2.5: Polifenilensolfuro, PPS.

I campi di applicazione vanno dal microstampaggio ad iniezione di precisione, all'incapsulamento di chip e altri componenti elettronici, attacchi di lampade o fanali, alloggiamenti di pompe e altre parti, manufatti espansi e film.

Il metodo di lavorazione principale è lo stampaggio ad iniezione, con temperatura di massa da 315 a 370°C e temperatura dello stampo da 25 a 200°C (per temperature di stampo superiori a 120°C la superficie dei pezzi stampati appare liscia e lucente mentre a 40°C si ottiene la maggiore tenacità). Il PPS presenta una viscosità del fuso molto bassa, pertanto, anche se caricato, rientra tra le masse da stampaggio con buono scorrimento plastico, e con esso è possibile realizzare pareti di ridotto spessore.

Nello stampaggio ad iniezione si impiegano compound con fibre, cariche minerali o combinazioni di entrambe. I rinforzi sono prevalentemente fibre di vetro, ma anche di carbonio e aramidiche; come cariche si impiegano carbonato di calcio, solfato di calcio, caolino, mica, talco o quarzo. Sono possibili cariche fino al 70% della massa. Il PPS è un materiale termoplastico fragile, pertanto in formulazione non caricata trova scarso impiego come massa per lo stampaggio ad iniezione.

Il PPS può essere lavorato anche per stampaggio a compressione o sinterizzazione, previa reticolazione ossidativa della polvere per ottenere la tenacità necessaria. Le fibre di rinforzo sono in questo caso presenti in forma continua.

Per quanto riguarda la finitura superficiale, per le masse da stampaggio altamente caricate sono utili gli stampi in metallo duro. È possibile effettuare saldature a ultrasuoni o di testa a lama caldo. Il PPS non può essere incollato con colle solubili a causa dell'elevata resistenza agli agenti chimici, mentre garantiscono una buona tenuta le colle a due componenti a base di resine epossidiche o poliuretatiche. Il PPS è resistente alle soluzioni alcaline e agli acidi non ossidanti, ad eccezione dell'acido cloridrico, mentre viene attaccato da agenti ossidanti quali l'acido nitrico. Rispetto agli altri materiali termoplastici semicristallini presenta una maggiore permeabilità ai gas. [1]

Uno dei componenti analizzati nella presente tesi è realizzato in Ryton 220NA della Chevron Philips (Tabella 2.3). Tale materiale presenta una temperatura di transizione vetrosa di circa 85°C ed un picco di fusione intorno ai 285°C. Al di sopra della transizione vetrosa il materiale cristallizza molto facilmente. In alcuni casi (come per il Ryton 200NA) il PPS è di tipo curato, vale a dire che è stata generata una minima reticolazione in presenza di ossigeno. Tale reticolazione aumenta la stabilità dimensionale e termica oltre alla resistenza chimica. Per quanto riguarda il colore, il Ryton è colorabile mediante pigmenti anche se non efficientemente nella famiglia del Ryton 4.

Il colore naturale del Ryton rinforzato 40% con fibre di vetro è marrone scuro ed è pigmentabile solo di nero. In genere in assenza di rinforzo o con cariche minerali è di aspetto brunito. In ogni caso, come indicato dal sito della Chevron, anche la storia termica decide del colore finale dello stampato. In presenza di maggiori contributi termici, il colore tende a scurirsi maggiormente ma in ogni caso il diverso colore non è indicativo di un decadimento delle caratteristiche meccaniche. In presenza di stampo freddo, determinando una maggiore quantità di materiale amorfo, il colore diviene più chiaro. Il Ryton non è solubile in nessun solvente conosciuto al di sotto dei 200°C, mentre la sua evacuazione è possibile oltre gli 815°C.

Nominal Engineering Properties <sup>(5)</sup>	R-4-220NA	Method
Tensile Strength, MPa	190	ISO 527
Elongation, %	1.6	ISO 527
Flexural Strength, MPa	270	ISO 178
Flexural Modulus, GPa	14	ISO 178
Notched Izod Impact, kJ/m <sup>2</sup>	9.0	ISO 180A
Unnotched Izod Impact, kJ/m <sup>2</sup>	40	ISO 180U
Compressive Strength, MPa	275	ISO 604
Heat Deflection Temperature 1.8 MPa, °C	>260	ISO 75
UL Temperature Index, °C	200 / 220	UL 746B
Coefficient of Linear Thermal Exp., X 10 <sup>-6</sup> m/m/°C		ISO 11359-2
Axial Direction, -50°C to 50°C	15	
Axial Direction, 100°C to 200°C	15	
Transverse Direction, -50°C to 50°C	40	
Transverse Direction, 100°C to 200°C	90	
Flammability Rating	V-0	UL 94
Thermal Conductivity, W/m·K	0.31	
Dielectric Strength, kV/mm	22	ASTM D149
Dielectric Constant, 25°C		ASTM D150
1kHz	3.8	
1MHz	3.8	
Dissipation Factor, 25°C		ASTM D150
1 kHz	0.002	
1 MHz	0.003	
Volume Resistivity, ohm-cm	1 x 10 <sup>16</sup>	ASTM D257
Arc Resistance, sec	125	ASTM D495
Comparative Tracking Index, V	150	UL 746A
Insulation Resistance, ohm (90°C, 95% RH, 48 hr)	1 x 10 <sup>12</sup>	
Mold Shrinkage <sup>(6)</sup> m/m, Flow/Transverse	0.003 / 0.005	
Density, g/cc	1.68	ISO 1183A
Water Absorption, %	0.02	ASTM D570
Color	Natural	
Hydrolytic Stability <sup>(7)</sup>		
Tensile Strength Retained, %	>80	
Weight Gain, %	<1.0	

Tabella 2.3: Proprietà del Chevron Phillips Ryton® 220NA [108].

### **Polietereterchetone (PEEK)**

La Figura 2.6 illustra il polimero PEEK, la cui unità base ripetuta è composta da ossi-1,4 fenilene-ossi-1,4-fenilenene-carbonil-1,4-fenilene. Questo polimero lineare aromatico semicristallino è riconosciuto come il materiale termoplastico dalle prestazioni più elevate attualmente disponibile sul mercato.

In particolare, il materiale impiegato in uno studio descritto nella presente tesi è il VICTREX® PEEK™ 450FC30, che presenta il 30% di rinforzo costituito da fibre di carbonio, grafite e PTFE. Viene impiegato in applicazioni tribologiche grazie alla sua eccellente resistenza all'usura, al basso coefficiente d'attrito e al basso valore del coefficiente di dilatazione termica. Risulta inoltre resistente ad ambienti chimici aggressivi. Le proprietà di tale materiale sono descritte in Tabella 2.4. È fornito in granuli per trasformazione mediante stampaggio ad iniezione o estrusione.

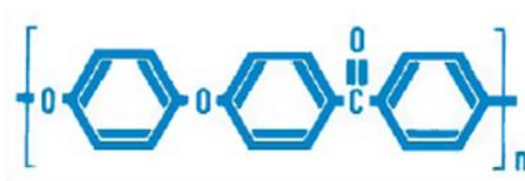


Figura 2.6: Polietereeterchetone, PEEK.

	CONDITIONS	TEST METHOD	UNITS	TYPICAL VALUE
<b>Mechanical Data</b>				
Tensile Strength	Break, 23 °C	ISO 527	MPa	140
	Break, 125 °C			95
	Break, 175 °C			55
	Break, 225 °C			45
	Break, 275 °C			35
Tensile Elongation	Break, 23 °C	ISO 527	%	2.2
Tensile Modulus	23 °C	ISO 527	GPa	12.5
Flexural Strength	23 °C	ISO 178	MPa	230
Flexural Modulus	23 °C	ISO 178	GPa	11.5
Compressive Strength	23 °C	ISO 604	MPa	170
	120 °C			110
Charpy Impact Strength	Notched, 23 °C	ISO 179/1eA	kJ m <sup>-2</sup>	5.0
	Unnotched, 23 °C	ISO 179/1U		35
Izod Impact Strength	Notched, 23 °C	ISO 180/A	kJ m <sup>-2</sup>	6.0
	Unnotched, 23 °C	ISO 180/U		35
<b>Thermal Data</b>				
Melting Point		ISO 3146	°C	343
Glass Transition (Tg)		ISO 3146	°C	143
Specific Heat Capacity	23 °C	DSC	kJ kg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>	1.8
Coefficient of Thermal Expansion	Along flow below Tg	ISO 11359	ppm °C <sup>-1</sup>	15
	Average below Tg			45
	Along flow above Tg			20
	Average above Tg			115
Heat Deflection Temperature	1.8 MPa	ISO 75-f	°C	315
Thermal Conductivity	23 °C	ISO/CD 22007-4	W m <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>	0.87
Continuous Use Temperature	Mechanical w/o impact	UL 746B	°C	240
	Mechanical w/impact			180
<b>Flow</b>				
Melt Viscosity	400 °C	ISO 11443	Pa.s	550
<b>Miscellaneous</b>				
Density	Crystalline	ISO 1183	g cm <sup>-3</sup>	1.45
Shore D hardness	23 °C	ISO 868		85
Water Absorption (3.2mm thick Tensile bar) (by immersion)	24 h, 23 °C	ISO 62-1	%	0.04
	Equilibrium, 23 °C			0.3
<b>Fire Smoke Toxicity</b>				
Flammability Rating		UL94	n/a	V-0 @ 0.75 mm
Glow Wire Test	2mm thickness	IEC 60695-2-12	°C	960
Limiting Oxygen Index		ISO 4289	%O <sub>2</sub>	43
<b>Recommended Processing Conditions</b>				
Drying Temperature / Time		150 °C / 3h or 120 °C / 5h		
Temperature settings		360 / 365 / 375 / 380 °C (Nozzle)		
Hopper Temperature		Not greater than 100 °C		
Mould Temperature		170 °C - 200 °C (max 250 °C)		
Mould Shrinkage		Along Flow, 3 mm, 170 °C mould, 0.3%		
		Across flow, 3 mm, 170 °C mould, 0.5%		
Runner		Die / nozzle >3mm, manifold >3.5mm		
Gate		>2mm or 0.5 x part thickness		

Tabella 2.4: Proprietà del Victrex® PEEK™ 450FC30 [109].

## Polipropilene (PP)

Il polipropilene (Figura 2.7) viene prodotto per polimerizzazione del propilene ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). È un materiale termoplastico semicristallino come il PE, però è più resistente e rigido e fonde ad una temperatura più elevata pur essendo di densità inferiore ( $0.905-0.915 \text{ g/cm}^3$ ). Con la polimerizzazione, i gruppi  $\text{CH}_3$  del PP possono essere suddivisi in modo diverso e di conseguenza variano le caratteristiche del materiale. Nel PP isotattico, i gruppi  $\text{CH}_3$  sono disposti sullo stesso lato della catena, oppure a spirale rivolti verso l'esterno. Nel PP sindiotattico i gruppi sono disposti in modo alternato, mentre nel PP atattico sono distribuiti in modo casuale. Il PP atattico ha la stessa consistenza del caucciù vulcanizzato, mentre il PP isotattico è il più importante dal punto di vista quantitativo. [1]

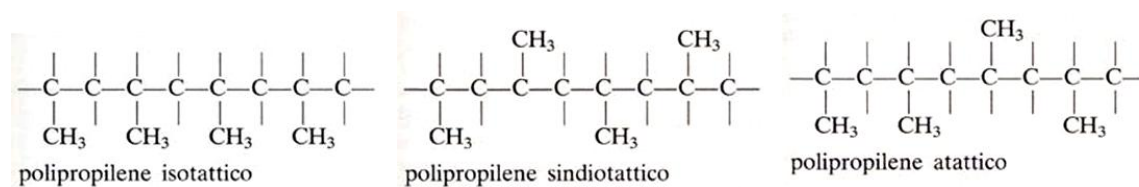


Figura 2.7: Polipropilene, PP.

Nella sperimentazione è stato impiegato il materiale Nepol™ GB303HP prodotto dalla Borealis (Tabella 2.5), che consiste in polipropilene caricato con il 30 wt% di fibre di vetro discrete lunghe. Presenta elevate proprietà meccaniche (tra cui rigidità e resistenza all'impatto), che non cambiano in condizioni di umidità o a contatto con l'acqua. Tale materiale è impiegato soprattutto nel settore dell'automotive.

Property	Typical Value	Test Method
<small>Data should not be used for specification work</small>		
Density	1120 kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	2 g/10min	ISO 1133
Flexural Modulus (2 mm/min)	6.500 MPa	ISO 178
Flexural Strength	170 MPa	ISO 178
Tensile Modulus (1 mm/min)	7.400 MPa	ISO 527-2
Tensile Strain at Break (50 mm/min)	2,4 %	ISO 527-2
Tensile Strength	125 MPa	ISO 527-2
Heat Deflection Temperature (1,8 MPa)	160 °C	ISO 75-2
Heat Deflection Temperature (0,45 MPa)	165 °C	ISO 75-2
Vicat softening temperature (10 N)	165 °C	ISO 306
Vicat softening temperature (50 N)	145 °C	ISO 306
Charpy Impact Strength, notched (23 °C)	23 kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eA
Charpy Impact Strength, notched (-20 °C)	26 kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eA
Charpy Impact Strength, notched (-30 °C)	36 kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eA
Charpy Impact Strength, unnotched (23 °C)	50 kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eU
Charpy Impact Strength, unnotched (-20 °C)	42 kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eU
Izod Impact Strength, notched (23 °C)	30 kJ/m <sup>2</sup>	ISO 180/1A
Izod Impact Strength, notched (-20 °C)	36 kJ/m <sup>2</sup>	ISO 180/1A
Hardness, Ball Indentation H 132/30	127 MPa	ISO 2039

Values determined on standard injection moulded specimens conditioned at 23°C and 50% relative humidity after at least 96 hours storage time.

Tabella 2.5: Proprietà del Borealis Nepol GB303HP [110].

### **2.1.2. Semilavorati**

#### ***Polietilene ad alta densità (HDPE)***

I semilavorati in polietilene ad alta densità utilizzati nella sperimentazione sono 2 piastre di diverso spessore, ottenute per estrusione e calandratura.

- Piastra di HDPE, spessore 3 mm;
- Piastra di HDPE, spessore 1.5 mm.

#### ***Poliammide 66 (PA66)***

Nella sperimentazione sono stati impiegati 3 tipi di semilavorati in poliammide, ottenuti per estrusione:

- Piastra di PA 66, spessore di 13 mm (nome commerciale Tecamid 66<sup>®</sup>, prodotto da Ensinger);
- Barra di PA 66 caricata con il 30 wt% di fibre di vetro, diametro 70 mm (nome commerciale Tecamid 66 GF30<sup>®</sup>, prodotto da Ensinger);
- Barra di PA 66, diametro 55 mm (nome commerciale Tecamid 66<sup>®</sup>, prodotto da Ensinger).

In Figura 2.8 sono riportati esempi di semilavorati in poliammide, in forma di barre, piastre e tubi, mentre in Tabella 2.6, Tabella 2.7 e Tabella 2.8. sono riportate le proprietà del Tecamid 66<sup>®</sup> e del Tecamid 66 GF30<sup>®</sup>.



Figura 2.8: Semilavorati in PA66 nella forma di barre, piastre e tubi.



Proprietà Meccaniche	Unità	Metodo prova DIN ASTM	Tecamid 66®	Tecamid 66® Umido*	Tecamid 66 GF 30®	Tecamid 66 GF30® Umido*
Densità	g/cm <sup>3</sup>	53479	1.14		1.35	
Tensione di snervamento	MPa	53455	90	70		
Tensione di rottura	MPa	53455			200	140
Allungamento a rottura	%	53455	40	150	3.5	5
Modulo di elasticità alla trazione	MPa	53457	3300	2000	9700	7500
Modulo di elasticità alla flessione	MPa	53457	2830			
Durezza alla penetrazione della sfera (30 s)	MPa	53456	170	100	270	200
Resistenza all'urto (Charpy)	kJ/m <sup>2</sup>	53453	non rotto		13	17
Resistenza alla rottura per creep dopo 1000 h con carico statico	MPa		55			
Resistenza all'allungamento per creep con 1% di allungamento dopo 1000 h	MPa		8		40	
Coefficiente di attrito con contro superficie acciaio indurito e rettificato $p=0.05$ N/mm <sup>2</sup> , $v=0.6$ m/s			0.35-0.42		0.45-0.5	
Usura (condizioni come sopra)	μm/km		0.9			

\* In clima normale 23°C/50% RH (DIN 50014) fino a saturazione

Tabella 2.6: Proprietà meccaniche di Tecamid® e 66 Tecamid® 66 GF30 [111; 112].

Proprietà Termiche	Unità	Metodo prova DIN ASTM	Tecamid 66®	Tecamid 66® Umido*	Tecamid 66 GF 30®	Tecamid 66 GF30® Umido*
Temperatura di fusione	°C	53736	255		255	
Temperatura di transizione vetrosa	°C	53736	50	5	50	5
Temperatura di stabilità dimensionale - Metodo A - Metodo B	°C	ISO 75 ISO 75	100 >200		250 250	
Massima temperatura di utilizzo - breve periodo - continuo	°C		170 100		200 110	
Conducibilità termica	W/(mK)		0.23		0.27	
Calore specifico	J/(gK)		1.7		1.5	
Coefficiente di espansione lineare	10 <sup>-5</sup> /K		7		2-3	

\* In clima normale 23°C/50% RH (DIN 50014) fino a saturazione

Tabella 2.7: Proprietà termiche di Tecamid® e 66 Tecamid® 66 GF30 [111; 112].

Dati vari	Unità	Metodo prova DIN ASTM	Tecamid 66®	Tecamid 66 GF30®
Assorbimento umidità equilibrio in atmosfera standard (23°C/50% RH)	%	53714	2.8	1.5
Assorbimento d'acqua fino a saturazione a 23°C	%	53495	8.5	5.5
Resistenza ad acqua calda e liscivie			resistenza limitata	resistenza limitata
Combustibilità		UL94	V2	HB
Resistenza agli agenti atmosferici			non resistente	resistente

Tabella 2.8: Dati vari su Tecamid® 66 e Tecamid® 66 GF30 [111; 112].

## 2.2. Sistemi di lavorazione

### 1.1.1 Sistema di stampaggio ad iniezione

La macchina impiegata per lo stampaggio ad iniezione è una pressa totalmente elettrica Fanuc Roboshot S-2000i 50B (Figura 2.9); questa macchina è caratterizzata da un azionamento totalmente elettrico, da una forza di chiusura di 50 t e dalla capacità di lavorare materiali carichi, dunque abrasivi per il sistema di stampaggio, grazie alla vite antiusura.

Le principali caratteristiche del gruppo di chiusura sono:

- chiusura: ginocchiera a 5 punti;
- dimensioni piastre porta stampo: 500×460 mm<sup>2</sup>;
- corsa di apertura stampo: 250 mm;
- luce tra le colonne: 360×320 mm<sup>2</sup>.

Le principali caratteristiche del gruppo di iniezione sono:

- diametro della vite: 26 mm;
- massimo volume iniettabile 50 cm<sup>3</sup>;
- massima pressione di iniezione 210 MPa.

Una pressa elettrica (di cui è riportato uno schema in Figura 2.10) presenta molteplici vantaggi rispetto ad una pressa idraulica o ibrida; i principali sono:

- risparmio d'energia;
- migliore controllo delle operazioni di stampaggio;
- velocità di stampaggio;

- governabilità dei parametri di processo;
- accuratezza dimensionale;
- flessibile capacità d'iniezione;
- silenziosità;
- pulizia.



Figura 2.9: Pressa totalmente elettrica Fanuc Roboshot S-2000i 50B.

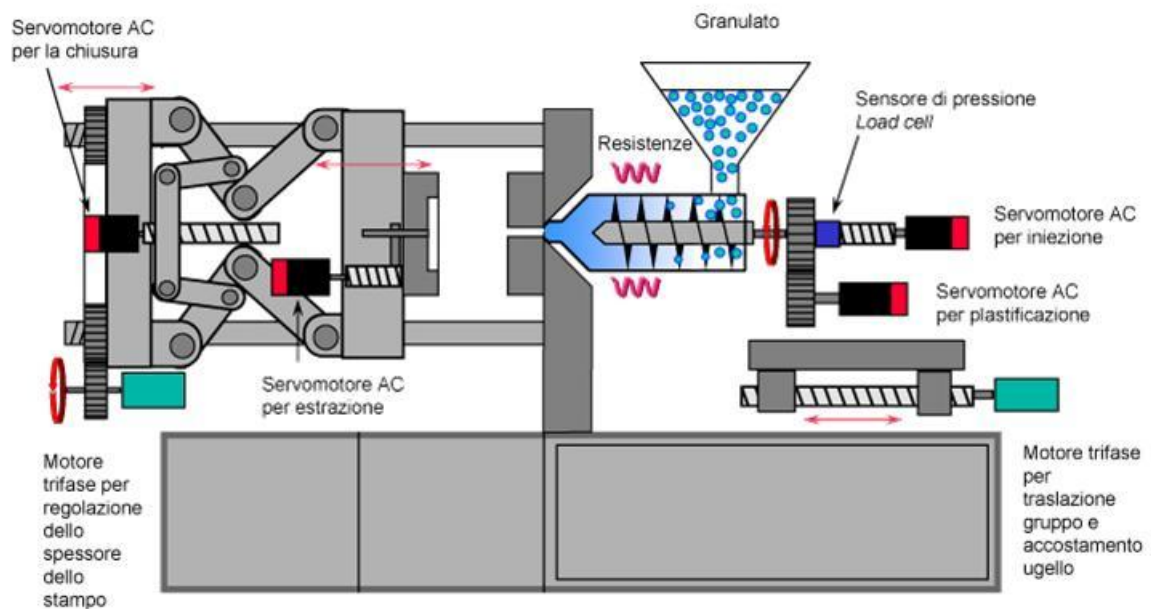


Figura 2.10: Schema di una pressa totalmente elettrica.

Per la misura del consumo energetico, la pressa è stata equipaggiata con un analizzatore CIRCUTOR CVM BD RED (Figura 2.11), che consente di acquisire in tempo reale la potenza (nonché altri parametri elettrici) con frequenza di acquisizione 1 Hz, al fine di valutare l'impatto energetico dei processi di stampaggio ad iniezione.

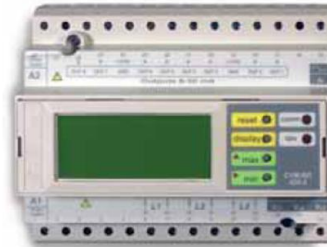


Figura 2.11: Analizzatore di potenza CIRCUTOR CVM BD RED.

### **2.2.1. Asportazione di truciolo**

Le prove sperimentali di foratura e fresatura sono state effettuate tramite una fresatrice universale di tipo knee and column (Figura 2.12). Tale fresatrice è dotata di un mandrino ad alta velocità di rotazione (regolabile fino a 20000 giri/min) e di una tavola avente capacità di traslazione verticale e lungo due direzioni ortogonali sul piano orizzontale.



Figura 2.12: Fresatrice universale.

La corretta impostazione della velocità di rotazione viene verificata tramite un rilevatore di giri ottico Mechal-Opto (Figura 2.13).

I moti di alimentazione e appostamento sono posseduti dal pezzo che viene fissato tramite una morsa posizionata sulla tavola mobile; la velocità di avanzamento è regolabile tramite una serie di comandi a leva.



Figura 2.13: Rilevatore ottico di velocità angolare Mechal-Opto.

Al di sotto della morsa vi è una cella di carico, modello Kistler 9273 (Figura 2.14), fissata al piano della fresatrice. In particolare essa risulta dotata di quattro canali per il monitoraggio delle sollecitazioni che si destano durante l'operazione di asportazione di truciolo: le forze  $F(x)$  e  $F(y)$  relative al piano orizzontale ( $0xy$ ), la forza  $F(z)$  diretta come l'asse del mandrino e il momento  $M(z)$  intorno al medesimo asse.



Figura 2.14: Morsa e cella di carico Kistler 9273.

Il segnale viene inviato dalla cella di carico ad un sistema di acquisizione dati attraverso due amplificatori tipo PCB 443B102 (uno per ogni sollecitazione analizzata) adatti alla conversione del segnale (Figura 2.15), una scheda di acquisizione del tipo National Instruments SC-2345 N (Figura 2.16) e un computer portatile necessario alla elaborazione dei dati fornito del software LabVIEW 7.0. I dati vengono recepiti con frequenza di acquisizione impostabile e salvati in documenti di testo dai quali possono in seguito essere trasferiti ai fogli di calcolo per l'elaborazione.



Figura 2.15: Amplificatori del segnale PCB 443B102.



Figura 2.16: Scheda di acquisizione National Instruments SC-2345 N.

## 2.3. Sistemi di misura

### 2.3.1. Calorimetro a scansione differenziale (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale è una tecnica di analisi termica che registra le variazioni di entalpia del materiale in esame in funzione della temperatura o in funzione del tempo a temperatura fissata. In altre parole, è una tecnica analitica che misura il

flusso termico fornito ad un campione, o proveniente dallo stesso, mentre esso viene sottoposto ad un determinato programma di temperatura in atmosfera controllata.

In particolare il DSC misura la differenza di calore assorbito o ceduto dal campione rispetto a quella del materiale inerte di riferimento sottoposto allo stesso trattamento termico, quindi prevede informazioni sui bilanci energetici e sulle transizioni di fase.

Ci sono due tipi di DSC impiegati per caratterizzare materiali plastici:

- DSC a compensazione di potenza (Figura 2.17a); misura il flusso termico proveniente dal campione o fornito ad esso. È costituito da riscaldatori e sensori individuali, ed è impiegato per analisi calorimetriche che debbano essere accurate e precise. Inoltre, ha la capacità di riscaldare e raffreddare il campione molto rapidamente (fino a 500°C/min).
- DSC a flusso termico (Figura 2.17b); misura le variazioni di temperatura tra il campione ed un riferimento, quindi utilizza un algoritmo per calcolare il flusso termico. Tale DSC impiega un unico elemento riscaldante, che riscalda contemporaneamente il campione e il riferimento; la differenza di temperatura tra il campione e il riferimento è misurata mediante termocoppie. Sebbene il DSC a flusso termico presenti la possibilità di effettuare scansioni con una velocità fino a 30°C/min, questa dovrebbe essere mantenuta intorno ai 10°C/min per ridurre lo sfasamento termico.

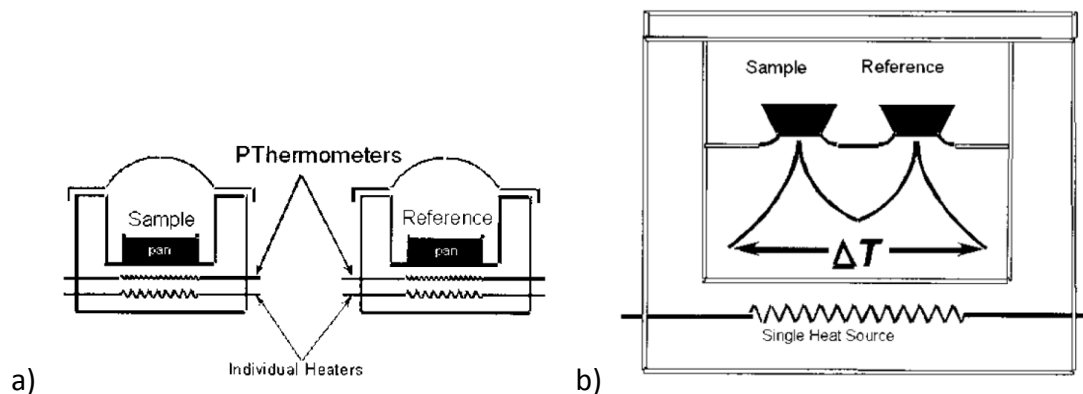


Figura 2.17: DSC a compensazione di potenza (a) e a flusso termico (b).

Il DSC a flusso termico è il attualmente più diffuso, pertanto nel seguito ci si riferirà a tale tipo di calorimetro.

Il principio di funzionamento si basa sulla richiesta di uguaglianza tra le temperature del riferimento e del campione: per lo scopo, unità di riscaldamento e sensori di temperatura distinti analizzano i campioni stessi. La differenza di temperatura rivelata dai sensori fornisce un segnale di correzione per le potenze delle unità di riscaldamento incaricate di realizzare la coincidenza tra le temperature. La differenza tra le energie fornite dai riscaldatori è quindi misurata e registrata come funzione lineare del tempo e della temperatura.

L'andamento dello spettro DSC in funzione della temperatura può essere compreso con l'ausilio delle seguenti considerazioni (Figura 2.18).

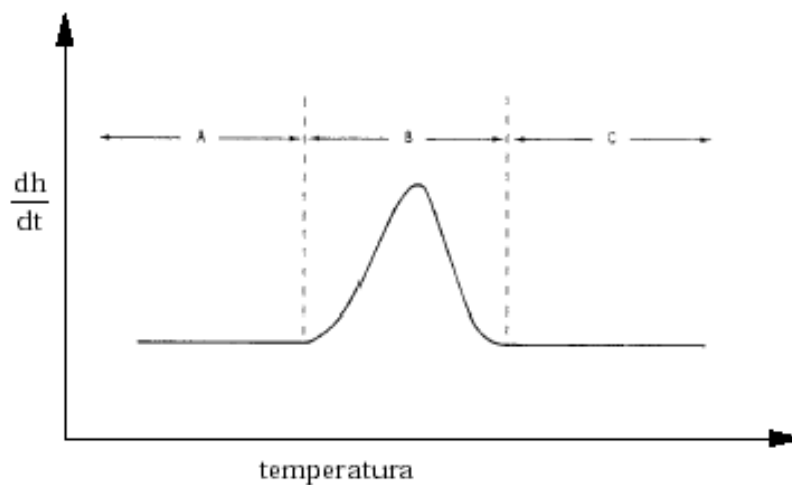


Figura 2.18: Tipico termogramma DSC di un materiale che effettua una transizione con calore latente.

Prima di una qualsiasi transizione, la differenza di energia tra campione e riferimento al variare della temperatura è costante; non appena il campione subisce una transizione, il riscaldatore del campione deve fornire ulteriore energia nel caso endotermico o minore energia nel caso esotermico per mantenere coincidenti la temperatura del campione e del riferimento.

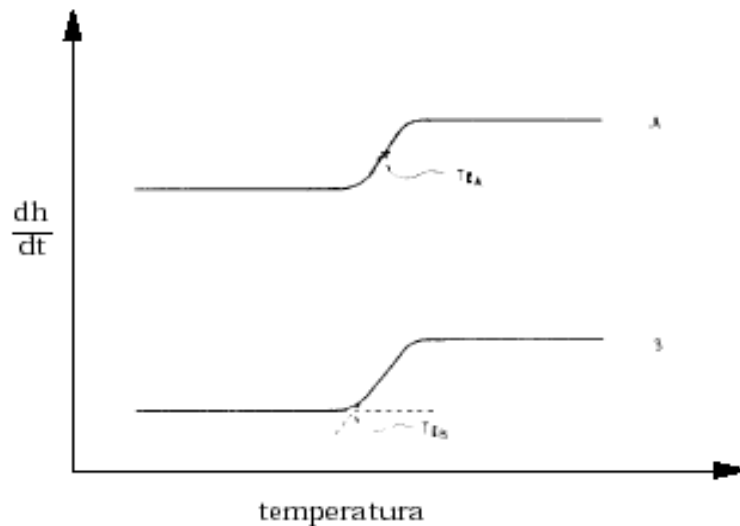
Questa variazione nella differenza di energia si mostra con una curva dal "picco" caratteristico. Alla fine della transizione la variazione di energia fornita al campione per mantenere temperature equivalenti è di nuovo costante.

Questa tecnica calorimetrica è quindi in grado di misurare la velocità differenziale di flusso di calore, coincidente a pressione costante con la variazione di entalpia, ed il segnale registrato fornisce l'andamento del calore specifico al variare della temperatura.



Inoltre il valore dell'area del picco caratteristico può essere correlato al calore latente della transizione, individuando in quella del DSC una tecnica quantitativa.

Per quanto concerne le transizioni vetrose, caratterizzate da una  $T_g$  e tipiche di sistemi amorfi, la curva DSC ideale è mostrata in Figura 2.19. Alla temperatura  $T_g$  non è associata una variazione di entalpia con la temperatura ma un repentino cambiamento del valore del calore specifico.



**Figura 2.19:** Tracciato DSC per transizioni vetrose. Due modi in cui è possibile definire la transizione vetrosa: A)  $T_g$  presa come il punto di flesso della curva, B)  $T_g$  è scelta come la temperatura di innesco estrapolata.

L'analisi termica a scansione differenziale risulta quindi uno strumento molto utile nell'analisi dei polimeri. La determinazione delle temperature di fusione e di transizione vetrosa, del calore specifico e lo studio della cinetica di cristallizzazione di materiali a matrice polimerica, sono le più comuni applicazioni di questa tecnica.

Tuttavia le curve DSC non duplicano esattamente la funzione calore specifico ma sono influenzate da fattori connessi sia col tipo di apparato (fattori strumentali quali velocità di riscaldamento, capacità termiche di portacampioni e termocoppia ecc.) sia con la natura fisica e chimica del campione utilizzato (per esempio dimensione del campione, storia termica del campione ecc.); grande attenzione deve quindi essere riposta nella standardizzazione del metodo e nella determinazione dei fattori che possono alterare la curva. Per fare in modo che i risultati dei test al DSC siano accurati e riproducibili bisogna porre particolare attenzione nei confronti delle seguenti variabili operative:

- Pulizia dello strumento;

- Tipo e portata di fluidi refrigeranti;
- Parametri di calibrazione;
- Selezione del crogiolo;
- Valutazione della dimensione del campione;
- Preparazione del campione;
- Posizionamento del campione nel crogiolo;
- Scelta dell'atmosfera nella quale deve essere introdotto il campione;
- Selezione del range di temperatura di interesse;
- Velocità di scansione.

Per avere un'idea dell'effetto che può avere, ad esempio, la velocità di scansione su di un termogramma, si consideri che una scansione lenta fornisce una curva con un picco di fusione stretto, e può pertanto essere usata per distinguere componenti che hanno temperature di fusione prossime tra loro; al contrario, una scansione veloce fornirà in fusione un picco ampio, pertanto risulta utile per studiare eventi poco nitidi che necessitano di un "ingrandimento" per essere distinti (come l'individuazione della temperatura di transizione vetrosa). Anche la dimensione del campione è un parametro molto critico: un campione di dimensioni ridotte ha, sul termogramma, un effetto comparabile con quello di una ridotta velocità di scansione e, viceversa, un campione di dimensioni maggiori avrà l'effetto di una elevata velocità di scansione.

Il DSC utilizzato nelle prove descritte nella presente tesi è il DSC 200 PC della Netzsch (Figura 2.20).

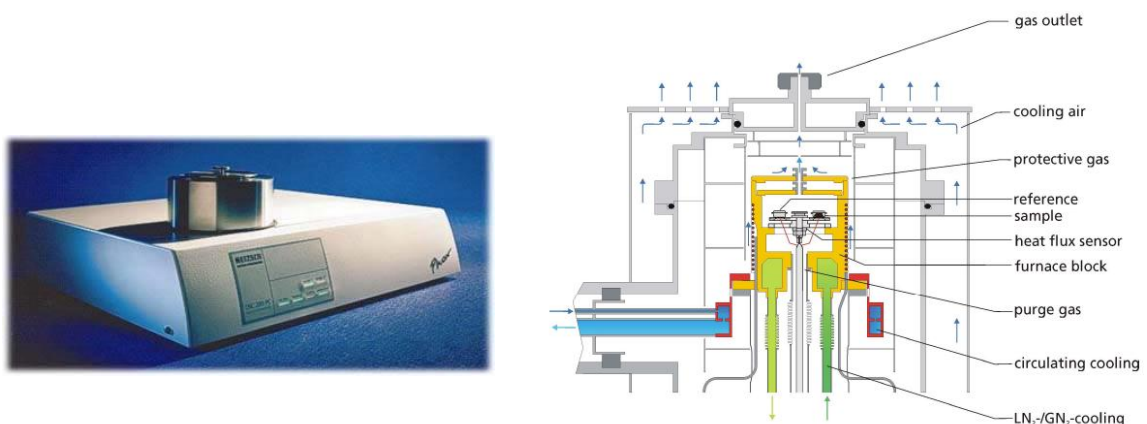


Figura 2.20: Netzsch DSC 200 PC.

È caratterizzato da un range di temperatura che va dai  $-150^{\circ}\text{C}$  ai  $500^{\circ}\text{C}$ , con la possibilità di effettuare sul campione prove di tipo sia dinamico che isoterma, opportunamente monitorate da un software di immissione, lettura e controllo dati. Nella camera e nella precamera è flussato azoto come gas inerte, inoltre è presente un circuito di raffreddamento in cui viene utilizzato azoto liquido come refrigerante.

### 2.3.2. Analizzatore dinamo-meccanico (DMA)

L'analisi meccanica dinamica consiste nel valutare come varia con la temperatura il comportamento di un materiale sottoposto ad un carico periodico. Con questa tecnica di analisi è possibile studiare il comportamento viscoelastico tipico dei materiali polimerici. Un carico applicato in maniera sinusoidale causa un modo di deformarsi anch'esso sinusoidale che però nei materiali viscoelastici non è in fase con esso. Diversamente, i materiali elastici si comportano in modo tale da avere una deformazione perfettamente in fase con il carico applicato mentre per i materiali viscosi tale deformazione è in opposizione di fase. Con riferimento alla Figura 2.21, mediante l'analisi al DMA è possibile ricavare il modulo conservativo (che costituisce il contributo in fase con la deformazione elastica), il modulo dissipativo (contributo in fase con la componente viscosa) e il fattore di perdita, dato dal rapporto tra il modulo dissipativo e quello conservativo.

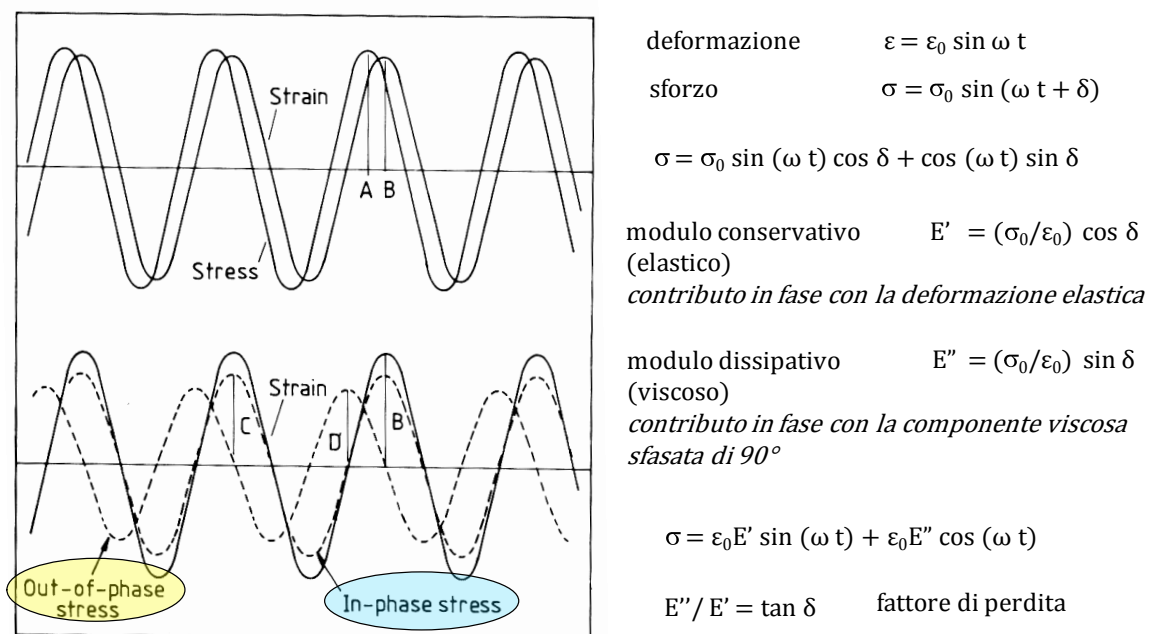


Figura 2.21: Deformazione di un corpo viscoelastico soggetto a carico periodico e dati ricavabili dall'analisi DMA.

In Figura 2.22 sono riportate alcune immagini del DMA impiegato nella sperimentazione (con la configurazione di flessione a 3 punti).

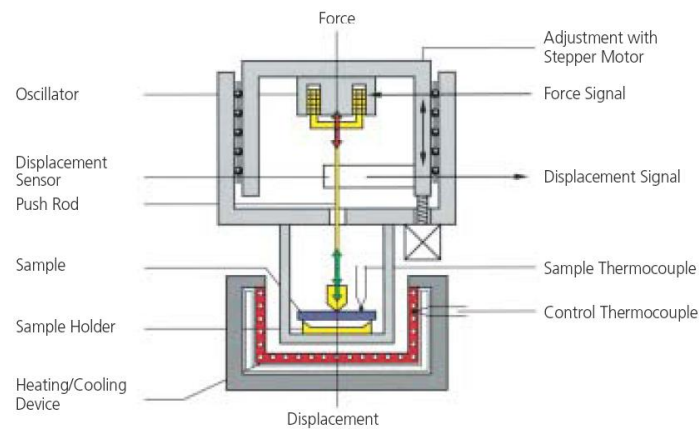


Figura 2.22: Netzsch DMA 242 C e configurazione di flessione a tre punti.

### 2.3.3. Macchina universale per prove meccaniche

Nella sperimentazione sono state impiegate due macchine universali per prove meccaniche di tipo elettromeccanico: MTS Alliance RT/50 e MTS Insight 5.

L'unità di carico della macchina MTS Alliance RT/50 (mostrata in Figura 2.23) presenta le seguenti caratteristiche:

- sistema di prova meccanico universale da tavolo con capacità nominale di 50 kN.
- guida della traversa mediante due colonne e una vite con cuscinetti a ricircolo di sfere, su ciascun lato.
- misura assoluta della posizione della traversa mediante encoder ad alta risoluzione.

Altre caratteristiche sono riportate in Tabella 2.9.

Corsa max della traversa, con cella di carico	1016 mm
Campo di velocità	0.001 ÷ 1016 mm/min
Risoluzione della misura dello spostamento	0.06 micron
Accuratezza della misura della velocità	±0.1 % della velocità selezionata
Forza massima alla velocità massima	50 kN
Canali di acquisizione dati	carico, posizione e tempo
Rigidezza del telaio di carico	175 kN/mm
Spazio utile fra le colonne	425 mm
Dimensioni (H x L x P)	1750 x 810 x 710 mm
Peso	353 Kg
Accuratezza globale di misura del carico	±0.5 % del valore letto

Tabella 2.9: Caratteristiche della macchina per prove meccaniche MTS Alliance RT/50.

Mediante tale macchina sono state effettuate le prove di trazione utilizzando afferraggi meccanici autostringenti a cuneo, le prove di flessione con il sistema di flessione a tre punti e le prove di indentazione strumentata.



Figura 2.23: Macchina universale per prove meccaniche MTS Alliance RT/50.

L'unità di carico della macchina MTS Insight 5 presenta le seguenti caratteristiche:

- sistema di prova meccanico universale da tavolo con capacità nominale di 5 kN.

- guida della traversa mediante due colonne e una vite con cuscinetti a ricircolo di sfere, su ciascun lato.
- misura assoluta della posizione della traversa mediante encoder ottico ad alta risoluzione.

Altre caratteristiche sono riportate nella Tabella 2.10.

Corsa max della traversa, con cella di carico	1100 mm
Campo di velocità	0.001 ÷ 1000 mm/min
Risoluzione della misura dello spostamento	0.001 mm
Accuratezza della misura della velocità	±0.05 % della max velocità
Forza massima alla velocità massima	5 kN
Canali di acquisizione dati	carico, posizione e tempo
Rigidezza del telaio di carico	100 kN/mm
Spazio utile fra le colonne	405 mm
Dimensioni (H x L x P)	1600 x 650 x 450 mm
Peso	115 Kg
Accuratezza globale di misura del carico	±0.5 % del valore letto

**Tabella 2.10: Caratteristiche della macchina per prove meccaniche MTS Insight 5.**

Con tale macchinario sono state effettuate le prove di indentazione strumentata a creep.

### **2.3.4. Indentazione strumentata**

La tecnica dell'indentazione strumentata consiste nel far penetrare un punzone (o indentatore) di geometria nota (tipicamente cilindrico con diametro di 1 o 2 mm) all'interno del componente in esame, ad una velocità costante. Effettuando tale test con una macchina per prove meccaniche, è possibile registrare la forza con la quale il materiale si oppone alla penetrazione dell'indentatore. Si ottiene pertanto una curva carico-penetrazione, dalla quale è possibile estrarre dei parametri di interesse per la valutazione delle proprietà del materiale. Questo test si differenzia dalle classiche prove di durezza in quanto non si basa sull'osservazione dell'impronta lasciata dall'indentatore, ma sull'analisi della curva carico-penetrazione.

L'indentazione strumentata presenta notevoli vantaggi, in quanto è una tecnica minimamente invasiva (le impronte lasciate dall'indentatore sono solitamente molto piccole). A questo vantaggio ne è collegato un altro, ancora più consistente: poiché questo è un test locale, si possono valutare le proprietà di componenti reali, in quanto è

possibile effettuare le prove di indentazione direttamente sugli stessi. Nella pratica comune, le proprietà dei materiali vengono valutate mediante test di vario tipo effettuati su provini appositamente realizzati; in questo modo, però, si perdono informazioni relative al processo di fabbricazione e alle modificazioni che lo stesso impartisce alle proprietà di un componente reale.

Questo è ancor più vero se si considerano componenti polimerici, per i quali il processo di fabbricazione ha un'influenza assolutamente non trascurabile sulle proprietà finali del componente.

I test di indentazione strumentata descritti nella presente tesi sono stati realizzati mediante la macchina universale per prove meccaniche opportunamente equipaggiata con un portaindentatore, al cui interno viene alloggiato un indentatore cilindrico piatto in carburo di tungsteno del diametro di 1 o 2 mm (Figura 2.24).

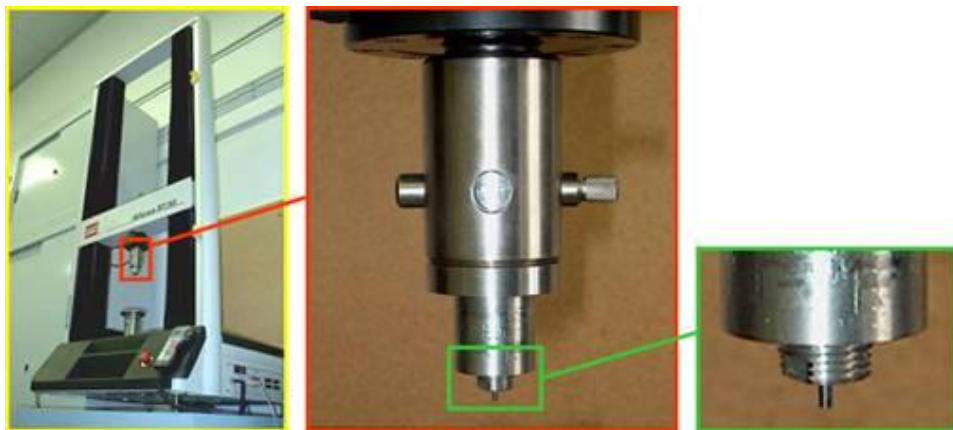


Figura 2.24: Set up per il test di indentazione strumentata.

In Figura 2.25 sono riportate delle tipiche curve derivanti dal test di indentazione strumentata effettuato su poliammide e polietilene ad alta densità.

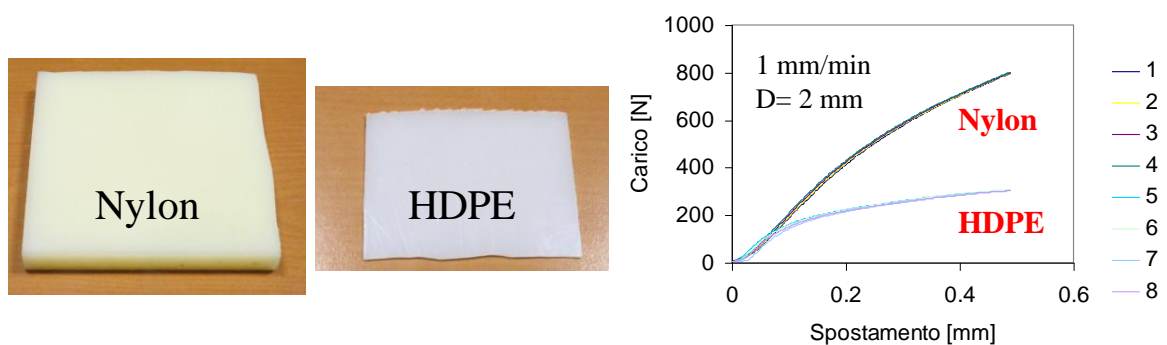


Figura 2.25: Tipiche curve di indentazione strumentata su poliammide e polietilene ad alta densità.

### 2.3.5. Indentazione a creep

Per effettuare le prove di indentazione in temperatura sono stati sviluppati e acquisiti i seguenti componenti, che completano il sistema MTS Insight 5:

- Portaindentatore. È stato realizzato di pezzo un portaindentatore in acciaio inox per alloggiare un indentatore piatto in carburo di tungsteno con due possibili misure: diametro da 1 mm e diametro da 2 mm.



Figura 2.26: Assieme di indentazione.

- Asta distanziatrice. Per effettuare le prove ad alte temperature senza che ne risultasse influenzata la misura della cella di carico, è stata realizzata un'asta distanziatrice in acciaio AISI 304 da interporre tra il portaindentatore e la cella di carico.

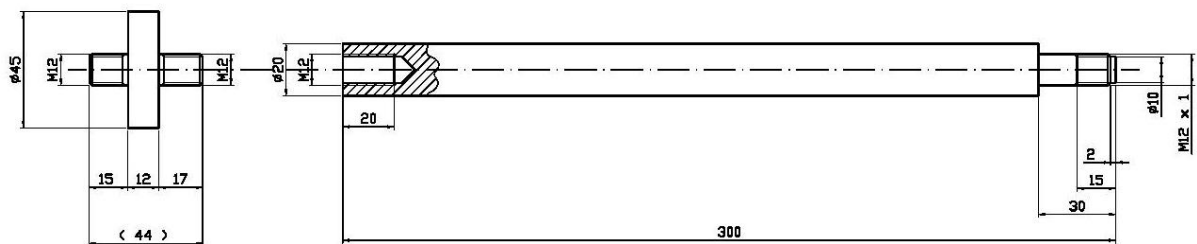


Figura 2.27: Asta distanziatrice e disco filettato di collegamento.



- Sorgente di calore. La sorgente termica impiegata per scaldare il provino è una lampada IR con potenza di 175 W (PAR38 IR 175 C Philips).
- Regolatore elettronico. Per effettuare il controllo della temperatura sul provino testato è stato utilizzato un regolatore elettronico digitale a microprocessore TLK38. La regolazione effettuata è di tipo on-off: la centralina legge la temperatura del pezzo tramite una termocoppia applicata in prossimità della zona indentata e, in funzione della temperatura di set precedentemente impostata, apre e chiude il circuito di alimentazione della lampada IR.



Figura 2.28: Regolatore elettronico.

### **2.3.6. Analizzatore di superfici**

Le misure di rugosità sono state svolte con un analizzatore di superfici prodotto dalla Taylor Hobson, modello Talysurf CLI 2000. Esso consente una doppia possibilità di scansione, può infatti effettuare misurazioni sia secondo una tecnica di contatto attraverso un tastatore, che secondo una tecnica senza contatto basata sul principio dell'aberrazione cromatica; in quest'ultimo caso si rileva la lunghezza d'onda di un fascio di luce bianca focalizzato sulla superficie e da essa riflesso.



Figura 2.29: Analizzatore di superfici Taylor Hobson Talysurf CLI.

### **2.3.7. Microscopio ottico**

Nella sperimentazione è stato impiegato il microscopio Leica DM IRM, che consente ingrandimenti fino a 1000x ed è dotato di una videocamera digitale che, insieme ad un programma di acquisizione ed elaborazione di immagini, permette di fotografare il campione in esame.



**Figura 2.30: Microscopio ottico Leica DM IRM.**

### 3. Lo stampaggio ad iniezione

#### 3.1. Casi industriali

Le problematiche industriali relative a pezzi stampati sono state affrontate secondo uno schema generale (Figura 3.1), che naturalmente è stato modificato in relazione alle esigenze di ogni singolo studio; talvolta sono stati introdotti dei test appositamente concepiti (definiti “tecnologici”) che hanno permesso di investigare approfonditamente una problematica di particolare interesse.

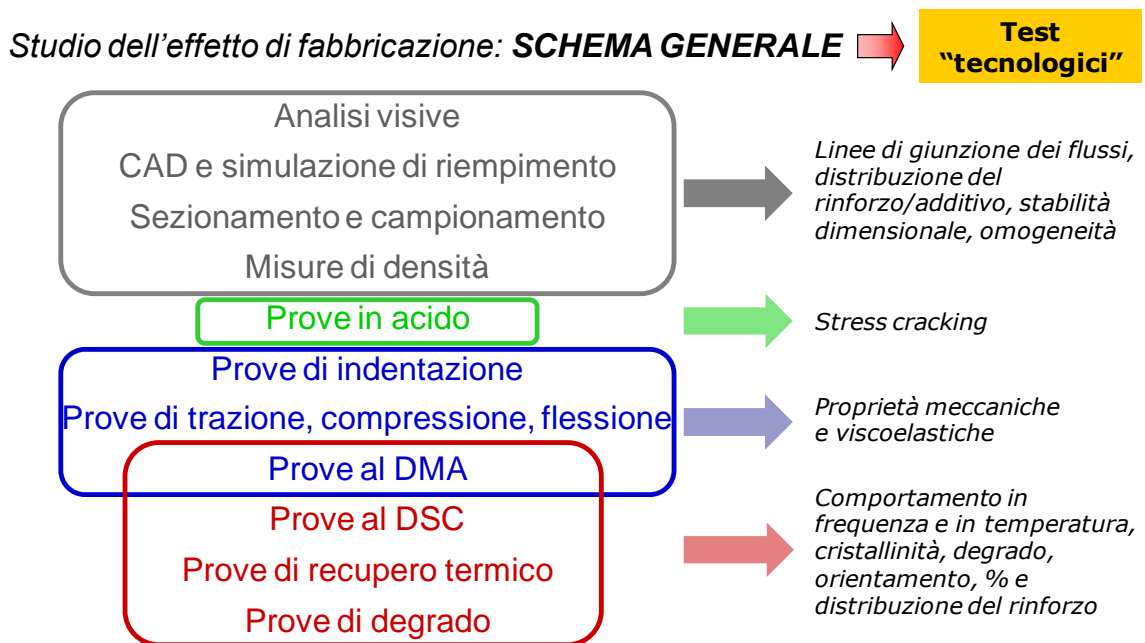


Figura 3.1: Schema generale delle tecniche di indagine impiegate per analizzare l'effetto del processo di fabbricazione.

Si comincia con l'analisi “ad occhio nudo” ed al microscopio del pezzo stampato, al fine di individuare le linee di giunzione dei flussi ed eventuali difetti. Quindi si realizza il CAD del componente, necessario per la simulazione di riempimento; quest'ultima fornisce informazioni, per lo più qualitative, sul profilo di iniezione e sul ritardo di solidificazione, e inoltre aiuta nell'individuazione delle linee di giunzione dei flussi e nella stima dell'orientazione delle fibre nel caso di materiali carichi. Successivamente vengono effettuati dei sezionamenti del componente, in modo da poter osservare le zone interne e

al fine di ottenere dei campioni per i test successivi. A concludere la fase preliminare di preparazione ai test, vi sono le misure di densità in vari punti, che consentono di avere informazioni sulle differenze di pressione, durante lo stampaggio, nelle varie zone del pezzo e sull'eventuale presenza di porosità (indesiderate o generate appositamente mediante l'impiego di agenti schiumanti che migliorano la compattazione in fase di stampaggio).

I test che vengono effettuati sono innanzitutto di tipo meccanico, in particolare prove di indentazioni su varie superfici, interne ed esterne, e prove di trazione e DMA se lo stampato consente l'estrazione di provini di dimensioni utili. Da queste prove si estraggono le proprietà meccaniche locali del pezzo stampato.

Successivamente vengono effettuate le prove termiche, tra le quali vanno inserite nuovamente le prove al DMA, che possono essere effettuate in temperatura e quindi forniscono indicazioni sul comportamento in frequenza e in temperatura del materiale.

A queste si aggiungono prove al DSC, prove di recupero termico e prove di degrado. Queste prove consentono di studiare localmente la cristallinità, il degrado, l'orientazione del materiale ed eventualmente la percentuale e la distribuzione di fibre nel caso di materiali caricati. Infine si possono effettuare prove in acido, che, mediante il fenomeno dello stress cracking, mettono in luce eventuali linee di debolezza dello stampato, come ad esempio linee di giunzione dei flussi non ben saldate tra loro.

L'insieme dei risultati forniti dai test effettuati deve essere non solo analizzato in senso assoluto, ma anche e soprattutto in senso comparativo, ovvero deve dare una misura delle differenze che vi sono tra le proprietà del materiale nelle varie zone del pezzo stampato, al fine di valutare l'effetto che il processo di fabbricazione ha avuto sulle proprietà del componente stampato.

La sperimentazione su casi industriali ha riguardato componenti stampati ad iniezione sviluppati in collaborazione con aziende del settore. In particolare è stata analizzata una boccia in polioossimetilene (POM) tribologico, un giunto in polifenilensolfuro (PPS), delle bocce in polietereeterchetone (PEEK) ed infine su piastre e provini in polipropilene (PP) caricato con fibre di vetro discrete lunghe.

### **3.1.1. Studio delle condizioni di stampaggio di una boccola in POM tribologico<sup>1</sup>**

#### **Obiettivo dello studio**

Obiettivo di questo studio è la valutazione delle condizioni di stampaggio di una boccola in POM caricato con disolfuro di molibdeno. In particolare, si vuole analizzare se l'interazione tra polimero e stampo possa generare difetti nei particolari stampati.

#### **Prima analisi visiva**

Il componente studiato, costituito in Ticona Hostaform C9021M, presenta una zona interna in tolleranza, perfettamente cilindrica (25 mm di diametro), destinata all'accoppiamento e una zona esterna lievemente troncoconica, ovvero con uno sforno che facilita l'estrazione dallo stampo.



Figura 3.2: Componente stampato, vista superiore (a) e inferiore (b).

#### **Metodi sperimentali**

##### *Prove termiche*

Le prove termiche effettuate sul componente sono:

- Prove dinamiche al DSC, con velocità di riscaldamento di 10°C/min, su campioni estratti in corrispondenza di zone esterne (ovvero con molta

---

<sup>1</sup> Rif. [9].

superficie a contatto con lo stampo), zone totalmente interne al componente e zone con linee di giunzione del flusso.

- Prove di degrado termico in un forno a muffola in aria, con permanenza a 500°C per 15 min.
- Prove di accoppiamento tra acciaio e plastica; tali prove si effettuano preriscaldando un tondino di acciaio AISI 306 (con 0.7÷1.2% di Mo), con diametro di 25 mm e spessore di 10 mm, su una piastra a 200°C e ponendo su di esso il campione di plastica da analizzare (Hostaform C9021M e, per confronto, anche POM). Su quest'ultimo si posiziona un tondino di acciaio uguale al primo e infine, su tutto il sistema, si pone un peso calibrato. Dopo tempi di permanenza definiti si toglie il sistema dalla piastra, si attende che si porti a temperatura ambiente, quindi si distacca la plastica dall'acciaio e si effettuano le osservazioni micrografiche sull'acciaio.

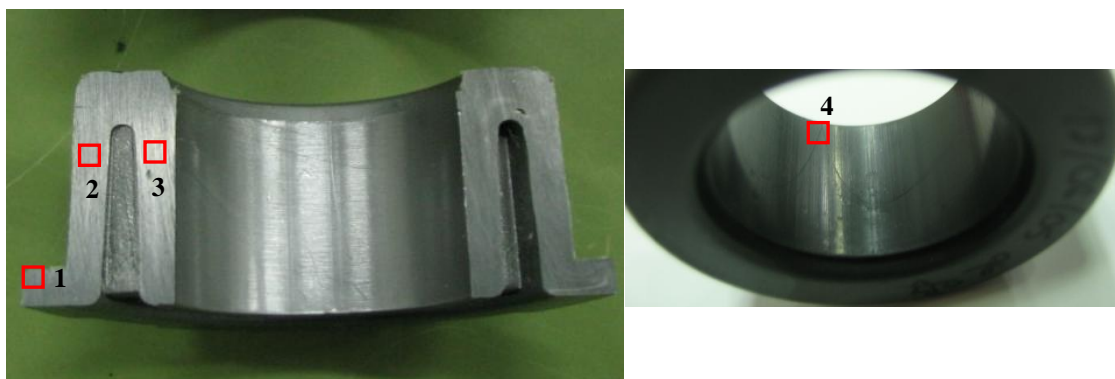


Figura 3.3: Campionamento dei provini per le prove al DSC.

#### *Micrografie*

Le osservazioni al microscopio sono state effettuate:

- sul componente in esame, sia sulle superfici esterne che su sezioni interne.
- sui tondini in acciaio e la plastica precedentemente sottoposti alle prove di accoppiamento.

#### *Prove meccaniche*

Su provini appositamente realizzati sono state effettuate delle prove di flessione sulla macchina di trazione, con il dispositivo per la flessione a tre punti.

I provini sono costituiti da 2 lamierini in acciaio, parzialmente sovrapposti, tra i quali è interposto, mediante fusione, il materiale plastico la cui adesione allo stampo si vuole analizzare (Hostaform C9021M e, per confronto, anche POM). Il procedimento per la realizzazione dei provini è analogo a quello descritto nella sezione relativa alle prove di accoppiamento acciaio-plastica, con differenti tempi di permanenza sulla piastra.

In seguito alla prova di flessione si ha il distaccamento della plastica dai lamierini e la conseguente rottura del provino, pertanto si hanno informazioni sulla tendenza della plastica ad aderire al metallo.

Sono stati realizzati 4 provini, diversi per tipo di materiale plastico e tempo di permanenza sulla piastra:

- 1) Hostaform C9021M, 5 min;
- 2) POM, 5 min;
- 3) Hostaform C9021M, 1 h;
- 4) POM, 1 h.

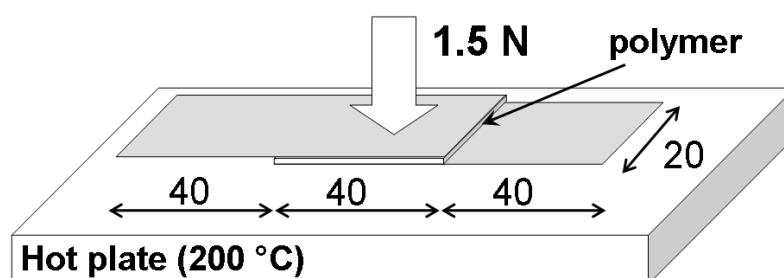


Figura 3.4: Realizzazione dei provini per le prove di flessione.

### **Misure calorimetriche**

Dalle prove al DSC emerge innanzitutto una distribuzione disomogenea di MoS<sub>2</sub>. Ciò è riscontrabile dalla differente altezza dei picchi di fusione, infatti è presente più MoS<sub>2</sub> laddove il picco è più basso, essendo ivi presente un minor quantitativo di plastica per unità di massa.

Inoltre, dalle curve relative alle prove al DSC è rilevabile un degrado più pronunciato nei provini appartenenti alle zone esterne, essendo queste le zone a contatto con lo stampo caldo nel processo di stampaggio. Tale degrado è riconoscibile attraverso lo scostamento della temperatura per cui si ha il picco di fusione, che risulta più bassa per materiale più degradato.

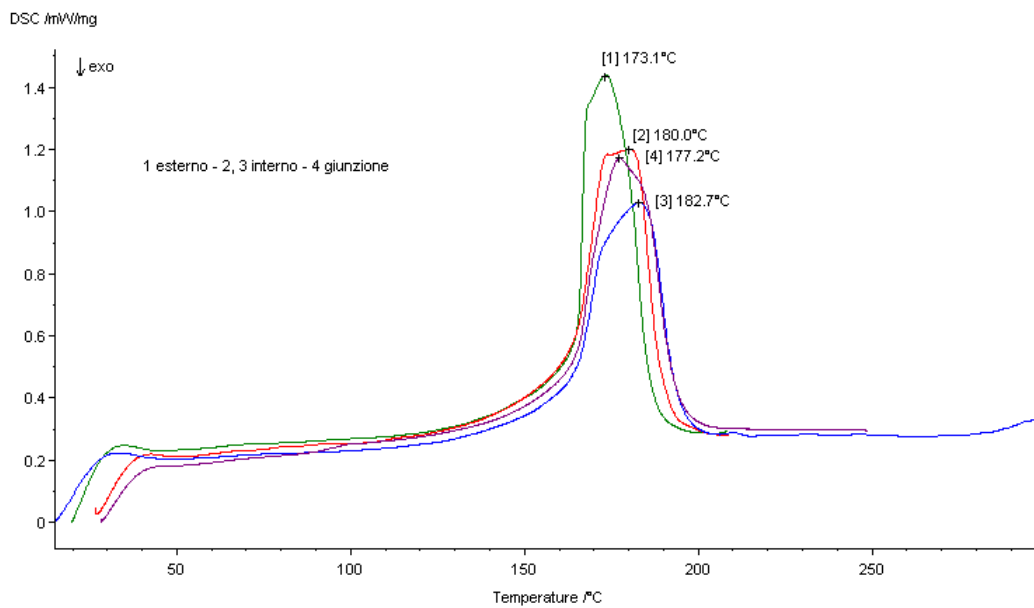
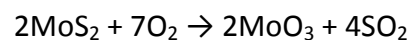


Figura 3.5: DSC di provini prelevati in diverse zone del componente.

### Prove di degrado

La prova di degrado termico è stata effettuata al fine di conoscere la percentuale di  $\text{MoS}_2$  contenuta nell'Hostaform C9021M. Portando un campione di tale materiale a  $500^\circ\text{C}$  per 15 minuti si ha la volatilizzazione del POM, mentre si formano e permangono degli ossidi di molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ). Dal peso del campione prima e dopo la prova di degrado, si può giungere alla percentuale di  $\text{MoS}_2$ . Infatti, poiché il peso iniziale del campione è 0.7062 g e dopo la prova di degrado esso diventa 0.0059 g, e considerando che la reazione di arrostitimento del disolfuro di molibdeno è



si perviene, attraverso semplici calcoli stechiometrici, ad un quantitativo iniziale di  $\text{MoS}_2$  pari a 0.93% (se invece si assume che l'ossido sia  $\text{MoO}$  la percentuale è 1.20%, se invece, per assurdo, si ipotizza che rimanga  $\text{MoS}_2$  si ha 0.84%).

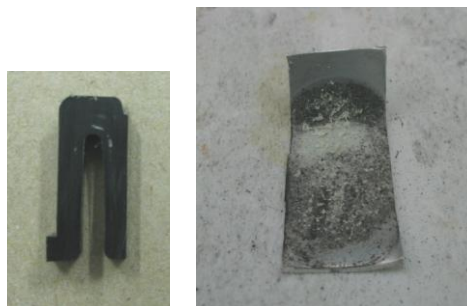
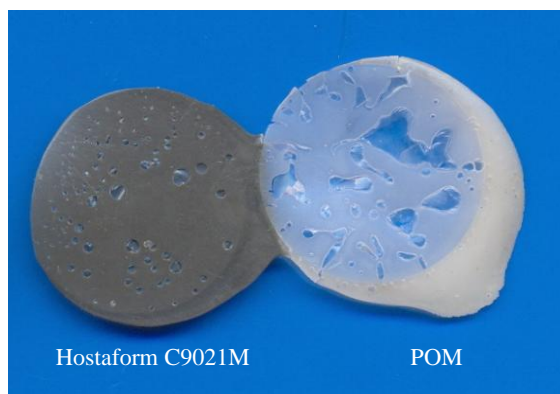


Figura 3.6: Campione destinato alla prova di degrado e risultato della prova.



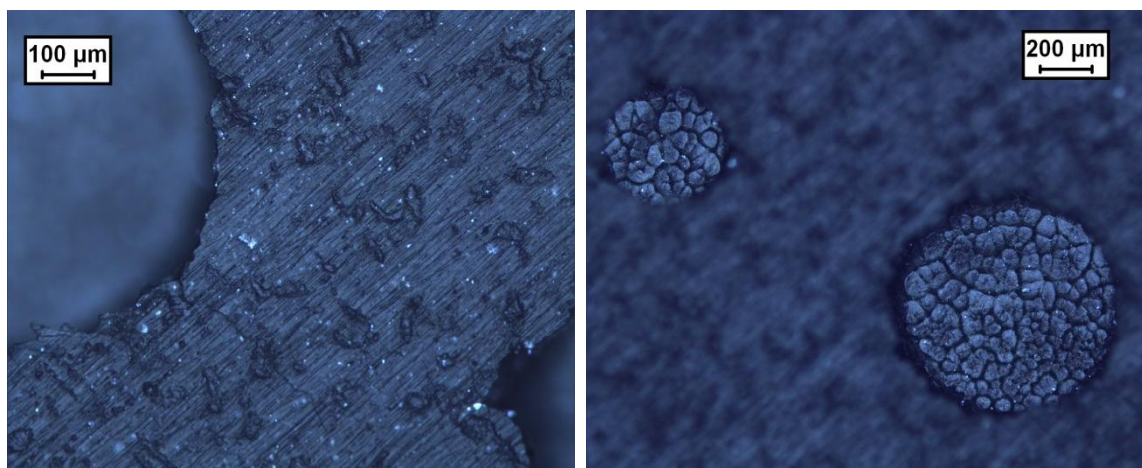
### ***Prove di accoppiamento acciaio-plastica***

Dall'osservazione dei provini sottoposti alle prove di accoppiamento si notano diversi tipi di strutture. Su provini rimasti a lungo sulla piastra (1 h) si riscontra la presenza di zone semitrasparenti non cristalline formatesi in seguito a fenomeni di degrado. Questo comportamento dipende unicamente dalla matrice, in quanto si verifica indifferentemente sull'Hostaform con MoS<sub>2</sub> e sul POM.



**Figura 3.7: Risultato della prova di accoppiamento acciaio-plastica.**

Osservando al microscopio l'Hostaform C9021M si nota come le zone trasparenti presentino una particolare struttura cellulare .



**Figura 3.8: Zone opache (sinistra) e zone trasparenti (destra) nell'Hostaform C9021M.**

Ben visibili al microscopio sono i residui di plastica che rimangono sull'acciaio, i quali presentano, a loro volta, una struttura del tutto simile a quella osservata precedentemente.

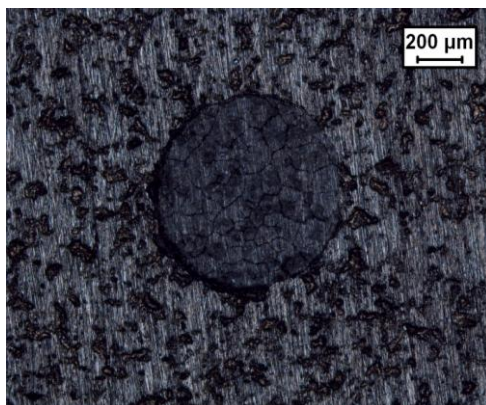


Figura 3.9: Residuo di Hostaform C9021M sull'acciaio.

Infine si riscontra la presenza di  $\text{MoS}_2$  (piccole aree lucenti) non solo all'interno dei residui di plastica sull'acciaio ma anche sull'acciaio stesso.

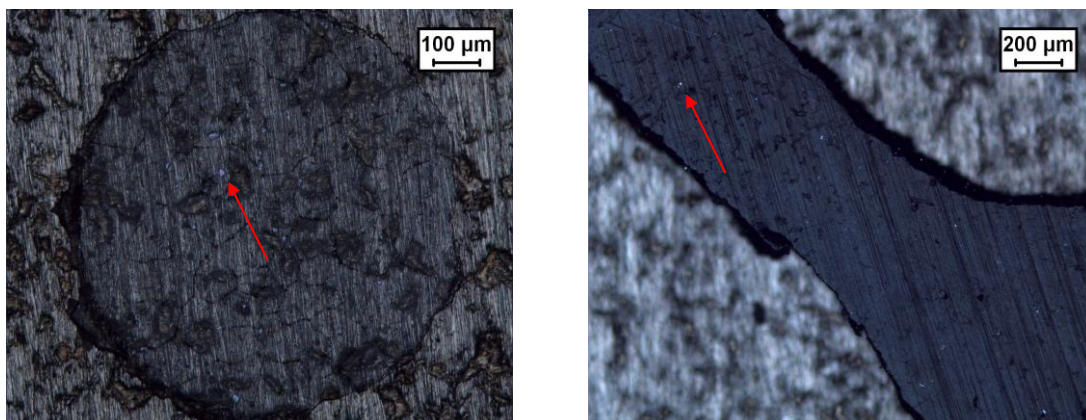


Figura 3.10: Residui di  $\text{MoS}_2$  all'interno della plastica e sull'acciaio.

Per ridotti tempi di permanenza sulla piastra riscaldata (10 min) non si ha l'insorgere del degrado, mentre si ha la formazione di particolari strutture dendritiche.

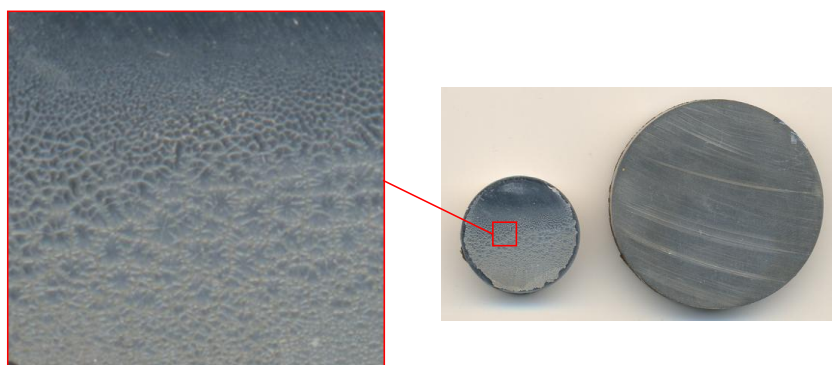


Figura 3.11: Prova di accoppiamento tra acciaio e Hostaform C9021M per ridotti tempi di permanenza sulla piastra.

### **Micrografie del componente**

Il componente presenta strutture micrografiche molto diverse nelle varie zone. In particolare, nelle zone 1 e 4 si nota una struttura molto simile a quella osservata precedentemente. Ciò è dovuto, molto probabilmente, alla presenza sullo stampo di residui di plastica con struttura dendritica, i quali vengono “ricoperti” sul pezzo stampato successivamente.

Nelle zone 2, 3, 5 e 6 l’aspetto è molto più regolare, sebbene si noti differente rugosità o la presenza, talvolta, di solchi imputabili ad un degrado localizzato o alla giunzione di linee di flusso.



Figura 3.12: Identificazione sul componente delle zone da osservare al microscopio.

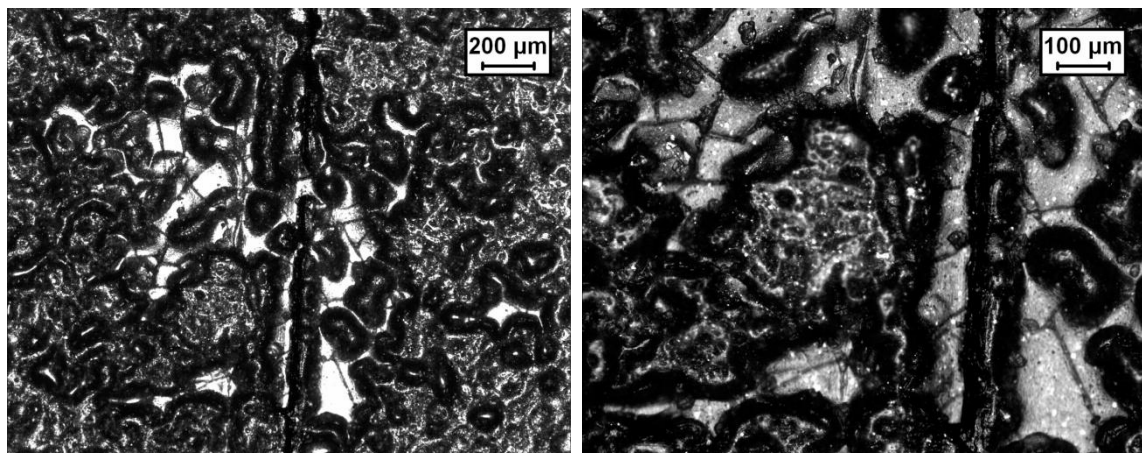


Figura 3.13: Zona 1.



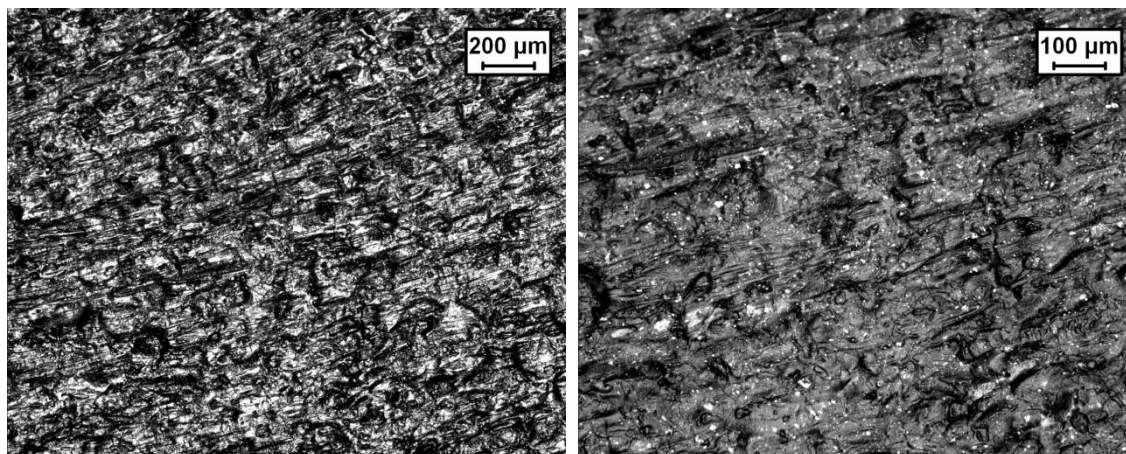


Figura 3.14: Zona 2.

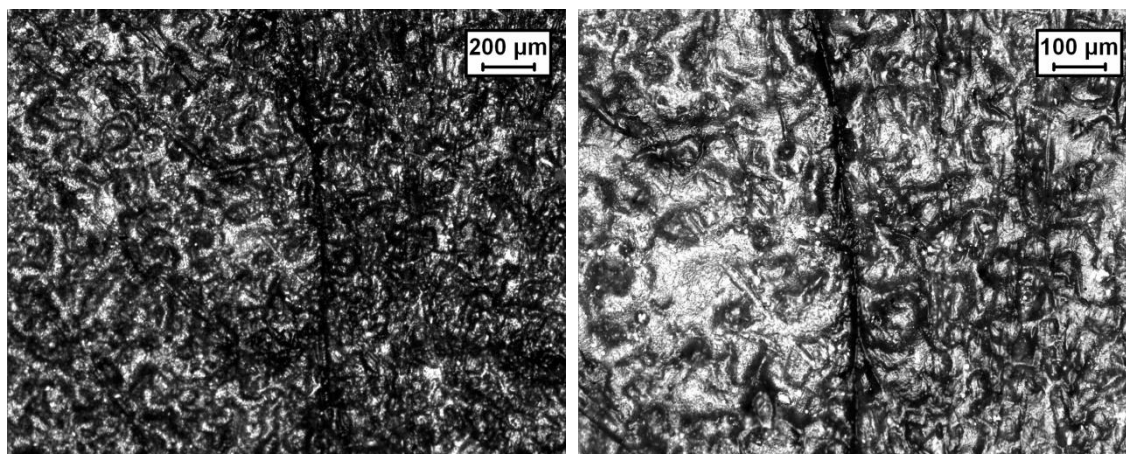


Figura 3.15: Zona 3.

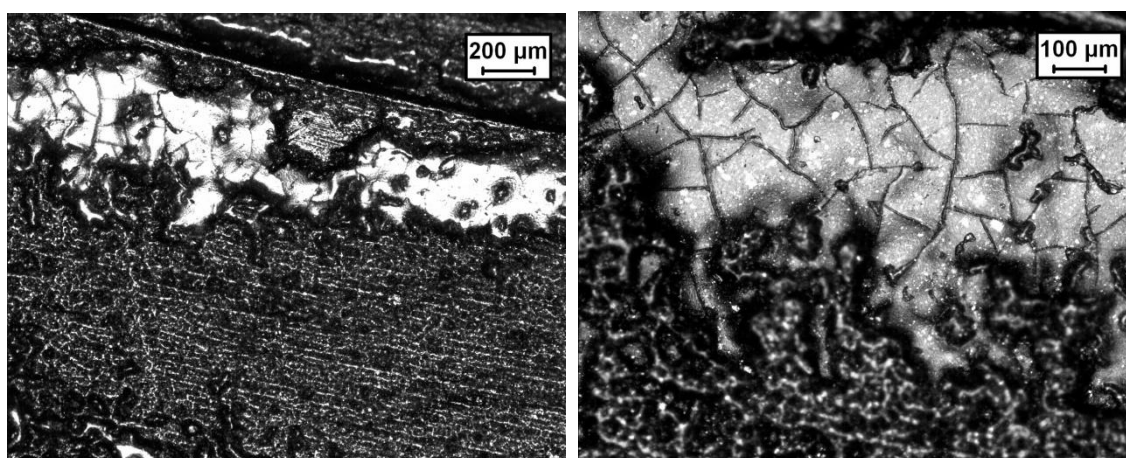


Figura 3.16: Zona 4.

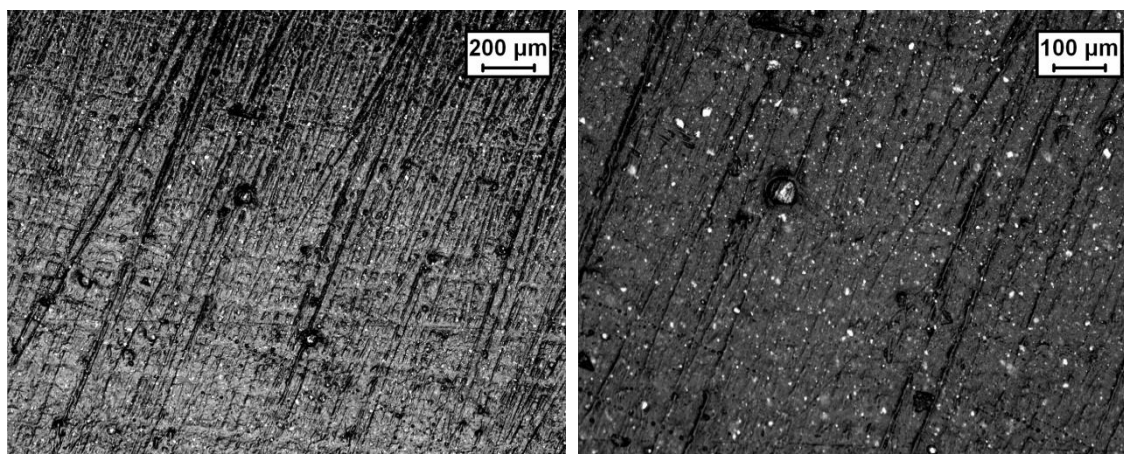


Figura 3.17: Zona 5.

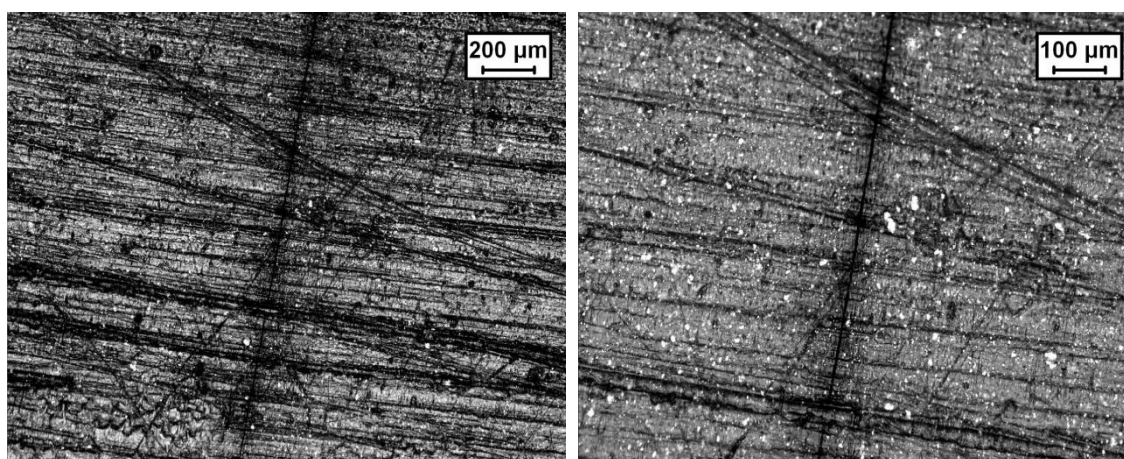
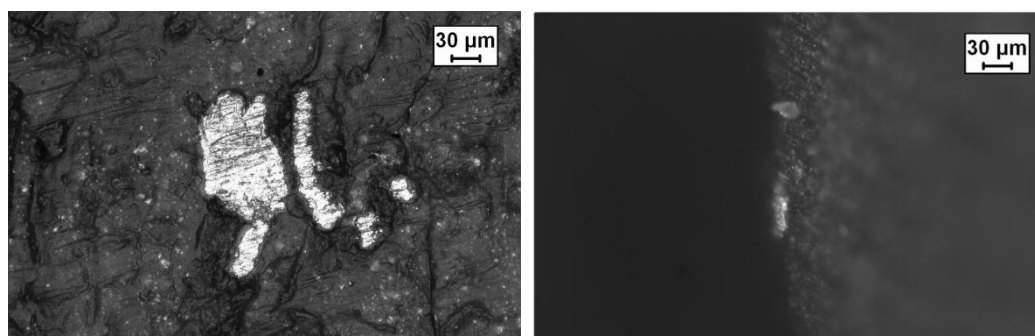


Figura 3.18: Zona 6.

Inoltre, in alcune zone è ben visibile, anche ad occhio nudo, la presenza massiva di disolfuro di molibdeno accresciuto, di aspetto lucente, color argento. È possibile vedere il  $\text{MoS}_2$  anche osservando una sezione del componente in corrispondenza di una delle zone in cui si riscontra una lucentezza metallica.

Figura 3.19:  $\text{MoS}_2$  nella zona 3 e vista in sezione.

### Prove meccaniche

La tendenza del materiale plastico ad aderire all'acciaio dipende dal tempo di permanenza del provino sulla piastra e dalla presenza di  $\text{MoS}_2$  nella matrice. Infatti, dai grafici seguenti si nota come l'adesione sia esaltata per alti tempi di permanenza ed in presenza di  $\text{MoS}_2$ .

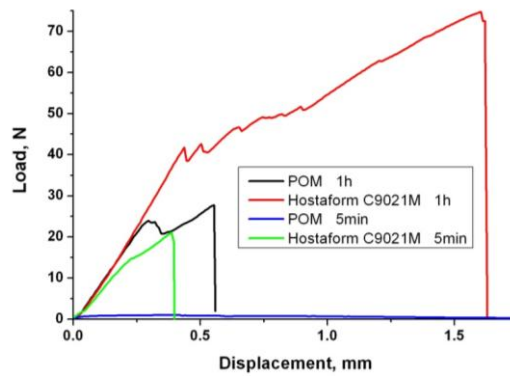


Figura 3.20: Prova di adesione.

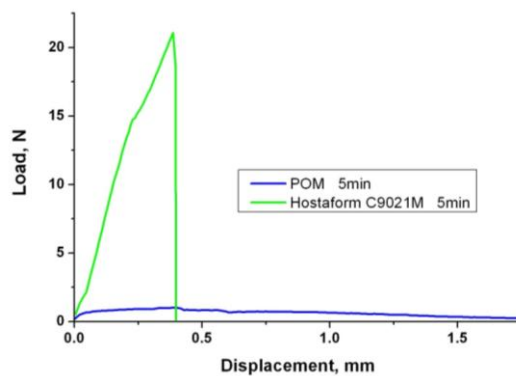


Figura 3.21: Prova di adesione per tempo di permanenza sulla piastra pari a 5 min.

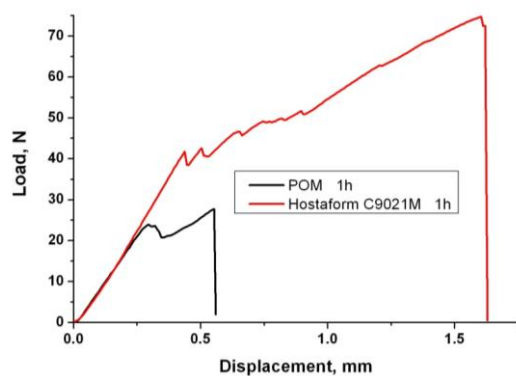


Figura 3.22: Prova di adesione per tempo di permanenza sulla piastra pari a 1 h.

È evidente come l'Hostaform contenente  $\text{MoS}_2$  tenda ad aderire maggiormente all'acciaio. Questo fenomeno ha ovvie ripercussioni sullo stampaggio del componente in esame, in quanto residui di  $\text{MoS}_2$  attaccati sul maschio dello stampo costituiscono dei sottosquadra che graffiano il pezzo quando esso viene estratto dallo stampo.

### **Simulazione di riempimento**

Partendo dal componente è stato realizzato un modello CAD, il quale è stato importato nel software di simulazione dello stampaggio ad iniezione (Moldflow Plastics Insight 6.1).

Dall'analisi della mappa relativa al tempo di riempimento si nota come la linea scura riscontrata sul componente nella zona opposta al gate sia riconducibile alla giunzione dei flussi. Infatti è questa la zona che si riempie per ultima e qui il flusso proviene da entrambi i lati.

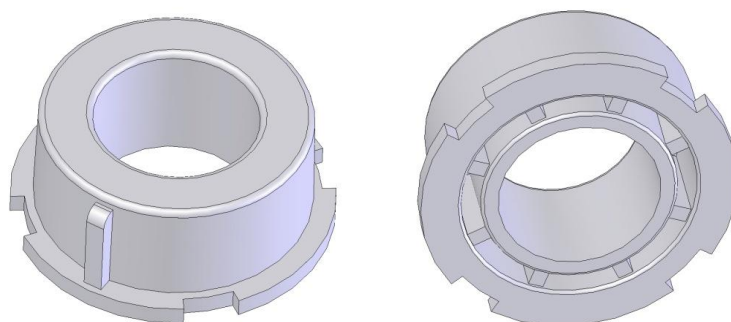


Figura 3.23: Modello CAD.

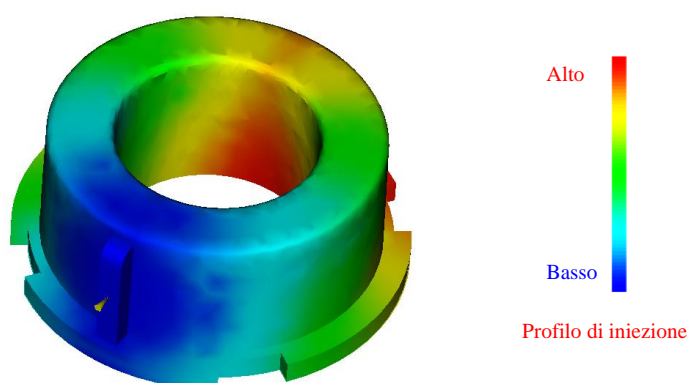


Figura 3.24: Simulazione dello stampaggio ad iniezione - tempo di riempimento (risultato qualitativo).



Figura 3.25: Linee scure sul componente.

### **Conclusioni**

I polimeri tribologici sono molto interessanti per la fabbricazione di boccole e ruote dentate, tuttavia l'effetto dello stampaggio a iniezione deve essere considerato attentamente.

Nel caso analizzato, si è visto come le particelle di disolfuro di molibdeno presenti nel POM tribologico possano interagire con lo stampo, lasciando dei residui sullo stesso, che alterano la qualità superficiale del componente stampato. Sono stati definiti dei test tecnologici che hanno permesso di analizzare l'entità dell'interazione tra lo stampo e il materiale stampato. Si è osservato che il POM tribologico presenta una forte adesione al materiale dello stampo e che il degrado del polimero può amplificare questo fenomeno di adesione, portando alla formazione di strutture complesse sulla superficie del componente finale.

### **3.1.2. Studio delle condizioni di stampaggio di un giunto in PPS 40% GFR**

#### **Obiettivo dello studio**

Obiettivo del corrente studio è quello di inferire le condizioni di stampaggio di un componente in PPS caricato con 40 wt% di microfibre di vetro, dando particolare evidenza alla presenza di linee di debolezza o di altre anomalie.



**Prima analisi visiva**

Il componente, costituito in Ryton 220NA (Chevron Philips), appare stampato ad iniezione in senso assiale mediante l'impiego di un canale caldo. Le linee di separazione di stampo sono visibili in corrispondenza delle aperture laterali mentre gli estrattori sono posizionati nella sola parte bassa (essendo quella interna liberata da opportuni movimenti aggiuntivi di stampo). La linea principale di separazione tra stampo e controstampo è con ogni probabilità posizionata tra la fine della parte superiore e l'inizio di quella centrale. Non è escluso (considerando il posizionamento degli estrattori nella sola parte bassa e l'apparente assenza sia di una conicità che di linee di separazione di stampo o tracce nella parte centrale) che la movimentazione aggiuntiva sia stata fatta in modo da liberare l'intera parte centrale e non solo la cavità interna.

Nella parte alta ed in quella bassa non sono visibili sformi o altri segni poiché le superfici in questione sono state riprese alla macchina generando la cilindricità e la tolleranza necessarie. La dimensione dello strato asportato alla macchina è quantificabile orientativamente in circa un decimo, anche se l'operazione non appare eseguita in maniera perfettamente simmetrica (soprattutto nella parte bassa dove affiora ancora una superficie stampata affianco a quella lavorata alla macchina).

Piccoli segni di strisciamento con lo stampo sono visibili solo nella parte interna dal lato degli estrattori. Infine due piccole spine reggispinta sono inserite in due degli alleggerimenti del corpo centrale.

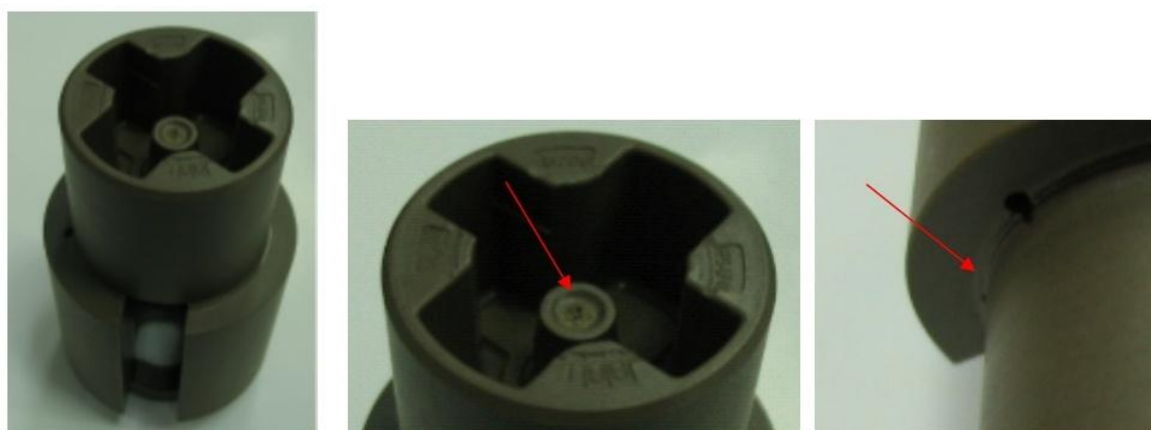


Figura 3.26: Aspetto del componente con i dettagli del gate e della zona lavorata alla macchina.

### **Simulazione di riempimento**

Una semplice simulazione di riempimento è stata eseguita mediante il software Moldflow Plastics Insight 6.1, realizzando, a partire dal componente, un semplice modello CAD in cui tutti i dettagli geometrici di secondaria importanza ai fini del flusso sono stati eliminati. Due diverse versioni sono state realizzate modellando il gate con una faccia piatta e poi a punta al solo scopo di minimizzare l'asimmetria della soluzione finale. Le proprietà del materiale sono state attinte dal database del SW di simulazione considerando un materiale similare mentre le condizioni di stampaggio considerate sono state quelle indicate dallo stesso SW quali valori di default. Per tali motivi i risultati sono riportati in maniera qualitativa. Alla fine delle simulazioni si è riscontrato che l'effetto della modellazione del gate è secondario, almeno per i risultati di interesse.

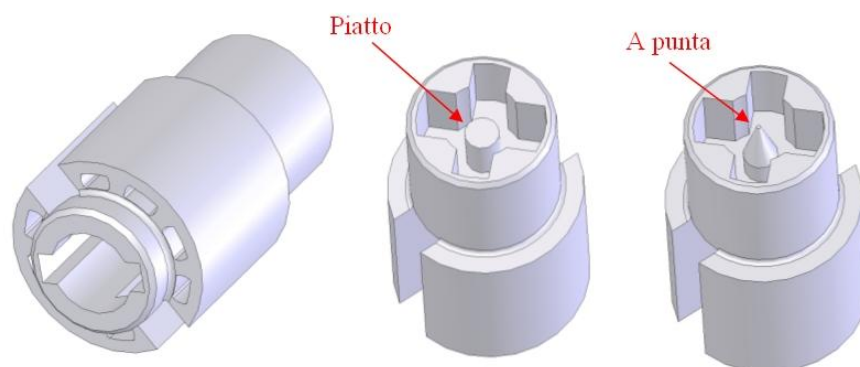


Figura 3.27: Modello CAD semplificato nelle due versioni per il gate.

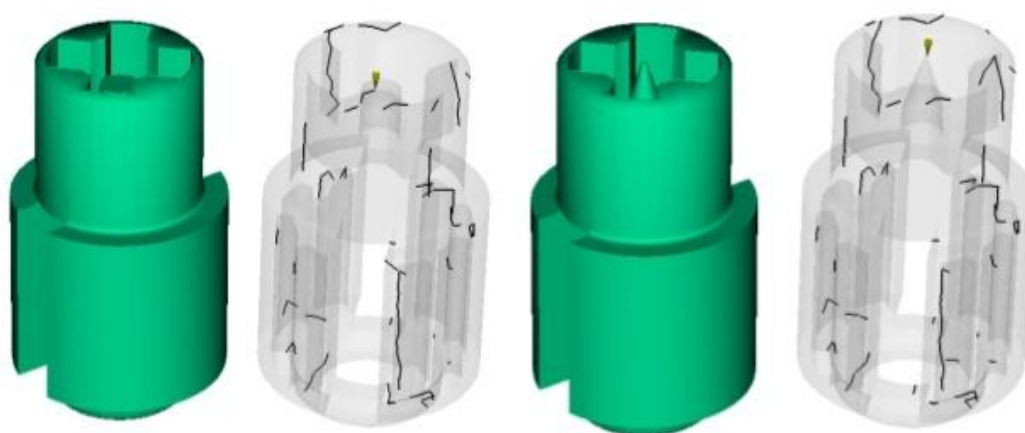


Figura 3.28: Risultati della simulazione di riempimento: weld lines per i due modelli.

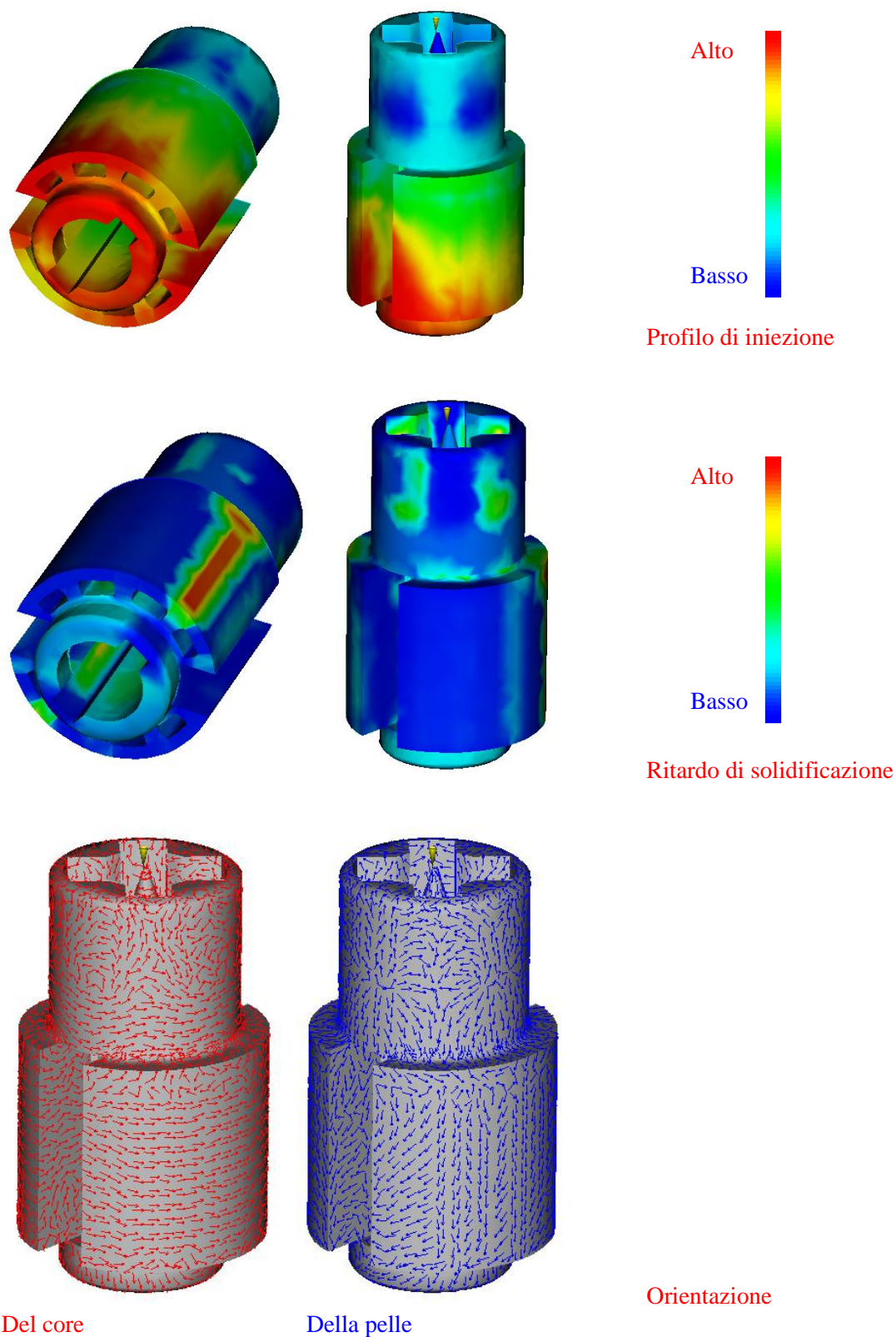


Figura 3.29: Principali risultati qualitativi dell'analisi di riempimento.

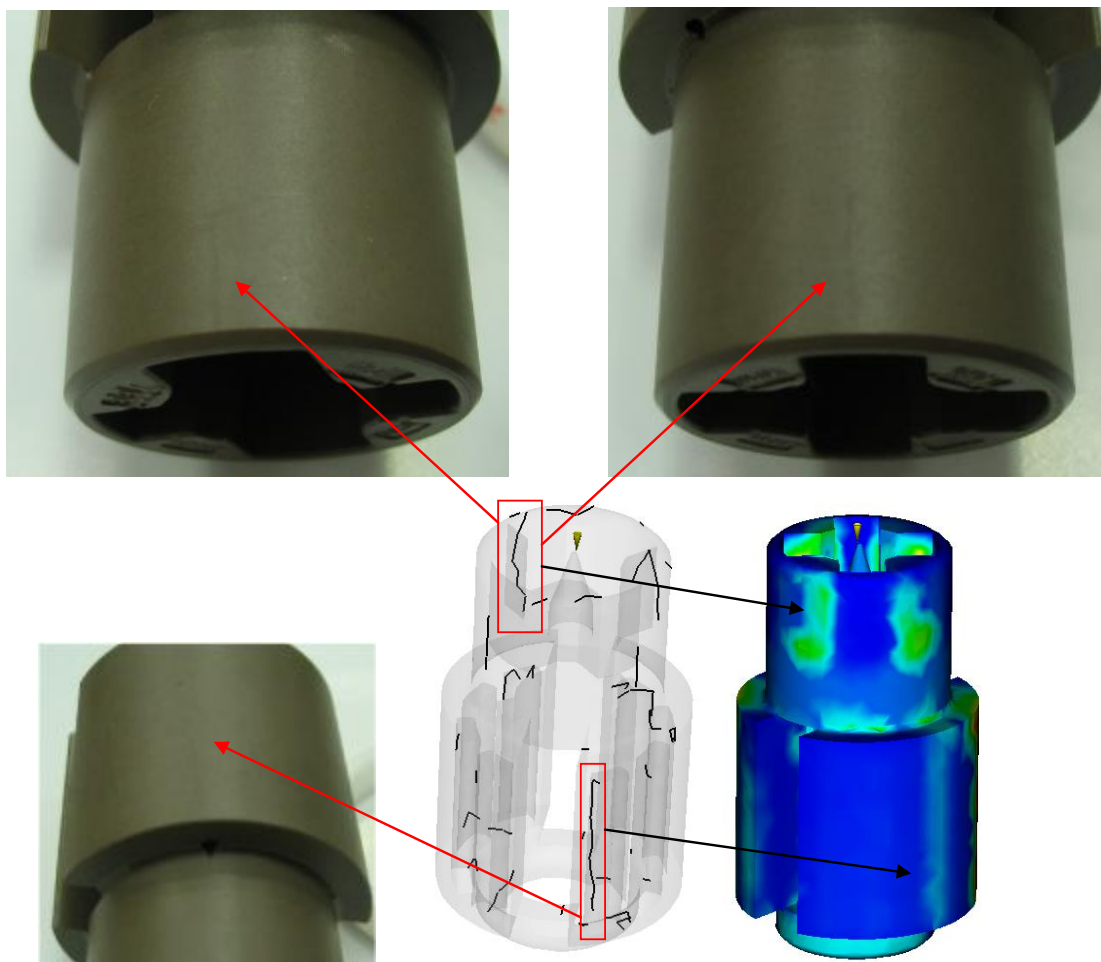


Figura 3.30: Comparazione tra risultati della simulazione ed analisi visiva.

Inoltre sono state evidenziate le zone di maggiore criticità (sia in termini di giunzione di flusso che di differenza nei tempi di solidificazione) le quali sono rintracciabili anche all'esterno mediante semplice analisi visiva. Le linee verticali in prossimità sia della parte alta che del corpo centrale corrispondono a linee di giunzione sulle quali grava anche un significativo ritardo nella solidificazione dei due fronti.

### **Sezionamento e campionamento**

Sono state realizzati diversi sezionamenti sia allo scopo di portare alla luce la parte interna del materiale stampato, sia per realizzare dei campioni per le successive sperimentazioni. Già al primo sezionamento, in cui si sono prelevati dei dischi dalla parte del gate, si sono messe in luce all'interno del campione delle grandi porosità, soprattutto nelle parti più interne mentre la pelle esterna sembra caratterizzata da una migliore

compattazione. Il colore appare uniforme anche nella sezione e del tutto simile a quello osservabile sulla superficie stampata. Su una delle superfici create al primo sezionamento è stata anche eseguita una micrografia ottica, per meglio evidenziare i dettagli delle porosità.

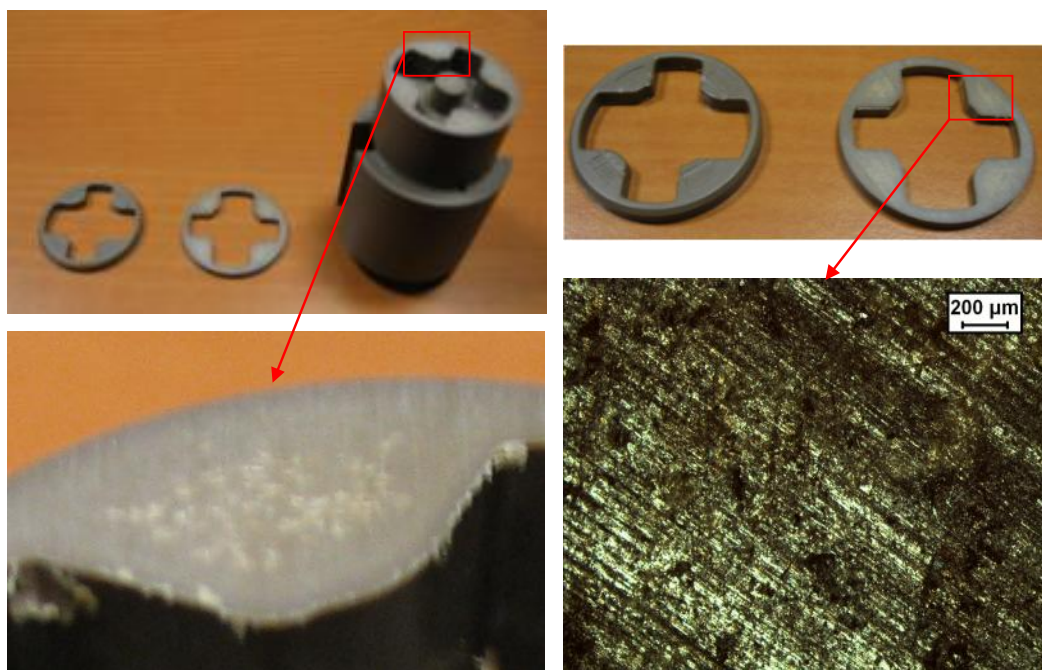


Figura 3.31: Primo sezionamento: messa in luce delle porosità interne nella parte vicina al gate e micrografia ottica in prossimità delle porosità.



Figura 3.32: Secondo sezionamento: estrazione di campioni per le prove.

Nel secondo sezionamento sono stati estratti provini per misure al DSC, in olio termico, di densità e indentazione. Eseguite queste prove, dalla parte impiegata per



l'indentazione, sono stati ulteriormente eseguite altre sezioni sia per recuperare un ulteriore campione per le prove di recupero termico, sia per visualizzare la distribuzione delle porosità lungo tutto il volume del componente. In particolare si è osservato come i pori siano presenti in maniera significativa lungo tutto il componente, addensandosi in alcuni casi anche in prossimità delle superfici stampate (come nel caso delle asole interne).

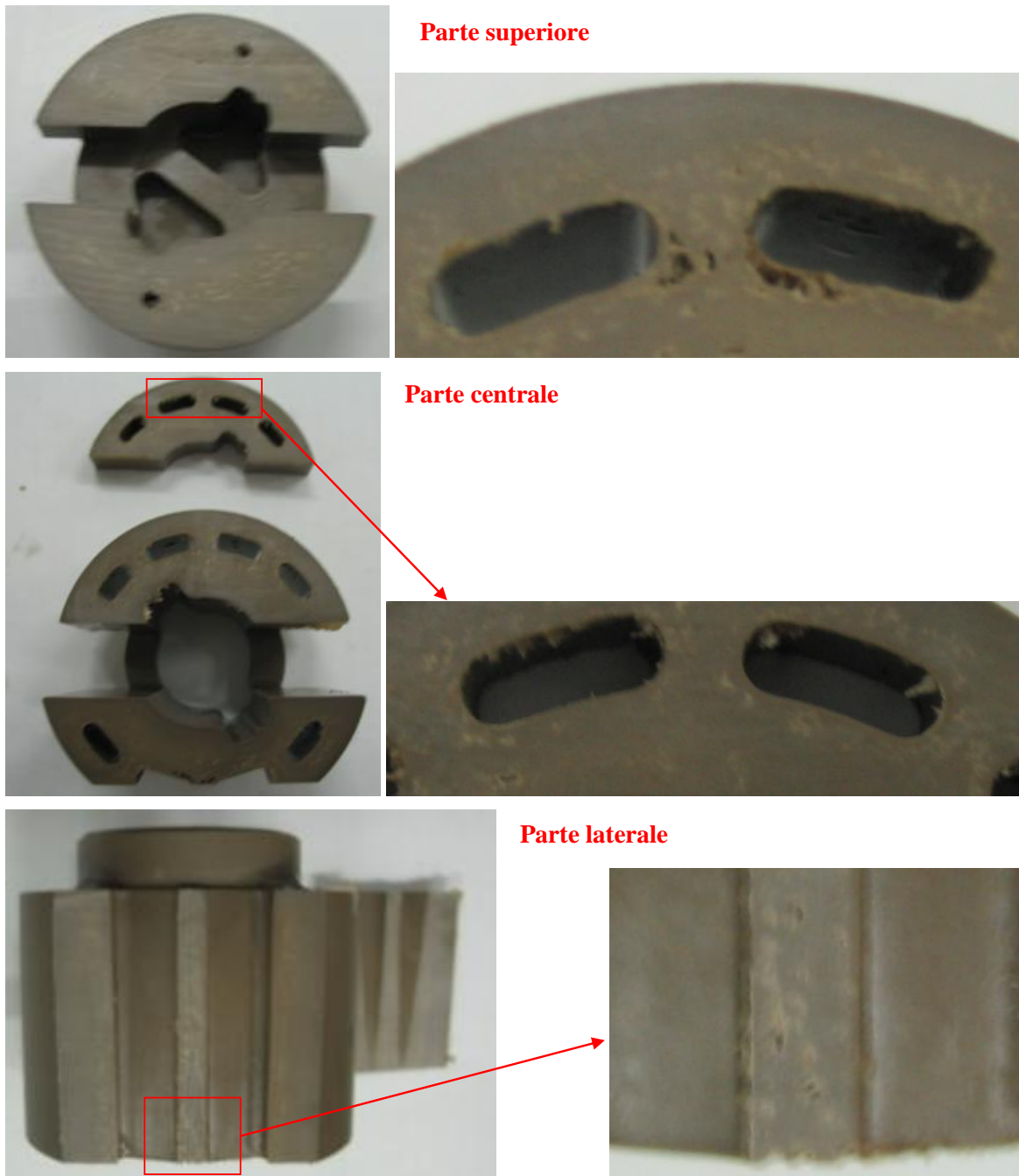


Figura 3.33: Terzo sezionamento.

### Prove in acido

Il disco superiore (con più superficie stampata) estratto dal primo sezionamento è stato impiegato per prove in acido nitrico (a cui risulta ai dati di letteratura il peggior comportamento).

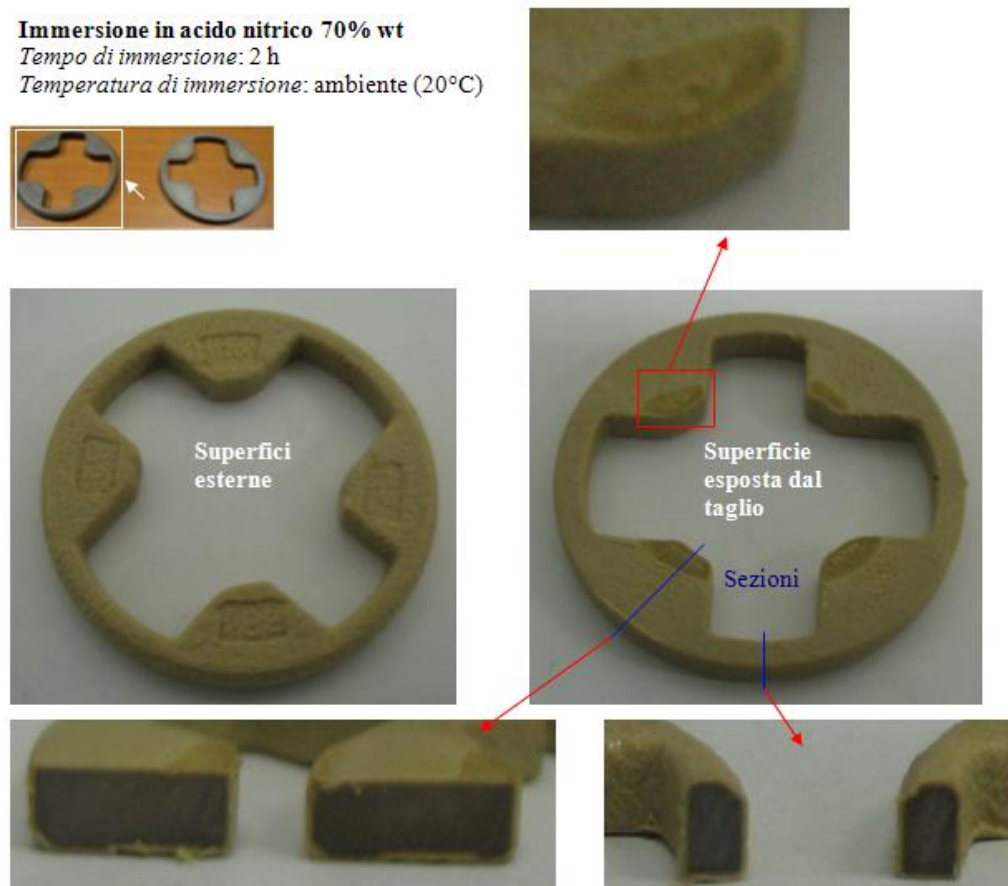


Figura 3.34: Risultato della prova in acido su un disco derivante dal primo sezionamento.

Dopo 2 h di prova in acido molto concentrato, la massa è passata da 1.54 g a 1.72 g, dimostrando che l'acido viene fortemente adsorbito durante l'immersione. Tale adsorbimento ha un forte gradiente spaziale, generando una significativa modifica strutturale nel materiale in cui l'acido è riuscito ad entrare. Realizzando una sezione, si osserva come il core non è ancora interessato all'inglobamento dell'acido mentre la pelle esterna ha addirittura cambiato colore (con un giallo più intenso solo in prossimità delle punte interne) e struttura (apparendo visibilmente spugnoso). Il materiale tende ad andare molto poco in soluzione (come attesta comunque la colorazione dell'acido) e a non esibire alcun fenomeno di stress cracking, mentre è osservabile un netto

rammollimento associabile ad una transizione in stato amorfo (a cui poi può essere correlata anche la diversa colorazione).

### ***Prove di degrado***

Le prove di degrado sono state effettuate in un forno a muffola in aria sul secondo disco estratto dal primo sezionamento. Un primo tentativo a 400°C ha solo generato un degrado superficiale ed un forte rammollimento con conseguente rigonfiamento. L'estrazione delle fibre è stato possibile in seguito a 850°C e non ha evidenziato nessuna linea con assenza di fibra. Il peso iniziale del campione era di 1.10 g da cui si è estratto approssimativamente un peso in fibra di 0.40 g (pari appunto a circa il 36% in peso e dunque in linea con il dato atteso).

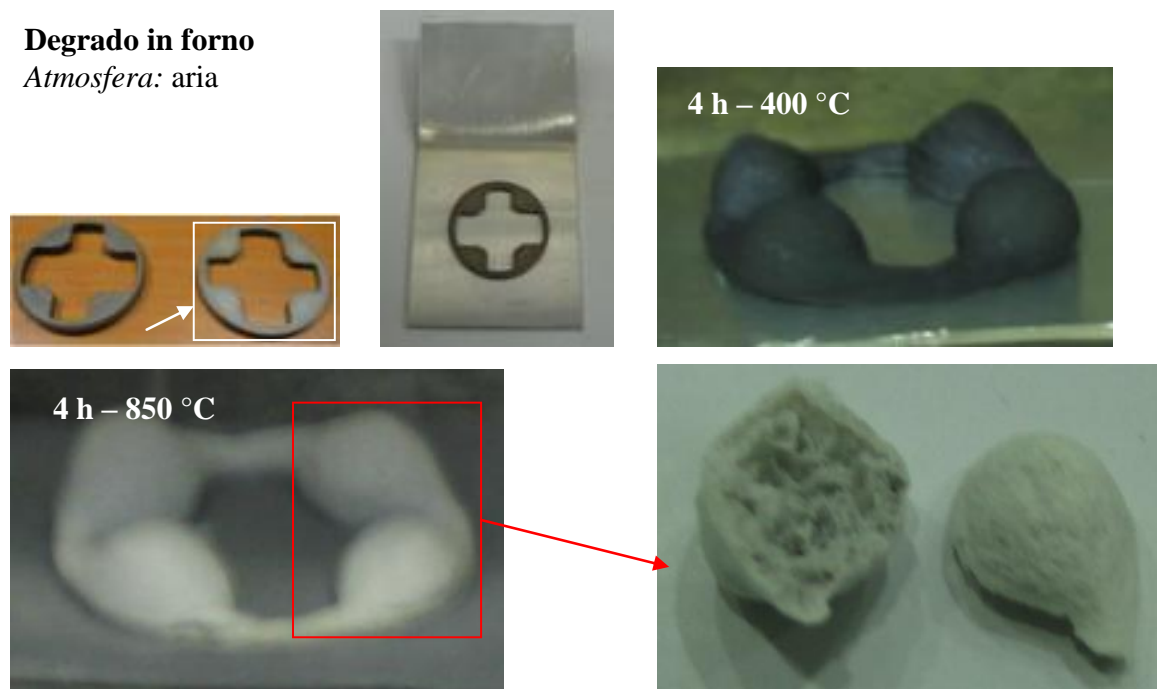


Figura 3.35: Risultato della prova di degrado: esposizione delle fibre di vetro.

### ***Prove di recupero termico***

L'enorme rigonfiamento ottenuto durante le prove di degrado ha spinto a dare maggiore enfasi alle prove di recupero termico, per cui un secondo campione più massivo (dal terzo sezionamento) è stato aggiunto al primo precedentemente previsto.



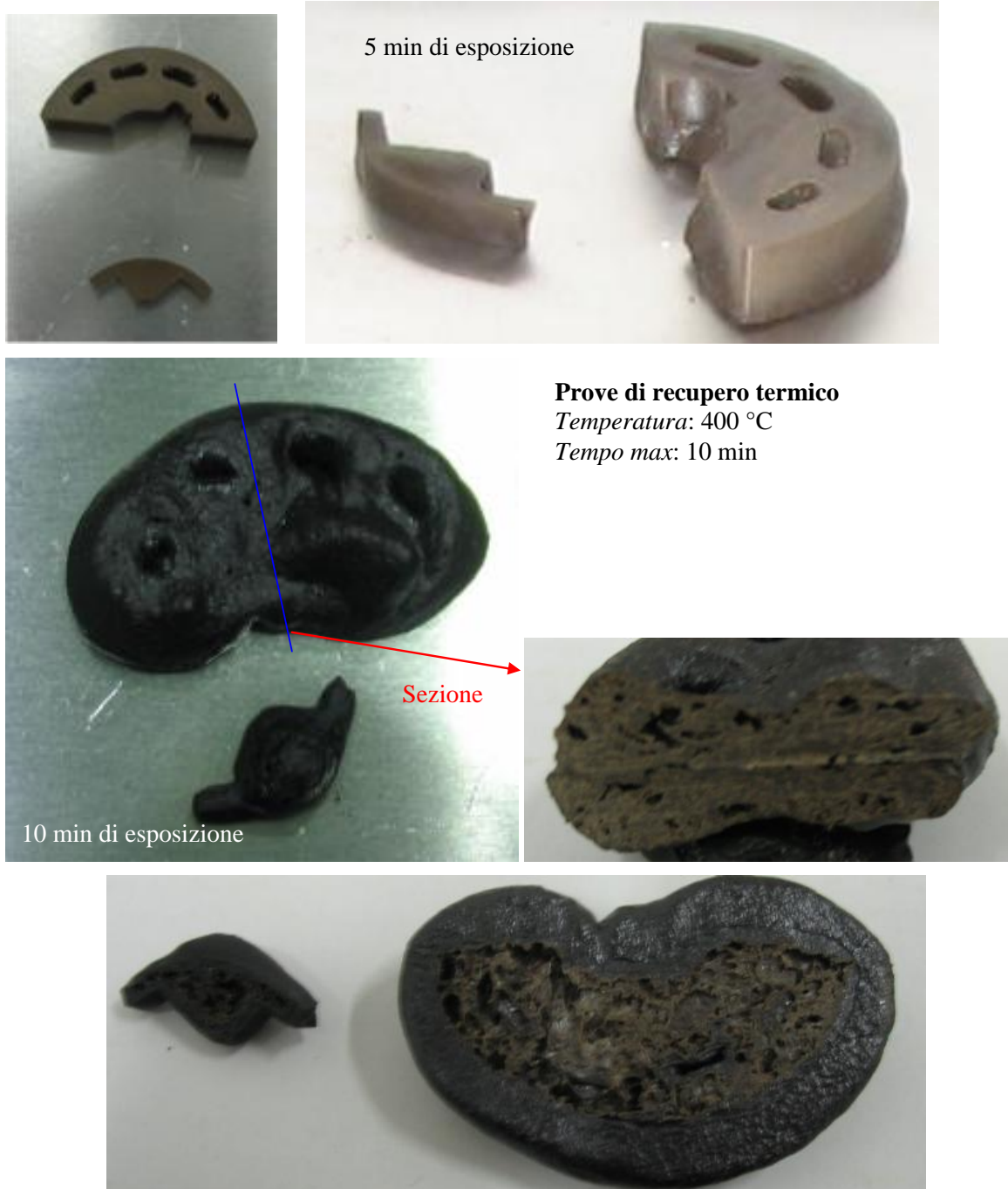


Figura 3.36: Risultato della prova di recupero termico sui campioni del secondo e terzo sezionamento.

Inizialmente il solo campione di minori dimensioni era stato immerso in olio termico alla temperatura di 180°C, ma dopo un tempo di oltre 1 h nessuna modifica era stata riscontrata. Per tale motivo si è deciso di impiegare per il seguito una muffola lavorando ad una temperatura maggiore ed in aria (dal momento che oltre i 250°C l'olio termico degrada velocemente e brucia).

Dopo 5 min è visibile una notevole brunitura esterna dei campioni e già un marcato rigonfiamento, mentre a 10 min al rigonfiamento si associa anche un flusso di fusione che in parte lo limita. Dopo 10 min l'aspetto esterno è di colore quasi nero e la porosità è molto marcata e distribuita. Anche nella sezione è visibile una notevole fase schiumante associata al riscaldamento in forno.

Generalmente in una prova di recupero termico sono attese delle significative modifiche dimensionali ma la variazione di volume rimane contenuta. Il fatto che il volume aumenti e che a tale aumento corrisponda l'insorgere di una grande porosità si può giustificare in più modi. In primo luogo ci può essere un degrado del materiale che genera gas, ma in tal caso non si spiega perché tale generazione sia più interna che superficiale dove invece il flusso del materiale copre completamente le porosità. Inoltre se di degrado si tratta nelle successive analisi al DSC dovrà essere chiaramente evidenziato ma già dai dati di letteratura tale ipotesi è da escludere visto che la stabilità termica del PPS è altissima. Semmai la variazione di colore può dipendere da una reazione del polimero con l'ossigeno nella direzione di quella reticolazione di cui già in precedenza si è accennato.

In alternativa può essere inserito gas in pressione nel materiale durante il processo di stampaggio sia involontariamente (ma anche qui si dovrebbe incorrere in problematiche di degrado o in difetti meno estesi) che volontariamente (per migliorare la fase di compattazione). Infatti, per il PPS come per molti altri termoplastici, sono disponibili in commercio degli agenti schiumanti in forma di pellet per lo stampaggio ad iniezione. Ad esempio l'EPIcor 456 è indicato per lo stampaggio ad iniezione di PC, PET e PPS e consigliato in una percentuale variabile tra 0.5 % e 1.0 % per eliminare i difetti di riempimento. Analogamente il gas può essere inserito contestualmente all'iniezione operando con un condotto in pressione in derivazione dell'ugello. In questo secondo caso sia direttamente gas che materiale schiumante è inseribile nel fuso a valle della vite di plastificazione.

La presenza di gas in pressione (oltre a poter giustificare variazioni di colore in funzione della tipologia di gas usato) è in accordo sia con la porosità osservata che con il comportamento a rigonfiamento del materiale nella muffola.

### **Prove di densità**

Dal secondo sezionamento sono stati estratti dei piccoli campioni per la misura della densità. Nella parte periferica esterna (provino 1) la densità risulta essere di  $1.37 \text{ g/cm}^3$  contro  $1.31 \text{ g/cm}^3$  della parte interna (provino 2) e  $1.54 \text{ g/cm}^3$  della zona di raccordo (provino 3). Tutti i dati sono inferiori al valore della densità derivante dalla scheda tecnica ( $1.65 \text{ g/cm}^3$ ) ma quello che maggiormente colpisce è il gradiente tra la parte esterna più compattata e quella interna.



Figura 3.37: Campionamento dei provini per la misura di densità dal secondo sezionamento.

### **Prove al DSC**

Sempre dal secondo sezionamento sono stati estratti i provini per le prove al DSC. In tutto sono stati utilizzati 3 campioni, due derivanti direttamente dal semidisco sezionato ed il terzo corrispondente invece al provino 2 della prova di densità. Le prove sono state eseguite a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . I risultati dell'analisi termica confermano l'ipotesi della presenza di un gas compattante. In particolare la differenza tra prima e seconda scansione esistente per il provino 2 e non per il provino 1 lascia immaginare che nel primo caso il rigonfiamento che avviene in prossimità della fusione riduce le capacità di scambio termico del provino stesso alterando la forma del picco di fusione.



Figura 3.38: Campionamento dei provini 1 e 2 per la prove al DSC dal secondo sezionamento.

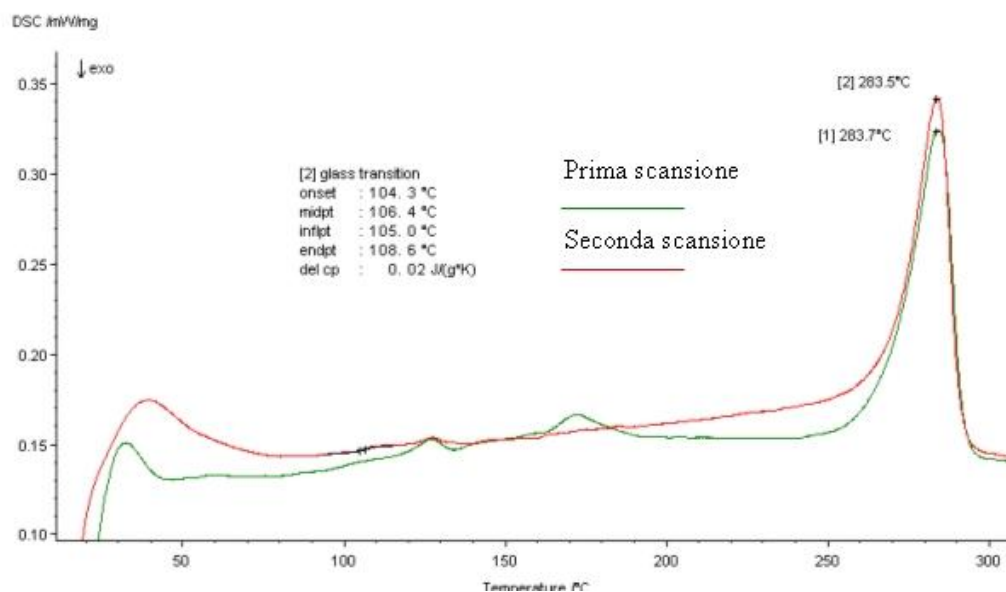


Figura 3.39: Prima e seconda scansione sul provino 1.

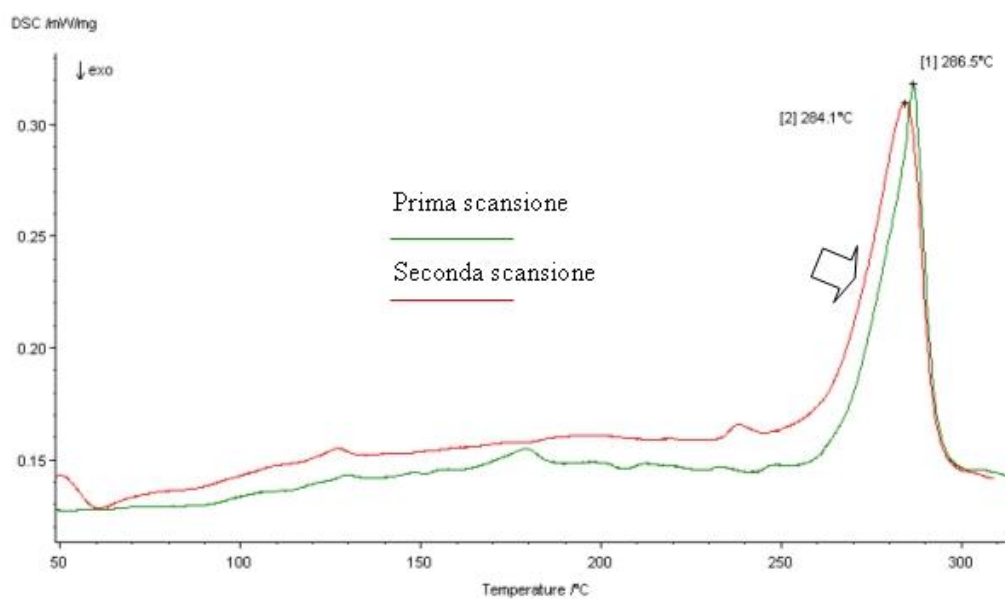


Figura 3.40: Prima e seconda scansione sul provino 2.

L'alterazione scompare nella seconda scansione in cui nessun ulteriore rigonfiamento è presente. Il confronto tra le seconde scansioni dei due provini è poco significativo a causa dell'alta sensibilità alla cristallizzazione del materiale.

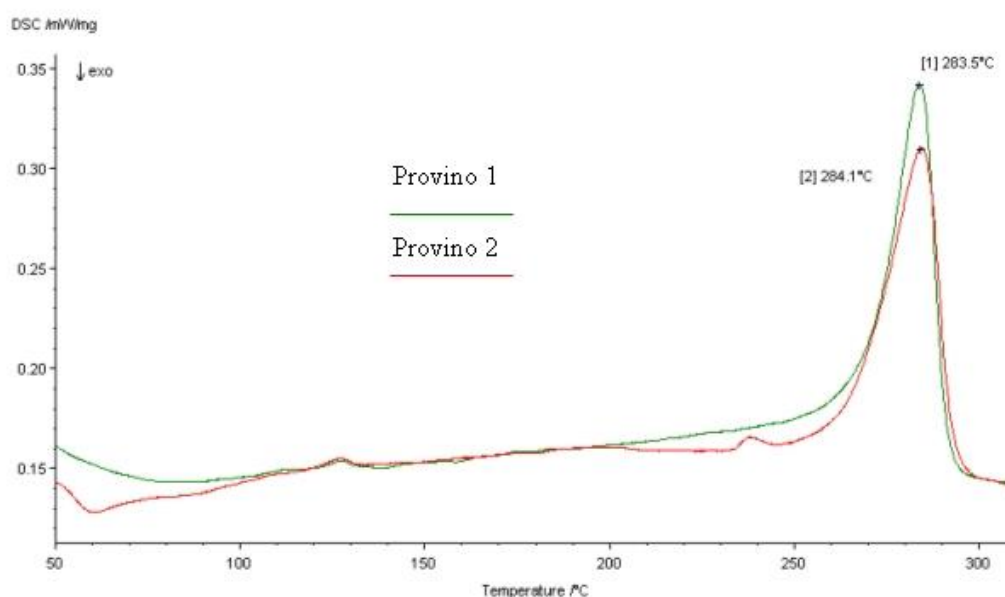


Figura 3.41: Confronto tra le seconde scansioni dei provini 1 e 2.

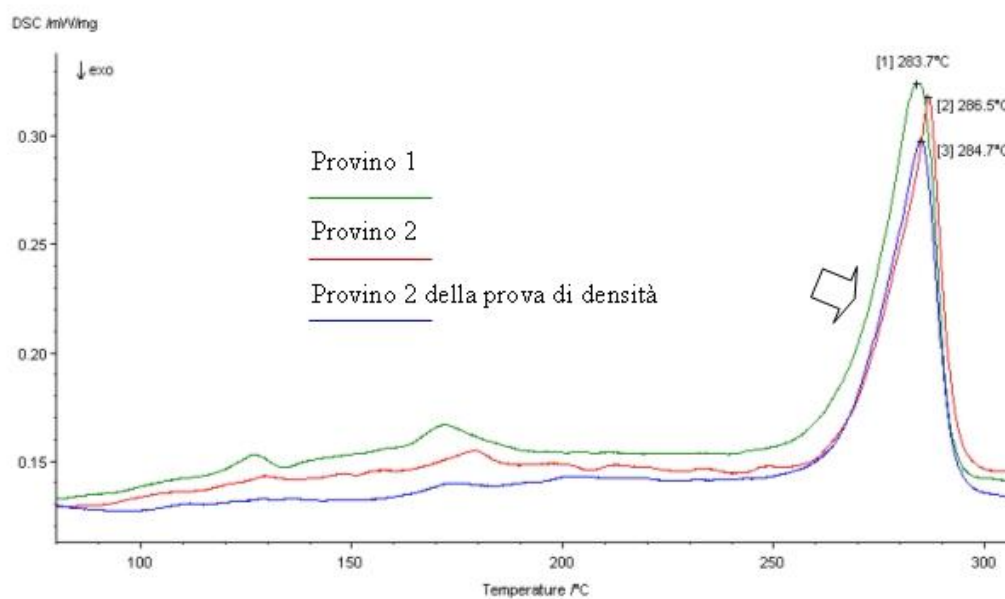


Figura 3.42: Confronto tra le prime scansioni dei provini 1 e 2 e del provino 2 della densità.

In ogni caso la presenza di degradi significativi sono da escludere come mostra la ripetibilità della forma e del valore del picco di fusione tra le varie prove. La transizione vetrosa si misura ad un valore maggiore di quello riportato nella scheda tecnica (85°C) forse a causa di un maggiore livello di cura.

Il provino 2 delle prove di densità ha lo stesso comportamento del provino 2 appositamente estratto per il DSC, esibendo in seguito a rammollimento una forte

anomalia del picco in senso esotermico. Resta dunque confermato che la distribuzione di gas nel componente non è uniforme e nella parte alta si concentra all'interno, come è logico attendersi per effetto delle condizioni di iniezione.

In seguito alle prove al DSC non è stata comunque riscontrata nessuna variazione significativa di massa.

### **Prove di indentazione**

Sul componente, dopo il secondo sezionamento, sono state fatte delle prove di indentazione strumentata con punzone cilindrico piatto in CW. Il diametro del punzone è stato fissato a 1 mm in base alla limitata dimensione delle zone da indentare.

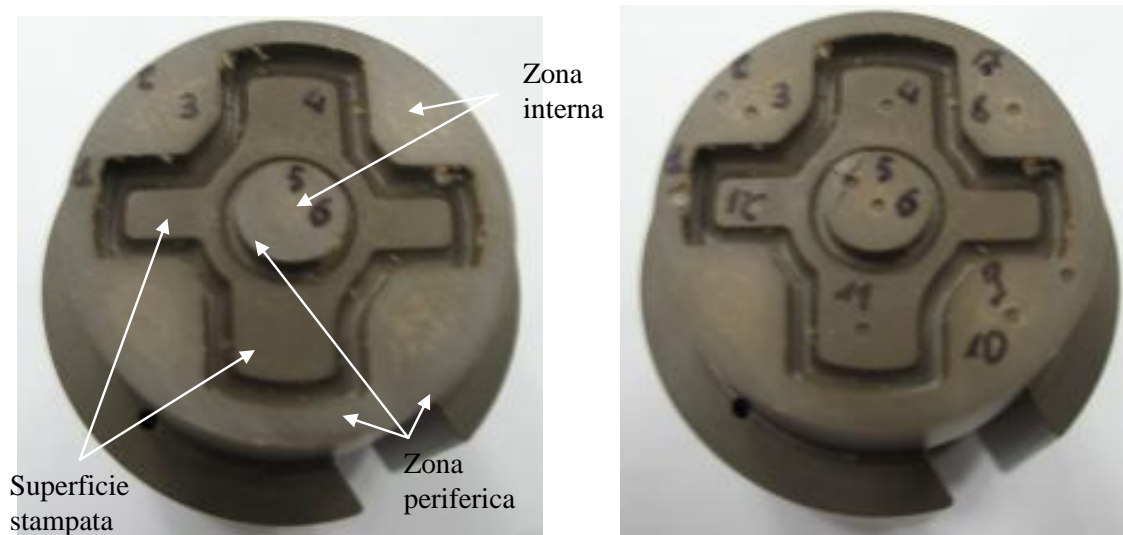


Figura 3.43: Aspetto del provino prima e dopo le prove di indentazione (prove seguite al secondo sezionamento).

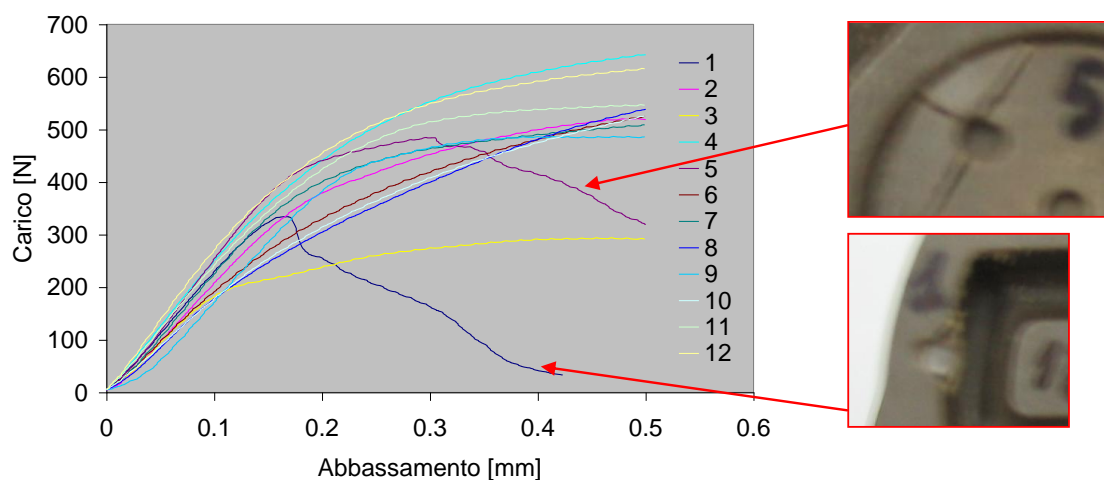


Figura 3.44: Insieme delle prove di indentazione con il dettaglio delle impronte che hanno portato rotture.

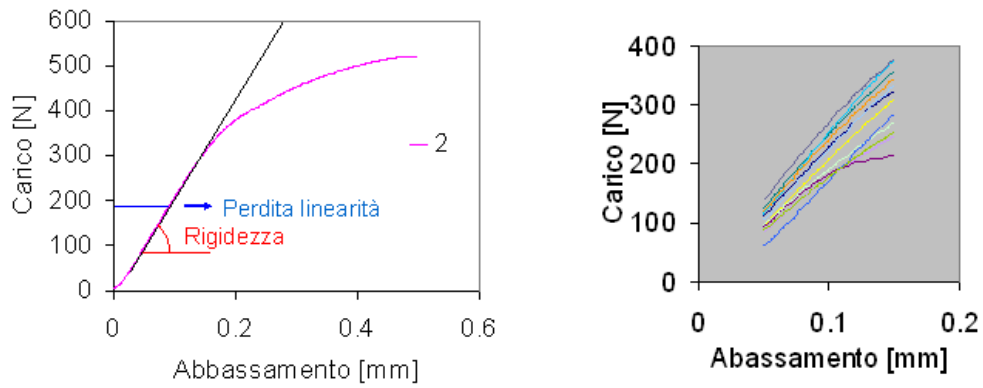


Figura 3.45: Tipica estrazione di dati da un test di indentazione e filtro delle curve prima dell'elaborazione.

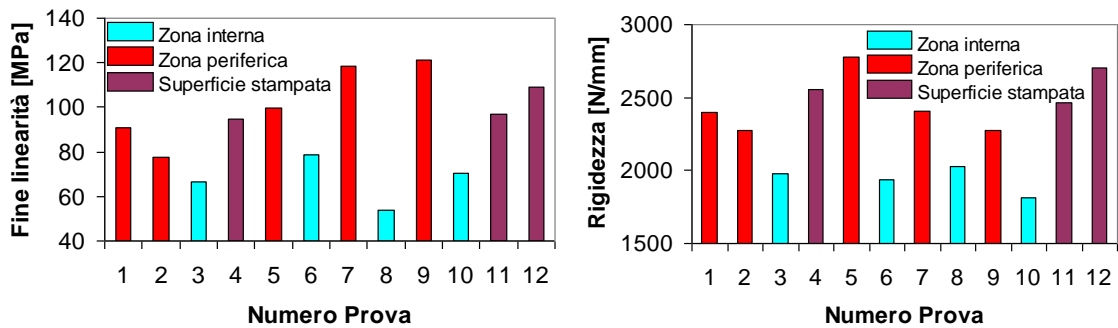


Figura 3.46: Risultati dei test di indentazione in termini di carico di fine linearità e rigidezza.

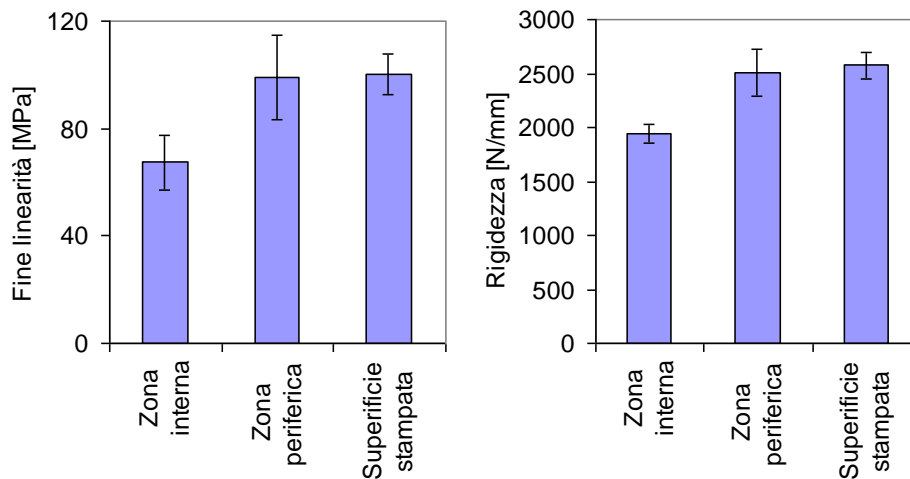


Figura 3.47: Risultati dei test di indentazione: valori medi per le singole zone.

Le indentazioni sono state realizzate applicando un precarico di 5 N, ad una velocità di carico di 0.5 mm/min per una massima profondità di indentazione di 0.5 mm. Dalle curve si è estratto sia il carico di perdita linearità (a cui il tratto lineare si distacca da quello non

lineare) sia la pendenza del tratto lineare, entrambi identificativi delle caratteristiche meccaniche del materiale stampato. Per tale analisi è sufficiente impiegare i tratti di curva passanti da un abbassamento di 0.05 mm a 0.15 mm. In due casi la curva di indentazione ha mostrato un massimo di rottura (già in fase plastica) connessa allo sfaldamento della superficie di applicazione del carico e da non tenere in considerazione per le ulteriori analisi.

In tutto sono state realizzate 12 prove (a fronte delle 6 inizialmente previste) in varie punti del componente, tutti però approssimativamente classificabili in tre aree: una parte interna (dove sono visibili le porosità), una parte esterna (prossima alla prima ma senza visibili porosità) e una superficie stampata (direttamente derivante dal processo di fabbricazione e non alterata nel sezionamento). Sia i valori del carico di fine linearità che di rigidezza mostrano una forte differenza tra il comportamento della parte interna meno compattata e quella esterna più compattata. La superficie stampata, essendo presumibilmente a ridosso di una zona meno porosa (come messo in evidenza dai sezionamenti), si comporta come la zona periferica di sezione (anzi leggermente meglio sia come valori medi che dispersione). Evidentemente nel caso della zona interna, la presenza di pori limita fortemente la capacità del materiale a tenere il carico e massimizza il suo effetto plasticizzante.

### ***Le linee di giunzione***

Le linee di giunzione che apparivano sulla superficie esterna del componente, invece che esaltarsi nelle prove in acido, addirittura scompaiono. Ripetendo prove in acido su altri parti del componente, si osserva che già dopo 30 min l'aspetto esterno si omogeneizza.

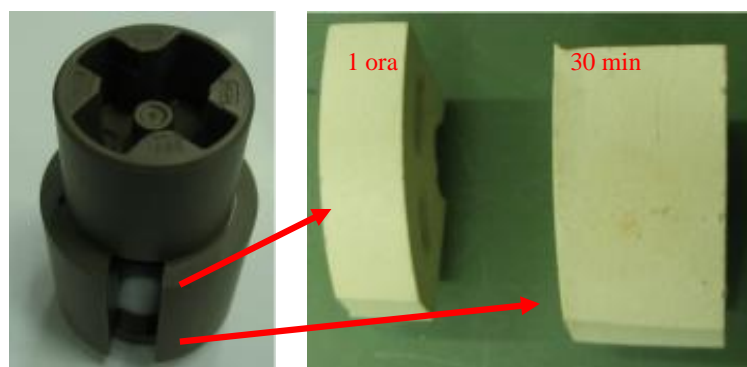


Figura 3.48: Ultime prove in acido per l'individuazione delle linee di giunzione.



Dunque è probabile che le linee che sono visibili all'esterno non siano linee di giunzione nel vero senso della parola, vale a dire che anche se il flusso si è ricongiunto in quella parte ne è risultato un effetto quasi solamente estetico. D'altronde la presenza di gas in pressione all'interno potrebbe essere stata prevista proprio per ottimizzare tali problematiche di riempimento. Le linee più scure si potrebbero essere generate per un diverso trattamento termico della matrice (che scurisce con la storia termica più invasiva), come anche mostrano le soluzioni dell'analisi di riempimento, o per una ridotta presenza di fibra e dunque un maggior contenuto di matrice (anche se nessun effetto di separazione del rinforzo è stato osservato nelle prove di degrado). Non è infine escluso che un transitorio della superficie esterna dello stampo possa generare delle anomalie sull'aspetto del componente, ma il fatto che le linee siano sempre presenti in senso longitudinale e mai radiale lascia comunque pensare che siano memoria in qualche modo del flusso di iniezione.

#### **Conclusioni**

Il componente fornito è stato stampato ad iniezione con l'aggiunta di un compattante probabilmente nella forma di pellet in fase di plastificazione. L'effetto che si ottiene è un buon riempimento e l'eliminazione di tutti i possibili difetti di superficie dovuti al riempimento. Tuttavia, in molte zone si addensano porosità evidenti poco al di sotto della superficie stampata, come nel caso delle asolature interne. Il colore del componente è quello atteso, essendo previsto più chiaro solo in presenza di bassissimi livelli di cristallinità (cosa che si può generare ad esempio con un attacco in acido). Le linee di giunzione seppur visibili non hanno nessun effetto significativo in profondità, essendo compensate in fase di riempimento dall'azione dell'agente schiumante. Le caratteristiche meccaniche finali sono fortemente influenzate dalla presenza dell'agente schiumante e probabilmente questa condizione è stata prevista in fase di progettazione realizzando un opportuno sovradimensionamento. La superficie esterna però, quella che in effetti scambia le maggiori sollecitazioni in esercizio, è invece ben compattata garantendo le prestazioni meccaniche. La presenza dello schiumante riduce fortemente i problemi di ritiro di un oggetto che altrimenti sarebbe eccessivamente massivo, compensando il richiamo di volume correlato all'alto livello di cristallinità del materiale. La stessa pressione può anche facilitare la formatura di cristalli agendo proprio nel senso

dell'aumento di densità. Naturalmente la stabilità dimensionale viene alterata dalla presenza del gas in pressione, ma tale alterazione è visibile solo alle alte temperatura ed è sicuramente ancora non macroscopica fino ai 200 °C.

### **3.1.3. Studio delle condizioni di stampaggio di boccole in PEEK tribologico<sup>2</sup>**

#### **Obiettivo dello studio**

Scopo della seguente attività è valutare le cause del comportamento anomalo di alcune boccole in PEEK tribologico. In pratica, a seguito di test da banco, si riscontrava un elevato tasso di rottura delle pompe in cui erano installate tali boccole. Come fornitura sono stati acquisiti 5 campioni:

- 3 boccole che hanno lavorato (in un banco prova) per 1000 ore in un impianto di riscaldamento alla temperatura di 80°C e fluido costituito prevalentemente da acqua (a bassa contaminazione) e sono accoppiate ad un rotore con albero in AISI 420 C di una pompa di circolazione;
- 2 boccole nuove che appartengono allo stesso lotto di produzione.

#### **Analisi visiva**

Il materiale con cui sono state stampate le boccole è il PEEK 450FC30 della Victrex.



Figura 3.49: Aspetto di una boccia stampata.

---

<sup>2</sup> Rif. [120].

Una boccola usurata ed una nuova sono state sezionate. In seguito a sezione, nella parte di accoppiamento, si osserva per la boccola usurata un deposito somigliante a della ruggine, probabilmente abraso dall'alberino durante il test.



Figura 3.50: Vista della sezione di una boccola usurata (sinistra) e di una nuova (destra).

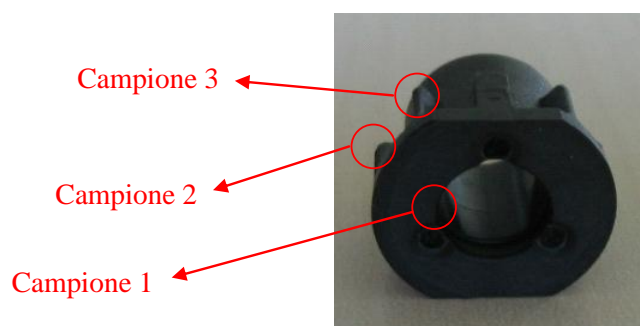
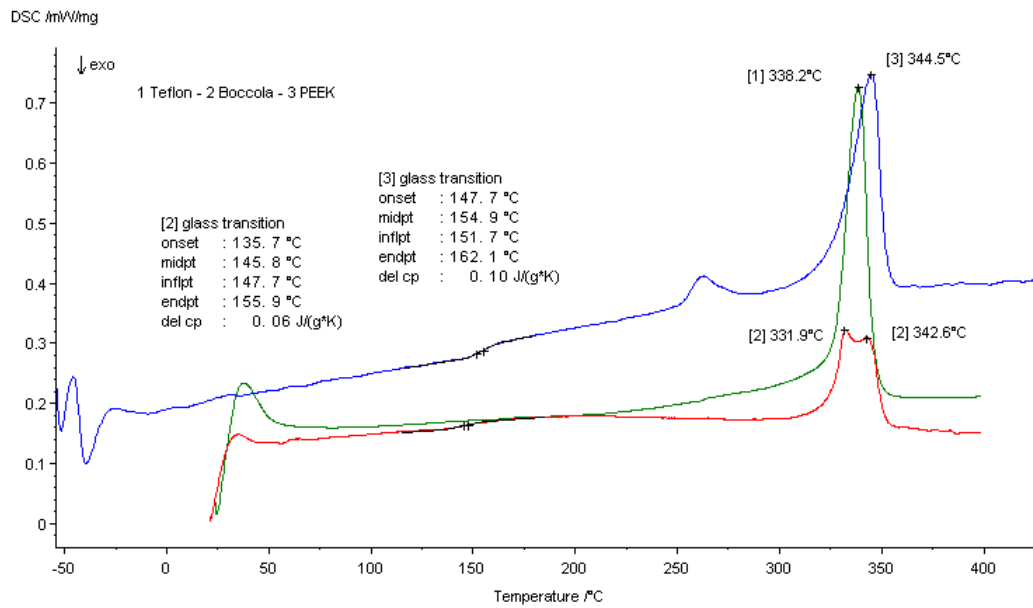


Figura 3.51: Provini per le prove al DSC.

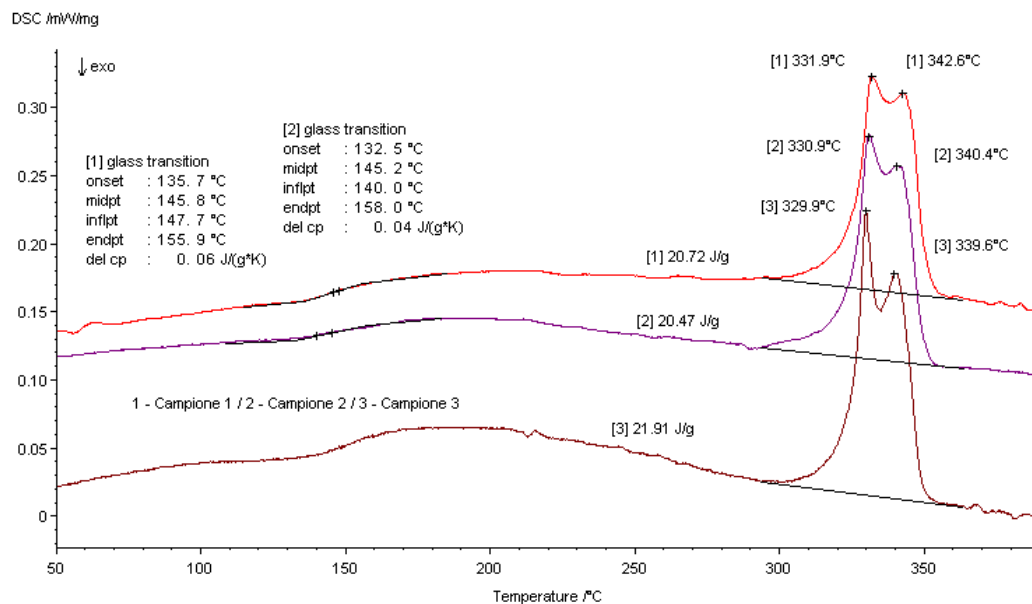
### ***Prove calorimetriche***

Dallo sfrido delle operazioni di taglio sono stati recuperati dei provini per l'analisi termica. In particolare i provini sono stati estratti in prossimità della parte interna (campione 1) e di quella esterna (una prima volta da una aletta spessa, campione 2, ed una seconda da una aletta più sottile, campione 3). Inoltre sono state eseguite anche delle scansioni su del PEEK vergine e del Teflon nero non caricato. Dalla sovrapposizione del DSC del campione 1 per la boccola usurata con quelli del PEEK vergine e del Teflon è osservabile come il doppio picco presente sia dipendente dai due termoplastici. Il picco di più bassa temperatura (331°C) dipende dal Teflon, mentre quello di più alta temperatura

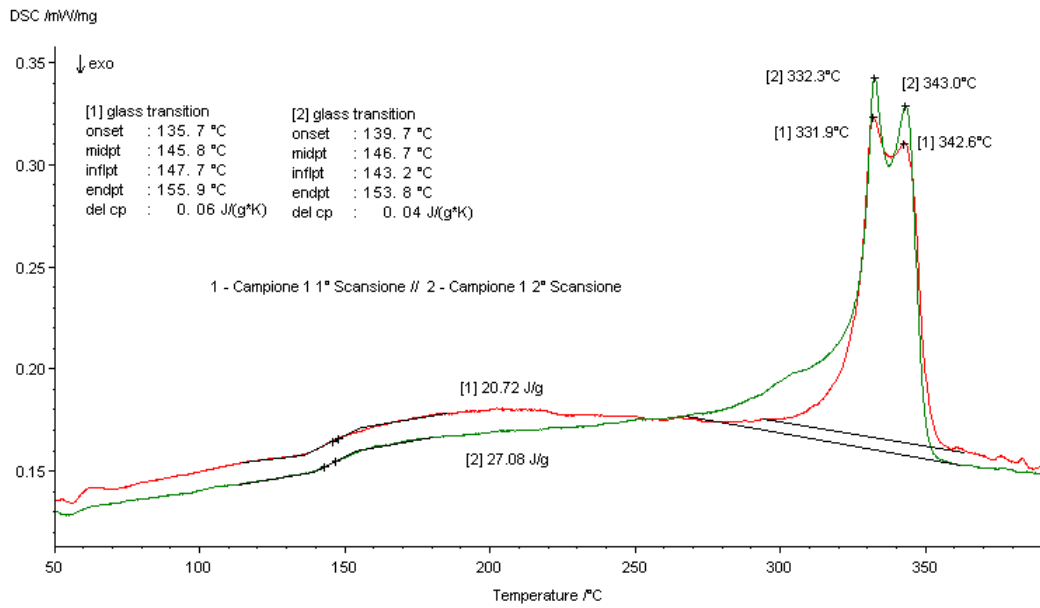
(342°C) è del PEEK. L'area del picco è invece dipendente dal calore di fusione dei due materiali ed è molto inferiore rispetto ai singoli PEEK e Teflon a causa del rinforzo.



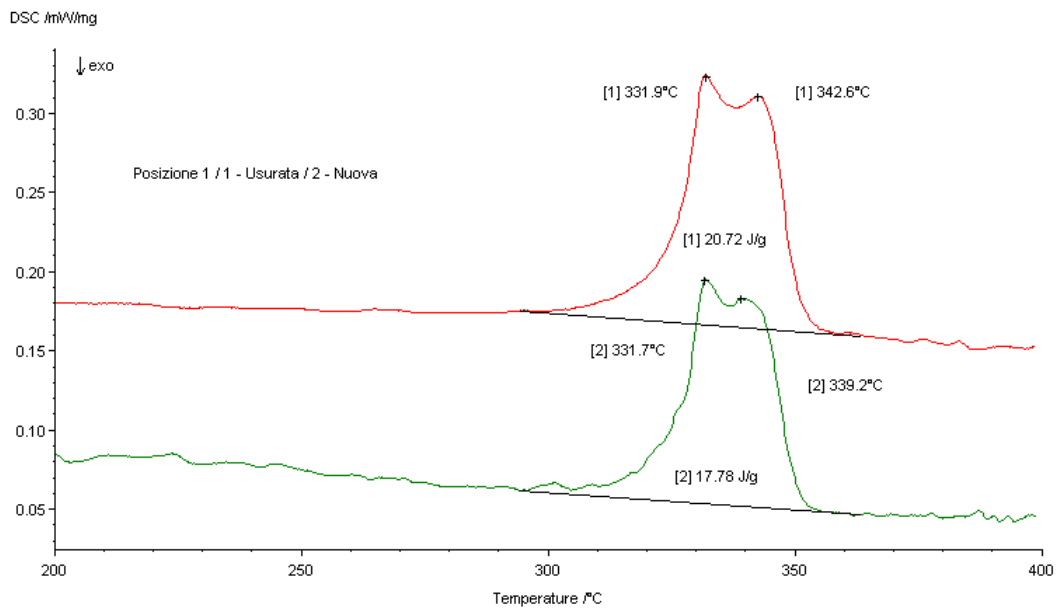
**Figura 3.52: Scansione al DSC di un campione di Teflon, uno di PEEK vergine ed uno prelevato da una boccola usurata (posizione 1).**



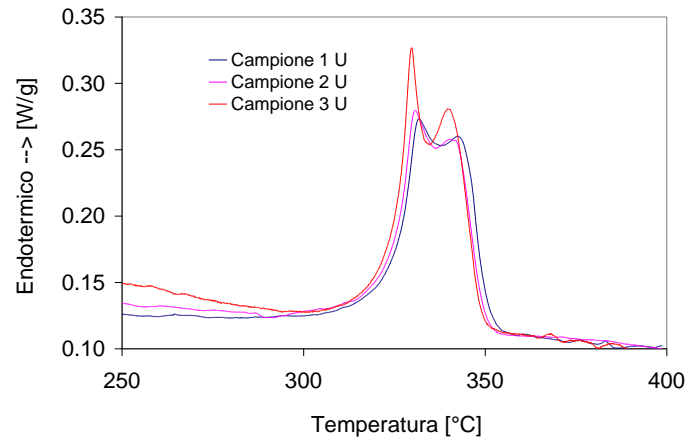
**Figura 3.53: Confronto tra le scansioni di provini estratti da una boccola usurata nelle tre diverse posizioni.**



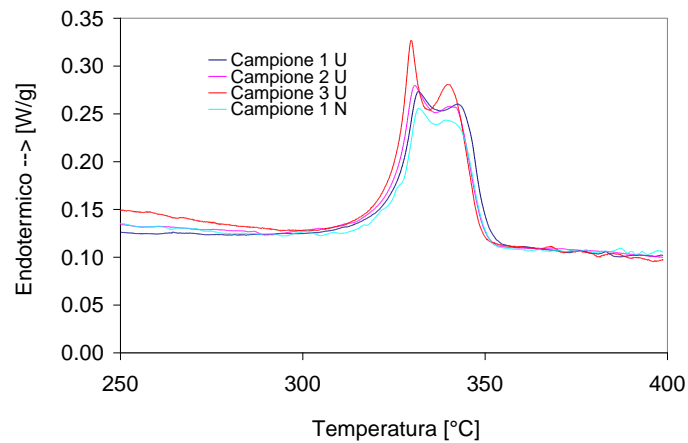
**Figura 3.54: Confronto tra prima e seconda scansione di un provino estratto da una boccola usurata (posizione 1).**



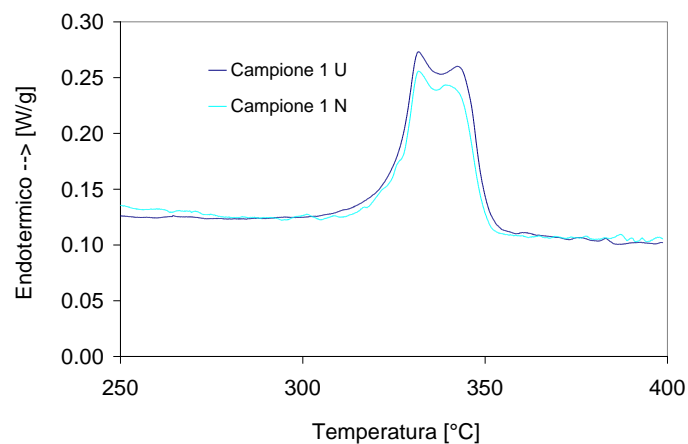
**Figura 3.55: Confronto tra le scansioni di due provini estratti da una boccola usurata e da una nuova (posizione 1).**



**Figura 3.56:** Traslazione delle scansioni dei provini estratti da una boccola usurata nelle tre diverse posizioni.



**Figura 3.57:** Traslazione delle scansioni eseguite nelle tre posizioni di una boccola usurata e nella posizione 1 di una boccola nuova.



**Figura 3.58:** Traslazione delle scansioni eseguite nella posizione 1 di una boccola usurata e di una boccola nuova.

Confrontando le scansioni dei tre campioni estratti dalla boccola usurata, si osserva una differenza in termini di altezze medie dei picchi di fusione (ad esempio nel campione 3 prelevato dall'aletta sottile il picco del Teflon è ben più alto di quello che si osserva nei primi due campioni). Evidentemente a causa della difficoltà dell'iniezione di tale aletta sottile, è accaduto sia che meno rinforzo andasse a finirvi (infatti tutti e due i picchi sono spostati verso l'alto) ma in particolare che il Teflon raggiungesse un maggior grado di cristallinità. Gli altri due campioni presentano invece termogrammi simili tra loro. L'esecuzione della seconda scansione fornisce dei risultati poco puliti a causa dell'alta sensibilità sia del Teflon che del PEEK alla storia termica del processo e del raffreddamento dalla prima scansione. Quello che invece è facile osservare è che nel caso della boccola nuova, il termogramma del campione 1 è del tutto analogo a quello dell'omologo campione della boccola usurata.

Dunque non è evidenziabile nessun particolare degrado in seguito a test da banco mentre è plausibile che una distribuzione non uniforme di cariche e Teflon sia presente nella geometria stampata.

#### ***Prove di usura***

Allo scopo di verificare l'entità dell'usura delle boccole durante la messa in esercizio, si è deciso di fabbricare un piccolo banco di prova. A tale scopo, avendo deciso di lavorare a secco, si sono fabbricati degli alberini di acciaio inossidabile. Tali alberini sono stati lavorati per essere in tolleranza con le semi-boccole da un lato ed accoppiati con un motore elettrico dall'altro. Lo stesso banco è stato predisposto per la misura della temperatura all'esterno della semi-boccola durante il test mentre la velocità di rotazione del motore elettrico è misurabile mediante un apposito misuratore di velocità angolare.

Un primo test di messa a punto è stato eseguito per 10 min sulla semi-boccola usurata ed in seguito un analogo test è stato realizzato sulla semi-boccola nuova. Le temperature finali si aggiravano in entrambi i casi intorno ai 60 °C con un transitorio di 4-5 min. Già ai primi giri era osservabile la comparsa sul mantello dell'alberino di alcune bande nere che non erano eliminabili in seguito se non con carte abrasive. Per tale motivo prima dell'esecuzione di ogni nuovo test, l'alberino veniva ripulito da tali bande nere a scopo di normalizzazione.

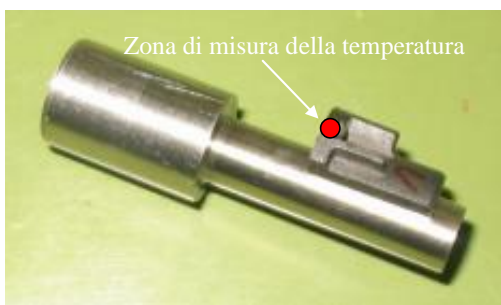
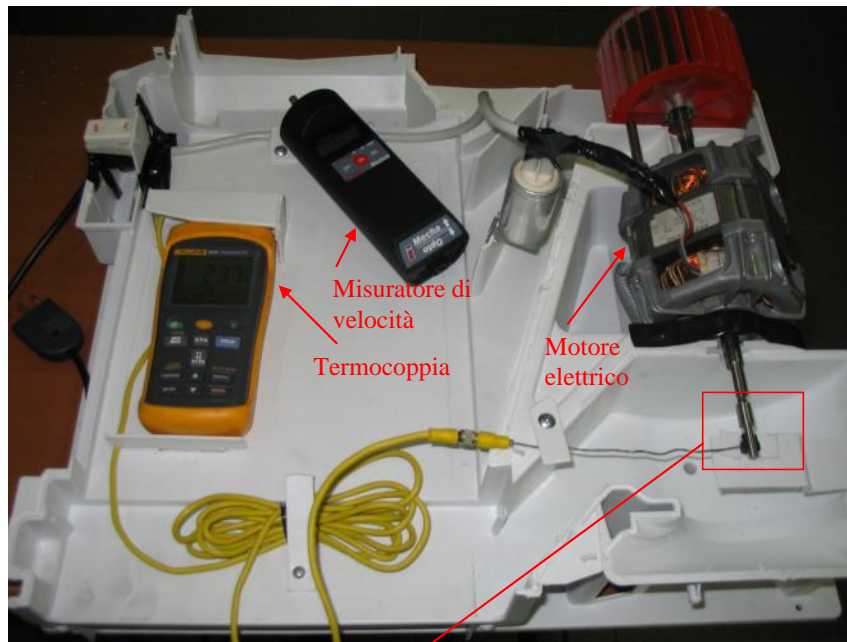


Figura 3.59: Sistema per l'usura delle boccole in PEEK.

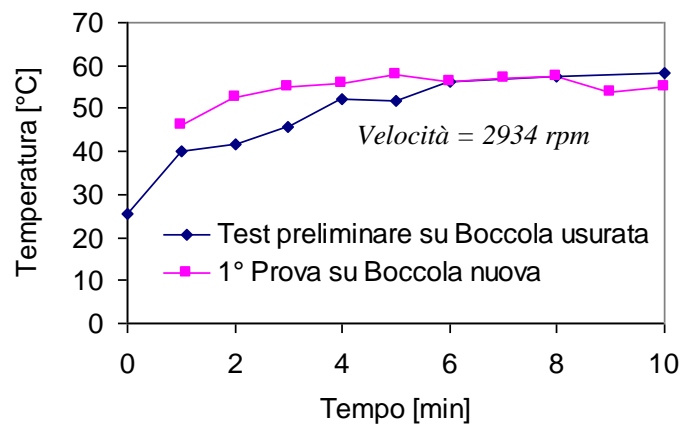


Figura 3.60: Misure di temperatura nelle prime prove.



Prima e dopo i test di messa a punto, su entrambe le semi-boccole e anche sull'alberino, sono state effettuate delle misure di profilo e di rugosità. Per le boccole, le misure sono state eseguite lungo due linee, una interna interessata prima allo stampaggio e poi all'accoppiamento con l'alberino, ed una esterna interessata al solo stampaggio.

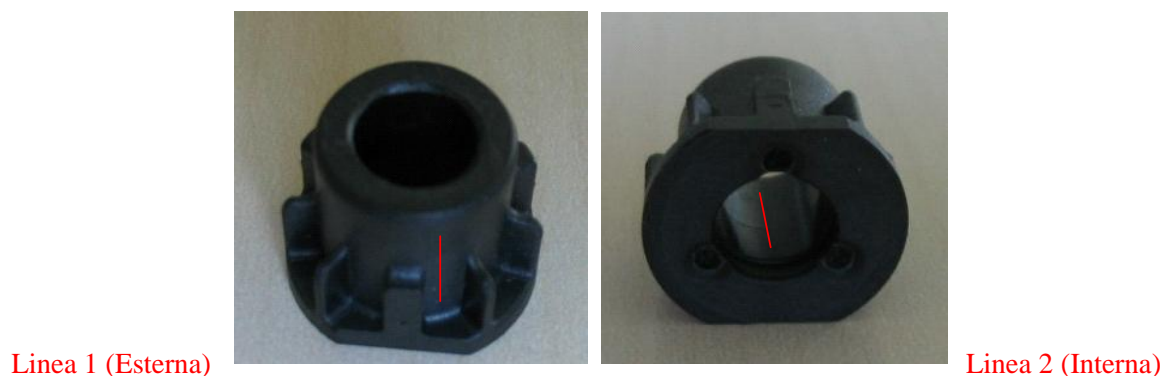


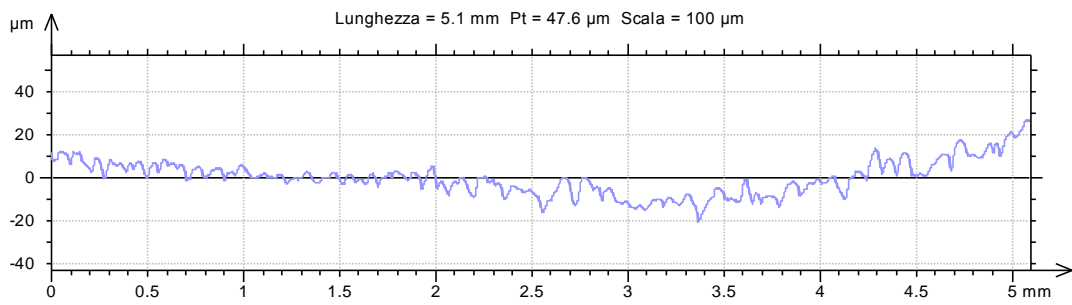
Figura 3.61: Posizione dei profili acquisiti per le prove al profilometro.

Le rugosità delle boccole nella parte interna sono comparabili tra loro così come nella parte esterna. Nel primo caso lo stampaggio e l'accoppiamento in tolleranza possono aver agito nella stessa direzione di appiattimento del profilo. Nel secondo caso sono le analoghe condizioni di stampaggio a generare un analogo aspetto superficiale; nella parte esterna la rugosità è molto superiore considerando che probabilmente tale parte è stata stampata con superficie di stampo non lucidata (non essendo essa interessata all'accoppiamento). L'alberino ha naturalmente un aspetto superficiale meno rugoso.

Dopo i test l'aspetto superficiale si modifica di poco e va nella direzione di un piccolo peggioramento per le entrambe le boccole. Questa condizione dipende probabilmente dalla non perfetta assialità dell'alberino che genera vibrazioni in accoppiamento. La presenza delle bande nere non modifica molto la rugosità dell'albero.

In ogni caso non ha senso investigare ulteriormente l'aspetto superficiale delle boccole se non in presenza delle effettive condizioni di esercizio per le stesse, dal momento che vibrazioni, condizioni di vincolo e di lavoro possono pesare in maniera drammatica. Quello che è sicuro è che il banco realizzato è in grado di sollecitare in poco tempo le boccole in maniera molto marcata riducendo fortemente il tempo per la sperimentazione.

Linea 1 (Esterna)



Linea 2 (Interna)

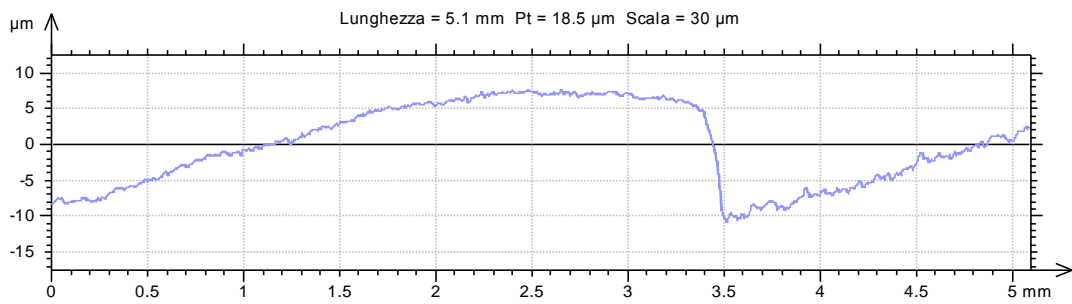
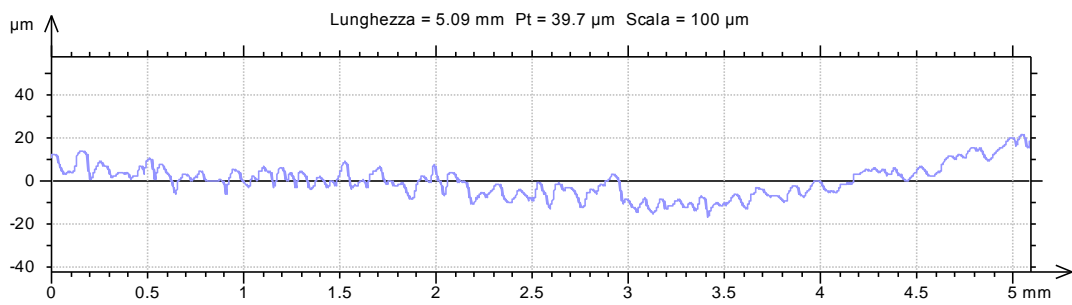


Figura 3.62: Profili di rugosità misurati sulla boccola usurata – Condizione iniziale.

Linea 1 (Esterna)



Linea 2 (Interna)

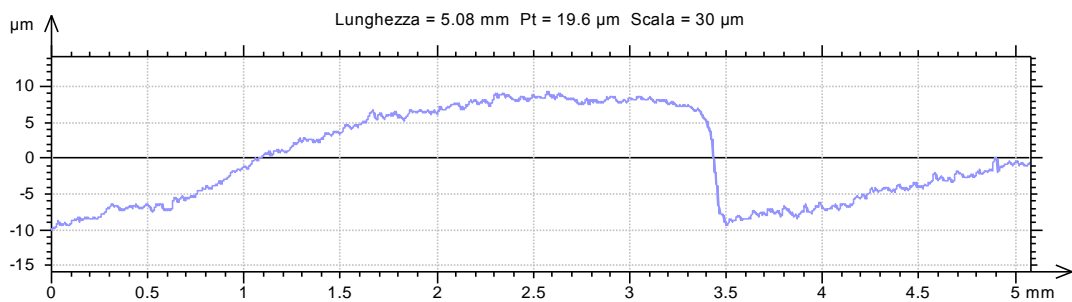


Figura 3.63: Profili di rugosità misurati sulla boccola nuova – Condizione iniziale.

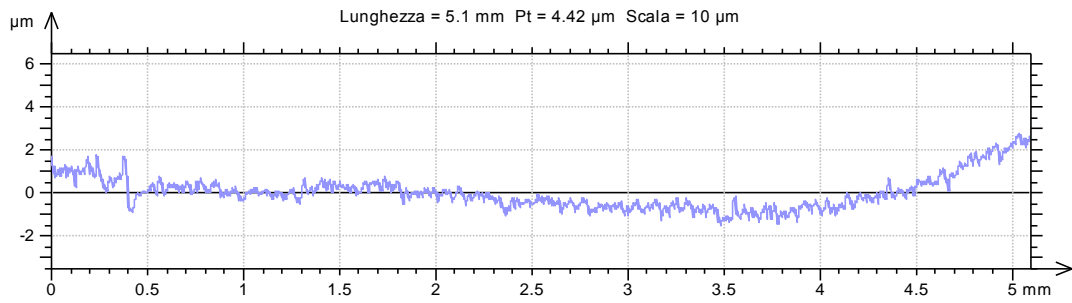


Figura 3.64: Profilo di rugosità misurato sull'alberino – Condizione iniziale.

Filtro applicato con rapporto 2.5 µm

Ra: Deviazione media aritmetica del profilo di rugosità [µm]

Rt: Altezza totale del profilo di rugosità [µm]

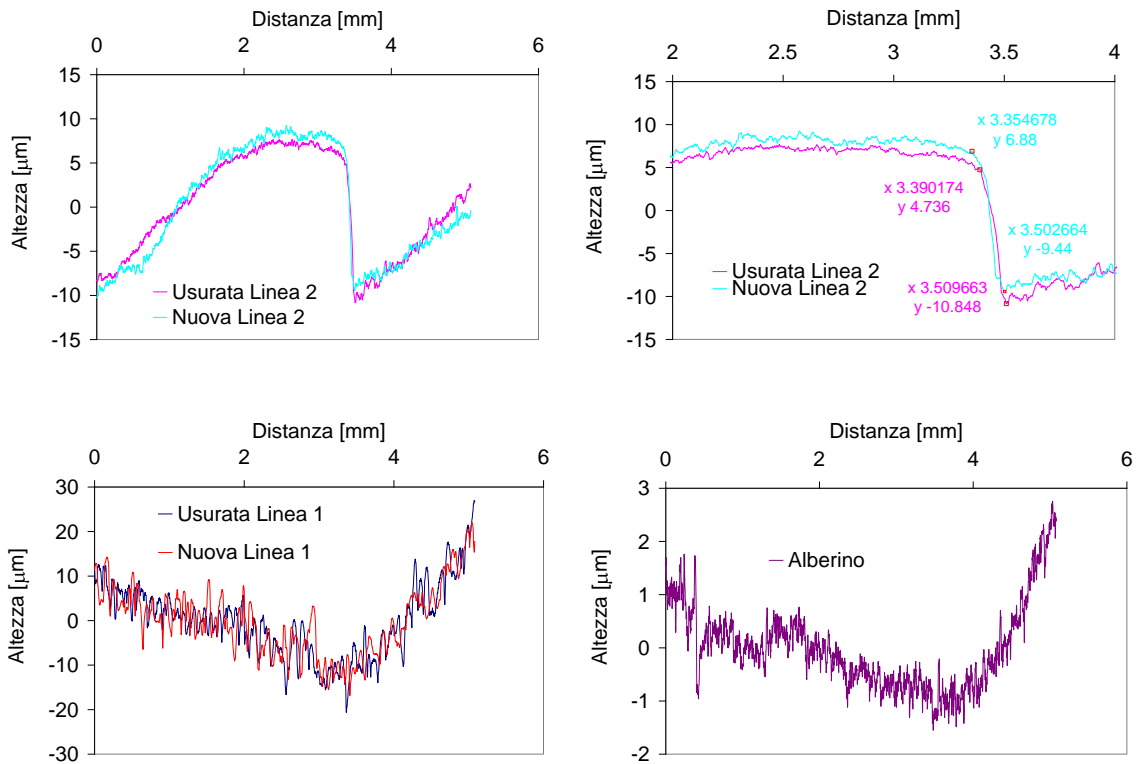


Figura 3.65: Dettagli e dei profili e confronti prima dell'inizio delle prove di usura.

	Boccola usurata		Boccola nuova		Alberino
	Linea 1	Linea 2	Linea 1	Linea 2	
Ra [µm]	2.23	0.542	2.53	0.597	0.174
Rt [µm]	19	10.2	18	9.73	2.02

Tabella 3.1: Misure estratte dai profili prima dell'inizio delle prove di usura.

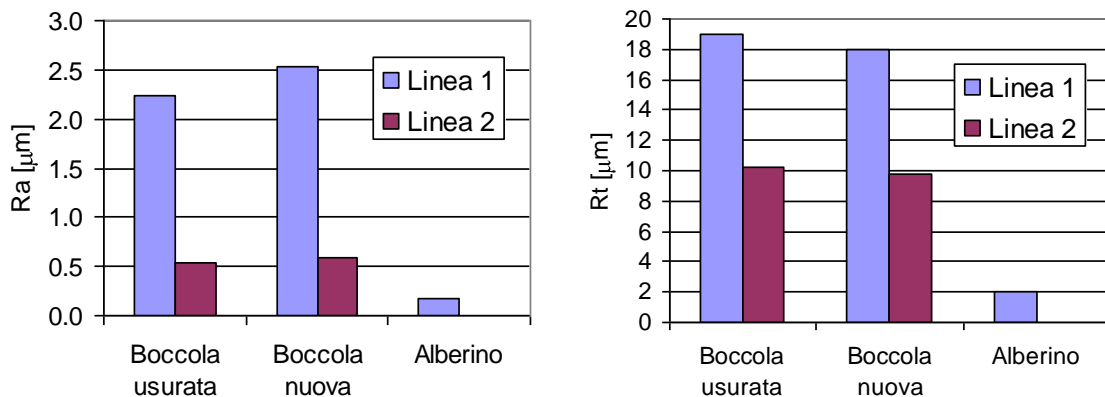


Figura 3.66: Confronto tra i parametri di rugosità prima dell'inizio delle prove di usura.

Linea 2 (Interna)

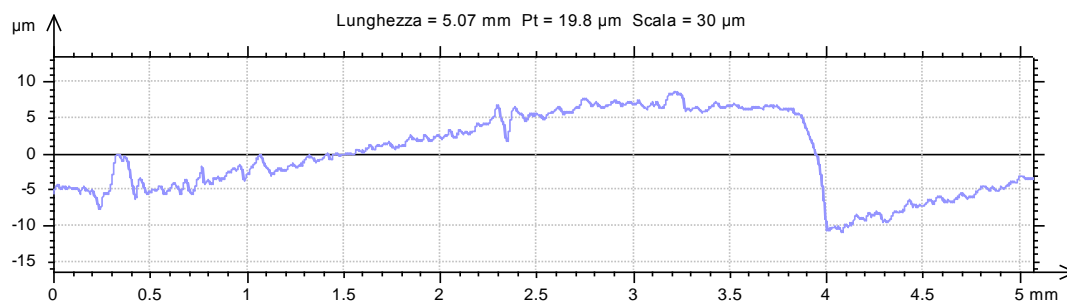


Figura 3.67: Profilo di rugosità misurato sulla boccola usurata – Dopo il test di messa a punto

Linea 2 (Interna)

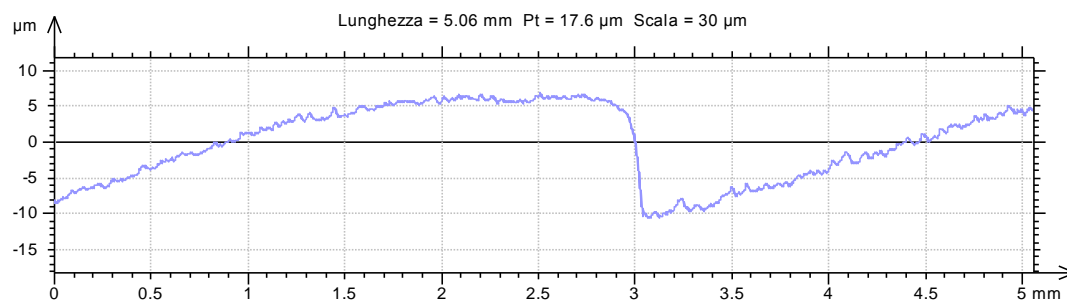


Figura 3.68: Profilo di rugosità misurato sulla boccola nuova – Dopo il test di messa a punto

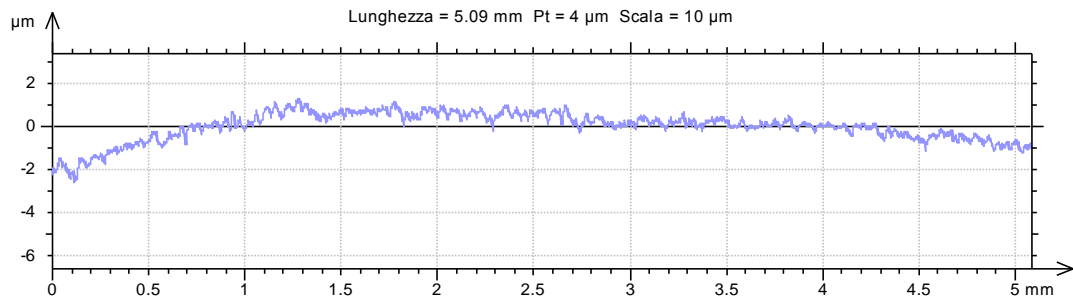


Figura 3.69: Profilo di rugosità misurato sull'alberino – Dopo il test di messa a punto

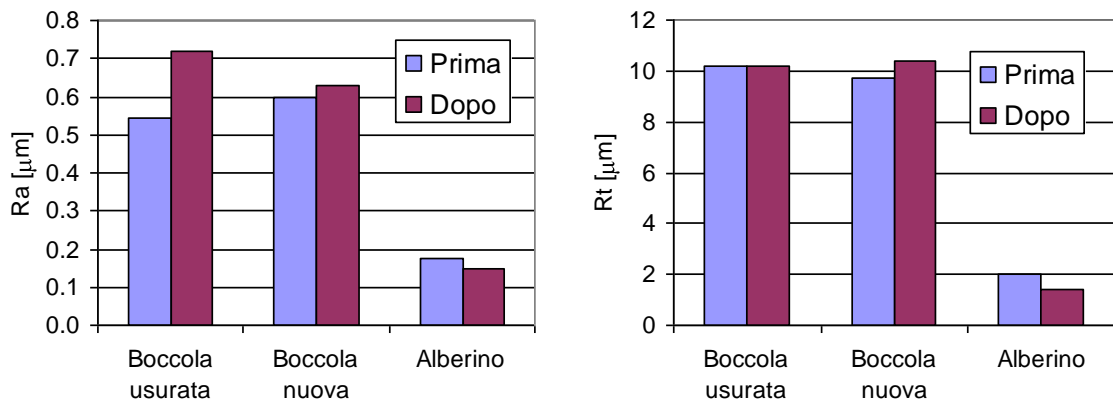
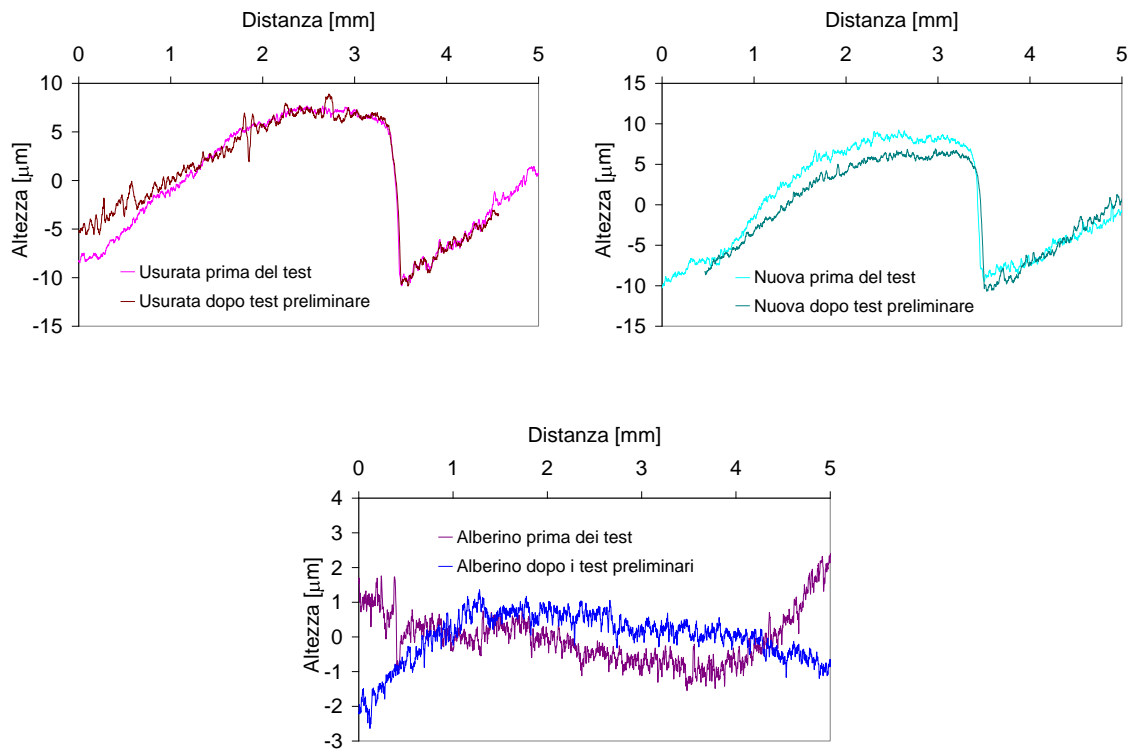


Figura 3.70: Confronto dei profili interni delle boccole ed esterno dell'alberino dopo i due test preliminari e confronto tra i parametri di rugosità misurati.

Dopo i primi Test	Boccola usurata	Boccola nuova	Alberino
$Ra [\mu m]$	0.717	0.627	0.15
$Rt [\mu m]$	10.2	10.4	1.42

Tabella 3.2: Misure estratte dai profili in seguito ai test preliminari.

Per verificare da cosa dipendesse l'insorgenza delle bande nere sull'alberino, sono state fatte delle prove di strisciamento su del PEEK vergine, del Teflon nero ed un composito a matrice epossidica e fibre di carbonio.

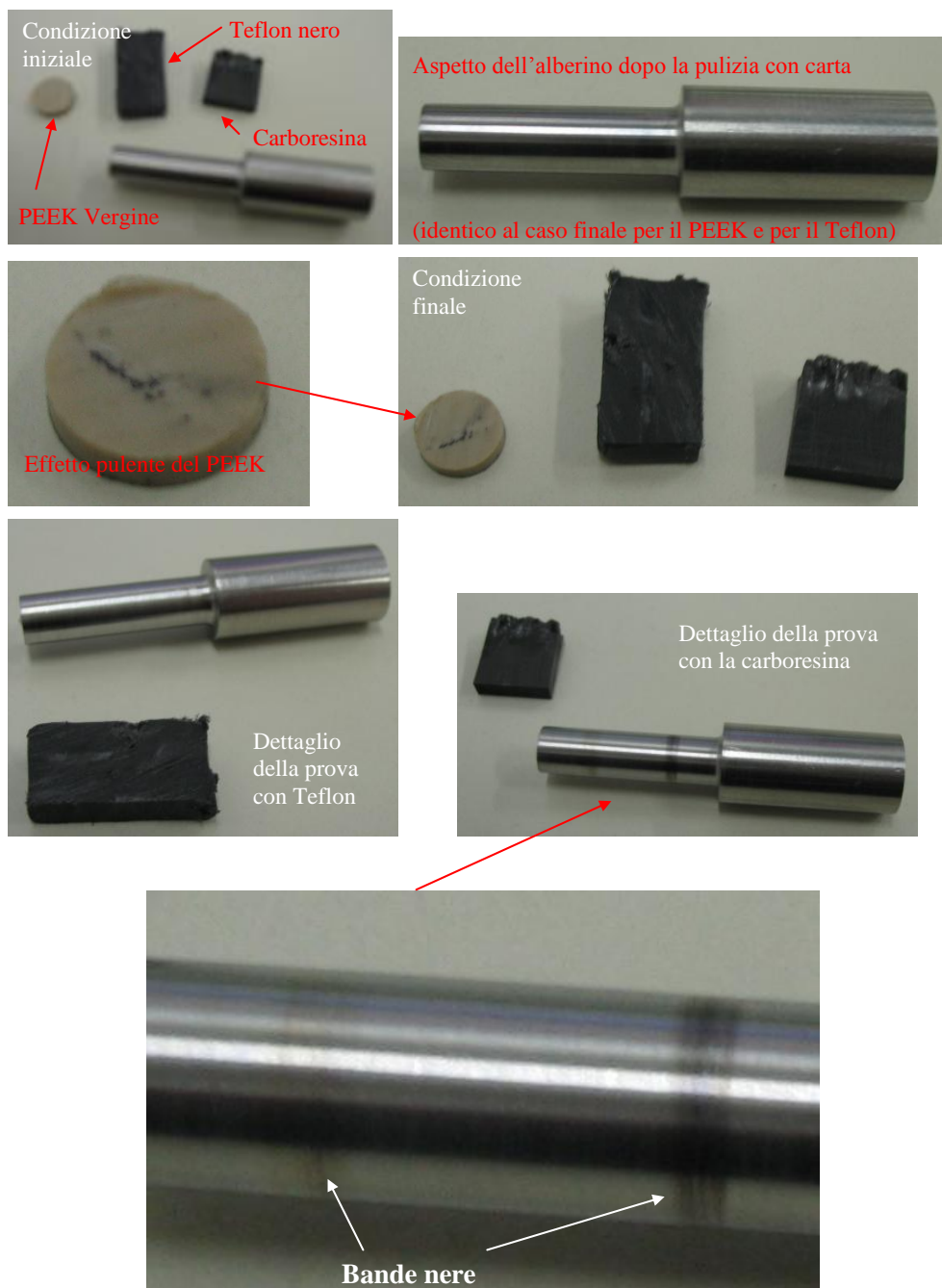


Figura 3.71: Prove con il secondo alberino per il riconoscimento dell'insorgenza delle bande nere.

Si è osservato come le bande insorgano solo nel caso di strisciamento sul composito in fibra di carbonio. Evidentemente il carbonio è sufficientemente duro da incastrarsi nell'acciaio dell'albero durante la rotazione. Il PEEK vergine ha invece un effetto pulente, a causa probabilmente dell'alto coefficiente di attrito (motivo per il quale serve inserire del Teflon per migliorare le caratteristiche tribologiche). Il Teflon nero lascia invece minime tracce eliminabili facilmente dall'alberino strofinandovi un panno.

Successivamente è stata eseguita una prova di lunga durata (1 h) sulla semi-boccola estratta da quella nuova. Si è osservato come il materiale in periferia giunga ad oltre 80 °C senza che nessun degrado appaia alla fine del test nella parte interna. Resta però preponderante l'effetto dell'alterazione della superficie esterna dell'alberino.

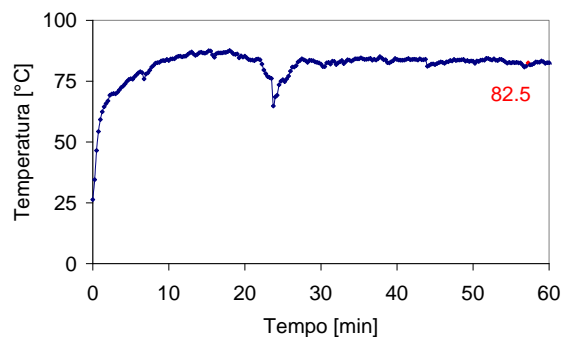


Figura 3.72: Misura della temperatura durante il test di 1 h sul particolare estratto dalla boccola nuova.

Le bande si formano già dopo soli 5 min di prova, come evidenzia un apposito test veloce realizzato sulla stessa semi-boccola.

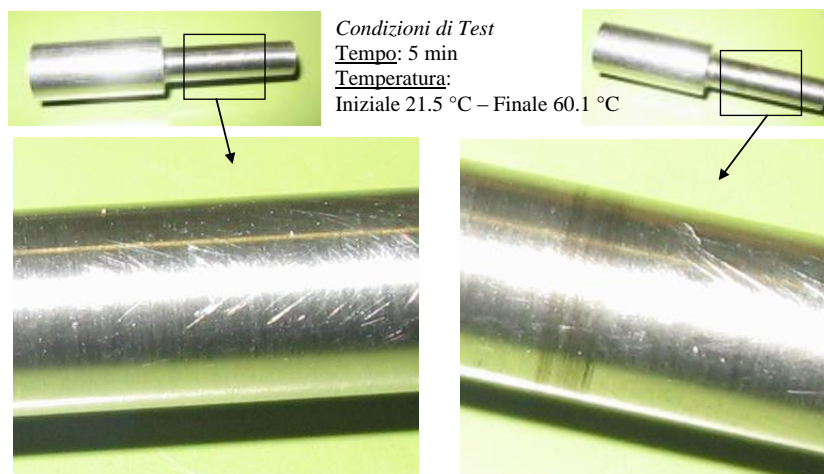


Figura 3.73: Test veloce con un alberino nuovo sulla boccola nuova impiegata nei test preliminari: modifica dell'aspetto dell'alberino.

Per comprendere al meglio l'origine di tali bande, questa semi-boccola è stata inglobata in una matrice di resina poliestere ed è stata osservata al microscopio ottico. In particolare si è cercata una differenza tra l'aspetto della sezione in prossimità di una zona di accoppiamento (parte interna) e l'aspetto della sezione in una zona esterna (interessata solo allo stampaggio).

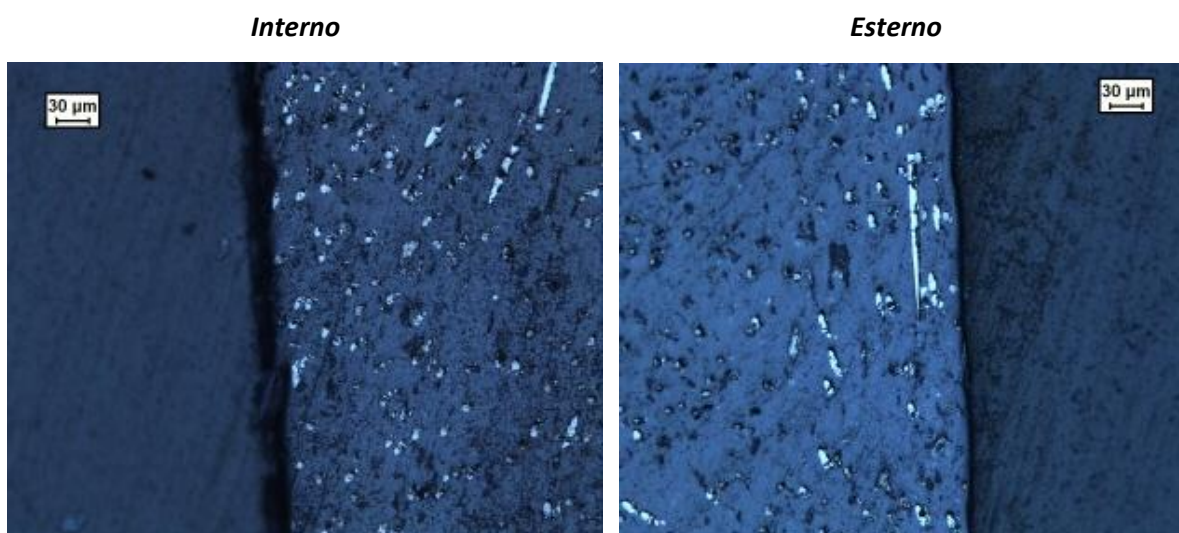


Figura 3.74: Micrografie della boccola impiegata per i test dopo inglobamento (parte interna in accoppiamento con l'alberino e parte esterna libera).

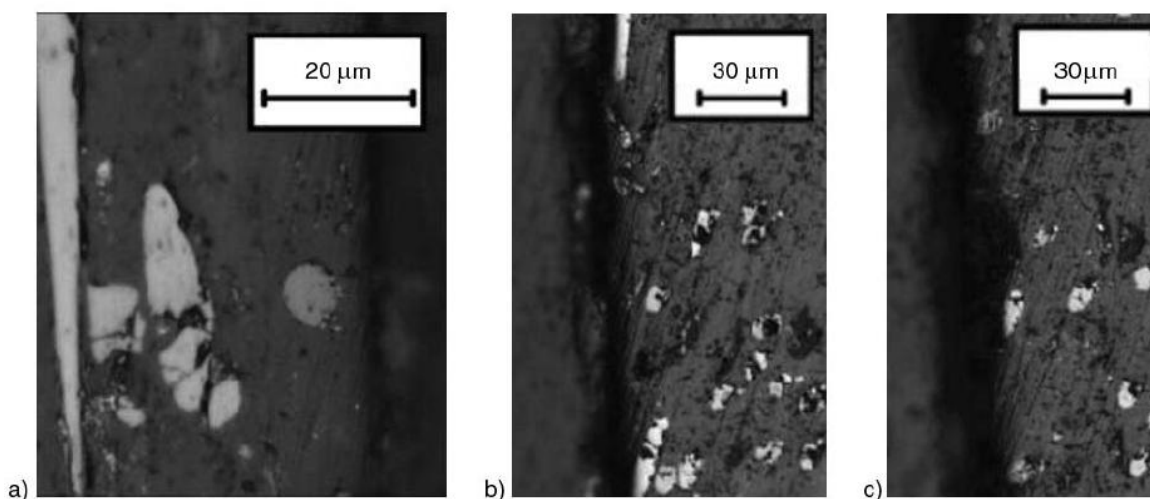


Figura 3.75: Zona esterna (a) e affioramento della carica nella zona interna (b-c).

Risulta che nella zona esterna le particelle di carbonio (fibra o grafite) affiorano raramente e sono invece quasi sempre inglobate nella matrice di PEEK e Teflon. Nella parte interna invece non solo le particelle affiorano ma appaiono anche levigate per



effetto dell'accoppiamento con l'alberino. In dipendenza delle condizioni di flusso, ci possono essere zone in cui tale fenomeno sia esaltato a causa di una concentrazione particolare del rinforzo o di un suo particolare orientamento. Infatti nella generica sezione sono visibili o delle linee o dei punti corrispondenti alle fibre di carbonio o alla grafite affioranti nella sezione lungo la propria lunghezza o il loro diametro rispettivamente.

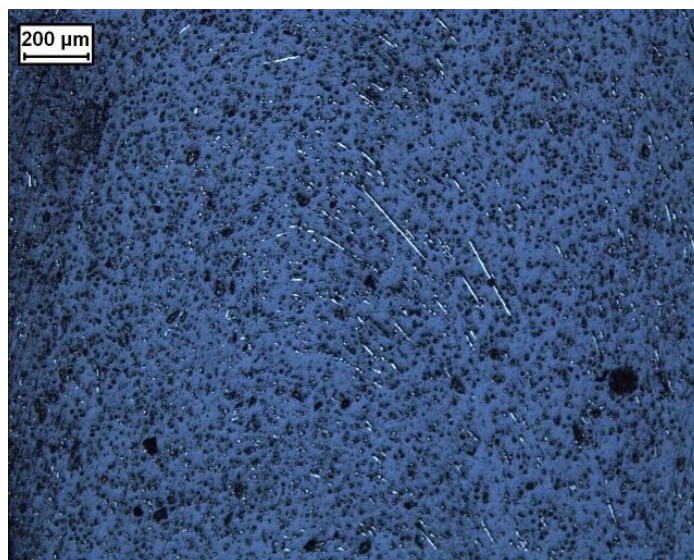


Figura 3.76: Micrografia estratta nello spessore tra parete interna ed esterna.

### **Conclusioni**

La problematica derivante dalla messa in esercizio delle boccole fornite è di per sé incentrata sulle caratteristiche intrinseche dello stesso materiale (PEEK caricato con Teflon, fibra di carbonio e grafite). Tale materiale, detto tribologico, presenta buone proprietà in temperatura grazie alla presenza del carbonio e buone caratteristiche tribologiche grazie al Teflon (mentre di per sé la sola matrice di PEEK non ha un ottimo comportamento tribologico come evidenziato nei test dal suo effetto pulente). In realtà il buon comportamento tribologico è necessario solo nella zona di accoppiamento (anche se il materiale stampato presenta Teflon ovunque) mentre il rinforzo è importante ovunque tranne nella zona di accoppiamento (dove causa invece un aumento dell'attrito e può generare danni di abrasione). Per ridurre l'effetto di danneggiamento delle fibre di carbonio, parte di questo rinforzo è sostituito da grafite che di per sé è un ottimo materiale tribologico. Il materiale stampato non solo presenta macroscopicamente una distribuzione di fibre e matrice non ottimale, in più tale distribuzione non è neppure

calibrabile, essendo intrinsecamente dipendente dalle condizioni di iniezione. In particolare sé è vero che nelle zone più sottili arriva più facilmente matrice e ancora di tale matrice cristallizza meglio il Teflon, allora risulta che il materiale tribologicamente migliore è quello nelle alette (dove l'aspetto tribologico non serve e semmai sarebbe importante avere del rinforzo). Allo stesso modo nella zona centrale di bulk, in prossimità dell'accoppiamento, si addensa la carica e si riduce la qualità tribologica. Dopo pochi giri dell'alberino, la pellicola esterna in materiale organico scompare ed il carbonio entra in contatto con l'alberino depositandosi sulla sua superficie e rovinando l'accoppiamento stesso. Ne può risultare un aumento significativo di temperatura ed una perdita di efficienza netta ed è da discutere, in funzione dell'ambiente previsto in esercizio, se eventuali altri danni di tipo chimico possono derivare da tale associazione.

In conclusione, un certo miglioramento delle caratteristiche tribologiche della boccola è ipotizzabile intervenendo sulle condizioni di stampaggio (e quindi anche sulla forma) qualora si riesca a veicolare un materiale più ricco di Teflon e meno di carbonio verso la superficie di accoppiamento. Alternativamente andrebbero studiate condizioni di fabbricazione del tutto nuove capaci di portare una pellicola di Teflon e PEEK ad affiorare nella zona di accoppiamento ed un bulk di PEEK e carbonio per tutto il resto del materiale stampato. Possibili soluzioni tecnologiche potrebbero essere il co-stampaggio o la co-iniezione (anche se i costi associati potrebbero essere tali da scegliere ancora altre strade).

### ***3.1.4. Studio delle condizioni di stampaggio di provini in LGFR PP***

#### ***Obiettivo dello studio***

Obiettivo del presente studio è la valutazione dell'effetto che l'orientamento delle fibre di vetro discrete lunghe ha sulle prestazioni di compositi a matrice di polipropilene stampati ad iniezione.

#### ***Caratteristiche dei provini e parametri di prova***

In tutte le prove sono stati impiegati provini di polipropilene caricati al 30% con fibre di vetro discrete lunghe, ottenuti mediante stampaggio ad iniezione. Il materiale impiegato per la fabbricazione dei provini è il Nepol GB303HP della Borealis.

### Prove di indentazione

Le prove di indentazione sono state eseguite su due piastre e due coppie di provini ad osso di cane. Le dimensioni dei provini e le mappe dei punti di indentazione sono riportate nelle figure a seguire.

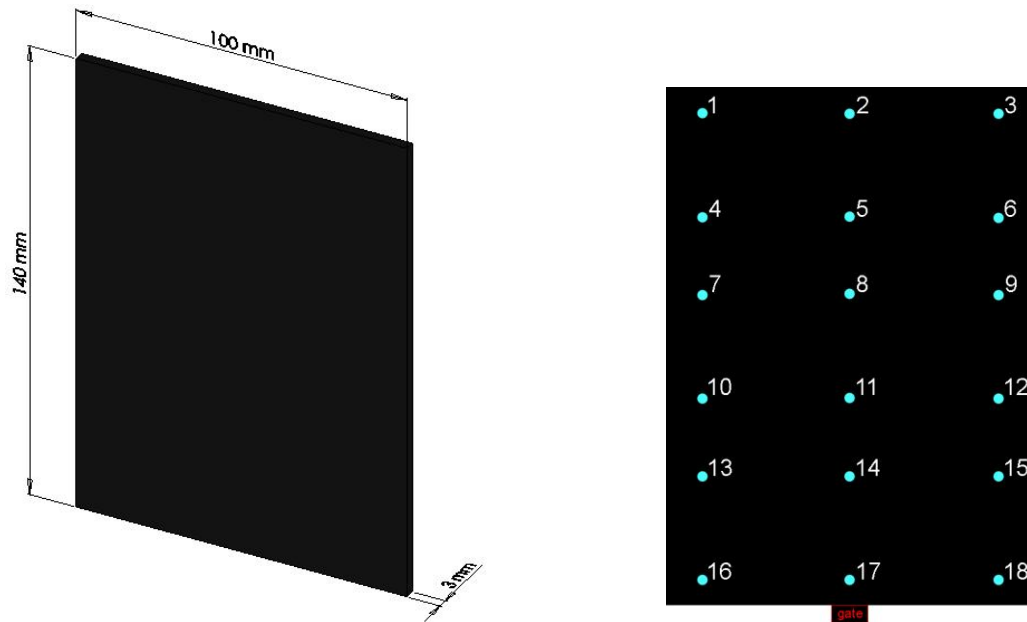


Figura 3.77: Dimensioni della piastra e mappa dei punti di indentazione.

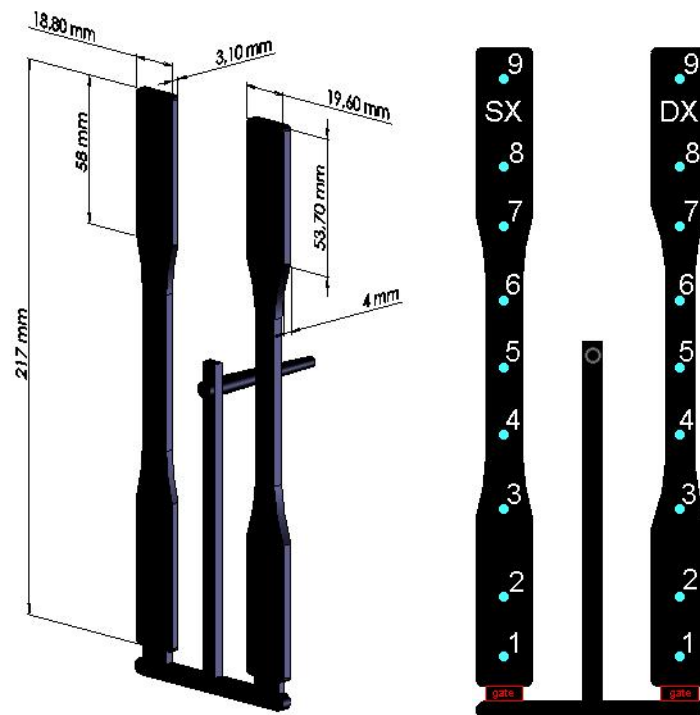


Figura 3.78: Dimensioni dei provini ad osso di cane e mappa dei punti di indentazione.

Le prove di indentazione sono state effettuate con un precarico di 300 N, alla velocità di 10 mm/min, fino alla profondità di penetrazione di 0.5 mm.

#### Misure di densità

Dalle piastre sono stati ricavati dei provini in senso trasversale su una e longitudinale sull'altra come mostrano le figure seguenti.

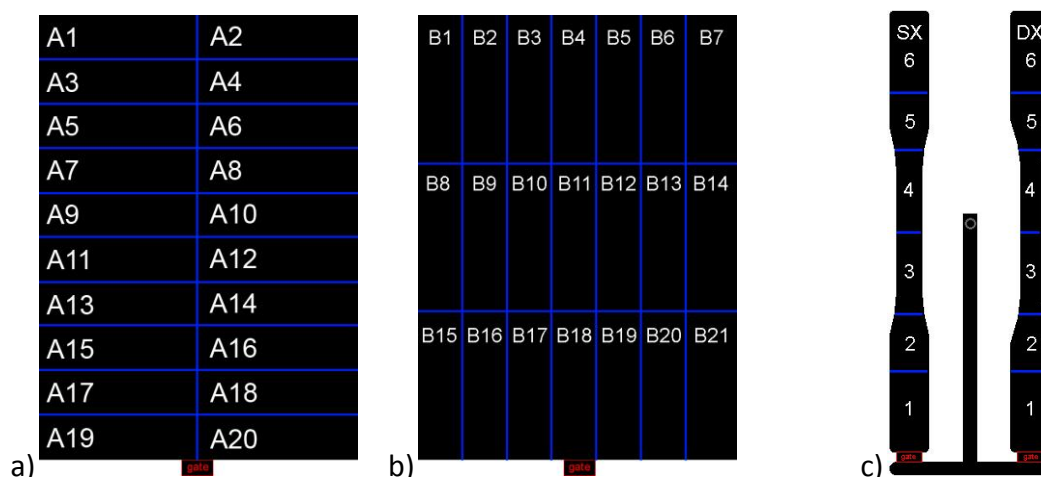


Figura 3.79: Provini estratti in direzione ortogonale (a) e parallela (b) al flusso di iniezione dalle piastre e (c) linee di taglio per l'estrazione dei campioni dai provini ad osso di cane.

I provini, una volta tagliati con l'ausilio di una troncatrice, sono stati pesati e ne sono state misurate le dimensioni mediante un calibro. Lo stesso procedimento è stato eseguito sui provini ad osso di cane.

#### Prove di flessione

Dopo aver misurato la densità dei provini, sono state effettuate prove di flessione sugli stessi, con un precarico di 10 N, alla velocità di 10 mm/min, fino allo spostamento massimo di 10 mm; la distanza tra gli appoggi è pari a 35 mm.

#### Prove di trazione

Sono stati presi altri provini ad osso di cane e sono stati sottoposti a prove di trazione. È stata prevista una zona di afferraggio di 45 mm e una distanza tra le pinze di 120 mm, con un precarico dovuto al serraggio delle pinze autostringenti di 150 N. La velocità di prova è pari a 10 mm/min. Lo stesso studio è stato fatto su altre due piastre dalle quali sono stati estratti provini in senso trasversale (piastra C) e longitudinale (piastra D) come mostrano le figure a seguire. In questo secondo caso è stata prevista una zona di

afferraggio di 30 mm e una distanza tra le pinze di 40 mm e 80 mm per i provini ricavati dalla piastra C e D rispettivamente, il precarico dovuto al serraggio delle pinze è di 200 N. La velocità di prova è pari a 10 mm/min.

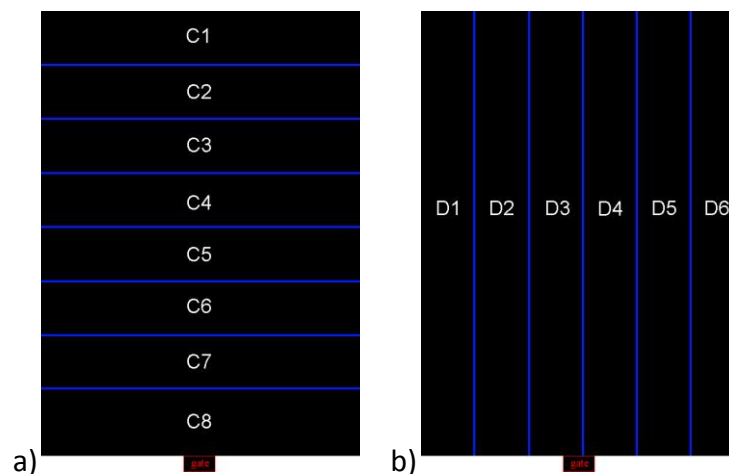


Figura 3.80: Provini estratti in direzione ortogonale (a) e parallela (b) al flusso di iniezione dalle piastre

#### Analisi termografica

Sono state realizzate prove di tipo termografico allo scopo di valutare se tale tecnica fosse idonea alla valutazione dell'orientamento delle fibre di rinforzo all'interno del componente.

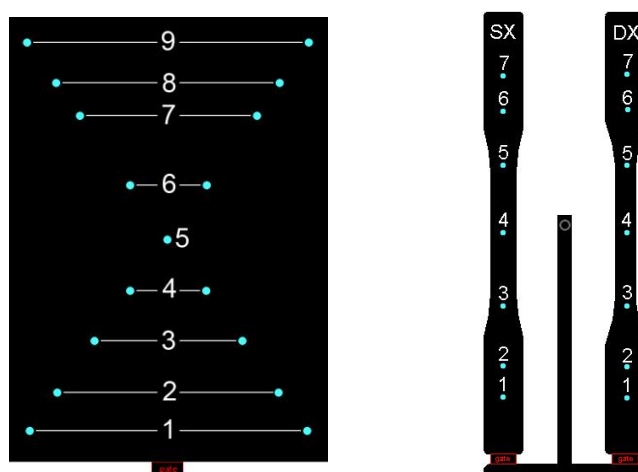


Figura 3.81: Mappa punti laser per l'analisi termografica sulla piastra e sui provini ad osso di cane.

Tali prove sono state fatte sia su una piastra che su una coppia di provini ad osso di cane. Per il trattamento dei dati termografici, ovvero per ricavare la distribuzione di temperatura alternata prodotta da un fascio laser modulato ad una frequenza, si farà

riferimento alla seguente situazione. Si consideri un corpo omogeneo, isotropo e otticamente opaco. Quest'ultima ipotesi garantisce che l'assorbimento della radiazione laser e la conseguente emissione avviene in prossimità della superficie. Se il materiale in esame non soddisfa quest'ultima ipotesi si può comunque depositare un sottile coating otticamente opaco. In questa condizioni la distribuzione di temperatura superficiale  $T(r, f)$ , che in base alla ipotesi prima citate ha una simmetria radiale rispetto al punto di incidenza del laser, può essere ottenuta risolvendo l'equazione di diffusione del calore:

$$\nabla^2 T + \frac{H(r, f)}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$

dove  $H(r, f)$  è la quantità di calore sviluppata per unità di volume e di tempo all'interno del materiale, imponendo la condizione che tutta la potenza del laser viene trasferita per conduzione all'interno dello stesso. Se si considerano punti sulla superficie a distanza  $r$  dal punto di incidenza del laser maggiore del diametro del fascio laser ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ), si può dimostrare che la distribuzione di temperatura superficiale è data dalla relazione:

$$T(r, f) = \frac{P}{kr} e^{-\frac{r}{\mu}} \cos\left(2\pi f t - \frac{r}{\mu}\right)$$

dove  $P$  è la potenza del fascio laser incidente mentre  $\mu$  rappresenta la lunghezza di diffusione termica. Come si può notare l'ampiezza della temperatura diminuisce esponenzialmente con  $r$  mentre la fase ha una dipendenza lineare. Quest'ultima circostanza, che praticamente tiene conto del tempo di ritardo che l'eccitazione termica impiega per raggiungere un punto a distanza  $r$ , consente di misurare la diffusività termica a partire dalla valutazione della pendenza lineare della fase con  $r$ .

Ulteriori informazioni sulle tecniche e sul sistema impiegato sono presenti in Appendice B.

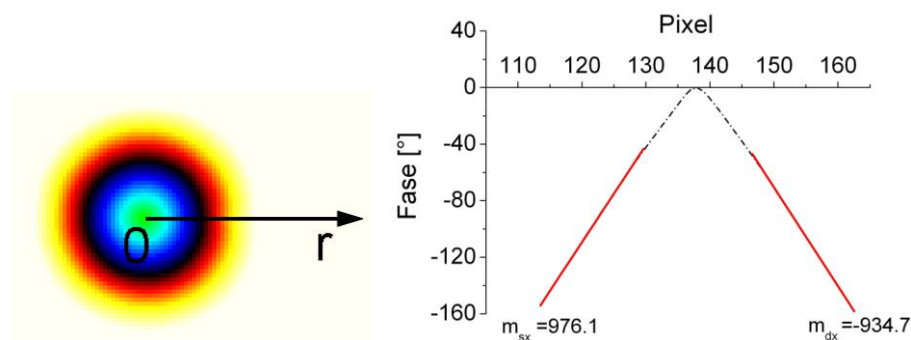
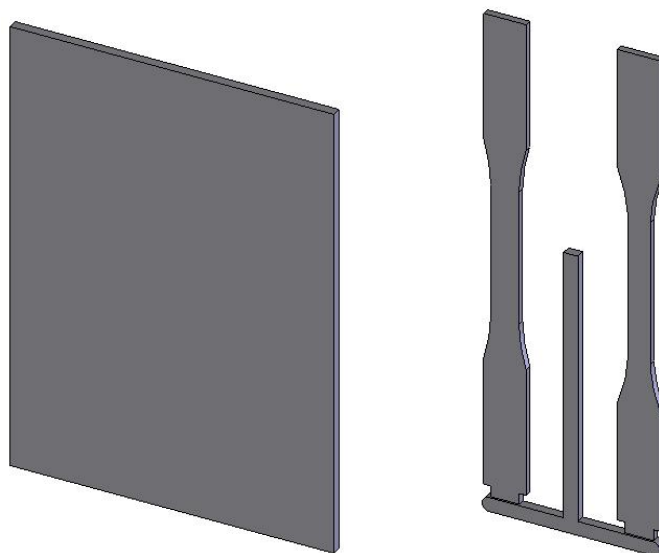


Figura 3.82: Immagine acquisita dalla termocamera ed esempio di analisi dei dati.

### **Simulazione numerica**

Come primo passo sono stati creati in ambiente CAD i modelli che successivamente sono stati importati in formato STL all'interno del software di simulazione del processo di stampaggio ad iniezione Moldflow Plastics Insight 6.1.



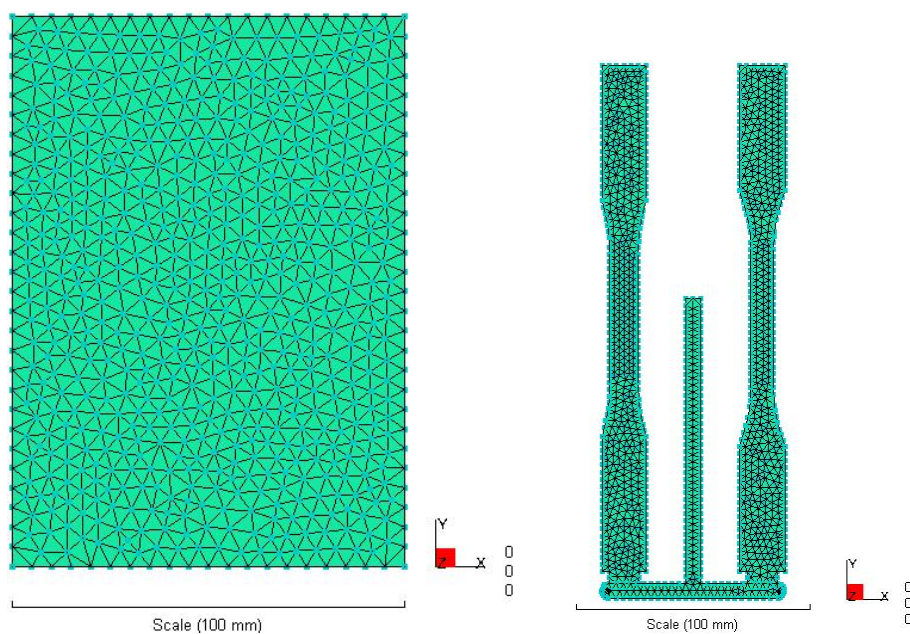
**Figura 3.83: Modello CAD della piastra e dei provini ad osso di cane.**

La fase successiva è stata la discretizzazione, mediante una mesh della superficie mediana (midplane) del componente 3D, alla quale viene assegnata la proprietà dello spessore. L'utilizzo di mesh midplane garantisce buoni risultati quando la parte da analizzare è un oggetto a pareti sottili. La mesh midplane, infatti, consiste in una rete di elementi triangolari a tre nodi e costituisce una rappresentazione bidimensionale del modello solido. Altri tipi di mesh sono la fusion (surface) e la volume (3D). La prima è un insieme di diversi tipi di elemento: vi sono regioni con elementi midplane ed elementi guscio (a due lati). Tale mesh è costituita da triangoli piani a 3 o 6 nodi; in questo caso viene simulato il flusso del fuso sulle parti inferiori e superiori della cavità, e la coerenza dei risultati tra lati opposti viene garantita impiegando elementi connettori. Infine, la mesh volume (3D) è costituita da elementi tetraedrici solidi a 4 nodi; viene generata passando per una mesh di tipo fusion.

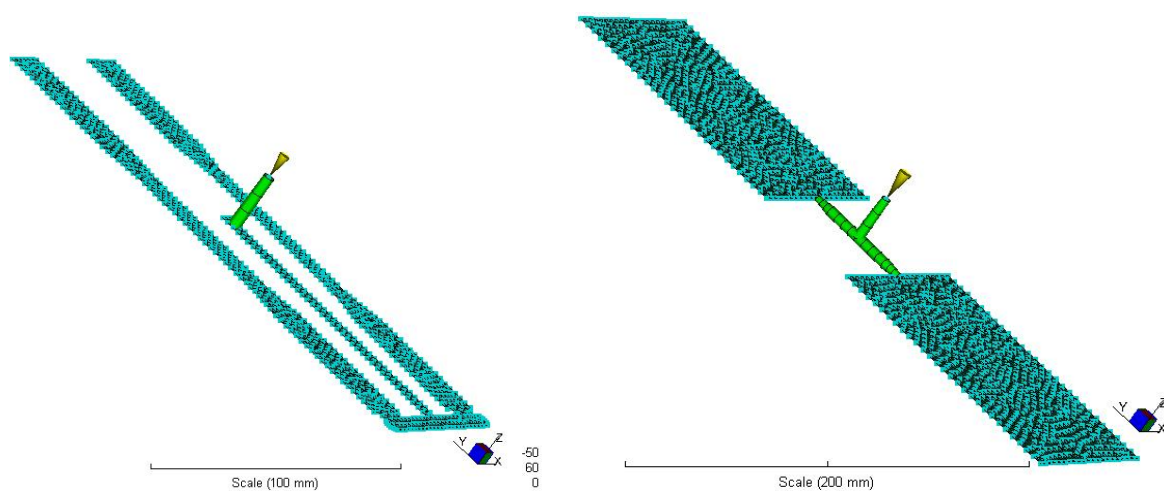
È stato quindi creato il sistema di iniezione. Esso è composto da tre elementi fondamentali che sono: sprue, runner, gate di iniezione. Nel programma i sistemi di canalizzazione vengono modellati attraverso degli elementi beam che sono visibili come



linee di collegamento tra le coordinate specificate a cui poi vengono assegnate le proprietà desiderate.



**Figura 3.84: Mesh della piastra e dei provini ad osso di cane.**



**Figura 3.85: Modelli completi del sistema di iniezione.**

Dopo aver impostato il tipo di analisi da fare (in questo caso Filling), il polimero da utilizzare, la temperatura del fuso (230°C) e quella dello stampo (50°C), è stata lanciata la simulazione.

Tra le molteplici grandezze che l'output del programma rende disponibili, particolare attenzione è stata data all'orientazione delle fibre e al tempo di riempimento;.



### ***Risultati sperimentali***

Nel presente paragrafo saranno trattati i risultati ottenuti in tutte le prove e le misure effettuate sui campioni di polipropilene caricati ed in particolare:

- prove di indentazione su due piastre (A e B) e su due coppie di provini ad osso di cane (Adx, Asx, Bdx, Bsx);
- misure di densità su campioni estratti dagli stessi provini usati per le prove di indentazione;
- prove di flessione sui campioni estratti di lunghezza  $\geq 35$  mm (distanza tra gli appoggi);
- prove di trazione su altre due piastre (C e D) e su due coppie di provini ad osso di cane (Cdx, Csx, Ddx, Dsx);
- misure di diffusività termica su un'altra piastra (E) e su un'altra coppia di provini ad osso di cane (Edx, Esx).

#### *Prove di indentazione*

Nei grafici seguenti sono riportate le curve di indentazione. Da ogni prova di indentazione sono state estratte due informazioni: la pendenza delle curve carico-profondità di penetrazione ed i carichi a 0.5 mm (ad eccezione della piastra A, per la quale è stata considerata solo la pendenza).

Per la piastra A l'andamento della pendenza risulta simmetrico. I punti presi sulla colonna centrale hanno una pendenza maggiore rispetto ai laterali ad esclusione del punto preso vicino al gate che presenta il minimo valore tra tutti. Per la piastra B il trend non risulta lo stesso per tutte le terne di valori. In particolare per le prime tre terne, quelle più lontane dal gate, si ha ancora il massimo al centro; per la terza terna la pendenza aumenta al centro e poi si mantiene circa costante a destra; per le altre terne si ha invece un minimo al centro. Il punto vicino al gate presenta ancora il minimo assoluto. Leggendo l'andamento della pendenza "per colonne", sono evidenti i massimi valori in zone centrali lontane dal gate ed il minimo in corrispondenza del gate. Anche nel caso del carico a 0.5 mm, come per la pendenza, l'andamento mostra una certa simmetria ed il gate presenta il valore più basso. Letto "per colonne", ovvero in direzione del flusso, l'andamento del carico presenta un trend decrescente fino alla zona del gate.

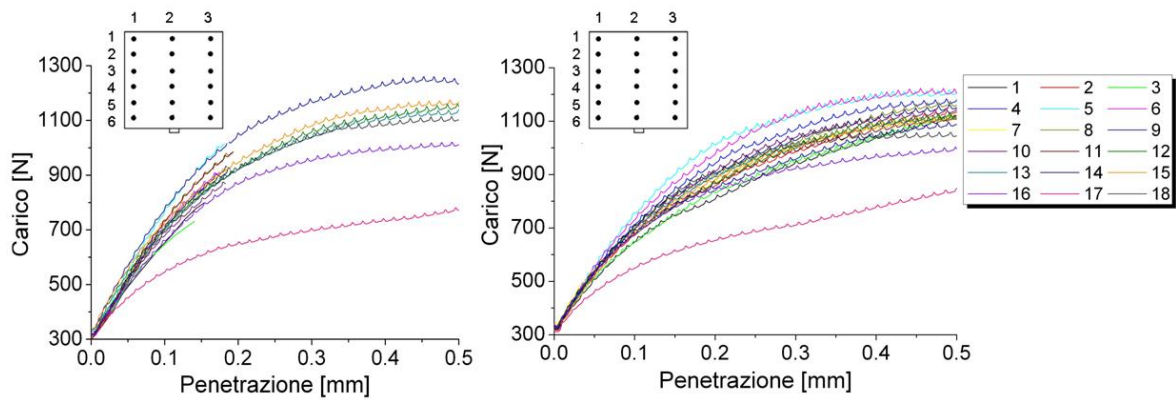


Figura 3.86: Curve di indenzazione piastra A (sinistra) e B (destra).

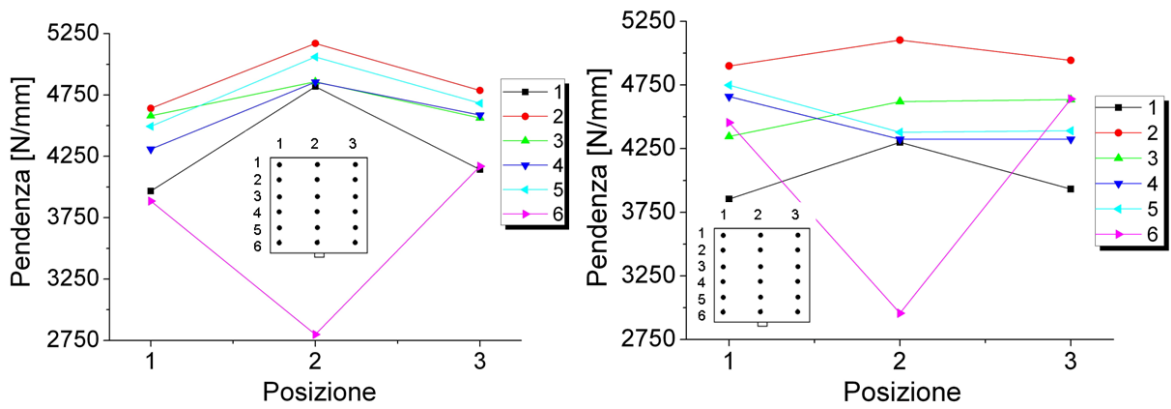


Figura 3.87: Pendenza lungo le sei righe di indenzazione - piastra A (sinistra) e B (destra).

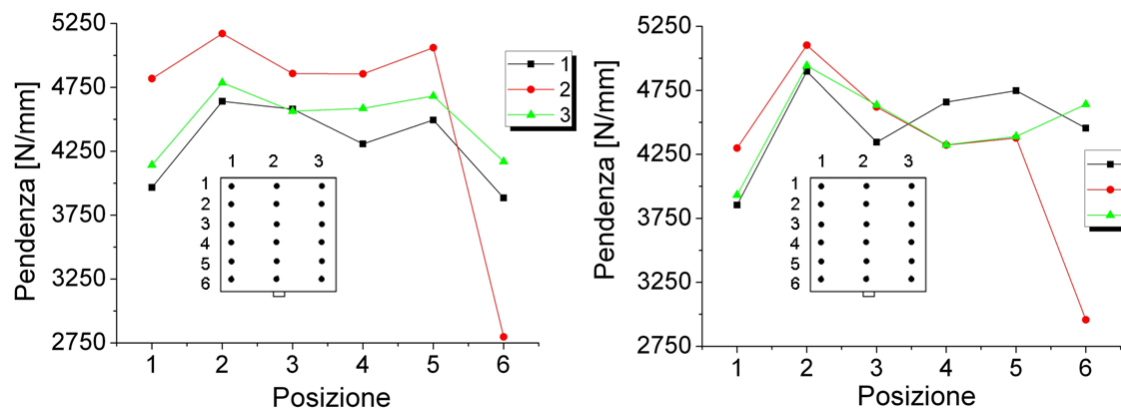


Figura 3.88: Pendenza lungo le tre colonne di indenzazione - piastra A (sinistra) e B (destra).

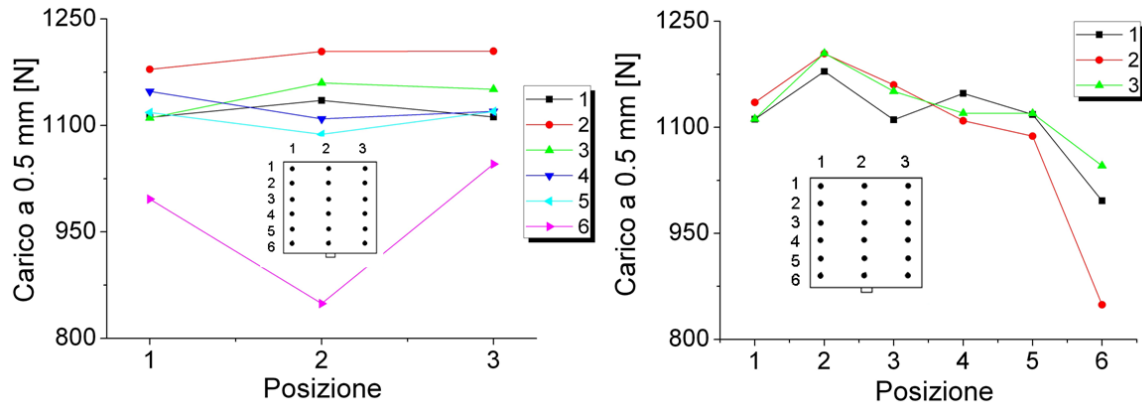


Figura 3.89: Carico a 0.5 mm lungo le sei righe (sinistra) e le tre colonne di indentazione (destra) - piastra B.

Per entrambe le coppie di provini ad osso di cane la pendenza del provino di sinistra risulta superiore di quella del provino di sinistra, ed i valori più bassi si trovano in corrispondenza dei raccordi. Il gate non è più il valore minimo tranne che per il Bdx.

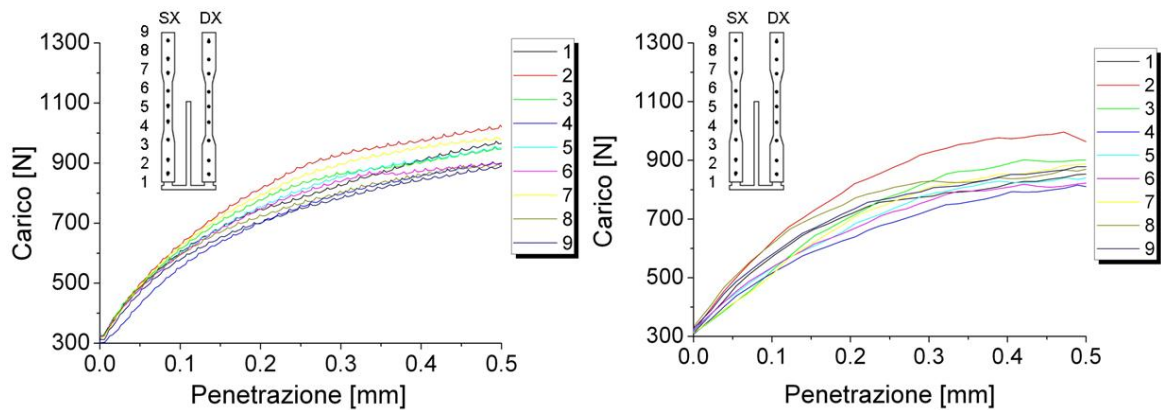


Figura 3.90: Curve di indentazione provino a osso di cane Asx (sinistra) e Adx (destra).

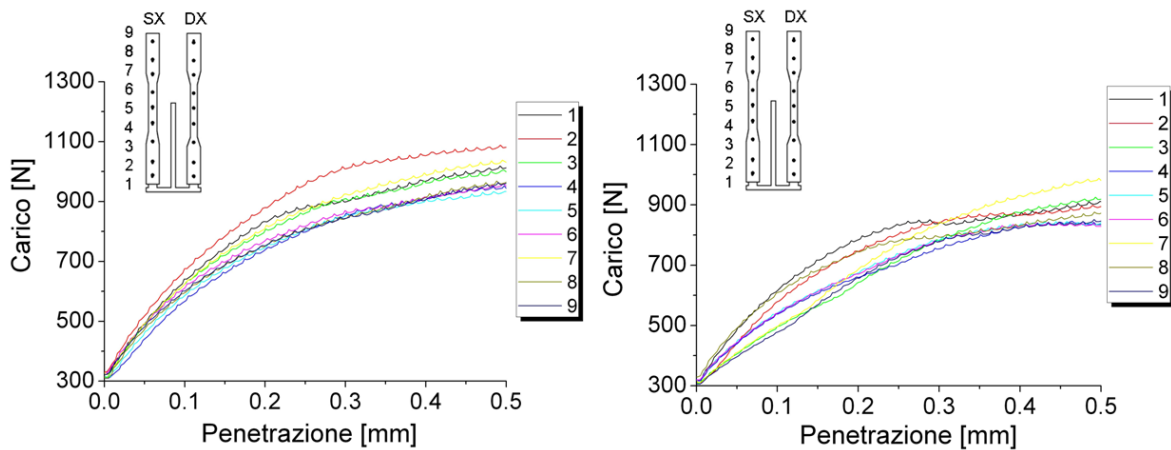


Figura 3.91: Curve di indentazione provino a osso di cane Bsx (sinistra) e Bdx (destra).

Anche l'andamento del carico a 0.5 mm presenta una certa simmetria. I minimi si hanno in prossimità dei raccordi tranne nel provino Bsx dove il minimo si ha al centro.

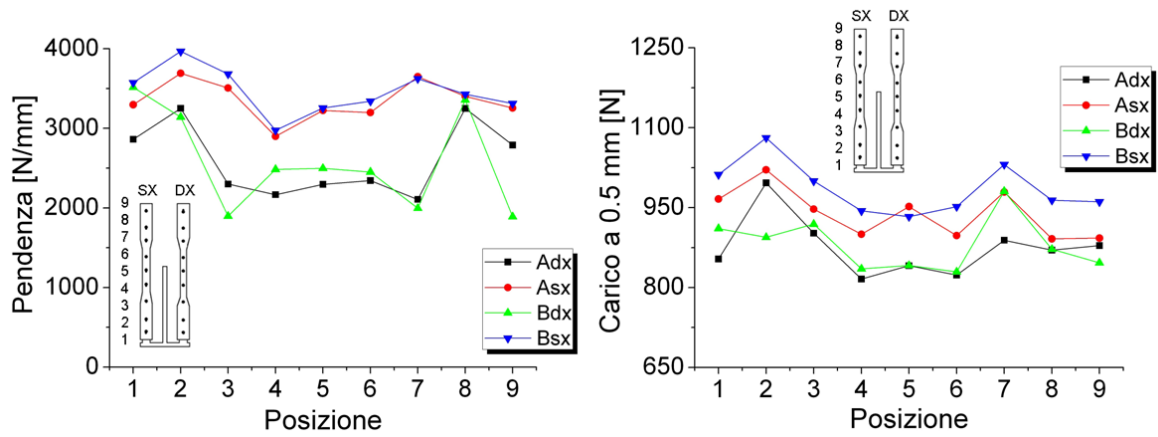


Figura 3.92: Pendenza e carico a 0.5 mm – provini a osso di cane.

*Misure di densità e spessore*

Dalle misure di densità si evince che generalmente essa diminuisce andando verso il gate sia per le piastre che per i provini ad osso di cane.

Nelle piastre lo spessore maggiore si ha ai bordi, per i provini ad osso di cane la zona dei raccordi è meno spessa.

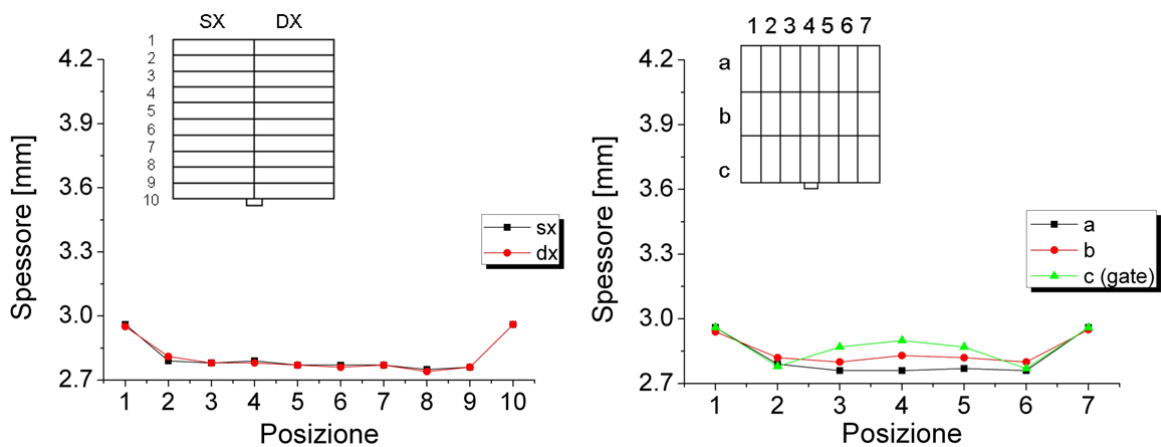


Figura 3.93: Spessore dei provini estratti in direzione trasversale (sinistra) e parallela (destra) al flusso.

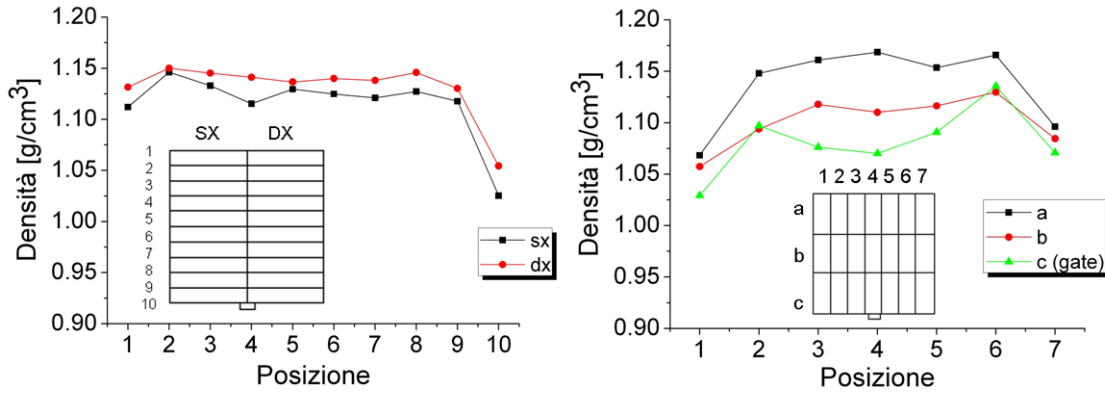


Figura 3.94: Densità dei provini estratti in direzione trasversale (sinistra) e parallela (destra) al flusso.

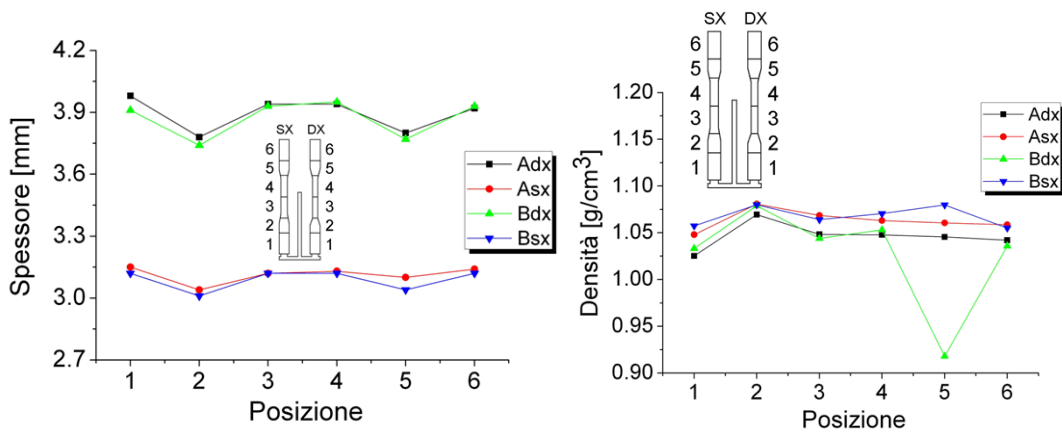


Figura 3.95: Spessore e densità dei provini ad osso di cane.

*Prove di flessione*

Nelle prove di flessione, i campioni arrivano a rottura senza separazione delle parti. Di seguito si riportano i grafici relativi a tali prove.

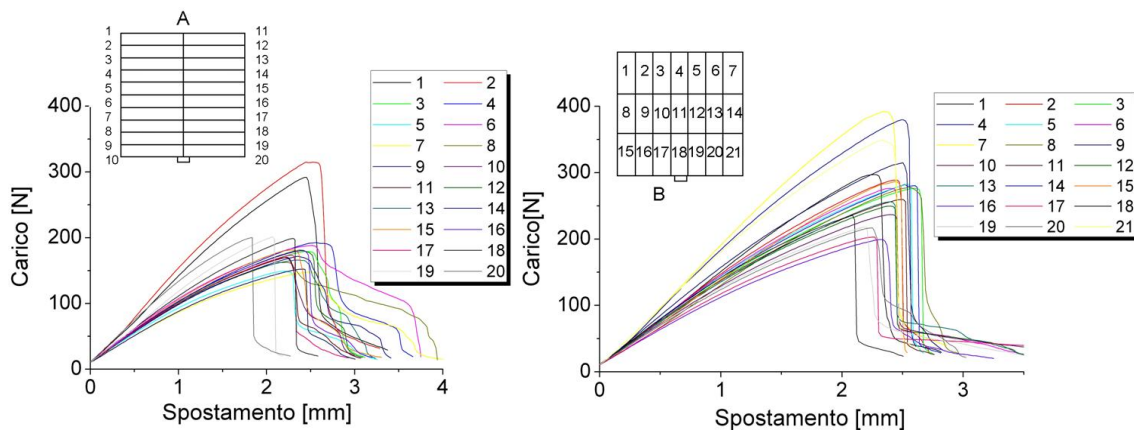


Figura 3.96: Curva carico-spostamento dei provini estratti in direzione trasversale (sinistra) e parallela (destra) al flusso.

Da ogni prova di flessione sono stati estratti informazioni sulla rigidità, sul carico massimo, sul modulo a flessione e sulla tensione di rottura. Per i provini estratti in direzione trasversale al flusso, sia per la colonna sinistra che per quella destra si nota che i campioni agli estremi presentano rigidità maggiore. Per i provini estratti in direzione del flusso, i picchi della rigidità si trovano in corrispondenza dei campioni estratti nella colonna di destra.

Il trend del carico massimo dei provini estratti in direzione trasversale al flusso è molto simile sia per i campioni di sinistra che per quelli di destra, e si può notare che i valori più alti si hanno in corrispondenza dei campioni più lontani dal gate. Per i provini estratti in direzione parallela al flusso, come per la rigidità anche il carico massimo fa registrare i valori maggiori nella colonna di destra e la zona in prossimità del gate (c) presenta valori più bassi rispetto alle altre due zone.

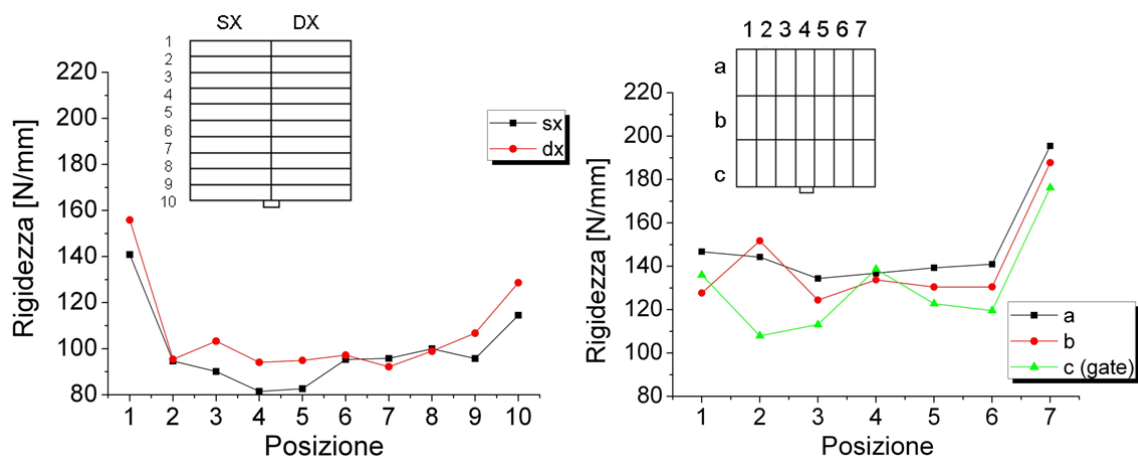


Figura 3.97: Rigidità dei provini estratti in direzione trasversale (sinistra) e parallela (destra) al flusso.

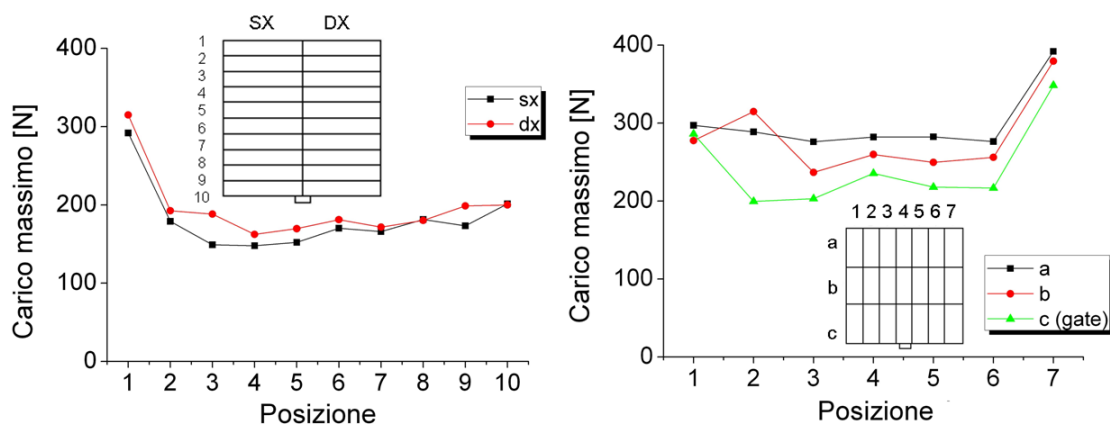


Figura 3.98: Carico massimo dei provini estratti in direzione trasversale (sinistra) e parallela (destra) al flusso.

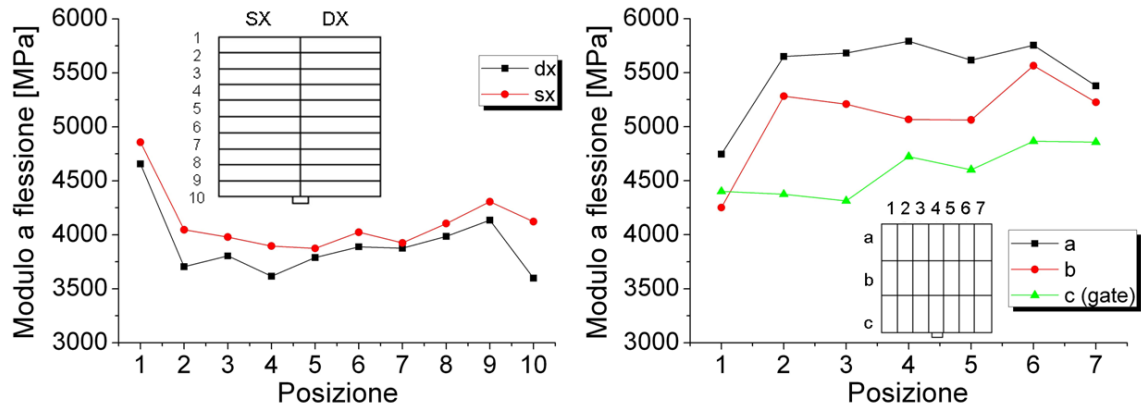


Figura 3.99: Modulo a flessione dei provini estratti in direzione trasversale (sinistra) e parallela (destra) al flusso.

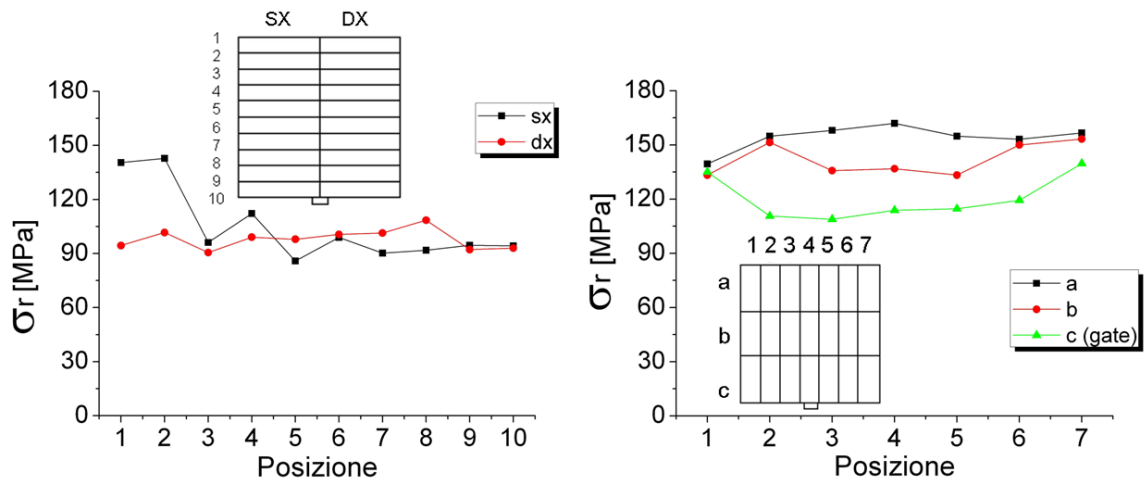


Figura 3.100: Tensione di rottura dei provini estratti in direzione trasversale (sinistra) e parallela (destra) al flusso.

Per quanto riguarda il modulo a flessione dei provini in direzione trasversale, la zona sinistra presenta valori maggiori della destra ed in entrambe il massimo si ha nei campioni più lontani dal gate. La resistenza a rottura dei campioni si mantiene circa costante per quelli di destra, mentre è decrescente per quelli di sinistra fino ad arrivare in prossimità della zona gate dove si mantiene anche qui circa costante.

Per i provini estratti in direzione parallela il valore del modulo a flessione diminuisce dalla fascia "a" a quella del gate "c". Anche per la tensione di rottura la divisione delle tre zone è netta ed i valori più bassi si trovano in corrispondenza della zona del gate.

Le stesse analisi sono state effettuate anche sui provini ad osso di cane. I campioni numero "2" e "5" non sono stati esaminati in quanto la loro lunghezza è più piccola della distanza minima tra gli appoggi. I campioni arrivano a rottura senza separazione delle parti.

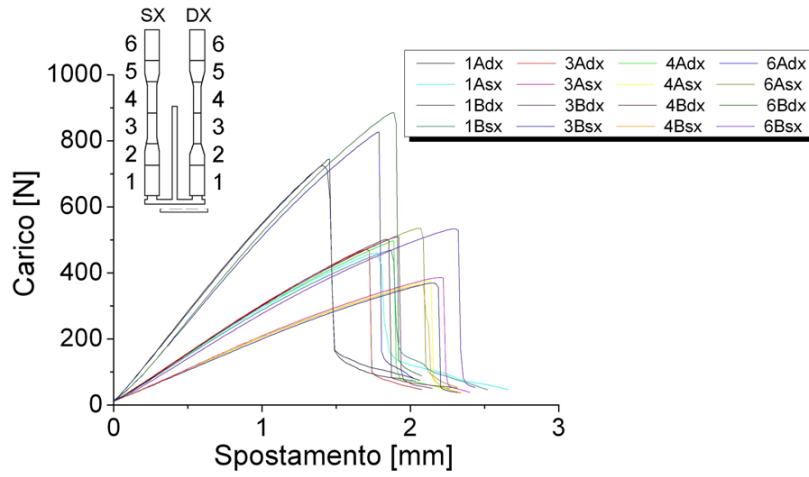


Figura 3.101: Curva carico-spostamento dei provini ad osso di cane.

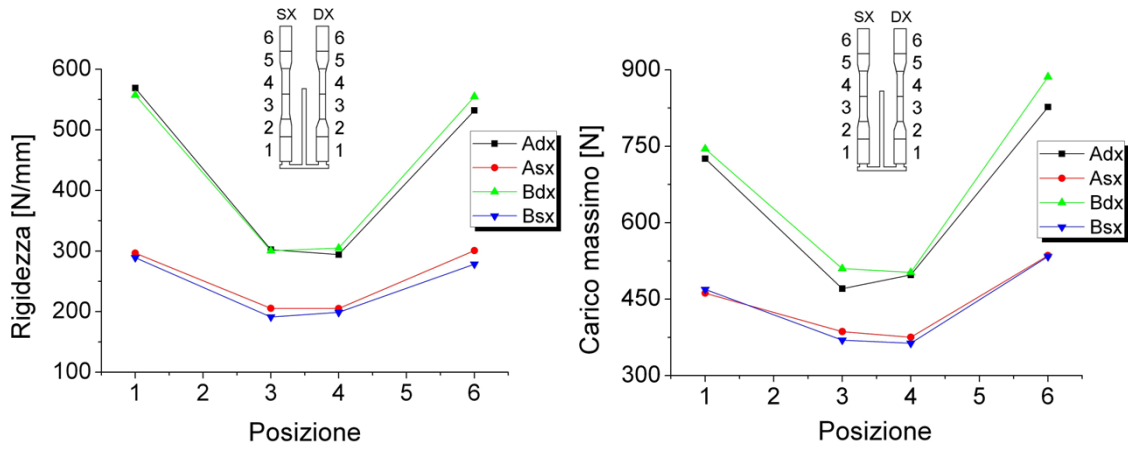


Figura 3.102: Rigidezza e carico massimo dei provini ad osso di cane.

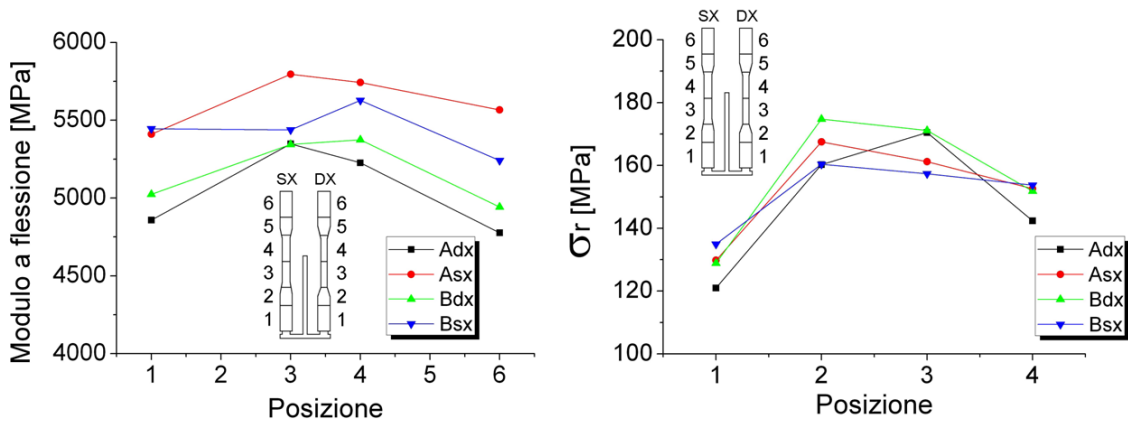


Figura 3.103: Modulo a flessione e tensione di rottura dei provini ad osso di cane.

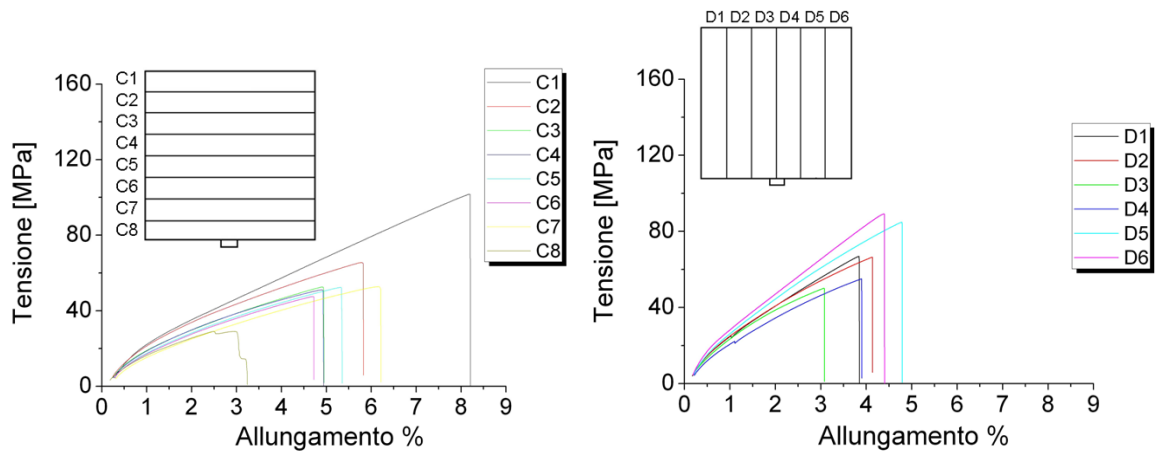


Dal grafico della rigidezza e del carico massimo risulta piuttosto evidente la simmetria degli andamenti e la corrispondenza dei valori tra le due coppie di provini; i campioni centrali presentano i valori più bassi di rigidezza e carico massimo.

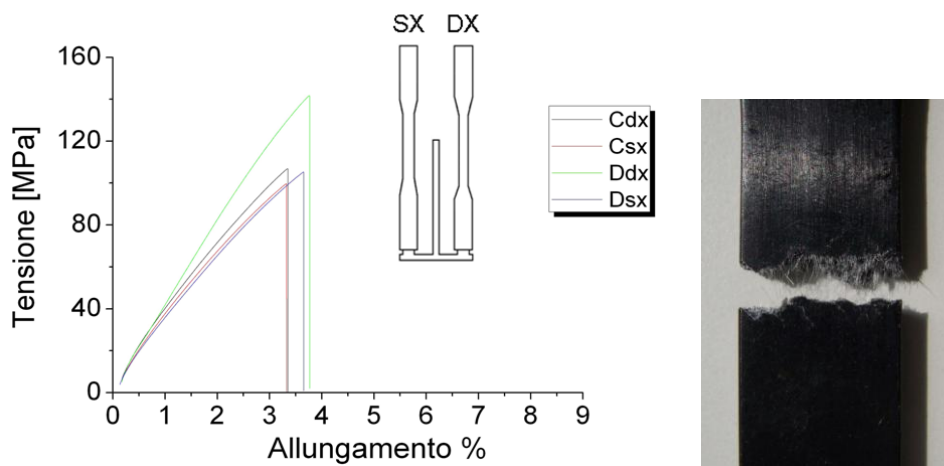
La corrispondenza tra le due coppie di provini non è molto evidente per il modulo a flessione, mentre l'andamento della tensione di rottura è per i provini tranne che per il provino Adx, dove il massimo valore risulta nel campione 3 invece che nel 2 come negli altri casi. Per tutti i provini i valori più bassi si hanno in prossimità del gate.

*Prove di trazione*

Di seguito si riportano i grafici relativi alle prove di trazione.



**Figura 3.104: Curve di trazione - Piastra C e D.**



**Figura 3.105: Curve di trazione - provini ad osso di cane C e D e profilo di rottura di un provino.**

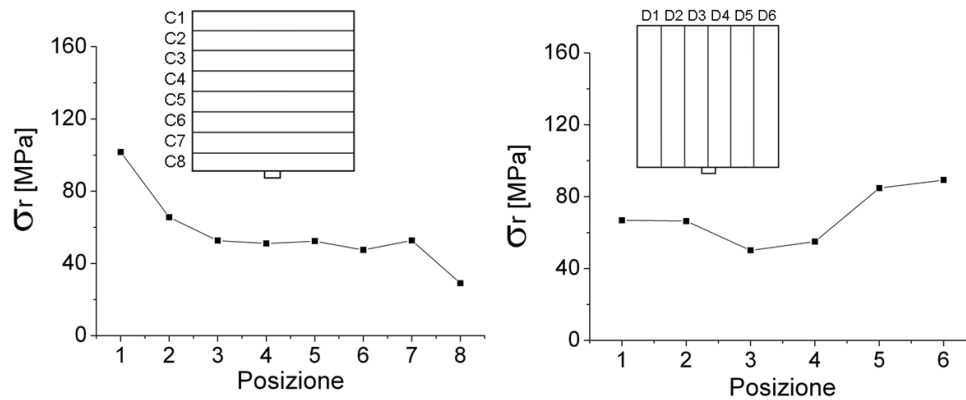


Figura 3.106: Tensione di rottura - piastra C (sinistra) e D (destra).

L'andamento della tensione di rottura della piastra C presenta un massimo in corrispondenza del campione più lontano dal gate, poi decresce fino al gate.

Per la piastra D, la tensione di rottura decresce fino ad un minimo in corrispondenza dei due campioni che "contengono" il gate per poi aumentare nuovamente.

### Analisi termografica

Di seguito si riporta l'elaborazione dei dati come descritto in precedenza: il riferimento è posizionato con l'asse delle y diretto come la dimensione maggiore. La diffusività termica del vetro e del polipropilene presi singolarmente è, rispettivamente,  $6.29 \cdot 10^{-3}$  e  $0.55 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Da questi grafici si può affermare che la diffusività termica è maggiore in direzione longitudinale rispetto a quella trasversale e questo è fortemente dipendente dall'orientazione delle fibre di vetro che presentano una diffusività termica più alta di quella della matrice polimerica.

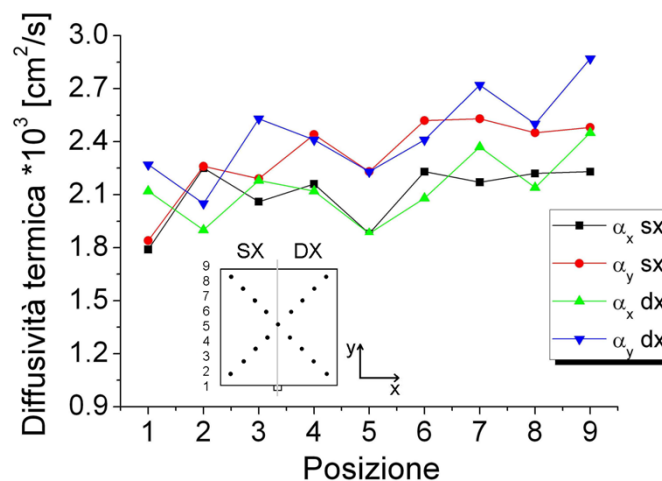


Figura 3.107: Andamento della diffusività termica nella piastra.

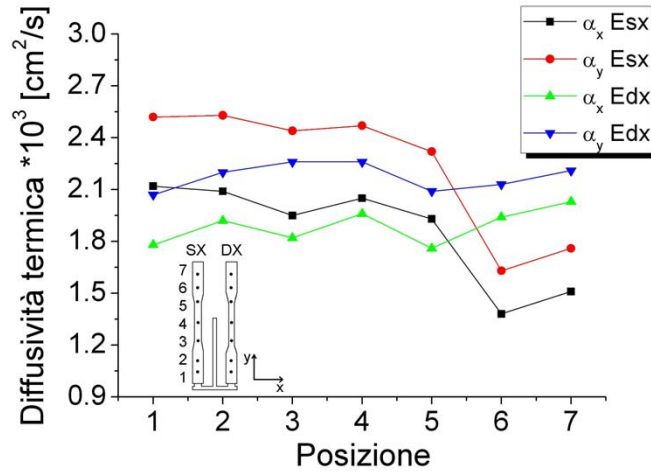


Figura 3.108: Andamento della diffusività termica nei provini ad osso di cane.

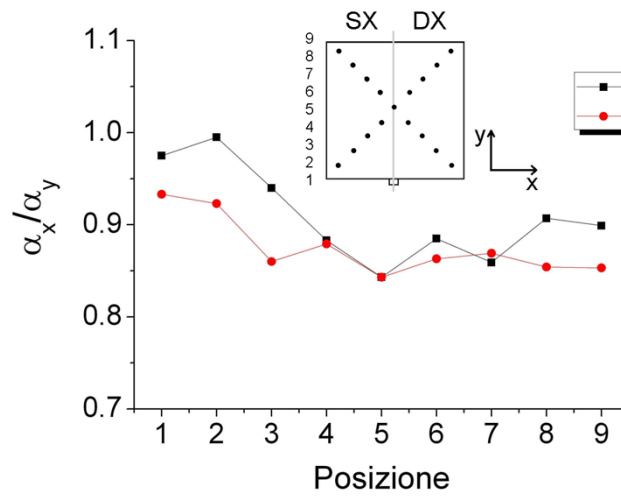


Figura 3.109: Rapporto tra la diffusività termica lungo x e lungo y nella piastra.

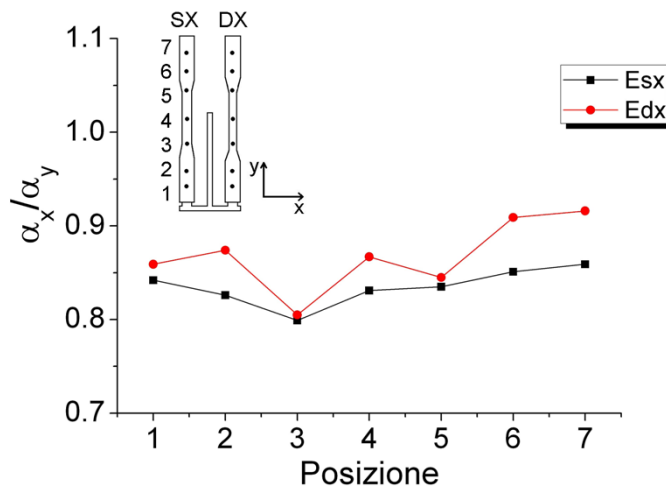


Figura 3.110: Rapporto tra la diffusività termica lungo x e lungo y nei provini ad osso di cane.

## Analisi comparativa dei risultati sperimentali

### Spessore - Densità

Come si può notare dalla mappa di sinistra della figura seguente, lo spessore presenta due gradienti lungo direzioni ortogonali; sui bordi è maggiore rispetto al centro della piastra e presenta un valore elevato in corrispondenza del gate e lo spessore minimo si ha nella zona opposta. Effettuando la stessa analisi sulla mappa della densità si nota una distribuzione inversa rispetto a quella relativa allo spessore.

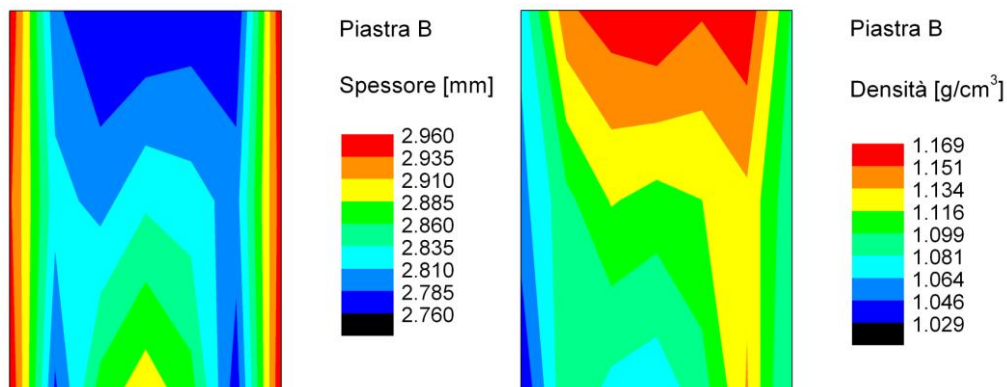


Figura 3.111: Confronto tra spessore e densità della piastra.

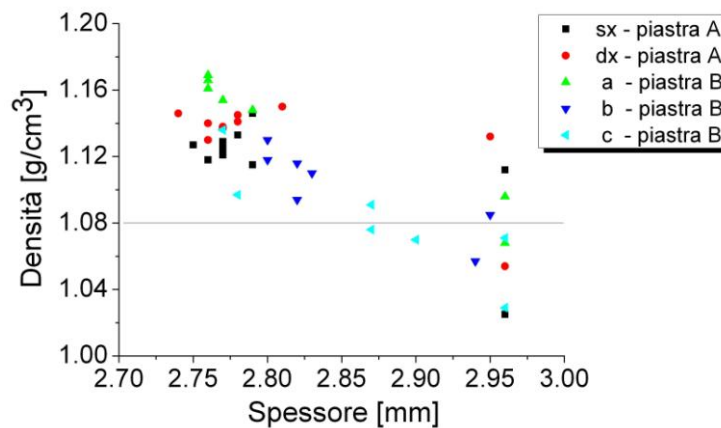


Figura 3.112: Confronto tra densità e spessore di piastra e provini.

Si possono evidenziare quattro zone principali: la prima è quella in prossimità del gate dove si riscontra uno spessore elevato ed una bassa densità, la seconda e la terza sono le zone della fascia sinistra e destra nelle quali si ha spessore massimo e densità media, infine l'ultima zona è quella opposta al gate nella quale lo spessore assume valori minimi e la densità valori massimi.

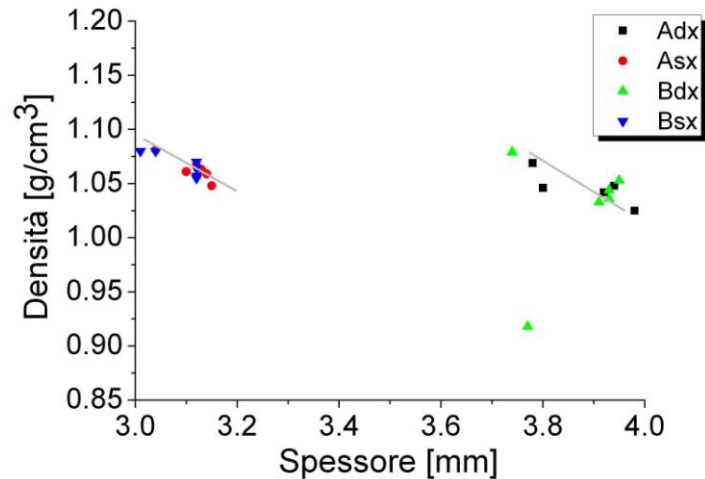


Figura 3.113: Confronto tra densità e spessore dei provini.

I provini ad osso di cane sono stati realizzati a parità di sezione con valori nominali pari a 4 mm e 3 mm rispettivamente per i provini di destra e di sinistra. È interessante osservare che per i provini di destra il valore nominale rappresenta il limite superiore, mentre per quelli di sinistra il limite inferiore. Inoltre, si osserva che mediamente i provini più piccoli presentano valori di densità maggiori e questo è dovuto al recupero dimensionale del provino in fase di raffreddamento.

#### Indentazione

L'andamento della pendenza risulta abbastanza simile tra le due piastre. Anche in questo caso è evidente la differenza tra la pendenza nella zona del gate e quella ad essa opposta. In particolare nella zona del gate, in entrambe le piastre, la pendenza assume i valori minimi, mentre nella zona più lontana quelli massimi. Si può inoltre osservare, nella piastra A, la presenza di due zone ad alta pendenza.

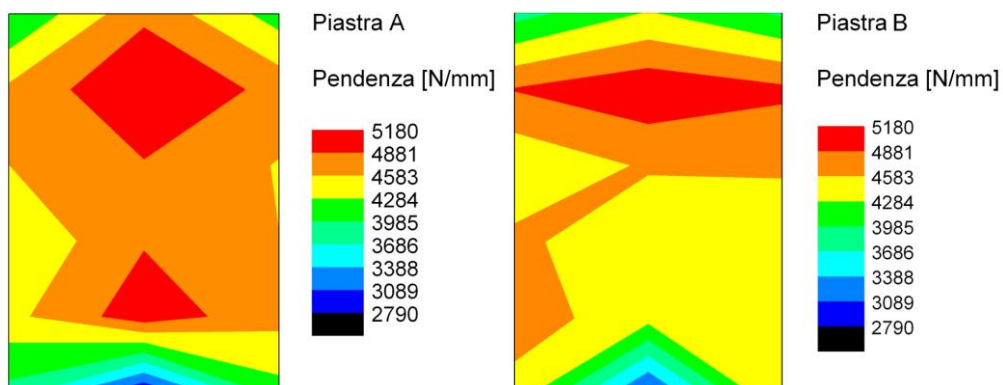


Figura 3.114: Confronto tra la pendenza delle curve di indentazione nelle due piastre.

Infine, risalta la lieve asimmetria della pendenza, con valori maggiori nella parte destra della piastra A e sinistra in quella B. Essendo le due piastre fabbricate in contemporanea nella stessa stampata, quest'ultima differenza è dovuta alla particolare disposizione delle due cavità. I bassi valori in corrispondenza del gate sono conseguenza del gradiente di raffreddamento, mentre la doppia zona ad alta pendenza non riscontrata nella piastra B potrebbe essere dovuta ad una diversità dei gradienti termici nello stampo in fase di stampaggio.

Si vuole ora mettere in relazione carico a 0.5 mm e pendenza della curva. I provini ad osso di cane di sinistra hanno valori di pendenza distribuiti su un intorno più stretto rispetto a quelli di destra; inoltre, mediamente, le piastre presentano valori di pendenza più elevati rispetto ai provini ad osso di cane.

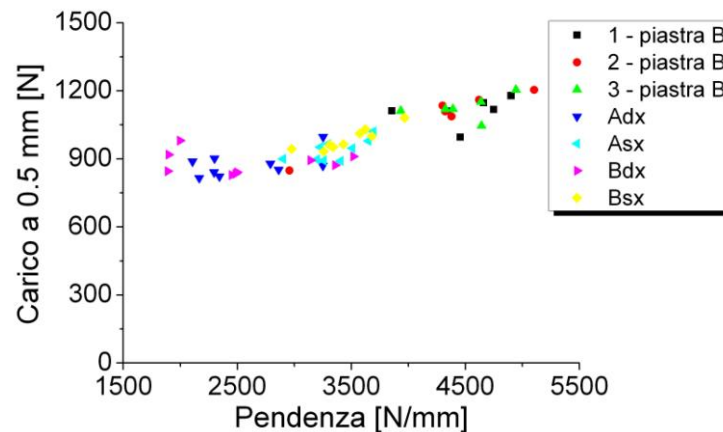


Figura 3.115: Confronto tra carico a 0.5 mm e pendenza della curva di indentazione sia nei provini che nella piastra.

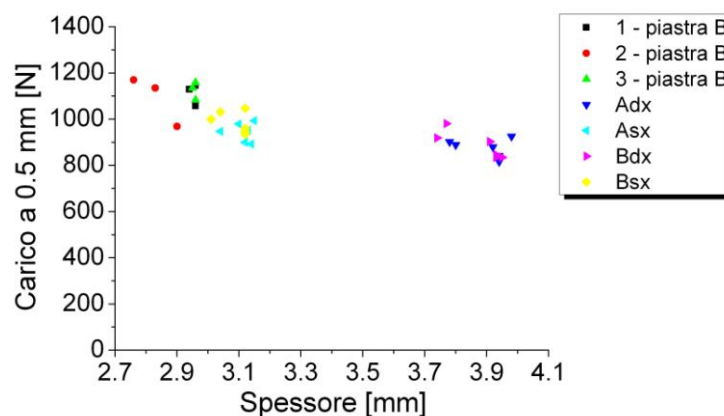


Figura 3.116: Confronto tra carico a 0.5 mm e spessore sia nei provini che nella piastra.

Sia per le piastre che per i provini ad osso di cane fenomeni geometrici influenzano l'indentazione: a provini più spessi corrispondono carichi più bassi e questo per il minor contributo del supporto rigido.

*Flessione*

Come si può vedere sia dalle mappe che dai grafici, esiste una correlazione tra il modulo a flessione e la tensione di rottura e si nota anche che mediamente i provini ad osso di cane presentano valori di tensione di rottura e di modulo a flessione più alti rispetto alle piastre. Per le piastre quello che si può notare è la correlazione tra modulo a flessione e densità. Anche per i provini ad osso di cane, il modulo a flessione risulta dipendente dalla densità, in particolare all'aumentare della densità aumenta il modulo a flessione.

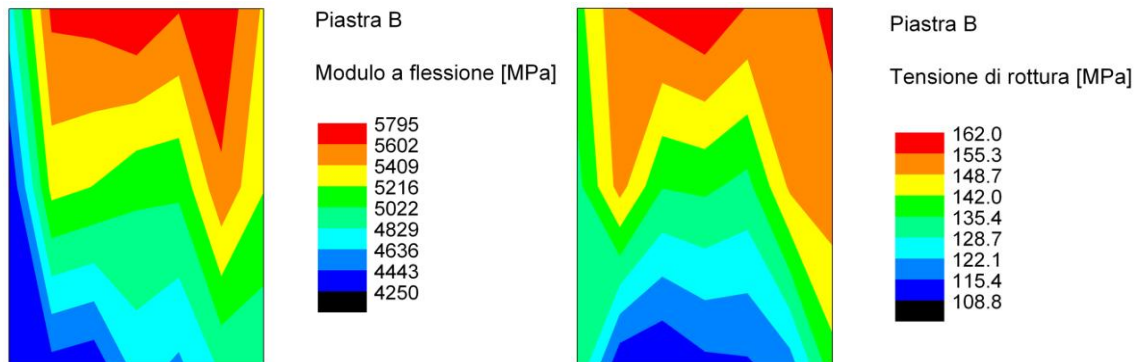


Figura 3.117: Confronto tra il modulo a flessione e la relativa tensione di rottura nella piastra.

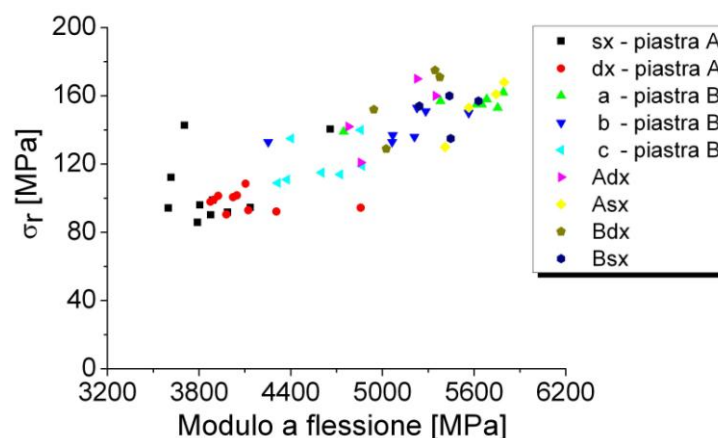


Figura 3.118: Confronto tra il modulo a flessione e la relativa tensione di rottura sia nei provini che nella piastra.

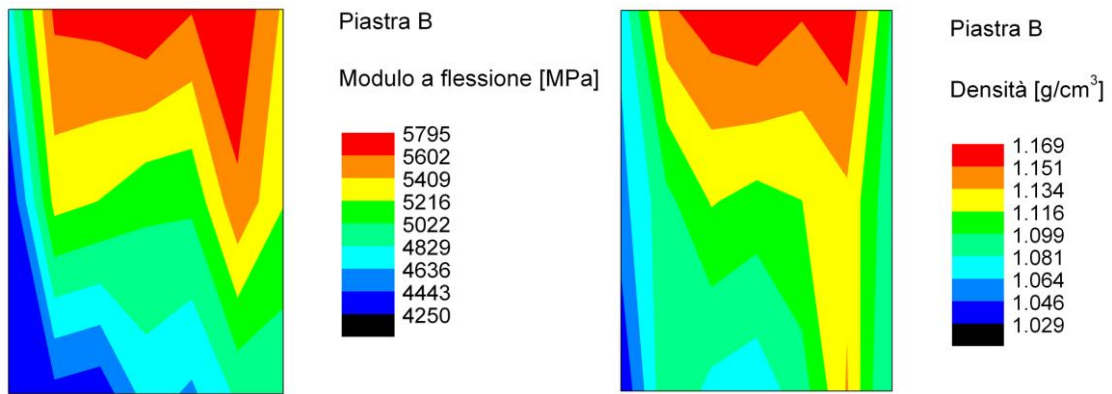


Figura 3.119: Confronto tra il modulo a flessione e densità nella piastra.

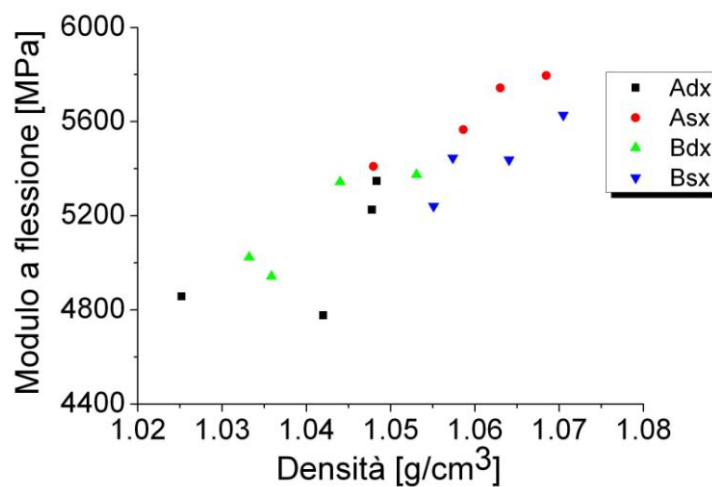


Figura 3.120: Confronto tra il modulo a flessione e la densità nella piastra.

### Trazione

Per i provini ad osso di cane si nota che quelli di destra, che sono più larghi, presentano valori di tensione minori ma anche una dispersione minore rispetto ai provini di sinistra e questo è un vantaggio ai fini della ripetibilità del risultato. Nella progettazione si prende come riferimento il valore della tensione di rottura dei provini studiati appositamente per la prova di trazione, ma nel caso dei compositi, questo criterio può generare errori come si nota dal confronto con le piastre nelle quali si riscontrano valori più bassi della tensione di rottura. Si può inoltre notare come la tensione di rottura a flessione rimane sempre maggiore di quella a trazione anche nei soli provini.

Per effettuare un'analisi comparativa tra la prova di trazione e la prova di flessione è necessario considerare sezioni omologhe, per questo motivo sono state prese la piastra D per la trazione e la fascia centrale "b" della piastra B per la flessione. Si vede che c'è



correlazione tra le due prove, infatti l'andamento delle sigma di rottura è simile nei due casi.

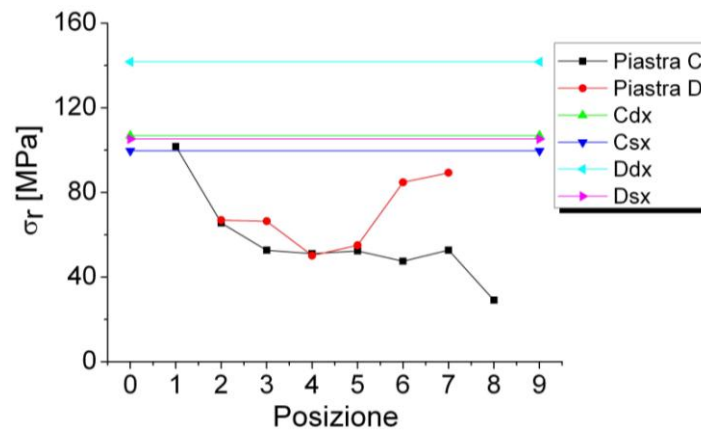


Figura 3.121: Confronto della tensione di rottura a trazione tra piastre e provini.

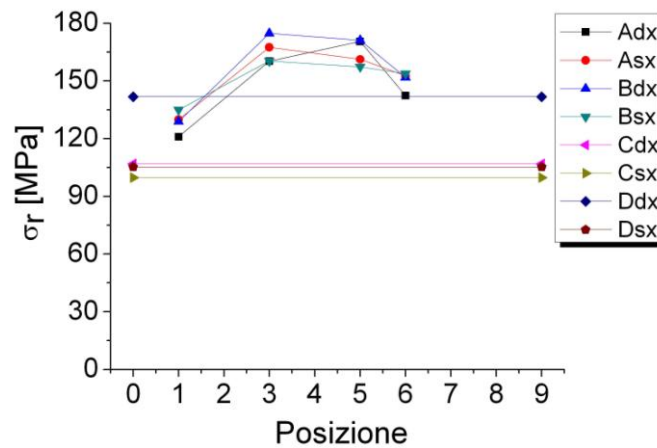


Figura 3.122: Confronto tra tensione di rottura a trazione e flessione nei provini.

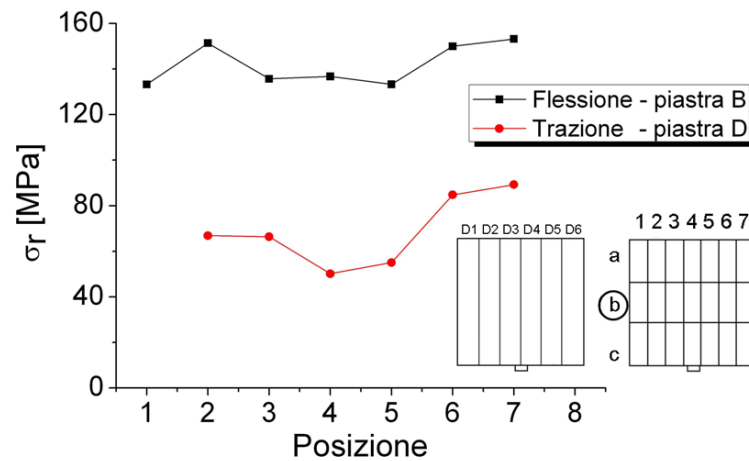
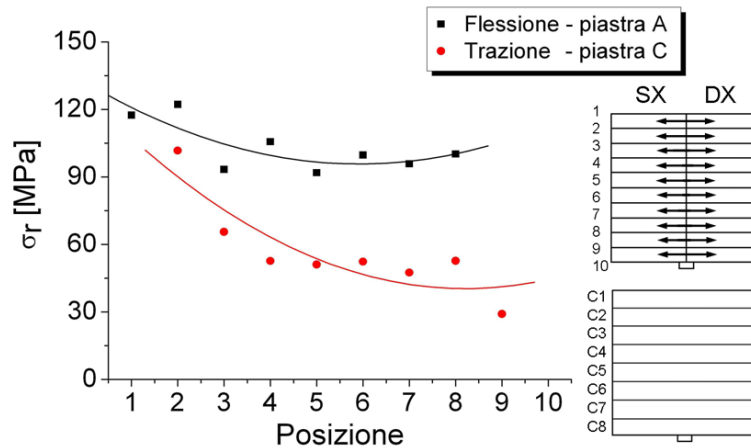


Figura 3.123: Confronto della tensione di rottura tra trazione e flessione in direzione del flusso di iniezione.



**Figura 3.124: Confronto della tensione di rottura tra trazione e flessione in direzione trasversale rispetto al flusso di iniezione.**

Lo stesso confronto è stato eseguito sui provini estratti in direzione trasversale rispetto al flusso, in particolare sono stati presi i provini della piastra C per la trazione e comparati con quelli estratti dalla piastra A prendendoli a coppie in modo tale da coprire tutta la larghezza della piastra. Dalle curve di tendenza si può notare che gli andamenti anche in questo caso sono simili. Questi comportamenti simili tra trazione e flessione sono fortemente influenzati dall'orientazione delle fibre.

#### *Simulazione numerica*

Dalla simulazione numerica è stata soprattutto estratta la mappa dell'orientazione delle fibre. Si possono riconoscere tre zone: una in prossimità del gate dove non si può individuare un'unica distribuzione dell'orientazione delle fibre, essendo le linee di flusso tipicamente circolari; una seconda zona costituita dalle fasce laterali dove è evidente il forte orientamento in direzione del flusso dovuto agli effetti di bordo e un'ultima zona centrale di orientazione mista.

L'asimmetria longitudinale precedentemente messa in risalto non è stata riscontrata nel modello che però è esente dai fenomeni aleatori del processo. Nonostante la forte orientazione delle fibre sui bordi, il basso valore del modulo a flessione è dovuto alla prevalente influenza della scarsa densità riscontrata in quelle zone. È comunque evidente la maggior resistenza dei provini estratti nella zona più lontana dal gate dove le fibre risultano uniformemente orientate.

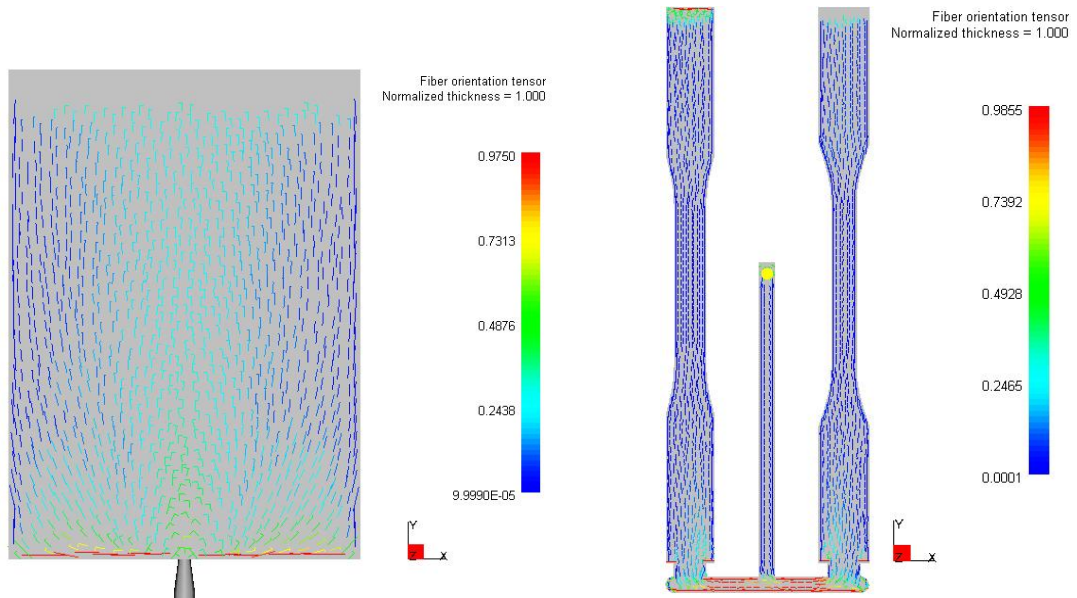


Figura 3.125: Tensore di orientazione delle fibre.

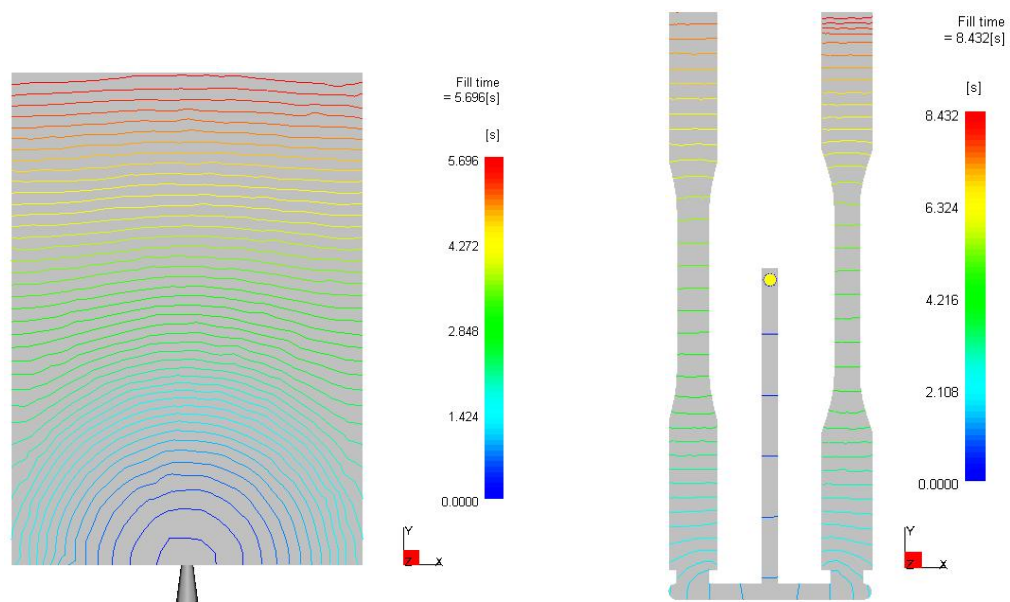


Figura 3.126: Tempo di riempimento.

### Termografia

Il provino di sinistra, che è più largo e più stretto, è risultato più orientato perché l'orientazione dipende molto dallo spessore medio. Il fatto di trovare un  $\alpha_y > \alpha_x$  dipende dalla diffusività del vetro che è maggiore di quella del polipropilene, quindi nella direzione in cui si dispongono le fibre si avrà una maggior orientazione e questo discorso è valido sulla pelle.

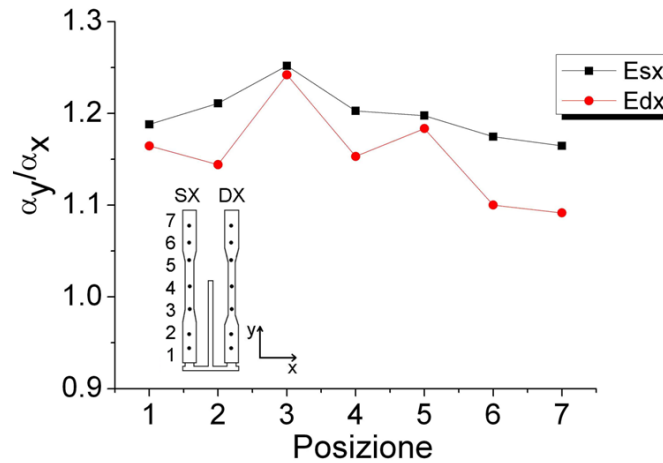


Figura 3.127: Confronto dei rapporti tra le diffusività nelle due direzioni x e y nei provini ad osso di cane.

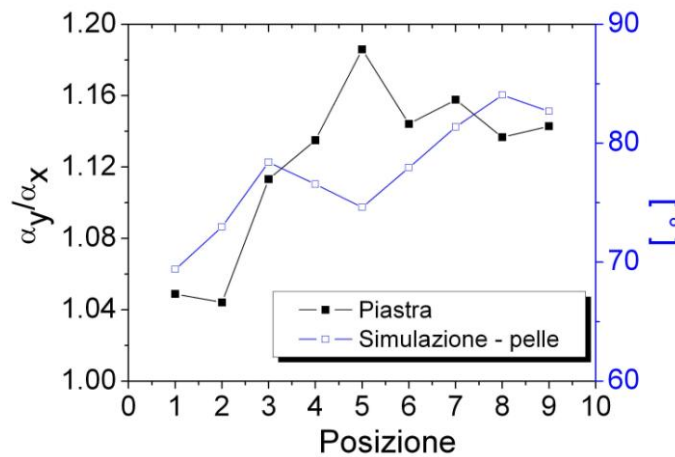


Figura 3.128: Confronto dei rapporti tra le diffusività nelle due direzioni x e y tra piastra e simulazione numerica (la posizione 1 corrisponde a quella più vicina al gate).

Riguardo alle piastre, come risultato generale si può solo osservare che mediamente i due andamenti crescono in direzione del flusso, anche se non si riscontrano trend significativi. Per fare un confronto con la simulazione numerica, si estraggono i dati di orientamento dalla pelle la quale è stata poi effettivamente interessata ai test di termografia. Il confronto mostra una sufficiente correlazione tra i dati, ma risultati migliori si ottengono confrontando la soluzione numerica dell'orientamento con la distribuzione delle proprietà meccaniche della piastra. Questo confronto è fatto nel grafico seguente in termini di tensione di rottura a flessione della piastra, prendendo in esame i campioni sulla diagonale. Anche in questo caso gli andamenti crescono nella stessa direzione.

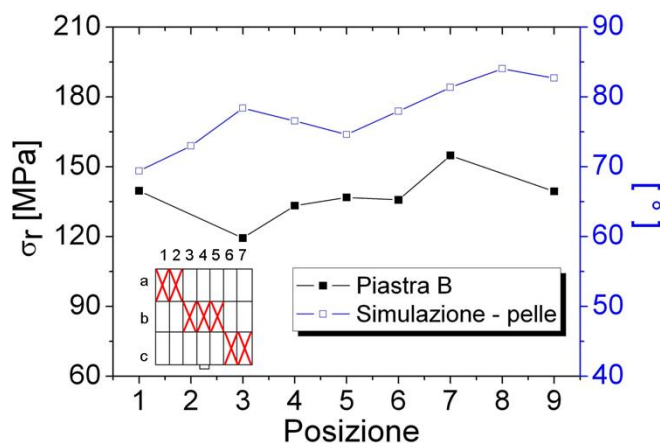


Figura 3.129: Confronto tra flessione lungo la diagonale e simulazione numerica (la posizione 1 corrisponde a quella più vicina al gate).

### Conclusioni

Con il presente lavoro si sono studiate le correlazioni tra processo di produzione, struttura e caratteristiche meccaniche del polipropilene caricato con fibre di vetro discrete lunghe. Si è riscontrato come per tali materiali esista un effetto di fabbricazione particolarmente importante, tale da rendere inaffidabili le tradizionali tecniche di progettazione per parti strutturali. Poiché le proprietà meccaniche sono fortemente connesse con la struttura, per descrivere le proprietà globali di questi tecnopolimeri, devono essere considerati non solo il contenuto e le dimensioni delle fibre, ma anche la loro distribuzione dell'orientazione.

Le prove sperimentali condotte sui provini rinforzati hanno evidenziato il contributo delle fibre sul comportamento meccanico globale del materiale. Ai classici test distruttivi sono state affiancate prove minimamente invasive o non distruttive, indentazione e termografia, che consentono di preservare l'integrità del componente analizzato.

### 3.2. Messa a punto del sistema di stampaggio ad iniezione

In seguito all'installazione del sistema di stampaggio ad iniezione con pressa totalmente elettrica, è stata necessaria una sperimentazione per realizzarne la messa a punto.

In particolare, si è valutata l'entità dell'effetto dei parametri di processo sulle proprietà dei pezzi stampati. A tale scopo sono realizzati dei componenti in HDPE aventi la forma di spine e supporti, caratterizzati da differenti scelte dei parametri di stampaggio e

ne sono state successivamente analizzate le proprietà meccaniche mediante il test di indentazione strumentata. Alla fase sperimentale è stata affiancata una fase di simulazione numerica allo scopo di definire logiche integrate per l'ottimizzazione dei processi di stampaggio.

#### **3.2.1. Realizzazione dei componenti stampati**

Lo stampo utilizzato per la produzione dei provini consente di generare ad ogni stampata due diversi elementi entrambi replicati due volte, quindi due spine e due supporti per ogni getto. Il materiale impiegato è HDPE (Eraclene MM84 di Polimeri Europa). Sono state prodotte sei serie di pezzi (differenti nella scelta dei parametri di stampaggio della macchina), ognuna costituita da quattro stampate alle stesse condizioni; si sono ottenuti complessivamente 48 supporti e 48 spine.

Si è scelto di denominare le sei serie con numeri progressivi da "1" a "6", le quattro stampate di ogni famiglia con le lettere "a", "b", "c", "d", e si è associata la lettera "p" ai supporti e la lettera "s" alle spine. In ogni stampata si è anche associato il numero "1" al supporto o alla spina che presentasse il peso inferiore, e il numero "2" al supporto o alla spina che presentasse il peso maggiore. Quindi, ad esempio, con "p1 6a" si individua il supporto di peso inferiore nella prima stampata all'interno della famiglia "6".

La singola stampata è mostrata in due viste differenti nella figura seguente, costituita dai supporti cilindrici "p1" e "p2", e dalle 2 spine "s1" e "s2", e naturalmente dal sistema di sprue, runner e gate a sottomarino.

Le dimensioni nominali caratteristiche delle parti sono

Supporto:

- Diametro esterno: 19 mm
- Diametro interno: 10 mm
- Altezza: 11 mm
- Spessore della testa: 5 mm
- Diametro del foro in testa: 1 mm

Spina:

- Diametro: 6 mm
- Altezza: 45 mm

Le cavità dello stampo di entrambi gli oggetti non presentano angoli di sforno; il numero di estrattori è 3 per ciascun supporto ed 1 per ciascuna spina.

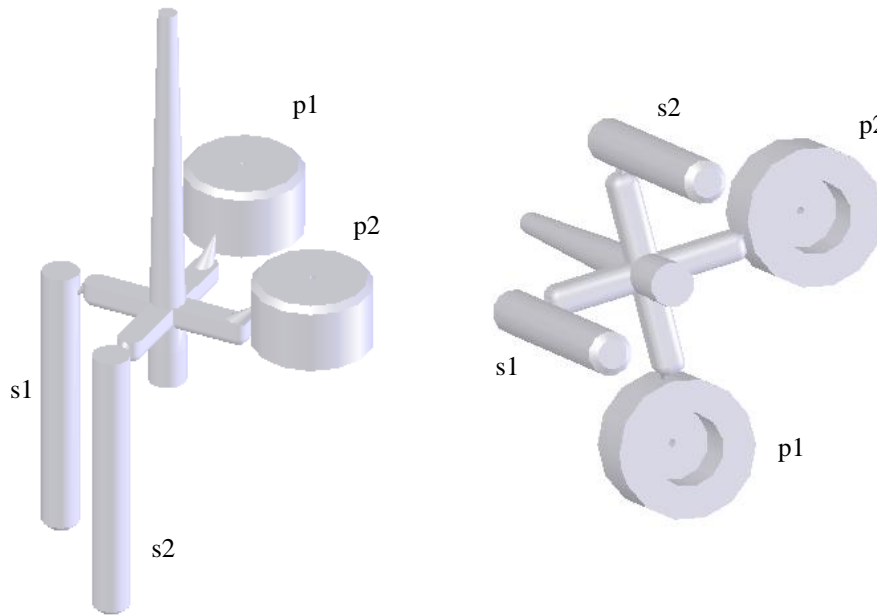


Figura 3.130: Vista laterale e posteriore del getto.

I parametri mantenuti costanti nelle sei serie di stampate sono la forza di chiusura, pari a 400 kN, ed i seguenti parametri del gruppo di iniezione:

- Posizione di partenza della vite: 27 mm
- Dose: 25 mm
- Distanza di decompressione: 2 mm
- Velocità di decompressione: 20 mm/s
- Velocità di estrusione durante la carica: 50 rpm
- Pressione di estrusione durante la carica: 50 bar
- Massima pressione di iniezione: 700 bar
- Massima durata del tempo di iniezione: 5 s
- Posizione di commutazione velocità/pressione: 3 mm
- Massima velocità di iniezione in compattazione: 20 mm/s
- Tempo di raffreddamento: 20 s

I parametri variati nelle sei serie di stampaggio sono riportati nella Tabella 3.3.

N° serie	Temperatura del cilindro (°C)	Velocità di iniezione (mm/s)	Pressione di compattazione (bar)
1	180 (190 all'ugello, 50 alla tramoggia)	50	480
2	180 (190 all'ugello, 50 alla tramoggia)	100	480
3	180 (190 all'ugello, 50 alla tramoggia)	25	480
4	180 (190 all'ugello, 50 alla tramoggia)	50	570
5	170 (180 all'ugello, 50 alla tramoggia)	50	480
6	160 (170 all'ugello, 50 alla tramoggia)	50	480

Tabella 3.3: Parametri variati nelle sei serie di stampate.

### 3.2.2. Test di indentazione strumentata sui supporti

Si è scelto di eseguire il test di indentazione sulla base dei soli supporti "1" e "2" appartenenti alla prima e alla seconda famiglia di stampate, quindi quelle denominate con le lettere "a" e "b".

Sono state effettuate tre indentazioni per ogni supporto, una in corrispondenza del gate, le altre due ruotate di 120°, venendosi così a posizionare nei tre punti intermedi a quelli individuati dalle impronte lasciate sul pezzo dagli estrattori.



Figura 3.131: Punti in cui si è eseguita l'indentazione.

Si è scelto un indentatore in CW di diametro pari ad 1 mm, una velocità di penetrazione di 10 mm/min, ed un precarico di 5 N. La penetrazione massima è stata fissata ad 1 mm, e sono stati acquisiti i valori del carico per profondità pari ad 0.3 mm e per il punto in corrispondenza del quale cessa la relazione lineare tra valore del carico e spostamento.





Figura 3.132: Indentazione del supporto.

### 3.2.3. Simulazione numerica

Al fine di poter analizzare l'effetto dei parametri di processo sulla pressione di iniezione, è stato realizzato un modello agli elementi finiti mediante il software Moldflow Plastics Insight 6.1. In particolare, è stato dapprima realizzato il CAD dello stampato (compresi i sistemi di sprue, runner e gate), quindi tale modello è stato importato all'interno del software di simulazione dello stampaggio ad iniezione.

Dopo l'importazione si è realizzata la discretizzazione del modello mediante la suddivisione in elementi. La mesh realizzata è di tipo tetraedrico 3D, in quanto lo stampato è caratterizzato in alcune zone da una geometria di tipo massivo, pertanto risultavano inopportuni le altre due tipologie di mesh, midplane e fusion, che consente di implementare il software impiegato.

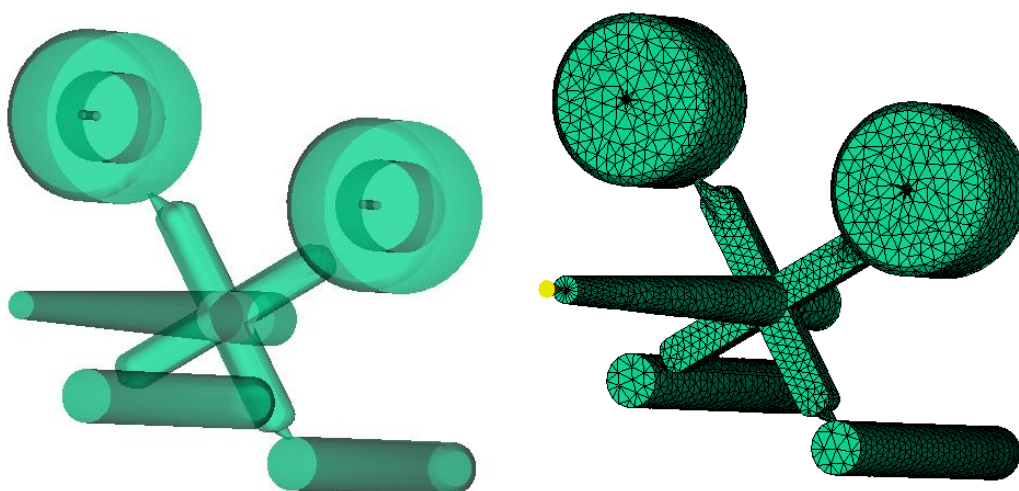


Figura 3.133: File .stl dopo l'importazione in Moldflow e discretizzazione del modello.

Il modello agli elementi finiti così ottenuto presenta 86630 elementi tetraedrici e 16085 nodi.

Successivamente sono stati impostati i parametri di stampaggio:

- Temperatura dello stampo: 40°C
- Temperatura del fuso polimerico: 180°C
- Controllo di riempimento: mediante profilo di velocità della vite
- Posizione di partenza della vite: 27 mm
- Commutazione velocità/pressione: per una posizione della vite pari a 3 mm.
- Controllo in compattazione: pressione di mantenimento pari a 480 bar per 3 s.

Sono state simulate 3 condizioni di stampaggio, che differiscono unicamente per la velocità di iniezione, la quale è stata impostata pari a 25, 50 e 100 mm/s. Tali combinazioni dei parametri di iniezione vanno praticamente a rappresentare le serie di stampaggio precedentemente denominate 1, 2 e 3.

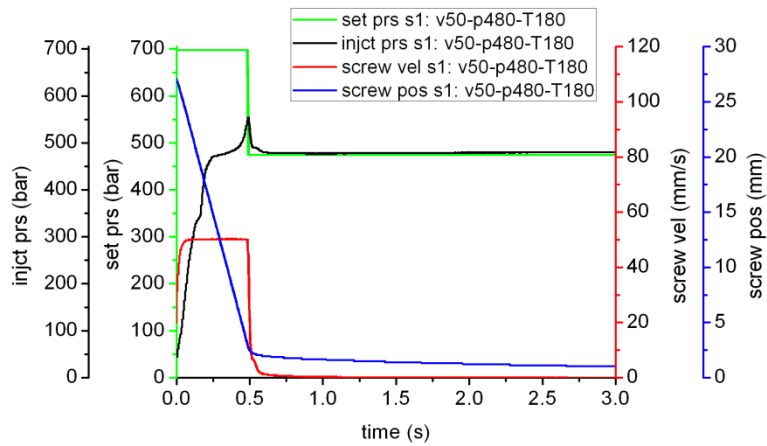
Il materiale implementato nel modello è l'Eraclene MM74 della Polimeri Europa; nel database dei materiali del software è infatti assente il materiale realmente impiegato nella sperimentazione (Eraclene MM84). I due materiali presentano delle proprietà simili, tuttavia il materiale implementato nel software è caratterizzato da un valore del melt flow index leggermente inferiore, pertanto è più viscoso.

Infine, dopo aver localizzato sul modello il punto di iniezione, è stata effettuata l'analisi di flusso (flow analysis), che consente di studiare il flusso del polimero all'interno dello stampo. Il software simula il flusso calcolando la crescita del fronte di flusso da un nodo al nodo ad esso connesso, a partire dal nodo di iniezione, fino a quando il fronte si è espanso fino a raggiungere l'ultimo nodo. Tale analisi comprende non solo la fase di riempimento della cavità, ma anche la fase di compattazione.

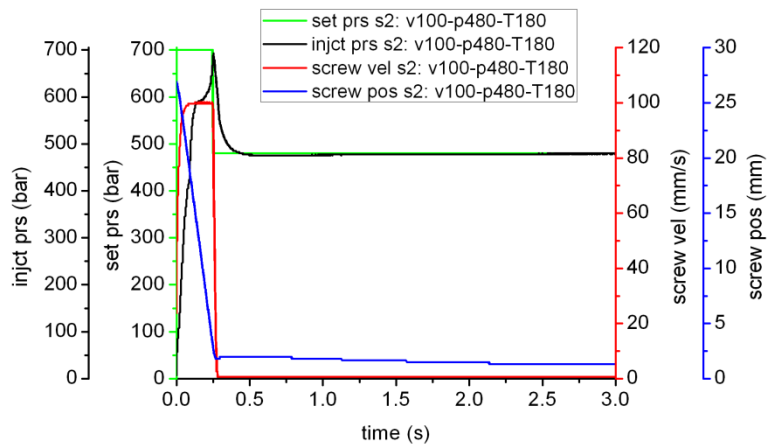
### ***3.2.4. Analisi dei risultati***

#### ***Curve di iniezione***

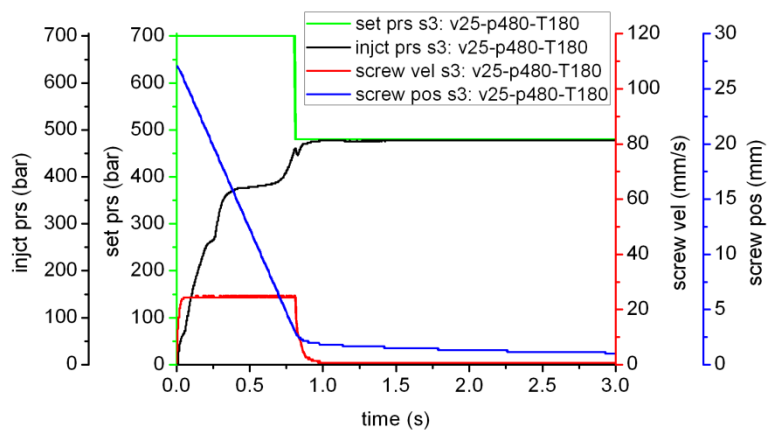
Si riportano di seguito i grafici che illustrano le variabili di processo durante lo stampaggio ad iniezione, per le 6 serie di stampate, in termini di pressione impostata, pressione di iniezione, velocità e posizione della vite, in funzione del tempo. Ancora di seguito si riportano i confronti tra gli andamenti della pressione di iniezione e della velocità della vite per le diverse serie di stampate.



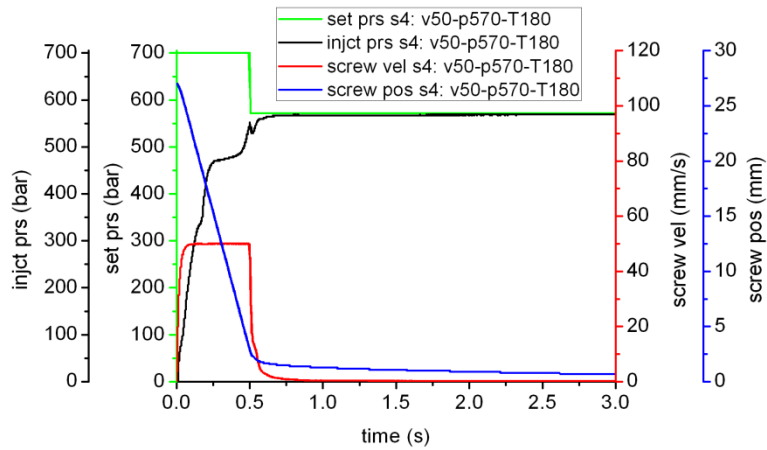
**Figura 3.134:** Prima serie; velocità di iniezione 50 mm/s, pressione di compattazione 480 bar, temperatura del cilindro 180°C.



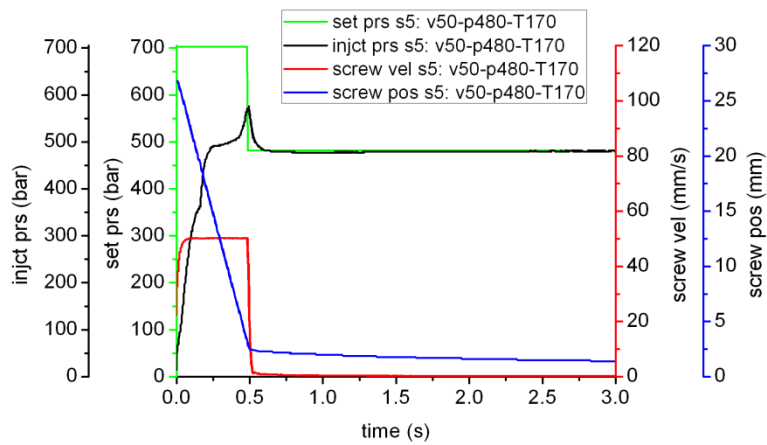
**Figura 3.135:** Seconda serie; velocità di iniezione 50 mm/s, pressione di compattazione 480 bar, temperatura del cilindro 180°C.



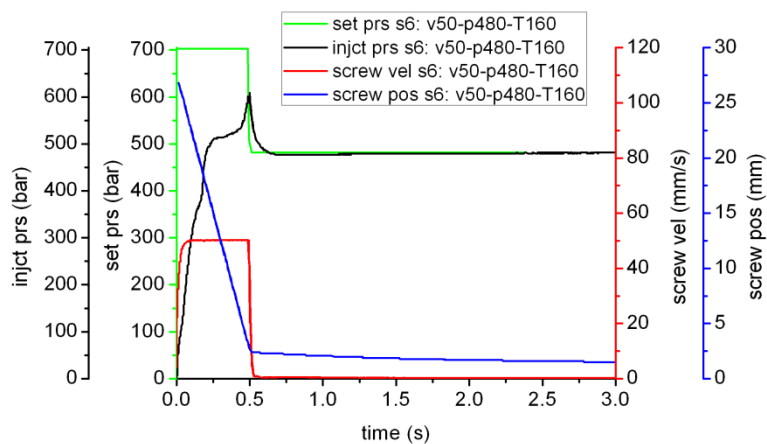
**Figura 3.136:** Terza serie; velocità di iniezione 25 mm/s, pressione di compattazione 480 bar, temperatura del cilindro 180°C.



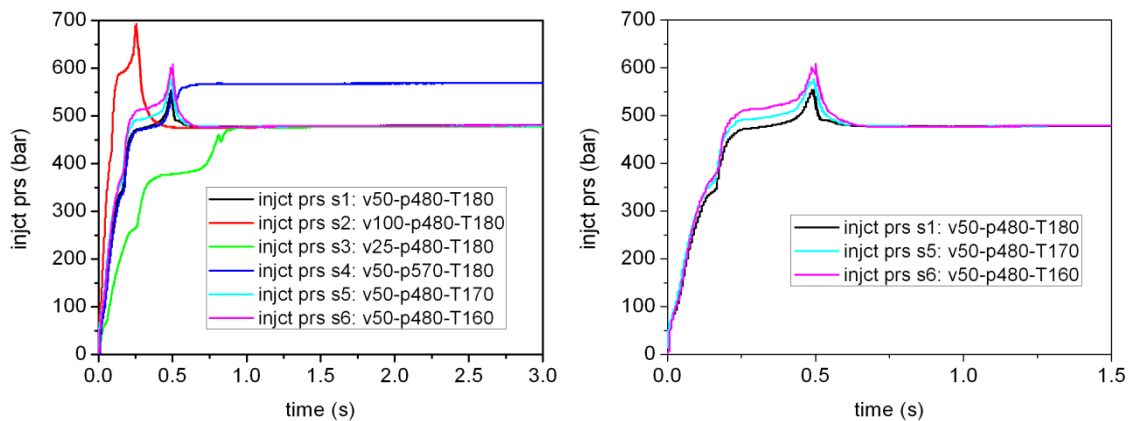
**Figura 3.137: Quarta serie; velocità di iniezione 50 mm/s, pressione di compattazione 570 bar, temperatura del cilindro 180°C.**



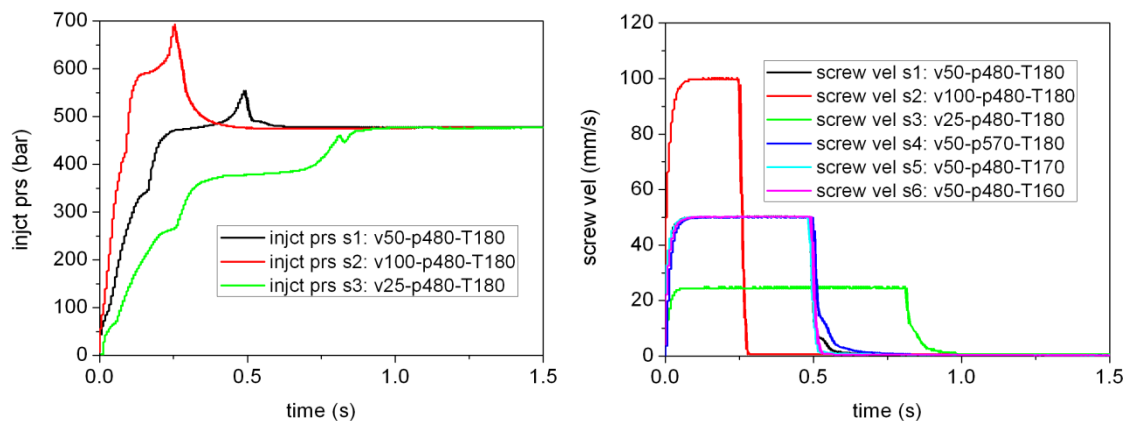
**Figura 3.138: Quinta serie; velocità di iniezione 50 mm/s, pressione di compattazione 480 bar, temperatura del cilindro 170°C.**



**Figura 3.139: Sesta serie; velocità di iniezione 50 mm/s, pressione di compattazione 480 bar, temperatura del cilindro 160°C.**



**Figura 3.140: Confronto tra la pressione di iniezione per tutte le serie (sinistra) e per le serie che differiscono per la temperatura del cilindro (destra).**



**Figura 3.141: Confronto tra la pressione di iniezione per le serie che differiscono per la velocità di iniezione (sinistra) e confronto tra la velocità della vite per tutte le serie (destra).**

### ***Test di indentazione strumentata sui supporti***

Tramite la prova di indentazione, effettuata solo sui supporti, si è potuto estrarre il valore del carico in corrispondenza del quale termina la relazione lineare tra carico e avanzamento; inoltre si è estratto il carico alla profondità di 0.3 mm.

In Figura 3.142 sono mostrate le curve carico-penetrazione per i provini “1a 1”, “1a 2”, “1a 3”, “1b 1”, “1b 2”, “1b 3”; l’andamento risulta molto simile per tutti ed è piuttosto evidente l’andamento lineare del tratto iniziale.

Si sono svolte tre indentazioni per ogni provino, alla base di questo, sulla circonferenza di raggio medio, una delle quali sempre in prossimità del gate, le altre ruotate di 120°; di queste si è poi calcolata la media per le considerazioni successive.

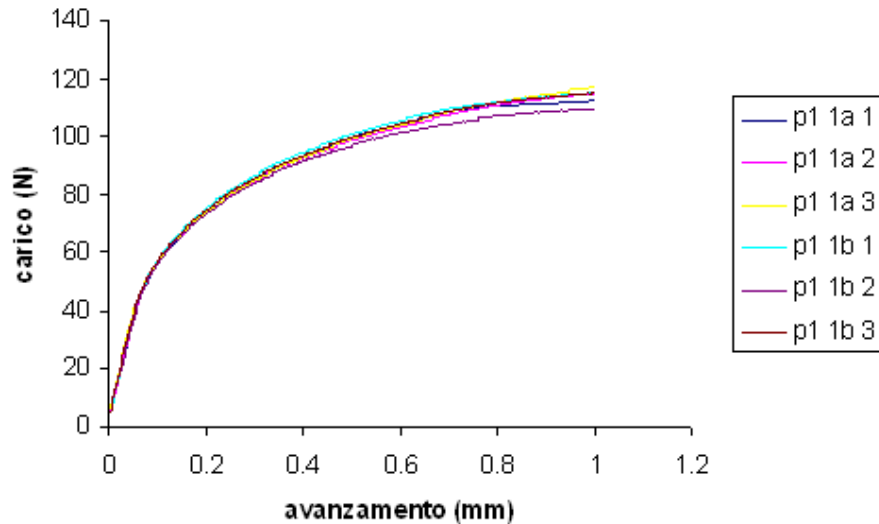


Figura 3.142: Curve di indentazione sui supporti.

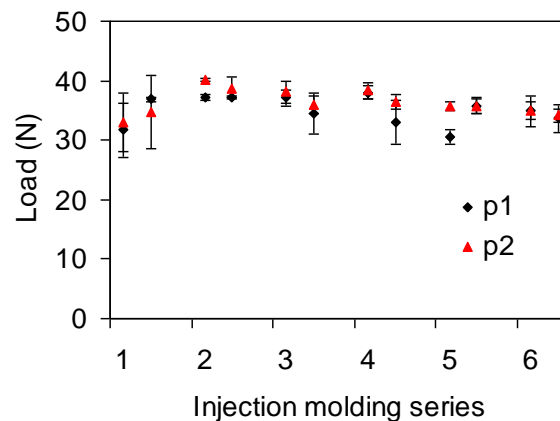


Figura 3.143: Valori del carico d'indentazione al punto di fine linearità, per i supporti 1 e 2.

La Figura 3.143 mostra il carico in corrispondenza del punto di fine linearità per entrambi i supporti, e per due stampate: "a" e "b", per ognuna delle sei serie. Si evidenzia un trend quasi costante, per il quale i supporti di tipo "2" presentano un carico in corrispondenza del punto di fine linearità sempre maggiore di quello dei supporti di tipo "1". Risulta evidente che le differenze tra le due stampate all'interno della stessa serie sono di minore entità rispetto alle differenze rilevabili tra serie diverse, alle quali è associata una diversa scelta dei parametri di stampaggio.

L'andamento mostrato in corrispondenza del punto di fine linearità risulta ancora sostanzialmente verificato per la seconda famiglia di valori presa in considerazione, quella relativa al carico di indentazione alla profondità di 0.3 mm (Figura 3.144).

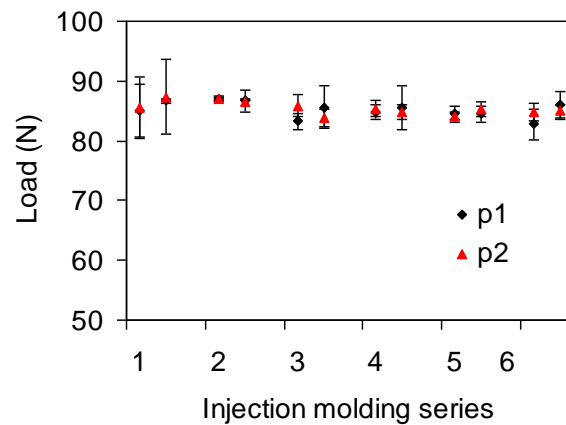


Figura 3.144: Valori del carico d'indentazione a 0.3 mm di profondità, per i supporti 1 e 2.

### La simulazione numerica

Dall'analisi numerica di riempimento e compattazione sono stati estratti innanzitutto gli andamenti della pressione di iniezione.

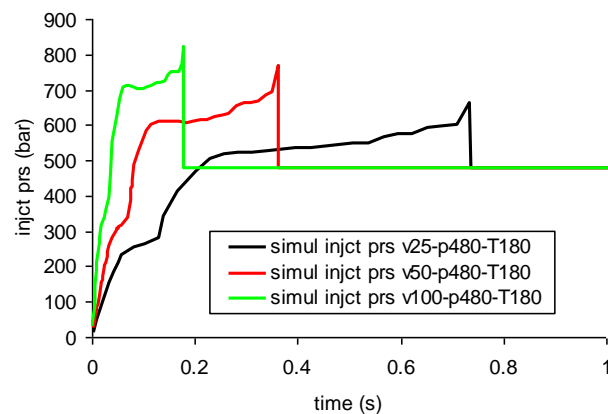


Figura 3.145: Curve relative alla pressione di iniezione derivanti dalla simulazione numerica.

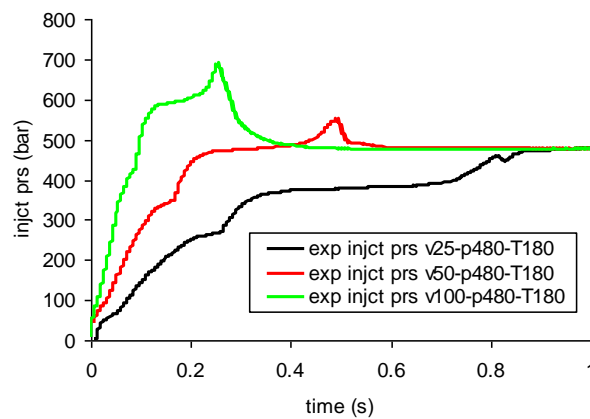


Figura 3.146: Curve sperimentali relative alla pressione di iniezione.

La pressione di iniezione presenta una forte dipendenza dalla velocità di iniezione, come già era stato messo in luce nei grafici ottenuti sperimentalmente; naturalmente, all'aumentare della velocità di iniezione aumenta anche la pressione di iniezione, come conseguenza dell'aumento delle perdite di carico.

Non si è riscontrato un ottimo match tra le curve numeriche e quelle sperimentali a causa delle menzionate differenze nelle proprietà del materiale, nonché di altri parametri, quali ad esempio la temperatura di stampo, che non essendo, nella realtà, condizionato, non presenta una temperatura stabile e nota.

Si riportano, infine, come esempio, le mappe del tempo di iniezione e del tempo di solidificazione per un caso analizzato.

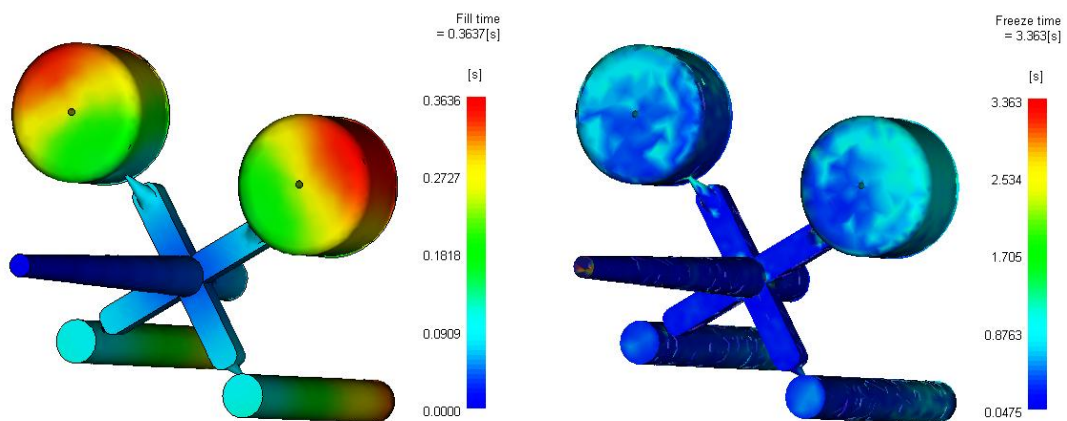


Figura 3.147: Tempo di iniezione e tempo di solidificazione, velocità di iniezione 50 mm/s.

### 3.3. *Impatto energetico dei processi di stampaggio ad iniezione*

Lo stampaggio ad iniezione è un processo comune usato per produrre la maggior parte dei componenti in plastica; l'impatto di tale processo sull'ambiente potrebbe sembrare trascurabile, tuttavia esso può risultare significativo [113]. Lo stampaggio ad iniezione può essere suddiviso in una serie di fasi, ciascuna delle quali richiede una spesa di energia per la movimentazione delle parti di una pressa, per la fusione del polimero e per esercitare le forze necessarie nel processo. Nella fase di plastificazione, l'unità di iniezione opera come un estrusore, fondendo ed omogeneizzando il materiale mediante una vite che ruota in un cilindro riscaldato. La vite può retrocedere, consentendo così al materiale di fluire in uno spazio alla testa del cilindro. Nella fase di iniezione, la vite



avanza come un pistone per la rapida iniezione del materiale fuso nella cavità dello stampo. Successivamente viene applicata una grande pressione di compattazione per compensare parzialmente la contrazione termica del materiale in raffreddamento. Durante questa fase, sullo stampo viene applicata una forza elevata per mezzo dell'unità di chiusura, per contrastare le forze derivanti dalla presenza di polimero ad alta pressione all'interno della cavità dello stampo. Dopo il raffreddamento, lo stampo può essere aperto e il prodotto solidificato viene estratto. Ulteriori contributi alla richiesta di energia totale sono i dispositivi ausiliari come alimentatori, essiccatori, chiller, compoundatori, granulatori, centraline di controllo della temperatura, ecc.

La scelta della pressa per lo stampaggio ad iniezione (idraulica, ibrida o completamente elettrica) ha un impatto sostanziale sul consumo di energia specifica [114]. In particolare, le presse elettriche possono arrivare ad usare fino a 4 volte meno energia delle corrispettive presse idrauliche [115].

In questo studio, si è cominciata l'analisi di consumo energetico durante lo stampaggio ad iniezione. Per questo, alla pressa elettrica per lo stampaggio ad iniezione è stato collegato un contatore di energia al fine di acquisire dati relativi al consumo energetico con la frequenza di 1 Hz; i componenti realizzati sono dei provini ad osso di cane in HDPE, realizzati a parità di parametri di processo, ad eccezione della velocità della vite in fase di iniezione.

In conclusione, alla base di questi studi c'è l'idea di inquadrare il processo di stampaggio in un'ottica globale, dal perseguimento di proprietà meccaniche predefinite tramite l'utilizzo dei metodi di simulazione numerica e delle prove sperimentali, all'attenzione ai consumi energetici e al rispetto ambientale.

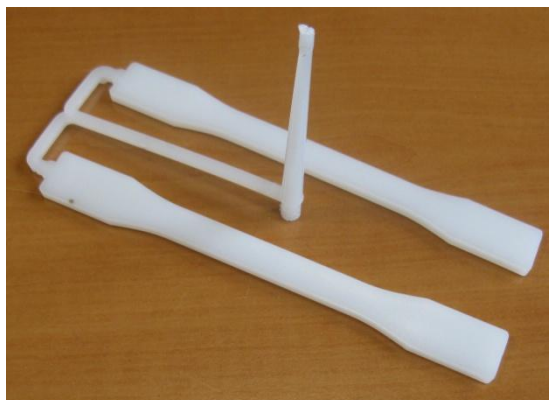
#### ***3.3.1. Realizzazione dei componenti stampati***

Lo stampo utilizzato consente di realizzare provini ad osso di cane. Ad ogni stampata si ottengono due provini, con le seguenti dimensioni nominali:

- Lunghezza utile: 100 mm
- Larghezza utile: 10 mm
- Spessore: 4 mm

Il materiale impiegato nella sperimentazione è HDPE (Eraclene MM84 di Polimeri Europa). Sono state prodotte due serie di pezzi (differenti nella scelta dei parametri di stampaggio della macchina), ognuna costituita da più stampate alle stesse condizioni.

La singola stampata è mostrata in Figura 3.148, costituita dai due provini, e naturalmente dal sistema di sprue, runner e gate.



**Figura 3.148: Provini stampati.**

I parametri mantenuti costanti nelle due serie di stampate sono la forza di chiusura, pari a 400 kN, ed i seguenti parametri del gruppo di iniezione:

- Posizione di partenza della vite: 55 mm
- Dose: 52 mm
- Distanza di decompressione: 3 mm
- Velocità di decompressione: 20 mm/s
- Velocità di estrusione durante la carica: 50 rpm
- Pressione di estrusione durante la carica: 50 bar
- Massima pressione di iniezione: 1500 bar
- Massima durata del tempo di iniezione: 15 s
- Posizione di commutazione velocità/pressione: 8 mm
- Massima velocità di iniezione in compattazione: 20 mm/s
- Pressione di compattazione: 900 bar
- Tempo di compattazione: 5 s
- Temperatura del cilindro: 180°C (190°C all'ugello, 50°C alla tramoggia)
- Tempo di raffreddamento: 30 s

I parametri variati nelle due serie sono riportati nella Tabella 3.4.

N° serie	Velocità di iniezione (mm/s)
1	10
2	20

Tabella 3.4: Parametri variati nelle due serie di stampe.

### 3.3.2. Test di trazione

Sono state effettuate delle prove di trazione su quattro provini a osso di cane; di questi, due omologhi (entrambi sinistri) erano stati realizzati con una velocità di iniezione di 10 mm/s e due omologhi con una velocità di iniezione di 20 mm/s. La velocità di prova è pari a 10 mm/min, la distanza tra gli afferraggi è pari a 100 mm.

### 3.3.3. Analisi dei risultati

#### Test di trazione sui provini a osso di cane

In Figura 3.149 sono riportate le curve relative alle prove di trazione effettuate sui provini ad osso di cane. La variazione della curva di trazione nelle due condizioni di stampaggio è evidentemente giustificata da modifiche strutturali nel polimero derivanti dal processo. Le curve di processo relative alla pressione di iniezione e alla posizione della vite per le fasi di iniezione e compattazione sono riportate in Figura 3.150.

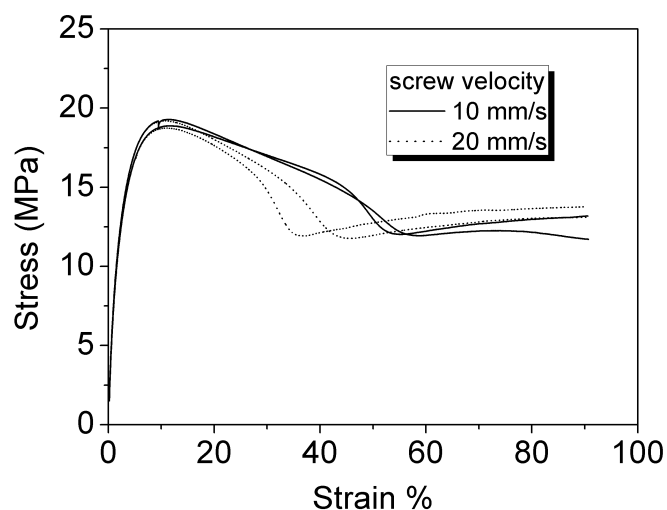


Figura 3.149: Prove di trazione per i provini a osso di cane.

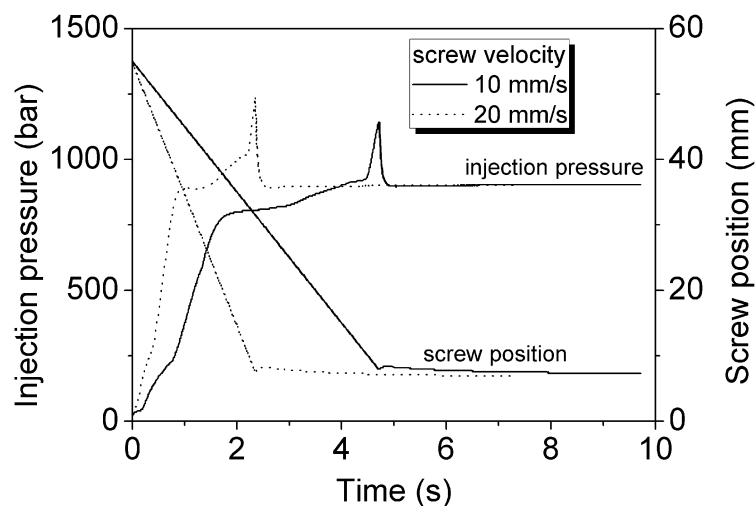


Figura 3.150: Pressione di iniezione e posizione della vite per le fasi di iniezione e compattazione.

### Consumo energetico durante lo stampaggio

Infine, la potenza attiva assorbita durante il processo di stampaggio è mostrata in Figura 3.151. Il consumo di energia per ciascuna operazione di stampaggio è dato dall'integrale della curva relativa. Differenti strategie di stampaggio portano a differenti consumi di energia e a diversi valori del tempo ciclo.

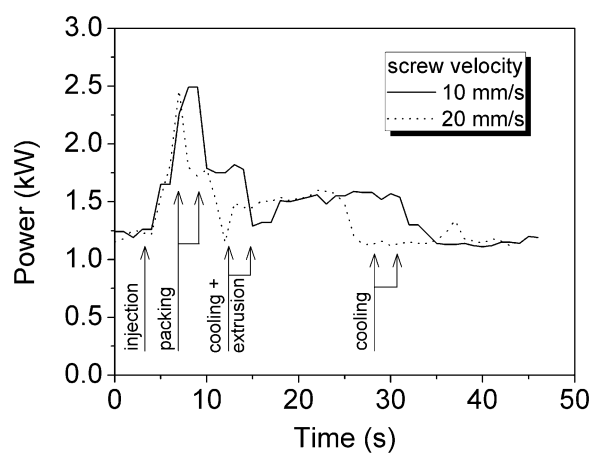


Figura 3.151: Potenza attiva assorbita nel processo di stampaggio, in funzione del tempo ciclo (le frecce indicano l'inizio di ciascuna fase).

La valutazione simultanea delle proprietà del componente stampato e del consumo di energia consente la realizzazione di un processo produttivo sostenibile.

## **4. L'asportazione di truciolo**

### **4.1. Foratura di una piastra di PA66**

Nello studio descritto nel presente paragrafo sono state condotte prove di foratura su una piastra di poliammide 66 allo scopo di valutare forza e coppia a differenti velocità di taglio e di avanzamento.

Lo studio della lavorazione di foratura sulla poliammide è stato affrontato introducendo un apposito modello teorico. Questo modello, che permette di prevedere le forze di taglio, non viene definito in analogia con il taglio dei metalli, ma a partire dal comportamento viscoelastico del materiale polimerico: la forza e la coppia di foratura sono state considerate come una funzione del rapporto tra un tempo caratteristico del materiale e il tempo di lavorazione. I dati sperimentali sono in buon accordo con un modello logaritmico, tranne che per le elevate velocità di taglio. Infatti, il meccanismo di formazione del truciolo influenza la dipendenza della forza e della coppia di taglio dalla velocità di avanzamento, per questo il modello è stato opportunamente corretto.

#### **4.1.1. Modello teorico**

Per definire il modello di previsione delle forze di taglio sono stati considerati due concetti fondamentali: l'effetto del tempo e le leggi logaritmiche.

Considerando il primo concetto, ovvero l'effetto del tempo sulla risposta dei polimeri, questo deve essere considerato come il tempo di interazione per una data applicazione e rappresenta l'intervallo di tempo nel quale viene osservato il polimero. Effettuando, ad esempio, una lavorazione di asportazione di truciolo a bassa velocità, il tempo di interazione tra materiale e utensile è elevato; all'aumentare della velocità di taglio esso decresce. Dato che i polimeri tendono ad essere rigidi per bassi tempi di interazione e soffici a tempi più alti, si può introdurre un "tempo caratteristico" per definire la dipendenza della rigidità del polimero dal tempo. Ogni polimero sarà, pertanto, caratterizzato da un proprio tempo caratteristico dipendente dalle sue proprietà (temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , grado di cristallinità, orientamento delle

molecole). Tanto più il tempo di interazione si avvicina al valore del tempo caratteristico, tanto più il polimero tende a diventare meno coriaceo [46].

Il secondo concetto riguarda la dipendenza delle forze di taglio dal tempo di interazione. Le proprietà termiche e meccaniche dei polimeri sono spesso legate al tempo caratteristico da una legge logaritmica [46].

Un primo semplice modello predittivo può essere costruito a partire da questi due concetti; per definire la rigidità del polimero durante la lavorazione, il tempo di interazione  $t$  deve essere pesato sulla base del tempo caratteristico del polimero  $t_c$ . Il modo più semplice per pesare il tempo è considerare il rapporto  $t_c/t$ ; pertanto, essendo il processo in oggetto la foratura, sia per la forza  $T$  che per la coppia  $M$  sono state valutate le dipendenze dal logaritmo di questo rapporto:

$$T = T_0 \log\left(\frac{t_c}{t}\right)$$

$$M = M_0 \log\left(\frac{t_c}{t}\right)$$

dove  $T_0$  e  $M_0$  sono dipendenti da altri parametri di processo. Il tempo di interazione  $t$  può essere espresso come l'inverso della velocità di avanzamento  $v$ , in modo tale da rendere  $T_0$  e  $M_0$  perlomeno dipendenti dalla velocità di taglio  $s$ .

Le relazioni introdotte sono significative in quanto riassumono i concetti di base precedentemente descritti e considerano lo stesso tempo caratteristico sia per coppia che per forza. È importante notare che tale modello è troppo semplice per prendere correttamente in considerazione tutti i parametri di interesse durante la foratura. Di conseguenza, se i dati sperimentali vengono fittati mediante le equazioni introdotte, il tempo caratteristico  $t_c$  risulta funzione anche di altri parametri di processo (come, ad esempio, il diametro della punta); tuttavia, questo non influisce sulla validità dell'approccio utilizzato, in quanto il modello finale può essere esteso secondo le esigenze.

#### **4.1.2. Studi sperimentali**

La sperimentazione è stata realizzata su una piastra di poliammide 66 (nome commerciale Tecamid 66®) di spessore 13 mm; dalla sezione trasversale della piastra è stato ricavato un provino rettangolare, avente dimensioni 50×8×3 mm<sup>3</sup>, successivamente sottoposto ad un'analisi dinamo-meccanica (DMA) allo scopo di determinare il modulo

conservativo  $E'$  ed il fattore di perdita  $\tan \delta$ , in funzione della frequenza. Questo risulta essere il miglior test per la valutazione del comportamento viscoelastico del polimero, che si presenta solido nell'intervallo di temperatura nel quale è stato testato. Le prove al DMA sono state condotte in configurazione di flessione a 3 punti, con frequenze di oscillazione pari a 0.1, 1, 2, 5, 10, 16.6, 20 Hz a 30°C.

Le prove di foratura sono state realizzate mediante l'apparato sperimentale riportato nella Figura 4.1, costituito essenzialmente da una fresatrice e da un sistema di acquisizione dati. La punta utilizzata permette di realizzare fori di 5 mm di diametro; i valori impiegati per la velocità di rotazione del mandrino sono 1500, 2500 e 3500 rpm, mentre le velocità di avanzamento sono variabili tra 5 e 210 mm/min. Allo scopo di misurare forza e coppia di taglio durante le prove, la morsa di afferraggio del pezzo in lavorazione è stata fissata al di sopra una cella di carico a 4 assi. I valori rilevati dalla cella di carico sono stati amplificati mediante degli amplificatori collegati ad un sistema di acquisizione, la cui frequenza è stata variata in dipendenza della velocità di avanzamento scelta, allo scopo di avere per ogni prova un numero costante di punti acquisiti. La frequenza di acquisizione varia pertanto tra i 25 Hz (a velocità di avanzamento 5 mm/min) e i 1000 Hz (a velocità di avanzamento 210 mm/min).

Alla fine di tutte le prove di foratura sono stati estratti, da ogni prova, due valori singoli di forza e di coppia, calcolando la media di tutti i dati rilevati (ad eccezione della prima e dell'ultima fase).

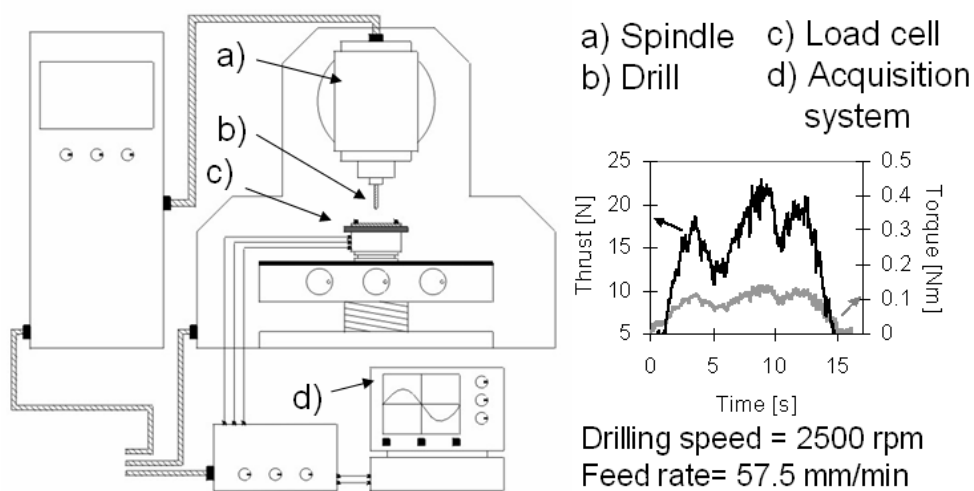


Figura 4.1: Apparato sperimentale e tipiche curve acquisite.

### 4.1.3. Analisi dei risultati

Nella Figura 4.2 sono riportati i risultati relativi al modulo conservativo e al fattore di perdita ottenuti dalle prove fatte al DMA.

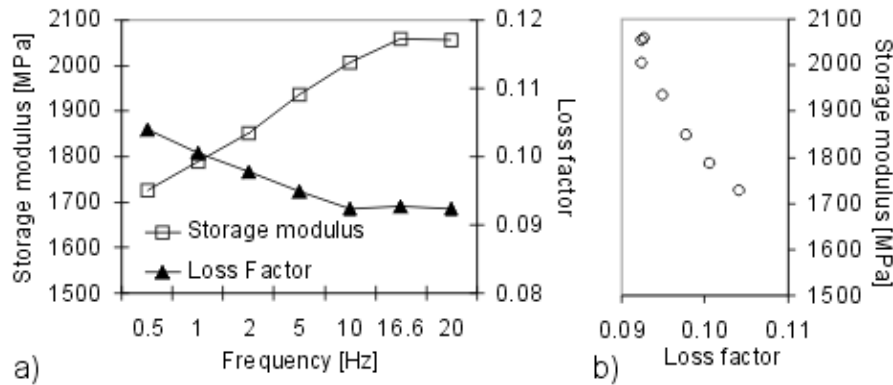


Figura 4.2: Risultati al DMA: a) modulo conservativo e fattore di perdita in funzione della frequenza; b) correlazione tra modulo elastico e fattore di perdita.

Dall'analisi della Figura 4.2a si nota come, all'aumentare della frequenza, il modulo elastico aumenti e il fattore di perdita diminuisca; inoltre, questi vengono ad essere strettamente correlati tra di loro (come si vede dalla fig. Figura 4.2b) e caratterizzati dalla diminuzione di uno al crescere dell'altro.

Questi risultati sono in accordo con l'attesa elevata sensibilità del materiale polimerico alla frequenza; infatti, a differenza dei metalli, la rigidità dei materiali plastici è fortemente influenzata dalla frequenza anche per bassi valori (inferiori ai 20 Hz). Il fattore di perdita è assolutamente non trascurabile. Tuttavia, poiché esso è strettamente correlato al modulo conservativo, si può considerare la sola dipendenza di  $E'$  dalla frequenza (ovvero, dall'inverso del tempo di osservazione) per valutare il comportamento viscoelastico del materiale. Con l'utilizzo di una funzione logaritmica è stato graficato in Figura 4.3 l'andamento del modulo conservativo  $E'$  in funzione della frequenza.

Il fitting dei dati mostra la dipendenza logaritmica del modulo conservativo dalla frequenza (con coefficiente di correlazione attorno a 0.99). Questa circostanza conferma il predetto andamento logaritmico, definito nelle relazioni introdotte precedentemente, e suggerisce di usare tali relazioni per il fitting dei test di foratura.



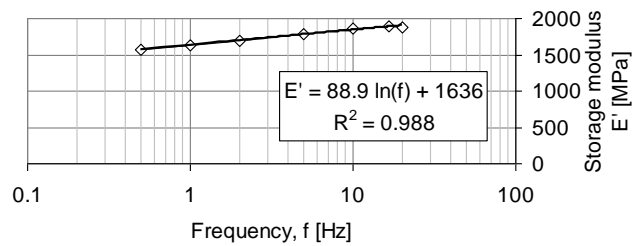


Figura 4.3: Andamento del modulo conservativo attraverso l'utilizzo di una funzione logaritmica.

In Figura 4.4 e Figura 4.5 sono riportati i risultati delle prove di foratura. La Figura 4.4 mostra l'andamento della forza in funzione della velocità di avanzamento, alla velocità di taglio di 2500 rpm e viene, inoltre, riportato l'aspetto del truciolo per tutte le prove eseguite. Dall'analisi si osserva una differente forma del truciolo dipendente dalla combinazione di velocità di taglio e avanzamento: a basse velocità di avanzamento il truciolo ottenuto si presenta come polvere, mentre tende a divenire continuo all'aumentare della velocità di avanzamento (con conseguente allontanamento dalla zona di lavorazione).

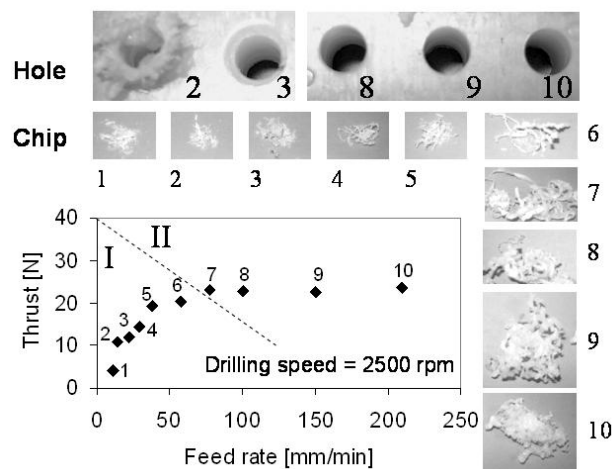


Figura 4.4: Risultati delle prove di foratura: forza in funzione della velocità di avanzamento alla velocità di taglio di 2500 rpm; forma del truciolo e del foro.

Pertanto, in dipendenza dalla forma del truciolo, si sono individuate due caratteristiche zone di processo:

- I) zona in cui il truciolo risulta essere polvere o in filamenti allungati discontinui;
- II) zona dove il truciolo risulta essere continuo.

Queste zone sono state osservate per tutte le prove realizzate e a tutte le velocità di taglio considerate. È importante notare come nella zona I) l'alta temperatura che si sviluppa nella lavorazione porti a fusione la polvere, che si addensa sulla superficie del materiale o su quella dell'utensile, formando un cluster; nel caso in cui questo rimanga fissato alla superficie del materiale lavorato si avrà una qualità del foro fortemente rovinata. Nella Figura 4.4 si possono osservare le forme del foro ottenute per entrambe le tipologie di meccanismo di formazione del truciolo. In Figura 4.5 vengono rappresentati tutti i risultati delle prove di foratura, sia per la forza (Figura 4.5a) che per la coppia (Figura 4.5b), al variare della velocità di avanzamento e per tutte le velocità di taglio considerate. I dati sperimentali sono suddivisi in due regioni a seconda del meccanismo di formazione del truciolo osservato. Si può notare come il meccanismo di formazione del truciolo influenzi le variazioni di forza e coppia con la velocità di avanzamento.

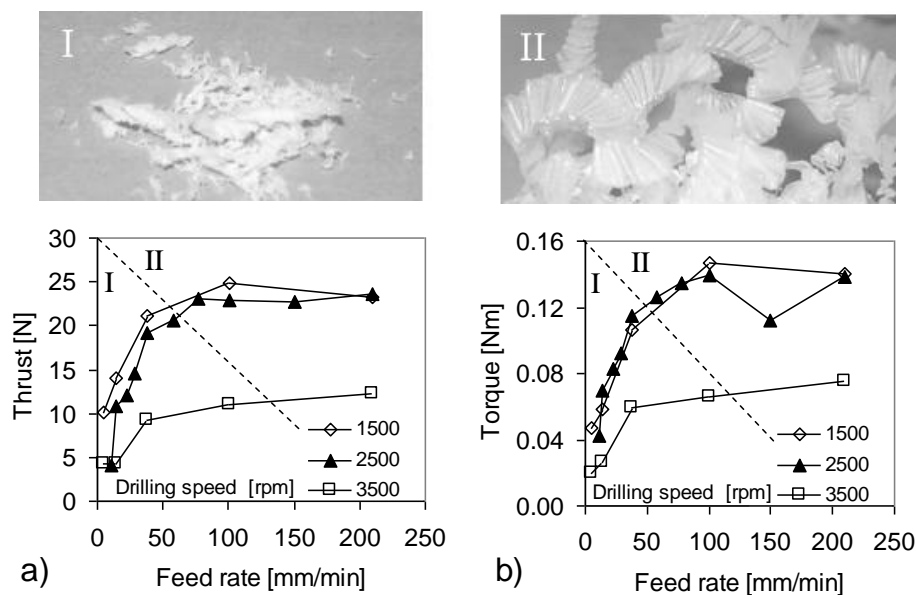


Figura 4.5: Risultati delle prove di foratura: forza (a) e coppia (b); dipendenza dalla velocità di avanzamento a tutte le velocità di taglio; forma del truciolo per le due tipologie di meccanismi di formazione.

I grafici mostrati nella Figura 4.5 evidenziano che coppia e forza non aumentano sempre al crescere della velocità di avanzamento. Considerando la Figura 4.5a relativa all'andamento della forza, si può osservare che prendendo ad esempio le prove con velocità di taglio di 2500 rpm, a basse velocità di avanzamento la dipendenza forza-velocità di avanzamento è crescente con truciolo non continuo, mentre nel momento in cui la velocità di avanzamento è tale da generare truciolo continuo (zona II) si osserva una

forza non più dipendente dalla velocità di avanzamento, in quanto la curva tende ad un plateau. Queste osservazioni sperimentali valgono non solo per le prove a velocità di 2500 rpm, ma anche per le altre velocità di taglio considerate, anche se il passaggio da truciolo discontinuo a continuo si presenta a diverse velocità di avanzamento.

Considerando solamente parametri geometrici, la stessa forma del truciolo dovrebbe essere ottenuta agli stessi valori del rapporto velocità di avanzamento/velocità di taglio (mm/giro).

La Figura 4.6 mostra come forza e coppia siano correlate con coefficiente di correlazione pari a 0.93. Pertanto ci si aspetta una simile dipendenza di forza e coppia dalla velocità di avanzamento.

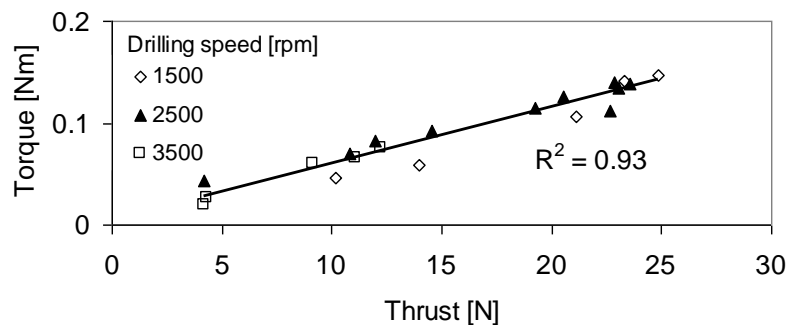


Figura 4.6: Correlazione tra forza e coppia per tutte le prove di foratura.

Per rappresentare forza e coppia in funzione della velocità di avanzamento sono state utilizzate le relazioni introdotte precedentemente da 0 ad un valore di soglia della velocità di avanzamento; al di sopra di tale valore è stato imposto un plateau in corrispondenza della formazione del truciolo continuo. Il confronto tra i risultati sperimentali e quelli teorici è mostrato nella Figura 4.7.

Il fitting di forza e coppia è stato realizzato con lo stesso valore del tempo caratteristico  $t_c$  (pari a 270 s nelle condizioni di miglior fitting). Il tempo di interazione  $t$  è un parametro di processo poiché è dato dal rapporto tra la profondità del foro (ovvero lo spessore della piastra) e la velocità di avanzamento. Ai termini  $T_0$  ed  $M_0$  (dipendenti dalla velocità di taglio) sono stati assegnati opportuni valori al fine di ottenere il miglior fitting.

La Figura 4.7 mostra per la forza un buon accordo tra i valori teorici e sperimentali (assumendo come inizio del plateau una velocità di avanzamento per la quale il rapporto velocità di avanzamento/velocità di taglio sia pari a 0.03 mm/giro). Anche per la coppia è

stato ottenuto un buon accordo, anche se è presente una maggiore dispersione dovuta alla più alta dispersione dei dati di coppia acquisiti.

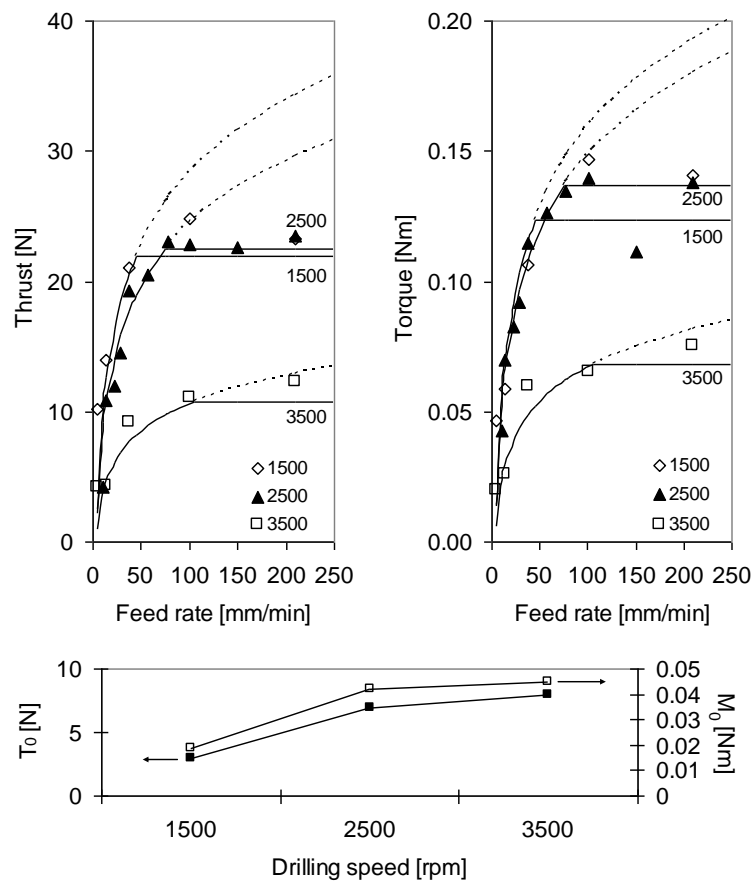


Figura 4.7: Confronto tra i dati sperimentali e teorici: forza e coppia;  
dipendenza di  $T_0$  e  $M_0$  dalla velocità di taglio.

#### 4.1.4. Conclusioni

In tale studio è stato definito un nuovo approccio per realizzare un modello di un processo di foratura di materiale polimerico. Esso consente di prevedere le forze di taglio, a partire dalla valutazione del comportamento tempo-dipendente del materiale. Nel caso in esame, è stato individuato il medesimo tempo caratteristico sia per la forza che per la coppia. Inoltre, le forze di taglio sono state relazionate alla velocità di avanzamento mediante una funzione logaritmica, in accordo con i risultati dell'analisi al DMA. Infine, una correzione del modello è stata introdotta al fine di considerare all'interno dello stesso l'effetto del meccanismo di formazione del truciolo sull'andamento di forza e coppia. Il medesimo approccio teorico può essere esteso ad altri processi di asportazione di truciolo.

## **4.2. Foratura di una barra di PA66 rinforzata con fibre di vetro<sup>3</sup>**

In questo studio è stata analizzata la lavorabilità della poliammide 66 rinforzata con il 30% di fibre di vetro attraverso delle prove di foratura. In particolare, da una barra estrusa è stato tagliato un disco e sono stati realizzati dei fori sulla superficie piana; durante le prove di foratura è stata acquisita la forza di taglio, in diverse condizioni di lavorazione (variando velocità di taglio, di avanzamento e diametro della punta). Per caratterizzare il materiale e valutare l'effetto del processo di fabbricazione del pezzo sulle proprietà finali del polimero, nonché per valutare la disomogeneità del semilavorato, sono state condotte prove al DSC e di indentazione. Queste prove sono state realizzate anche per individuare una correlazione tra le proprietà del materiale lavorato e la sua risposta alla lavorazione; in particolare, è stata evidenziata la stretta dipendenza delle forze di taglio dalla distribuzione di proprietà meccaniche dovute al processo di fabbricazione lungo la geometria del pezzo lavorato. Pertanto l'effetto del processo di fabbricazione non può essere trascurato nella definizione dei parametri di processo ottimali. Infine si è osservato che il meccanismo di formazione del truciolo influenza la dipendenza della forza dai parametri di processo. In alcuni casi la forza aumenta all'aumentare della velocità di taglio e al diminuire della velocità di avanzamento; questa circostanza suggerisce di non considerare l'analogia tra comportamento dei metalli e comportamento delle plastiche durante la lavorazione di asportazione di truciolo.

### **4.2.1. Studi sperimentali**

Da una barra di PA66 con il 30% di fibre di vetro (nome commerciale Tecamid 66GF30®) di diametro 70 mm è stato tagliato un disco di spessore pari a 30 mm che è stato utilizzato per le prove di foratura e di caratterizzazione.

In Figura 4.8a è riportata la configurazione delle prove di foratura realizzate, nella Figura 4.8c è raffigurato l'apparato sperimentale utilizzato (analogo a quello per la PA non caricata), nella Figura 4.8b è rappresentata una tipica curva acquisita durante una prova di foratura.

---

<sup>3</sup> Rif. [54].

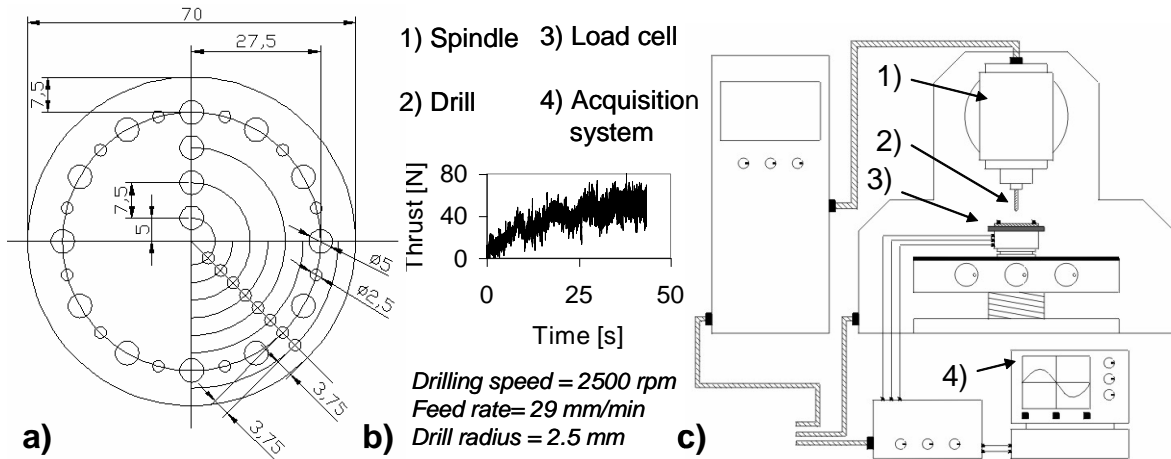


Figura 4.8: Prove di foratura: a) configurazione delle prove; b) tipica curva acquisita dalla prova di foratura; c) apparato sperimentale per la foratura.

Sono state utilizzate punte di diametro 5 e 2.5 mm; i valori di velocità di rotazione del mandrino scelti sono 2500, 5000, 10000, 20000 rpm, mentre le velocità di avanzamento sono 29, 57.5, e 100.5 mm/min. Tutte le diverse combinazioni dei suddetti parametri sono stati testati realizzando dei fori lungo la circonferenza esterna del disco.

Fissati poi i valori della velocità di taglio a 2500 rpm e di avanzamento a 100.5 mm/min sono stati realizzati, usando entrambe le punte, dei fori lungo il diametro del disco; in particolare 4 fori sono stati ottenuti con la punta da 5 mm e 8 fori con punta da 2.5 mm. Da ciascun test è stato estratto un singolo valore di forza, facendo la media dei dati acquisiti, escludendo dalla media la prima e l'ultima parte della curva acquisita.

Lungo il raggio del disco sono state inoltre fatte delle prove al DSC, su 10 provini estratti dal centro alla circonferenza esterna, ognuno adiacente all'altro. Queste prove sono state condotte dalla temperatura ambiente a 280°C a velocità di riscaldamento di 10°C/min; dai risultati ottenuti sono stati estrapolati la temperatura del picco e l'area (quindi temperatura e calore di fusione).

Per caratterizzare localmente le proprietà meccaniche del materiale lavorato sono state fatte delle prove di indentazione lungo il diametro del disco, utilizzando una macchina universale per prove meccaniche equipaggiata con un indentatore.

È stato utilizzato un indentatore piatto di 1 mm di diametro in CW con cui sono state realizzate 23 indentazioni, ognuna a distanza di 3 mm l'una dall'altra. La profondità di penetrazione è stata fissata a 1.2 mm e la velocità di prova a 10 mm/min.

Per ridurre la non linearità iniziale delle curve (dovuta all'assenza di un perfetto parallelismo tra le superfici del disco e dell'indentatore) è stato applicato un precarico di 50 N; dalle curve di indentazione sono state estratte la pendenza della curva (in un intervallo della profondità di penetrazione di 0-0.1 mm) e il carico alla profondità di penetrazione di 1 mm.

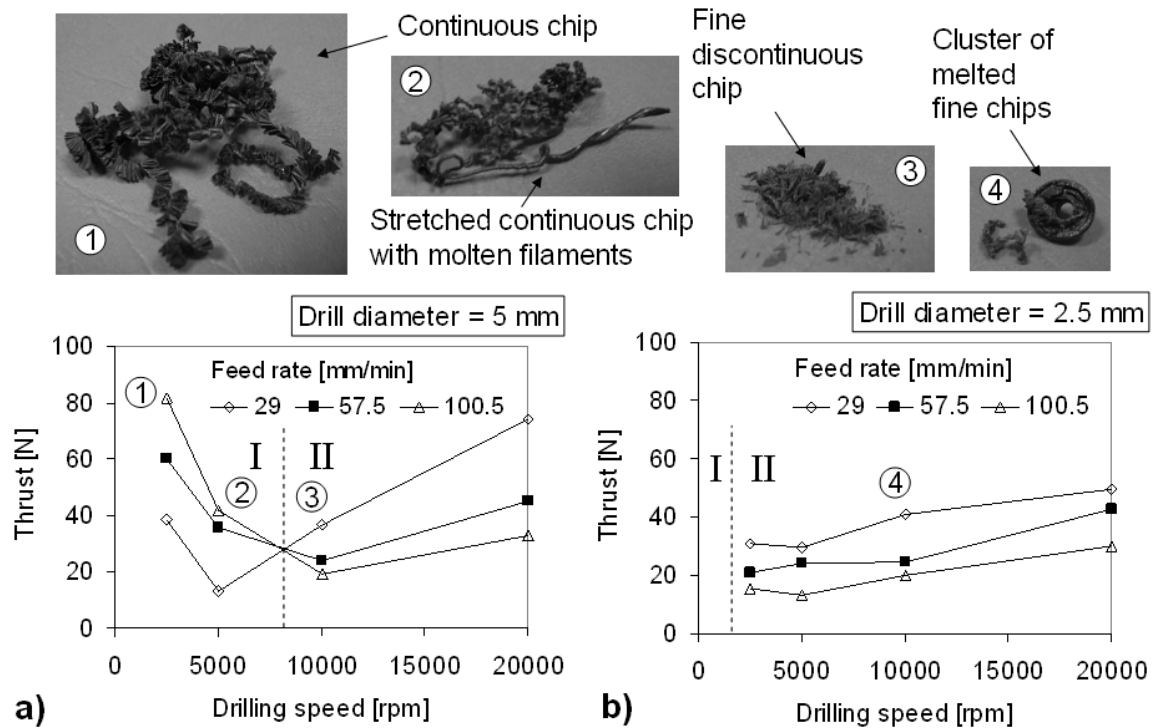
#### **4.2.2. Analisi dei risultati**

L'analisi dei risultati delle prove di foratura effettuate sulla poliammide rinforzata ha evidenziato che la dipendenza della forza dai parametri di lavorazione è significativamente influenzata dal meccanismo di formazione del truciolo.

Il comportamento di un polimero durante un processo di asportazione di truciolo è piuttosto complesso e l'aggiunta di un filler strutturale costituisce un'ulteriore complicazione. Generalmente, per i metalli, la forza di taglio aumenta all'aumentare della velocità di avanzamento e al diminuire della velocità di taglio. Per la poliammide rinforzata considerata in questo studio, il meccanismo di formazione del truciolo gioca un ruolo significativo nella forza di taglio, a differenza di quanto avviene per i metalli.

Nella Figura 4.9 vengono mostrati i risultati delle prove di foratura realizzate alla stessa distanza dal centro del disco (27.5 mm), variando il diametro della punta e la velocità di taglio e di avanzamento; nella stessa figura viene riportato l'aspetto del truciolo ottenuto.

Sono state osservate quattro differenti forme di truciolo. Per punte da 5 mm e basse velocità di taglio, è stato ottenuto un truciolo continuo; all'aumentare della velocità di taglio si ha un truciolo sempre più stirato che in alcuni casi tende anche a fondere. Aumentando ancora la velocità di taglio, il truciolo diventa discontinuo e molto piccolo. Nel range considerato di velocità di taglio e di avanzamento, per la punta da 2.5 mm non è mai stata osservata la formazione di truciolo continuo. Infatti, a velocità di taglio di 2500 rpm il truciolo è già discontinuo e, all'aumentare della velocità di taglio, la generazione di calore è così forte da causare la formazione di un agglomerato di truciolo fuso. Questo agglomerato può rimanere attaccato alla punta o al pezzo in lavorazione, danneggiando la qualità del foro.



**Figura 4.9: Risultati delle prove di foratura e forma del truciolo: dipendenza della forza dalla velocità di taglio e di avanzamento per punte di diametro a) 5 mm e b) 2.5 mm.**

Con riferimento alla Figura 4.9, avendo realizzato i fori alla stessa distanza dal centro, si può assumere che in questa zona il materiale presenti le stesse proprietà, pertanto è ammissibile che le differenze che si osservano nel valore della forza di taglio dipendono esclusivamente dai parametri di processo.

Come già visto nel paragrafo 4.1, anche per quanto riguarda la PA rinforzata è possibile riconoscere i due principali meccanismi di formazione del truciolo:

- I) truciolo continuo;
- II) truciolo discontinuo.

La transizione tra le due zone non è netta, in quanto il truciolo a volte appare altamente stirato e con alcuni filamenti fusi.

Analizzando le prove realizzate con punta da 5 mm e con bassa velocità di taglio (inferiore ai 5000 rpm) si ha una forza decrescente al diminuire della velocità di avanzamento e all'aumentare della velocità di taglio, in accordo con quanto avviene per i metalli; in queste condizioni si ottiene un truciolo continuo e fluente. Aumentando ancora la velocità di taglio, la forza cresce improvvisamente, con valori più alti in corrispondenza dei valori più bassi della velocità di avanzamento; il truciolo risulta discontinuo e di



dimensioni ridotte e probabilmente non fornisce un'adeguata rimozione del calore dalla zona in lavorazione.

Con la punta da 2.5 mm di diametro, la velocità di taglio di 2500 rpm è già troppo alta per avere truciolo continuo e si osserva solo il secondo meccanismo di formazione del truciolo. In questo caso la forza è crescente all'aumentare della velocità di taglio e decrescente all'aumentare della velocità di avanzamento, in disaccordo con quanto avviene nei metalli.

Nella Figura 4.10 è riportato l'andamento, per entrambe le punte, della forza di foratura in funzione della distanza dal centro del disco.

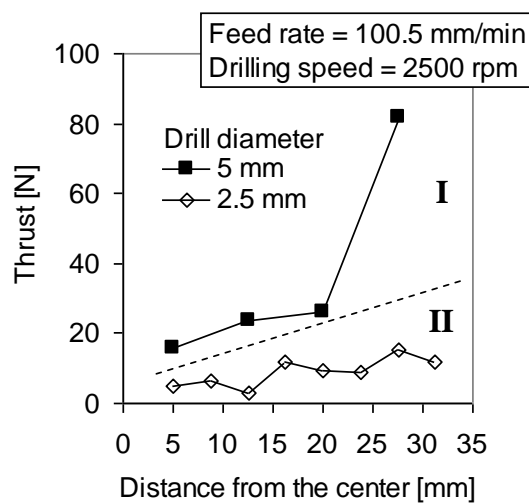
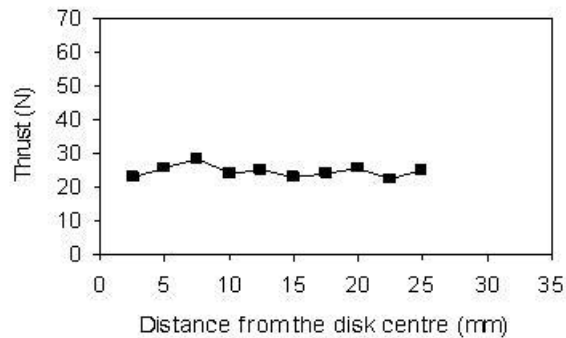


Figura 4.10: Risultati delle prove di foratura: dipendenza della forza dalla distanza dal centro del disco.

In questo caso, la velocità di taglio è stata fissata a 2500 rpm e la velocità di avanzamento a 100.5 mm/min: con tali condizioni di lavorazione è stata rilevata, con punta da 5 mm, una forza crescente e un truciolo continuo, mentre utilizzando una punta da 2.5 mm si è osservato un andamento della forza variabile, alterato probabilmente dal meccanismo di formazione del truciolo, in questo caso discontinuo. Considerando le prove con la punta da 5 mm, la forza è addirittura 8 volte superiore nella periferia rispetto al centro.

Per confronto sono anche state condotte delle prove di foratura su un disco di poliammide 66 senza alcun rinforzo, di diametro 55 mm. I fori sono stati realizzati con punta da 5 mm ad una velocità di avanzamento di 100.5 mm/min e ad una velocità di taglio di 5000 rpm (Figura 4.11). La PA non caricata presenta un andamento della forza

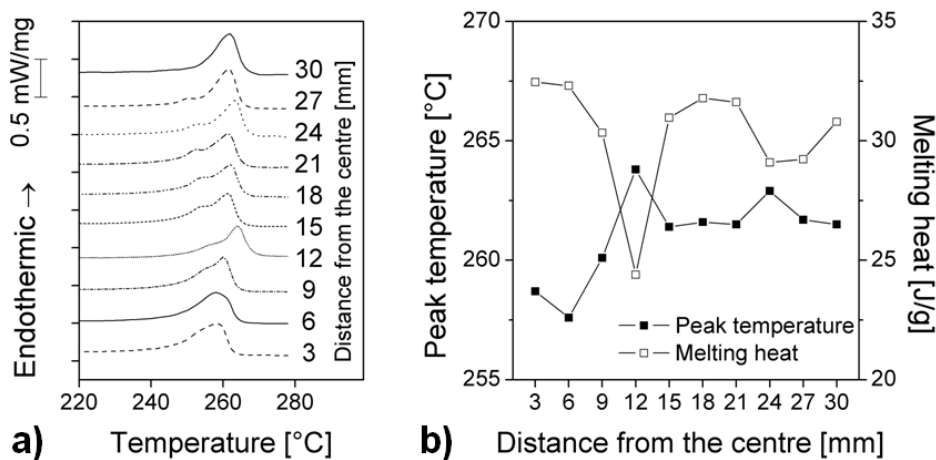
circa costante dal centro alla periferia, contrariamente a quello crescente rilevato per la PA caricata. Inoltre, dalla Figura 4.9 si osserva che il valore medio della forza è di circa 40 N. Ripetendo la prova con gli stessi parametri per la PA non caricata è stato riscontrato un valore medio inferiore ai 30 N.



**Figura 4.11: Risultati delle prove di foratura per PA non caricata: dipendenza della forza dalla distanza dal centro del disco.**

Per investigare e valutare il motivo dell'incremento della forza lungo il raggio del disco sono state fatte delle prove al DSC; nella Figura 4.12 sono mostrati i relativi risultati che evidenziano una significativa differenza nella distribuzione delle fibre presente nel materiale e, conseguentemente, la loro influenza sulla forma del picco e sull'area.

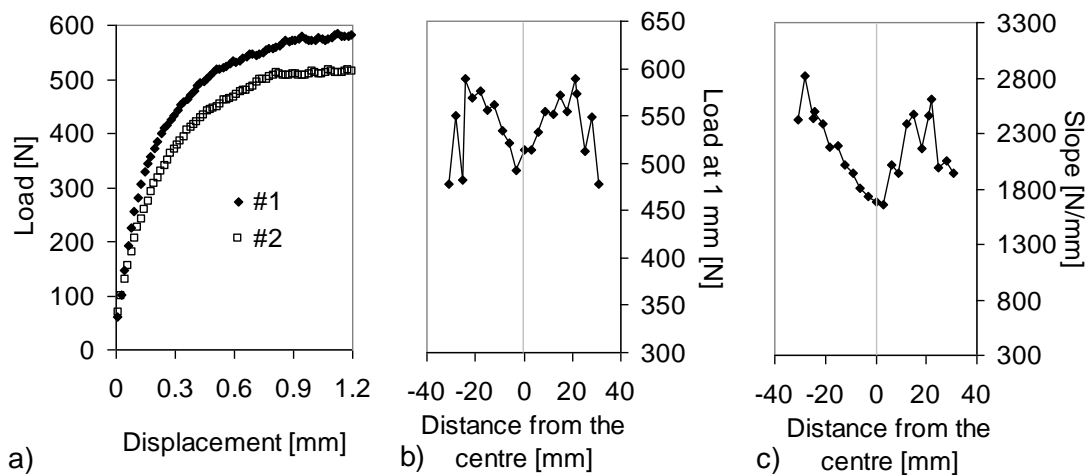
Nella Figura 4.12a sono confrontate le diverse scansioni, mentre nella Figura 4.12b è rappresentato l'andamento dei valori estratti di temperatura di picco e calore di fusione.



**Figura 4.12: Risultati delle prove al DSC: effetto della distanza dal centro sulla a) forma del picco di fusione e b) temperatura di picco e area.**

Dall'analisi delle diverse scansioni si nota come muovendosi dal centro verso la periferia sia presente una diversa forma del picco; in tutte le prove è generalmente presente un doppio picco di fusione, ma i picchi sono più separati nella zona della metà raggio. La temperatura di fusione è più bassa al centro del disco e aumenta muovendosi verso la superficie esterna, anche se a metà raggio si osserva un plateau. Poiché il materiale è stato estruso nella forma di una barra di grande diametro, è ragionevole che ci siano state delle grandi differenze nella velocità di cristallizzazione a seconda della distanza dal centro della barra. Questo fenomeno, assieme alla variazione di concentrazione delle fibre, influenza i risultati del DSC.

L'assenza di omogeneità del materiale osservata con i test calorimetrici, è stata confermata dai test di indentazione. In Figura 4.13 vengono evidenziati i risultati di queste prove: in particolare nella Figura 4.13a viene riportato il confronto tra due curve di indentazione, di cui la prima effettuata vicino alla periferia del disco e la seconda vicino al centro, mentre in Figura 4.13b e Figura 4.13c vengono rappresentati rispettivamente gli andamenti del carico di indentazione in corrispondenza di una profondità di penetrazione pari a 1mm e della pendenza della curva di indentazione nel tratto 0-0.1 mm.



**Figura 4.13: Risultati delle prove di indentazione: a) confronto tra due curve di indentazione a diversa distanza dal centro del disco; b) carico di indentazione a 1mm e c) pendenza della curva di indentazione in funzione della distanza dal centro del disco.**

Il carico di indentazione mostra un andamento simmetrico lungo il diametro con il massimo circa a metà raggio; simile risulta essere l'andamento della pendenza della curva, anche se la simmetria dei risultati è fortemente influenzata dalla dispersione dei

dati. Può, comunque, essere fatto un confronto tra le due curve, dal quale si evince un chiaro andamento delle proprietà meccaniche del materiale caratterizzato da un minimo verso il centro e un massimo circa a metà raggio. L'andamento del carico di indentazione dipende, probabilmente, dalla distribuzione e dall'orientazione delle fibre; infatti, i dati riportati sono in accordo con la distribuzione dell'orientazione discussa in [53], ad eccezione dell'improvvisa caduta vicino alla periferia del disco.

Un altro minimo viene osservato nella periferia esterna, negli ultimi 10 mm; considerando, però, che questa parte esterna non è stata sottoposta al test di foratura, si può considerare l'andamento del carico di indentazione mostrato in Figura 4.13b analogo a quello della forza di foratura riportato in Figura 4.10.

Il tipico approccio alla modellazione riportato in [45] non è in grado di predire la dipendenza della forza dalla velocità di taglio e dall'avanzamento nel caso del meccanismo di formazione del truciolo (II). Tuttavia l'approccio tradizionale può essere usato per la modellazione della forza nel caso (I). La Figura 4.14 mostra il confronto tra dati sperimentali e modello predittivo della forza mediante l'equazione  $F = Kv^\alpha f^\beta$ , dove  $v$  è la velocità di taglio e  $f$  l'avanzamento e  $K, \alpha, \beta$  sono costanti. Solo 6 punti sperimentali sono stati considerati, dal momento che negli altri casi è stato osservato truciolo discontinuo. Nella medesima figura è riportata anche l'equazione impiegata per il fitting. Il fattore di correlazione tra dati sperimentali e numerici è pari a 0.93.

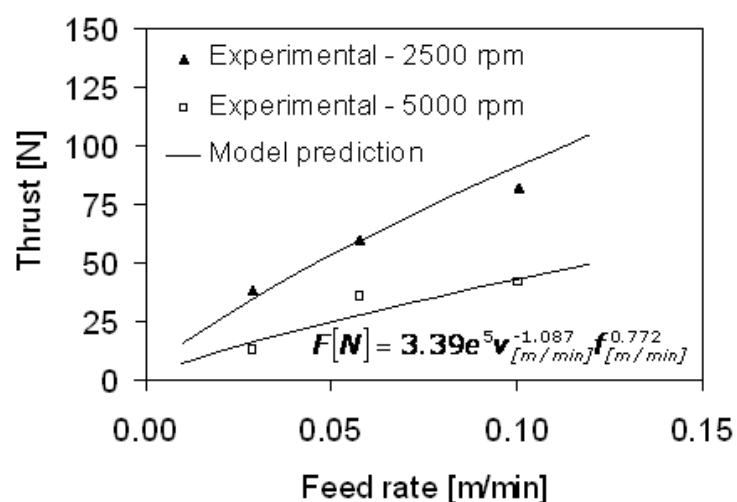


Figura 4.14: Risultati sperimentali e modello nel caso di truciolo continuo.

### **4.2.3. Conclusioni**

Questo studio conferma l'impossibilità di paragonare il comportamento dei polimeri a quello dei metalli. Per mezzo dei test di foratura si è potuto osservare come la dipendenza della forza di taglio dai parametri di processo sia fortemente influenzata dal meccanismo di formazione del truciolo. Se il truciolo è discontinuo, la forza aumenta all'aumentare della velocità di taglio e diminuisce con l'avanzamento. A differenza di quanto si osserva per i metalli, aumentando la velocità di taglio non si ha necessariamente un miglioramento del processo. Nel caso di truciolo continuo, un modello tradizionale (tipico dei metalli) può essere impiegato per la predizione delle forze di taglio. Se si attiva un diverso meccanismo di formazione del truciolo il modello classico non può più essere usato.

Infine, l'effetto del processo di fabbricazione del semilavorato può influenzare le forze di taglio più dei parametri di processo. Nel caso in esame, la forza incrementa di un fattore 8 dal centro del disco alla periferia, a causa della distribuzione e dell'orientazione delle fibre di rinforzo.

### **4.3. Fresatura di una piastra di PA66<sup>4</sup>**

Nello studio descritto nel presente paragrafo sono state realizzate lavorazioni di fresatura su una piastra di poliammide 66 al fine di valutare la deformazione della piastra conseguente alla lavorazione di asportazione di truciolo. Le deformazioni sono state misurate attraverso una macchina a coordinate. La piastra di poliammide è stata caratterizzata in termini di densità, di proprietà termiche e termomeccaniche per valutare la distribuzione di tali proprietà nello spessore; è stata infatti riscontrata una forte disomogeneità, e gli stress residui presenti nel materiale causano la deformazione della piastra in seguito alla lavorazione. Inoltre è stata proposta una procedura numerica che consente di prevedere gli errori geometrici risultanti dalla rimozione di materiale dalla piastra. Tale modello è stato costruito a partire dai risultati sperimentali ed è stato esteso ad altre geometrie.

---

<sup>4</sup> Rif. [119].

### 4.3.1. Modello numerico

Considerando l'asportazione di truciolo di polimeri, il materiale di partenza è solitamente in forma di barra, tubo o piastra. Sfortunatamente, durante il processo di estrusione di questi semilavorati, si generano tensioni residue a causa del raffreddamento del materiale dallo stato fuso. Solitamente, in una piastra spessa non caricata, si genera uno stato di compressione nella pelle e uno stato di trazione nella parte interna. Tuttavia, lo stato di stress può anche essere più complesso in funzione del flusso del materiale fuso, dell'orientazione e del recupero termico durante il raffreddamento. In particolare, le tensioni residue possono essere raggruppate in due categorie principali: stress derivanti dal flusso (che dipendono dalla differenza in elongazione delle molecole polimeriche durante il flusso) e stress termici (collegati alla differenza nel tempo di raffreddamento tra la pelle e la parte centrale).

Durante una lavorazione di asportazione di truciolo viene rimosso del materiale, pertanto le tensioni residue non sono più equilibrate e il pezzo si distorce.

Per modellare l'effetto delle tensioni residue è stato realizzato un modello ad elementi finiti.

Le equazioni che governano un problema elastico strutturale sono, fondamentalmente, le leggi costitutive:

$$\{\sigma\} = [K]\{\varepsilon^{el}\}$$

dove  $\{\sigma\}$  è il vettore delle tensioni,  $\{\varepsilon^{el}\}$  il vettore delle deformazioni elastiche e  $[K]$  è la matrice di rigidità. Il vettore delle deformazioni elastiche  $\{\varepsilon^{el}\}$  è una parte del vettore del vettore deformazione totale  $\{\varepsilon\}$ :

$$\{\varepsilon\} = \{\varepsilon^{el}\} + \{\varepsilon^{th}\} + \{\alpha\}$$

dove  $\{\varepsilon^{th}\}$  è il vettore delle deformazioni termiche e  $\{\alpha\}$  è il vettore delle deformazioni imposte. Il termine  $\{\alpha\}$  è simile a  $\{\varepsilon^{th}\}$  ad eccezione del fatto che il primo è costante, mentre il secondo dipende da differenze di temperatura. Analogamente ad  $\{\varepsilon^{th}\}$ , anche  $\{\alpha\}$  è un vettore con i termini relativi al taglio nulli:

$$\{\alpha\} = [\alpha_x \quad \alpha_y \quad \alpha_z \quad 0 \quad 0 \quad 0]$$

Il vettore  $\{\alpha\}$  rappresenta la contrazione assoluta del materiale durante la solidificazione dal fuso. Le distorsioni si verificano a causa della differenza di contrazione nelle varie zone del semilavorato, dalla pelle al centro.

Il modello realizzato consiste in una piastra spessa, costituita da 5 layer sovrapposti (Figura 4.15). Ogni layer ha le medesime proprietà del materiale (modulo elastico di 2.4 GPa e coefficiente di Poisson pari a 0.33), ma diverso valore di contrazione. Per ciascun layer  $i$ , si è assunto che:

$$\alpha_x^i = \alpha_y^i = \alpha_z^i = \alpha_i \quad i = 1, \dots, 5$$

I coefficienti di contrazione  $\alpha_i$  sono gli unici carichi applicati alla piastra durante la simulazione. La forma iniziale della piastra dipende esclusivamente dall'interazione tra tutti i layer. Rimuovendo un layer (ovvero simulando un'operazione di fresatura) si ha una modifica nella forma della piastra. I coefficienti di contrazione sono stati valutati per mezzo di un'analisi sperimentale condotta su una piastra commerciale.

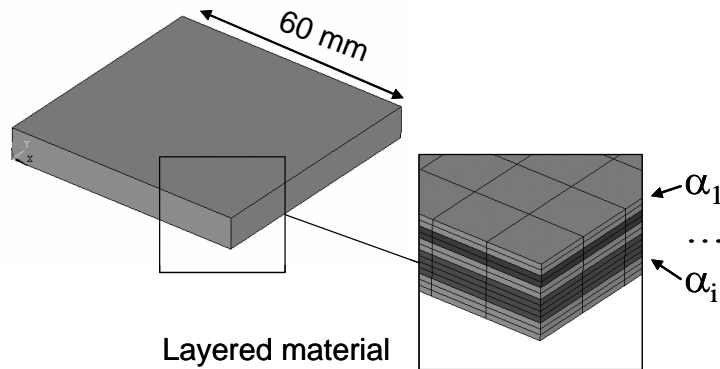


Figura 4.15: Modello numerico per la valutazione della distorsione della piastra dopo la lavorazione.

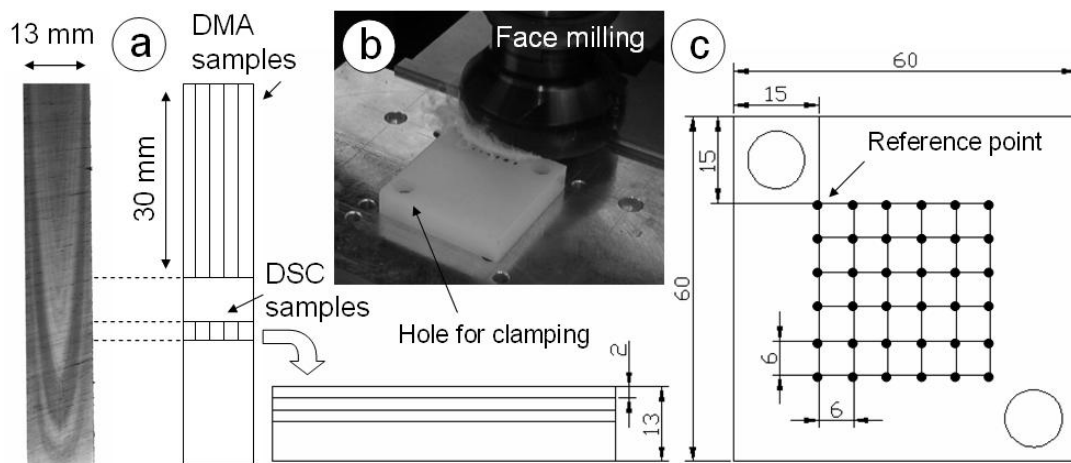
Il modello è stato costruito in ANSYS 9 mediante il linguaggio di progettazione parametrico (APDL). Il relativo file batch è riportato in Appendice C nel caso della forma iniziale. Per estrarre l'errore di planarità dai risultati numerici si è considerata la massima differenza tra gli spostamenti nella direzione dello spessore. Per la simmetria con la quale è stato costruito il modello e per i vincoli imposti allo stesso, l'errore di planarità coincide con lo spostamento nella direzione dello spessore del nodo centrale della superficie inferiore.

#### 4.3.2. Studi sperimentali

Le prove sono state realizzate su una piastra di poliammide 66 di spessore 13 mm (Tecamid 66®). La sperimentazione è stata articolata in diverse fasi; innanzitutto sono stati condotti dei test termici per valutare l'effetto del processo di fabbricazione sulle proprietà finali della piastra estrusa. Successivamente sono state effettuate delle

lavorazioni di fresatura in diversi step. Prima della fresatura iniziale e dopo ciascuna successiva lavorazione, la forma della superficie in lavorazione è stata acquisita mediante una macchina di misura a coordinate.

Nella Figura 4.16a è rappresentata la sezione trasversale della piastra; l'immagine è stata ottenuta attraverso la scansione con retroilluminazione di una lamina spessa 1 mm tagliata dalla piastra. L'effetto del flusso del materiale durante la fabbricazione della piastra è evidente.



**Figura 4.16: Metodologia della sperimentazione: a) prove termiche; b) fresatura; c) punti di acquisizione delle coordinate.**

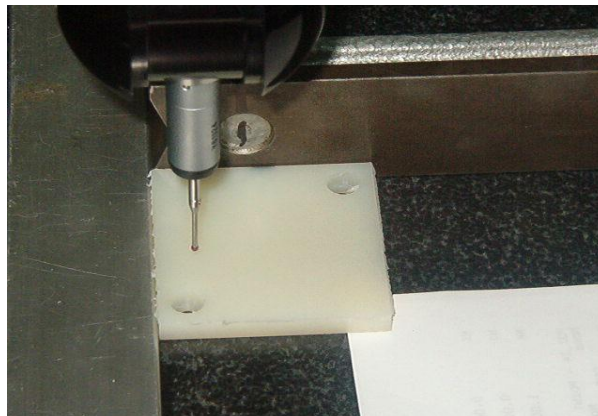
Le proprietà termiche e termo-meccaniche sono state valutate utilizzando il calorimetro a scansione differenziale ed un analizzatore dinamo-meccanico. Dagli stessi provini impiegati per i test al DMA sono state ottenute le misure della densità e del ritiro termico. Dalla sezione trasversale (Figura 4.16a) sono stati estratti 5 provini per il DSC e 5 per il DMA (questi ultimi di dimensioni pari a 3 mm di larghezza, 30 mm di lunghezza e 1.3 mm di spessore). Le prove al DSC sono state condotte fino a 300°C, a velocità di riscaldamento di 10°C/min; le prove al DMA sono state realizzate con frequenze di oscillazione pari a 1, 1.66, 2 e 5 Hz, alla temperatura di 30°C. Il ritiro termico è stato valutato mantenendo i provini in olio termico a 230°C per 2 h. Quest'ultimo test, così come il DMA, fornisce informazioni riguardo all'effetto del flusso sulle tensioni residue, mentre le analisi al DSC danno informazioni relative alla distribuzione dei cristalli, pertanto alla velocità di raffreddamento.



Successivamente si è proceduto con le lavorazioni di fresatura: dalla piastra di poliammide sono stati ricavati 2 blocchetti di materiale di dimensioni  $60 \times 60 \text{ mm}^2$ . Le lavorazioni sono state eseguite con la macchina a controllo numerico CNC Mazak Nexus 410 equipaggiata con una fresa a inserti del diametro di 80 mm, illustrata nella Figura 4.16b). Si nota, nella figura, come siano stati realizzati due fori nel provino, per permettere il fissaggio dello stesso alla tavola portapezzo della macchina.

Il primo blocco è stato lavorato con una velocità di rotazione del mandrino pari a 750 rpm, mentre il secondo a 1500 rpm. In entrambi i casi l'avanzamento è stato fissato a 300 mm/min e la profondità di passata a 2 mm per 3 passate, per un totale di 6 mm di materiale asportato. Considerando il diametro della fresa impiegata, una singola passata è sufficiente per la lavorazione dell'intero provino.

Le tolleranze geometriche delle superfici lavorate sono state valutate utilizzando una macchina a coordinate Ares Coord 3D (Figura 4.17). Durante le misurazioni il provino non era vincolato e due spigoli ortogonali sono stati impiegati come riferimento. Per l'acquisizione delle coordinate prima della prima lavorazione e immediatamente dopo ogni fresatura, è stata considerata una griglia virtuale, posizionata al centro del blocco (Figura 4.16c), contenente 36 punti distanti tra loro 6 mm lungo le due direzioni. Tre ore dopo l'ultima operazione di fresatura è stata effettuata un'ulteriore acquisizione, allo scopo di valutare l'effetto del tempo sulle tolleranze.



**Figura 4.17: Macchina a coordinate per acquisizione delle coordinate dei punti.**

Nelle tabelle seguenti sono riportati, per entrambi i provini, i valori delle altezze di tutti i punti individuati sulla griglia (coordinata Z) prima dell'inizio della prova.

COORDINATE Z (mm): PROVINO 1, VELOCITA 750 rpm- INIZIO

	X1=9mm	X2=15mm	X3=21mm	X4=27mm	X5=33mm	X6=39mm	X7=45mm	X8=51mm
Y1=9mm		558,0963	558,0693	558,0533	558,0358	558,0168	557,9968	
Y2=15mm	558,1104	558,0864	558,0634	558,0449	558,0274	558,0089	557,9869	557,9654
Y3=21mm	558,1053	558,0823	558,0608	558,0403	558,0198	557,9993	557,9778	557,9568
Y4=27mm	558,1038	558,0808	558,0583	558,0363	558,0133	557,9928	557,9723	557,9513
Y5=33mm	558,1027	558,0797	558,0552	558,0327	558,0102	557,9882	557,9687	557,9482
Y6=39mm	559,0209	558,0797	558,0572	558,0332	558,0117	557,9892	557,9662	557,9467
Y7=45mm	558,1032	558,0811	558,0616	558,0392	558,0127	557,9912	557,9707	557,9512
Y8=51mm		558,0891	558,0676	558,0456	558,0216	557,9966	557,9806	

COORDINATE Z (mm): PROVINO 2, VELOCITA 1500 rpm- INIZIO

	X1=9mm	X2=15mm	X3=21mm	X4=27mm	X5=33mm	X6=39mm	X7=45mm	X8=51mm
Y1=9mm		557,9778	557,9613	557,9608	557,9568	557,9603	557,9648	
Y2=15mm	558,0024	557,9844	557,9689	557,9584	557,9589	557,9584	557,9639	557,9689
Y3=21mm	558,0093	557,9938	557,9773	557,9658	557,9568	557,9623	557,9638	557,9693
Y4=27mm	558,0318	558,0048	557,9898	557,9768	557,9668	557,9588	557,9688	557,9718
Y5=33mm	558,0472	558,0267	558,0017	557,9872	557,9767	557,9672	557,9657	557,9702
Y6=39mm	559,0209	558,0422	558,0227	557,9997	557,9882	557,9797	557,9737	557,9707
Y7=45mm	558,0622	558,0566	558,0386	558,0197	557,9997	557,9897	557,9852	557,9882
Y8=51mm		558,0706	558,0516	558,0341	558,0171	557,9971	557,9976	

Analogamente sono state misurate le coordinate Z risultanti dalle diverse fresature effettuate (profondità di passata 2, 4 e 6 mm).

#### Velocità mandrino 750 rpm:

COORDINATE Z (mm): PROVINO 1- 2mm

	X1=9mm	X2=15mm	X3=21mm	X4=27mm	X5=33mm	X6=39mm	X7=45mm	X8=51mm
Y1=9mm		560,1443	560,1353	560,1163	560,0993	560,0788	560,0538	
Y2=15mm	560,1798	560,1608	560,1438	560,1233	560,0993	560,0808	560,0558	560,0253
Y3=21mm	560,1923	560,1723	560,1513	560,1278	560,1013	560,0768	560,0523	560,0223
Y4=27mm	560,1997	560,1782	560,1552	560,1297	560,0997	560,0727	560,0427	560,0142
Y5=33mm	560,2017	560,1792	560,1557	560,1262	560,0957	560,0647	560,0307	559,9972
Y6=39mm	559,0209	560,1786	560,1527	560,1227	560,0912	560,0532	560,0172	559,9802
Y7=45mm	560,2026	560,1756	560,1481	560,1156	560,0801	560,0396	559,9941	559,9551
Y8=51mm		560,1706	560,1416	560,1096	560,0711	560,0261	559,9736	

COORDINATE Z (mm): PROVINO 1- 4mm

	X1=9mm	X2=15mm	X3=21mm	X4=27mm	X5=33mm	X6=39mm	X7=45mm	X8=51mm
Y1=9mm		562,1537	562,1452	562,1242	562,0982	562,0727	562,0342	
Y2=15mm	562,1913	562,1778	562,1593	562,1378	562,1113	562,0853	562,0493	562,0103
Y3=21mm	562,2107	562,1932	562,1717	562,1477	562,1212	562,0932	562,0557	562,0167
Y4=27mm	562,2197	562,2012	562,1777	562,1532	562,1257	562,0947	562,0587	562,0197
Y5=33mm	562,2246	562,2046	562,1802	562,1537	562,1242	562,0902	562,0547	562,0142
Y6=39mm	559,0209	562,2016	562,1776	562,1476	562,1141	562,0796	562,0426	562,0016
Y7=45mm	562,2231	562,1941	562,1691	562,1391	562,1031	562,0641	562,0221	561,9816
Y8=51mm		562,1825	562,1555	562,1250	562,0880	562,0475	562,0010	

COORDINATE Z (mm): PROVINO 1- 6mm

	X1=9mm	X2=15mm	X3=21mm	X4=27mm	X5=33mm	X6=39mm	X7=45mm	X8=51mm
Y1=9mm		564,0032	564,0257	564,0377	564,0397	564,0387	564,0157	
Y2=15mm	564,0302	564,0687	564,0622	564,0697	564,0717	564,0727	564,0747	564,0297
Y3=21mm	564,0777	564,0907	564,0977	564,0967	564,0932	564,0912	564,0757	564,0537
Y4=27mm	564,1102	564,1197	564,1217	564,1192	564,1087	564,1017	564,0862	564,0637
Y5=33mm	564,1306	564,1371	564,1376	564,1326	564,1186	564,1031	564,0861	564,0636
Y6=39mm	559,0209	564,1461	564,1441	564,1366	564,1211	564,0966	564,0716	564,0476
Y7=45mm	564,1391	564,1495	564,1485	564,1410	564,1210	564,0865	564,0540	564,0140
Y8=51mm		564,1465	564,1405	564,1255	564,1030	564,0710	564,0520	

Velocità mandrino 1500 rpm:

COORDINATE Z (mm): PROVINO 2- 2mm

	X1=9mm	X2=15mm	X3=21mm	X4=27mm	X5=33mm	X6=39mm	X7=45mm	X8=51mm
Y1=9mm		560,0853	560,0908	560,0933	560,0823	560,0658	560,0368	
Y2=15mm	560,1358	560,1383	560,1368	560,1353	560,1223	560,1043	560,0758	560,0373
Y3=21mm	560,1738	560,1753	560,1728	560,1693	560,1518	560,1318	560,1013	560,0678
Y4=27mm	560,1992	560,2017	560,1982	560,1927	560,1742	560,1472	560,1157	560,0842
Y5=33mm	560,2107	560,2102	560,2122	560,2007	560,1797	560,1552	560,1217	560,0877
Y6=39mm	559,0209	560,2146	560,2171	560,2042	560,1797	560,1542	560,1162	560,0817
Y7=45mm	560,2166	560,2171	560,2096	560,1931	560,1691	560,1386	560,1021	560,0641
Y8=51mm		560,2116	560,1981	560,1811	560,1511	560,1161	560,0791	

COORDINATE Z (mm): PROVINO 2- 4mm

	X1=9mm	X2=15mm	X3=21mm	X4=27mm	X5=33mm	X6=39mm	X7=45mm	X8=51mm
Y1=9mm		562,1077	562,1067	562,0952	562,0772	562,0587	562,0252	
Y2=15mm	562,1578	562,1578	562,1488	562,1353	562,1173	562,0963	562,0663	562,0308
Y3=21mm	562,2027	562,1927	562,1807	562,1662	562,1482	562,1262	562,0992	562,0637
Y4=27mm	562,2312	562,2167	562,2062	562,1882	562,1677	562,1442	562,1167	562,0867
Y5=33mm	562,2411	562,2311	562,2157	562,1967	562,1772	562,1502	562,1232	562,0972
Y6=39mm	559,0209	562,2311	562,2141	562,1956	562,1756	562,1476	562,1171	562,0931
Y7=45mm	562,2401	562,2271	562,2071	562,1901	562,1666	562,1366	562,1041	562,0761
Y8=51mm		562,2150	562,1995	562,1815	562,1540	562,1220	562,0880	

COORDINATE Z (mm): PROVINO 2- 6mm

	X1=9mm	X2=15mm	X3=21mm	X4=27mm	X5=33mm	X6=39mm	X7=45mm	X8=51mm
Y1=9mm		564,1877	564,2147	564,2167	564,2097	564,1872	564,1632	
Y2=15mm	564,2027	564,2292	564,2447	564,2407	564,2322	564,2202	564,2087	564,1782
Y3=21mm	564,2357	564,2507	564,2522	564,2477	564,2472	564,2437	564,2332	564,2192
Y4=27mm	564,2522	564,2507	564,2527	564,2522	564,2567	564,2542	564,2492	564,2357
Y5=33mm	564,2471	564,2481	564,2501	564,2506	564,2486	564,2516	564,2446	564,2356
Y6=39mm	559,0209	564,2411	564,2416	564,2356	564,2351	564,2341	564,2216	564,2111
Y7=45mm	564,2536	564,2445	564,2450	564,2380	564,2225	564,2040	564,1855	564,1510
Y8=51mm		564,2205	564,2440	564,2315	564,2105	564,1780	564,1415	

Come ultima misura sono state misurate le coordinate Z, dopo tre ore dall'ultima passata, sia per la prova a 750 che a 1500 rpm.

COORDINATE Z (mm): PROVINO 1, velocità 750 – 3 h dopo

	X1=9mm	X2=15mm	X3=21mm	X4=27mm	X5=33mm	X6=39mm	X7=45mm	X8=51mm
Y1=9mm		564,0107	564,0422	564,0562	564,0592	564,0582	564,0322	
Y2=15mm	564,0322	564,0727	564,0712	564,0852	564,0882	564,0892	564,0897	564,0422
Y3=21mm	564,0972	564,0942	564,1032	564,1067	564,1062	564,1047	564,0887	564,0622
Y4=27mm	564,1432	564,1392	564,1237	564,1227	564,1162	564,1092	564,0942	564,0697
Y5=33mm	564,1736	564,1676	564,1496	564,1306	564,1176	564,1036	564,0866	564,0621
Y6=39mm	559,0209	564,1871	564,1701	564,1436	564,1121	564,0881	564,0631	564,0366
Y7=45mm	564,1936	564,2005	564,1840	564,1595	564,1180	564,0680	564,0315	563,9930
Y8=51mm		564,2075	564,1835	564,1540	564,1130	564,0610	564,0255	

COORDINATE Z (mm): PROVINO 2, velocità 1500 rpm- 3 h dopo

	X1=9mm	X2=15mm	X3=21mm	X4=27mm	X5=33mm	X6=39mm	X7=45mm	X8=51mm
Y1=9mm		564,1387	564,1662	564,1647	564,1532	564,1272	564,0892	
Y2=15mm	564,1677	564,1892	564,1977	564,1927	564,1797	564,1622	564,1292	564,0802
Y3=21mm	564,2162	564,2212	564,2207	564,2142	564,2037	564,1852	564,1587	564,1247
Y4=27mm	564,2472	564,2417	564,2332	564,2212	564,2152	564,2002	564,1792	564,1572
Y5=33mm	564,2601	564,2511	564,2376	564,2236	564,2136	564,2036	564,1906	564,1701
Y6=39mm	559,0209	564,2471	564,2361	564,2166	564,2061	564,1986	564,1801	564,1556
Y7=45mm	564,2616	564,2440	564,2370	564,2210	564,2020	564,1770	564,1475	564,1000
Y8=51mm		564,2390	564,2265	564,2135	564,1885	564,1610	564,1090	

L'analisi dei risultati ha evidenziato delle anomalie per il punto 15 (coordinate X=9 mm, Y= 39 mm), motivo per il quale non è stato considerato nell'interpretazione dei risultati delle prove.

Per entrambi i provini, testati alle velocità di rotazione del mandrino pari a 750 e a 1500 rpm, sono stati ricavati i grafici relativi alle coordinate Z misurate, riportati allo zero per poterli confrontare (i risultati sono espressi in termini di differenze di altezza dei punti della griglia dal punto di misura più basso per ciascun set di misure).

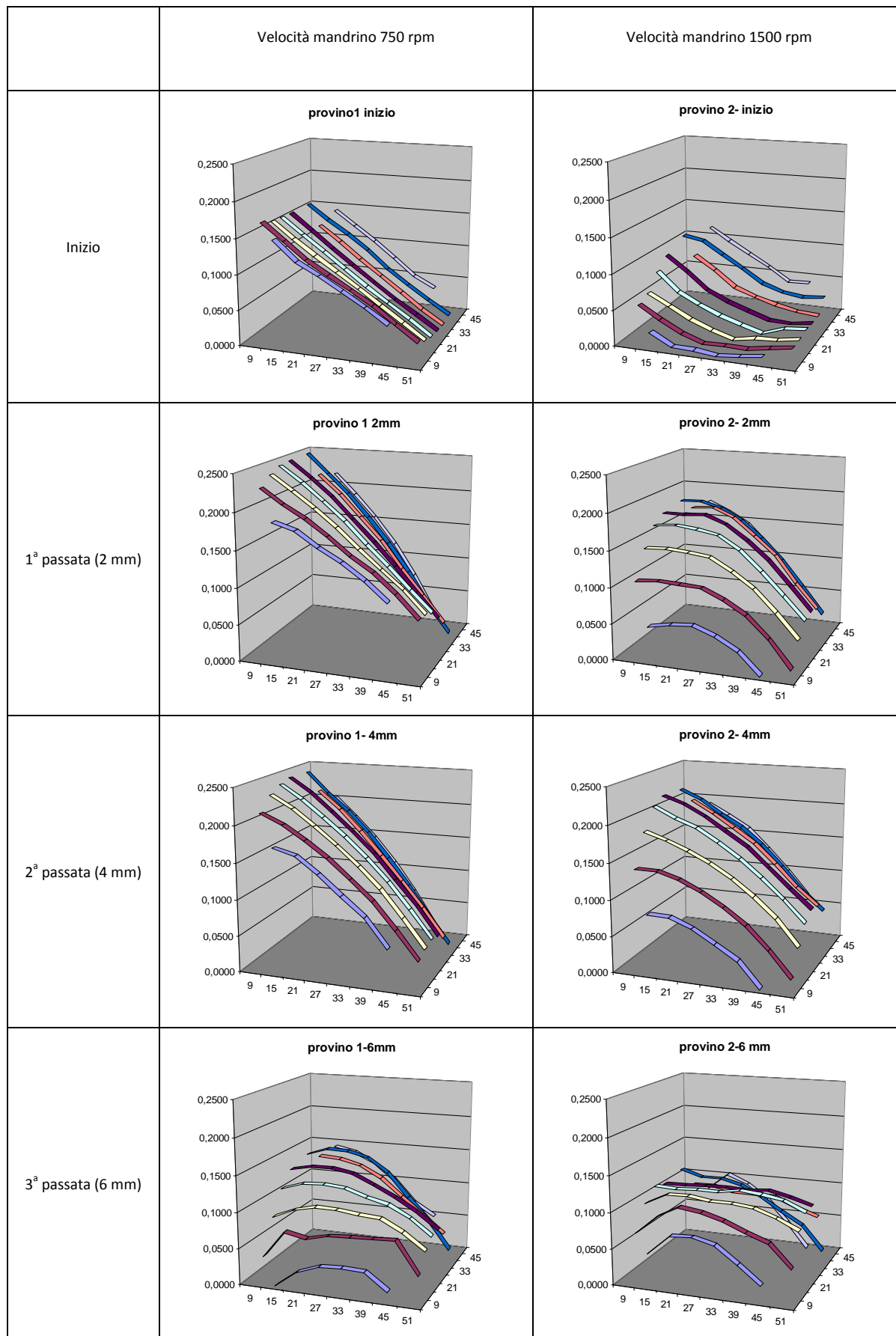


Figura 4.18: coordinate Z delle piastre in seguito alla fresatura a 750 rpm (lato sinistro) e 1500 rpm (lato destro).

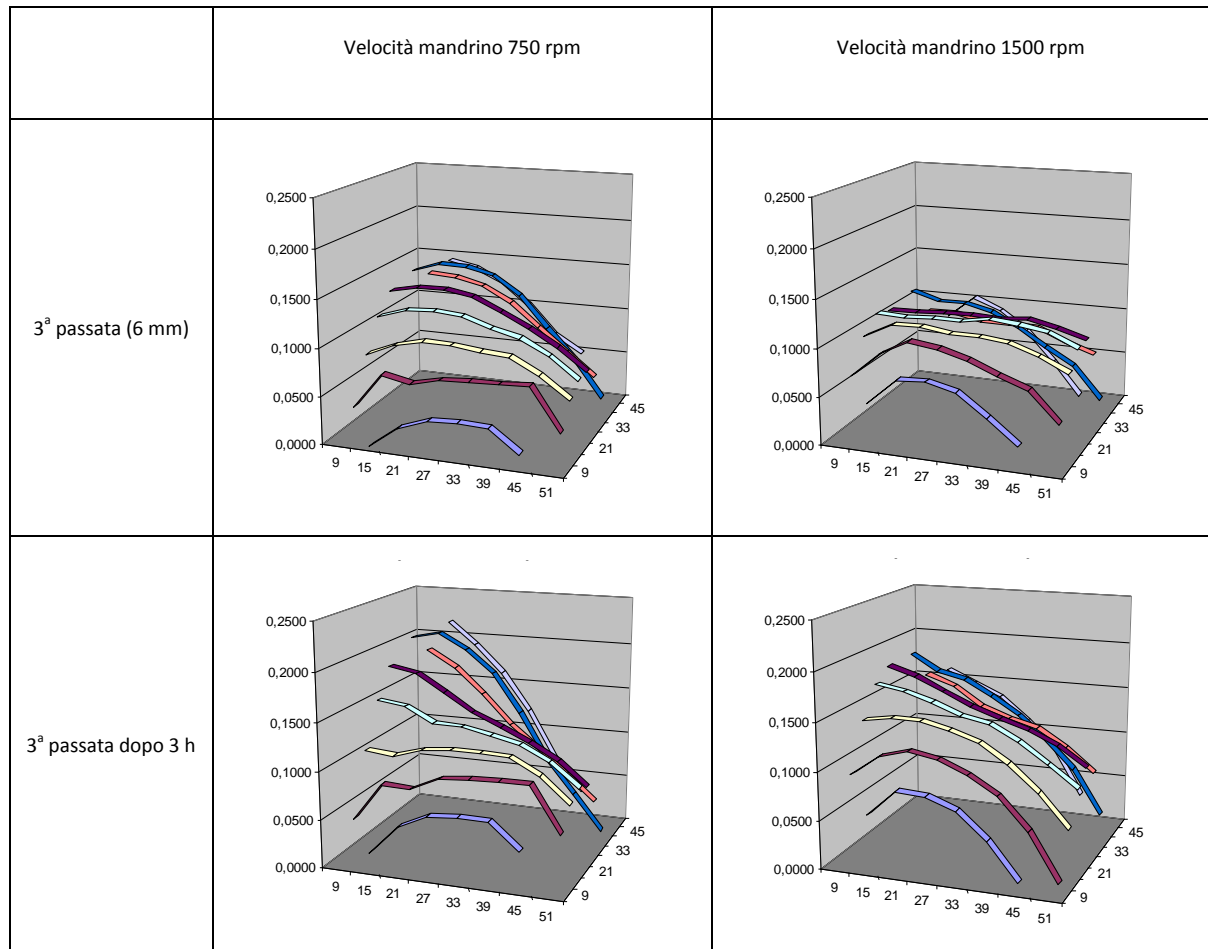


Figura 4.19: coordinate Z delle piastre in seguito all'ultima fresatura a 750 rpm (lato sinistro) e 1500 rpm (lato destro) e dopo 3 ore.

### 4.3.3. Analisi dei risultati

Nella Figura 4.20 sono riportati i risultati delle scansioni al DSC fatte sui cinque provini consecutivi che erano stati ottenuti dalla sezione trasversale della piastra. Nella stessa figura sono riportati i valori delle temperature di fusione e del calore di fusione. La cristallinità del materiale è espressa in termini relativi come il rapporto tra il calore di fusione della prima scansione e quello della seconda scansione. Il calore di fusione è stato valutato in ogni scansione come l'area del picco di fusione. I valori di cristallinità sono riportati in Figura 4.21 insieme ai risultati ottenuti negli altri test, ovvero l'andamento della densità attraverso lo spessore, il modulo conservativo del materiale, il ritiro termico.

Nelle curve risultanti dall'analisi al DSC (Figura 4.20), il picco di fusione è diverso per ciascun campione in termini di forma, estensione e ampiezza. La temperatura di fusione più bassa è osservata nella parte interna, probabilmente a causa del degrado del

materiale durante la fabbricazione. Al contrario, la cristallinità è più bassa vicino alla pelle a causa del rapido raffreddamento delle superfici esterne della piastra (Figura 4.21).

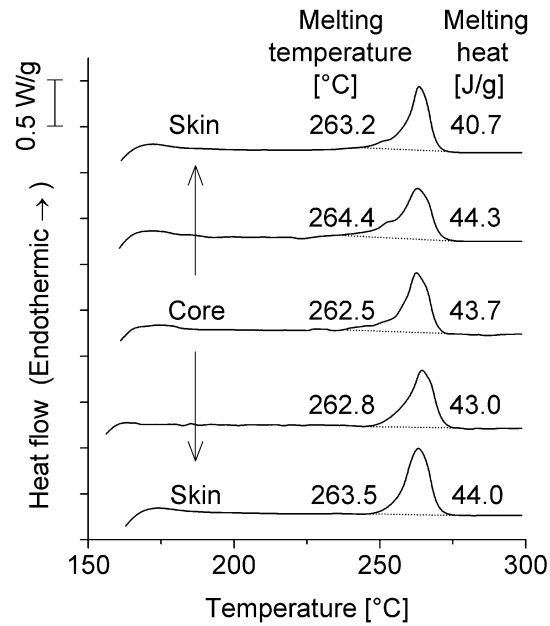


Figura 4.20: Scansioni al DSC.

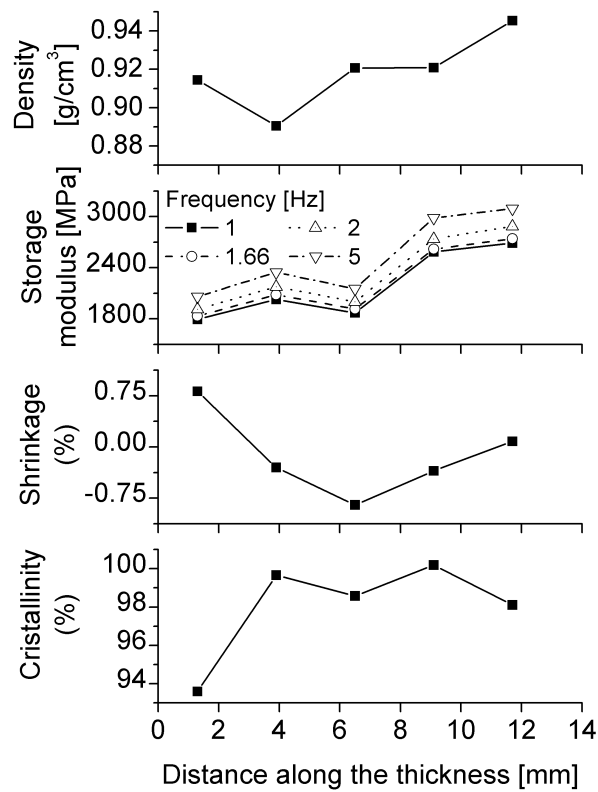


Figura 4.21: Proprietà fisiche, termiche e meccaniche dei provini estratti lungo lo spessore.

Osservando gli andamenti della densità, del modulo elastico e della cristallinità sono evidenti alcuni tratti comuni, in particolare sembra vi siano due diversi trend sovrapposti: il primo che incrementa lungo lo spessore ed il secondo nel quale i valori alla pelle e all'interno differiscono dai valori nei punti intermedi. Questo complesso andamento può essere spiegato considerando la differente velocità di raffreddamento che la superficie esterna presenta rispetto alla zona centrale. Nella parte esterna, un basso livello di cristallizzazione è associato ad una forte orientazione molecolare; nella parte interna, invece, il materiale si raffredda lentamente e, di conseguenza, un elevato livello di cristallinità è associato ad una orientazione meno marcata. Nelle zone intermedie si ha un comportamento medio. Si nota dai grafici come solamente il ritiro termico presenti un andamento diverso, caratterizzato da un allungamento sulla superficie esterna e una contrazione nella zona centrale: questo trend evidenzia la presenza di un gradiente significativo delle proprietà del materiale attraverso lo spessore.

Il risultato della mancanza di omogeneità nel materiale lavorato comporta, pertanto, grandi deformazioni dopo la lavorazione.

La Figura 4.22 mostra i grafici ottenuti per la valutazione delle tolleranze geometriche delle superfici lavorate. L'origine di ogni grafico rappresenta il punto di riferimento indicato in Figura 4.16c. I risultati sono espressi in termini di differenze di altezza dei punti della griglia dal punto di misura più basso per ciascun set di misure. Sul lato sinistro della Figura 4.22 sono riportati i grafici relativi al provino fresato con velocità di 750 rpm, sul lato destro vi sono i grafici relativi alla velocità di 1500 rpm. I primi due grafici (a-e) sono relativi alla superficie iniziale del provino, prima della lavorazione e le altre coppie di grafici (b-f), (c-g), (d-h) riguardano le tre successive operazioni di fresatura. L'errore di planarità del provino iniziale (a-e) può dipendere da differenze di spessore nella piastra. Tuttavia, durante la lavorazione di fresatura, si può assumere che la superficie ottenuta sia piana fintantoché il provino è ammorsato alla tavola. Solo dopo la rimozione del provino dalla tavola si presentano le distorsioni misurate con la macchina a coordinate. Nonostante si potesse immaginare che fosse il materiale vergine a presentare le deformazioni maggiori a causa della mancanza di uniformità dello spessore, sono invece le successive lavorazioni di fresatura a produrre le peggiori tolleranze.



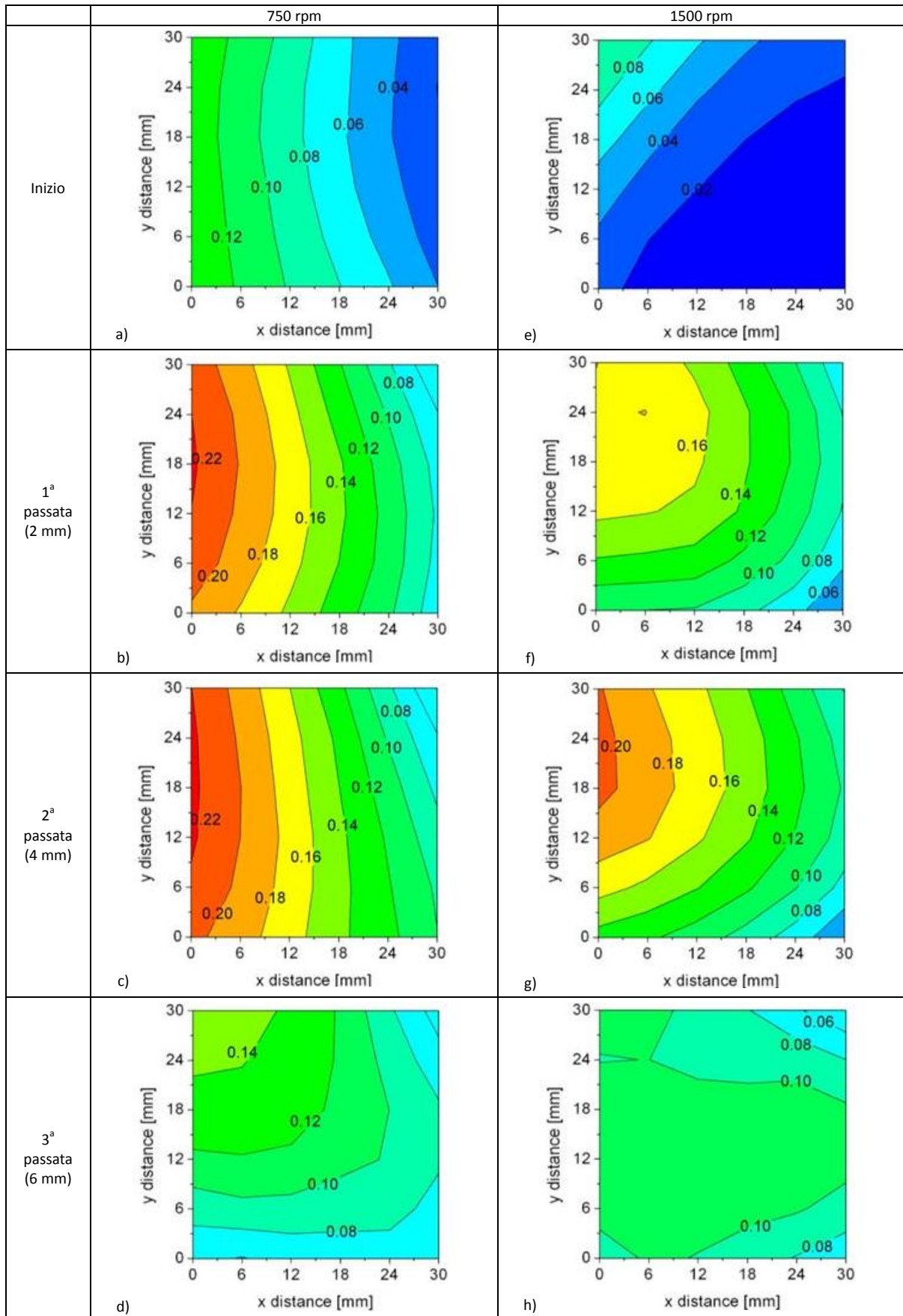
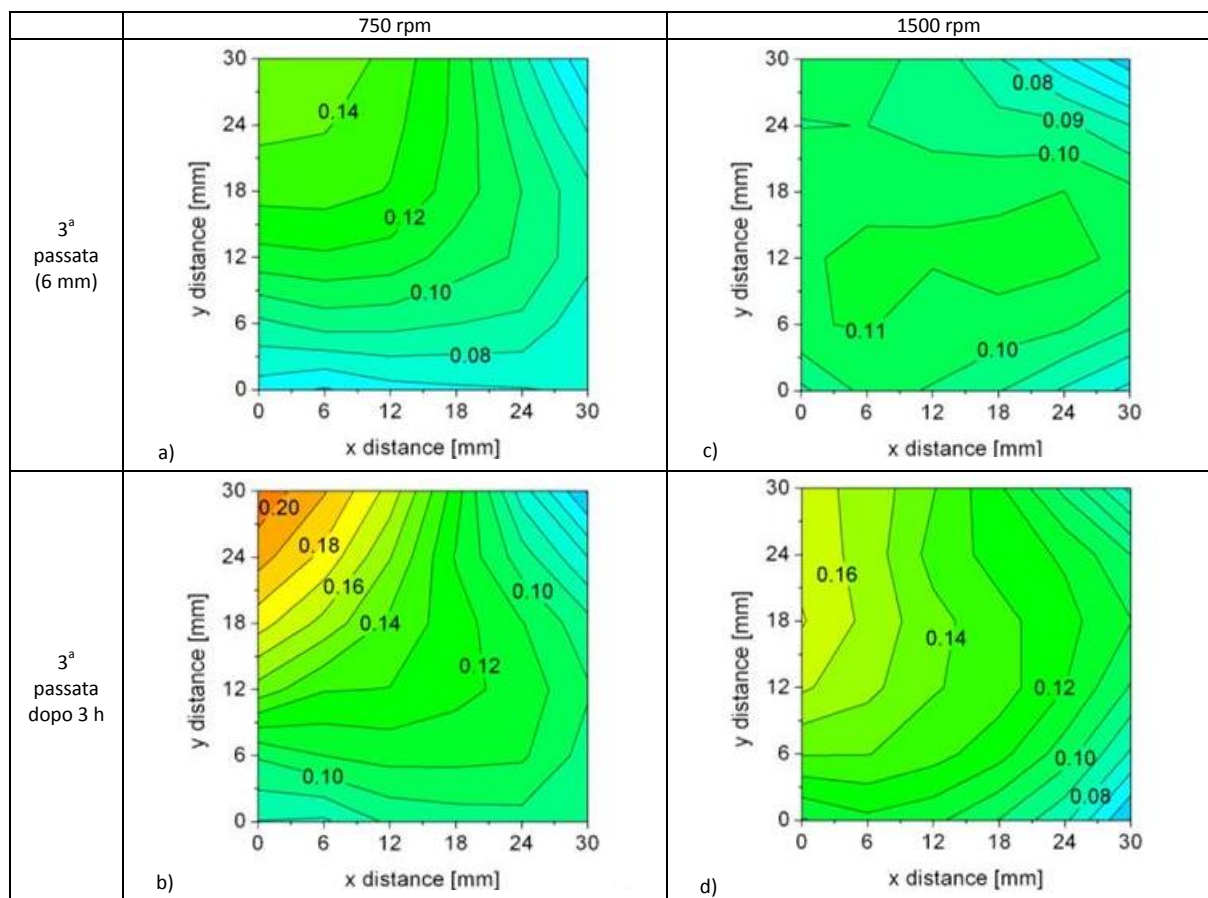


Figura 4.22: distorsione della piastra in seguito alla fresatura a 750 rpm (lato sinistro) e 1500 rpm (lato destro):  
a)-e) iniziale; b)-f) profondità di passata di 2 mm; c)-g) di 4 mm; d)-h) di 6 mm; valori espressi in mm.

La deformazione della superficie è complessa e dipende dalle diverse condizioni di flusso e dai gradienti termici a cui il materiale è soggetto durante la fabbricazione, nonché dagli stress termo-meccanici che si generano durante la fresatura; tuttavia, il principale problema è relativo alla continua variazione di forma che la superficie subisce con le diverse passate.

Nella Figura 4.23 vengono mostrate le distorsioni della piastra dopo 3 h dall'ultima lavorazione. Per facilitare il confronto, è riportato anche il grafico relativo all'ultima lavorazione.



**Figura 4.23: Influenza del tempo sulla distorsione della piastra lavorata per una profondità di passata di 6 mm a velocità di 750 rpm (lato sinistro) e 1500 rpm (lato destro): a)-c); b)-d) dopo 3 ore; valori espressi in mm.**

Dai grafici della Figura 4.22 e Figura 4.23 si rileva l'errore di planarità, il cui andamento viene riportato nella Figura 4.24.

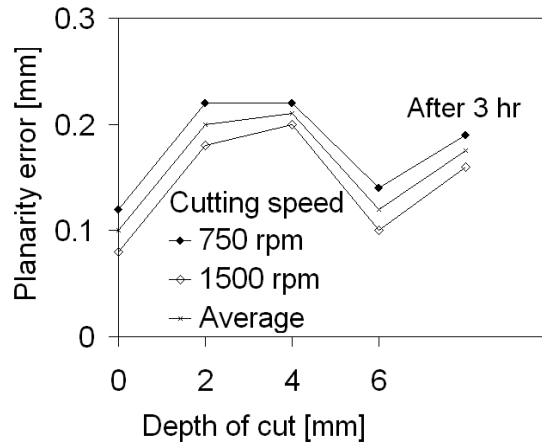


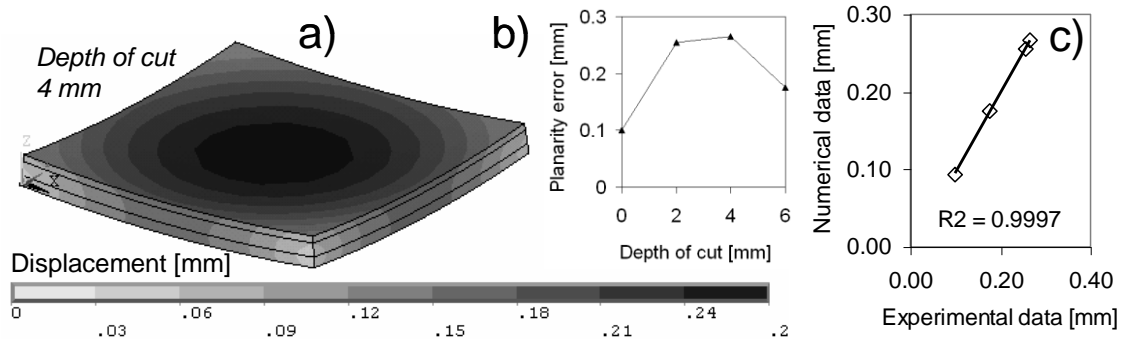
Figura 4.24: Andamento dell'errore di planarità.

Dall'analisi di questo grafico, che presenta i risultati relativi alle prove realizzate a 750 rpm e a 1500 rpm nonché l'andamento medio, si nota come l'errore cresca rapidamente per le prime passate per poi decrescere nel momento in cui l'utensile interagisce con la parte centrale. È riportato anche il valore dell'ultima misurazione, che mostra come la piastra continui a deformarsi significativamente, dopo la lavorazione, a causa del rilassamento del materiale.

La velocità di taglio sembra giocare un ruolo secondario in confronto alla disomogeneità del materiale di partenza. Infatti, l'errore di planarità ha un andamento molto simile per le due velocità di lavorazione, con uno shift che dipende dal valore iniziale. Il tempo sembra invece un parametro molto importante, sicuramente non trascurabile.

La curva relativa ai valori medi è stata impiegata per la calibrazione del modello numerico, utile a valutare la distorsione del componente dopo la rimozione del materiale. Tutti i valori di errore di planarità (ad eccezione di quello relativo al provino iniziale) sono stati incrementati della stessa quantità, pari alla differenza tra le ultime due misure, per compensare l'effetto del rilassamento del materiale. In Figura 4.25b è riportata la curva finale impiegata nella calibrazione. Il modello è costituito da 3 layer di altezza pari alla profondità di passata (2 mm); un quarto layer di spessore 4 mm è stato aggiunto per rendere più graduale la transizione tra i primi 3 layer e la restante parte della piastra. I valori dei coefficienti di contrazione sono stati scelti con una procedura iterativa trial and error, eseguendo la simulazione e misurando il massimo spostamento della piastra deformata fino ad arrivare al fitting del modello con tutte le osservazioni sperimentali. I

valori finali ottenuti per i coefficienti di contrazione sono 0 per il layer esterno e  $5.5e-4$ ,  $8.2e-4$  e  $3.3e-3$  per il secondo, il terzo ed il quarto layer, rispettivamente. A titolo di esempio, in Figura 4.25a è mostrato il risultato della simulazione relativa al caso della profondità di passata pari a 4 mm. Alla fine della procedura di calibrazione è stato ottenuto un ottimo accordo tra risultati sperimentali e numerici, come mostrato in Figura 4.25c.



**Figura 4.25: Calibrazione del modello: a) simulazione per una profondità di passata di 4 mm; b) curva dei dati utilizzata nella calibrazione; c) accordo tra i dati numerici e sperimentali.**

Dopo tale calibrazione, il modello può essere esteso per prevedere la distorsione di diverse geometrie che possono essere ottenute dalla stessa piastra per asportazione di truciolo. In Figura 4.26 sono mostrati alcuni esempi: due boccole e il coperchio di una pompa, che sono tipici oggetti realizzati in poliammide. È ragionevole pensare che il modello numerico sia in grado di prevedere l'errore di planarità finale se le proprietà della piastra dalla quale si vuole ottenere il componente per asportazione di truciolo sono simili alle proprietà della piastra sulla quale si è effettuata la calibrazione.

In questo studio è stato impiegato l'errore di planarità per la calibrazione del modello a layer. Tuttavia, all'interno dello stesso layer, il coefficiente di contrazione è stato ipotizzato costante e, di conseguenza, tutte le forme previsionali di distorsione presentano una certa simmetria. I risultati ottenuti forniscono comunque una misura quantitativa della distorsione che ci si può aspettare alla fine del processo di asportazione di truciolo. Il modello può naturalmente essere esteso mediante una più vasta sperimentazione ed una procedura di calibrazione più approfondita.

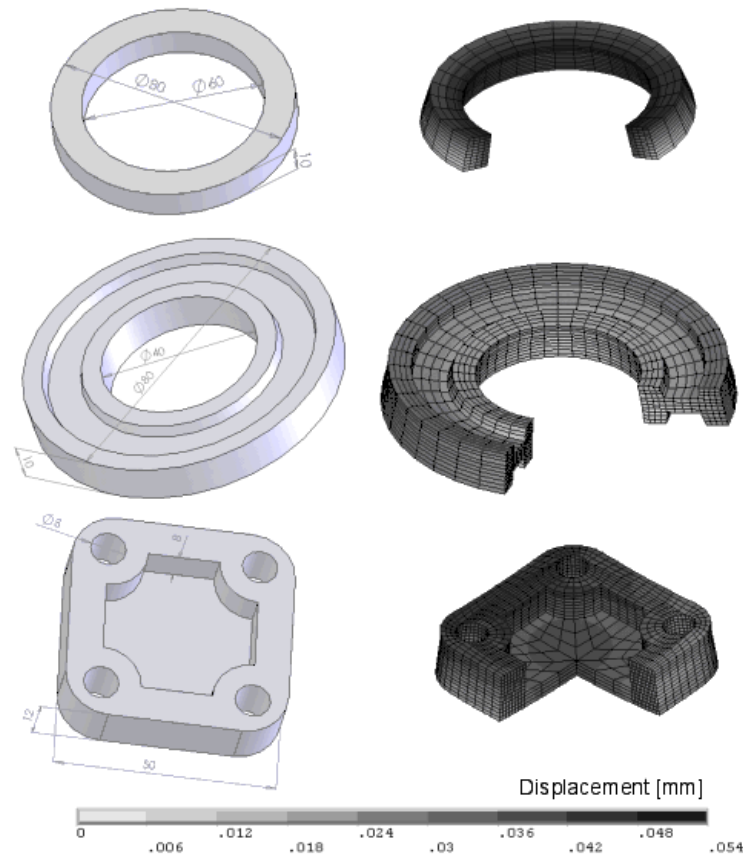


Figura 4.26: Esempio di applicazione del modello per la previsione della distorsione del materiale dopo la lavorazione di asportazione di truciolo per ottenere diversi componenti.

#### 4.3.4. Conclusioni

In un processo di asportazione di truciolo di semilavorati polimerici possono insorgere delle distorsioni a causa della presenza, nel materiale d'origine, di stress residui. Test investigativi sul materiale possono fornire utili informazioni circa la correlazione tra le proprietà intrinseche del materiale e la sua sensibilità ai processi di asportazione di truciolo. In pratica, se nei test si osserva una grande disomogeneità del materiale, ci si deve aspettare una significativa distorsione del componente in seguito alla lavorazione; eventuali successive operazioni di assemblaggio potrebbero essere seriamente compromesse, tanto da richiedere lo scarto del componente.

La procedura numerica proposta può aiutare nella previsione della deformazione del componente in seguito al processo di asportazione di truciolo; nel presente studio è stato impiegato l'errore di planarità sperimentale per la calibrazione del modello, ma quest'ultimo può raggiungere un'accuratezza di previsione superiore estendendo la fase sperimentale.

## **5. L'innovazione delle tecniche di indagine**

### **5.1. Macroindentazione<sup>5</sup>**

In questo studio vengono descritte delle prove di macro-indentazione, realizzate su polietilene ad alta densità (HDPE) e poliammide (PA66) mediante l'uso di un punzone cilindrico piatto. Per la sperimentazione sono stati acquisiti dei semilavorati commerciali nella forma di piastre da cui si sono anche estratti campioni per prove al calorimetro a scansione differenziale, all'analizzatore dinamo-meccanico e di recupero termico. In tal modo è stato possibile valutare l'effetto del processo di fabbricazione dei singoli semilavorati in termini di degrado, orientazione delle molecole e prestazioni meccaniche. Per completare la caratterizzazione, sono stati anche estratti dei campioni per prove di trazione, utilizzate come raffronto ai risultati dei test di indentazione. Le indentazioni sono state condotte sulla superficie esterna dei semilavorati impiegando indentatori con diverso diametro (1 e 2 mm) e più velocità di prova (da 0.1 a 20 mm/min). È stata riscontrata un'ottima correlazione tra i risultati delle prove di trazione e quelli delle indentazioni alle varie velocità di test. In particolare, il valore dello stress di indentazione a spostamento imposto è una funzione lineare della tensione di snervamento a trazione, indipendentemente dal tipo di materiale, ma non dal diametro dell'indentatore. Inoltre, è stato individuato un valore di soglia per lo spessore del campione da testare al di sopra del quale è possibile confrontare i risultati del test di indentazione per campioni a diverso spessore.

#### **5.1.1. Materiali e metodi sperimentali**

##### **Materiali**

I campioni per la sperimentazione sono stati estratti da un estruso di HDPE di 3 mm (Eralene®) e di PA66 di 13 mm (Tecamid 66®). In Figura 5.1 a e b è mostrata la procedura

---

<sup>5</sup> Rif. [121].

di estrazione dei provini per i vari test termici e meccanici rispettivamente per il polietilene e la poliammide. I campioni sono stati tutti tagliati mediante una troncatrice metallografica per alterare il meno possibile le proprietà dei materiali. Per l'estrazione dei campioni per il DSC e le prove di ritiro è stato necessario anche l'impiego di una taglierina. Nel caso del polietilene, i campioni sono stati estratti campionando la faccia del foglio lungo entrambe le direzioni, mentre per la poliammide si è preferito estrarre i campioni lungo lo spessore senza distinzione dell'orientazione ma facendo attenzione a prenderli parallelamente l'uno all'altro. Infatti, il foglio di HDPE si presenta come un estruso calandrato mentre quello di PA66 è solo estruso e dunque un netto effetto dell'orientazione sulle proprietà non è stato osservato. Di contro si è osservata una forte disomogeneità nello spessore la quale è stata studiata più a fondo.

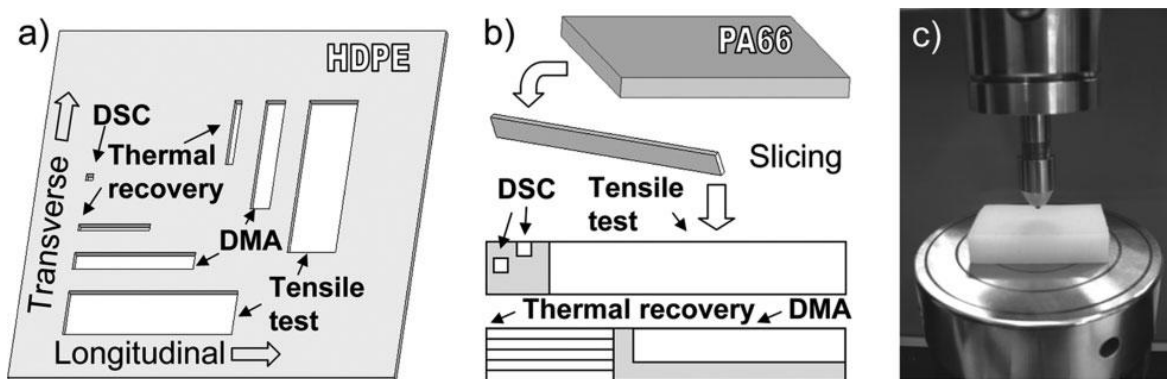


Figura 5.1: Estrazione dei provini dalle piastre di HDPE (a) e PA66 (b); configurazione del test di indentazione.

### **Analisi termica**

Grazie al DSC si sono potuti valutare la temperatura ed il calore di fusione per entrambi i materiali, in scansioni da temperatura ambiente a 170°C per l'HDPE e 300 °C per la PA66. In entrambi i casi le prove sono state effettuate a 10°C/min in condizioni di flussaggio di azoto ed una seconda scansione è stata effettuata al termine del raffreddamento dalla prima. La temperatura di fusione è stata individuata dal picco della curva DSC mentre l'area sottesa allo stesso picco ha consentito la valutazione del calore di fusione. Più campioni sono stati estratti da vari punti. Per il foglio di polietilene si sono estratti 3 campioni: uno dalla pelle, uno dal core ed uno attraverso l'intero spessore. Per la PA66 si sono estratti 2 soli campioni: uno dalla pelle ed uno dal core.

Dal momento che orientazione e stress residui possono inficiare le prestazioni meccaniche dei materiali, test di recupero termico sono stati svolti allo scopo di valutarne

la presenza nei semilavorati acquisiti. Per l'HDPE, 6 campioni sono stati tagliati nella dimensione di  $30 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ : 3 campioni avevano la dimensione principale allineata alla direzione di estrusione del foglio (definita come direzione longitudinale) mentre gli altri 3 erano allineati perpendicolarmente ai primi (direzione trasversale). I campioni di PA66 sono stati estratti da una fetta di 3 mm tagliata lungo lo spessore del foglio di 13 mm per una lunghezza di 30 mm. Da questa fetta sono stati poi tagliati 5 campioni delle dimensioni finali di  $30 \times 2.5 \times 3 \text{ mm}^3$ . I provini di HDPE sono stati ritirati in olio termico per 2 min alla temperatura di  $120^\circ\text{C}$  mentre i campioni di PA66 sono stati tenuti in olio a  $230^\circ\text{C}$  per 2 h. Per i provini di HDPE il ritiro termico è stato valutato dalla variazione di lunghezza prima e dopo il test. Nel caso della PA66, a causa del verificarsi dell'inflessione, il ritiro è stato valutato lungo entrambi i lati lunghi di tutti i provini.

### ***Analisi dinamo-meccanica***

Le proprietà visco-elastiche sono state estratte mediante prove DMA nella configurazione di flessione a tre punti alle frequenze di 0.1, 1, 2, 5, 10, 16.6 e 20 Hz. Le analisi sono state svolte su provini delle dimensioni di  $50 \times 8 \times 3 \text{ mm}^3$ . Per la PA66 si sono impiegati 3 campioni estratti ancora una volta lungo lo spessore. Nel caso dell'HDPE i provini sono stati 6, di nuovo 3 in direzione longitudinale e 3 in quella trasversale.

### ***Prove di trazione***

I test di trazione sono stati realizzati su provini rettangolari, preferiti a quelli a forma di osso di cane per motivi di semplicità di estrazione. Nelle prove di trazione si è impostata una distanza tra gli ammorsaggi di 30 mm, un precarico di 80 N ed una velocità di prova di 0.1, 1, 2, 5, 10 e 20 mm/min (corrispondenti ad una velocità di deformazione rispettivamente di  $3.3\text{E-}3$ ,  $3.33\text{E-}2$ ,  $6.67\text{E-}2$ ,  $1.67\text{E-}1$ ,  $3.33\text{E-}1$  e  $6.67\text{E-}1 \text{ s}^{-1}$ ). Nel caso del polietilene, un provino delle dimensioni di  $70 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$  è stato testato per ciascuna velocità e direzione (longitudinale e trasversale) e dunque 12 provini sono stati testati in totale. Nel caso della poliammide, solo 6 provini delle dimensioni di  $70 \times 13 \times 3 \text{ mm}^3$  (tagliati anch'essi lungo lo spessore) sono stati testati, uno per ogni velocità.

### ***Prove di indentazione***

I test di indentazione sono stati svolti sulla faccia di entrambi i fogli impiegando sia una punta di 1 mm che una di 2 mm di diametro (Figura 5.1c). Per avere un confronto tra



le prove di trazione e quelle di indentazione, i valori del carico di indentazione sono stati divisi per la sezione dell'indentatore in modo da avere valori di stress di indentazione. In realtà, non è propriamente corretto parlare di stress di indentazione quanto di pressione di indentazione dal momento che lo stato tensionale nel materiale sotto indentazione è complesso e non è possibile estrarne con semplicità un singolo valore di riferimento.

Le indentazioni sono state fatte alle velocità di 0.1, 1, 2, 5, 10 e 20 mm/min fino ad un massimo spostamento di 0.6 mm o ad un massimo carico di 800 N. Un precarico di 5 N per la punta di 1 mm e di 20 N per quella di 2 mm è stato necessario per ridurre l'iniziale non linearità delle curve, dipendente dal non perfetto parallelismo tra superficie della punta e dei campioni.

In una successiva fase di sperimentazione, si è impiegata la sola punta da 2 mm e la sola piastra di PA66. Riducendo lo spessore della piastra da 13 mm, prima a 5 e poi a 2 mm, ed effettuando dei test a 1, 5 e 10 mm/min è stato possibile riconoscere l'effetto dello spessore del campione sulla curva di indentazione.

### 5.1.2. Risultati sperimentali

In Figura 5.2 e in Figura 5.3 sono riportate le curve DSC rispettivamente per il polietilene e la poliammide.

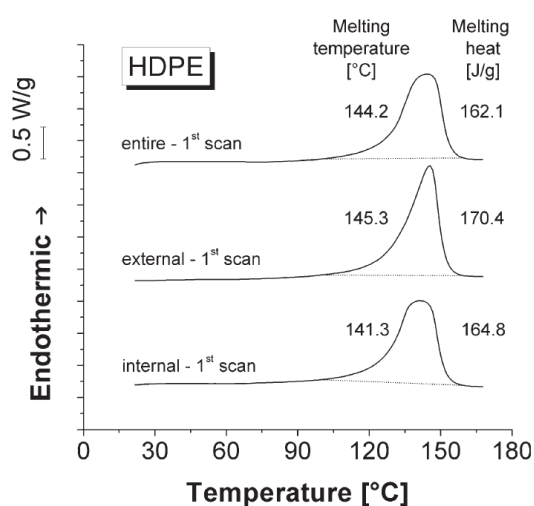


Figura 5.2: Curve DSC (prime scansioni) di 3 campioni di HDPE: interno, esterno e intero.

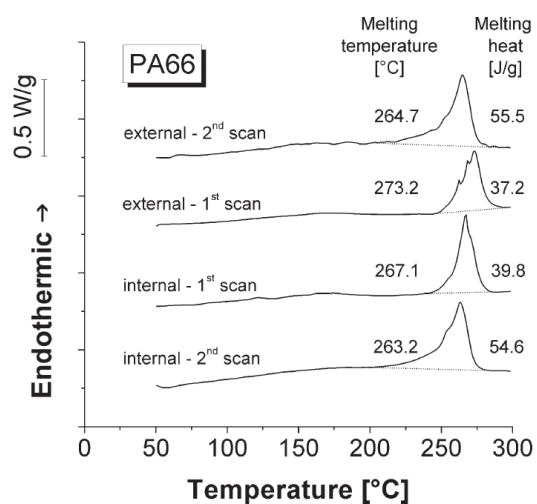


Figura 5.3: Curve DSC (prime e seconde scansioni) di 2 campioni di PA66: interno ed esterno.

I risultati dei test di ritiro termico sono riportati in Figura 5.4: per il polietilene si riporta il valor medio e la dispersione per le misure effettuate lungo la stessa direzione; per la poliammide si riportano per tutti i provini le misure effettuate su ogni singolo lato lungo il che ha consentito di raddoppiare i punti rispetto al numero di campioni. Infatti, nel caso della PA66 i provini sono stati tagliati in maniera contigua dalla stessa fetta del foglio e questo ha consentito di avere una distribuzione del ritiro lungo l'intero spessore di 13 mm (i punti 1 e 10 corrispondono dunque alle due pelli opposte della piastra di poliammide).

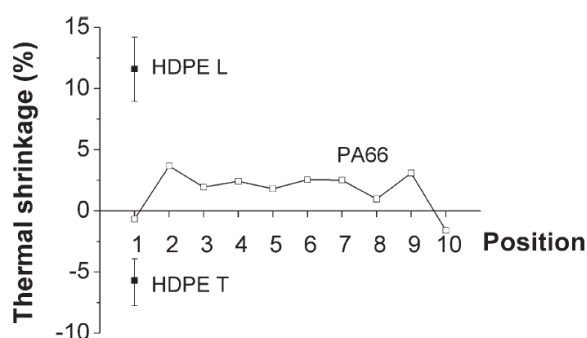


Figura 5.4: Test di ritiro termico (L: direzione longitudinale; T: direzione trasversale).

In Figura 5.5 si riportano i risultati delle prove DMA in termini di modulo conservativo ( $E'$ ) e fattore di perdita ( $\tan \delta$ ). Invece le curve di trazione per l'HDPE nelle due direzioni longitudinale e trasversale sono riportate rispettivamente in Figura 5.6 e Figura 5.7, mentre la Figura 5.8 mostra le curve della PA66.

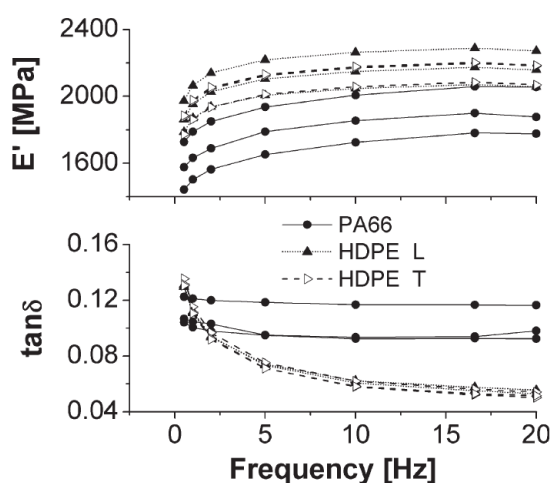


Figura 5.5: Modulo conservativo ( $E'$ ) e fattore di perdita ( $\tan \delta$ ) dai test al DMA (L: direzione longitudinale; T: direzione trasversale).

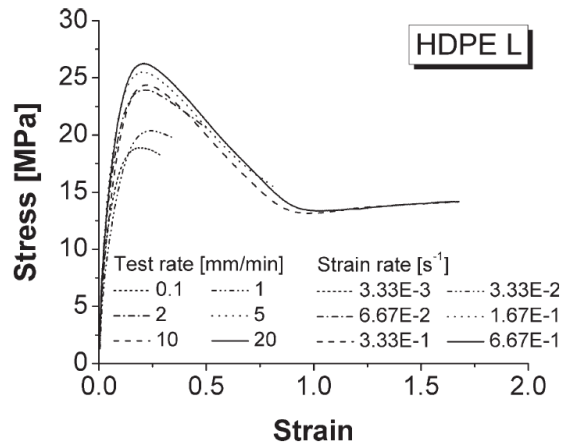


Figura 5.6: Curve di trazione dei provini di HDPE (L: direzione longitudinale).

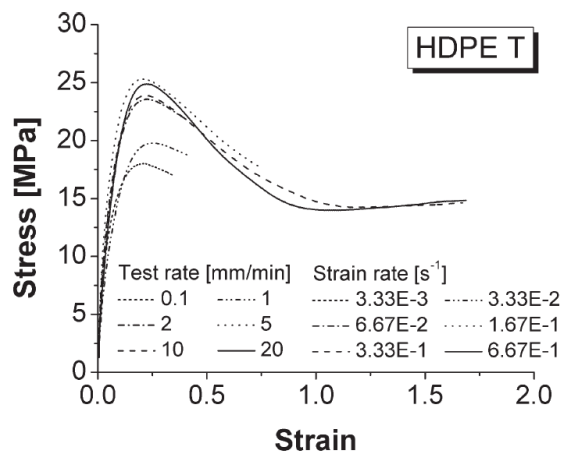


Figura 5.7: Curve di trazione dei provini di HDPE (T: direzione trasversale).

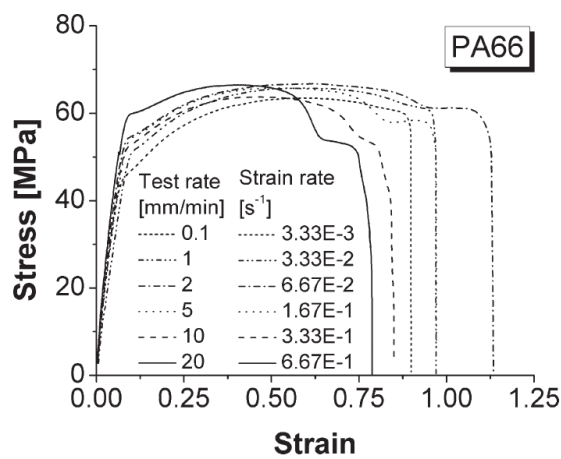


Figura 5.8: Curve di trazione dei provini di PA66.

Un sommario dei dati estratti dalle curve di trazione è riportato in Figura 5.9 dove si possono osservare le tensioni di snervamento di entrambi i materiali in funzione della velocità di prova, insieme ad un loro fitting logaritmico. In particolare, per i provini di HDPE la tensione di snervamento è stata estratta dal massimo della curva di trazione, mentre per quelli di PA66 dal cosiddetto primo stress di snervamento [116], vale a dire il primo punto a cui si manifesta una forte variazione di pendenza. I dati per la poliammide sono caratterizzati da grande dispersione, la qual cosa ha suggerito di analizzare la struttura interna dei campioni testati. L'immagine di uno di questi campioni è pure essa riportata in Figura 5.9, prima e dopo il test di trazione. Per il polietilene, è stato anche estratto un valor medio della tensione di snervamento tra le due direzioni per ogni velocità di prova, essendo necessario per le correlazioni che saranno in seguito discusse.

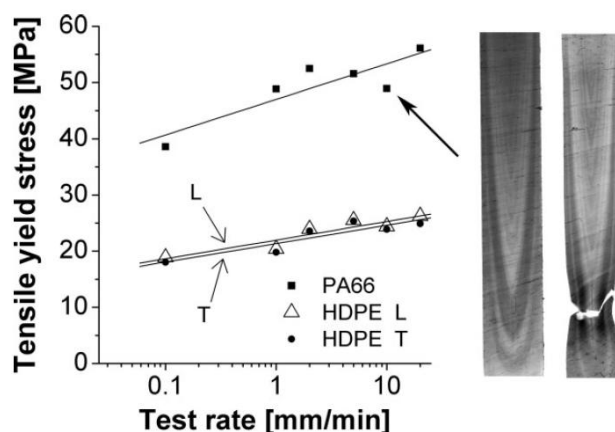


Figura 5.9: Tensione di snervamento dei provini di HDPE e PA66, in funzione della velocità dei prova; aspetto di un provino di PA66 per prova di trazione, prima e dopo il test (scansione del campione retroilluminato).

In Figura 5.10 e in Figura 5.11 sono mostrate le curve di indentazione di HDPE e PA66, rispettivamente per la punta da 1 mm e 2 mm. Alle maggiori velocità di prova, le curve di indentazione oscillano a causa del fatto che la frequenza di acquisizione si avvicina alla frequenza di feed-back dello strumento di misura. La Figura 5.12 riporta il valore delle pendenze delle curve di indentazione estratte nell'intervallo tra 0.3 e 0.4 mm in funzione della velocità di prova. La Figura 5.13 riporta invece gli stress di indentazione alla profondità di 0.4 mm. In queste due ultime figure si possono osservare anche dei fitting logaritmici. I valori delle profondità di penetrazione a cui calcolare sia le pendenze che gli stress di indentazione sono stati sperimentalmente identificati allo scopo di ottenere

differenze significative tra le varie prove. In particolare l'intervallo di misura per l'estrazione delle pendenze si è dovuto scegliere sufficientemente lontano dal tratto iniziale per non incorrere nelle non linearità presenti.

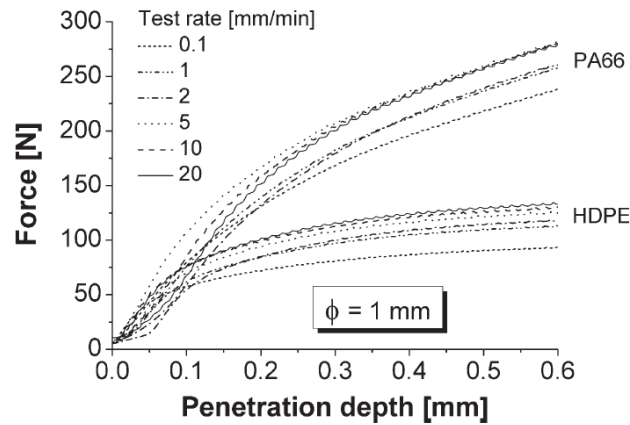


Figura 5.10: Curve di indenzazione su HDPE e PA66 (diametro dell'indentatore 1 mm).

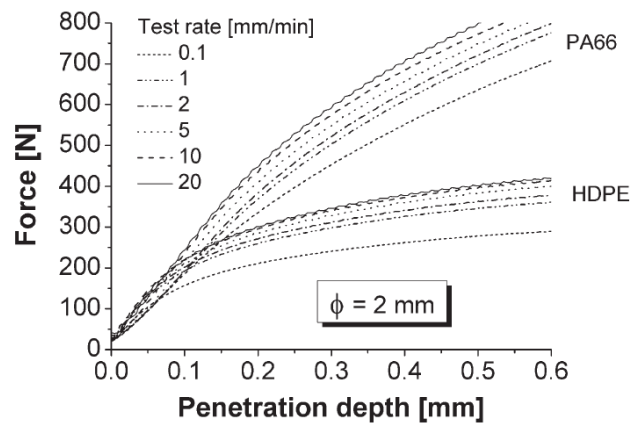


Figura 5.11: Curve di indenzazione su HDPE e PA66 (diametro dell'indentatore 2 mm).

Una correlazione tra i dati di indenzazione e quelli di trazione è riportata in Figura 5.14 in termini di stress di indenzazione alla profondità di 0.4 mm in funzione della tensione di snervamento a trazione. Per entrambi i diametri dell'indentatore, viene proposto un fitting lineare, assumendo che le linee di tendenza passassero per l'origine degli assi. La Tabella 5.1 riassume i parametri e i coefficienti di correlazione per tutte le operazioni di fitting effettuate. Infine in Figura 5.15 sono mostrate le curve di indenzazione realizzate sulla PA66 ai diversi spessori.

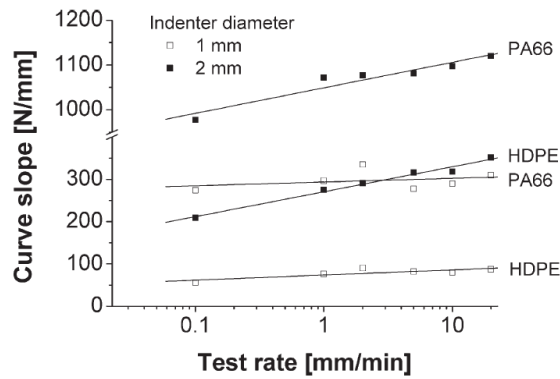


Figura 5.12: Pendenza delle curve di indentazione, valutate nel range di penetrazione 0.3-0.4 mm, per entrambi i materiali e gli indentatori.

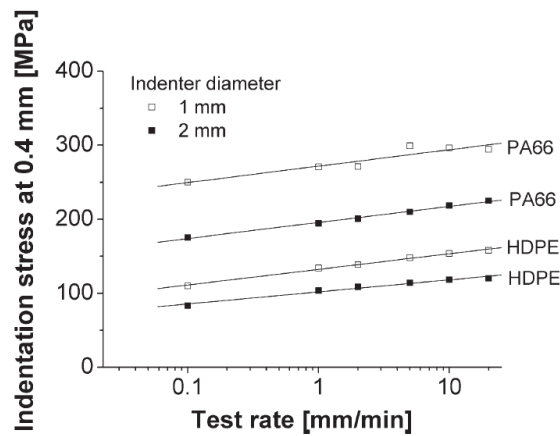


Figura 5.13: Valori della tensione di indentazione (alla profondità di penetrazione di 0.4 mm), in funzione della velocità di indentazione, per entrambi i materiali e gli indentatori.

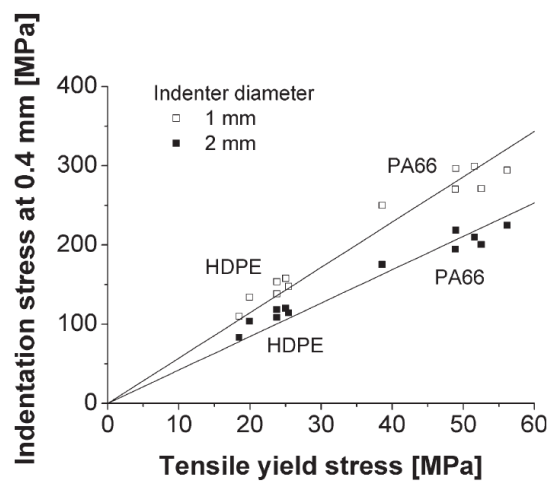


Figura 5.14: Correlazione tra lo stress di indentazione (alla profondità di penetrazione di 0.4 mm) e la tensione di snervamento a trazione, per entrambi i materiali e gli indentatori (per l'HDPE è stato considerato il valore medio tra la direzione longitudinale e trasversale)

Number of figure	Curve	A		B		R <sup>2</sup>
9 <sup>a</sup> ; x = test rate (mm/min); y = tensile yield stress (MPa)	HDPE L	21.96	MPa	3.315	MPa min/mm	0.930
	HDPE T	21.33		3.279		0.907
	PA66	47.00		6.341		0.877
12 <sup>a</sup> ; x = test rate (mm/min); y = curve slope (N/mm)	HDPE indenter 1 mm	73.98	N/mm	12.18	N min/mm <sup>2</sup>	0.816
	PA66 indenter 1 mm	293.6		8.727		0.320
	HDPE indenter 2 mm	270.8		58.95		0.992
	PA66 indenter 2 mm	1049		56.91		0.958
	HDPE indenter 1 mm	132.3	MPa	20.97	MPa min/mm	0.997
13 <sup>a</sup> ; x = test rate (mm/min); y = indentation stress at 0.4 mm (MPa)	PA66 indenter 1 mm	271.8		22.22		0.934
	HDPE indenter 2 mm	101.9		16.32		0.988
	PA66 indenter 2 mm	195.7		21.74		0.997
	Indenter 1 mm	0	—	5.724	—	0.980
14 <sup>b</sup> ; x = tensile yield stress (MPa); y = indentation stress at 0.4 mm (MPa)	Indenter 2 mm	0		4.221		0.986

<sup>a</sup>  $y = A + B \log x$ .

<sup>b</sup>  $y = A + Bx$ .

Tabella 5.1: Parametri delle curve di fitting (A, B) e coefficienti di correlazione (R<sup>2</sup>).

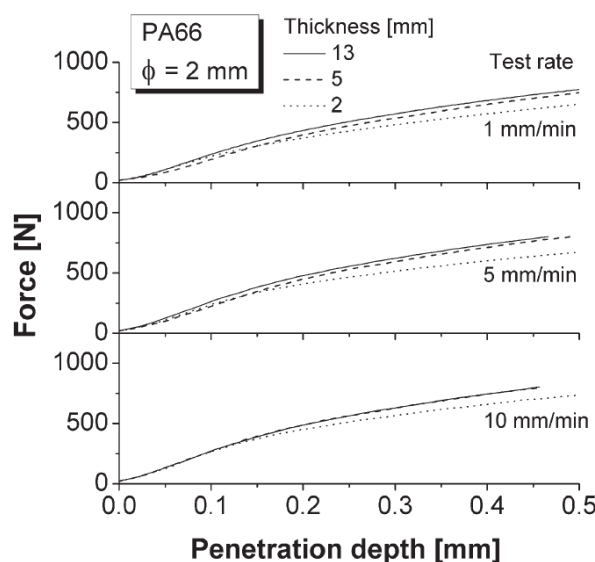


Figura 5.15: Curve di indentazione di piastre di PA66 di differente spessore, a diverse velocità di prova (diametro dell'indentatore 2 mm).

### 5.1.3. Analisi dei risultati

#### Analisi termica

Dall'analisi delle curve DSC (Figura 5.2), si osserva che il provino esterno (estratto cioè dalla pelle) di HDPE ha un calore di fusione (e dunque un grado di cristallinità) maggiore rispetto al provino interno (quello estratto dal core). In realtà era atteso un effetto contrario dal momento che la maggiore velocità di raffreddamento della pelle durante il processo di fabbricazione avrebbe dovuto portare ad una riduzione della parte cristallina.

Questa occorrenza può trovare giustificazione nel fatto che durante la prova al DSC, il campione interno ha mostrato un maggiore rilassamento ed una conseguente variazione di forma che ha causato un minor contatto con il crogiolo. Di conseguenza si è osservato un arrotondamento del picco di fusione ed una conseguente riduzione del calore misurato nelle fusione. Durante il processo di fabbricazione, la parte interna raffredda molto più lentamente di quella esterna: questo fatto dovrebbe portare ad un maggiore livello di cristallinità ma, allo stesso tempo, potrebbe generare un maggiore degrado delle catene polimeriche per la maggiore esposizione nel tempo alle alte temperature. Di conseguenza, una maggiore temperatura di fusione si osserva nella parte esterna. Il campione intero, che prende l'intero spessore del foglio di HDPE, presenta un picco di fusione intermedio tra pelle e core ed un calore di fusione prossimo a quello del core.

Considerazioni simili si possono fare anche per la poliammide (Figura 5.3). Il campione del core ha una più bassa temperatura di picco ma un maggior calore di fusione. La prima scansione al DSC annulla il processo di fabbricazione e difatti nella seconda scansione l'effetto del processo di fabbricazione non è più visibile. Le seconde scansioni mostrano valori del calore di fusione maggiori che nel caso della prima scansione e molto vicini tra loro. Anche il picco di fusione si avvicina nella seconda scansione ma in questo caso è leggermente inferiore a quanto misurato nella prima scansione a causa del degrado aggiuntivo che è occorso durante il primo riscaldamento al DSC.

Analizzando le prove di ritiro (Figura 5.4), si vede che i campioni di HDPE hanno una contrazione nella direzione longitudinale ed una elongazione in quella trasversale (valori medi 11.6% e 5.7% rispettivamente) come conseguenza del recupero del flusso del materiale durante il processo di fabbricazione. Per la PA66, si è osservata una grande distorsione per i provini più esterni (posizioni 1-2 e 9-10): in entrambi i casi si ha una elongazione del bordo esposto sulla pelle ed una contrazione di quello opposto. Il trend del ritiro nello spessore è chiaramente simmetrico con un valore medio del ritiro intorno al 2% nella parte più interna.

### ***Analisi dinamo-meccanica***

Le prove DSC e di ritiro termico mostrano la presenza di un significativo effetto di fabbricazione per entrambi i materiali in termini di degrado, cristallinità e orientazione. In più una grande disomogeneità per la PA66 è stata anche messa in luce dai risultati DMA



che sono molto dispersi (Figura 5.5). Anche l'HDPE sembra non avere una grande ripetibilità tanto da non riuscire a riconoscere nessuna differenza tra i campioni estratti longitudinalmente e quelli estratti trasversalmente. Evidentemente la procedura di estrazione dei provini è particolarmente critica per questa tipologia di materiali.

### ***Prove di trazione***

Le curve di trazione hanno il tipico andamento sia per il polietilene (con la presenza di un massimo pronunciato ed un successivo esteso plateau, Figura 5.6 e Figura 5.7) che per la poliammide (con il doppio snervamento, Figura 5.8). Per l'HDPE l'effetto della velocità di prova è ben visibile per entrambe le direzioni di estrazione dei provini. Per tali campioni i test sono stati interrotti poco dopo il massimo essendo interessati nella sperimentazione al solo valore dello snervamento. In caso contrario sarebbe stato visibile un lungo plateau a causa della duttilità intrinseca di questo materiale. Nel caso della PA66 i test sono stati invece portati fino a rottura dei provini dal momento che la duttilità della poliammide è ben più ridotta. Le curve della poliammide sono molto disperse e molte sono le cause che possono avere portato a questo effetto. Ad esempio, come mostra la Figura 5.9, la deviazione dal trend del dato a 10 mm/min può essere dipendente dalla distribuzione del flusso di materiale nella larghezza del provino, come è possibile osservare dalla scansione retro-illuminata del provino prima e dopo il test. Alla fine sono state comunque impiegate 6 diverse velocità per riconoscerne l'effetto sulla tensione di snervamento su entrambi i materiali e la dispersione dei dati non ha comunque impedito di riconoscere un chiaro trend (Tabella 5.1).

### ***Prove di indentazione***

Osservando le curve di indentazione per l'indentatore di 1 mm di diametro (Figura 5.10), una chiara dipendenza dalla velocità di prova è visibile solo per il polietilene, dal momento che è evidente che aumentando la velocità di indentazione, la curva trasla verso l'alto. La poliammide esibisce a volte delle non linearità iniziali che disturbano il riconoscimento di un analogo trend. Al contrario, impiegando l'indentatore di 2 mm (Figura 5.11), le curve sono ben differenti alle varie velocità per tutti e due i materiali e l'effetto della velocità di prova è parimenti distinguibile. Impiegando un indentatore più piccolo, gli errori di parallelismo si esaltano e si osservano con più probabilità dei tratti iniziali non lineari, soprattutto per la poliammide che è più rigida del polietilene.

L'impiego di un indentatore da 2 mm è un buon compromesso per fare un confronto tra i due materiali mentre la punta da 1 mm può essere preferibile per infittire il campionamento su un campione come quello di HDPE. Appare interessante notare come le curve di indentazione hanno una dispersione inferiore a quelle di trazione (Figura 5.11) e l'effetto della velocità di prova è più prontamente riconoscibile. Evidentemente, il fatto di aver realizzato le prove di indentazione sulla sola superficie esterna dei fogli, ha azzerato le problematiche derivanti dal campionamento dei provini.

### ***Estrazione delle proprietà di indentazione dalle curve***

Molti sono i parametri che si possono estrarre dalle curve di indentazione, come ad esempio il valore ad uno spostamento noto o la pendenza in un dato intervallo di spostamento. Un apparato sperimentale simile a quello impiegato in questo studio per le plastiche è stato già impiegato in passato per i metalli (il FIMEC, [117; 118]) ed in quel caso era possibile estrarre direttamente il carico di snervamento del materiale testato a partire dal punto di separazione del tratto iniziale lineare (pseudo-elastico) da quello successivo non lineare. Per le plastiche lo stesso concetto non è applicabile a causa dell'assenza di un chiaro trend iniziale lineare e di una netta demarcazione con un successivo trend non lineare. Se si analizza una tipica curva di indentazione per una plastica, si osserva che la sua derivata decresce continuamente da un massimo valore iniziale ad un minimo. D'altronde è possibile trovare degli ampi intervalli di spostamento in cui la pendenza rimane sufficientemente costante. Nel caso in esame le curve di Figura 5.10 e Figura 5.11 possono essere fittate linearmente nell'intervallo tra 0.3 e 0.4 mm sempre con altissimi coefficienti di correlazione. A valori più alti dello spostamento, la pendenza è ancora più stabile ma si preferisce operare nel menzionato intervallo allo scopo di ridurre la dimensione dell'impronta sulla parte testata. Nella Figura 5.12 le pendenze estratte in questo intervallo sono riportate in funzione della velocità di prova e fittate secondo una legge logaritmica. La correlazione più scarsa è stata trovata per la PA66 nel caso di indentatore da 1 mm, mentre i coefficienti più alti appartengono all'HDPE (Tabella 5.1). Risultati molto interessanti sono stati trovati anche per il valore dello stress di indentazione a 0.4 mm, anch'esso riportato in funzione della velocità di prova e fittato con legge logaritmica in Figura 5.13. In tal caso un alto coefficiente di correlazione è stato trovato anche per la PA66 e l'indentatore da 1 mm (Tabella 5.1).

Evidentemente la non linearità delle curve di indentazione inficia sensibilmente l'estrazione della pendenza ma è compensata dalla procedura di estrazione dello stress a spostamento imposto.

### ***Correlazione tra risultati di trazione e di indentazione***

Osservando il grafico che riporta lo stress di indentazione a 0.4 mm in funzione della tensione di snervamento (Figura 5.14), è evidente una buona correlazione lineare la quale dipende solo dal diametro dell'indentatore e non dal materiale testato. In particolare è interessante notare che un buon fitting (Tabella 5.1) è stato ottenuto mediante una legge lineare che passa per l'origine, il che vuol dire che stress a indentazione e a snervamento sono semplicemente proporzionali. Come atteso, la correlazione migliore si trova con l'indentatore da 2 mm. Dal momento che la dimensione della punta definisce la quantità di materiale interessata al flusso sotto indentazione, risultati molto differenti si hanno nel caso dell'impiego di punte con diverso diametro.

### ***L'effetto dello spessore***

L'effetto del diametro dell'indentatore dovrebbe essere valutato anche in funzione dello spessore del foglio indentato dal momento che le curve di indentazione dipendono effettivamente da questo (Figura 5.15). Campioni diversi, aventi diverso spessore, sono stati estratti appositamente dal foglio più spesso di poliammide tramite fresatura. Le prove sono state sempre realizzate sulla superficie non lavorata in modo da rendere confrontabili i risultati. Le curve di indentazione realizzate sul foglio di 5 mm alle tre diverse velocità sono molto simili a quelle realizzate sul foglio da 13 mm. Una differenza significativa si osserva invece nel caso del foglio sottile di 2 mm. Dunque, un valore di soglia per lo spessore andrebbe comunque indicato: al di sopra di tale valore le curve di indentazione non risentono dell'effetto dello spessore. In realtà questa soglia non dipende solo dallo spessore del provino ma anche dalla rigidità intrinseca del materiale e dovrebbe essere indicata in funzione del singolo materiale. Comunque, la presenza della soglia non toglie la validità sperimentale del test di indentazione ma semplicemente ne limita la possibilità di confronto tra campioni diversi. Al di sotto della soglia, come potrebbe essere accaduto per il polietilene, è necessario effettuare nuovamente una procedura sperimentale per correlare i dati di indentazione a quelli di trazione per ogni singolo spessore. Al di sopra della soglia invece si potrebbero applicare sempre gli stessi

parametri di fitting e non ripetere la procedura discussa. Una conseguenza generale è che la generalizzazione dei risultati del test è un aspetto critico ed una corretta calibrazione andrebbe ripetuta tutte le volte che la geometria da testare cambia significativamente.

#### **5.1.4. Conclusioni**

In questo lavoro l'efficienza della macro-indentazione è stata mostrata per due semilavorati commerciali in HDPE e PA66. L'interesse principale è fornire una robusta tecnica di analisi che possa velocemente caratterizzare parti in plastica alla fine del processo di stampaggio. Uno degli aspetti importanti correlati con l'indentazione strumentata è lo stato tensionale complesso che si genera nel materiale al di sotto della punta. L'impiego di un tratto di scarico della curva per l'estrazione del modulo elastico potrebbe risolvere tale problema ma non è idoneo per un'applicazione in linea od una veloce fuori linea e per questo non è stata presa in considerazione nella trattazione corrente. La sola curva di carico è stata acquisita e si è deciso di estrarre lo stress a spostamento imposto per fare un confronto con le prove di trazione, ottenendo un'ottima correlazione. Nondimeno, i meccanismi di deformazione sotto carico possono differire di molto tra i vari polimeri e questo limita l'estendibilità dei risultati proposti.

Le indentazioni possono essere realizzate in punti diversi di un grande componente in modo da avere una vera mappa di proprietà nella sua geometria. In più i test si possono svolgere velocemente ed anche in linea, avendo a disposizione una superficie del campione sufficientemente piatta ed un sistema per il bloccaggio.

### **5.2. Indentazione a creep**

In questo studio viene proposto un set-up sperimentale per effettuare prove di indentazione a creep. Una lampada ad infrarossi (IR) è impiegata per riscaldare localmente il campione mentre un indentatore in carburo di tungsteno penetra sulla superficie dello stesso sotto l'azione di una forza costante. I test di indentazione a creep sono stati effettuati su piastre di poliammide 66 (PA66) e polietilene ad alta densità (HDPE), a diverse temperature e valori del carico di creep. Sugli stessi materiali sono stati realizzati anche test di analisi dinamo-meccanica e di creep a trazione, al fine di disporre di dati da confrontare con il test di indentazione strumentata.

Infine, sono state costruite le master curve per tutti i test, estraendo il valore dei fattori di shift. In tutti i casi, il logaritmo degli fattori di shift è linearmente dipendente dalla temperatura. Tra i fattori di shift di DMA e prove di trazione sono state rilevate differenze limitate, mentre le differenze sono maggiori nel caso dell'indentazione a creep, a causa, probabilmente, di una disuniformità di temperatura nel campione. Tuttavia la cedevolezza a creep nell'indentazione è strettamente correlata con quella relativa alla prova di trazione, pertanto consente di inferire proprietà equivalenti di comportamento al creep in trazione. Un approfondimento sui metodi di progettazione a creep è riportato in Appendice D.

### **5.2.1. Materiali e metodi sperimentali**

#### **Materiali**

I provini impiegati nella sperimentazione sono stati estratti da piastre commerciali estruse di HDPE dello spessore di 3 mm (Eraclene®) e di PA66 di 13 mm (Tecamid 66®).

#### **Il sistema di indentazione**

Il sistema impiegato nelle prove di indentazione a creep è mostrato in Figura 5.16. Si è impiegata una macchina universale per prove meccaniche (MTS Insight 5), equipaggiata con un indentatore alloggiato in un portaindentatore. Quest'ultimo è collegato mediante una prolunga in acciaio alla cella di carico, in modo da tenere distante quest'ultima dalla sorgente termica. L'indentatore impiegato è in carburo di tungsteno, a geometria cilindrica con estremità piatta con diametro 2 mm. Durante la prova, il provino in materiale plastico viene appoggiato sul piatto di compressione in acciaio. Sul provino viene posizionata una termocoppia in una zona prossima a quella di indentazione; tra la termocoppia e la sorgente termica viene posto uno schermo, in modo da sottrarre la termocoppia all'irraggiamento diretto. La sorgente termica impiegata per scaldare il provino è una lampada IR con potenza di 175 W; la sua accensione viene regolata mediante un controller che riceve il segnale della termocoppia: se la temperatura del campione scende di 1°C rispetto al valore impostato sul controller, allora viene comandata automaticamente l'accensione della lampada, se diventa superiore di 1°C allora la lampada viene spenta. Pertanto durante il test la temperatura può oscillare di 1°C attorno al valore impostato.

Questo sistema di riscaldamento del campione ha consentito di effettuare le prove di indentazione a creep in modo semplice e rapido.

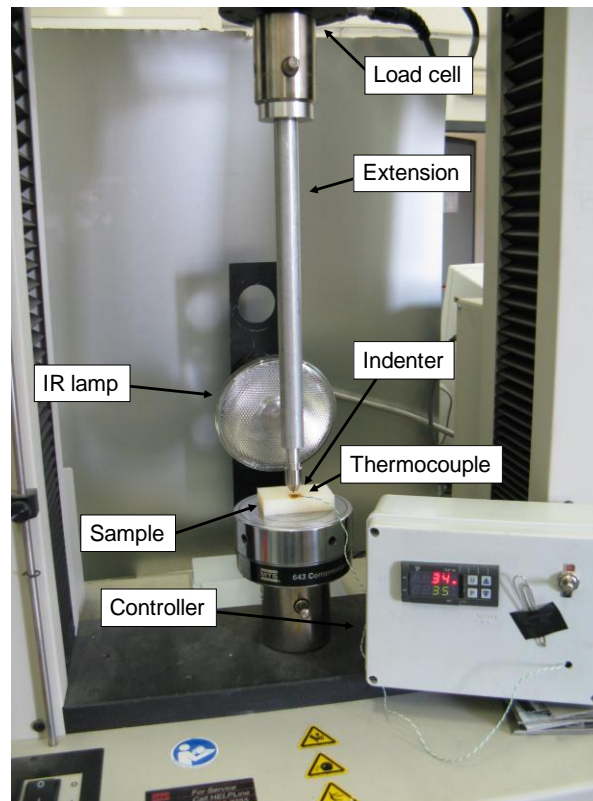


Figura 5.16: Apparato sperimentale per il test di indentazione a creep.

### ***Il set-up del test di indentazione***

Le proprietà viscoelastiche di un materiale possono essere valutate con diversi test. Per quanto riguarda l'indentazione, si possono realizzare sia test di stress relaxation che di creep.

Per effettuare le prove di stress relaxation (Figura 5.17) il metodo implementato nel software prevede un iniziale accostamento dell'indente sul provino a velocità imposta, fino ad un valore di precarico prestabilito. In seguito, la profondità di penetrazione continua ad aumentare secondo una velocità imposta fino al raggiungimento del carico scelto. Raggiunto tale carico, la traversa si blocca, mantenendo l'ultima posizione raggiunta per tutta la durata della prova. Nel test di stress relaxation si impone un valore di abbassamento costante determinando la curva di decremento di carico con il passare del tempo.

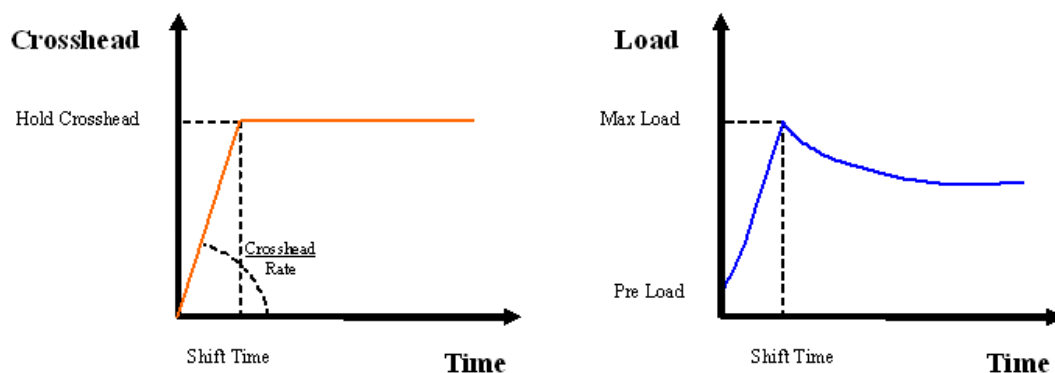


Figura 5.17: Test di indenzione a stress relaxation.

Tuttavia le prove di stress relaxation sono molto sensibili ad alcune variabili sperimentali, prima fra tutte la velocità dell'indentatore durante la fase di carico. La Figura 5.18 mostra le prove di stress relaxation effettuate su PA66 a temperatura ambiente, applicando uno stesso carico iniziale di 400 N con diverse velocità (da 0.01 a 10 mm/min). Naturalmente a velocità di carico maggiori il materiale si mostra più rigido e il conseguente rilassamento è maggiore. Ciò influenza fortemente l'attendibilità del test e la possibilità di correlare risultati da esso derivanti con altri test. Inoltre, la scelta del sistema di riscaldamento e la necessità di un controllo retroattivo e discontinuo della temperatura, generano nel materiale e nella prolunga dell'indentatore delle dilatazioni termiche e variabili nel tempo, che influenzano in maniera inaccettabile il test. Infatti queste dilatazioni non possono essere compensate in alcun modo nel metodo di prova, che provvede unicamente a mantenere la traversa in una posizione costante una volta raggiunto il valore di carico desiderato, pertanto si vanno a sommare in maniera erronea al rilassamento vero e proprio del materiale.

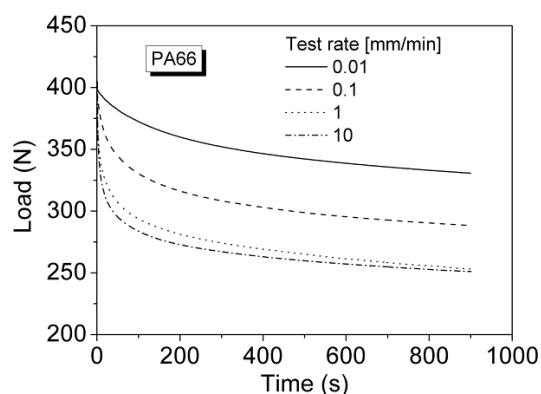


Figura 5.18: Test di indenzione a stress relaxation su PA66 per diverse velocità di carico, a temperatura ambiente, con 400 N di carico iniziale.

Per questo motivo nello studio presentato è stata adottata la configurazione di test di indentazione a creep.

Le prove di creep prevedono la misura del progressivo aumento nel tempo della profondità di penetrazione dell'indentatore sotto l'azione di un carico mantenuto costante, applicato con una velocità imposta. Nel presente studio la velocità di carico è stata fissata a 10 mm/min.

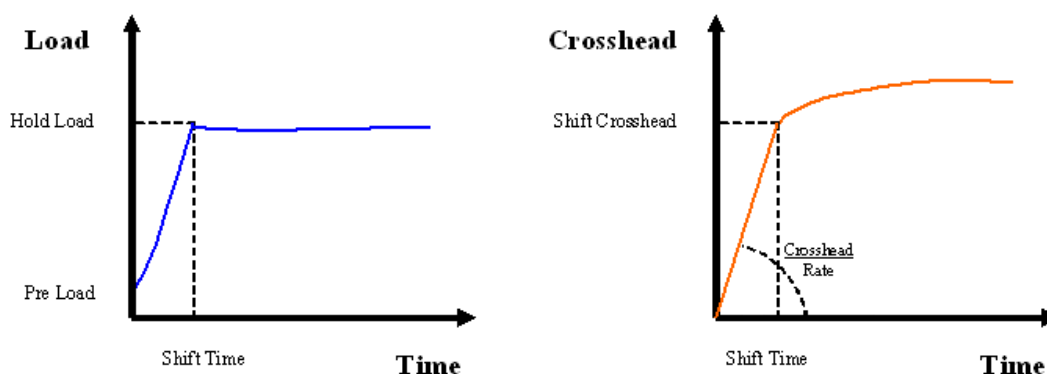


Figura 5.19: Test di indentazione a creep.

Poiché il test è a controllo di carico, ed essendo invece la macchina per prove meccaniche a controllo di spostamento, il metodo implementato effettua un controllo a controeazione sul carico per regolare di conseguenza lo spostamento della traversa. Questa regolazione prevede il controllo di alcuni parametri che determinano il tipo di risposta del sistema a controeazione. Per effettuare i test di creep sono stati determinati sperimentalmente i parametri PID (proporzionale, integrativo derivativo) ottimali per il materiale.

Il test di indentazione a creep mostra le fasi tipiche del comportamento a creep. In particolare, se si interpone un supporto forato tra il provino in esame e il piatto di compressione è possibile osservare le fasi di creep primario, secondario e terziario. In particolare, sono state condotte delle prove di indentazione a creep su HDPE con spessore 1.5 mm posizionato su un supporto con un foro centrale di diametro 4 mm, coassiale con l'indentatore. Le prove sono state effettuate a temperatura ambiente, per differenti valori di carico (Figura 5.20). Il creep terziario è visibile in tutte le curve e deriva dalla possibilità del polietilene di fluire all'interno del foro. In Figura 5.21 è mostrato il confronto tra due prove di creep, la prima ottenuta con il supporto forato e la seconda con il solo piatto di compressione come supporto. Entrambe le prove sono state



effettuate su HDPE di spessore 1.5 mm, a temperatura ambiente e con un carico di creep di 60 N. L'assenza del foro nel secondo caso limita il flusso del materiale e riduce la deformazione complessiva sotto carico; il creep terziario non è più visibile, tuttavia sono presenti i primi due, che possono essere impiegati per estrarre informazioni sul comportamento a creep del materiale.

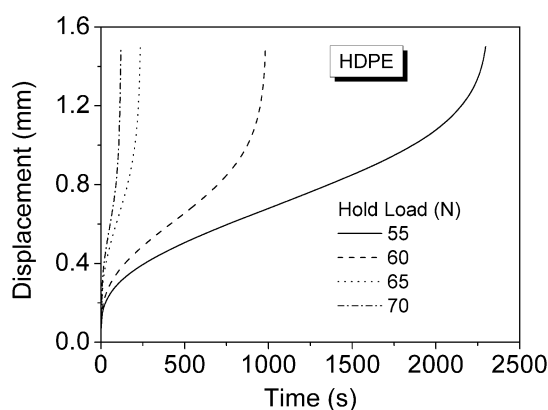


Figura 5.20: Test di indentazione a creep su HDPE con supporto forato.

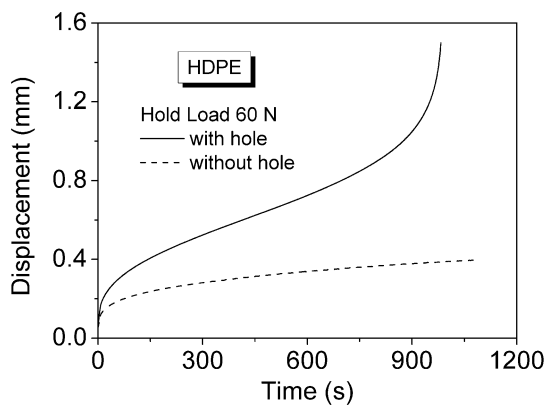


Figura 5.21: Confronto tra test di indentazione a creep su HDPE con supporto forato e non forato.

### **Analisi dinamo-meccanica**

Le analisi al DMA sono state condotte su provini di PA66 e HDPE con dimensioni  $50 \times 6 \times 1.5 \text{ mm}^3$ . Per ciascun provino il test è stato condotto da 30 a  $60^\circ\text{C}$  con una velocità di riscaldamento di  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , in una configurazione di flessione a tre punti con distanza tra gli appoggi di 40 mm, a 5 diversi valori della frequenza di oscillazione (0.1, 1.66, 2, 5 e 10 Hz).

### ***Test di trazione a creep***

Le prove di trazione a creep sono state effettuate mediante la macchina per le prove meccaniche menzionata precedentemente, su provini rettangolari (più semplici da estrarre dalle piastre rispetto a provini ad osso di cane) di dimensioni  $60 \times 6 \times 1.5 \text{ mm}^3$ . I provini sono stati realizzati appositamente di dimensioni limitate, al fine di poter impiegare nel test di creep la medesima sorgente termica del test di indentazione; in questo caso, tuttavia, la termocoppia veniva applicata sulla faccia del provino opposta a quella esposta direttamente alla lampada IR (Figura 5.22). La distanza tra le pinze era pari a 20 mm e il carico di creep è stato fissato a 200 N per PA66 e a 100 N per HDPE. La velocità di carico era di 10 mm/min e per entrambi i materiali la temperatura è stata fatta variare tra 25 e 50°C con uno step di 5°C.



Figura 5.22: Apparato sperimentale per il test di trazione a creep.

### ***Test di indentazione a creep***

I test di indentazione a creep sono stati condotti mediante l'apparato e le procedure descritte precedentemente. I valori impiegati del carico di creep sono 200, 400 e 600 N per PA66, e 100, 150 e 200 N per HDPE; per entrambi i materiali le temperature analizzate sono 25, 30, 40, 50, 60°C.

## ***5.2.2. Risultati sperimentali***

### ***Analisi dinamo-meccanica***

In Figura 5.23 sono riportati i risultati delle analisi al DMA, in termini di modulo conservativo e fattore di perdita. All'aumentare della frequenza di oscillazione, il modulo conservativo aumenta e il fattore di perdita decresce; l'effetto della temperatura è

opposto all'effetto della frequenza. La PA66 è generalmente più rigida dell'HDPE a tutte le temperature.

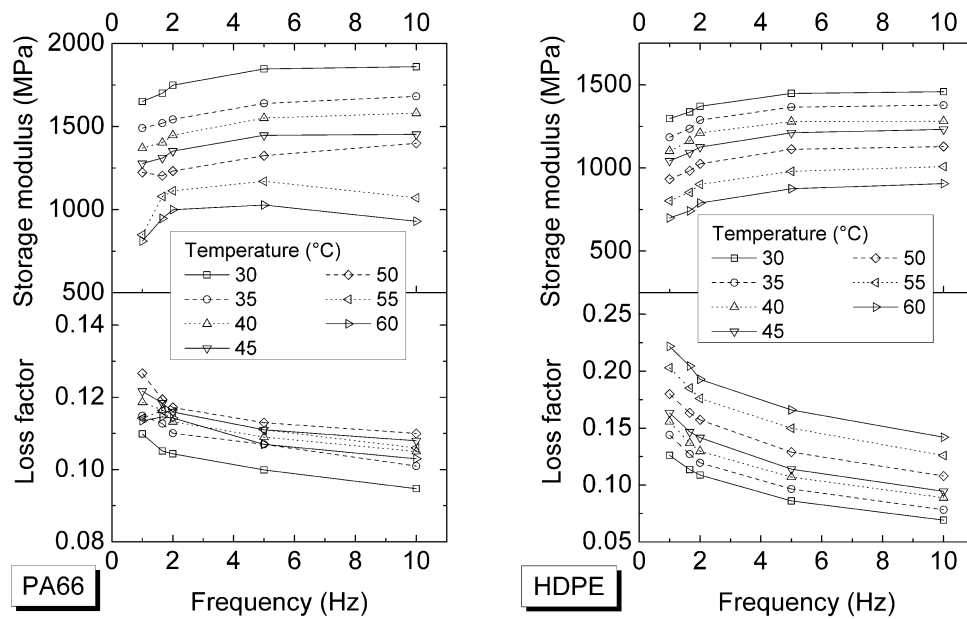


Figura 5.23: Risultati delle prove al DMA per PA66 e HDPE.

### Test di trazione a creep

La differenza di rigidità tra PA66 e HDPE è ben visibile anche dalle prove di trazione a creep (Figura 5.24). Anche se il carico di creep applicato è maggiore per la poliammide, per questo materiale si registrano valori inferiori di deformazioni agli stessi valori di tempo e temperatura. La fase di creep terziario è visibile per il polietilene alle temperature più alte.

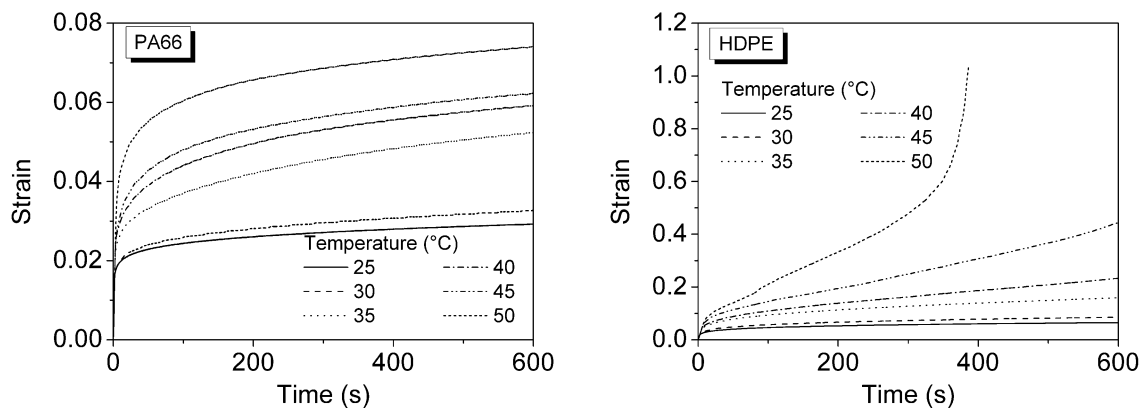


Figura 5.24: Risultati delle prove di trazione a creep per PA66 e HDPE.

### Test di indentazione a creep

In Figura 5.25 sono riportate le curve di indentazione a creep, per entrambi i materiali e per tutti i valori di carico di creep. Per analogia con le curve di trazione, i risultati sono riportati in termini di deformazione (e non di profondità di penetrazione) in funzione del tempo. La deformazione è stata calcolata dividendo lo spostamento a creep, ovvero la profondità di penetrazione, per lo spessore iniziale del provino.

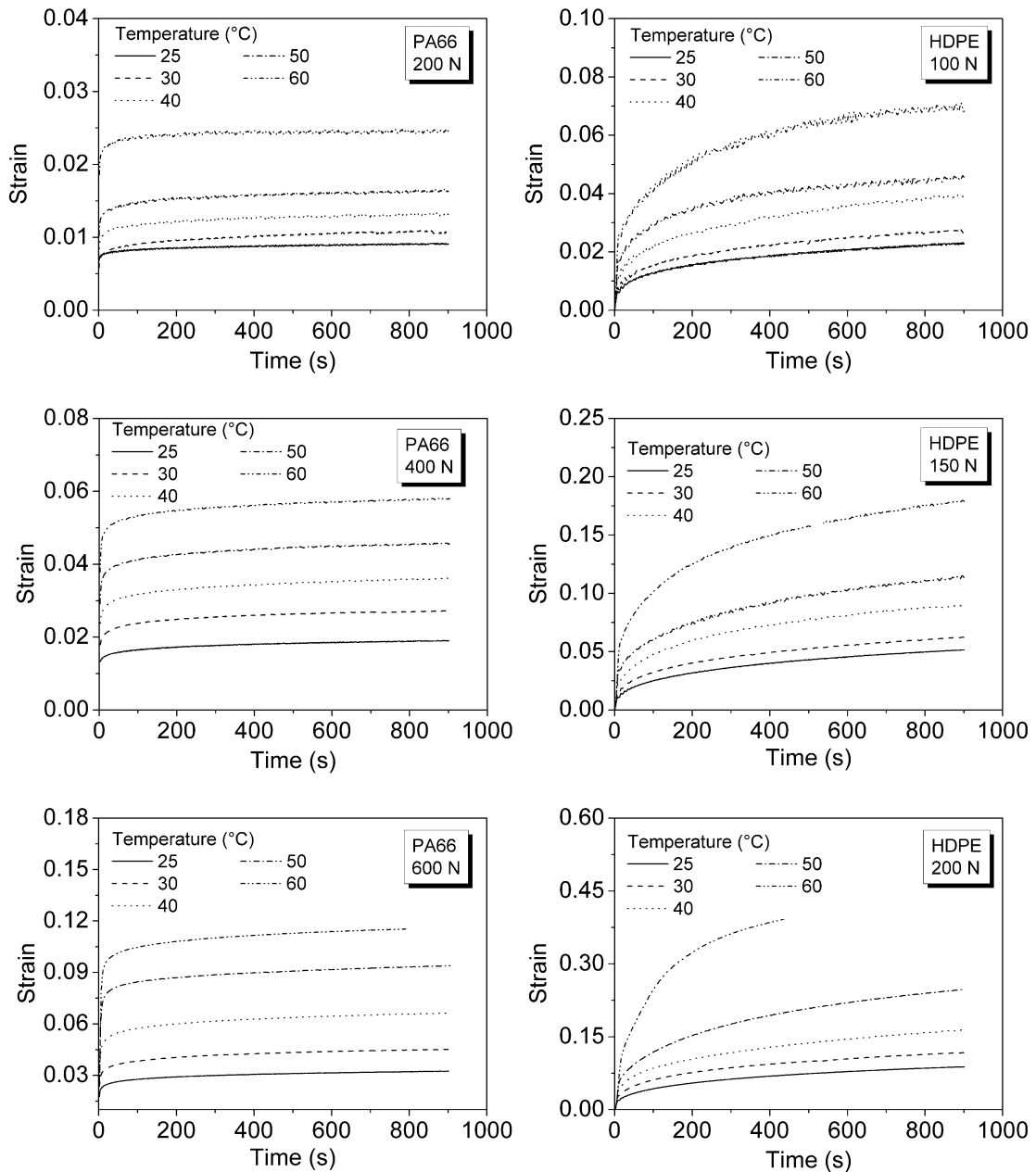


Figura 5.25: Risultati delle prove di indentazione a creep per PA66 e HDPE.

Il trend qualitativo delle curve di indentazione a creep è in accordo con i trend osservati per il DMA e la trazione a creep. Un plateau è osservato per la poliammide per tutte le temperature, mentre le curve del polietilene esibiscono una pendenza pronunciata, anche per tempi elevati. La deformazione massima va da 0.01 a 0.12 per la PA66 e va oltre 0.2 per l'HDPE. Un valore estremamente grande di deformazione è stato osservato solo per i valori più elevati di temperatura e carico dell'HDPE. Pertanto, anche nelle prove di indentazione a creep emerge che alla poliammide sono associate deformazioni minori, nonostante i carichi applicati siano più elevati, rispetto all'HDPE.

### 5.2.3. Analisi dei risultati

I risultati delle prove al DMA mostrano la validità della sovrapposizione tempo-temperatura per i polimeri considerati nel presente studio. L'effetto dell'aumento della temperatura sulle proprietà viscoelastiche è equivalente all'effetto dell'aumento del tempo in una scala logaritmica; il tempo può essere visto come l'inverso della frequenza di oscillazione. Come risultato, il modulo conservativo cresce all'aumentare della frequenza. L'effetto della temperatura e della frequenza è opposto per il fattore di perdita. Infatti, la Figura 5.26 mostra che il modulo conservativo e il fattore di perdita sono correlati per entrambi i materiali, a tutte le temperature e le frequenze. Valori più elevati del modulo conservativo sono correlati a fattori di perdita più bassi a causa di una inferiore mobilità molecolare del polimero. Inoltre, a causa della maggior rigidità della poliammide, la variazione del fattore di perdita in funzione del modulo conservativo è meno pronunciata per la poliammide rispetto al polietilene.

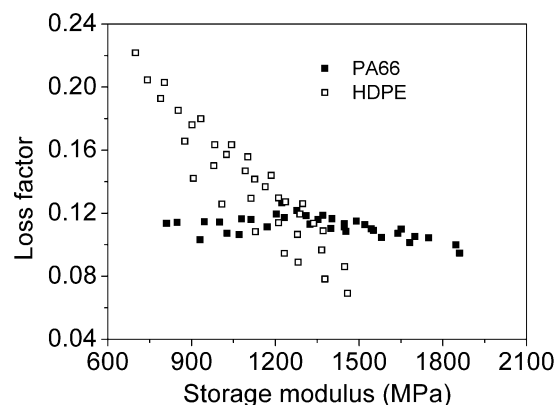


Figura 5.26: Correlazione tra modulo conservativo e fattore di perdita per PA66 e HDPE.

Al fine di quantificare la sovrapposizione tempo-temperatura, è stata costruita una master curve con i risultati del DMA (Figura 5.27). Per il modulo conservativo ed il fattore di perdita sono stati impiegati gli stessi fattori di shift e la temperatura di riferimento è 30°C.

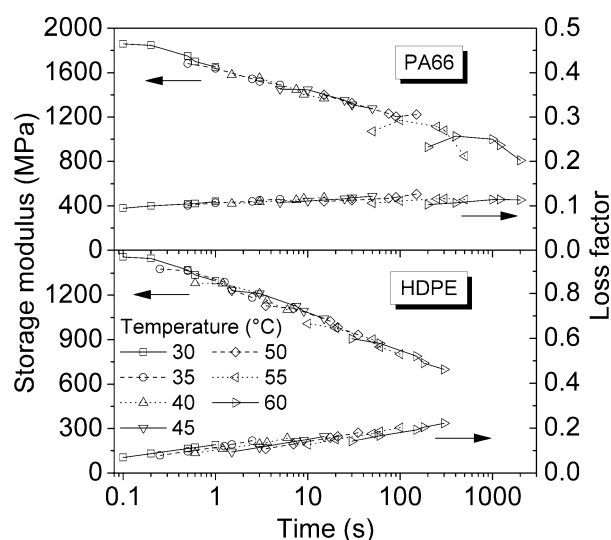


Figura 5.27: Master curve del modulo conservativo e del fattore di perdita estratte dall'analisi al DMA.

Anche per la prova di trazione a creep è stata costruita una master curve con temperatura di riferimento pari a 30°C. I risultati sono riportati in termini di cedevolezza a creep (rapporto tra la deformazione e lo stress applicato costante). In questo caso, il primo stadio delle curve relative alle prove di trazione è stato omesso: ai fini della sovrapposizione, solo i dati successivi ai primi 100 s di prova sono stati considerati. La Figura 5.28 mostra gli ottimi risultati ottenuti in termini di sovrapposizione. I fattori di shift impiegati per tali operazioni sono riportati in Figura 5.29. Il logaritmo dei fattori di shift è linearmente dipendente dalla temperatura, per entrambi i polimeri e per i due test, come mostra l'elevato fattore di correlazione lineare riportato nello stesso grafico. I fattori di shift maggiori sono stati ottenuti per la PA66, a parità di temperatura, a causa del fenomeno prima menzionato della minore mobilità molecolare; infatti, fattori di shift più alti rappresentano una minore sensibilità agli aumenti di temperatura. Considerando un solo materiale, i fattori di shift estratti dall'analisi al DMA sono simili a quelli estratti dalla prova di trazione a creep; le differenze tra i due materiali sono più alte nel caso del DMA e, in particolare, i fattori di shift relativi alla prova di trazione sono compresi nei

fattori di shift del DMA. Questa discrepanza dipende dalla natura molto diversa dei due test e, probabilmente, dal differente controllo di temperatura. Tuttavia, in prima approssimazione, è possibile concludere che fattori di shift simili sono stati osservati per ciascun polimero nei due diversi test, mentre la differenza tra i due polimeri è sempre visibile all'interno di ciascun test.

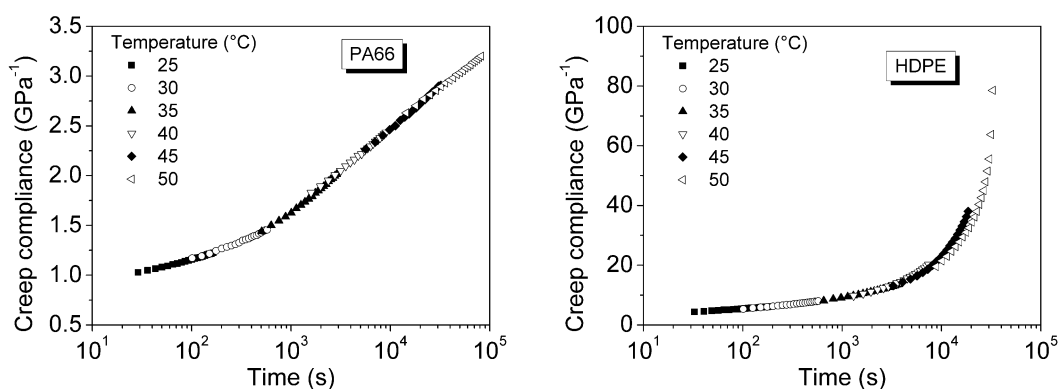


Figura 5.28: Master curve della cedevolezza a creep estratte dai test di trazione a creep.

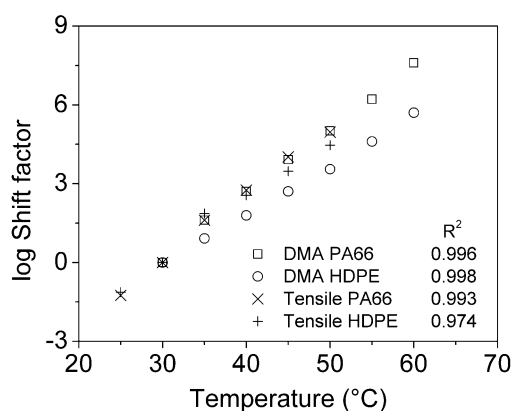


Figura 5.29: Fattori di shift impiegati per costruire le master curve relative all'analisi al DMA e al test di trazione a creep.

Le analisi al DMA e i test di trazione a creep suggeriscono di applicare il principio di sovrapposizione anche ai dati relativi al test di indentazione a creep. In Figura 5.30 sono riportate le master curve costruite con una temperatura di riferimento di 30°C, relative alla cedevolezza a creep. Per tale operazione di sovrapposizione sono stati impiegati gli stessi fattori di shift per tutti i valori di carico per ciascun polimero; anche in questo caso, come nella prova di trazione, la prima parte della curva è stata omessa (i primi 30 s). La

cedevolezza a creep è stata valutata dividendo la deformazione a creep per lo stress di creep costante (cioè la pressione applicata). Questa normalizzazione rende le curve di indentazione a creep più simili alle tipiche curve di trazione a creep (Figura 5.28). Il valore della cedevolezza a creep a indentazione è più basso rispetto a quello a trazione, e ciò dipende dal test di indentazione; infatti lo stress di indentazione non è propriamente una tensione uniforme, ma una pressione sull'indentatore e lo stato tensionale nel materiale è molto complesso: non è possibile valutare un singolo valore di stress significativo. Il test di indentazione a creep consente di identificare chiaramente le differenze di comportamento a creep dei due materiali. Infatti la poliammide presenta una cedevolezza a creep più modesta e variazioni della stessa meno pronunciate nel tempo.

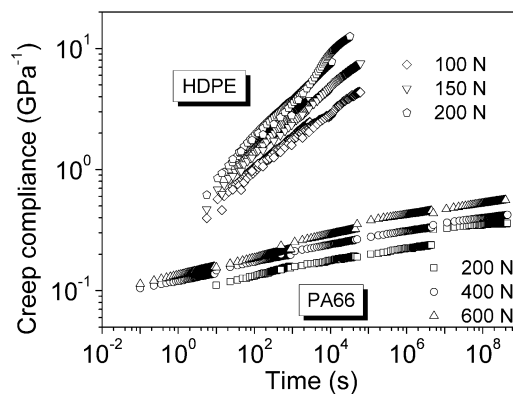


Figura 5.30: Master curve della cedevolezza a creep estratte dai test di indentazione a creep.

Anche se per ciascun valore del carico di creep si è ottenuta una buona sovrapposizione delle curve, valori più elevati del carico sono collegati a valori della cedevolezza a creep più alti. Ciò dipende dal comportamento non lineare di entrambi i polimeri. Al fine di sovrapporre ulteriormente le curve della cedevolezza a creep per ciascun materiale a diversi carichi di indentazione, sono stati impiegati dei fattori di shift incrementali. Il risultato di questa procedura è mostrato in Figura 5.31, insieme ai fattori di shift impiegati. Anche in questo caso è stato impiegato un incremento lineare dei fattori di shift in funzione del carico di indentazione. I fattori di shift temporale sono invece riportati in Figura 5.32, insieme ai valori dei fattori di shift relativi alla prova di trazione. Anche per la prova di indentazione, il logaritmo dei fattori di shift è linearmente dipendente dalla temperatura, come mostra l'elevato fattore di correlazione lineare riportato nello stesso grafico.



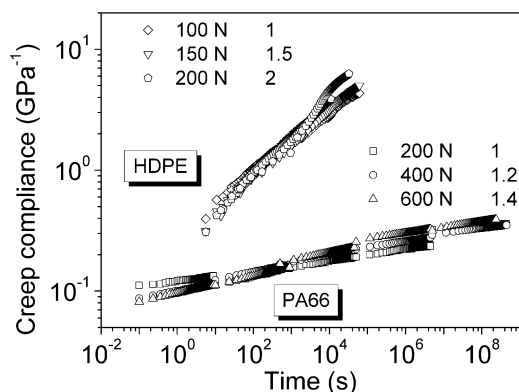


Figura 5.31: Sovrapposizione delle master curve della cedevolezza a creep di indentazione.

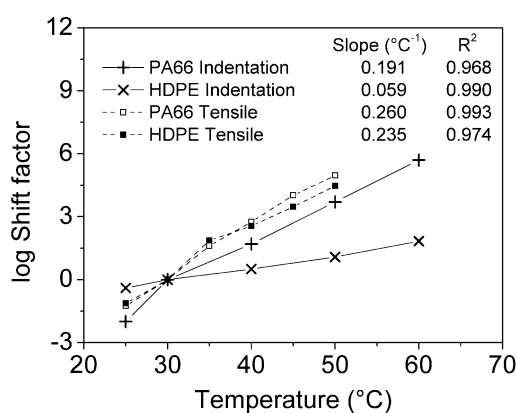


Figura 5.32: Fattori di shift impiegati per costruire le master curve dei dati di indentazione e trazione a creep.

Dalla prova di indentazione sono stati estratti dei fattori di shift inferiori rispetto a quelli relativi alla prova di trazione, a causa probabilmente delle diverse condizioni di riscaldamento del materiale. Infatti, nella prova di indentazione la temperatura del provino non è uniforme e solo la porzione di materiale vicina all'indentatore presentava una temperatura pari a quella desiderata, ovvero nello spessore del provino è sicuramente riscontrabile un importante gradiente di temperatura. Le differenze maggiori sono state osservate per il provino in HDPE, caratterizzato da uno spessore minore rispetto alla PA66. Nel primo, più sottile, malgrado la maggiore uniformità di temperatura, si risente dell'influenza del supporto inferiore. In Figura 5.32 sono anche riportati i valori delle pendenze dei fitting lineari al fine di quantificare le differenze riscontrate tra le due tipologie di test.

Considerata la similarità tra le curve di trazione e indentazione a creep (Figura 5.24 e Figura 5.25) e dei fattori di shift in funzione della temperatura (Figura 5.32), ci si aspetta

una elevata correlazione tra i dati relativi alla prova di trazione a creep e quelli relativi alla prova di indentazione a creep. Questa ipotesi è confermata dal grafico riportato in Figura 5.33, che riporta la cedevolezza a creep a indentazione in funzione della cedevolezza a creep a trazione, per ciascun materiale, al tempo di 100 s. È ancora presente una forte correlazione lineare che consente di ottenere equivalenti proprietà di creep a trazione dal test di creep a indentazione.

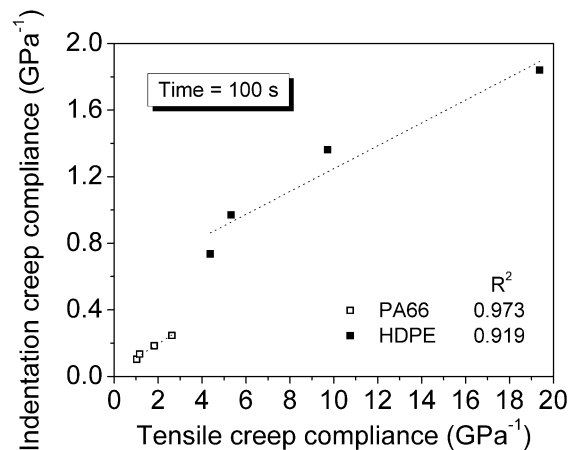


Figura 5.33: Correlazione tra cedevolezza a creep a indentazione e cedevolezza a creep a trazione.

#### 5.2.4. Conclusioni

Alla luce di quanto esposto, è possibile affermare che l'indentazione strumentata a creep consente di ottenere facilmente informazioni sul comportamento a creep del materiale di cui è costituito un semilavorato o un prodotto complesso, poiché è possibile inferire equivalenti proprietà di creep a trazione da test di creep a indentazione. Inoltre, si può misurare la distribuzione delle proprietà a creep su una superficie ampia o in diverse posizioni di un prodotto grande. La sorgente termica impiegata è una lampada IR che incrementa la temperatura localmente, e ciò consente di ridurre sensibilmente i tempi di test, nonché il riscaldamento globale del componente, che tra l'altro potrebbe condurre a distorsioni termiche e di conseguenza alla perdita di tolleranze dimensionali. Inoltre l'impronta lasciata dall'indentatore può essere di dimensioni limitate, pertanto questo test può essere impiegato per il controllo di qualità di componenti stampati a iniezione in maniera non distruttiva, sempre che sia tollerata un'impronta, seppur piccola, sul materiale. All'aumentare della temperatura il tempo di test diminuisce; in tali circostanze è pensabile l'impiego in linea di tale test.

## ***Conclusioni***

Nella lavorazione dei tecnopolimeri, la forte interdipendenza tra proprietà dei materiali, variabili di processo e soluzioni tecnologiche rende molto spesso non prevedibili le prestazioni finali dei pezzi lavorati, con il rischio che in esercizio insorgano difettosità o problematiche funzionali. Se inoltre si considera che i tecnopolimeri richiedono alti costi sia per la loro acquisizione che per l'allestimento dei sistemi di lavorazione, e che proprio alla luce di questi costi sono impiegati per applicazioni ad alto valore tecnico, il rischio di insuccesso è molto alto e di fatto ha finora molto frenato la loro diffusione. Più spesso parti in tecnopolimero sono sovradimensionate o accoppiate con altri materiali per ridurre tali rischi di insuccesso, risultando però in una scadente ottimizzazione dell'innovazione. La soluzione a questo problema, come prospettato nel lavoro di tesi, passa forzatamente per lo sviluppo di un metodo di lavoro che preveda la corretta qualificazione del materiale, in tutte le varie fasi del processo. Inoltre, non è possibile prescindere da un controllo continuo della produzione, onde evitare che oscillazioni aleatorie delle condizioni di fabbricazione possano far insorgere difettosità non riscontrate ad inizio produzione. Questa conoscenza della risposta del materiale alle varie fasi del processo può inoltre essere portata a massimo profitto integrandola nei sistemi di simulazione numerica, i quali, se da un lato forniscono un metodo rapido e poco costoso per estrarre informazioni utili alla progettazione di prodotto/processo, dall'altro non sono avulsi dai rischi di insuccesso già menzionati.

I casi industriali analizzati hanno messo bene in luce quanto variegata possa essere la risposta dei vari materiali alle diverse condizioni di stampaggio, tanto da inficiare le prestazioni di esercizio. Applicando criteri ordinari di progettazione del processo, sono stati prodotti dei componenti in tecnopolimero da cui si attendevano alte prestazioni. L'applicazione di un approccio ordinario, vale a dire trattando un tecnopolimero come una qualunque plastica, ha poi portato a problematiche che non potevano essere risolte impiegando lo stesso approccio ordinario. In alcuni casi si può arrivare a degli estremi, come nel caso della boccola in POM tribologico che generava dei residui sullo stampo. Allo stesso modo, trattando l'asportazione di truciolo in modo ordinario, non sarebbe

possibile prevedere una serie di distorsioni o di anomalie della fase di taglio, che sono state effettivamente riscontrate.

L'aver studiato a fondo sia i processi di stampaggio, fino alla definizione di una unità di stampaggio (che ora opera attivamente nella sede distaccata di Colleferro), che le problematiche di tipo industriale connesse alla fabbricazione di parti in tecnopolimero, ha permesso di avere una conoscenza profonda sulle problematiche relative alla fase di qualificazione delle stesse parti stampate. In questo modo, sono state definite tecniche e metodi di analisi che effettivamente colmano mancanze nel quadro generale dei sistemi di caratterizzazione per i tecnopolimeri. L'indentazione è stata scelta per la sua natura locale, la sua robustezza e semplicità operativa ed è stata estesa fino alla configurazione di prove a creep; i risultati sono molto soddisfacenti. Le tecniche di indentazione sono state validate con procedure sperimentali apposite e sono state poi impiegate con successo per casi industriali diversi. Ottimi risultati sono stati ottenuti sia su pezzi stampati che su semilavorati per l'asportazione di truciolo.

Come ultima conclusione si può affermare che la conoscenza sulle tecnologie dei materiali polimerici ad altissime prestazioni è obbligatoriamente trasversale e ogni singolo passo cognitivo deve essere fatto contemporaneamente su tutti i campi. Il risultato finale è una struttura di conoscenze che permette non solo di chiarire tutti gli aspetti scientifici delle sperimentazioni pregresse, ma soprattutto di suggerire soluzioni per una qualunque problematica futura.

## Appendice A. La viscoelasticità nei polimeri<sup>6</sup>

### A.1 Comportamento elastico lineare

Un materiale ideale perfettamente elastico non manifesta effetti nel tempo e non è soggetto a comportamenti inerziali. In seguito all'applicazione di un carico il materiale elastico risponde istantaneamente. Quando poi il carico viene rimosso si ha un recupero delle dimensioni iniziali completo e istantaneo. Inoltre la deformazione prodotta è sempre proporzionale al carico applicato ed indipendente dalla velocità di deformazione (comportamento secondo la legge di Hooke). La deformazione di una molla caricata è un esempio di comportamento perfettamente elastico. Ogni molla ha un modulo di proporzionalità che non dipende dalla velocità di deformazione e dalla velocità dello spostamento imposto durante un test: il carico è una funzione che dipende solo dalla deformazione. Nel caso di una molla elastica ideale non vi sono effetti inerziali. Il legame costitutivo di Hooke rappresenta il comportamento elastico lineare:

$$\sigma = E\varepsilon$$

dove  $\sigma$  è il carico applicato,  $\varepsilon$  la deformazione ed  $E$  è il modulo di Young.

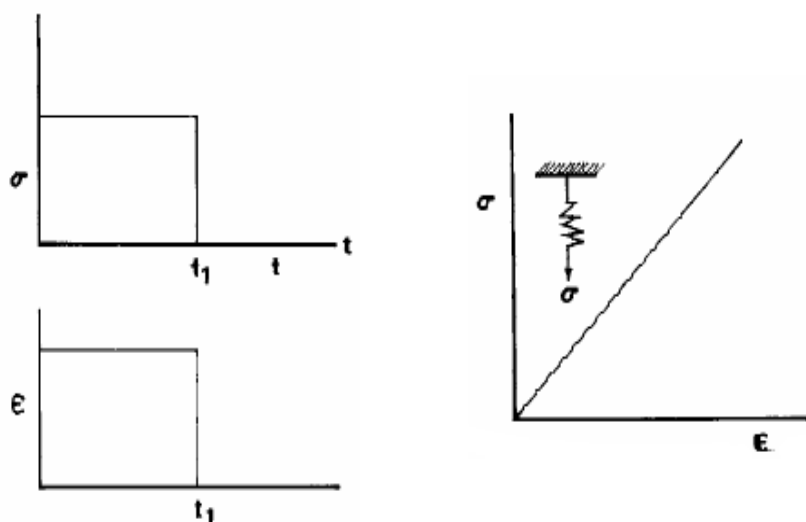


Figura A.1: Comportamento elastico lineare.

---

<sup>6</sup> Rif. [122].

## A.2 Comportamento elastico non lineare

La proporzionalità tra sforzo e deformazione in alcuni materiali elastici non è costante. Il comportamento di una gomma è di tipo elastico non lineare e presenta una curva sforzo deformazione non lineare, sebbene il suo comportamento sia completamente elastico.

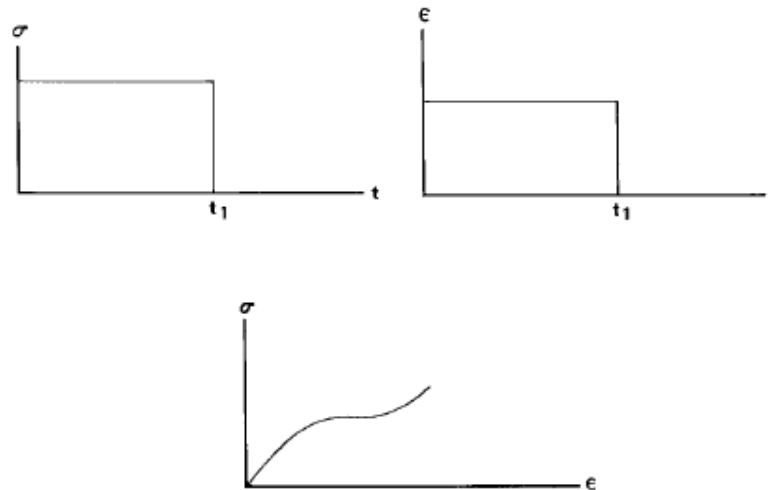


Figura A.2: Comportamento elastico non lineare.

## A.3 Comportamento viscoso

I fluidi non hanno un comportamento elastico, praticamente sono incompressibili. La caratteristica principale dei fluidi è la loro viscosità, che è il corrispettivo del modulo di Young nei corpi elastici. Secondo il modello di Newton, in risposta a un carico di taglio  $\tau$ , il fluido presenta uno scorrimento viscoso dato da:

$$\tau = \eta \frac{dy}{dt}$$

dove  $\eta$  è la viscosità e  $dy/dt$  è la velocità di deformazione. Al contrario del comportamento elastico ideale, lo scorrimento viscoso prodotto da un carico costante induce una deformazione che è funzione lineare del tempo. Come conseguenza del carico applicato, la deformazione prodotta risulta permanente. Il comportamento di uno smorzatore, costituito da un pistone che si muove in un cilindro riempito con un fluido newtoniano, è un esempio di comportamento viscoso ideale. Uno smorzatore non è caratterizzato da un modulo di rigidità bensì la resistenza è proporzionale alla velocità dello spostamento imposto (velocità di deformazione).

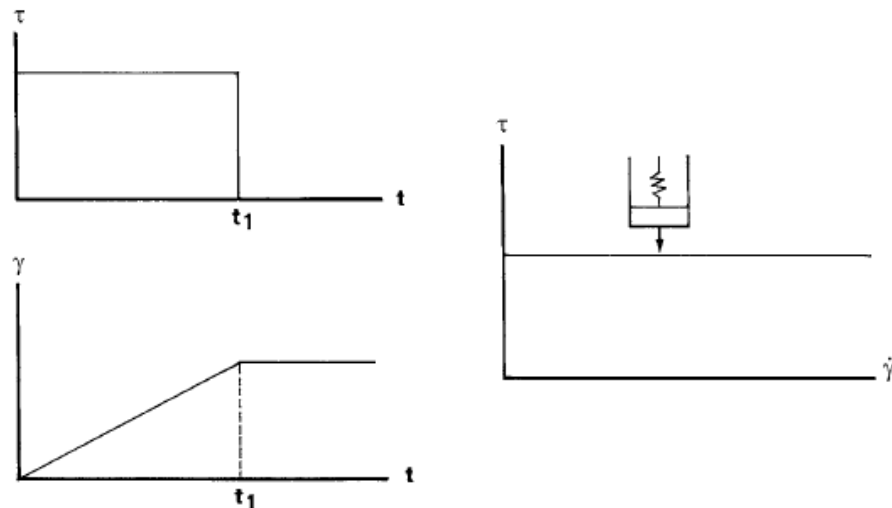


Figura A.3: Comportamento viscoso.

## A.4 Comportamento viscoelastico

Nessun materiale reale presenta un comportamento elastico ideale o viscoso ideale in qualsiasi condizione. Sebbene nessun materiale manifesti un comportamento privo di effetti inerziali, alcuni materiali, come ad esempio l'acciaio, obbediscono alla legge di Hooke in un vasto campo di sforzi e deformazioni. Analogamente vi sono fluidi che ben approssimano un comportamento perfettamente viscoso come ad esempio l'acqua.

Un materiale viscoelastico combina le caratteristiche di un solido elastico con quelle di un fluido viscoso; spesso presenta le caratteristiche di un solido elastico o quelle di un fluido viscoso a seconda della scala temporale relativa all'esperimento. L'applicazione di un carico per un tempo relativamente lungo può indurre in un solido un certo scorrimento e una deformazione permanente. Al contrario, un rapido carico trasversale può indurre una risposta di tipo elastico da parte di alcuni fluidi polimerici. Altri tipici comportamenti di tipo viscoelastico sono il fenomeno del *creep* e dello *stress relaxation*.

## A.5 Modelli meccanici per il comportamento viscoelastico lineare

Per rappresentare il comportamento di un materiale viscoelastico risulta utile introdurre alcuni modelli meccanici ottenuti utilizzando molle e smorzatori. Alcune combinazioni di questi elementi risultano più appropriate di altre e, sebbene la loro

validità sia ristretta ad una descrizione qualitativa, sono un valido ausilio visuale. I modelli meccanici costituiti da molle e smorzatori ben rappresentano il comportamento della maggior parte dei materiali polimerici per deformazioni inferiori all'1% e velocità di deformazione inferiori a  $0.1 \text{ s}^{-1}$ .

### A.5.1 Modello di Maxwell

Per riassumere il comportamento dei polimeri il modello di Maxwell presenta una semplice disposizione in serie di molla e smorzatore. Nel modello di Maxwell sia la molla che lo smorzatore equilibrano lo stesso carico.

$$\sigma = \sigma_m = \sigma_s$$

dove  $\sigma_m$  e  $\sigma_s$  sono i carichi che agiscono rispettivamente sulla molla e sullo smorzatore.

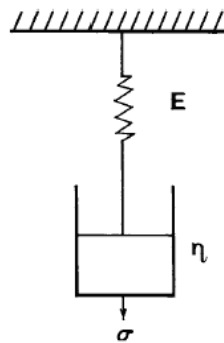


Figura A.4: Modello di Maxwell.

La deformazione e la velocità di deformazione complessiva risultano la somma delle deformazioni e delle velocità di deformazione dei singoli elementi:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_m + \varepsilon_s \quad \text{e} \quad \dot{\varepsilon}_T = \dot{\varepsilon}_m + \dot{\varepsilon}_s$$

Utilizzando le equazioni costitutive della molla e dello smorzatore:

$$\dot{\varepsilon}_m = \frac{\dot{\sigma}}{E} \quad \text{e} \quad \dot{\varepsilon}_s = \frac{\sigma}{\eta}$$

risulta

$$\dot{\varepsilon}_T = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta}$$

Il modello di Maxwell risulta dunque una combinazione lineare del comportamento di un materiale elastico lineare e un fluido viscoso ideale. Questa equazione può essere utilizzata per interpretare i due fra i più comuni e significativi esperimenti per il monitoraggio del comportamento viscoelastico dei polimeri.



### A.5.1.1 Creep Test

In una prova di creep il provino è sottoposto ad un carico istantaneo, e poi mantenuto costante, pari a  $\sigma_0$ ; la conseguente deformazione viene misurata nel tempo. Poiché il carico è costante,  $\dot{\sigma}$  è nullo e dunque la deformazione totale è :

$$\dot{\epsilon}_T = \frac{1}{\eta} \sigma_0$$

Risolvendo l'equazione e ponendo come condizione iniziale che la deformazione nell'istante  $t = 0$  sia pari alla sola componente elastica  $\sigma_0/E$ , l'equazione di Maxwell scritta per il caso del creep diventa:

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} + \frac{\sigma_0}{\eta} t = \sigma_0 \left( \frac{1}{E} + \frac{t}{\eta} \right)$$

Quando il carico viene tolto il materiale produce un ritorno elastico. Nella figura successiva sono tracciate le curve di creep e di ritorno elastico relative ad un elemento di Maxwell. Si può vedere come l'applicazione di un carico istantaneo  $\sigma_0$  produce una deformazione istantanea pari a  $\sigma_0/E$  dovuta alla reazione della molla. Sotto l'azione del carico costante applicato, lo smorzatore inizia a scorrere con velocità di deformazione costante, presentando dunque una deformazione lineare nel tempo per tutta la durata del mantenimento del carico. Quando il carico applicato viene rimosso, la molla ritorna istantaneamente nella configurazione iniziale recuperando tutta la deformazione elastica iniziale. Al contrario, la deformazione prodotta dallo scorrimento dello smorzatore risulta permanente. In un esperimento di creep il modello di Maxwell prevede il comportamento del materiale in termini di deformazione elastica e ritorno elastico, scorrimento viscoso e deformazione residua. Se da un lato tutti questi fattori sono realmente constatati in un reale esperimento di creep, dall'altro gli andamenti quantitativi predetti non possono essere presi come riferimento.

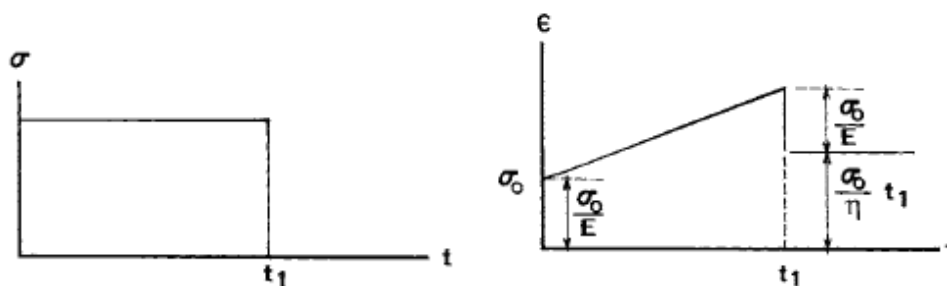


Figura A.5: Creep test.

### A.5.1.2 Stress Relaxation Test

In un esperimento di stress relaxation viene applicata al provino una deformazione istantanea. Il carico necessario al mantenimento di questa deformazione viene misurato in funzione del tempo. Quando un elemento di Maxwell è soggetto ad una deformazione istantanea solo la molla reagirà deformandosi, mentre lo smorzatore traslerà rigidamente essendo la velocità di deformazione infinita. In seguito lo smorzatore si deformerà gradualmente con velocità costante e di conseguenza il carico necessario al mantenimento della deformazione diminuirà con l'aumentare del tempo. L'equazione costitutiva dell'elemento di Maxwell, essendo nulla la velocità di deformazione  $\dot{\epsilon}_T$ , diventa:

$$\frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$$

Questa equazione differenziale di primo ordine si risolve ponendo come condizione iniziale che  $\sigma = E\varepsilon_0$  per  $t = 0$ , e quindi:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta}t\right)$$

Il rapporto  $\eta/E$  viene denominato tempo caratteristico di rilassamento  $\tau$ , per cui:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

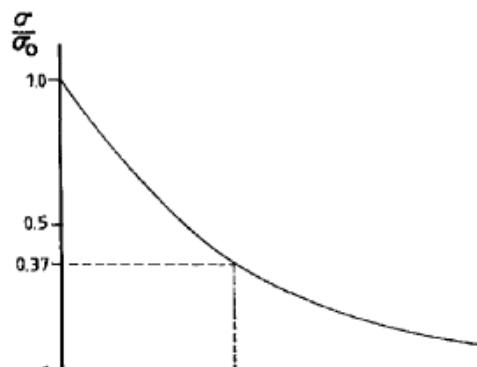


Figura A.6: Stress relaxation test.

Il tempo di rilassamento è il tempo necessario affinché il carico misurato decresca del 37% rispetto al valore iniziale. Se dividiamo il carico per il valore della deformazione imposta,  $\varepsilon_0$ , l'equazione diventa:

$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

o anche

$$E_r(t) = E_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$E_r$  è il modulo di rilassamento. Per un elemento di Maxwell in un esperimento di stress relaxation, tutta la deformazione iniziale avviene nella molla. In seguito lo smorzatore comincia a rilassarsi, permettendo alla molla di tornare verso la configurazione indeformata. Per tempi considerevolmente più brevi del tempo di rilassamento, l'elemento di Maxwell si comporta essenzialmente come una molla; per tempi molto più lunghi rispetto al tempo di rilassamento, l'elemento si comporta come uno smorzatore. Per tempi comparabili con il tempo di rilassamento il materiale reagisce combinando l'effetto della molla e dello smorzatore.

### A.5.2 Modello di Voigt

Il modello di Voigt, anche chiamato modello di Voigt-Kelvin, è costituito da una connessione in parallelo di molla e smorzatore. In questo modello sia la molla che lo smorzatore presentano sempre la stessa deformazione a causa della disposizione in parallelo che impone uguali spostamenti. Il carico totale applicato sarà equilibrato dalla somma delle reazioni dei singoli elementi:

$$\sigma_T = \sigma_m + \sigma_s$$

L'equazione costitutiva relativa al modello di Voigt, dunque, risulta essere:

$$\sigma_T = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

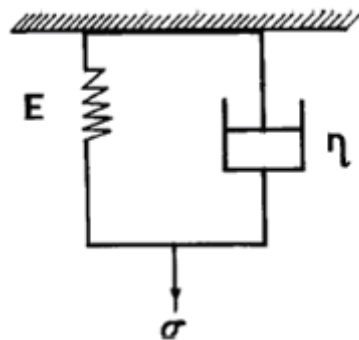


Figura A.7: Modello di Voigt.

### A.5.2.1 Creep Test

In un esperimento di creep il carico applicato è costante, quindi l'equazione costitutiva diventa:

$$\sigma_0 = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Questa equazione differenziale di primo ordine viene risolta imponendo deformazione iniziale nulla al tempo  $t = 0$ :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left( 1 - e^{-\frac{E}{\eta}t} \right)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

oppure

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = J \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

dove

$$J = \frac{1}{E}$$

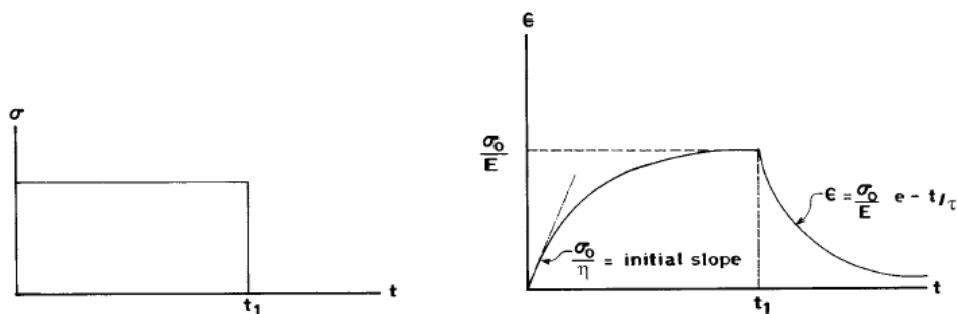


Figura A.8: Creep test.

All'applicazione del carico costante, molla e smorzatore avrebbero comportamenti individuali ben distinti. La molla reagirebbe istantaneamente deformandosi di una quantità  $\varepsilon = \sigma_0/E$ , lo smorzatore comincerebbe a scorrere con velocità costante pari a  $\dot{\varepsilon} = \sigma_0/\eta$ , causando una deformazione linearmente crescente con il tempo.

Nel modello di Voigt la connessione in parallelo dei due elementi impedisce alla molla di deformarsi istantaneamente perché la sua deformazione è limitata dalla velocità di scorrimento dello smorzatore. Per cui inizialmente il carico è sopportato interamente

dallo smorzatore. Con il procedere della deformazione la molla comincia a prendersi una parte del carico pari a  $\sigma_m = E\varepsilon_T$ , dunque il carico agente sullo smorzatore diminuisce per cui diminuisce la velocità della deformazione complessiva. Il risultato è l'andamento esponenziale che, per tempi relativamente lunghi rispetto alla costante di tempo  $\tau$ , fa sì che la deformazione totale risulti  $\varepsilon_T = \sigma_0/E$  con un completo trasferimento del carico dallo smorzatore alla molla. Se il carico in seguito viene rimosso avviene un ritorno elastico della deformazione con andamento esponenziale decrescente.

Il modello di Voigt, dunque, non presenta un legame lineare tra sforzo e deformazione e oltretutto la risposta del materiale ad un carico costante è rappresentato da una funzione discontinua (nella sua derivata prima). La deformazione di equilibrio è quella del solido elastico lineare  $\sigma_0/E$ . Questo valore non viene raggiunto istantaneamente bensì con un graduale avvicinamento. Il modello di Voigt manifesta il ritardo elastico del comportamento del materiale.

A differenza del modello in serie di Maxwell, che nel recupero elastico produce un ritorno istantaneo ma non completo, il modello in parallelo di Voigt prevede un recupero elastico ritardato privo di deformazione residua.

### **A.5.2.2 Stress Relaxation Test**

Un esperimento di stress relaxation (deformazione costante) riduce l'equazione costitutiva del modello di Voigt a quella di un materiale elastico lineare:

$$\sigma(t) = E\varepsilon$$

Questo modello risulta inappropriato a rappresentare un test di stress relaxation: l'applicazione di una deformazione istantanea indurrebbe una reazione infinita nello smorzatore. Risulterebbe necessario un carico infinito per produrre una deformazione istantanea.

### **A.5.3 Modello a quattro parametri**

Né il modello di Maxwell né quello di Voigt rappresentano il reale comportamento di un materiale polimerico. L'utilizzo di diverse combinazioni di questi modelli può risultare appropriato per ottenere risultati più fedeli alla risposta del materiale. Tra questi una semplice combinazione è data dal modello a quattro parametri: una disposizione in serie di un elemento di Maxwell con un elemento di Voigt.

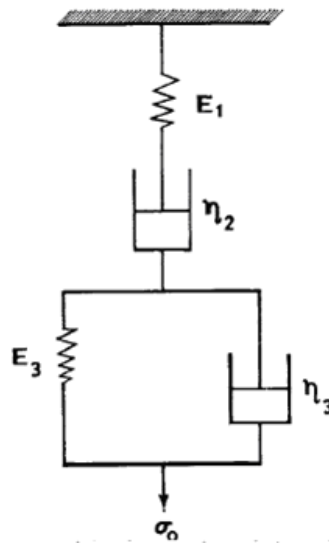


Figura A.9: Modello a quattro parametri.

### A.5.3.1 Creep Test

In questo modello, sottoposto ad un esperimento di creep, la deformazione totale sarà la somma di tre componenti: la deformazione istantanea della molla di modulo  $E_1$ , lo scorrimento viscoso irreversibile dello smorzatore di viscosità  $\eta_2$ , la deformazione elastica reversibile e ritardata dell'elemento di Voigt con modulo della molla pari a  $E_3$  e viscosità dello smorzatore pari a  $\eta_3$ . Dunque la deformazione totale si scrive:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{\eta_2} t + \frac{\sigma_0}{E_3} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_3}}\right)$$

dove  $\sigma_0$  è il carico imposto e  $\tau_3 = \eta_3/E_3$  è la costante di tempo dell'elemento di Voigt. All'applicazione del carico vi è una prima deformazione elastica istantanea  $\varepsilon_1$  seguita dallo scorrimento viscoso  $\eta_2$  e dalla risposta ritardata dell'elemento di Voigt.

Quando il carico viene rimosso avviene il recupero elastico istantaneo della deformazione  $\varepsilon_1 = \sigma_0/E_1$  e il recupero elastico ritardato della deformazione  $\varepsilon_3$  dell'elemento di Voigt. La deformazione  $\varepsilon_2 = \sigma_0 t/\eta_2$  relativa allo scorrimento dello smorzatore in serie risulta l'unica deformazione permanente. L'andamento del recupero elastico  $\varepsilon_3$  è:

$$\varepsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_3} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_3}}\right)$$

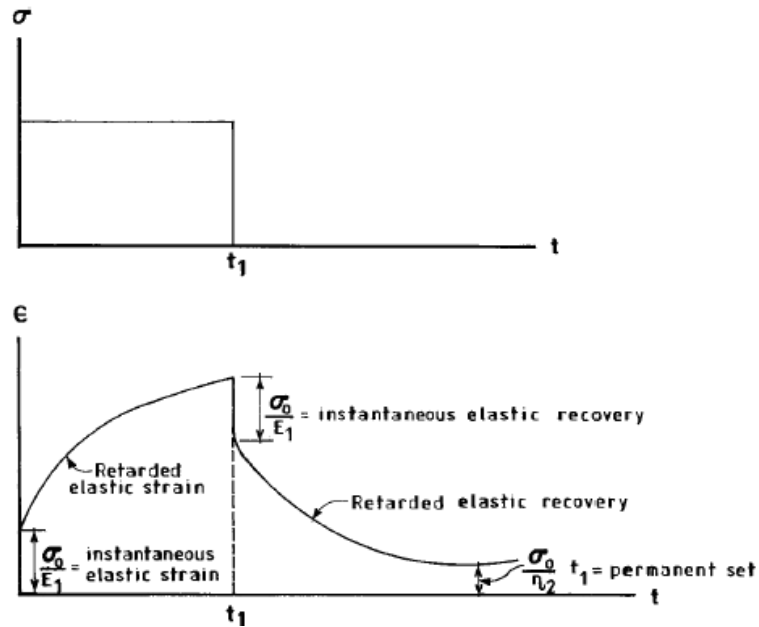


Figura A.10: Modello a quattro parametri: creep test.

Il modello a quattro parametri offre una descrizione qualitativa dei fenomeni che in generale si osservano nei materiali viscoelastici: deformazione elastica istantanea, deformazione elastica ritardata, scorrimento viscoso, recupero elastico istantaneo, recupero elastico ritardato, deformazione residua permanente.

I parametri che descrivono il modello possono essere associati ai vari meccanismi molecolari responsabili del comportamento viscoelastico di polimeri lineari amorfici sottoposti a condizioni di creep.

1. La deformazione elastica istantanea è rappresentata dalla molla dell'elemento di Maxwell,  $E_1$ . I legami principali di valenza nelle catene polimeriche sono caratterizzati da angoli e lunghezze di legame di equilibrio. Discostandosi dai valori di equilibrio, i legami oppongono una resistenza elastica istantanea alla deformazione imposta.
2. La deformazione elastica ritardata si ottiene mediante l'elemento di Voigt. Le catene polimeriche offrono una resistenza ai processi di avvolgimento e disavvolgimento dovuti al passaggio da una configurazione di equilibrio a una configurazione distorta con strutture allungate e orientate. Il processo di avvolgimento e disavvolgimento richiede l'interazione fra molti segmenti distinti della catena polimerica e dunque ne consegue che la deformazione associata si produce in ritardo rispetto al carico applicato.

3. Lo smorzatore  $\eta_3$  dell'elemento di Maxwell rappresenta lo scorrimento viscoso irreversibile associato allo scorrimento relativo delle catene polimeriche o all'unione irreversibili fra segmenti distinti della catena.

#### **A.5.3.2 Effetto della velocità di carico**

Effettuando prove a parità di carico, si constata come all'aumentare della velocità il materiale si comporta in maniera più rigida. Il modello meccanico equivalente molla smorzatore a quattro parametri ben si presta a rappresentare questo comportamento. Nel modello, infatti, una velocità di applicazione del carico crescente produce una reazione da parte degli smorzatori presenti via via maggiore. Ipotizzando una velocità di applicazione del carico infinita si ha una risposta totalmente rigida dello smorzatore, per cui la rigidità complessiva del materiale risulta essere quella della molla in serie e dunque quella massima. Nel caso riferito ad un esperimento di creep ideale risulta evidente come un'applicazione istantanea del carico produca una deformazione iniziale totalmente elastica. Se lo stesso carico fosse applicato con velocità finita il materiale mostrerebbe una rigidità inferiore e si porterebbe al valore di deformazione elastica di equilibrio della molla secondo la velocità di applicazione del carico.

### **A.6 Tempo di risposta del materiale: il numero di Deborah**

L'identificazione di un tempo caratteristico di un materiale permette di approfondire la conoscenza del comportamento viscoelastico. Ad esempio si può definire come tempo caratteristico del materiale il tempo di rilassamento relativo al modello di Maxwell: il tempo necessario al carico misurato in un test di stress relaxation per diminuire del 37% rispetto al suo valore iniziale. I materiali che hanno un basso tempo di rilassamento manifestano un facile scorrimento ed un rapido rilassamento del carico. Questo è il tipico comportamento dei liquidi. Al contrario, i materiali caratterizzati da un alto tempo di rilassamento possono mantenere carichi relativamente elevati, comportandosi in modo più simile ad un solido.

Un materiale viscoelastico si comporta come un solido elastico o come un liquido viscoso a seconda del tempo caratteristico di risposta e della scala temporale dell'esperimento o dell'osservazione. Fu Marcus Reiner il primo ad indicare questo



significativo rapporto tra il tempo caratteristico e la scala temporale di osservazione, definendo il numero di Deborah,  $D_n$ :

$$D_n = \frac{\text{tempo caratteristico}}{\text{tempo di osservazione}}$$

Un alto valore del numero di Deborah indica un comportamento tipico del solido viscoelastico mentre un valore basso caratterizza il comportamento dei fluidi viscoelastici. Il numero di Deborah esprime il tempo di osservazione necessario per constatare il manifestarsi dello scorrimento. Ad esempio il numero di Deborah relativo ad una trave di legno con un'umidità del 30% è molto più piccolo di quello relativo ad un'umidità del 10%. Per questo materiale il manifestarsi del creep avviene in un arco di tempo ragionevole. Al contrario, il numero di Deborah relativo al comportamento di una montagna è elevatissimo: sono necessari milioni di anni per poter constatare le prove dello scorrimento. Il numero di Deborah è un indicatore qualitativo della relazione tra comportamento del materiale e tempo di osservazione. Nella realtà, una descrizione più significativa del comportamento del materiale non può avvalersi di un'unica costante di tempo bensì di una distribuzione o di uno spettro continuo di tempi caratteristici.

## ***A.7 Spettri di rilassamento***

I polimeri in realtà non possono essere caratterizzati da un unico tempo caratteristico. Per una descrizione più accurata sono necessarie distribuzioni o spettri continui di rilassamento. Per simulare il comportamento viscoelastico dei materiali polimerici sono stati proposti molti e complessi modelli.

### ***A.7.1 Modello di Maxwell-Weichert (test di stress relaxation)***

Il modello consiste in un numero arbitrario di elementi di Maxwell connessi in parallelo. Questo modello ben si presta a rappresentare un esperimento di stress relaxation. La deformazione relativa ai singoli elementi è la stessa e il carico totale è ripartito tra tutti gli elementi:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \dots + \sigma_{n-1} + \sigma_n$$

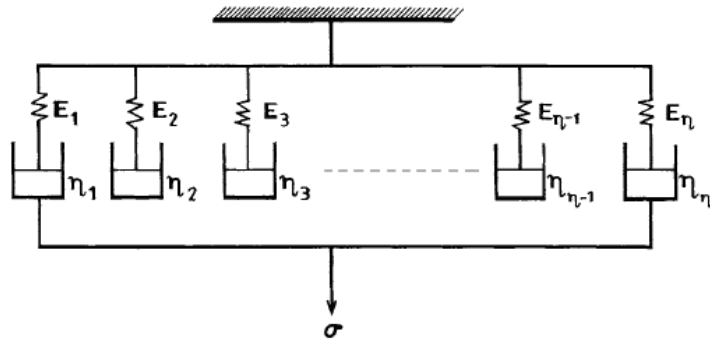


Figura A.11: Modello di Maxwell-Weichert.

Il carico che agisce sul singolo elemento è:

$$\sigma_i = \sigma_{0i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

da cui si ricava la relazione di stress relaxation per ogni singolo elemento su cui agisce la deformazione imposta  $\varepsilon_0$

$$\sigma_i(t) = \varepsilon_0 E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

dove  $\tau_i = \eta_i/E_i$ . Dunque l'equazione riferita al modello di Maxwell-Weichert si scrive:

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \sum_{i=1}^n E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

o anche

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = \sum_{i=1}^n E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

Se il numero  $n$  di elementi è elevato, la sommatoria riferita alla distribuzione discreta può essere sostituita dalla forma integrale:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = \int_0^{\infty} E(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau$$

Se uno degli elementi di Maxwell fosse privo di smorzatore, ossia avesse uno smorzatore di viscosità infinita, nel modello di Maxwell-Weichert il rilassamento di carico previsto non tenderebbe a zero bensì ad una quantità finita pari a  $\sigma_k = E_k \varepsilon_0$ , indicando con  $k$  l'indice riferito all'elemento con la sola molla. Questa configurazione del modello può approssimare il comportamento di un polimero a catena interconnessa.

### A.7.2 Modello di Voigt-Kelvin (test di creep)

Il modello è composto da un numero di elementi di Voigt connessi in serie. Se il modello è sottoposto ad un esperimento di creep, la deformazione in ogni singolo elemento sarà:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{0i} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) \quad \text{oppure} \quad J_i(t) = \frac{\varepsilon_i(t)}{\sigma_0} = J_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right)$$

essendo  $\sigma_0$  il carico di mantenimento e  $J_i = 1/E_i$  è la cedevolezza della molla dell'i-esimo elemento. Nel modello in serie di Voigt-Kelvin la deformazione totale sarà pari alla somma delle deformazioni nei singoli elementi:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_{n-1} + \varepsilon_n$$

e quindi:

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{0i} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right)$$

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \sum_{i=1}^n J_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right)$$

per cui la cedevolezza  $J(t)$  si scrive:

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = \sum_{i=1}^n J_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right)$$

e per uno spettro continuo:

$$J(t) = \int_0^{\infty} J(\tau) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) d\tau$$

Mediante il modello di Voigt-Kelvin si può rappresentare un polimero lineare ponendo nella connessione in serie un elemento privo di molla, ossia con cedevolezza infinita.

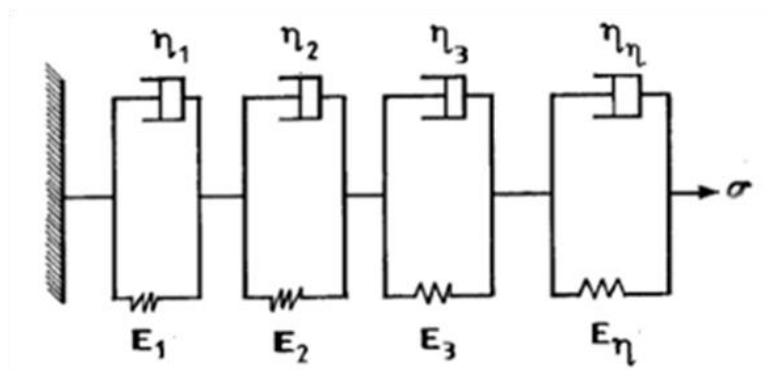


Figura A.12: Modello di Voigt-Kelvin.

## **A.8 Principi di sovrapposizione**

Due sono i principi di sovrapposizione che caratterizzano il comportamento viscoelastico di un materiale: il principio di sovrapposizione di Boltzmann, inerente al comportamento viscoelastico lineare, e il principio di sovrapposizione che esprime l'equivalenza tra tempo e temperatura.

### **A.8.1 Principio di sovrapposizione di Boltzmann**

Per un materiale viscoelastico i moduli di rigidità e cedevolezza non sono costanti: variano con il tempo e con la deformazione pregressa per ogni temperatura. Ipotizzando un comportamento viscoelastico lineare, i moduli caratteristici divengono funzione solo del tempo. Questa ipotesi è espressa dal principio di Boltzmann che enuncia l'additività tra gli effetti di sollecitazioni meccaniche che il materiale ha sopportato in momenti distinti: gli effetti delle sollecitazioni risultano tra loro indipendenti e quindi l'effetto complessivo risulta essere la somma delle singole sollecitazioni. Il comportamento di un materiale viscoelastico relativo a un certo carico applicato è indipendente dagli effetti che altri carichi, precedentemente applicati, hanno prodotto, o stanno producendo, sul materiale stesso. Le dirette conseguenze del principio di sovrapposizione di Boltzmann sono la proporzionalità lineare, mediante la cedevolezza  $J(t)$ , tra tensione e deformazione e l'additività degli effetti dovuti a differenti carichi.

#### **A.8.1.1 Creep**

Nel caso del creep, il principio di sovrapposizione di Boltzmann permette di considerare il variare nel tempo del carico applicato. Supponendo di incrementare sequenzialmente il carico di creep  $\sigma_0$  ai valori  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$  rispettivamente negli istanti  $t_1, t_2, \dots, t_n$ , la deformazione al tempo  $t$  prodotta dalla storia dei carichi sarà:

$$\varepsilon(t) = J(t)\sigma_0 + J(t - t_1)[\sigma_1 - \sigma_0] + \dots + J(t - t_n)[\sigma_n - \sigma_{n-1}]$$

dove la cedevolezza  $J(t - t_1)$  è espressa in funzione della durata di applicazione del carico e moltiplicata ogni volta per il corrispettivo incremento di carico. Nel passare da una distribuzione di carico discreta ad una continua, lo scorrimento  $\varepsilon(t)$  assume la forma integrale:

$$\varepsilon(t) = \int_0^t J(t - \theta)[\dot{\sigma}(\theta)]d\theta$$

dove  $\dot{\sigma}(\theta)$  indica la velocità di variazione di carico.

### **A.8.1.2 Stress Relaxation**

In condizione di stress relaxation è possibile ricavare una formulazione simile a quella ricavata per il creep. La deformazione iniziale imposta,  $\varepsilon_0$ , viene sequenzialmente modificata ai valori  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$  negli istanti  $t_1, t_2, \dots, t_n$ . La tensione si esprime come:

$$\sigma(t) = E_r(t)\varepsilon_0 + E_r(t - t_1)[\varepsilon_1 - \varepsilon_0] + \dots + E_r(t - t_n)[\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}]$$

Analogamente al caso di creep, per una distribuzione continua di deformazioni imposte, il principio di sovrapposizione di Boltzmann si scrive:

$$\sigma(t) = \int_0^t E_r(t - \theta)[\dot{\varepsilon}(\theta)]d\theta$$

L'ipotesi di viscoelasticità lineare è valida quando i cambiamenti strutturali del materiale non inducono una dipendenza del modulo dalla deformazione. I polimeri amorfi soddisfano questa condizione. Nei polimeri cristallini e negli elastomeri, invece, le modifiche strutturali indotte producono un'anisotropia delle proprietà meccaniche e, dunque, sono caratterizzati da un comportamento viscoelastico non lineare.

### **A.8.2 Principio di sovrapposizione tempo-temperatura**

Nella progettazione ingegneristica è normalmente richiesto il mantenimento dell'integrità strutturale per un lungo periodo di tempo. La conoscenza del modulo elastico di un materiale permette il dimensionamento della struttura in fase di progettazione. I materiali polimerici non hanno una rigidità costante, bensì nel tempo si ha un decadimento del valore della rigidità rispetto a quello iniziale. Per il progetto diviene di grande importanza conoscere il valore limite inferiore che può raggiungere la rigidità di un polimero durante la vita di un componente. La misura più significativa sarebbe dunque quella relativa ad un test nelle condizioni di funzionamento, di durata pari a quella di funzionamento. Ovviamente un test in simili condizioni risulta impraticabile per inconvenienti economici e pratici. Risulta necessario poter ricavare, da test sperimentali di breve durata, dati significativi per la progettazione a lungo termine.

Per un polimero lineare amorfo, i moduli caratteristici sono funzione solo del tempo e della temperatura. Le curve modulo-tempo e modulo-temperatura di questi polimeri hanno la stessa forma, presentano le stesse zone di comportamento viscoelastico ed in

ogni zona il modulo varia con proporzionalità costante. Assunto questo tipo di comportamento si può dedurre che il tempo e la temperatura producono lo stesso effetto sul materiale. È constatato che le proprietà viscoelastiche dei polimeri lineari amorfi presentano un'equivalenza sugli effetti del tempo e della temperatura. Su queste argomentazioni si basa il principio di sovrapposizione tra tempo e temperatura. Avvalendosi di questo principio è possibile estrapolare da brevi prove in temperatura i dati relativi alle caratteristiche del materiale su larga scala temporale.

Il principio di sovrapposizione tempo-temperatura si può applicare a diverse tipologie di esperimento tra cui quella del creep e dello stress relaxation. Ad esempio, le curve relative a esperimenti di stress relaxation, effettuate a varie temperature per una stessa breve durata, possono essere sovrapposte semplicemente attraverso un fattore di scala dell'asse temporale. Si può dunque utilizzare una curva di stress relaxation, relativa ad una temperatura di riferimento e costruita mediante la sovrapposizione di curve riferite a temperature diverse, che copre un vastissimo arco temporale. Il principio di sovrapposizione tempo temperatura viene espresso in forma matematica dalla seguente espressione:

$$E_r(T_1, t) = E_r(T_2, t/a_T)$$

che denota come la curva di rilassamento alla temperatura  $T_1$  sia equivalente alla curva a temperatura  $T_2$  moltiplicando l'asse temporale per il fattore di scala  $a_T$ :

$$a_T = \frac{t_T}{t_{T_0}} = \frac{\tau_T}{\tau_{T_0}} = \frac{\eta_T}{\eta_{T_0}}$$

Un'importante correlazione empirica che lega il fattore di scala al valore della temperatura è stata sviluppata da Williams, Landel e Ferry. L'equazione WLF, valida per temperature comprese tra  $T_g$  e  $T_g + 100^\circ\text{C}$ , si scrive per un generico materiale:

$$\log_{10} a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0}$$

dove  $T_0$  è la temperatura di riferimento e  $C_1$  e  $C_2$  sono costanti da determinare sperimentalmente.

Scegliendo come temperatura di riferimento la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , la WLF si particolarizza:

$$\log_{10} a_T = \frac{-17.44 (T - T_0)}{51.6 + T - T_0}$$

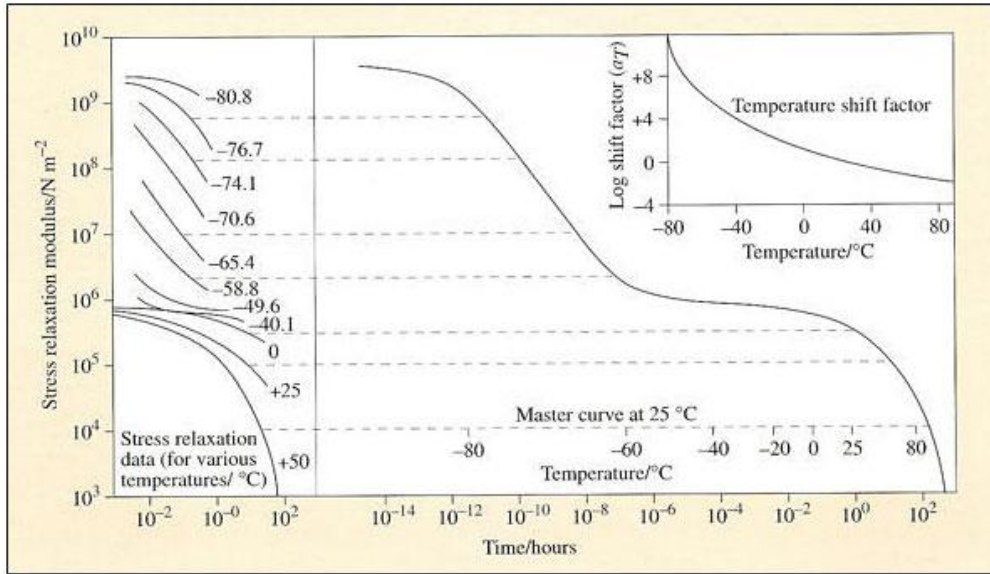


Figura A.13: Sovrapposizione tempo temperatura del poliisobutilene.

## **Appendice B. La termografia**

Con il termine *termografia* si indica quell'insieme di tecniche in grado di ricavare la distribuzione di temperatura presente sulla superficie di un campione in esame. Come sarà illustrato di seguito, tale informazione, oltre a permettere la caratterizzazione delle proprietà termofisiche del materiale ed in particolare la misura della diffusività termica, consente di individuare la presenza di eventuali disomogeneità o anomalie all'interno del campione in esame.

Tra i vari approcci sperimentali della termografia, la termografia infrarossa (IR) è senza dubbio la tecnica più diffusa. Questa tecnica ha infatti il pregio di essere remota, cioè non necessita di un contatto tra sensore e campione, ed inoltre è non distruttiva. Quest'ultima caratteristica implica che non richiede alcuna preparazione specifica dei campioni e può quindi essere applicata praticamente in tutti gli ambiti di interesse industriale.

La termografia IR permette di risalire alla distribuzione di temperatura superficiale attraverso la misura dell'energia radiante emessa dal campione. Ciò risulta possibile in quanto tutti i corpi a temperatura diversa dallo zero assoluto emettono ed assorbono radiazioni fino a raggiungere un proprio equilibrio termico. In particolare, per corpi aventi una temperatura prossima a quella ambiente ( $T \approx 300\text{ K}$ ), l'emissione avviene principalmente nella regione dell'infrarosso ( $\lambda \approx 10\ \mu\text{m}$ ) in accordo con la legge di Planck. Per caratterizzare il comportamento di una sorgente radiante, viene introdotto il potere emissivo  $J$ , definito come la quantità di energia che viene emessa per unità di tempo e di superficie, che in accordo con la legge di Stefan Boltzmann è proporzionale alla quarta potenza della temperatura assoluta secondo la relazione  $J = \varepsilon\sigma T^4$  dove  $\sigma$  è la costante di Stefan-Boltzmann ( $\sigma = 5.6 \cdot 10^{-8}\text{ W/m}^2\text{K}^4$ ) mentre  $\varepsilon$  è l'emissività spettrale che, per semplicità viene assunta costante (corpo grigio).

Il comportamento dei corpi nei confronti delle radiazioni non è univoco: in particolare si passa da corpi con elevato potere assorbente a corpi che riflettono l'energia radiante nella quasi totalità. Quest'ultima condizione si riscontra nello "specchio all'infrarosso" ( $\varepsilon = 0$ ), contro la cui superficie le radiazioni infrarosse incidenti si riflettono mutando direzione; la condizione opposta è invece concretizzata, con la massima evidenza, dal cosiddetto "corpo nero" ( $\varepsilon = 1$ ) il quale, una volta in equilibrio termico, irradia energia radiante in quantità corrispondente a quella assorbita.



Dalla relazione che esprime  $J$  è quindi evidente come a partire dalla misura della radiazione emessa dalla superficie sia possibile risalire alla temperatura e alla sue eventuali variazioni. Per rilevare la temperatura superficiale vengono solitamente impiegate delle telecamere IR che sono fondamentalmente costituite da un sistema ottico di imaging e da una schiera bidimensionale di rivelatori di radiazioni IR posta nel piano focale del sistema ottico (*Focal Plane Array*). Questi rivelatori sono sensibili alla radiazione emessa all'interno di un intervallo limitato di lunghezze d'onda. Ciò fa sì che la dipendenza tra l'intensità della radiazione emessa e la temperatura non è direttamente riconducibile alla legge vista precedentemente. Tuttavia, questo problema viene risolto attraverso una calibrazione di rivelatori che viene preventivamente effettuata direttamente dalle case che costruiscono le telecamere IR.

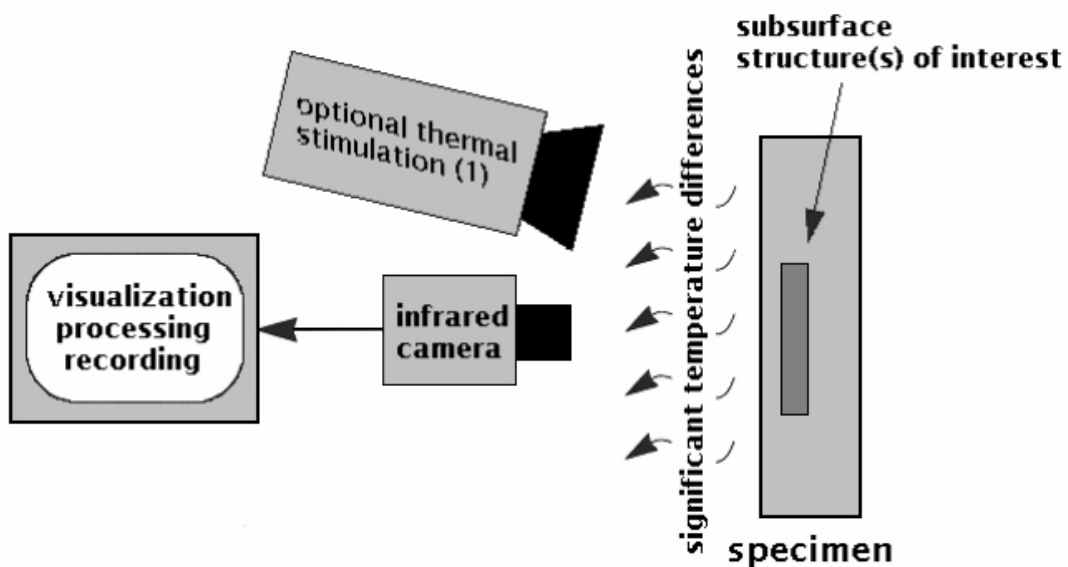


Figura B.1: Rappresentazione schematica di un sistema di termografia per la valutazione non distruttiva dei materiali.

La termografia può avere due tipi di approccio: uno *passivo* ed uno *attivo*. La termografia IR passiva consiste semplicemente nel monitorare la temperatura superficiale del campione. L'obiettivo di questa indagine è quello di controllare l'eventuale presenza di anomale sorgenti di calore (ad esempio il riscaldamento eccessivo di un conduttore percorso da corrente elettrica) riconducibili a malfunzionamenti o danneggiamenti di componenti. La termografia attiva sfrutta, in tempo reale, la variazione di temperatura presente in un oggetto quando quest'ultimo è investito da un'onda termica variabile nel tempo. Nella termografia attiva, a differenza di quella passiva, è necessario fornire

energia alla superficie del campione da ispezionare e subito dopo registrare, tramite una telecamera ad infrarossi, le immagini termiche della superficie. Attraverso queste ultime è quindi possibile, come si chiarirà in seguito, “ispezionare” il pezzo, ovvero rilevare l’eventuale presenza di anomalie al suo interno. La sorgente termica può essere impulsiva o periodica. Come sorgenti termiche impulsive vengono utilizzate delle lampade flash o dei laser impulsivi mentre, come sorgenti periodiche, si utilizzano generalmente lampade o laser modulati periodicamente.

L’utilizzo di sorgenti termiche impulsive comporta il rapido aumento della temperatura della superficie del campione e la successiva diminuzione verso le condizioni di equilibrio: le immagini termiche dell’oggetto verranno registrate durante la fase transitoria del raffreddamento.

Per uniformare il valore del coefficiente di assorbimento e di emissione presente sulla superficie del campione viene depositato, laddove necessario, un coating nero facilmente asportabile. In questo caso, oltre ad un innalzamento del segnale, si ha anche il vantaggio di ottenere delle immagini esenti da artefatti che consentono una migliore identificazione dei difetti.

Una volta depositato il calore sulla superficie del campione esso diffonderà al suo interno per conduzione termica. La temperatura della superficie dipenderà dalla capacità termica del materiale, dalla sua densità e dalla sua conducibilità termica, ovvero dalla velocità con cui il calore è trasferito all’interno del campione.

Queste tre costanti vengono spesso combinate in un unico parametro detto diffusività termica del materiale  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{k}{\rho c}$$

dove:

- $k$ : conducibilità termica [W/mK];
- $\rho$ : densità [kg/m<sup>3</sup>];
- $c$ : calore specifico [ J/kg K].

Variazioni locali della diffusività termica hanno un effetto diretto sulla temperatura della superficie. Sulla base di tale relazione sono stati eseguiti molti studi dove le immagini termiche venivano impiegate per determinare la variazione spaziale della diffusività termica. Ogni anomalia superficiale o sottosuperficiale, che impedisce o

influenza il flusso di calore diretto dalla superficie verso l'interno del campione, influenzerà la temperatura della superficie e quindi l'immagine termica della stessa.

Le tecniche termografiche attive possono essere classificate in quattro categorie a seconda del tipo di sorgente termica usata:

- Pulsed Thermography;
- Step Heating (Long Pulse);
- Lock-in Thermography;
- Vibrothermography.

Di seguito si tratterà solo della Lock-in Thermography in quanto è stata quella utilizzata nella fase sperimentale.

Per introdurre il concetto di Lock-in Thermography (LT) si effettua un'analogia con un circuito elettrico lineare per il quale, in regime stazionario, dato un segnale in ingresso sinusoidale di pulsazione  $\omega$  ed ampiezza  $E_i$ , il segnale in uscita  $E_o$  sia ancora sinusoidale, con la stessa pulsazione  $\omega$  ma con un'ampiezza  $A$  e fase  $\phi$ . La fase corrisponde ad uno spostamento nel segnale di uscita rispetto al segnale di ingresso. I parametri di ingresso sono  $I, \omega$  e i parametri di uscita sono  $A, \phi, \omega$  (stessa frequenza ma differente ampiezza e fase).

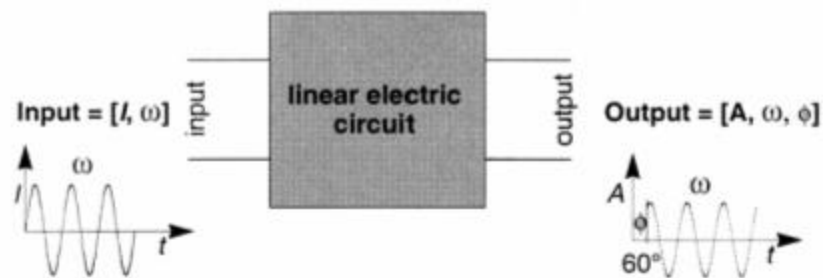


Figura B.2: Analogia circuito elettrico lineare/lock-in thermography.

La misura dei parametri  $A$  e  $\phi$  fornisce diverse informazioni riguardo il circuito lineare utilizzato.

Nel caso della valutazione non distruttiva, questo concetto è applicato in modo che il campione svolga la funzione del circuito lineare. Sulla superficie del campione è depositato del calore di intensità  $Q$  con andamento periodico di pulsazione  $\omega$ . Tale calore genera un'onda termica che si propaga nel campione e viene eventualmente riflessa

parzialmente dai difetti presenti nel materiale. In questo caso i segnali di ingresso e di uscita sono:

$$\text{input} = [Q, \omega]$$

$$\text{output} = [A, \omega, \phi]$$

Poiché il parametro  $\omega$  è lasciato immutato viene, per ora, messo da parte.

La Lock-in Thermography, qualche volta chiamata anche photothermal radiometry, si basa sulla generazione all'interno del campione da ispezionare di queste onde termiche, ad esempio attraverso la deposizione di calore periodico sulla superficie del campione. La risultante modulazione della temperatura sulla superficie può essere registrata a distanza attraverso una telecamera a infrarossi.

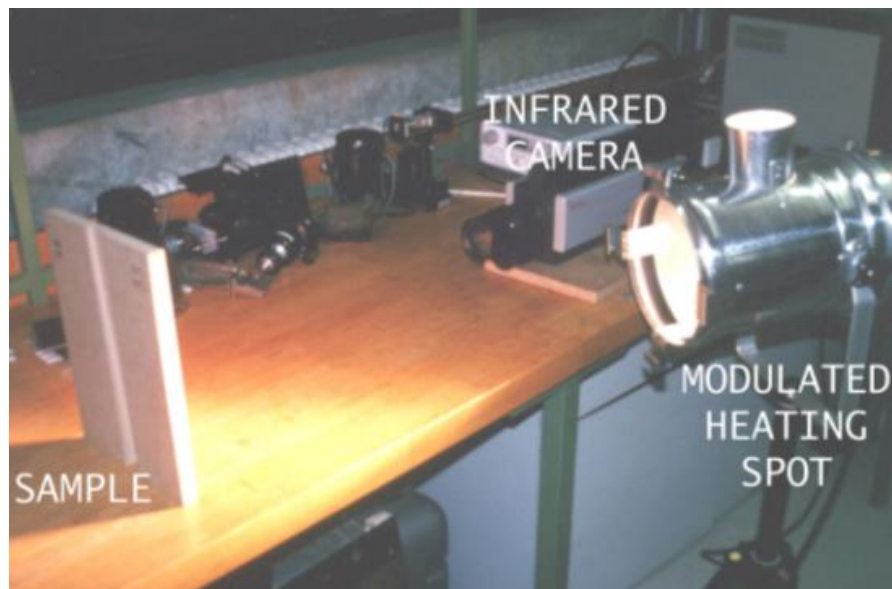


Figura B.3: Configurazione di un sistema per la lock-in thermography.

Più specificatamente, la misura dell'evoluzione della temperatura sulla superficie del campione permette di ricostruire l'onda termica e il valore di  $A$  e di  $\phi$ . Infatti, durante ogni ciclo di riscaldamento la telecamera a infrarossi registra quattro immagini (a intervalli di tempo costanti all'interno di un periodo) dalle quali si ricavano quattro valori della temperatura ( $S_1, S_2, S_3, S_4$ ) per ogni pixel. Con questi valori è possibile determinare, per ogni singolo pixel, il valore di  $A$  e di  $\phi$  tramite le seguenti formule:

$$\phi = \alpha \tan \frac{S_1 - S_3}{S_2 - S_4}$$

$$A = \sqrt{(S_1 - S_3)^2 + (S_2 - S_4)^2}$$

L'immagine termografica relativa alla temperatura media è invece ottenuta tramite la media dei quattro punti:

$$T = \frac{S_1 + S_2 + S_3 + S_4}{4}$$

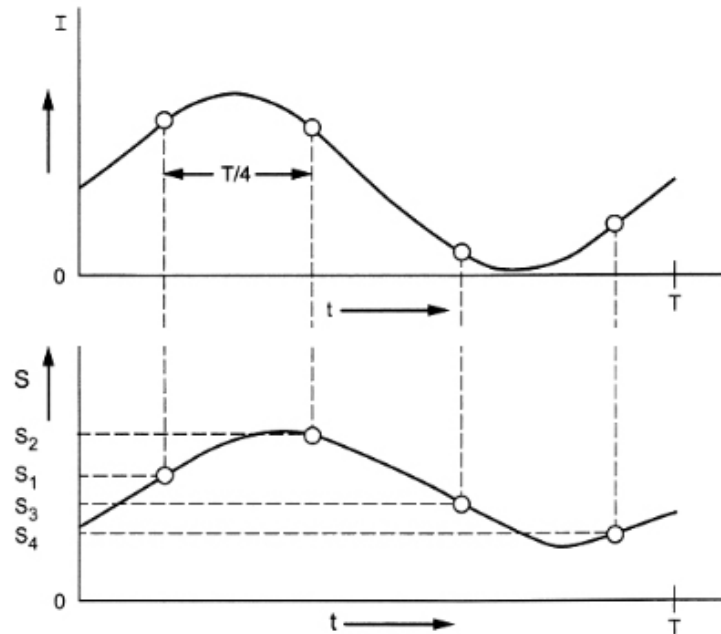


Figura B.4: Andamento dell'intensità della sorgente termica ( $I$ ) e di quello registrato da una termocamera sulla superficie del pezzo, in corrispondenza di uno stesso pixel dell'immagine.

Sebbene quattro punti siano sufficienti per il calcolo di  $A$  e di  $\phi$ , un loro maggior numero permette di ridurre il rumore associato al processo; nel caso in esame la telecamera acquisisce 50 immagini al secondo. Con la Lock-in Thermography si ottengono in questo modo tre immagini: la fase  $\phi$ , l'ampiezza  $A$  e una immagine termica convenzionale. Ovviamente uno dei punti forti della LT è l'immagine della fase, che è indipendente dalle caratteristiche ottiche e infrarosse della superficie, cioè, ad esempio, dal riscaldamento non uniforme o dalla variabilità dell'emittenza della superficie. Il raggio di azione in profondità, per l'immagine dell'ampiezza, è dato approssimativamente dalla distanza di diffusione termica  $\mu$  (dove  $\mu = \sqrt{\alpha/\mu f}$ ), mentre per le immagini della fase è circa il doppio più grande. Il range di profondità delle immagini è, quindi, inversamente proporzionale alla pulsazione, così che alte frequenze restringono l'analisi alle regioni più vicine alla superficie. È bene ricordare che la portata in profondità dipende anche dal materiale considerato.

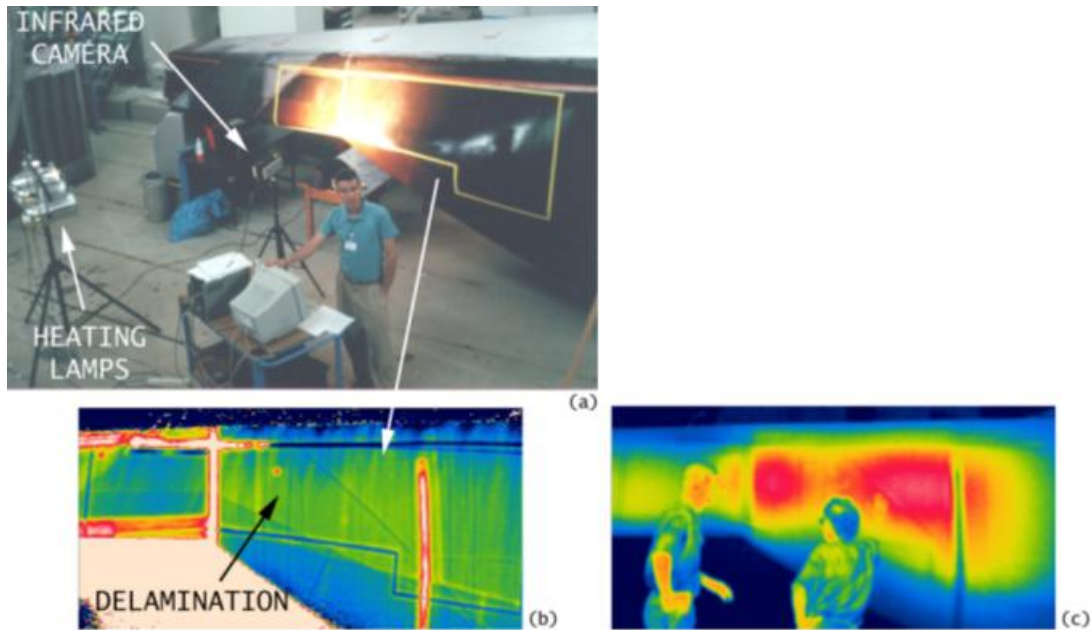


Figura B.5: Sistema per Lock-in Thermography relativo all'ispezione di ampie superfici. Caso di un telaio di elicottero in composito: (a) immagine del sistema; (b-c) l'immagine della fase mostra un'area delaminata.

Di seguito viene descritta la strumentazione con la quale è stata effettuata la sperimentazione. Tale strumentazione, che si basa sulla tecnica della Lock-in Thermography, consiste in:

- un laser ad argon;
- una telecamera ad infrarossi CEDIP JADE;
- un generatore di segnale;
- un lockin box;
- un modulatore acusto-ottico;
- una lente di focalizzazione;
- un computer.

Il laser ad argon emette, in continuo, radiazione verde che corrisponde a 532 nm. Per modulare la frequenza viene usato un modulatore acusto-ottico che deflette il fascio alla frequenza utile (nel caso in esame 0.04 Hz) e mediante un'iride seleziona il fascio. Così facendo si invia sul provino un fascio laser modulato con un andamento temporale assimilabile ad un'onda quadra e, di conseguenza, anche la temperatura varia periodicamente sul campione. Alla telecamera arriva un segnale di sincronismo dal driver dell'acusto-ottico che le permette di vedere la frequenza di modulazione del fascio laser e di estrarre solo la componente della temperatura che oscilla alla stessa frequenza. Il

segnale di sincronismo permette alla telecamera di ricostruire con quale ritardo la temperatura di un punto del campione oscilla rispetto alla radiazione incidente. La lockin estrae la prima armonica dall'onda quadra emessa dal generatore di segnale e la confronta con il corrispondente andamento per ogni punto dell'immagine.

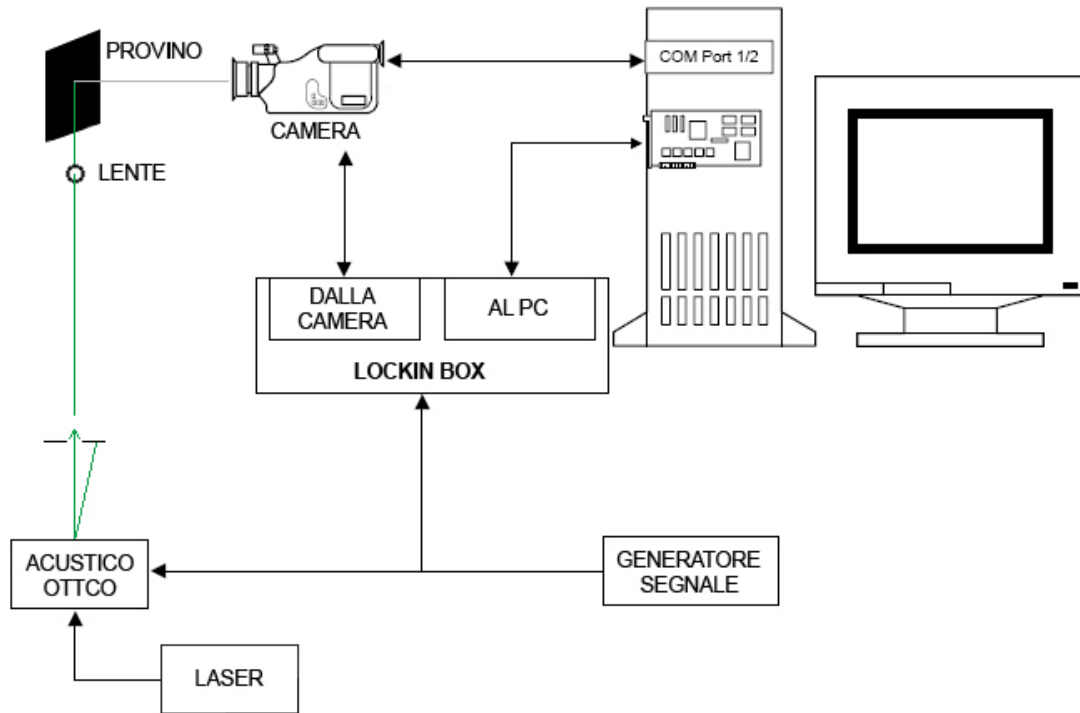


Figura B.6: Schema della strumentazione per la termografia.

Per dedurre la presenza di anomalie nella propagazione dell'onda termica è necessario avere un sistema in grado di rilevare, a intervalli di tempo costanti e sufficientemente ravvicinati, la mappa termica della superficie. Quanto più piccole saranno le dimensioni dell'anomalia interna al materiale tanto più breve sarà la durata della variazione di temperatura sulla faccia superficiale. Il sistema è costituito da una termocamera i cui dati vengono scaricati su un "analizzatore grafico", ovvero un sistema in grado di interrogare la matrice dei sensori della termocamera e di eseguire sia un'integrazione temporale del segnale sia un primo filtraggio. I dati in uscita da questo componente vengono trasferiti a un calcolatore.

Il sensore della termocamera usata è un "focal plane array", costituito da una matrice di 320x240 pixel di Sb sensibili alla banda di 3.5  $\mu\text{m}$ . Quando un fotone colpisce uno di questi pixel, questo, per effetto fotoelettrico, si carica, essendo così in grado di fornire un

segnale se interrogato. Per evitare il rumore, il sensore è schermato e raffreddato fino a una temperatura di 77 K tramite un ciclo Stirling.

L'immagine è focalizzata sulla matrice da un ottica analoga a quella usata nel visibile ma costituita non da un comune vetro, che risulterebbe opaco alla radiazione infrarossa, bensì da silicio, che presenta una finestra di trasparenza proprio nella banda richiesta (da 3 a 5  $\mu\text{m}$ ). Il silicio possiede anche l'importante caratteristica di essere totalmente opaco alle altre frequenze, comprese quelle del visibile, riuscendo a filtrare la radiazione incidente e a far passare solo quella infrarossa ottenendo, in tal modo, una drastica diminuzione del rumore. Lo svantaggio di questo tipo di ottiche, oltre all'elevato costo, consiste in un alto coefficiente di riflessione, che comporta la perdita del 30-40 % della radiazione IR incidente. Questo inconveniente è in parte risolto dalla deposizione sulla lente di un "anti reflection coating" che, riducendo la discontinuità dell'accoppiamento ottico dei due mezzi, diminuisce la quantità di radiazione riflessa.



Figura B.7: Trattamento antiriflesso su un ottica all'infrarosso.

Il focal plain array viene interrogato, a intervalli di tempo fissati, da un analizzatore grafico che, dopo un primo filtraggio dei dati, li trasferisce a un calcolatore. Questo sistema di acquisizione può campionare un'immagine ogni 20 ms. È possibile, però, lavorare a frequenze più basse semplicemente omettendo di memorizzare alcuni frame (skip in). Tale apparato è in grado di rilevare variazioni della temperatura di 20 mK sulla temperatura di 25°C se lavora in continuo e se lavora in lockin ha una sensibilità dell'ordine di 1 mK.



## Appendice C. File batch del modello di deformazione

```

FINISH
/CLEAR,START
/FILNAM,
! Parameters
! Model dimensions (mm)
a=100
b=100
c=13
! Mesh size
sa=10
sb=10
sc=13
! Layer thicknesses (mm)
p1=2
p2=2
p3=2
p4=4
! Geometry definition
/PREP7
BLC4,0,0,a,b,c
! Mesh
LESIZE,4,,,Sa,1,
LESIZE,3,,,Sb,1,
LESIZE,10,,,Sc,1,
ET,1,SOLID45
MSHKEY,1
MAT,1
VMESH,1
! Material properties (MPa)
*do,i,1,5
UIMP,i,EX, , ,1000,
UIMP,i,NUXY, , ,0.3,
*enddo
! Contraction coefficients
UIMP,1,ALPX, , ,0,
UIMP,2,ALPX, , ,0
UIMP,3,ALPX, , ,-0.00085,
UIMP,4,ALPX, , ,-0.00082,
UIMP,5,ALPX, , ,-0.00033,
! Applying contraction coefficients
NSEL,S,LOC,Z,c-p1,c
ESLN,S,1
EMODIF,all,MAT,2,
allsel,all
NSEL,S,LOC,Z,c-p1-p2,c-p1
ESLN,S,1
EMODIF,all,MAT,3,
allsel,all
NSEL,S,LOC,Z,c-p1-p2-p3,c-p1-p2
ESLN,S,1
EMODIF,all,MAT,4,
allsel,all
NSEL,S,LOC,Z,c-p1-p2-p3-p4,c-p1-p2-p3
ESLN,S,1
EMODIF,all,MAT,5,
allsel,all
FINISH
! Applying loads and solution
/SOLU
DK,1, , , ,0,ALL, , , , ,
DK,2, , , ,0,UX,UZ, , , ,
DK,3, , , ,0,UY,UZ, , , ,
BF,ALL,TEMP,1
SOLVE
FINISH
! View results
/POST1
/EFACET,1
PLNSOL, U,SUM, 0,1.0

```

## Appendice D. La progettazione a creep

Nella progettazione di componenti realizzati con materiali polimerici risulta necessario considerare il comportamento a creep per assicurare l'integrità strutturale e le specifiche progettuali per tutta la durata di funzionamento. Tipicamente i materiali vengono caratterizzati mediante una prova di trazione statica nel tempo secondo la normativa DIN 53444, nel caso di una prova statica di creep, oppure secondo la DIN 53441 nel caso di una prova di stress relaxation. Tra le due prove viene maggiormente impiegata la prova statica di creep, che risulta più semplice rispetto alla procedura di stress relaxation

La prova statica di creep consiste nel caricare uniaxialmente, in un clima costante di prova, dei provini appositamente preparati. Vengono applicati carichi, per lo più pesi, e mantenuti costanti per l'intera durata della prova durante la quale vengono misurate le deformazioni del provino sino all'eventuale rottura.

Si tracciano così delle curve tempo-deformazioni ottenute per differenti valori del carico.

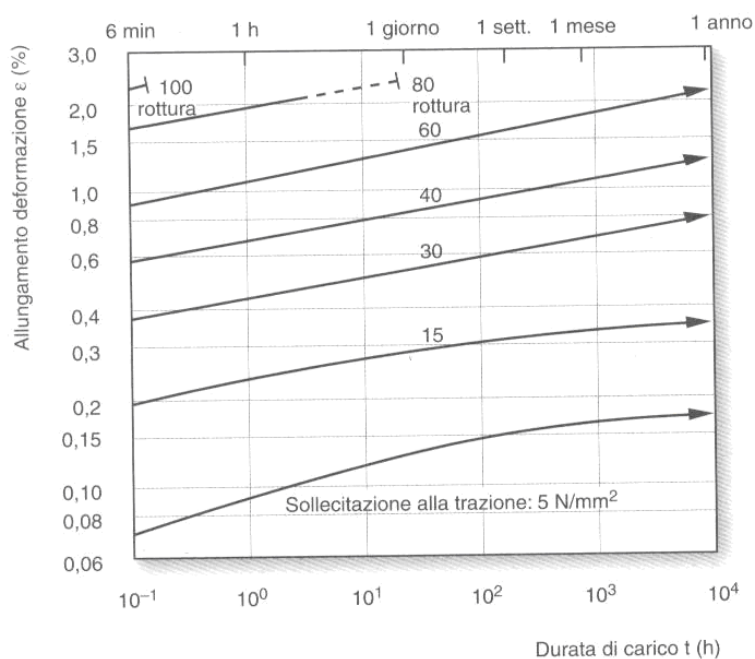


Figura D.1: Curve tempo-deformazione di PA 6 rinforzato al 30% con fibre di vetro.

Dalle curve ottenute si ricava la corrispondente coppia di valori della sollecitazione e deformazione dopo determinati tempi di carico. In questo modo si costruisce il

diagramma sollecitazione deformazione, nel quale le curve isocrone risultano idonee all'utilizzo in progettazione.

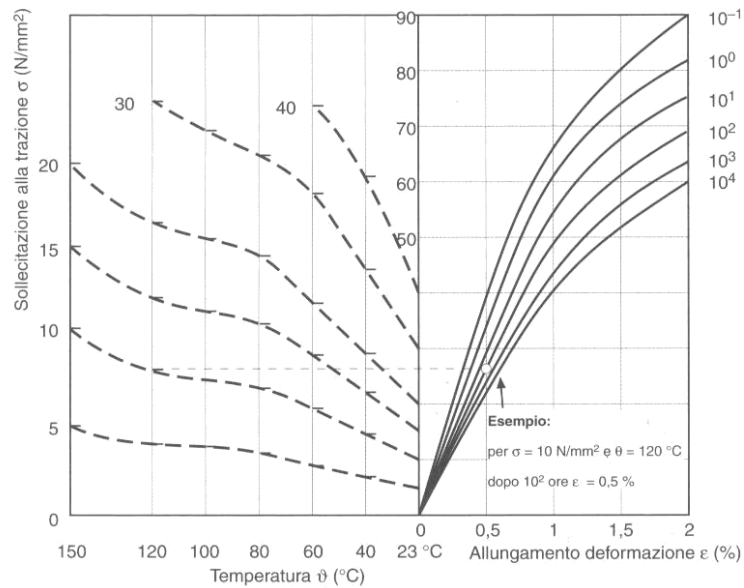


Figura D.2: Curve isocrone sollecitazione-deformazione di PA 6 rinforzata al 30% con fibre di vetro.

Queste curve devono essere calcolate per l'intervallo della possibile temperatura d'impiego del corrispondente materiale polimerico. I risultati relativi a differenti temperature si possono condensare in un unico diagramma, scalando opportunamente rispetto ai dati sperimentali l'asse delle sollecitazioni. Il comportamento alla deformazione di elementi costruttivi viene generalmente calcolato con l'ausilio del modulo di elasticità mediante l'equazione della curva elastica per la trave sollecitata a flessione. Dalla pendenza della curva isocrona sollecitazioni-deformazioni si può calcolare un modulo, come dalla curva sollecitazioni-deformazioni della prova di trazione; tale modulo diventa minore aumentando il tempo di sollecitazione; si tiene conto in questo modo del creep del materiale. Tale modulo viene denominato modulo di creep  $E_c$  se viene calcolato in una prova statica di creep, modulo di rilassamento  $E_r$  se ottenuto mediante un prova di stress relaxation.

Entrambi i moduli risultano coincidere con buona approssimazione nel tratto lineare della curva di sollecitazioni-deformazione, dove risultano indipendenti dal valore della sollecitazione applicata. Poiché le materie plastiche vengono impiegate anche al di fuori dell'intervallo lineare risulta d'interesse anche il modulo di creep al di fuori di questo intervallo.

Nel tratto non lineare il modulo di creep dipende dal tempo e dalla sollecitazione. Nella progettazione si considera come modulo di creep il valore della pendenza della secante che passa per l'origine e per il punto sulla curva, relativa alla durata richiesta, con coordinata y pari alla sollecitazione di esercizio. [1]

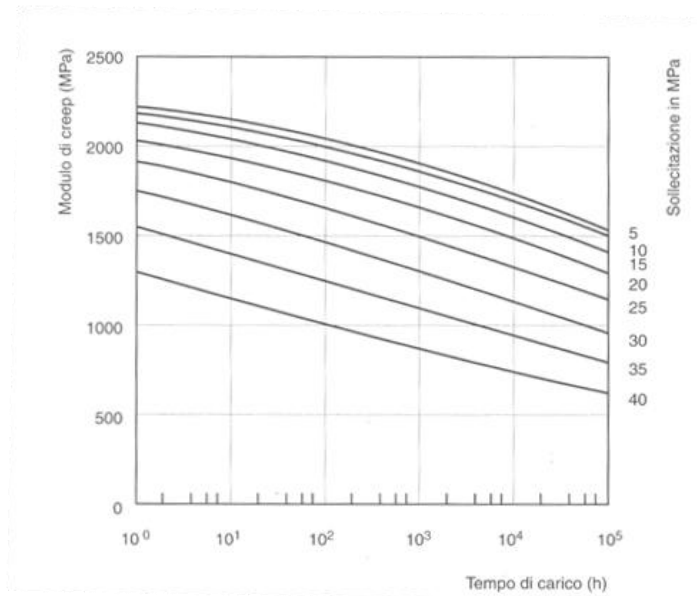


Figura D.3: Modulo secante di creep.

## Riferimenti bibliografici

- [1] Saechtling, H. (1999) *Manuale delle materie plastiche*. Ottava edizione. Milano : Tecniche Nuove.
- [2] Hergenrother, P.M. (2003) *The Use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/High Temperature Polymers: an Overview*. High Performance Polymers, Vol. 15, p. 3-45.
- [3] Bertacchi, G. (2002) *Manuale dello stampaggio progettato*. Milano : Tecniche Nuove.
- [4] Tadmor, Z. (1974) *Molecular orientation in injection molding*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 18, p. 1753-1772.
- [5] Menges, G. e Wuebken, G. (1972) *Orientation and internal stress relation of amorphous thermoplastics moldings*. Plastverarbeiter, Vol. 23, p. 318-324.
- [6] Harland, W.G., Kantas, P. e Habipis, T. (1980) *Orientation in injection mouldings*. Computers & Chemical Engineering, Vol. 13, p. 1-13.
- [7] Mckelvey, J.M. (1962) *Polymer Processing*. New York : John Wiley & Sons.
- [8] Vinogradov, V.M. (1975) *Residual stresses in plastic parts*. Plast. Massy, Vol. 4, p. 20-31.
- [9] Pandolfo, W., Quadrini, F., Santo, L., Squeo, E.A. e Trovalusci, F. (2007) *Injection molding of bushes made of tribological POM: interaction between mold and molded material*. The 1st International Conference on Polymers Processing in Engineering, Galati, Romania, 25-26 October 2007.
- [10] Harsha, A.P. e Tewari, U.S. (2002) *Tribo performance of polyaryletherketone composites*. Polymer Testing, Vol. 21, p. 697-709.
- [11] Harsha, A.P., Tewari, U.S. e Venkatraman, B. (2003) *Solid particle erosion behaviour of various polyaryletherketone composites*. Wear, Vol. 254, p. 693-712.
- [12] Zhang, Z., Breidt, C., Chang, L. e Friedrich, K. (2004) *Wear of PEEK composites related to their mechanical performances*. Tribology International, Vol. 37, p. 271-277.
- [13] Kukureka, S.N., Chen, Y.K., Hooke, C.J. e Liao, P. (1995) *The wear mechanism of acetal in unlubricated rolling-sliding contact*. Wear, Vol. 185, p. 1-8.
- [14] Rao, M., Hooke, C.J., Kukureka, S.N., Liao, P. e Chen, Y.K. (1998) *The effect of PTFE on the friction and wear behavior of polymers in rolling-sliding contact*. Polymer Engineering and Science, Vol. 38, p. 1946-1958.
- [15] Benabdallah, H. (2003) *Friction and wear of blended polyoxymethylene sliding against coated steel plates*. Wear, Vol. 254, p. 1239-1246.
- [16] Mergler, Y.J., Schaake, R.P. e Huis in't Veld, A.J. (2004) *Material transfer of POM in sliding contact*. Wear, Vol. 256, p. 294-301.
- [17] Chen, J., Cao, Y. e Li, H. (2006) *Investigation of the friction and wear behaviors of polyoxymethylene/linear low-density polyethylene/ethylene-acrylic-acid blends*. Wear, Vol. 260, p. 1342-1348.
- [18] Samyn, P. e De Baets, P. (2005) *Friction and wear of acetal. A matter of scale*. Wear, Vol. 259, p. 697-702.
- [19] Mao, K., Hooke, C.J. e Walton, D. (2006) *Acetal gear wear and performance prediction under unlubricated running condition*. Journal of Synthetic Lubrication, Vol. 23, p. 137-152.

- [20] Kim, C. H. (2006) *Durability improvement method for plastic gears*. Tribology International, Vol. 39, p. 1454-1461.
- [21] Bermudez, M.D., Carrion-Vilches, F.J., Martinez-Mateo, I. e Martinez-Nicolas, G. (2000) *Comparative study of the tribological properties of polyamide 6 filled with molybdenum disulfide and liquid crystalline additives*. Tribological Properties of Polyamide, Vol. 6, p. 2426-2432.
- [22] Eiss, N.S.J. e Hanchi, J. (1996) *Tribological behavior of polyetheretherketone, a thermotropic liquid crystalline polymer and in situ composites based on their blends under dry sliding conditions at elevated temperatures*. Wear, Vol. 200, p. 105-121.
- [23] Stuart, B.H. (1998) *Tribological studies of poly(ether ether ketone) blends*. Tribology International, Vol. 31, p. 647-651.
- [24] Zhang, M.Q., Zai, P.L. e Friedrich, K. (1997) *Thermal analysis of the wear debris of polyetheretherketone*. Tribology International, Vol. 30, p. 103-111.
- [25] Long, C.-G. e Wang, X.-Y. (2004) *Mechanical properties and tribology performance of the Ekonol-PEEK composite*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 23, p. 1575-1582.
- [26] Davim, J.P. e Cardoso, R. (2006) *Tribological behaviour of the composite PEEK-CF30 at dry sliding against steel using statistical techniques*. Materials & Design, Vol. 27, p. 338-342.
- [27] LiuJie, X., Davim, J.P. e Cardoso, R. (2007) *Prediction on tribological behaviour of composite PEEK-CF30 using artificial neural networks*. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 189, p. 374-378.
- [28] Sinmazçelik, T. e Yilmaz, T. (2007) *Thermal aging effects on mechanical and tribological performance of PEEK and short fiber reinforced PEEK composites*. Materials & Design, Vol. 28, p. 641-648.
- [29] Yamamoto, Y. e Takashima, T. (2002) *Friction and wear of water lubricated PEEK and PPS sliding contacts*. Wear, Vol. 253, p. 820-826.
- [30] Yamamoto, Y. e Hashimoto, M. (2004) *Friction and wear of water lubricated PEEK and PPS sliding contacts. Part 2. Composites with carbon or glass fibre*. Wear, Vol. 257, p. 181-189.
- [31] Jia, J., Chen, J., Zhiu, H. e Hu, L. (2004) *Comparative study on tribological behaviors of polyetheretherketone composite reinforced with carbon fiber and polytetrafluoroethylene under water-lubricated and dry-sliding against stainless steel*. Tribology Letters, Vol. 17, p. 231-238.
- [32] Jacobs, O., Jaskulka, R., Yan, C. e Wu, W. (2005) *On the effect of counterface material and aqueous environment on the sliding wear of various PEEK compounds*. Tribology Letters, Vol. 18, p. 359-372.
- [33] Unal, H. e Mimaroglu, A. (2006) *Friction and wear characteristics of PEEK and its composite under water lubrication*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 25, p. 1659-1667.
- [34] Bijwe, J., Sen, S. e Ghosh, A. (2005) *Influence of PTFE content in PEEK-PTFE blends on mechanical properties and tribo-performance in various wear modes*. Wear, Vol. 258, p. 1536-1542.
- [35] Lal, B., Alam, S. e Mathur, G.N. (2006) *Tribo-investigation on PTFE lubricated PEEK in harsh operating conditions*. Tribology Letters, Vol. 25, p. 71-77.
- [36] Wang, Q.-H., Xu, J., Shen, W. e Xue, Q. (1997) *The effect of nanometer SiC filler on the tribological behavior of PEEK*. Wear, Vol. 209, p. 316-321.
- [37] Wang, Q.-H., Xue, Q.-J., Liu, W.-M. e Chen, J.-M. (2000) *Effect of nanometer SiC filler on the tribological behavior of PEEK under distilled water lubrication*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, p. 609-614.
- [38] McCook, N.L., Hamilton, M.A., Burris, D.L. e Sawyer, W.G. (2007) *Tribological results of PEEK nanocomposites in dry sliding against 440C in various gas environments*. Wear, Vol. 262, p. 1511-1515.

- [39] Qiao, H.-B., Guo, Q., Tian, A.-G., Pan, G.-L. e Xu, L.-B. (2007) *A study on friction and wear characteristics of nanometer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PEEK composites under the dry sliding condition*. Tribology International, Vol. 40, p. 105-110.
- [40] Werner, P., Alstädt, V., Jaskulks, R., Jacobs, O., Sandler, J.K.W., Shaffer, M.S.P. e Windle, A.H. (2004) *Tribological behaviour of carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone)*. Wear, Vol. 257, p. 1006-1014.
- [41] Zsidai, L., De Baets, P., Samyn, P., Kalacska, G., Van Peterghen, A.P. e Van Parys, F. (2002) *The tribological behavior of engineering plastics during sliding friction investigated with small-scale specimens*. Wear, Vol. 253, p. 673-688.
- [42] Kurokawa, M., Uchiyama, Y. e Nagai, S. (1999) *Performance of plastic gear made of carbon fiber reinforced poly-ether-ether-ketone*. Tribology International, Vol. 32, p. 491-497.
- [43] Kurokawa, M., Uchiyama, Y. e Nagai, S. (2000) *Performance of plastic gear made of carbon fiber reinforced poly-ether-ether-ketone: Part 2*. Tribology International, Vol. 33, p. 715-721.
- [44] Kobayashi, A. (1967) *Machining of plastics*. New York : McGraw-Hill.
- [45] Roy, P.K. e Basu, S.K. (1977) *Evaluation of processing factors on turning of thermoplastics*. Polymer Engineering and Science, Vol. 17, p. 751-757.
- [46] Ferry, J.D. (1980) *Viscoelastic Properties of Polymers*. Terza edizione. New York : Wiley.
- [47] Alauddin, M., Choudhury, I.A., El Baradie, M.A. e Hash, M.S.J. (1995) *Plastics and their machining: a review*. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 54, p. 40-46.
- [48] Xiao, K.Q. e Zhang, L.C. (2002) *The role of viscous deformation in the machining of polymers*. International Journal of Mechanical Sciences, Vol. 44, p. 2317-2336.
- [49] Hocheng, H., Pwu, H.Y. e Yao, K.C. (1993) *Machinability of some fiber-reinforced thermoset and thermoplastics in drilling*. Materials and Manufacturing Processes, Vol. 8, p. 653-682.
- [50] Pwu, H.Y. e Hocheng, H. (1998) *Chip formation model of cutting fiber-reinforced plastics perpendicular to fiber axis*. Journal of Manufacturing Science and Engineering, Vol. 120, p. 192-196.
- [51] Mata, F., Reis, P. e Davim, J.P. (2006) *Physical cutting model of polyamide composites (PA66 GF30)*. Materials Science Forum, Vol. 514-516, p. 643-647.
- [52] Davim, J.P. e Mata, F. (2007) *A comparative evaluation of the turning of reinforced and unreinforced polyamide*. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 33, p. 911-914.
- [53] Sanomura, Y. e Kawamura, M. (2003) *Fiber orientation control of short-fiber reinforced thermoplastics by ram extrusion*. Polymer Composites, Vol. 24, p. 587-596.
- [54] Quadri, F., Squeo, E. A. e Tagliaferri, V. (2007) *Machining of glass fiber reinforced polyamide*. Express Polymer Letters, Vol. 1, p. 810-816.
- [55] Eriksen, E. (1999) *Influence from production parameters on the surface roughness of a machined short fibre reinforced thermoplastic*. International Journal of Machine Tools and Manufacture, Vol. 39, p. 1611-1618.
- [56] Eriksen, E. (2000) *Influence of surface roughness on the mechanical strength properties of machined short-fibre-reinforced thermoplastics*. Composites Science and Technology, Vol. 60, p. 107-113.
- [57] Favre, J.P. (1988) *Residual thermal stresses in fibre reinforced composite materials - A review*. Journal of the Mechanical Behavior of Materials, Vol. 1, p. 37-53.
- [58] Eijpe, M. e Powell, P.C. (1997) *A modified layer removal analysis for the determination of internal stresses in polymer composites*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 10, p. 334-352.

- [59] Eijpe, M. e Powell, P.C. (1997) *Residual stress evaluation in composites using a modified layer removal method*. Composite Structures, Vol. 37, p. 335-342.
- [60] Eijpe, M. e Powell, P.C. (1998) *Determination of residual shear stresses in composites by a modified layer-removal method*. Journal of Materials Science, Vol. 33, p. 2019-2026.
- [61] Chen, X., Lam, Y.C. e Li, D.Q. (2000) *Analysis of thermal residual stress in plastic injection molding*. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 101, p. 275-280.
- [62] Lee, Y.B., Kwon, T.H. e Yoon, K. (2002) *Numerical prediction of residual stresses and birefringence in injection/compression molded center-gated disk. Part I: Basic modeling and results for injection molding*. Polymer Engineering and Science, Vol. 42, p. 2246-2272.
- [63] Lee, Y.B., Kwon, T.H. e Yoon, K. (2002) *Numerical prediction of residual stresses and birefringence in injection/compression molded center-gated disk. Part II: Effects of processing conditions*. Polymer Engineering and Science, Vol. 42, p. 2273-2292.
- [64] Isayev, A.I., Shyu, G.D. e Li, C.T. (2006) *Residual stresses and birefringence in injection molding of amorphous polymers: simulation and comparison with experiment*. Journal of Polymer Science, Part B (Polymer Physics), Vol. 44, p. 622-639.
- [65] Wang, T.-H. e Young, W.-B. (2005) *Study on residual stresses of thin-walled injection molding*. European Polymer Journal, Vol. 41, p. 2511-2517.
- [66] Parlevliet, P.P., Bersee, H.E.N. e Beukers, A. (2006) *Residual stresses in thermoplastic composites - A study of the literature. Part I: Formation of residual stresses*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 37, p. 1847-1857.
- [67] Parlevliet, P.P., Bersee, H.E.N. e Beukers, A. (2007) *Residual stresses in thermoplastic composites - A study of the literature. Part II: Experimental techniques*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 38, p. 651-665.
- [68] Parlevliet, P.P., Bersee, H.E.N. e Beukers, A. (2007) *Residual stresses in thermoplastic composites - A study of the literature. Part III: Effects of thermal residual stresses*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 38, p. 1581-1596.
- [69] Ensinger Italia. Schede lavorazioni. *Sito Web Ensinger Italia*. [Online]  
<http://www.ensinger.it/prodotti/schede/lavorazioni.pdf>.
- [70] Li, J.C.M. (2002) *Impression creep and other localized tests*. Materials Science and Engineering A, Vol. 322, p. 23-42.
- [71] VanLandingham, M.R. (2003) *Review of instrumented indentation*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Vol. 108, p. 249-265.
- [72] VanLandingham, M.R., Villarrubia, J.S., Guthrie, W.F. e Meyers, G.F. (2001) *Nanoindentation of Polymers: An Overview*. Macromolecular Symposia, Vol. 167, p. 15-44.
- [73] Larsson, P.-L. e Carlsson, S. (1998) *On microindentation of viscoelastic polymers*. Polymer Testing, Vol. 17, p. 49-75.
- [74] Cheng, L., Xia, X., Yu, W., Scriven, L.E. e Gerberich, W.W. (2000) *Flat-punch indentation of viscoelastic material*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 38, p. 10-22.
- [75] Cheng, L., Xia, X., Scriven, L.E. e Gerberich, W.W. (2005) *Spherical-tip indentation of viscoelastic material*. Mechanics of Materials, Vol. 37, p. 213-226.
- [76] Cheng, Y.-T. e Cheng, C.-M. (2006) *Relationship between contact stiffness, contact depth, and mechanical properties for indentation in linear viscoelastic solids using axisymmetric indenters*. Structural Control and Health Monitoring, Vol. 13, p. 561-569.



- [77] Shen, L., Phang, I.Y., Chen, L., Liu, T. e Zeng, K. (2004) *Nanoindentation and morphological studies on nylon 66 nanocomposites. I. Effect of clay loading*. Polymer, Vol. 45, p. 3341-3349.
- [78] Shen, L., Phang, I.Y., Liu, T. e Zeng, K. (2004) *Nanoindentation and morphological studies on nylon 66/organoclay nanocomposites. II. Effect of strain rate*. Polymer, Vol. 45, p. 8221-8229.
- [79] Lee, H., Mall, S., He, P., Shi, D., Narasimhadevara, S., Yeo-Heung, Y., Shanov, V. e Schulz, M.J. (2007) *Characterization of carbon nanotube/nanofiber-reinforced polymer composites using an instrumented indentation technique*. Composites Part B, Vol. 38, p. 58-65.
- [80] VanLandingham, M.R., Chang, N.-K., Drzal, P.L., White, C.C. e Chang, S.-H. (2005) *Viscoelastic characterization of polymers using instrumented indentation. I. Quasi-static testing*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 43, p. 1794-1811.
- [81] White, C.C., VanLandingham, M.R., Drzal, P.L., Chang, N.-K. e Chang, S.-H. (2005) *Viscoelastic characterization of polymers using instrumented indentation. II. Dynamic testing*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 43, p. 1812-1824.
- [82] Sun, J., Francis, L.F. e Gerberich, W.W. (2005) *Mechanical properties of polymer-ceramic nanocomposite coatings by depth-sensing indentation*. Polymer Engineering and Science, Vol. 45, p. 207-216.
- [83] Boersma, A., Soloukhin, V.A., Brokken-Zijp, J.C.M. e de With, G. (2004) *Load and depth sensing indentation as a tool to monitor a gradient in the mechanical properties across a polymer coating: A study of physical and chemical aging effects*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 42, p. 1628-1639.
- [84] Beake, B. (2006) *Modelling indentation creep of polymers: a phenomenological approach*. Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 39, p. 4478-4485.
- [85] Kourtesis, G., Renwick, G.M., Fischer-Cripps, A.C. e Swain, M.V. (1997) *Mechanical property characterization of a number of polymers using uniaxial compression and spherical tipped indentation tests*. Journal of Materials Science, Vol. 32, p. 4493-4500.
- [86] Payne, J.A., Strojny, A., Francis, L.F. e Gerberich, W.W. (1998) *Indentation measurements using a dynamic mechanical analyzer*. Polymer Engineering and Science, Vol. 38, p. 1529-1535.
- [87] Vriend, N.M. e Kren, A.P. (2004) *Determination of the viscoelastic properties of elastomeric materials by the dynamic indentation method*. Polymer Testing, Vol. 23, p. 369-375.
- [88] Amitay-Sadovsky, E. e Wagner, H.D. (1998) *Evaluation of Young's modulus of polymers from Knoop microindentation tests*. Polymer, Vol. 39, p. 2387-2390.
- [89] Low, I.M., Paglia, G. e Shi, C. (1998) *Indentation responses of viscoelastic materials*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 70, p. 2349-2352.
- [90] Flores, A., Baltá Calleja, F.J. e Bassett, D.C. (1999) *Microhardness studies of chain-extended PE. I. Correlations to microstructure*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 37, p. 3151-3158.
- [91] Baltá Calleja, F.J., Flores, A., Ania, F. e Bassett, D.C. (2000) *Microhardness studies of chain-extended PE: II. Creep behaviour and temperature dependence*. Journal of Materials Science, Vol. 35, p. 1315-1319.
- [92] Flores, A., Baltá Calleja, F.J., Attenburrow, G.E. e Bassett, D.C. (2000) *Microhardness studies of chain-extended PE: III. Correlation with yield stress and elastic modulus*. Polymer, Vol. 41, p. 5431-5435.
- [93] Suwanprateeb, J. (2004) *Rapid examination of annealing conditions for HDPE using indentation microhardness test*. Polymer Testing, Vol. 23, p. 157-161.
- [94] Suwanprateeb, J. (1998) *A Comparison of Different Methods in Determining Load- and Time-*

- Dependence of Vickers Hardness in Polymers*. Polymer Testing, Vol. 17, p. 495–506.
- [95] Suwanprateeb, J. (1998) *Time-dependent hardness of particulate-filled composites*. Journal of Materials Science, Vol. 33, p. 4917-4921.
- [96] Suwanprateeb, J. (2000) *Calcium carbonate filled polyethylene: correlation of hardness and yield stress*. Composites: Part A, Vol. 31, p. 353–359.
- [97] Suwanprateeb, J. (2000) *Rate-Dependent Function in the Correlation Between Hardness and Yield Stress of Polyethylene Composites*. Polymer Composites, Vol. 21, p. 238-244.
- [98] Lu, Y. e Shinozaki, D.M. (1998) *Deep penetration micro-indentation testing of high density polyethylene*. Materials Science and Engineering A, Vol. 249, p. 134-144.
- [99] Benabdallah, H.S. e Bui, V.T. (2004) *Indentation of poly(formaldehyde), reinforced nylons and poly(ethyl terephthalate)*. Polymer Engineering and Science, Vol. 44, p. 1439-1447.
- [100] Spinks, G.M., Brown, H.R. e Liu, Z. (2006) *Indentation testing of polystyrene through the glass transition*. Polymer Testing, Vol. 25, p. 868-872.
- [101] Berthoud, P., G'Sell, C. e Hiver, J.-M. (1999) *Elastic-plastic indentation creep of glassy poly(methyl methacrylate) and polystyrene: characterization using uniaxial compression and indentation tests*. Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 32, p. 2923–2932.
- [102] Fischer-Cripps, A.C. (2004) *A simple phenomenological approach to nanoindentation creep*. Materials Science and Engineering A, Vol. 385, p. 74-82.
- [103] Shen, L., Tjiu, W.C. e Liu, T. (2005) *Nanoindentation and morphological studies on injection-molded nylon-6 nanocomposites*. Polymer, Vol. 46, p. 11969–11977.
- [104] Oyen, M.L. (2007) *Sensitivity of polymer nanoindentation creep measurements to experimental variables*. Acta Materialia, Vol. 55, p. 3633–3639.
- [105] Geng, K., Yang, F. e Grulke, E.A. (2008) *Nanoindentation of submicron polymeric coating systems*. Materials Science and Engineering A, Vol. 479, p. 157–163.
- [106] Bell, G.A., Bieliński, D.M. e Beake, B.D. (2008) *Influence of Water on the Nanoindentation Creep Response of Nylon 6*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 107, p. 577–582.
- [107] Ticona. Scheda Hostaform C 9021 M. *Sito Web Ticona*. [Online]  
<http://tools.ticona.com/tools/mcbasei/product-tools.php?sPolymer=POM&sProduct=HOSTAFORM>.
- [108] Chevron Philips. Scheda Ryton 220 NA. *Sito Web Chevron Philips*. [Online]  
[http://www.cpchem.com/tds\\_unsecured/5BC2612F0AB94928837B146924C18BEA.pdf](http://www.cpchem.com/tds_unsecured/5BC2612F0AB94928837B146924C18BEA.pdf).
- [109] Victrex. Scheda PEEK 450FC30. *Sito Web Victrex*. [Online]  
[http://victrex.com/literature\\_files/Victrex\\_PEEK450FC30\\_it.pdf](http://victrex.com/literature_files/Victrex_PEEK450FC30_it.pdf).
- [110] Borealis. Scheda Nepol GB303HP. *Sito Web Borealis*. [Online]  
<http://www.borealisgroup.com/datasheets/10018334>.
- [111] Ensinger Italia. Scheda Tecamid 66. *Sito Web Ensinger Italia*. [Online]  
<http://www.ensinger.it/PDF/Tecamid 66.pdf>.
- [112] Ensinger Italia. Scheda Tecamid 66 GF30. *Sito Web Ensinger Italia*. [Online]  
<http://www.ensinger.it/PDF/Tecamid 66 GF30.pdf>.
- [113] Kutz, M. (2007) *Environmentally Conscious Manufacturing (Environmentally Conscious Engineering, Myer Kutz Series)*. Prima edizione. Hoboken, N.J. : John Wiley & Sons.
- [114] Thiriez, A. e Gutowski, T. (2006) *An environmental analysis of injection molding*. Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment. p. 195-200.

- [115] Kelly, A.L., Woodhead, M. e Coates, P.D. (2005) *Comparison of injection molding machine performance*. Polymer Engineering and Science, Vol. 45, p. 857-865.
- [116] Shan, G.-F., Yang, W., Yang, M., Xie, B., Li, Z. e Feng, J. (2006) *Effect of crystallinity level on the double yielding behavior of polyamide 6*. Polymer Testing, Vol. 25, p. 452-459.
- [117] Donato, A., Gondi, P., Montanari, R., Moreschi, L., Sili, A. e Storai, S. (1998) *A remotely operated FIMEC apparatus for the mechanical characterization of neutron irradiated materials*. Journal of Nuclear Materials, Vol. 258-263, p. 446-451.
- [118] Riccardi, B. e Montanari, R. (2004) *Indentation of metals by a flat-ended cylindrical punch*. Materials Science and Engineering A, Vol. 381, p. 281-291.
- [119] Filice, L., Gagliardi, F., Quadrini, F., Squeo, E.A. e Tagliaferri, V. (2008) *Modeling manufacturing errors in machining of thermoplastics*. International Journal of Computer Applications in Technology, Vol. 33, p. 72-80.
- [120] Quadrini, F. e Squeo, E.A. (2007) *Injection molding of bushes made of tribological PEEK composites*. Express Polymer Letters, Vol. 1, p. 817-823.
- [121] Guglielmotti, A., Quadrini, F. e Squeo, E.A. (2008) *Macro-indentation of polymers*. Polymer Engineering and Science, Vol. 48, p. 1279-1288.
- [122] Ebewele, R.O. (2000) *Polymer science and technology*. New York : CRC Press.

## **Articoli scientifici su tematiche estratte dall'attività di dottorato**

**Quadrini, F., Squeo, E. A. e Tagliaferri, V.** (2007) *Machining of glass fiber reinforced polyamide*. Express Polymer Letters, Vol. 1, p. 810-816.

**Quadrini, F. e Squeo, E.A.** (2007) *Injection molding of bushes made of tribological PEEK composites*. Express Polymer Letters, Vol. 1, p. 817-823.

**Pandolfo, W., Quadrini, F., Santo, L., Squeo, E.A. e Trovalusci, F.** (2007) *Injection molding of bushes made of tribological POM: interaction between mold and molded material*. The 1st International Conference on Polymers Processing in Engineering, Galati, Romania, 25-26 October 2007.

**Filice, L., Gagliardi, F., Quadrini, F., Squeo, E.A. e Tagliaferri, V.** (2008) *Modeling manufacturing errors in machining of thermoplastics*. International Journal of Computer Applications in Technology, Vol. 33, p. 72-80.

**Guglielmotti, A., Quadrini, F. e Squeo, E.A.** (2008) *Macro-indentation of polymers*. Polymer Engineering and Science, Vol. 48, p. 1279-1288.

**Guglielmotti, A., Quadrini, F. e Squeo, E.A.** *Indentation creep of polymers – Part A: Experimental*. In revisione per Polymer Engineering and Science.