

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria dei Materiali



Ottimizzazione degli stampi e analisi del processo RTM per materiali compositi fibrorinforzati

Relatore: Prof. Ing. Luca Di Landro

Tutor Aziendali: Ing. Mauro Maggioni

Dino Assolari

Tesi di Laurea di:

Andrea Azzola

Matr. Nr. 717069

Anno Accademico 2008 - 2009

Ai miei genitori

Ringraziamenti

Desidero rivolgere un sentito ringraziamento innanzitutto all'Ing. Mauro Maggioni, che in tutti questi mesi mi ha sempre seguito attentamente e guidato con grande disponibilità e professionalità. Allo stesso modo ringrazio Dino Assolari, capace di risolvere problemi, dubbi e difficoltà incontrati nelle diverse tappe del mio lavoro.

Vorrei ringraziare inoltre tutto il personale di LAMIFLEX GROUP, che ha consentito lo sviluppo di questa tesi, mettendo a disposizione tempo e risorse. Particolari ringraziamenti alla Sig.ra Luigina Bernini, a Francesco e Federico Carrara, a Stefano Mazzoleni.

Porgo ancora un vivo ringraziamento al Prof. Ing. Luca di Landro che dapprima nel ruolo di docente e in seguito in quello di relatore è sempre stato capace di suscitare il mio interesse nei confronti di queste tematiche e di fornire valido aiuto e consulenza. Grazie anche a Rosi Pagano per l'infinita pazienza e disponibilità che sempre ha mostrato nei periodi di frequentazione del laboratorio del Campus Bovisa.

Per ultimi, ma non certo meno importanti, ringrazio i miei genitori che da sempre hanno creduto nelle mie capacità, nei miei sogni e mi hanno concesso la possibilità di finire un lungo percorso che con questa tesi si può dire concluso.

GRAZIE A TUTTI!

Indice

Indice 4

Introduzione 7

CAPITOLO 1

Caratteristiche generali dei materiali compositi

1.1 Fibre di Carbonio 9

1.1.1 *Composizione* 10

1.1.2 *Produzione industriale* 11

1.2 Matrici Polimeriche 12

1.2.1 *Resine Epossidiche* 12

1.3 Dinamiche di reticolazione 16

1.3.1 *Ciclo di cura* 16

CAPITOLO 2

Resin Transfer Moulding (R.T.M.)

2.1 Il processo 18

2.2 Stampi per R.T.M. 19

2.3 Componenti	21
2.3.1 <i>Iniezione</i>	21
2.3.2 <i>Pressa</i>	23
2.3.3 <i>Riscaldamento - Controllo</i>	23
2.3.4 <i>Vuoto</i>	25
2.4 Osservazioni	25

CAPITOLO 3

Materiali, strumentazioni e modalità sperimentali

3.1 I materiali studiati	28
3.2 Misure DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis)	31
3.2.1 <i>Tecnica di misura</i>	31
3.2.2 <i>Modalità sperimentali</i>	33
3.2.3 <i>Strumentazione</i>	34
3.3 Misure DMTA Dual Cantilever	35
3.3.1 <i>Tecnica di misura</i>	35
3.3.2 <i>Modalità sperimentali</i>	36
3.3.3 <i>Strumentazione</i>	37
3.4 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)	38
3.4.1 <i>Tecnica di misura</i>	38
3.4.2 <i>Modalità sperimentali</i>	40
3.4.3 <i>Strumentazione</i>	40
3.5 Prove di efficienza nella trasmissione termica	41
3.5.1 <i>Tecnica di misura</i>	41
3.5.2 <i>Modalità sperimentali</i>	43
3.5.3 <i>Strumentazione</i>	44

CAPITOLO 4**Risultati sperimentali ed elaborazione dei dati**

4.1 Esito misure DMTA <i>in torsione</i>	45
4.2 Esito misure DMTA <i>dual cantilever</i>	48
4.3 Esito prove di efficienza nella trasmissione termica	51

CAPITOLO 5**Realizzazione stampo R.T.M. su tavola poliuretanic**

5.1 Realizzazione stampo	58
5.2 Preparazione e trattamenti superficiali	61
5.3 Riscaldamento	64
5.4 Iniezione	69
5.4.1 <i>Preforme</i>	70
5.4.2 <i>Resine impiegate</i>	71
5.4.3 <i>Stampaggio</i>	73
5.5 Stampati	78
5.5.1 <i>Analisi DSC</i>	78
5.5.2 <i>Analisi di volume specifico</i>	82
Conclusioni	84
Bibliografia	85

Introduzione

Questo elaborato di tesi nasce dalla collaborazione tra il Politecnico di Milano e il gruppo LAMIFLEX di Ponte Nossola (Bg) per lo sviluppo e l'ottimizzazione del processo di stampaggio a trasferimento di resina (R.T.M.) impiegato nella produzione di materiali compositi fibrorinforzati.

L'azienda, leader nel settore R.T.M., era interessata alla realizzazione di uno stampo in materiale polimerico o composito nella prospettiva di abbattere i costi rispetto ai più tradizionali stampi metallici con l'ulteriore vantaggio di poter produrre direttamente "in situ" lo stampo. Questo aspetto è particolarmente rilevante poiché consente maggiore flessibilità di un possibile processo produttivo, maggior controllo della filiera e tempi di realizzazione decisamente più ridotti, ottimale per produzioni pilota o sperimentali.

La realizzazione in passato di uno stampo in resina epossidica caricata con vetro particellare aveva aperto la strada nell'azienda al possibile impiego di materiali "leggeri" per gli stampi.

Tuttavia il materiale utilizzato mostrava una certa fragilità durante le lavorazioni meccaniche e pertanto venne abbandonato a favore di un materiale poliuretano più tenace e semplice da fresare.

Il mio lavoro di tesi si è dunque sviluppato a partire da queste premesse toccando via via tutte le fasi del processo di produzione stampo sino ad arrivare alla realizzazione e caratterizzazione di alcuni stampi in composito.

Nella prima fase di design si è provveduto alla parziale modifica di matrici relative a componenti già in produzione per ottenere uno stampo pilota in grado di generare elementi piani di basso e altro spessore ma anche oggetti di forma e geometria più complessi.

È stato necessario in seguito caratterizzare il materiale candidato alla realizzazione dello stampo anche confrontandolo con il "precedente" epossidico.

La fase di caratterizzazione ha visto l'impiego, presso i laboratori del campus Bovisio, di diverse tecniche di analisi volte a dare un profilo termo meccanico completo, fondamentale per un corretto impiego durante l'esercizio.

Solo dopo aver terminato l'intera campagna prove si è provveduto alla fresatura dello stampo e alla sua messa in opera.

Questo stadio, totalmente interno all'azienda, ha consentito di ottenere un sistema di produzione effettivamente ben funzionante, anche alla luce delle prove di caratterizzazione (DSC, peso specifico, visive) sui componenti stampati.

Nella presentazione dell'elaborato si cerca di esporre il problema nella sua completezza, con riferimenti a tutte le diverse fasi del progetto.

Dopo una breve esposizione generale sulle principali caratteristiche dei materiali compositi (cap. 1) si descrive nel dettaglio il processo R.T.M. con riferimento specifico alle attrezzature e modalità impiegate poi in azienda (cap. 2).

I capitoli 3 e 4 sono invece dedicati alla caratterizzazione dei materiali e alla descrizione delle tecniche e modalità di indagine.

Infine nel capito 5 si traccia il percorso intrapreso per la realizzazione dello stampo fino alla produzione di alcuni componenti e alla loro analisi.

CAPITOLO 1

Caratteristiche generali dei materiali compositi

Possiamo definire “materiali compositi” quei materiali costituiti dalla combinazione macroscopica di due o più fasi di natura sufficientemente diversa che presentino un’interfaccia ben definita.

In generale le proprietà di un materiale composito differiscono sensibilmente da quelle delle singole fasi, seppure dipendano da esse. Infatti ulteriori variabili quali la percentuale relativa dei costituenti, i processi produttivi impiegati, la “qualità” dell’interfaccia generano nel composito caratteristiche e proprietà uniche, anche molto diverse rispetto ai singoli costituenti.

Comunemente le fasi di un materiale composito si distinguono in *matrice* e *fase discontinua*: la *matrice* è tipicamente un solido continuo, omogeneo, isotropo; la *fase discontinua* può essere molto differente da caso a caso, tipicamente si tratta di materiale omogeneo anisotropo.

In questo elaborato di tesi l’attenzione verrà rivolta ad una particolare classe di materiali compositi, ossia quelli a matrice polimerica rinforzati da fibre di carbonio continue.

1.1 Fibre di Carbonio

Le fibre di carbonio sono utilizzate nella realizzazione di compositi ad elevate prestazioni tipicamente nell’ambito del settore aeronautico e dell’automotive ma ultimamente anche in campo sportivo agonistico, edile e biomedicale.

In generale l’impiego di questi materiali diviene competitivo rispetto alle soluzioni più tradizionali quando sono richieste elevate prestazioni meccaniche e al contempo massima leggerezza (tab. 1.1).

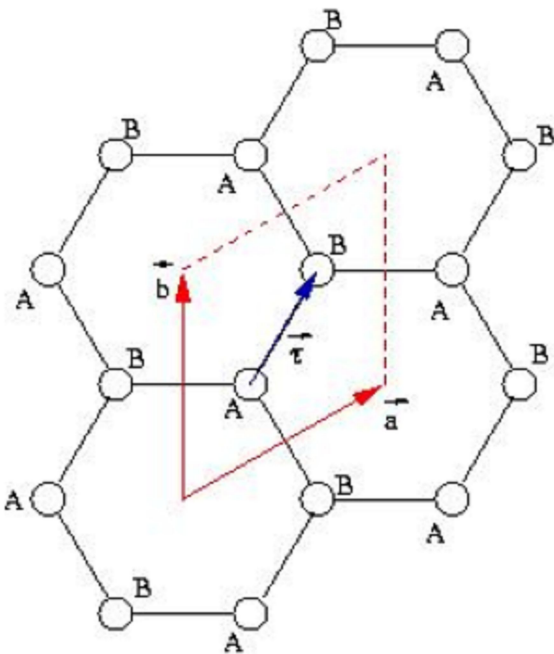
Chiaramente sussistono alcuni svantaggi, quali rottura intrinsecamente fragile e costo elevato delle materie prime.

	Modulo Elasticità [GPa]	Resistenza Trax [MPa]	Def. Rottura [%]	Densità [g/cm ³]
Fibre Vetro E	70 – 80	2000 – 3500	3.5 – 4.5	2.5 – 2.6
Fibre Vetro S	85 – 90	3500 – 4800	4.5 – 5.5	2.46 – 2.49
Fibre Carbonio (alto modulo)	390 – 760	2400 – 3400	0.5 – 0.8	1.85 – 1.9
Fibre Carbonio (alta resistenza)	240 – 280	4100 – 5100	1.6 – 1.73	1.75
Fibre Aramidiche	62 – 180	3600 – 3800	1.9 – 5.5	1.44 – 1.47

Tab. 1.1: tabella riassuntiva delle proprietà meccaniche delle fibre

1.1.1 Composizione

La struttura delle fibre di carbonio è molto simile a quella della grafite cristallina costituita da aggregati di atomi di carbonio organizzati in strutture essenzialmente planari a simmetria esagonale.



I legami chimici che si instaurano tra gli atomi del piano sono molto intensi, di tipo covalente (carbonio ibridizzato sp^2) mentre le interazioni tra i diversi piani cristallini sono relativamente deboli (forze di Van der Waals).

Ciò determina un comportamento anisotropo del cristallo di grafite che ha, per esempio, modulo elastico estremamente elevato nelle direzioni di giacitura dei piani cristallografici ma molto inferiore nella direzione trasversale.

Fig. 1.1: struttura cristallina del grafene

In realtà le fibre di carbonio diffuse commercialmente non hanno una struttura completamente cristallina come quella della grafite bensì un contenuto di carbonio variabile tra 90 e 95%.

1.1.2 Produzione industriale

La produzione di fibre di carbonio di tipo continuo avviene principalmente per pirolisi (decomposizione attraverso riscaldamento in assenza di ossigeno) di vari precursori organici, tipicamente fibre polimeriche.

I precursori più utilizzati oggi sono fibre di poliacrilonitrile (PAN), di rayon e pece da residui di distillazione di petrolio e carbone.

Le fibre di PAN vengono dapprima riscaldate approssimativamente alla temperatura di 200–250 °C per 24 h in presenza di aria e sotto carico con il risultato di ottenere l'ossidazione e la rottura di molti legami idrogeno instauratisi tra le lunghe catene polimeriche. La struttura molecolare viene così orientata nella direzione di applicazione dello sforzo per favorire in seguito lo sviluppo della struttura grafittica (processo di *stabilizzazione*).

Successivamente si passa al processo di *carbonizzazione* eseguito tipicamente in atmosfera inerte (argon) ad alte temperature (1500 – 2000 °C). Durante questa fase si elimina la maggior parte degli elementi chimici diversi dal carbonio presenti nel precursore, ottenendo così una struttura carboniosa con percentuali di carbonio, in gran parte amorfo, del 90 – 95 %.

Le fibre carbonizzate possono poi essere sottoposte ad un ulteriore trattamento termico detto di *grafitizzazione* (2500 -3000 °C) che riduce le impurità e stimola la crescita del cristallo. Per tutti i precursori maggiore è la temperatura di grafitizzazione, maggiore è l'allineamento e la purezza dei domini cristallini a favore dunque di un più alto modulo elastico delle fibre risultanti.

1.2 Matrici Polimeriche

Le matrici dei materiali compositi fibrorinforzati sono tipicamente costituite o da resine termoindurenti (poliestere, fenoliche, epossidiche, poliimmidiche) o da polimeri termoplastici (PEEK e altri).

Le resine termoindurenti, molto diffuse e comunemente utilizzate, sono caratterizzate da una bassa viscosità a temperatura ambiente che facilita il processo di impregnazione delle fibre e non richiede particolari apparecchiature di lavorazione. Inoltre, una volta reticolate le termoindurenti garantiscono una buona resistenza agli agenti chimici e, non da ultimo, sono spesso meno costose rispetto alle termoplastiche.

Tuttavia esistono anche alcuni aspetti negativi quali la modesta temperatura di esercizio, il comportamento tendenzialmente “fragile” (scarsa tenacità a frattura), la difficoltà nel riciclo del materiale.

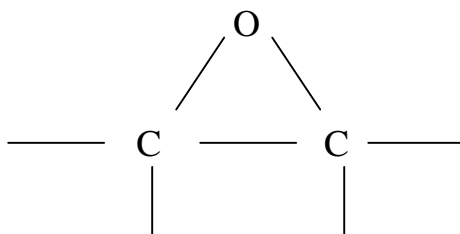
	<i>Modulo Elasticità</i> [GPa]	<i>Resistenza Trax</i> [MPa]	<i>Def. Rottura</i> [%]	<i>Densità</i> [g/cm ³]
<i>Epossidiche</i>	2.75 – 4.5	55 – 130	4 – 8	1.2 – 1.3
<i>Poliestere</i>	2.1 – 3.5	35 – 105	1 – 5	1.1 – 1.4
<i>PEEK</i>	3.2	100	50	1.32
<i>PPS</i>	3.3	83	4	1.36

Tab. 1.2: tabella riassuntiva delle principali proprietà meccaniche di alcune matrici polimeriche

1.2.1 Resine epossidiche

Le resine epossidiche vengono comunemente impiegate nella realizzazione di compositi ad elevate prestazioni in virtù, oltre che della già citata leggerezza, della buona resistenza all’umidità e agli agenti chimici, delle ottime proprietà adesive e della temperatura massima di esercizio discretamente elevata (180°C circa).

Gli epossidi sono composti organici caratterizzati dalla presenza di una struttura ad anello con un atomo di ossigeno e due atomi di carbonio:



L'elevata reattività degli epossidi nella fase di reticolazione è proprio dovuta a quest'anello che ha grande tendenza ad aprirsi: gli angoli di legame infatti (circa 60°) sono notevolmente inferiori del normale angolo del carbonio tetraedrico (109° , ibridizzazione sp^3) o dell'ossigeno bivalente (112°) riscontrabili negli eteri a catena aperta. Ciò comporta in generale una minore intensità dei legami e quindi una instabilità della molecola che tenderà a reagire facilmente.

Nelle resine epossidiche distribuite commercialmente si possono trovare una svariata serie di sostanze con funzioni specifiche differenti: tra gli altri possiamo distinguere i componenti epossidici primari, i diluenti, gli agenti reticolanti, gli eventuali catalizzatori e acceleranti.

Uno dei metodi di sintesi più comuni per la produzione di epossidi è la reazione dell'epicloridrina con composti amminici o acidi del bisfenolo A. Ciascuna molecola ottenuta è un prepolimero epossidico che presenta due terminali funzionali; le più note sono le DGEBA (DiGlicil Etere di Bisfenolo A) utilizzate per adesivi, rivestimenti, vernici e preimpregnati a temperature di esercizio moderate ($< 120^\circ\text{C}$).

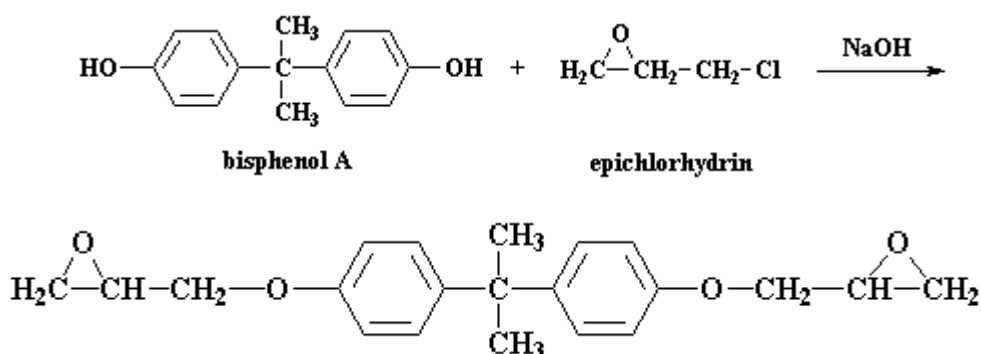


Fig. 1.2: reazione di sintesi di DGEBA

Per applicazioni più mirate si può cambiare la formulazione della resine utilizzando, per esempio, composti tri funzionali o tetra funzionali. Ad esempio qualora la temperatura di esercizio sia elevata (fino a 175°C) si ricorre solitamente alla TGDDM (TetraGlicil Diammino Difetil Metano).

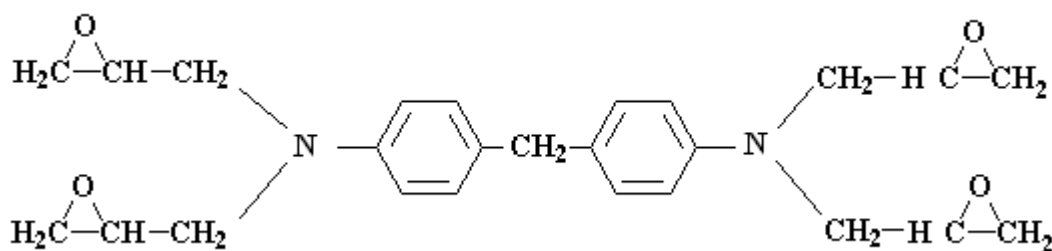


Fig. 1.3: molecola di TGDDM

Affinché possa avvenire la reazione di polimerizzazione è poi necessario un agente reticolante che si possa legare chimicamente ai siti attivi costituendo in questo modo una rete tridimensionale su larga scala. Tale processo di reticolazione (*curing*) converte la resina da liquido viscoso a solido viscoelastico (cfr. par. 1.3, *Dinamiche di reticolazione*).

Tra le più comuni sostanze impiegate ricordiamo le ammine bi funzionali, in grado di generare una reazione radicalica e esotermica con gli epossidi primari senza formazione di prodotti secondari.

Lo schema di reazione è mostrato in figura 1.4.

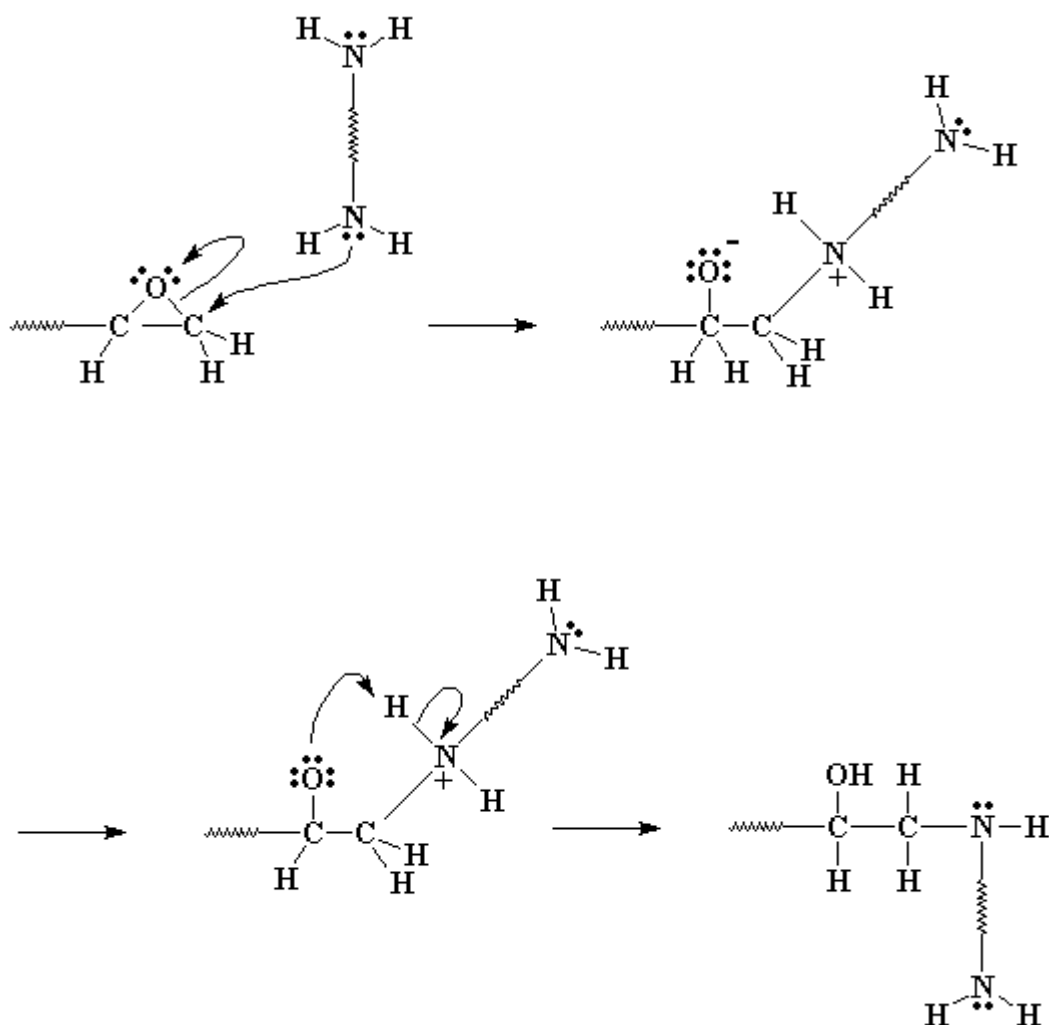


Fig. 1.4: schema di reazione epossidi - ammine

Il gruppo amminico ha ancora un atomo di idrogeno che può reagire con un altro gruppo epossidico; si combina così con una nuova molecola portando alla formazione del reticolo tridimensionale.

La struttura chimica di un possibile materiale reticolato è rappresentata in figura 1.5.

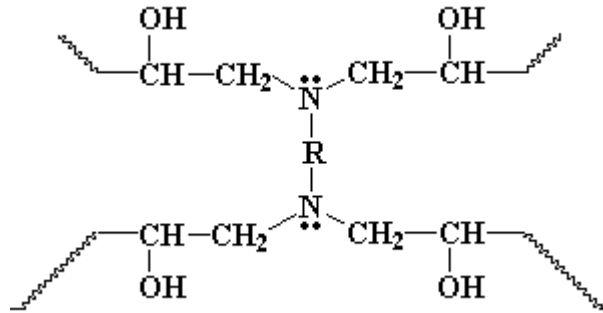


Fig. 1.5: reticolo di una possibile resina epossidica post-curing

Le variabili chimiche e strutturali che intervengono nella formulazione del processo produttivo delle resine epossidiche possono influenzare fortemente le proprietà dei materiali stessi.

Ad esempio ad un elevato numero di anelli aromatici contenuti nella struttura chimica del reticolo corrisponde un'elevata stabilità termica e resistenza chimica del manufatto; un basso grado di reticolazione (associato spesso alla natura dell'agente reticolante) comporta maggiori deformazioni prima della rottura macroscopica; un alto grado di reticolazione, viceversa, determina maggiore resistenza contro gli attacchi chimici e una più alta temperatura di transizione vetrosa nonché maggiore rigidità.

1.3 Dinamiche di reticolazione

Il processo di reticolazione di una resina termoindurente trasforma un materiale a basso peso molecolare e bassa viscosità in un solido viscoelastico di peso molecolare idealmente infinito.

Nei primi stadi la cinetica di reazione viene controllata dalla chimica dei gruppi reagenti (monomeri) che, man mano la reazione procede, tendono ad aggregarsi in catene più lunghe dando luogo ad oligomeri anche ramificati. Trascorso un tempo sufficientemente lungo le catene possono collegarsi completamente tra loro generando così una rete di peso molecolare infinito.

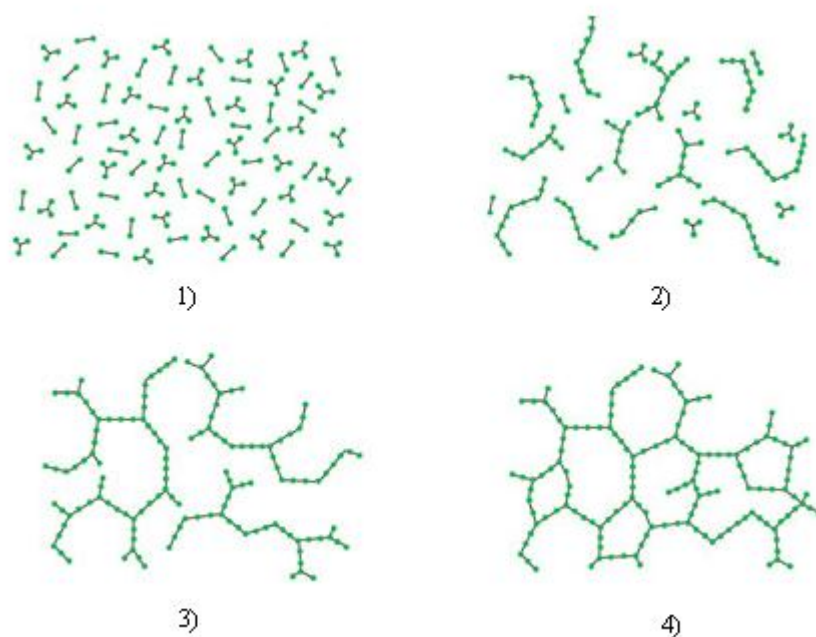


Fig. 1.6: processo di reticolazione per una resina termoindurente

1.3.1 Ciclo di cura

Le matrici polimeriche termoindurenti non polimerizzate presentano, a temperatura ambiente, una viscosità relativamente bassa, dell'ordine di $10^0 \div 10^{-1}$ Pa · s.

Al crescere della temperatura si osserva un'iniziale riduzione della viscosità dovuta alla maggior mobilità delle molecole (non ancora in grado reagire) che consente oltretutto la diffusione di eventuali gas e solventi residui nella matrice.

Quando si attiva la reazione di polimerizzazione la curva di viscosità raggiunge un minimo e comincia a risalire fino al completo consolidamento del componente.

In fig. 1.7 viene riportato, schematicamente, quello che potrebbe essere un ideale ciclo di cura per una resina termoindurente con applicazioni nel campo dei materiali compositi.

L'intervallo di viscosità tra linea A e B è quello ideale entro cui dovrebbe essere mantenuta la resina durante il processo di impregnazione.

Viscosità troppo basse infatti potrebbero determinare la presenza di gas e bolle intrappolate nel composito; viscosità troppo elevate, d'altra parte, non consentirebbero la completa permeazione e compattazione del sistema.

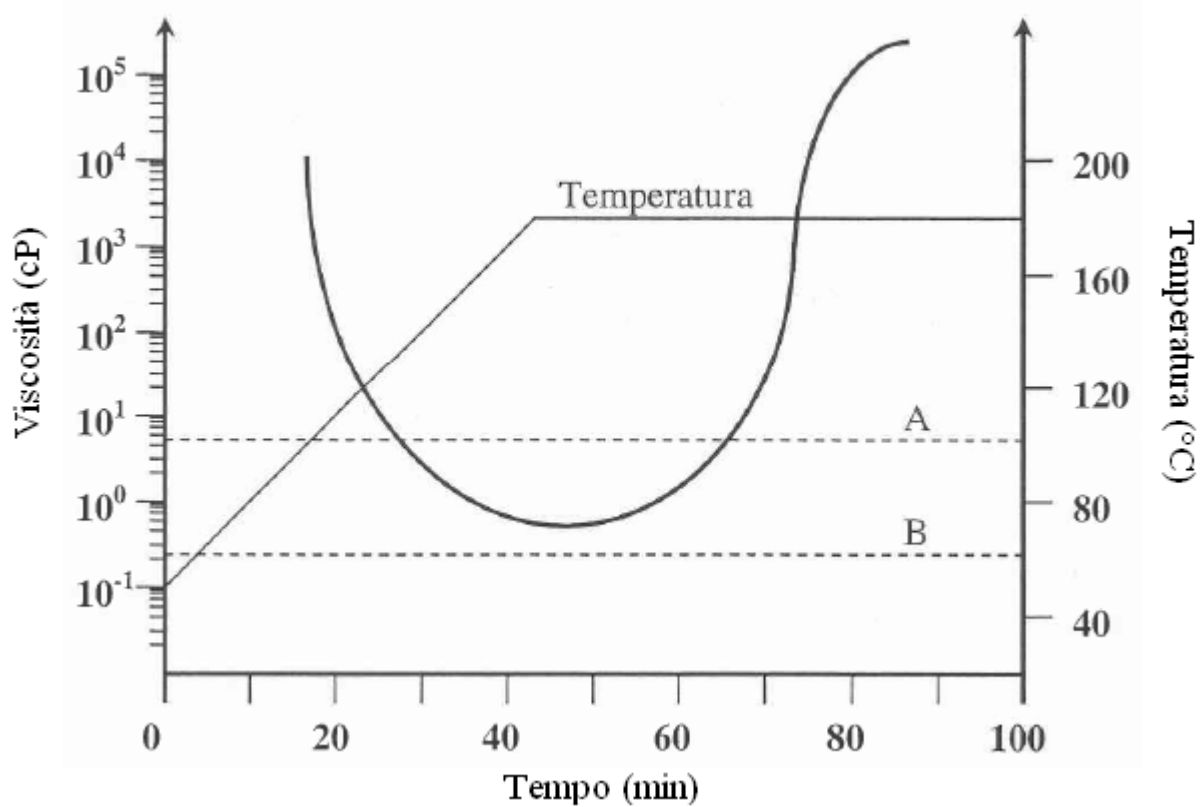


Fig. 1.7: ciclo di cura caratteristico per una resina termoindurente

La reazione di polimerizzazione può dunque avvenire fornendo energia al sistema; solitamente tale energia viene ceduta sotto forma di calore ma può essere trasmessa anche da altre fonti, quali luce ultravioletta, infrarossa o laser.

CAPITOLO 2***Resin Transfer Moulding (R.T.M.)***

Il processo di stampaggio a trasferimento di resina ha assunto, negli ultimi anni, un'importanza sempre maggiore nella produzione di materiali compositi fibrorinforzati.

Questo tipo di tecnologia infatti consente di ottenere manufatti con buone proprietà meccaniche, ottime finiture superficiali e geometrie anche complesse a fronte di costi relativamente contenuti delle attrezzature e tempi di ciclo minori se confrontati con quelli richiesti dalla laminazione manuale o dall'avvolgimento.

2.1 Il processo

La realizzazione di un manufatto in composito prevede sempre (indipendentemente dalla tecnologia di processo impiegata) tre fasi fondamentali e distinte:

1. disposizione delle fibre di rinforzo
2. impregnazione delle fibre
3. consolidamento (reticolazione resina)

Nel processo R.T.M. le fibre, opportunamente preformate ma non ancora impregnate di resina, vengono inserite all'interno di uno stampo già preventivamente ripulito e riscaldato; una volta posizionata la preforma, si chiude lo stampo e si crea il vuoto (~ -0.8 bar).

Quando la temperatura è sufficientemente omogenea può iniziare la fase di impregnazione: dapprima si miscelano i reagenti (resina e indurente) che in seguito vengono iniettati in pressione all'interno dello stampo sigillato.

La resina penetra così negli interstizi tra le fibre per effetto della capillarità con l'ausilio della pressione esterna applicata. Si può descrivere in maniera abbastanza coerente alla realtà questo fenomeno con l'equazione di flusso attraverso un mezzo poroso anisotropo (legge di Darcy).

$$Q_i = \frac{1}{\eta} S_{ij} \frac{\partial p}{\partial x_j}$$

dove:

Q_i è la portata del fluido secondo la direzione i-esima

S_{ij} è la matrice di permeabilità del materiale [m^2]

η è il coefficiente di viscosità del fluido

p è la pressione del fluido

In seguito all'iniezione si passa alla fase di consolidamento, ossia mantenimento ad elevate temperature per consentire la reticolazione della resina fino alla fase di apertura dello stampo.

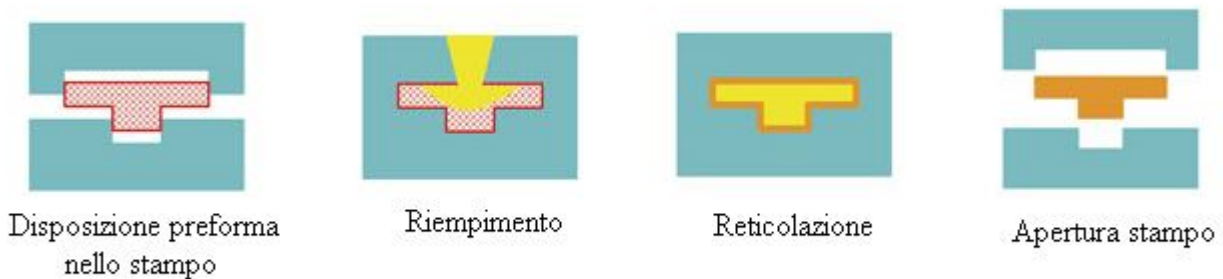


Fig. 2.1: fasi del processo di stampaggio R.T.M.

2.2 Stampi per R.T.M.

Lo stampo impiegato in un processo R.T.M. è costituito da due elementi fondamentali: lo stampo maschio e lo stampo femmina o controstampo. Il volume compreso tra le due superfici interne di questi stampi corrisponde al profilo del componente da produrre compresi i canali di adduzione della resina, le eventuali materozze o altro.

La qualità dello stampo influirà direttamente sulla qualità del prodotto finale, pertanto è fondamentale realizzarlo al meglio.

In generale si possono individuare quattro parti fondamentali:

- la cavità vera e propria, che rappresenta la forma del componente e che deve possedere i requisiti richiesti dal progettista in termini di finitura superficiale, rugosità, forma, spessori, ecc..
- i punti di iniezione, parte dello stampo da cui passa il flusso di resina in pressione durante il riempimento. La posizione dei punti di iniezione è fondamentale per l'ottimale impregnazione delle fibre: solitamente vengono posti nel centro geometrico dello stampo e

sul retro del componente da stampare, oppure al di fuori della geometria del componente su un canale che consente poi l'adduzione della resina fino alla cavità. In generale è essenziale che dal punto di iniezione la resina possa muoversi verso le estremità in modo sincronizzato.

- gli elementi periferici e i canali di alimentazione, fondamentali per accogliere gli eccessi di resina durante lo stampaggio e spostare al di fuori del componente le eventuali bolle di gas residue. Tutto questo materiale periferico dovrà essere rimosso meccanicamente dal componente vero e proprio dopo estrazione dagli stampi.
- le guarnizioni, il sistema di chiusura, il sistema di riscaldamento di cui si discuterà più dettagliatamente nel paragrafo 2.3.

Per la realizzazione di stampi R.T.M. si possono utilizzare diverse tipologie di materiali, la cui scelta è dettata da considerazioni quali costo di produzione, vita media di servizio, numero massimo di parti stampabili ma anche temperatura massima di curing e finitura superficiale ottenibile.

Tipologia	Superficie	Service life (numero parti)	Indice costo	Produzioni	Vantaggi	Svantaggi
Composito poliestere	Poliestere (gel coat)	1500	1	Piccola serie	Basso costo; rapido da realizzare	Service life breve; superficie fragile
Composito epossidico	Epoxy (gel coat)	3 000 ÷ 6 000	1.5	Piccola serie	Possibilità di regolare accuratamente la temperatura	Service life breve; superficie fragile
Elettroformato	Nichel	50 000 ÷ 100 000	5	Media serie	Costo/ prestazione ottimale	Possibili deformazioni nel tempo
Alluminio	Lega alluminio (lucidata)	10 000 ÷ 30 000	7	Media serie	Accuratezza e affidabilità nel tempo	Scarsa durezza superficiale; stampi piccoli
Acciaio	Carbon steel (lucidato, eventualmente cromato)	250 000 ÷ 500 000	20	Grande serie	Grande accuratezza superficiale; affidabilità nel tempo	Tempi di realizzazione; costo; peso elevato

Tab. 2.1: caratteristiche principali dei più comuni stampi R.T.M.

2.3 Componenti

Nello sviluppo di un processo R.T.M. oltre allo stampo vero e proprio sono fondamentali tutta una serie di componenti ausiliari che consentono il funzionamento ottimale dello stampaggio.

In questo paragrafo verranno descritti in maniera dettagliata i componenti e le attrezzature che sono poi state impiegate durante la fase di realizzazione dello stampo pilota in poliuretano (cfr. cap. 5) presso l'azienda Lamiflex Composites di Ponte Nossua (Bg).

2.3.1 Iniezione

Il metodo più semplice e meno costoso per iniettare resina liquida nello stampo fino a pressioni di 5÷6 bar è costituito da un fusto pressurizzato tramite aria compressa.



Il principio di funzionamento è estremamente semplice: dopo aver miscelato resina e indurente nelle opportune proporzioni si travasa la miscela all'interno del bidone attraverso il rubinetto A.

L'aria compressa viene trasferita all'interno della camera dall'innesto C su cui è montato un manometro di controllo; qualora la pressione sia troppo elevata si può degassare il fusto con il rubinetto B.

Una volta raggiunta la pressione ottimale la resina può fuoriuscire in direzione dello stampo dal rubinetto D sul quale è innestato un tubo in polietilene ($\varnothing = 10$ mm).

Fig. 2.2: fusto di iniezione resina

Il sistema ha ovviamente una capacità piuttosto limitata pertanto viene impiegato nella produzione di componenti medio – piccoli.

Per produzioni più ampie si ricorre a sistemi di iniezione più complessi, collegati direttamente ai fusti dei singoli reagenti, in grado di misurare, miscelare e trasferire direttamente la resina, l'indurente e gli eventuali riempitivi senza intervento dell'operatore. Lo schema di funzionamento per una possibile macchina di iniezione è riportato in fig. 2.3.

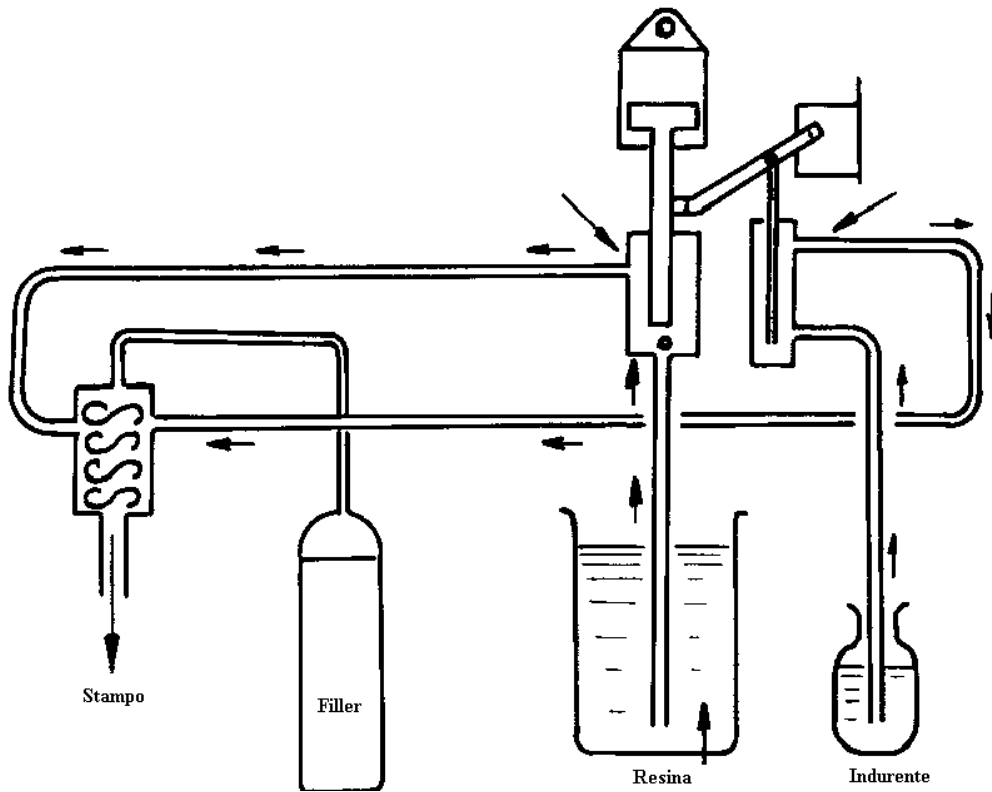
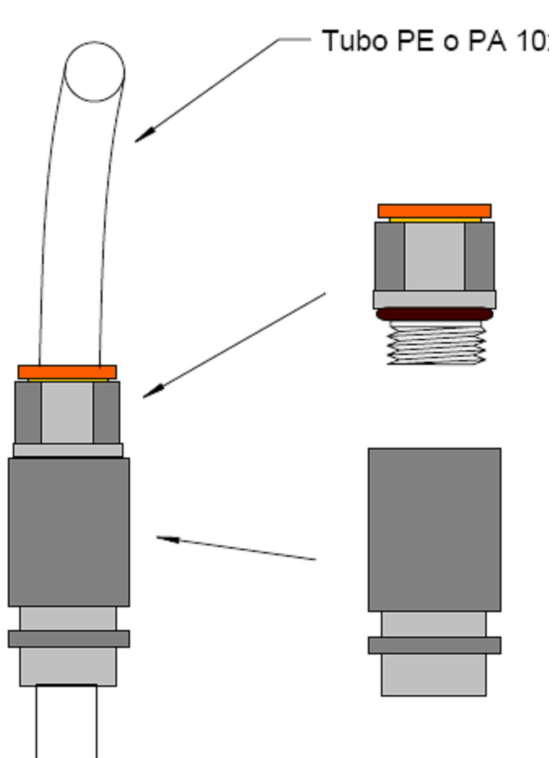


Fig. 2.3: macchina di iniezione



Un ulteriore componente di fondamentale importanza per la fase di iniezione è l'iniettore (prodotto nello specifico dalla Resipol srl), sviluppato appositamente per il processo di stampaggio R.T.M.

All'interno del pezzo si trova un anello in PTFE e un'ogiva in grado di bloccare il tubo una volta avvitato il dado, evitando così un distacco accidentale durante o dopo l'iniezione. Inoltre l'anima interna è estraibile una volta che la corona esterna è stata incollata allo stampo, permettendo in questo modo la collocazione di nuovi tubi dopo la prima stampata.

Fig. 2.4: iniettore Resipol

2.3.2 Pressa



Il sistema di movimentazione e chiusura può variare fortemente da caso a caso in base al peso e alle dimensioni degli stampi ma deve garantire una certa facilità di utilizzo nelle fasi di chiusura - apertura nonché una forza sufficiente a contenere la spinta idrostatica generata durante l'iniezione.

La pressa verticale idraulica è un ottimo sistema di movimentazione e, se le forze in gioco lo permettono, consente anche una chiusura ermetica degli stampi.

Il costo relativamente elevato di questo componente verrà recuperato solo su grosse produzioni ma il suo impiego è necessario quando il peso dello stampo è piuttosto elevato.

Sistemi più complessi, in cui il sistema di chiusura – apertura è integrato allo stampo, sono stati realizzati per produzioni di massa (si parla di stampo – pressa).

Fig. 2.5: pressa verticale idraulica da 20 ton

2.3.3 Riscaldamento – Controllo

Affinché possa avvenire correttamente il processo di reticolazione della resina durante la fase di curing è necessario che gli stampi siano riscaldati e che sia attivo un meccanismo di controllo della temperatura interna tramite l'utilizzo di termocoppie.

I sistemi di riscaldamento più impiegati per stampi R.T.M. sono

- circolazione di fluido termovettore in canali caldi
- resistenze elettriche applicate alla superficie esterna stampi

La prima soluzione trova impiego tipicamente qualora gli stampi siano realizzati in materiale metallico e consente una regolazione ottimale della temperatura anche in funzione del calore prodotto dalla reazione di reticolazione della resina (esotermica).

Riuscire a uniformare il più possibile la temperatura all'interno della cavità è molto importante per evitare di avere zone a diverso tasso di reattività il che potrebbe generare differenze anche sensibili sulla finitura superficiale del pezzo.

Infatti l'eccessiva reattività di alcune aree potrebbe generare un ostacolo al riempimento di altre zone dello stampo e determinare quindi un deterioramento della superficie finale.

Il metodo di riscaldamento con resistenze elettriche, invece, trova applicazioni perlopiù su stampi polimerici o compositi e ha il vantaggio di essere un sistema decisamente più semplice da realizzare ed economico rispetto al precedente ma meno preciso in termini di controllo della temperatura.

Il trasferimento di calore dalla resistenza allo stampo avviene principalmente per conduzione e in parte per irraggiamento; per ottimizzare lo scambio termico tra le due superfici ed evitare problemi di fissaggio spesso le resistenze vengono immerse all'interno dello stampo, in apposite scanalature che vengono poi sigillate per evitare al massimo il contatto con l'aria.

ELITERM " SP "

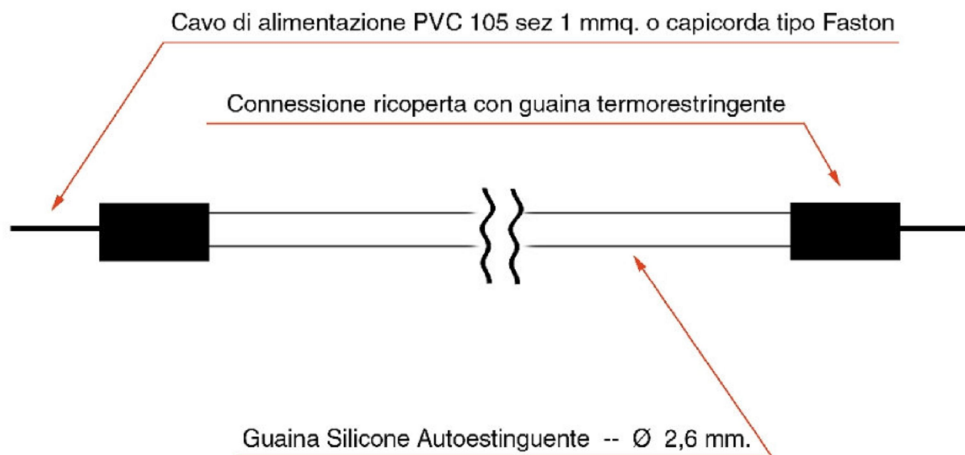


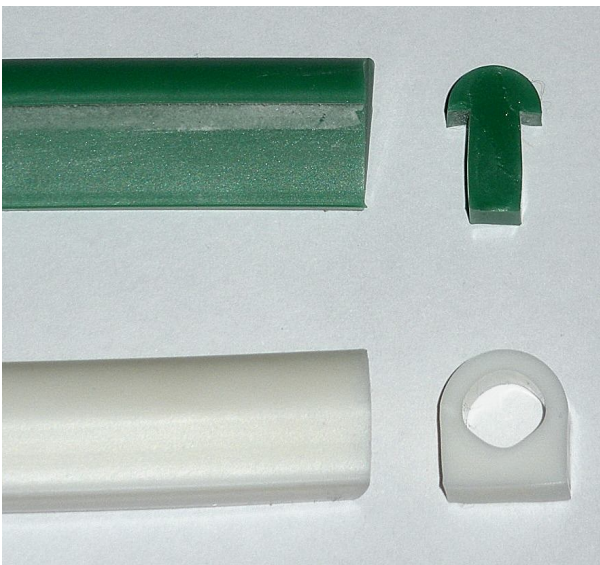
Fig. 2.6: resistenze flessibili Eliterm SP

Le resistenze impiegate nel riscaldamento dello stampo in poliuretano (cfr. cap. 5) sono fornite dalla ELITERM SAS. La guaina esterna è realizzata in silicone speciale autoestinguente con diametro di 2.6 mm. L'anima invece è costituita da un filamento resistivo al Nichel Cromo che può generare potenze da 5 a 70 W / m. Le tensioni di alimentazione possono variare da 12 a 220 V.

2.3.4 Vuoto

Il vuoto viene generato all'interno dello stampo sia per facilitare l'impregnazione delle fibre e il riempimento della cavità sia per promuovere l'estrazione dalla resina delle fasi gassose riducendo in questo modo porosità e difetti nel manufatto finale.

La realizzazione del vuoto, che difficilmente supera -0.8 bar, è possibile grazie ad una pompa collegata al canale di aspirazione dello stampo tramite tubi in polietilene simili a quelli impiegati sul canale di iniezione.



Affinché la tenuta del vuoto sia ottimale si utilizza una guarnizione siliconica incastonata nel bordo dello stampo che ha la doppia funzione di generare tenuta stagna del vuoto e nel contempo evitare che la resina refluisca verso l'esterno dello stampo al momento dell'iniezione.

Esistono diverse tipologie di guarnizioni, in particolare si ricorda quella "a fungo" (verde) e quella cava (bianca), entrambe in silicone.

Fig. 2.7: guarnizioni per stampi R.T.M.

2.4 Osservazioni

Il metodo di stampaggio a trasferimento di resina offre la possibilità di produrre componenti dalla finitura superficiale eccellente con ottima riproducibilità in termini di dimensioni e spessori.

La forma e i volumi dello stampato possono essere in generale molto diversi, ma ciò richiede un attento esame e studio nella fase di progettazione degli stampi.

Infatti sussistono limiti tecnologici o considerazioni economiche che possono modificare anche fortemente il design di uno stampo nella sua fase di realizzazione.

Spessori

Lo spessore minimo ottenibile attraverso un processo R.T.M. è di 1.5 mm mentre non ci sono particolari limitazioni sullo spessore massimo, tipicamente non oltre i 20 mm.

Per assicurare un corretto afflusso di resina durante la fase di iniezione è essenziale che le fibre di rinforzo siano posizionate il più uniformemente possibile sullo stampo; pertanto è preferibile

realizzare componenti a spessore costante o comunque senza repentini cambiamenti di altezza, privilegiando nell'eventualità raggi di raccordo ampi.

Dimensioni

La dimensione massima della parte da produrre dipende dalla complessità della geometria e dalla possibilità di realizzare stampi in grado di sopportare almeno 4 bar di pressione idrostatica interna senza deformarsi sensibilmente. Ragionevolmente si può dunque stimare un'area utile massima di 6 o 7 m², ossia un componente di circa 1.5 x 4.5 m.

Rinforzo

Le caratteristiche meccaniche finali del componente dipendono essenzialmente dal tipo e dalla percentuale di fibre di rinforzo impiegate. La percentuale in volume di fibre per un processo R.T.M. può variare sensibilmente nell'intervallo 15 -50 % .

Finitura superficiale

La finitura superficiale ottenibile è in generale soddisfacente e rispecchia la qualità e l'accuratezza delle superfici interne dello stampo.

Tuttavia possono intervenire anche altri fattori, in particolare alcune rugosità possono essere dovute alle fibre di rinforzo impiegate o all'eccessiva reattività della resina in zone più calde.

Geometria

In generale sono da evitare gli spigoli vivi a favore di raccordi con almeno 5 mm di raggio.

Infatti oltre a garantire una maggiore facilità nella fase di estrazione del pezzo dallo stampo si evita di accumulare resina pura nello spigolo che può diventare un punto di innesco cricca per effetto del più facile rilascio degli stress interni accumulati durante il processo di polimerizzazione.

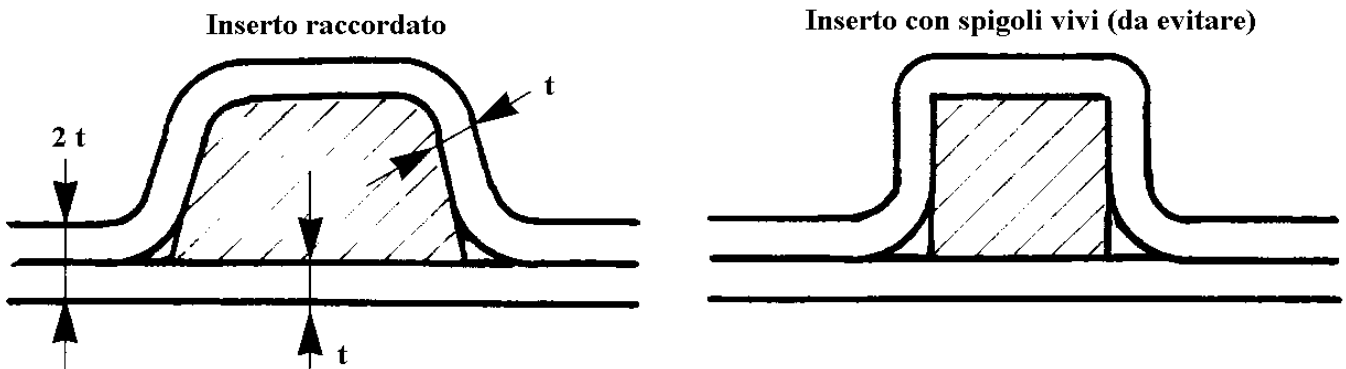


Fig. 2.8: ottimizzazione della geometria

Aspetti economici

Da un punto di vista puramente economico il processo R.T.M. tradizionale è competitivo per produzioni medio piccole, ossia da 1000 a 20000 parti l'anno. L'investimento richiesto per portare alla produzione di un manufatto è relativamente modesto, e perlopiù dovuto alla attrezzatura di base (pressa, sistema del vuoto, ecc..).

Il percorso intrapreso dall'azienda e descritto in questa tesi è volto alla realizzazione di stampi in materiale polimerico, molto più economici rispetto a quelli metallici. Pertanto si può pensare ad una competitività del processo (con questi accorgimenti) anche per produzioni pilota o comunque molto piccole.

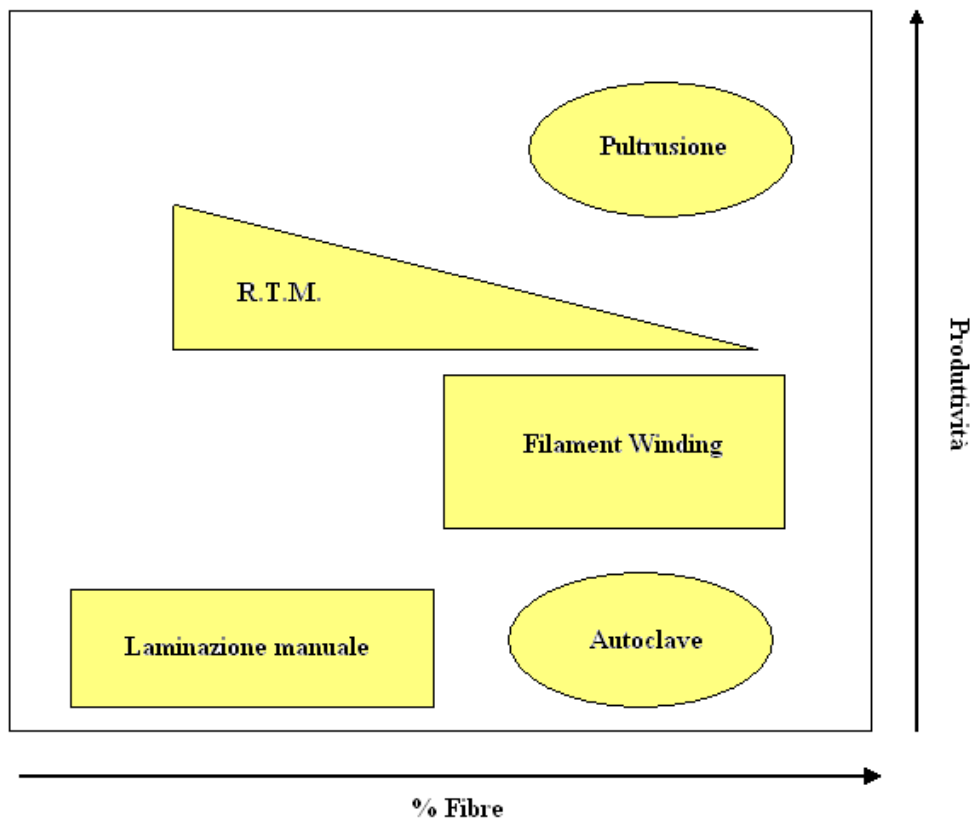


Fig. 2.9: confronto tra tecnologie di produzione per materiali compositi.

CAPITOLO 3

Materiali, strumentazioni e modalità sperimentali

In previsione della successiva fase di realizzazione dello stampo in poliuretano (cfr. cap. 5) è stato necessario caratterizzare il materiale proposto dall'azienda LAMIFLEX Composites attraverso una serie di prove dinamo termo meccaniche che hanno messo in luce diverse importanti proprietà e comportamenti poi risultati essenziali ai fini di un corretto utilizzo e funzionamento nel processo di stampaggio.

Inoltre è risultato opportuno caratterizzare anche un altro materiale con cui già si era realizzato uno stampo pilota mal funzionante proprio per capire similitudini e differenze tra i due materiali in oggetto.

In questo capitolo verranno presentati dettagliatamente le caratteristiche e proprietà dei due diversi materiali, le strumentazioni impiegate per caratterizzarli e le modalità sperimentali seguite.

Si rimanda al successivo cap. 4 per la trattazione degli esiti sperimentali ed elaborazione dei dati.

3.1 I materiali studiati

I due materiali soggetti ad analisi sono prodotti commerciali della azienda tedesca RAMPF, leader nel settore di fornitura, sviluppo e produzione di sistemi di resine reattive e della relativa tecnologia di applicazione. Si possono acquistare sotto forma di tavole monolitiche di diverse dimensioni che possono poi essere facilmente lavorate e fresate con macchine a controllo numerico

Il nome commerciale dei due prodotti è:

- RAKU – TOOL WB 1700, tavola poliuretana
- RAKU – TOOL WB 0700, tavola epossidica caricata con vetro particellare

Di seguito le due schede tecniche fornite dal produttore.

RAKU-TOOL® WB-1700

Materiale in pannelli

Tavole Poliuretaniche per attrezzi e stampi

PC - Rev.-Status: 01- 2009/07/03

Proprietà principali

- Ottima qualità superficiale, lucidabile
- Ottima lavorabilità a CNC
- Ottima resistenza termica
- Eccellente resistenza all'abrasione

Applicazioni

- Stampi per deformazione di lamierati
- Modelli per termoformatura
- Calibri di controllo
- Stampi di schiumatura

Proprietà meccaniche

			WB-1700
Colore	visivo		Grigio scuro
Densità	ISO 1183	g/cm ³	1,70
Durezza Shore D	ISO 868		85 – 90
Coefficiente di espansione termica lineare	ISO 11359	10 ⁻⁶ K ⁻¹	45 – 50
Temperatura di distorsione termica, HDT	ISO 75	°C	120 – 125
Resistenza alla compressione	ISO 604	MPa	125 – 130
Resistenza alla flessione	ISO 178	MPa	80 – 85

Processo di fresatura.

Il prodotto deve essere ad una temperatura di 20°C – 25°C durante la fresatura.

Confezioni

RAKU-TOOL® WB-1700	750 x 500 x 50 mm 750 x 500 x 100 mm
--------------------	---

Stoccaggio

Il materiale deve essere stoccato in posizione orizzontale in ambiente asciutta. Prima di lavorare il prodotto, lasciarlo a temperature di 20 – 25°C per alcuni giorni.

RAKU-TOOL® WB-0700

Materiale in pannelli

Tavole Epossidiche per attrezzi e stampi

PC - Rev.-Status: 01- 2009/07/03

Proprietà principali

- Ottima qualità superficiale
- Eccellente lavorabilità a CNC
- Ottima stabilità dimensionale
- Resistenza termica fino a 135°C

Applicazioni

- Modelli e stampi per preimpregnati
- Modelli per termoformatura
- Modelli e stampi per alte temperature

Proprietà meccaniche

			WB-0700
Colore	visivo		Verde chiaro
Densità	ISO 1183	g/cm ³	0,70
Durezza Shore D	ISO 868		70 – 80
Coefficiente di espansione termica lineare	ISO 11359	10 ⁻⁶ K ⁻¹	35 – 45
Temperatura di distorsione termica, HDT	ISO 75	°C	135 – 140
Resistenza alla compressione	ISO 604	MPa	50 – 55
Resistenza alla flessione	ISO 178	MPa	30 – 40

Processo di fresatura.

Il prodotto deve essere ad una temperatura di 20°C – 25°C durante la fresatura.

Confezioni

RAKU-TOOL® WB-0700

1500 x 500 x 50 mm
 1500 x 500 x 75 mm
 1500 x 500 x 100 mm
 1500 x 500 x 150 mm
 1500 x 500 x 200 mm

Stoccaggio

Il materiale deve essere stoccato in posizione orizzontale in ambiente asciutta. Prima di lavorare il prodotto, lasciarlo a temperature di 20 – 25°C per alcuni giorni.

3.2 Misure DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis)

Le tecniche di misura termo meccaniche dinamiche consentono di misurare proprietà intrinseche del materiale quali l'andamento del modulo di rigidezza in funzione della temperatura e la temperatura di transizione vetrosa.

Verranno di seguito descritti brevemente i principi fisici alla base della tecnica di misura, le modalità sperimentali impiegate nella realizzazione delle prove e la strumentazione utilizzata.

3.2.1 Tecnica di misura

In una prova dinamo meccanica si applica al campione una deformazione oscillante (tipicamente sinusoidale) in accordo con la legge:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t}$$

dove γ_0 è l'ampiezza della deformazione applicata e ω è la frequenza di oscillazione.

Per i solidi idealmente elastici, che rispettano la legge di Hooke, lo sforzo generato è proporzionale all'ampiezza di oscillazione e le curve tempo – deformazione e tempo – sforzo sono tra loro in fase. Se il campione è invece un fluido ideale lo sforzo è proporzionale alla velocità di deformazione e le due curve sono tra loro sfasate di $\pi/2$ (fig. 3.1).

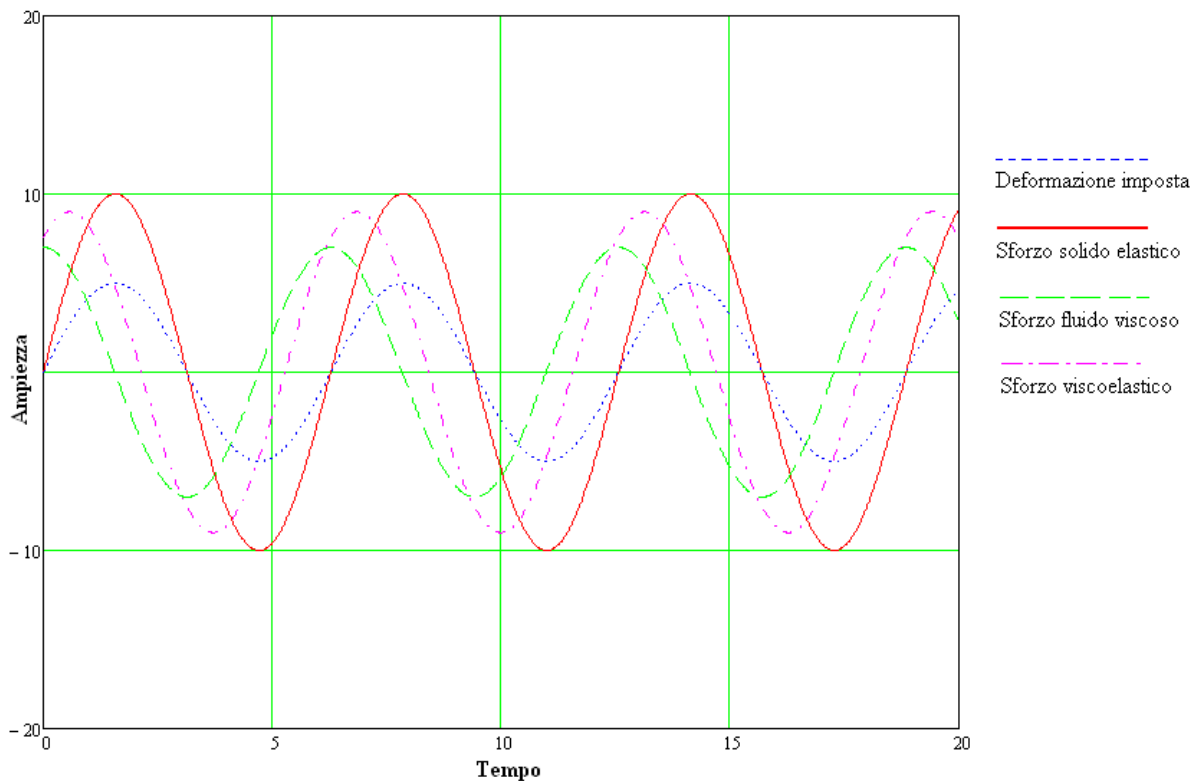


Fig. 3.1: risposte di un materiale elastico, viscoso o viscoelastico ad una possibile deformazione oscillante

I materiali solidi viscoelastici (polimeri) rispondono alla sollecitazione opponendo uno sforzo che segue ancora una legge periodica di frequenza ω sfasata però di δ rispetto alla curva di deformazione:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{(i \cdot \omega t + \delta)}$$

La risposta del materiale è perciò in ritardo rispetto allo stimolo imposto.

In realtà questo sforzo può essere scomposto in due componenti distinte: una puramente elastica (τ') in fase con la sollecitazione e una puramente viscosa (τ'') in fase con la velocità di deformazione.

Per una caratterizzazione quantitativa del comportamento viscoelastico del materiale si considerano quindi i rapporti di τ su γ ossia il modulo dinamico (o complesso) G^* e il rapporto di τ su $d\gamma/dt$ ossia la viscosità dinamica (o complessa) η^* . In particolare per quanto riguarda i moduli:

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta + i \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta$$

Il modulo complesso può anche essere rappresentato come somma delle componenti reale e immaginaria:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta$$

$$G^* = G' + iG''$$

dove G' è il modulo elastico, che caratterizza la risposta elastica del materiale alla sollecitazione, e G'' è il modulo di perdita, che ne caratterizza invece la risposta viscosa.

Il rapporto del modulo di perdita e del modulo elastico è la tangente dell'angolo di sfasamento delta tra curva di sforzo e deformazione, indice della dissipazione di energia.

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta$$

Le quantità G' , G'' e $\tan \delta$ così definite sono assunte indipendenti dai valori assoluti di sforzo e deformazione, il che è vero solo in caso di comportamento viscoelastico lineare.

Le misure effettuate hanno quindi consentito di ottenere andamenti dei moduli G' e G'' nonché $\tan \delta$ in funzione della temperatura a frequenze di oscillazione torsionale imposte (1 Hz).

3.2.2 Modalità sperimentali

Per la prova DMTA in torsione sono stati impiegati provini solidi di WB 1700 e WB 0700 opportunamente profilati a forma di barrette con le seguenti geometrie:

Materiale	Spessore (mm)	Larghezza (mm)	Lunghezza (mm)
WB 1700	2,1	10,5	32,5
WB 0700	1,3	10,4	32,8

Una volta montato il provino sui due morsetti della macchina di prova, lo si porta in leggera trazione e si chiude la camera termostatica che isola termicamente il sistema dall'ambiente esterno. Lavorando su provini piccoli, la camera di prova del DMTA è facilmente termostata: questo consente, ad esempio, di impostare un range di temperatura da circa 20 °C a oltre 300°C ; stesso discorso per la frequenza di sollecitazione che può variare da valori molto bassi (10^{-5} Hz) fino a qualche centinaio di hertz.

Partendo dunque dalla temperatura ambiente, si dà inizio alla prova con acquisizione dei moduli G' e G'' al variare della temperatura posta costante la frequenza di oscillazione.

I parametri di prova impiegati sono:

- Frequenza di oscillazione 1 Hz
- Deformazione imposta 1%
- Temperatura minima 25°C
- Temperatura massima 220 °C
- Velocità di riscaldamento 3°C/min

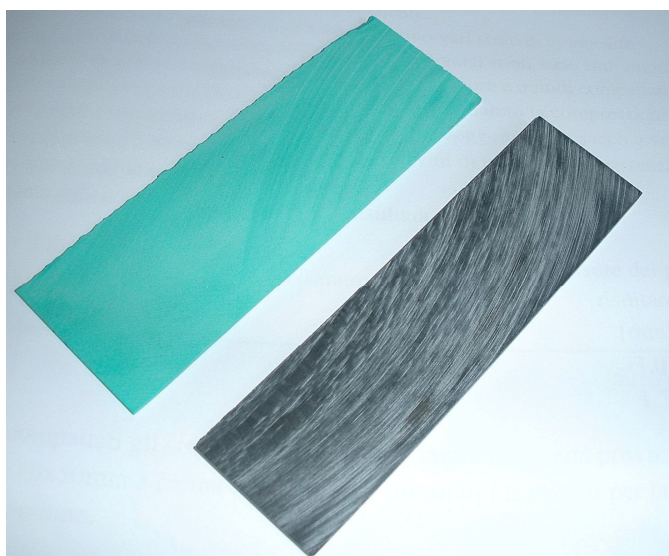


Fig. 3.2: provini WB 0700 e WB 1700 impiegati nella prova DMTA torsionale

3.2.3 Strumentazione

Lo strumento di prova impiegato è un RHEOMETRICS RDA II.

Questa apparecchiatura è in grado di misurare il momento torcente che il campione di materiale oppone ad una deformazione angolare imposta, fissata la frequenza di oscillazione.

I limiti di coppia vanno da 2 a 2000 g · cm, la frequenza può variare tra 10^{-5} e 500 rad/s.

La connessione della macchina ai provini avviene per mezzo di morsetti ai quali possono essere fissati campioni di diversa forma e natura, essenzialmente barrette solide a sezione rettangolare (fig.3.2).

Il morsetto inferiore, montato sul motore, impartisce la deformazione angolare voluta mentre quello superiore (collegato alla cella di carico) è in grado di valutare il momento torcente trasmesso dal materiale.

Campione e supporti sono racchiusi all'interno di una camera termostatica in grado di imporre al provino temperature o cicli termici prestabiliti.

Un sistema di controllo informatico registra i dati rilevati dalla macchina e li elabora fornendo (in tempo reale e in funzione della temperatura, del tempo, della frequenza, ecc..) misure di moduli, deformazioni, momenti torcenti.

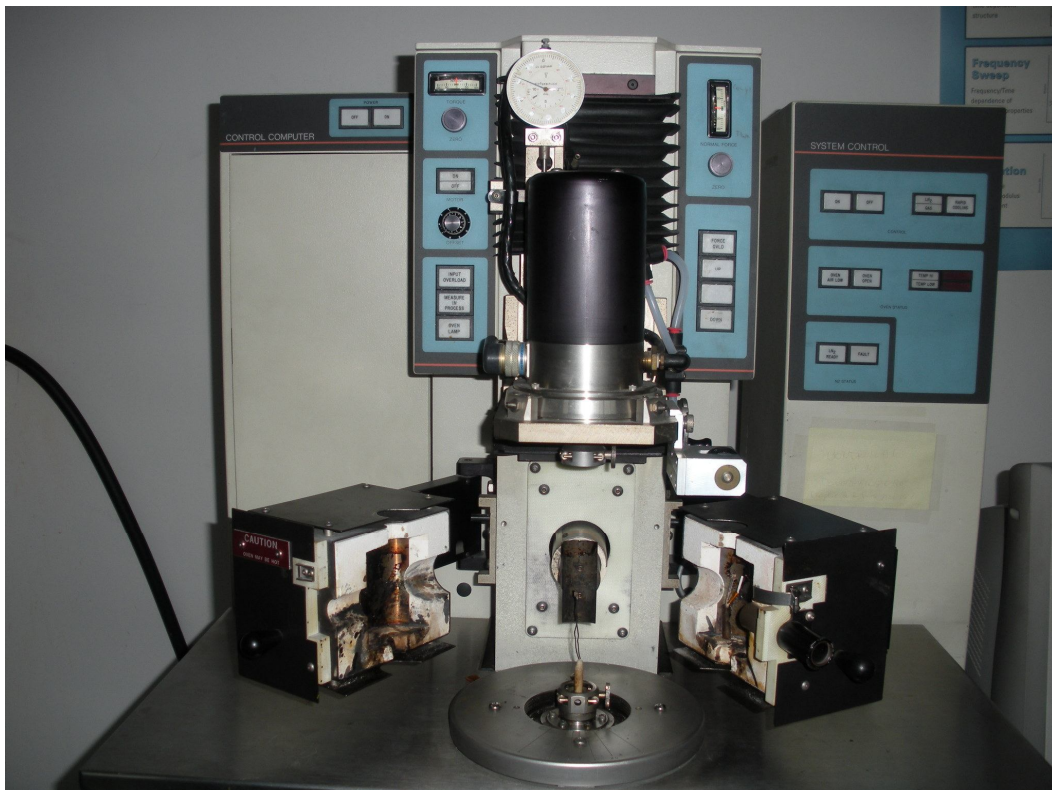


Fig. 3.3: Rheometrics RDA II

3.3 Misure DMTA Dual Cantilever

La tecnica di misura DMTA Dual Cantilever è impiegata per caratterizzare il comportamento viscoelastico dei materiali polimerici e consente di ottenere informazioni analoghe a quelle della prova torsionale sollecitando però in maniera differente il campione in analisi.

Verranno di seguito esposte brevemente le principali caratteristiche della tecnica di misura, le modalità sperimentali impiegate e la strumentazione utilizzata.

3.3.1 Tecnica di misura

Il comportamento viscoelastico di un materiale polimerico (par. 3.2.1) può essere messo in luce oltre che da una prova dinamica torsionale anche attraverso una prova dinamica flessionale, imponendo deformazioni sinusoidali ad ampiezza e frequenza stabilite per svelare la risposta del materiale in termini di E' , E'' e di conseguenza di $\tan\delta$ al variare della temperatura.

La configurazione di prova è osservabile in figura 3.4: il provino è vincolato iperstaticamente alle estremità da afferraggi fissi ed al centro da un afferraggio mobile in grado di generare uno spostamento (imposto) nella direzione verticale.

Il vincolo mobile, inoltre, è in grado di misurare le risposte del materiale in termini di modulo elastico e modulo di perdita.

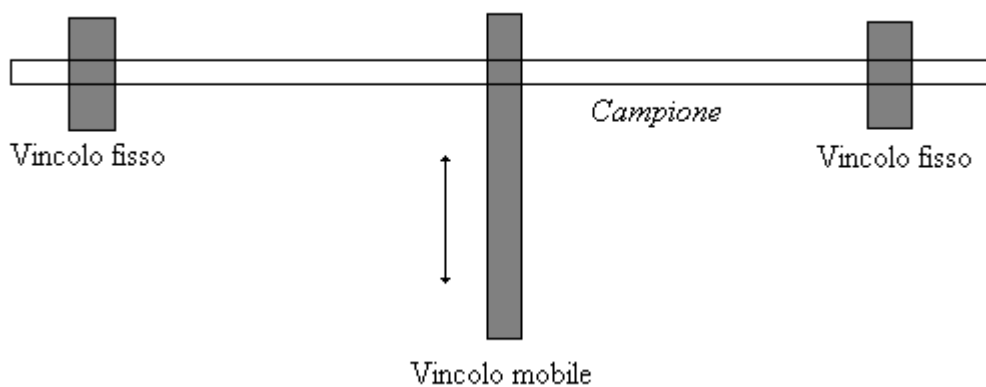


Fig. 3.4: configurazione prova DMTA Dual Cantilever

3.3.2 Modalità sperimentali

I provini impiegati nel test flessionale sono sempre barrette a sezione rettangolare con le seguenti geometrie:

Materiale	Spessore (mm)	Larghezza (mm)	Lunghezza (mm)
WB 1700	2,1	12,0	35,0
WB 0700	1,0	10,5	35,0

Il campione inserito all'interno del sistema di vincoli viene fissato con la movimentazione dell'afferraggio mobile. Anche in questo caso il sistema è inserito in una camera termostatica che può variare la temperatura nel range $20 \div 300$ °C.

Partendo dunque dalla temperatura ambiente, si dà inizio alla prova con acquisizione dei moduli E' e E'' al variare della temperatura posta costante la frequenza di oscillazione.

I parametri di prova impiegati sono:

- Frequenza di oscillazione 1 Hz
- Ampiezza spostamento 15 μm
- Temperatura minima 30°C
- Temperatura massima 160 °C
- Velocità di riscaldamento 3°C/min

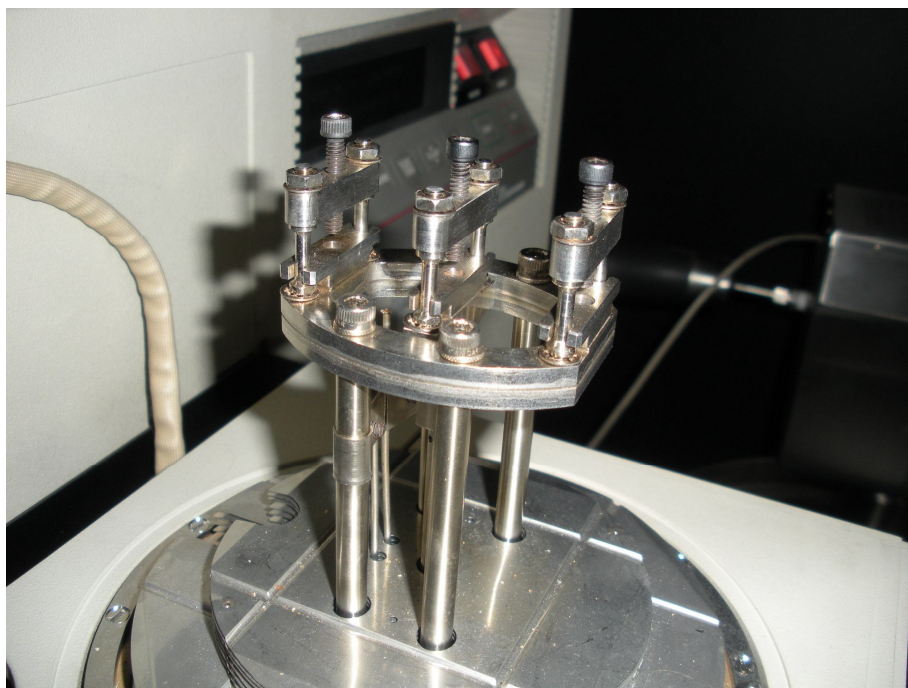


Fig. 3.5: sistema afferraggi Dual Cantilever

3.3.3 Strumentazione

L'apparecchiatura impiegata per le prove flessionali è una TA Instruments DMA 2980.



Fig. 3.6: TA Instruments DMA 2980

Questa macchina utilizza un motore elettrico per generare la forza oscillante che deforma il materiale entro il range $10^{-4} \div 18$ N.

Lo spostamento verticale massimo del vincolo mobile è di 25 mm, il che consente di poter analizzare anche campioni di grandi spessori o fortemente deformabili (elastomeri).

Il sistema di afferraggi è protetto all'interno di una camera termostata che può coprire un range di temperature da -145 °C (con azoto liquido) a oltre 600 °C.

Il sensore che misura lo spostamento durante la sollecitazione è un meccanismo ottico basato sulle figure di diffrazione della luce attraverso reticoli; il sistema è particolarmente sensibile ed è in grado di registrare spostamenti con risoluzione dell'ordine di centinaia di nanometri.

3.4 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La tecnica di calorimetria differenziale è stata impiegata per la caratterizzazione di alcuni componenti realizzati sfruttando lo stampo R.T.M. poliuretano (cfr. par. 5.5.1).

Attraverso l'analisi DSC infatti è stato possibile valutare l'entità dei residui di reticolazione presenti nella resina e la temperatura di transizione vetrosa per alcune configurazioni di curing.

In questo capitolo verranno brevemente descritti i principi fisici alla base della tecnica di misura, le modalità sperimentali impiegate nella realizzazione delle prove e la strumentazione utilizzata.

3.4.1 Tecnica di misura

La calorimetria differenziale a scansione è la principale tecnica di analisi termica utilizzabile su un ampio range di materiali (polimerici, metallici, ceramici) nella quale si misura la differenza di flusso termico tra il campione in esame e un riferimento inerte entrambi vincolati ad una temperatura, pressione e atmosfera controllate.

La struttura di una tipica cella DSC può essere schematizzata in fig. 3.7.

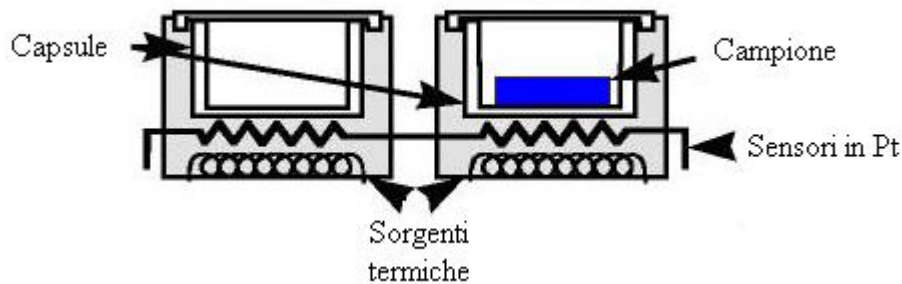


Fig. 3.7: schematizzazione cella DSC

Le sorgenti termiche (indipendenti) trasferiscono calore al campione, contenuto all'interno di una capsula in alluminio, e al riferimento, capsula identica vuota.

I circuiti di controllo consentono di verificare in tempo reale che la temperatura tra campione e riferimento sia mantenuta costantemente uguale al variare del programma di riscaldamento impostato.

Quando si sviluppa una differenza di temperatura tra le due capsule a causa di eventi eso o endo termici l'alimentazione di energia viene regolata in modo da azzerare tale scompensamento.

Un segnale proporzionale alla differenza dH/dt fra il calore fornito al campione e quello fornito al riferimento viene inviato al software di registrazione, che riporta quindi l'andamento del flusso termico in funzione della temperatura o del tempo.

Dall'elaborazione di questi dati è quindi possibile ottenere valori di T_g (temperatura di transizione vetrosa), di entalpia associata a reazioni di reticolazione residue, di calore specifico in funzione della temperatura, ecc...

In fig. 3.8 si riporta un ideale termogramma DSC per una resina termoindurente.

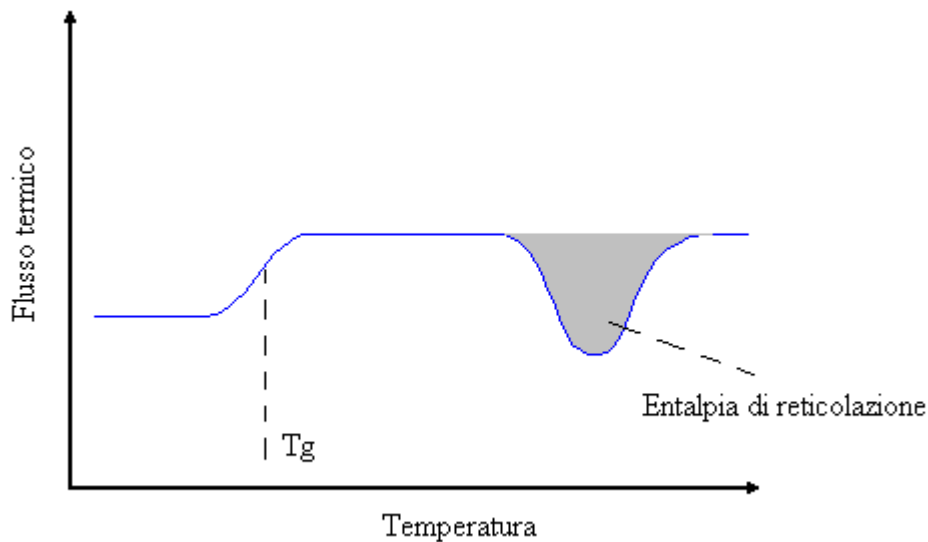


Fig. 3.8: termogramma DSC ideale

Il passaggio tra stato vetroso e gommoso (transizione vetrosa) è caratterizzato da un flesso nel tracciato DSC dovuto a una modesta variazione della capacità termica in funzione della temperatura. Tale trasformazione è detta di secondo ordine in quanto corrisponde ad una discontinuità della derivata seconda dell'energia libera di Gibbs rispetto a temperatura e pressione e può dipendere anche dalle condizioni cinetiche di riscaldamento/ raffreddamento.

La reazione di reticolazione si mostra invece attraverso un picco esotermico da cui è possibile valutare l'entità di energia richiesta per la reazione.

Il grafico DSC è riferito al flusso di calore per grammo di materiale, in rapporto alla temperatura. L'area del picco è quindi definita come:

$$\text{area} = (\text{calore} \cdot \text{temperatura}) / (\text{tempo} \cdot \text{massa}) \quad [(\text{J} \cdot \text{K}) / (\text{s} \cdot \text{g})]$$

Normalmente si normalizza l'area alla velocità di riscaldamento:

$$\text{area} / \text{velocità di riscaldamento} \quad [\text{J} / \text{g}]$$

3.4.2 Modalità sperimentali

I campioni da utilizzare nella prova DSC devono essere molto piccoli e di massa tipicamente compresa tra 5 e 25 mg. Pertanto, in riferimento alla caratterizzazione degli stampati in composito (cfr. par. 5.5.1), sono stati prelevati campioni di materiale di massa rispettivamente pari a:

- 21 mg (prova 1, ± 0.01 mg)
- 23 mg (prova 2, ± 0.01 mg)

Una volta inserito nella opportuna capsula di contenimento, il provino viene appoggiato all'interno della camera DSC a temperatura ambiente e stabilizzato inizialmente ad una temperatura di 23 °C.

La prova (dinamica) prevede i seguenti parametri di processo:

- Atmosfera: Azoto
- Velocità riscaldamento: 20 °C/min
- Temperatura massima: 250 °C
- Doppio ciclo riscaldamento - raffreddamento

3.4.3 Strumentazione

L'apparecchiatura impiegata per le prove di calorimetria differenziale a scansione è una TA Instruments DSC 2010.



Fig. 3.9: TA Instruments DSC 2010 (si noti nella camera il campione e il suo riferimento)

3.5 Prove di efficienza nella trasmissione termica

Per valutare l'efficacia nella trasmissione del calore delle tavole polimeriche proposte per la realizzazione dello stampo R.T.M. è stata condotta una piccola campagna di caratterizzazione internamente all'azienda non essendo disponibili i dati di conducibilità e diffusività termica, importanti per stimare quantomeno approssimativamente i tempi di riscaldamento dello stampo.

Di seguito verranno brevemente descritti i principi fisici alla base della tecnica di misura, le modalità sperimentali impiegate nella realizzazione delle prove e la strumentazione utilizzata.

3.5.1 Tecnica di misura

La tecnica di misura si basa fundamentalmente sul principio di conduzione termica in regime variabile per solidi semi – infiniti.

Un solido semi- infinito è un corpo idealizzato che ha un'unica superficie piana e si estende all'infinito in tutte le direzioni. Questo corpo idealizzato viene usato per mostrare che la variazione di temperatura nello spessore dipende esclusivamente dalle condizioni termiche sull'unica superficie esterna riscaldata.

In realtà anche un solido finito di grosso spessore può essere considerato come un solido semi infinito se si è interessati alla variazione della temperatura nello spessore a patto che le altre superfici siano sufficientemente lontane dalle sonde durante l'osservazione.

Pertanto nella realizzazione dei provini si è cercato di simulare il più possibile condizioni di solido semi – infinito, cercando altresì di avvicinarsi il più possibile alla configurazione dello stampo in esercizio.

In fig. 3.10 si può osservare la geometria e la disposizione delle sonde nei i provini impiegati.

Gli elevati spessori sono confrontabili con quelli effettivamente riscontrabili nello stampo. Le sonde sono state inserite in fori profondi 50 mm per evitare il più possibile effetti di bordo dovuti alle pareti laterali ed avvicinarsi quindi all'ipotesi di solido semi- infinito.

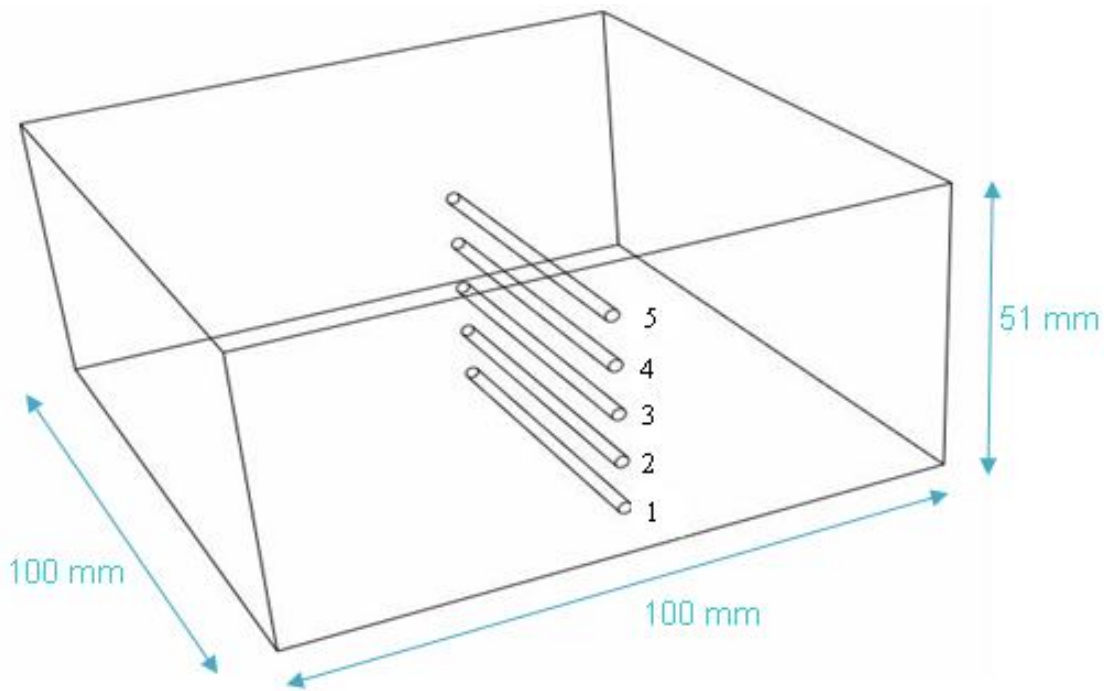


Fig. 3.10: Configurazione sonde e geometria provino

L'equazione di trasmissione del calore che risolve analiticamente il problema di conduzione termica monodimensionale in regime variabile per un solido semi – infinito inizialmente alla temperatura uniforme T_i e soggetto istantaneamente a temperatura superficiale T_s (ossia trascurando gli effetti convettivi di superficie, $h \rightarrow \infty$) è la seguente:

$$\frac{T(x,t) - T_i}{T_s - T_i} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right) = \operatorname{erfc}(\xi)$$

dove:

x è la coordinata dello spessore

t è la coordinata temporale

α è la diffusività termica

$T(x,t)$ è la temperatura locale (sonda 1,2,...) ad un dato istante temporale

T_i è la temperatura iniziale globale dell'intero pezzo

T_s è la temperatura assunta istantaneamente in superficie e costante nel tempo, ossia la temperatura del piatto riscaldante

La quantità $\operatorname{erfc}(\xi)$ è il complemento della funzione degli errori definita dalla relazione:

$$\operatorname{erfc}(\xi) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-u^2} du$$

Dalla diffusività si può risalire alla conducibilità k [W/m K] attraverso la relazione:

$$k = \alpha \rho C_p$$

con

ρ densità del materiale

C_p calore specifico

Attraverso la raccolta dei dati sperimentali di temperatura sarà quindi possibile fornire un profilo delle temperature nello spessore di materiale ad ogni specifico intervallo di tempo e tracciare i grafici di questi andamenti.

Inoltre si potrà risalire ad un valore plausibile di conducibilità k per le due diverse tavole attraverso un processo numerico iterativo che avvicini il più possibile i dati sperimentali a quelli teorici.

Questo valore di conducibilità non sarà effettivamente quello “vero” ma può essere un buon indice di confronto tra i due diversi materiali a parità di configurazione della prova.

3.5.2 Modalità sperimentali

I provini vengono realizzati tramite fresatura direttamente dalle tavole WB 0700 e WB 1700 con le seguenti geometrie:

Materiale	Spessore (mm)	Larghezza (mm)	Lunghezza (mm)
WB 1700	51	100	100
WB 0700	51	100	100

Si realizzano inoltre 5 fori profondi 50 mm equidistanziati di 8.5 mm sul lato corto del provino (cfr. fig. 3.10) per consentire l'alloggiamento in profondità delle termocoppie.

Una volta inserite e opportunamente sigillate dall'ambiente esterno le sonde, si procede alla lettura della temperatura del pezzo per verificarne l'omogeneità su tutto lo spessore.

Dopo questa fase si verifica l'omogeneità termica della piastra riscaldante; nel caso specifico è stato utilizzato un piatto di pressa industriale a piani caldi termostatata.

Qualora la piastra sia omogeneamente riscaldata, vi si appoggia il provino dando il via alla prova.

I valori di temperatura delle diverse sonde sono registrati inizialmente ogni 60 secondi, poi ogni due minuti fino ad un tempo massimo di 40 minuti.

La prova prevede i seguenti parametri di processo:

- Atmosfera: aria ferma
- Temperatura sorgente: 100 °C (doppio controllo, sonda pressa ed esterna)

3.5.3 Strumentazione

La piastra riscaldante è montata su una pressa a piani caldi Burkle.

La temperatura viene controllata automaticamente e gestita da termocoppie interne alla macchina in grado di stabilizzarla su tutta la superficie del piatto.

La lettura di temperature rilevate dalle sonde nel materiale è invece stata possibile grazie ad un termometro elettronico a due canali.

CAPITOLO 4

Risultati sperimentali ed elaborazione dei dati

Nel presente capitolo vengono riportati gli esiti delle indagini sperimentali e delle tecniche di caratterizzazione descritte nel cap. 3 in relazione ai materiali WB 1700 e WB 0700 (cfr. par. 3.1).

4.1 Esito misure DMTA in torsione

Per quanto riguarda le prove DMTA in torsione eseguite sui due materiali si riportano in fig. 4.1 e 4.2 le curve modulo – temperatura e in fig. 4.3 e 4.4 l'andamento di $\tan \delta$ in funzione della temperatura.

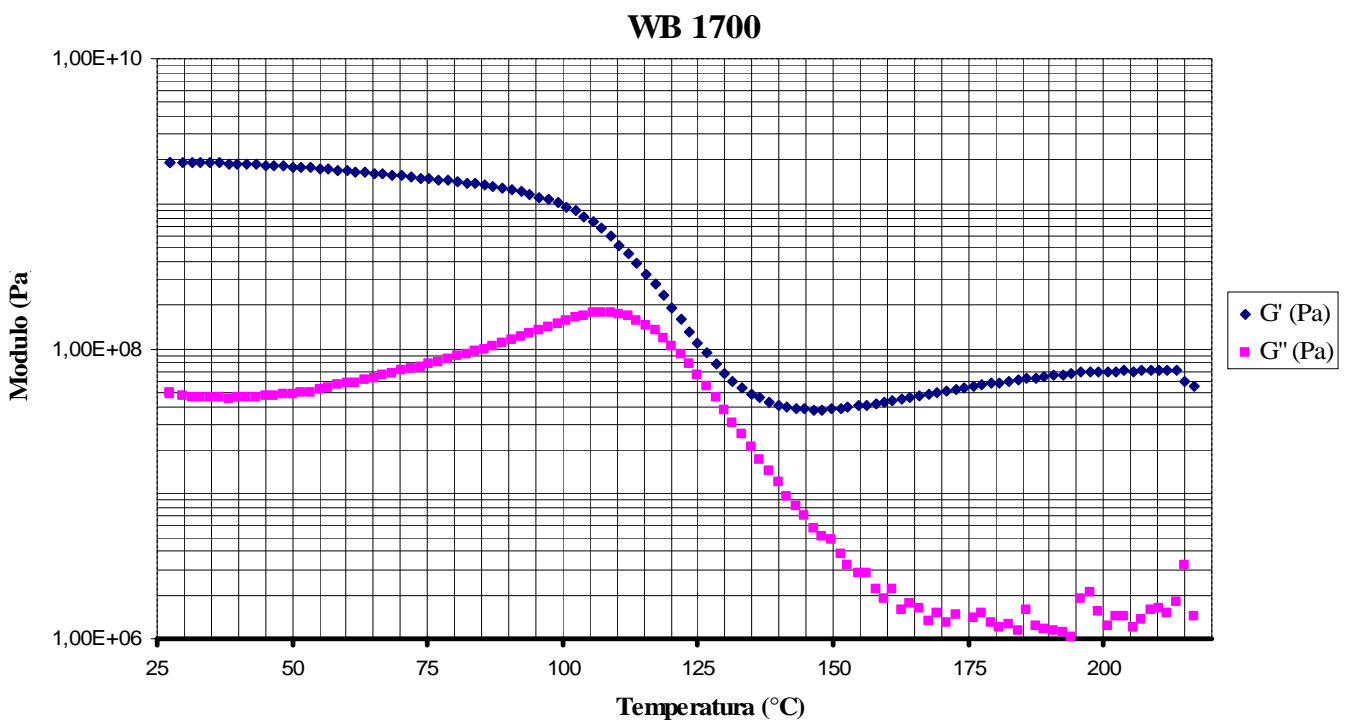


Fig. 4.1: WB 1700 Prova dinamica in torsione. Frequenza: 1Hz

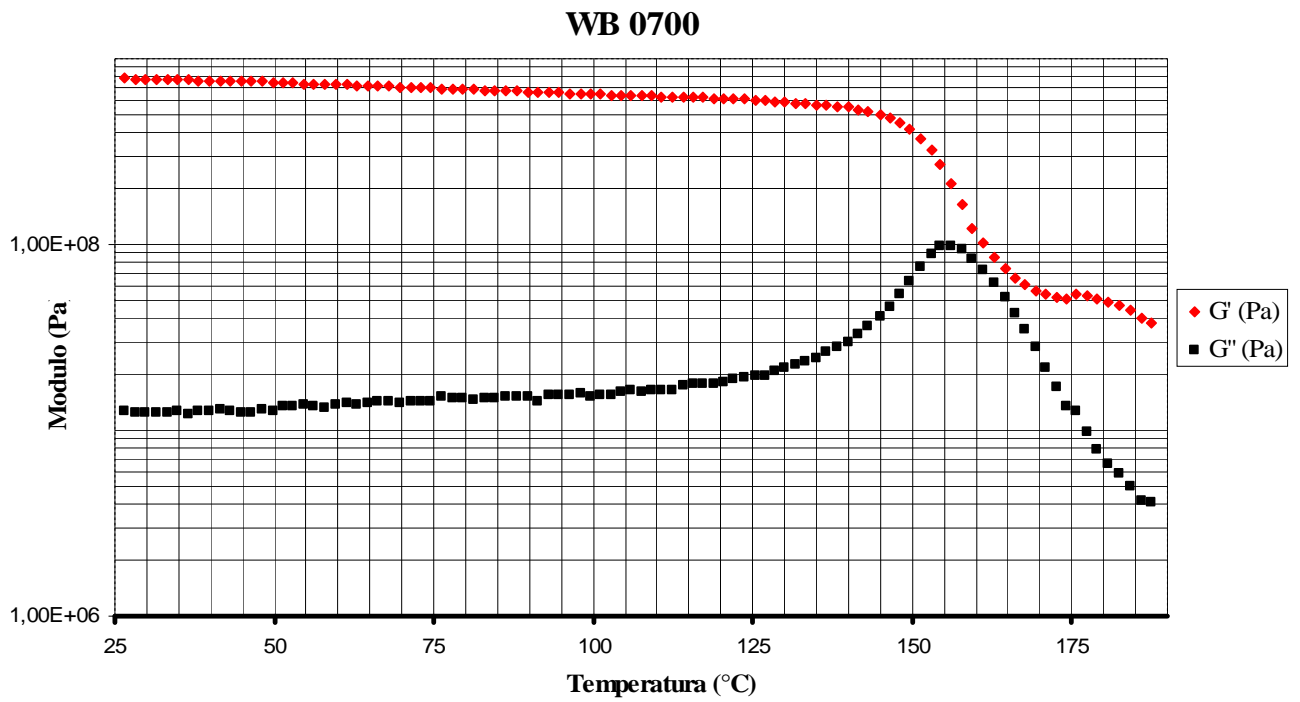


Fig. 4.2: WB 0700 Prova dinamica in torsione. Frequenza: 1Hz

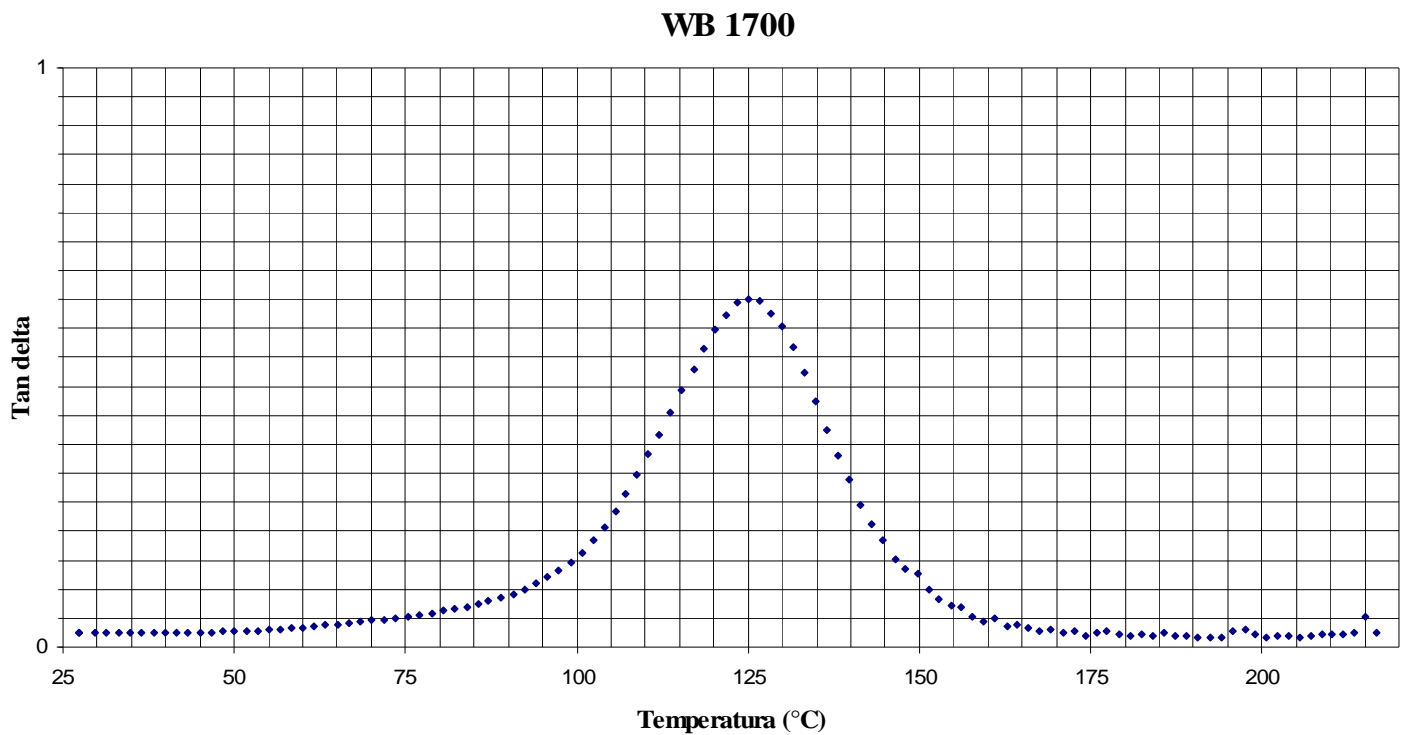


Fig. 4.3: WB 1700 Prova dinamica in torsione. Frequenza: 1Hz

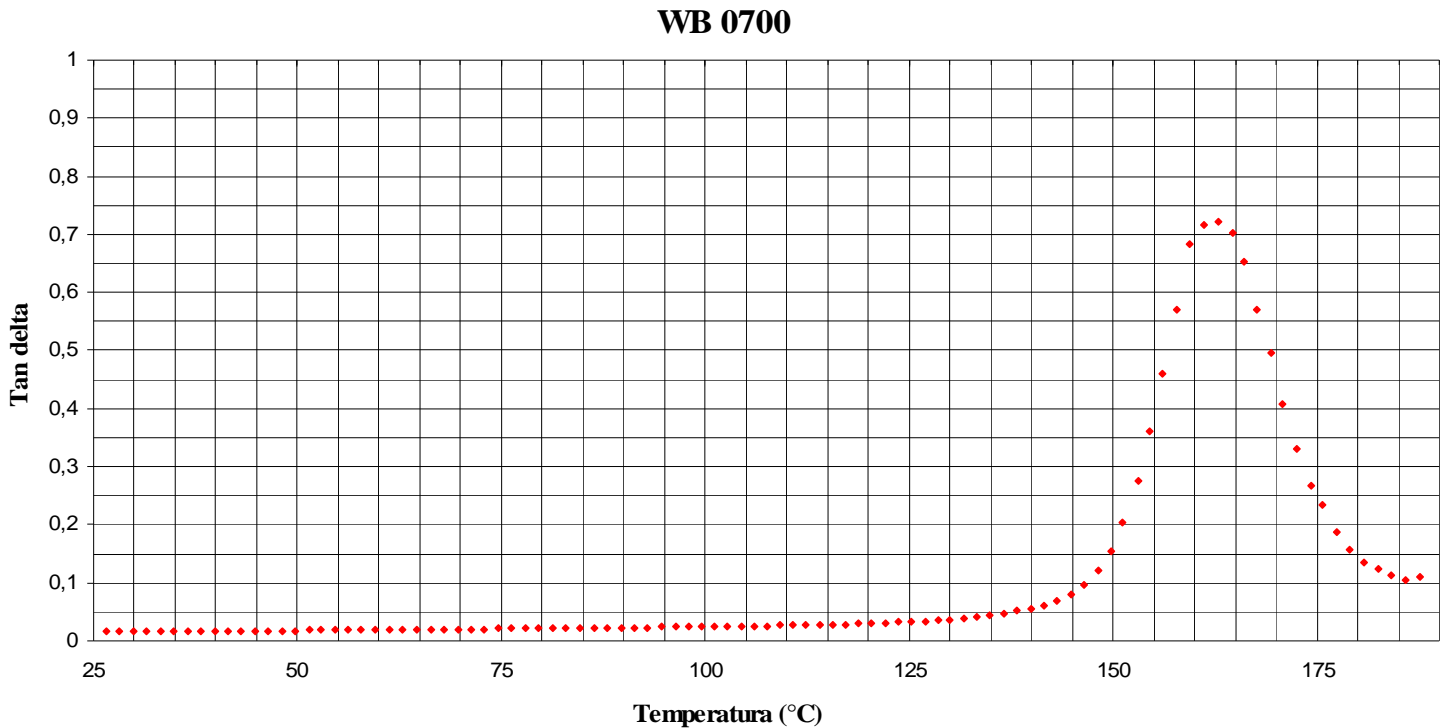


Fig. 4.4: WB 0700 Prova dinamica in torsione. Frequenza: 1Hz

Le informazioni fondamentali che si possono evincere da queste curve sono, come già accennato nel paragrafo 3.2.1, l'andamento del modulo dinamico del materiale e la temperatura di transizione vetrosa. Il modulo dinamico ($G^* = G' + i G''$) è misurato direttamente sul campione solido in funzione della temperatura posta costante la frequenza di sollecitazione torsionale.

Da queste misure è automaticamente valutabile $\tan \delta = G''/G'$ il cui picco principale si osserva in corrispondenza della temperatura di transizione.

Nel caso della tavola poliuretanicca la temperatura di transizione si colloca intorno ai 125 °C con un decremento dello Storage Modulus (G') osservabile sensibilmente già per temperature superiori ai 100 °C.

Questo aspetto della caratterizzazione sarà fondamentale ai fini di un ottimale riscaldamento dello stampo onde evitare di aumentare eccessivamente la temperatura delle resistenze e indurre locali distorsioni che potrebbero essere fatali durante la fase di stampaggio.

Per la tavola epossidica si osserva invece una temperatura di transizione più elevata intorno ai 160°C e un decremento del modulo sensibile solo per temperature superiori ai 150 °C. I campioni d'analisi di WB 0700 oltre i 190 °C si sono rotti probabilmente per l'elevata fragilità del materiale.

4.2 Esito misure DMTA *dual cantilever*

Si riportano in fig. 4.5 e 4.6 le curve modulo – temperatura e in fig. 4.7 e 4.8 l'andamento di $\tan\delta$ relativi alle misure DMTA *dual cantilever*.

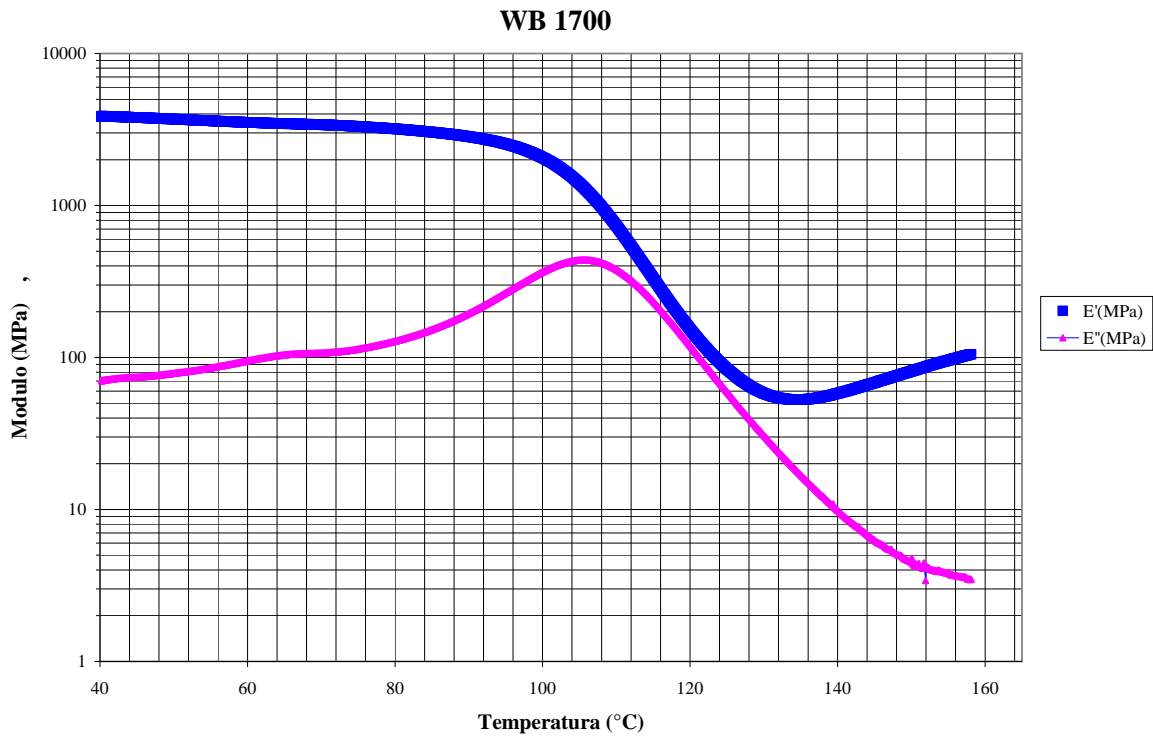


Fig. 4.5: WB 1700 DMTA *dual cantilever*. Frequenza: 1Hz

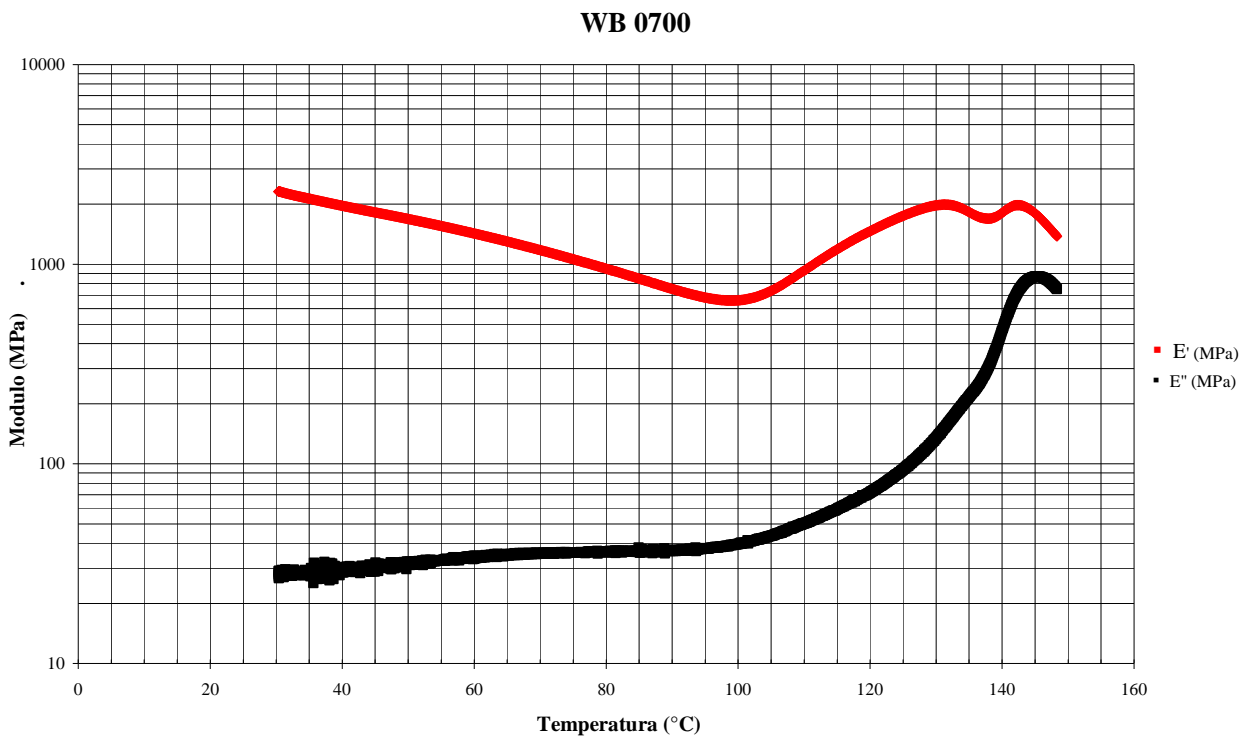


Fig. 4.6: WB 0700 DMTA *dual cantilever*. Frequenza: 1Hz

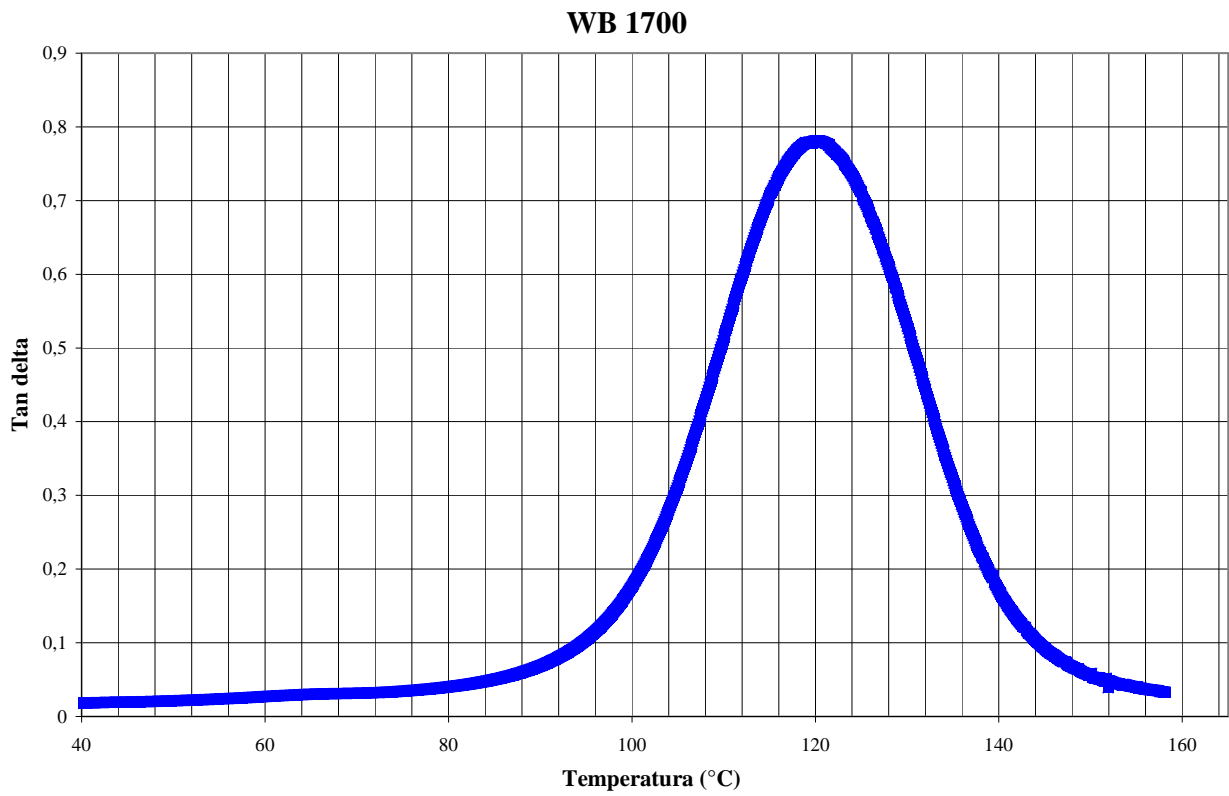


Fig. 4.7: WB 1700 DMTA dual cantilever. Frequenza: 1Hz

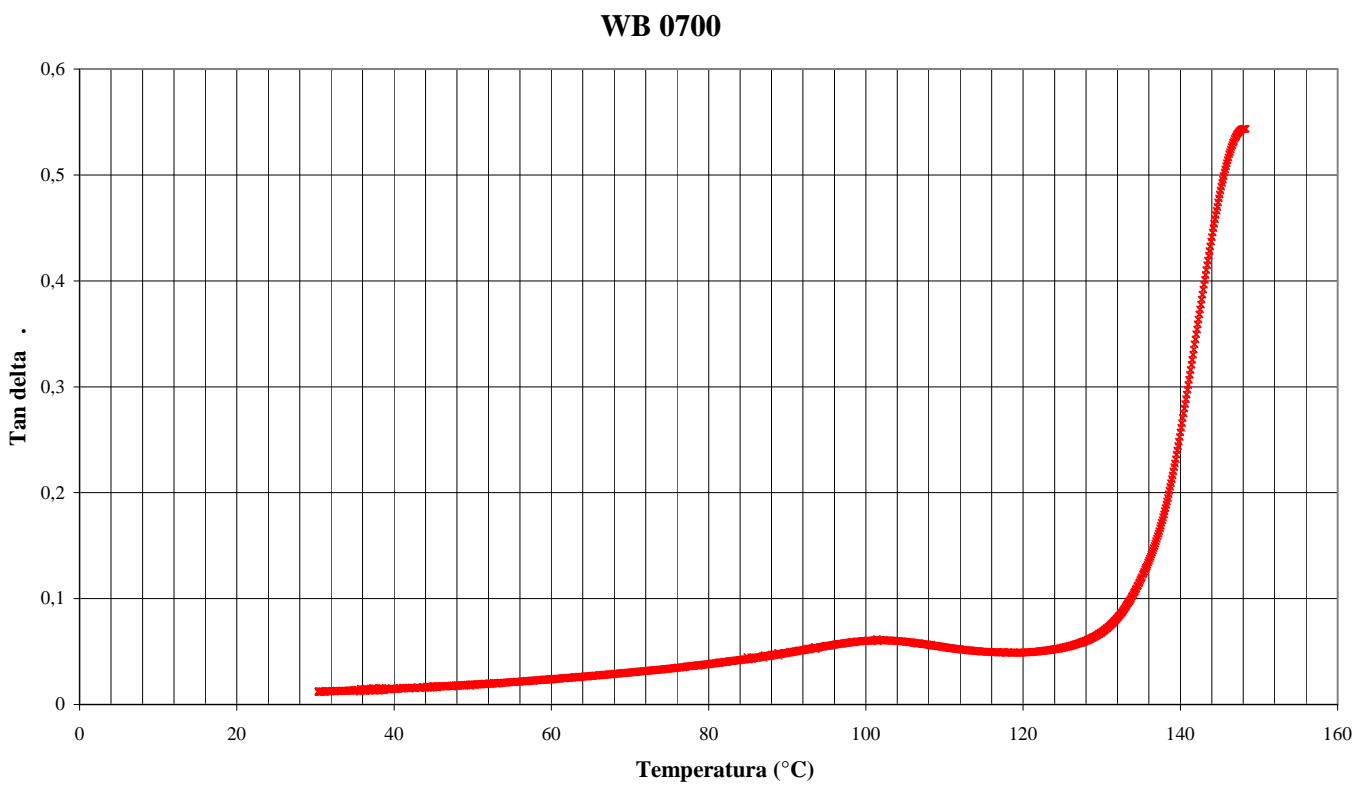


Fig. 4.8: WB 0700 DMTA dual cantilever. Frequenza: 1Hz

Da questa campagna prove si possono ricavare informazioni del tutto analoghe a quelle già ottenute dalle analisi DMTA in torsione con modalità di sollecitazione nei confronti del provino decisamente diverse (cfr. par. 3.3.1).

La resina WB 0700 ha mostrato ancora una volta una temperatura di transizione vetrosa più elevata (150 °C circa) rispetto alla tavola poliuretana WB 1700 (120 °C circa) a conferma delle prove precedenti.

Per quanto riguarda l'andamento dei moduli la WB 1700 conferma il decremento sensibile di E' oltre i 100 °C in completa analogia al caso torsionale.

Per la tavola epossidica si riscontra invece un andamento anomalo delle curve di rigidità che è di difficile interpretazione. Infatti il punto di minimo dello Storage Modulus intorno ai 100 °C non dovrebbe essere presente in quanto non corrisponde a nessuna trasformazione termodinamica o cinetica.

Una volta terminata la prova e rimossi i provini tuttavia si è osservata una sorta di delaminazione del materiale che sembrava essere stratificato e criccato longitudinalmente.

Pertanto si è ipotizzato che l'andamento decrescente della curva sia in qualche modo legato alla formazione di piani di frattura longitudinali dovuti ancora una volta alla elevata fragilità del materiale in analisi.

4.3 Esito prove di efficienza nella trasmissione termica

Le prove di efficienza nella trasmissione termica sono state condotte per valutare approssimativamente i tempi necessari al riscaldamento dello stampo in condizioni simili (sia in termini di temperature della sorgente termica sia in termini di dimensioni e geometria dei provini) a quelle poi effettivamente impiegate in esercizio.

Le modalità della prova sono descritte dettagliatamente nel par. 3.5.3 . Si riportano qui gli esiti della campagna sperimentale.

Campione WB 1700

Temperatura iniziale: 21 °C

Temperatura sorgente : 100 °C

Sonda 1: 8.5 mm da sorgente

Sonda 2: 17 mm

Sonda 3: 25.5 mm

Sonda 4: 34 mm

Sonda 5: 42.5 mm

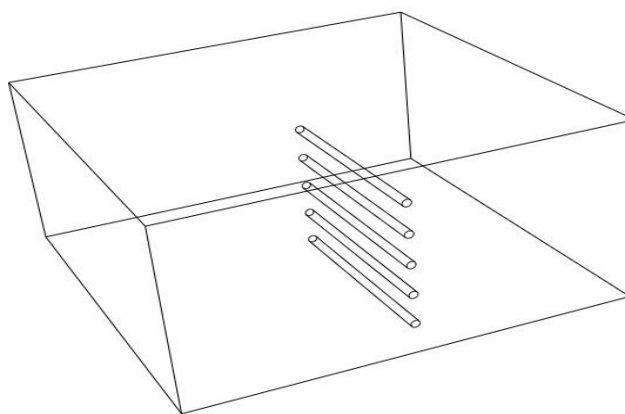


Fig. 4.9: configurazione delle sonde nel provino

t (sec)	t (min)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	T ₅ (°C)
60	1	26,7	19,6	20,8	20,3	21,2
120	2	38,2	24,2	21,2	20,8	21,1
180	3	---	---	---	---	---
240	4	50,4	31,9	---	20,9	21,5
300	5	---	---	---	---	---
360	6	58,2	38,1	26,6	22,7	22
420	7	61,2	41,5	28,5	23,4	22,5
480	8	63,6	43,8	30	24,2	22,9
540	9	65,6	46,3	32,1	25,2	23,4
600	10	67,4	48,4	33,7	26,3	24,1
720	12	70,3	52,1	36,8	28,6	25,5
840	14	72,6	55,1	39,8	31	27,2
960	16	74,6	57,8	42,4	33,1	28,8
1080	18	76,2	60	44,9	35,3	30,6
1200	20	77,6	62	47	37,3	32,4
1320	22	78,8	63,8	---	39,5	---
1440	24	80	65,3	---	41,4	---
1560	26	80,9	66,8	---	43,1	---
1680	28	81,9	68,1	---	44,8	---
1800	30	82,7	69,4	---	46,5	---
1920	32	83,5	70,6	---	48,3	---
2040	34	84,2	71,5	---	49,3	---

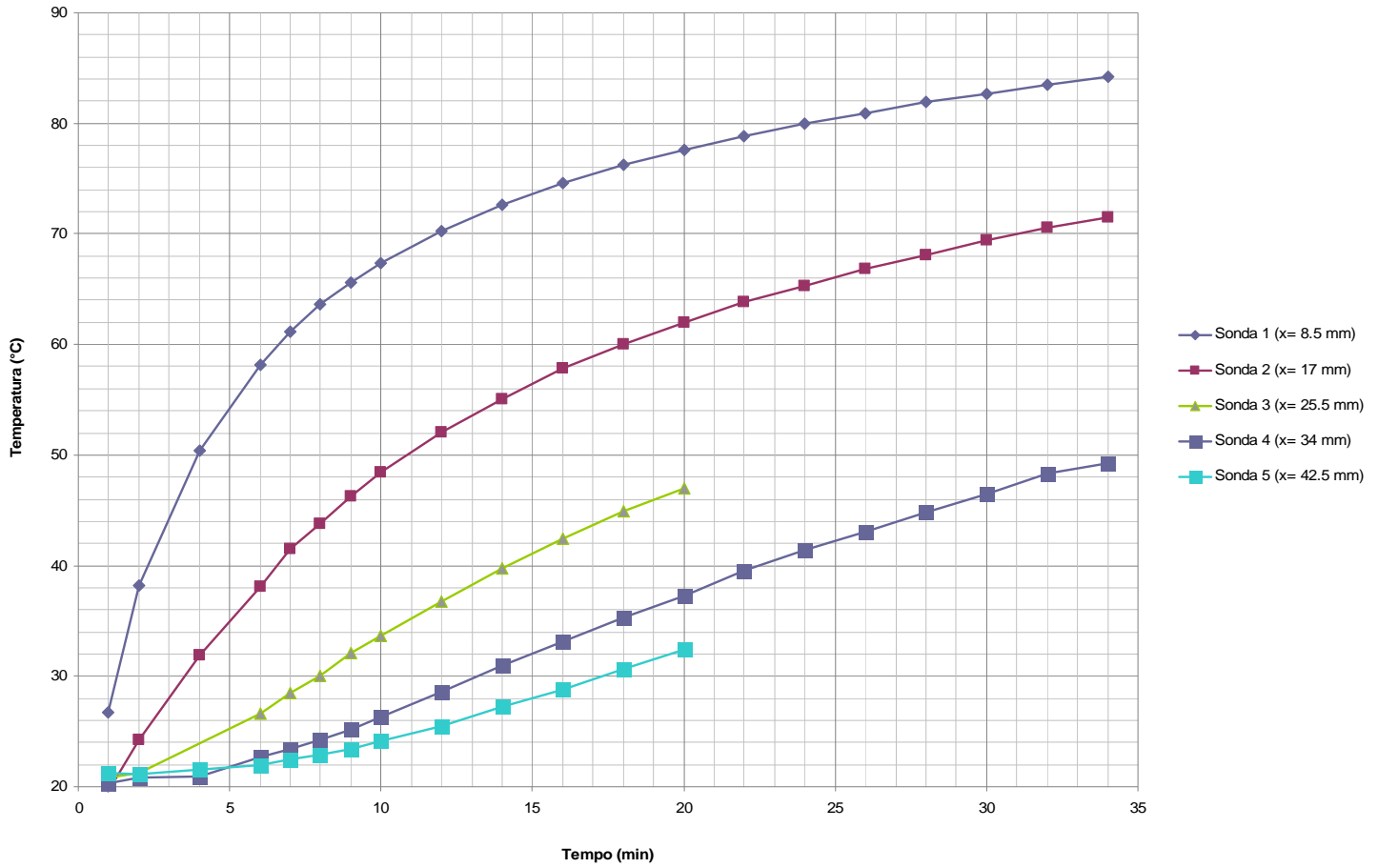


Fig. 4.10: WB 1700 Efficienza trasmissione termica

Campione WB 0700

Temperatura iniziale: 23 °C

Temperatura sorgente : 100 °C

Configurazione sonde analoga a quella del campione WB 1700

t (sec)	t (min)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	T ₅ (°C)
60	1	27,1	23,8	23,5	22,9	22,5
120	2	34,6	23,9	23,4	22,9	22,7
180	3	41,6	24,6	23,4	22,9	22,7
240	4	46,8	26	23,5	22,9	22,9
300	5	51	27,8	23,6	23	23,3
360	6	54,4	29,6	24,1	23,1	23,5
420	7	57,3	31,6	24,5	23,1	23,6
480	8	59,5	33,3	25,2	23,3	23,8
540	9	61,6	35	25,9	23,5	23,9
600	10	63,4	36,7	26,7	23,8	24,1
720	12	66,4	39,7	28,4	24,4	24,5

t (sec)	t (min)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	T ₅ (°C)
720	12	66,4	39,7	28,4	24,4	24,5
840	14	68,8	42,5	30,1	25,2	25
960	16	70,6	44,9	31,8	26,1	25,4
1080	18	72,3	47,2	33,6	27	26
1200	20	73,8	49,1	35,3	28	26,8
1320	22	75,1	50,9	36,9	29,1	27,2
1440	24	76,2	52,6	38,3	30,1	27,9
1560	26	77,2	54,1	39,8	31,2	28,7
1680	28	78,1	55,5	41,2	32,3	29,5
1800	30	78,9	56,8	42,6	33,3	30,3
1920	32	79,7	58	43,8	34,4	31,2
2040	34	80,4	59,1	45,1	35,4	31,8
2160	36	81	60,2	46,2	36,4	32,6
2280	38	81,6	61,2	47,3	37,4	33,5
2400	40	82,2	62,1	48,4	38,3	34,2

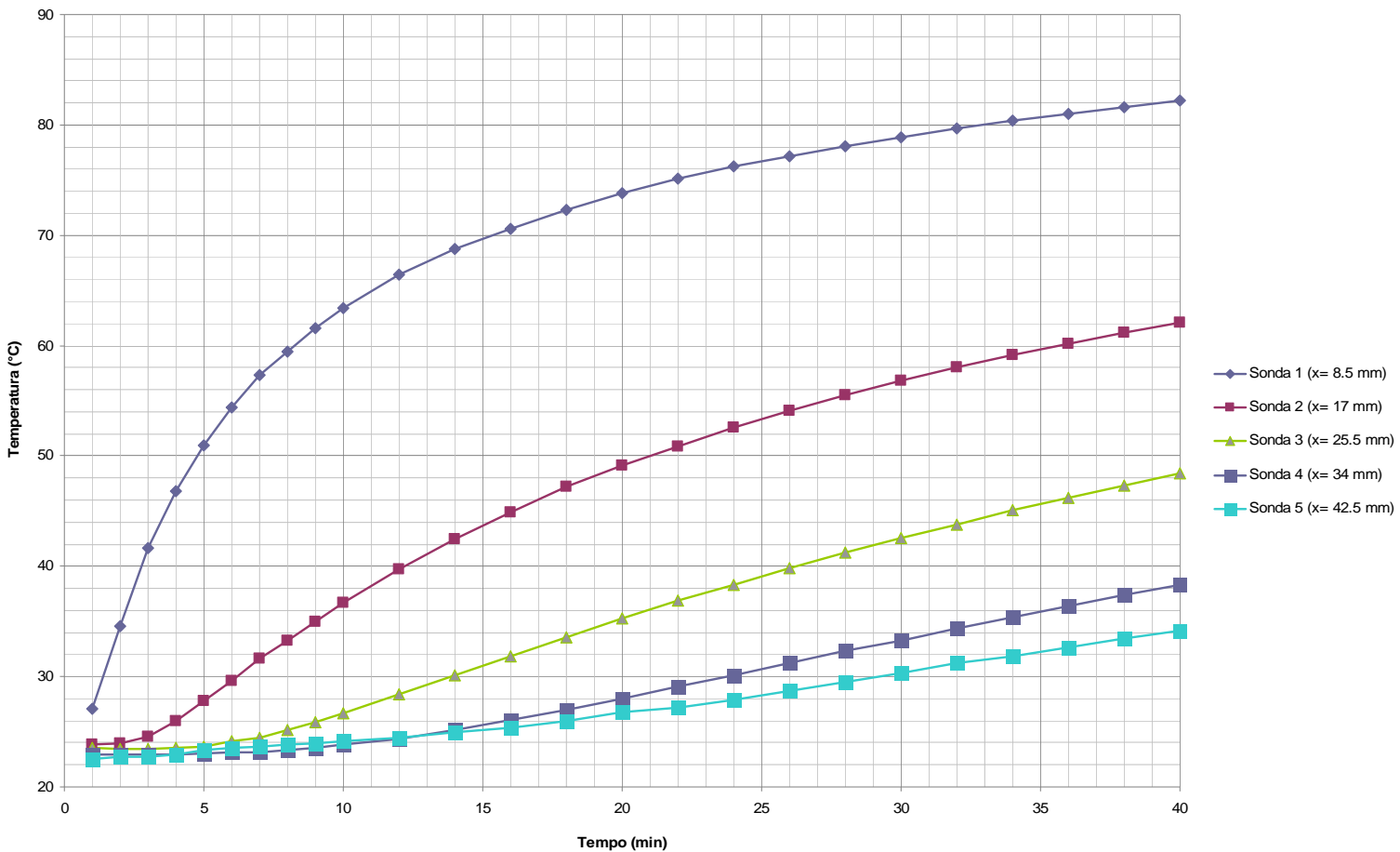


Fig. 4.11: WB 0700 Efficienza trasmissione termica

Come si evince dal confronto tra le due curve sperimentali (fig. 4.10 e 4.11) il coefficiente di trasmissione del calore all'interno del materiale è maggiore per la tavola WB 1700 (poliuretanic) rispetto alla WB 0700 (epossidica).

Infatti per esempio la sonda 4 (34 mm di spessore dalla sorgente termica) registra dopo 30 minuti di riscaldamento una temperatura di 46.5 °C per la poliuretanic contro i 33.3 °C della epossidica.

Si presenta ora il problema di applicare il modello analitico proposto nel par. 3.5.1 ai dati sperimentali raccolti con l'obiettivo di valutare un valore plausibile di conducibilità k per le due diverse tavole.

Il processo numerico iterativo impiegato consente di avvicinare il più possibile i dati teorici a quelli sperimentali, fornendo un valore di conducibilità del materiale che non è propriamente quello reale ma può essere un ottimo indice di confronto tra i due diversi campioni a parità di configurazione di prova.

Si riportano esplicitamente le equazioni impiegate:

$$T(x, t) = T_i + (T_s - T_i) \cdot \operatorname{erfc}(\xi)$$

$$\xi = \frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}$$

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot C_p}$$

dove:

x è la coordinata dello spessore [m]

t è la coordinata temporale [s]

α è la diffusività termica [m²/s]

K è la conducibilità termica [W/m K]

C_p è il calore specifico [J/ Kg K]

ρ è la densità del materiale [Kg/m³]

$T(x,t)$ è la temperatura locale (sonda 1,2,...) ad un dato istante temporale [K]

T_i è la temperatura iniziale globale dell'intero pezzo [K]

T_s è la temperatura assunta istantaneamente in superficie e costante nel tempo [K]

Campione WB 0700

$\rho = 700 \text{ Kg/m}^3$ $C_p = 2400 \text{ J/ Kg K}$

Supponendo una conducibilità k pari a 0.25 W/m K l'andamento dei punti teorici ricavabili dalle equazioni sopra descritte è assolutamente coerente all'andamento mostrato nella campagna sperimentale.

t (min)	Sonda 1 x= 8,5 mm			Sonda 2 x=17 mm			Sonda 3 x= 25,5 mm		
	erfc 1	T1 (°C)	T1 Exp	erfc 2	T2 (°C)	T2 Exp	erfc 3	T3 (°C)	T3 Exp
1	0,04	26,1	27,1	4,03E-05	23,0	23,8	7,33E-10	23,0	23,5
2	0,15	34,3	34,6	3,69E-03	23,3	23,9	1,33E-05	23,0	23,4
3	0,24	41,2	41,6	1,78E-02	24,4	24,6	3,77E-04	23,0	23,4
4	0,30	46,5	46,8	4,01E-02	26,1	26	2,07E-03	23,2	23,5
5	0,36	50,6	51,0	6,63E-02	28,1	27,8	5,88E-03	23,5	23,6
6	0,40	54,0	54,4	9,37E-02	30,2	29,6	1,19E-02	23,9	24,1
7	0,44	56,7	57,3	1,21E-01	32,3	31,6	1,99E-02	24,5	24,5
8	0,47	59,0	59,5	1,47E-01	34,3	33,3	2,94E-02	25,3	25,2
9	0,49	61,0	61,6	1,71E-01	36,2	35	4,01E-02	26,1	25,9
10	0,52	62,7	63,4	1,94E-01	37,9	36,7	5,15E-02	27,0	26,7
12	0,55	65,6	66,4	2,36E-01	41,2	39,7	7,54E-02	28,8	28,4
14	0,58	67,9	68,8	2,72E-01	44,0	42,5	9,98E-02	30,7	30,1
16	0,61	69,8	70,6	3,05E-01	46,5	44,9	1,24E-01	32,5	31,8
18	0,63	71,4	72,3	3,33E-01	48,7	47,2	1,47E-01	34,3	33,6
20	0,65	72,8	73,8	3,59E-01	50,6	49,1	1,68E-01	36,0	35,3
22	0,66	73,9	75,1	3,81E-01	52,4	50,9	1,89E-01	37,6	36,9
24	0,68	75,0	76,2	4,02E-01	54,0	52,6	2,09E-01	39,1	38,3
26	0,69	75,9	77,2	4,21E-01	55,4	54,1	2,27E-01	40,5	39,8
28	0,70	76,7	78,1	4,38E-01	56,7	55,5	2,44E-01	41,8	41,2
30	0,71	77,5	78,9	4,53E-01	57,9	56,8	2,61E-01	43,1	42,6
32	0,72	78,2	79,7	4,68E-01	59,0	58	2,76E-01	44,3	43,8
34	0,72	78,8	80,4	4,81E-01	60,1	59,1	2,91E-01	45,4	45,1
36	0,73	79,4	81,0	4,94E-01	61,0	60,2	3,05E-01	46,5	46,2
38	0,74	79,9	81,6	5,05E-01	61,9	61,2	3,18E-01	47,5	47,3
40	0,75	80,4	82,2	5,16E-01	62,7	62,1	3,30E-01	48,4	48,4

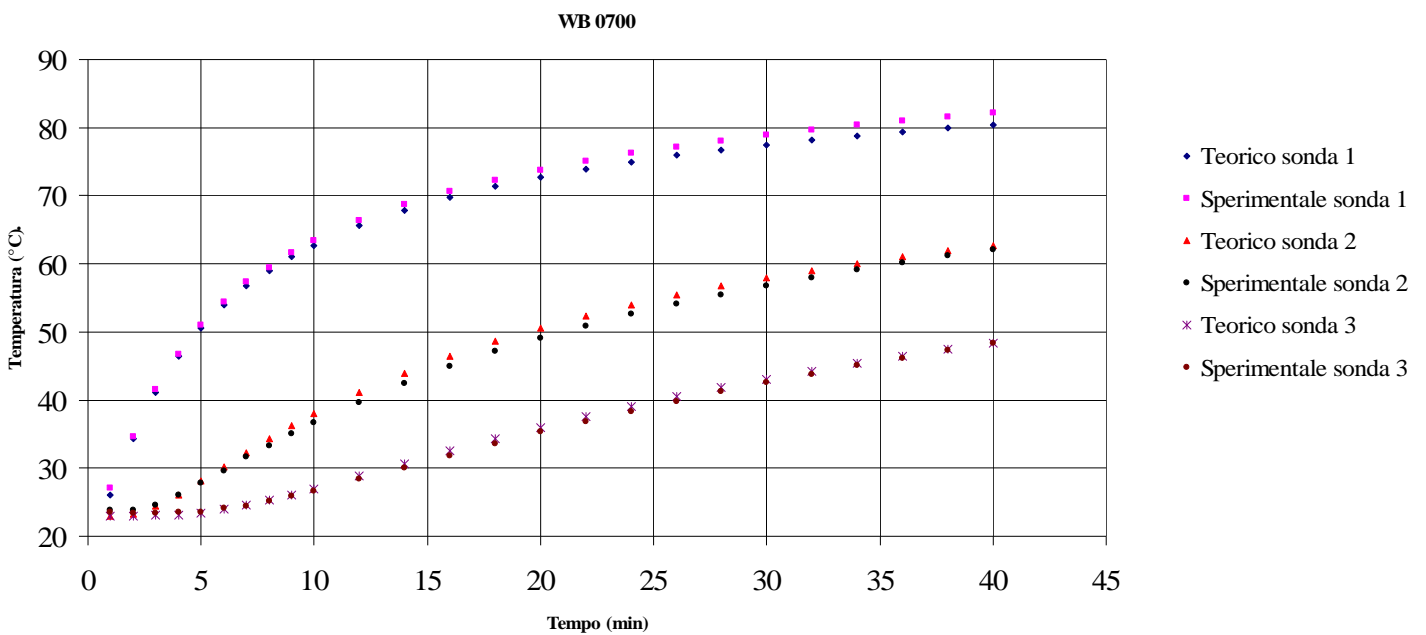


Fig. 4.12: WB 0700 Confronto andamento teorico – sperimentale

Campione WB 1700

$\rho = 1700 \text{ Kg/m}^3$ $C_p = 1150 \text{ J/ Kg K}$

Supponendo una conducibilità k pari a 0.55 W/m K l'andamento dei punti teorici ricavabili dalle equazioni sopra descritte è ancora sufficientemente coerente all'andamento mostrato nella campagna sperimentale.

t (min)	Sonda 1 x= 8,5 mm			Sonda 2 x=17 mm			Sonda 4 x= 34 mm		
	erfc 1	T1 (°C)	T1 Exp	erfc 2	T2 (°C)	T2 Exp	erfc 4	T4 (°C)	T4 Exp
1	0,14	32,3	26,7	0,00	21,3	19,6	0,00	21,0	20,3
2	0,30	44,8	38,2	0,04	24,0	24,2	0,00	21,0	20,8
3	0,40	---	---	0,09	---	---	0,00	---	---
4	0,46	57,7	50,4	0,14	32,3	31,9	0,00	21,3	20,9
5	0,51	---	---	0,19	---	---	0,01	---	---
6	0,55	64,5	58,2	0,23	39,4	38,1	0,02	22,3	22,7
7	0,58	66,8	61,2	0,27	42,2	41,5	0,03	23,1	23,4
8	0,61	68,8	63,6	0,30	44,8	43,8	0,04	24,0	24,2
9	0,63	70,4	65,6	0,33	47,0	46,3	0,05	25,0	25,2
10	0,64	71,8	67,4	0,35	49,0	48,4	0,06	26,1	26,3
12	0,67	74,2	70,3	0,40	52,5	52,1	0,09	28,2	28,6
14	0,70	76,0	72,6	0,43	55,3	55,1	0,12	30,3	31,0
16	0,71	77,5	74,6	0,46	57,7	57,8	0,14	32,3	33,1
18	0,73	78,7	76,2	0,49	59,7	60,0	0,17	34,3	35,3
20	0,74	79,7	77,6	0,51	61,5	62,0	0,19	36,1	37,3
22	0,76	80,7	78,8	0,53	63,1	63,8	0,21	37,8	39,5
24	0,77	81,5	80,0	0,55	64,5	65,3	0,23	39,4	41,4
26	0,77	82,2	80,9	0,57	65,7	66,8	0,25	40,8	43,1
28	0,78	82,8	81,9	0,58	66,8	68,1	0,27	42,2	44,8
30	0,79	83,4	82,7	0,59	67,9	69,4	0,29	43,5	46,5
32	0,80	83,9	83,5	0,61	68,8	70,6	0,30	44,8	48,3
34	0,80	84,4	84,2	0,62	69,7	71,5	0,32	45,9	49,3

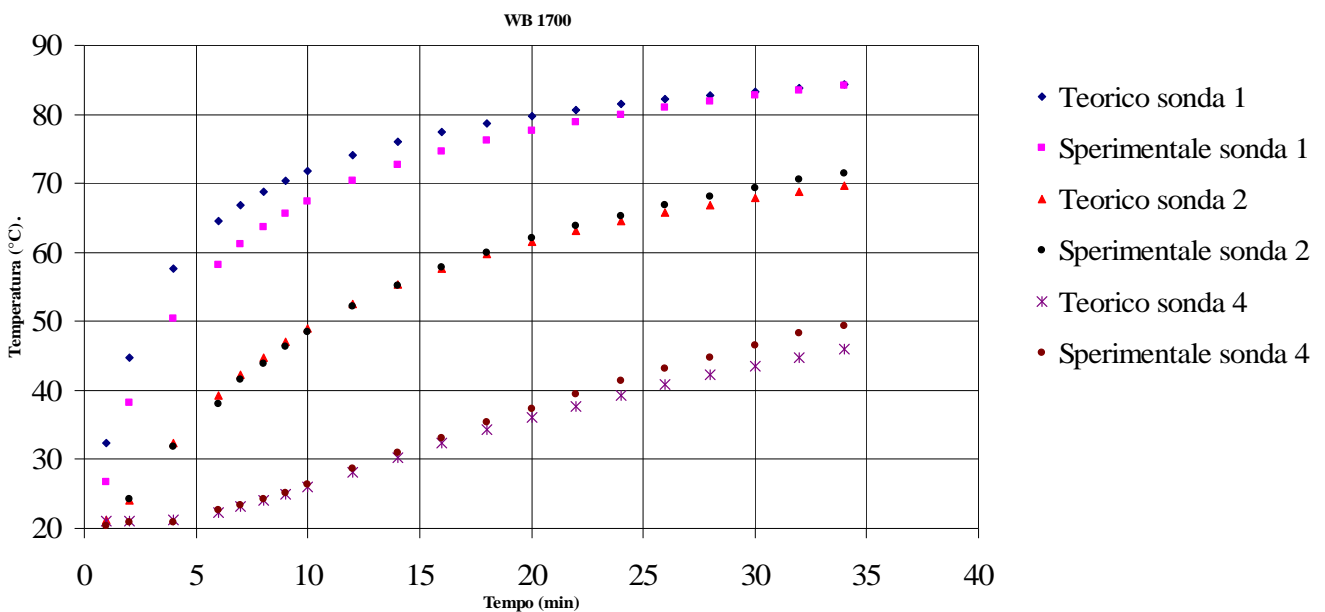


Fig. 4.13: WB 1700 Confronto andamento teorico – sperimentale

In conclusione è possibile stimare le conducibilità per le due tavole in esame come segue:

$$K_{WB1700} = 0.55 \text{ W/m K}$$

$$K_{WB0700} = 0.25 \text{ W/ m K}$$

La tavola poliuretana è dunque più efficiente nei fenomeni di trasporto termico rispetto alla concorrente epossidica, a tutto vantaggio della tempistica richiesta per riscaldamento e omogeneizzazione degli stampi R.T.M.

CAPITOLO 5

Realizzazione stampo R.T.M. su tavola poliuretana

Il lavoro di analisi e caratterizzazione dei materiali descritto nei capitoli 3 e 4 è stato mirato fin dall'inizio di questa tesi alla realizzazione di uno stampo R.T.M. in materiale polimerico che potesse essere impiegato, almeno in via sperimentale, per lo stampaggio di materiali compositi fibrorinforzati.

Come già accennato nel cap. 2, gli stampi per R.T.M. possono essere realizzati in materiali differenti, che a seconda della tipologia scelta hanno cicli di vita e costi sensibilmente variabili.

Lo stampo ottimale in termini di finitura e affidabilità sarebbe quello in acciaio, che però presenta sia problemi di lavorazione che economici. Le fasi di tornitura, fresatura, rettifica, lucidatura, lappatura di un materiale come l'acciaio richiedono un tempo e quindi un costo decisamente molto elevato, che si scontra con l'eccellente "qualità" del materiale.

Pertanto la realizzazione di uno stampo R.T.M. su tavola poliuretana nasce dalla prospettiva di volere produrre stampi per piccole serie di componenti a costi decisamente più contenuti e internamente all'azienda.

5.1 Realizzazione stampo

Lo stampo R.T.M. in esame è stato progettato sulla base di alcuni stampi per selle da bicicletta che l'azienda già produceva e di cui erano già disponibili i disegni CAD / CAM.

Nello sviluppo dello stampo pilota in poliuretano tuttavia sono stati aggiunti degli elementi, tipicamente piani, in modo da poter ricavare provini e informazioni sulla fattibilità di lastre piane o geometrie semplici attraverso questa tecnologia.

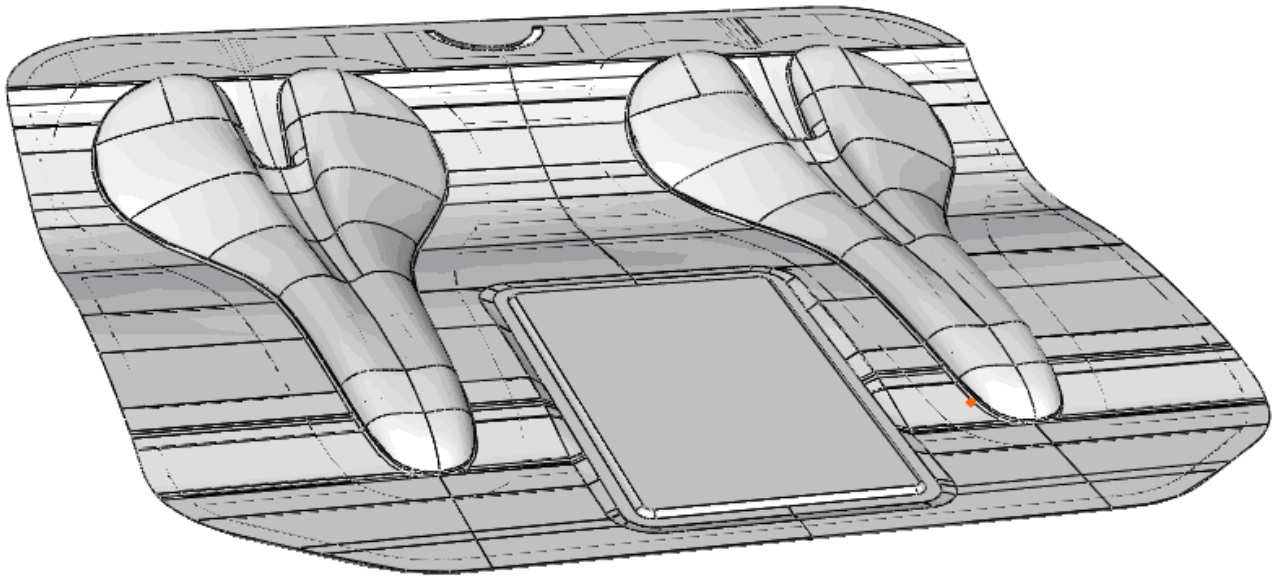


Fig. 5.1: disegno CAD di una della cavità interne allo stampo in positivo (vista superiore)

In fig. 5.1 e 5.2 è possibile osservare, oltre ai profili delle due selle, un ulteriore elemento centrale che è stato aggiunto rispetto al disegno primitivo.

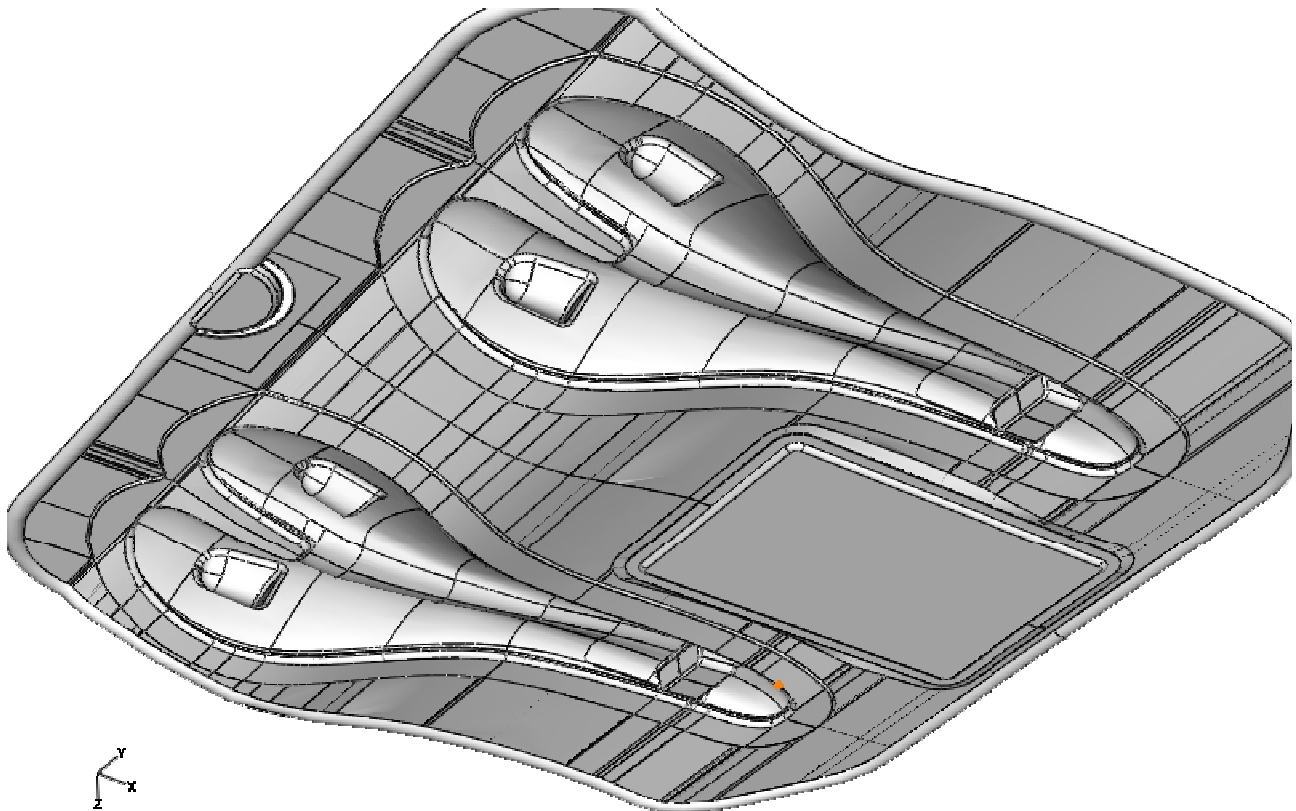


Fig. 5.2: disegno CAD di una della cavità interne allo stampo in positivo (vista inferiore)

Altro importante aspetto progettuale curato nella fase di design dello stampo poliuretanic è la disposizione delle serpentine di alloggiamento delle resistenze elettriche, fondamentali per il riscaldamento dello stampo.

Come già accennato nel paragrafo 2.3.3 uno dei metodi di riscaldamento per stampi R.T.M. è l'utilizzo di resistenze elettriche a contatto con le superfici esterne. La disposizione delle resistenze, tuttavia, può causare qualche problema di fissaggio. Per questo motivo si è pensato di fresare sul retro dello stampo (sia inferiore che superiore) una scanalatura del diametro di 1 mm superiore rispetto a quello delle resistenze; la distanza stabilita dalla superficie è pari a 15 mm. Inoltre sono stati previsti e realizzati due fori al bordo stampo di diversa profondità in cui inserire le termocoppie di controllo della temperatura.

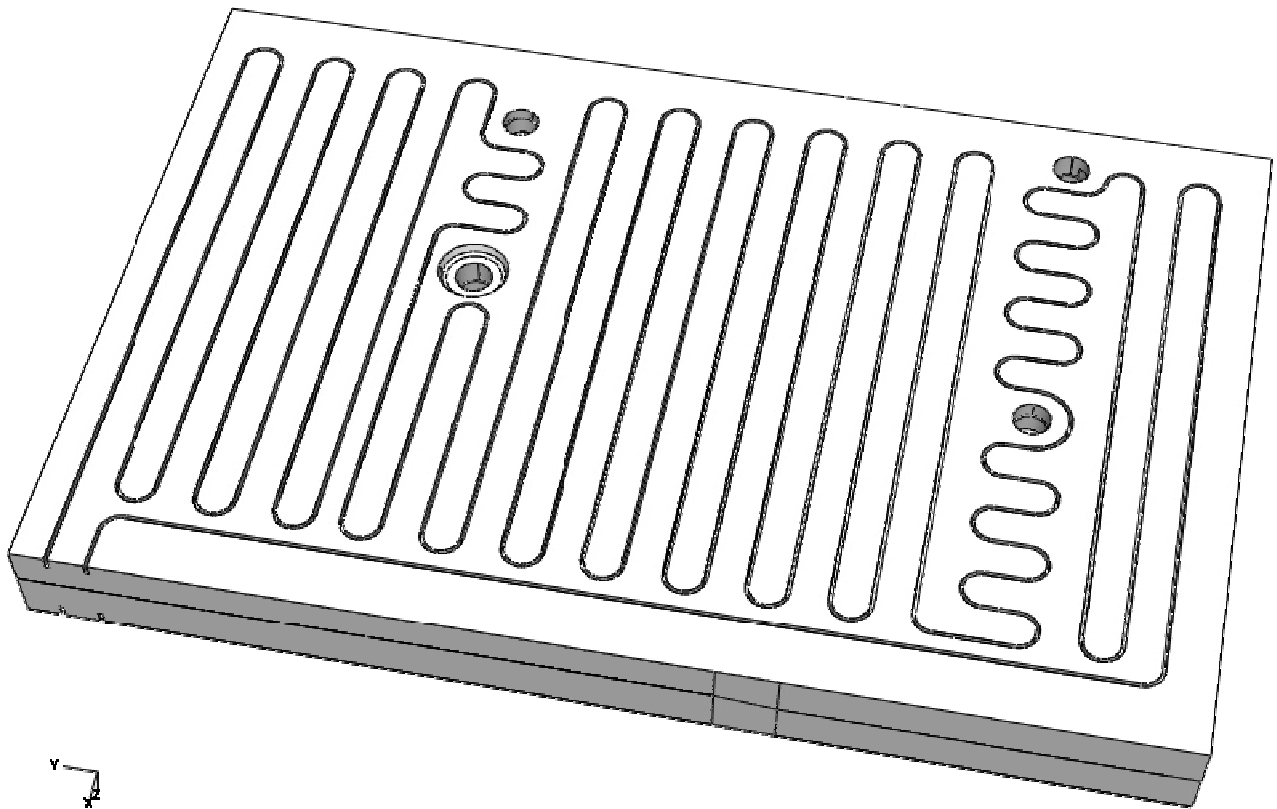


Fig. 5.3: disegno CAD dello stampo superiore accoppiato all'inferiore in cui è ben visibile la serpentina di alloggiamento delle resistenze elettriche, nonché i fori del canale di iniezione resina e di aspirazione

Una volta terminata la fase di progettazione, lo stampo è stato fresato con macchine a controllo numerico partendo da due tavole monolitiche di WB 1700 (dimensioni 750 x 500 x 50 mm, cfr. par 3.1).

5.2 Preparazione e trattamenti superficiali

Lo stampo e il controstampo “grezzi” di lavorazione presentavano una rugosità e finitura superficiale assolutamente non conformi alla qualità richiesta per i componenti da stampare.

Pertanto per ridurre la rugosità delle superfici interne degli stampi sono state impiegate diverse carte abrasive (da grana grossa a grana media, finitura 160) che hanno consentito di rendere la superficie perfettamente liscia e disponibile alla stesura del primer epossidico.

Il primer impiegato è il Chemlease[®] MPP 712 EZ che presenta le seguenti caratteristiche:

- È uno dei più reattivi coating disponibili in commercio
- Assicura un ancoraggio molto forte alla superficie
- Garantisce un' ottima chiusura delle porosità superficiali
- Non ha caratteristiche distaccanti
- Si utilizza anche come ricondizionatore

Il primer viene steso sullo stampo utilizzando panni di cotone imbevuti della sua soluzione.

Si applica una mano per volta ed è necessario farlo polimerizzare in forno per 30 minuti a più di 60°C, oppure a temperatura ambiente per una intera notte. Dopo ciascuna polimerizzazione si può passare la mano successiva fino ad un massimo di 20 strati.

In generale già dopo la seconda passata la superficie è sigillata e rivestita completamente.

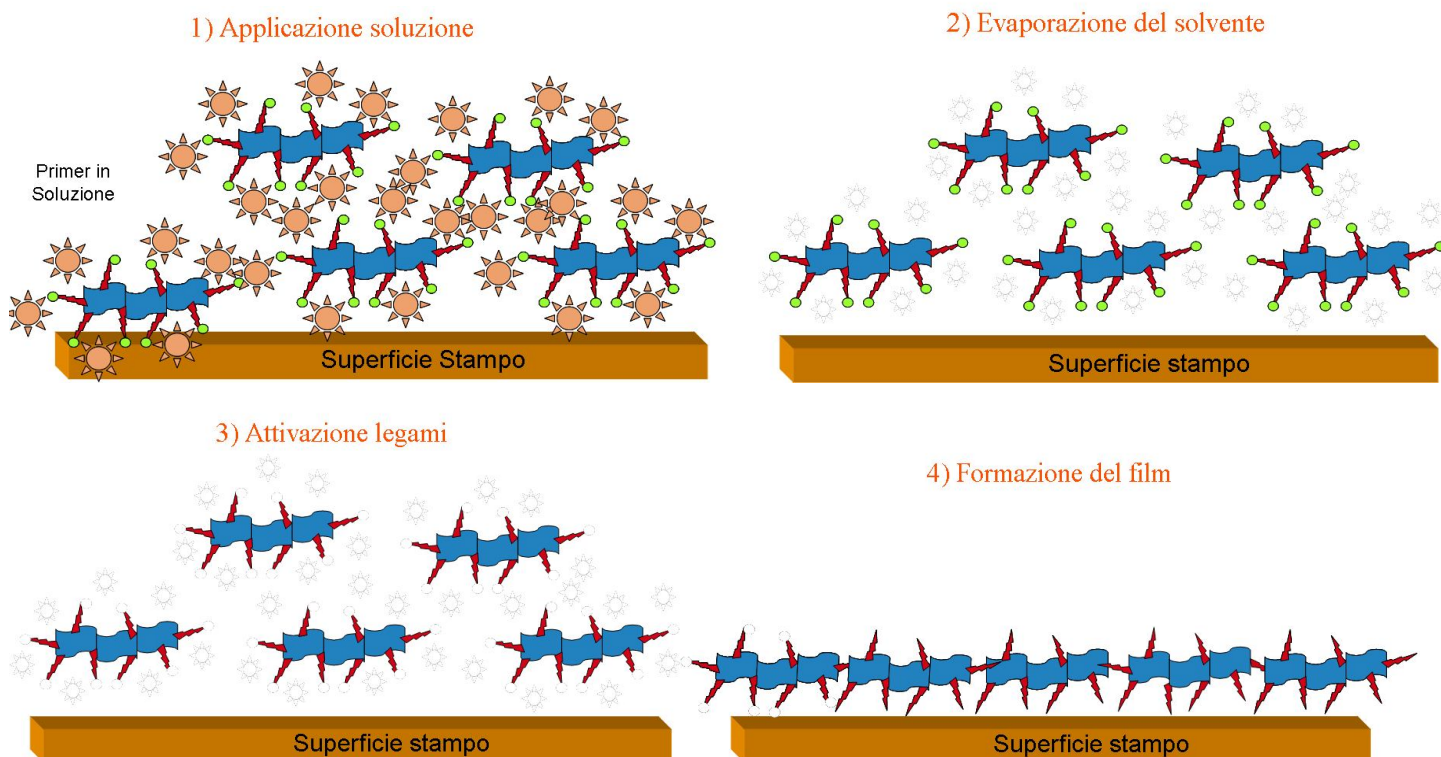


Fig. 5.4: dinamica di applicazione primer Chemlease[®] MPP 712 EZ

In seguito a questo trattamento superficiale le superfici si presentano estremamente lucide e rifinite come si può osservare in fig. 5.5 e 5.6.



Fig. 5.5: stampo in WB 1700 dopo rifinitura e applicazione primer



Fig. 5.6: controstampo in WB 1700 dopo rifinitura e applicazione primer

La superficie è in questo modo ultimata e pronta per la fase di stampaggio.

Il distaccante, soluzione a base di acqua e cera, verrà applicato appena prima della fase di iniezione resina (cfr. par. 5.4)

Dopo aver ultimato la fase di trattamento superficiale sono state realizzate le spine di centratura stampi (necessarie per un corretto accoppiamento delle superfici) ed è stata inserita la guarnizione siliconica (cfr. par. 2.3.4) nell'apposito canale d'alloggio del controstampo.

Per evitare eventuali deformazioni del materiale durante la fase di iniezione e consentire inoltre una movimentazione semplificata nella fasi di apertura/ chiusura è stato realizzato un telaio a traliccio in acciaio fissato poi su stampo e controstampo secondo le modalità di fig. 5.7.

Il telaio a sua volta era fissato ai piatti della pressa idraulica (cfr. par. 2.3.2).

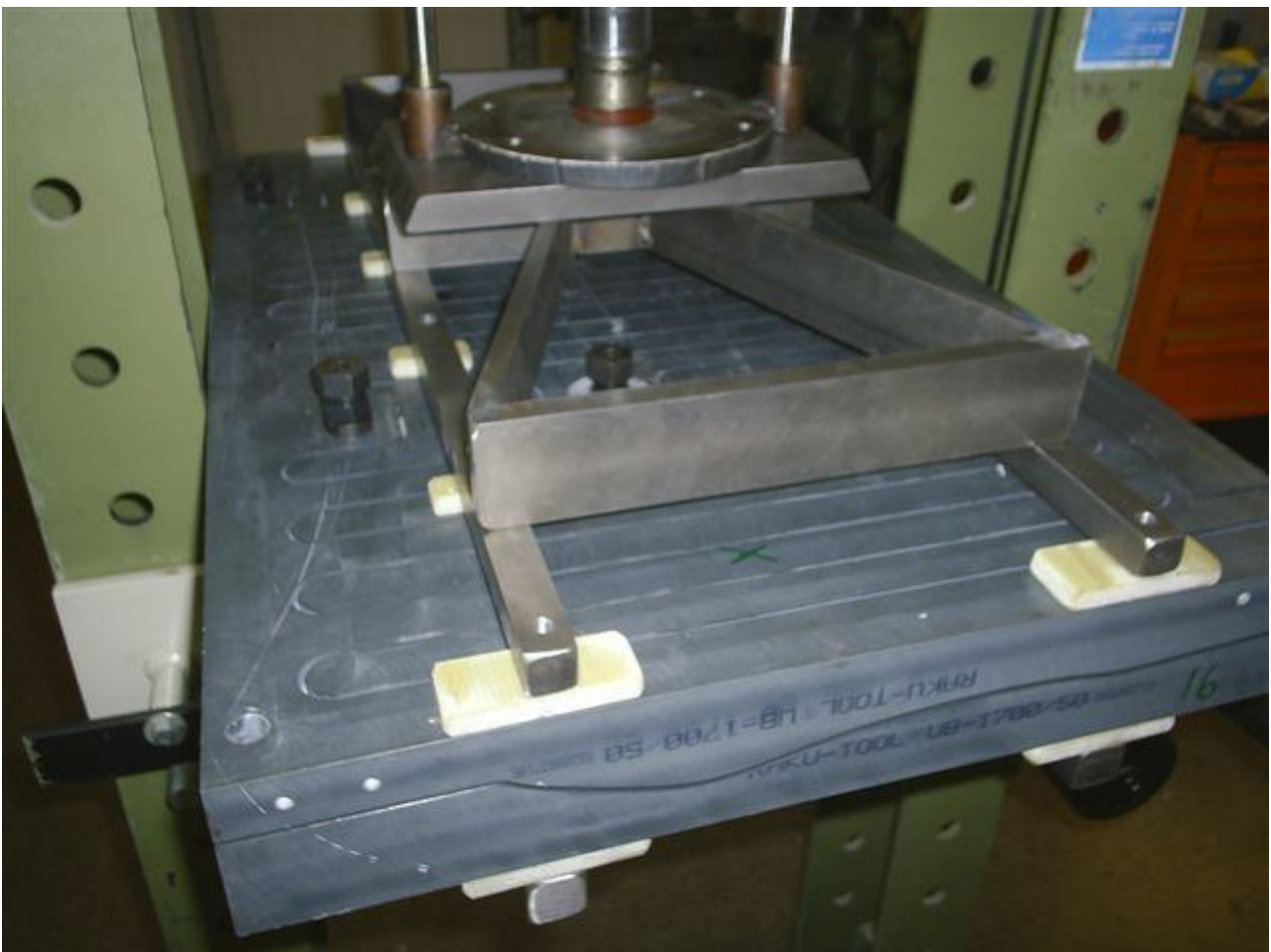


Fig. 5.7: telaio in acciaio vincolato allo stampo poliuretanic

Gli iniettori Resipol (cfr. par. 2.3.1) sono stati a questo punto inseriti negli appositi fori di iniezione e aspirazione rendendo il sistema praticamente pronto per la fase di stampaggio.

Da ultimo sono state inserite le resistenze Eliterm (cfr. par. 2.3.3) all'interno delle scanalature sul retro degli stampi; il tutto è stato poi sigillato e coibentato per evitare la dispersione termica.

5.3 Riscaldamento

Il riscaldamento dello stampo poliuretanic attraverso resistenze elettriche ha visto in una prima fase l'impiego di un semplice regolatore manuale di tensione in grado di modulare il potenziale sulle resistenze (da 0 a 260 V) e quindi la potenza termica generata.

Questo sistema tuttavia si è rivelato ben presto poco controllabile in termini di temperatura effettiva sullo stampo e rischioso in quanto si poteva inavvertitamente superare il limite di temperatura ammissibile per il materiale, fissato in accordo con le prove DMTA (cfr. cap. 4) a 100 °C.

Sono stati registrati a diversi livelli di potenza del regolatore gli andamenti di temperatura delle resistenze e di alcuni punti sulla superficie stampo in funzione del tempo.

Potenza: 10 %

In riferimento alla figure 5.8 e 5.9 le termocoppie di rilevazione sono posizionate:

- nel punto bianco per la temperatura T₁
- nel punto viola per la temperatura T₂
- nel punto rosso per la temperatura T₃
- nel punto giallo per la temperatura T₄
- direttamente sulla resistenza per la temperatura T₅

t (sec)	t (min)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)
0	0	20,5	20,6	20,5	20,6	20,5
140	2,3	21,3	21,4	21,8	20,7	28,3
240	4	21,2	21,6	21,5	21,5	31,5
360	6	22	22,5	22,1	22,6	32
430	7,2	22,8	23,1	22,9	23,4	33
600	10	23,7	24,6	24	24,6	35,3
720	12	24,7	25,8	24,6	25,6	36
840	14	25,6	26,8	25,7	26,7	37,3
960	16	26,8	27,9	26,6	27,6	38,8
1080	18	27,6	29,1	27,6	28,5	39,5
1200	20	28,4	29,9	28,2	29,4	40,3
1440	24	30,1	32	29,6	31,2	42
1680	28	32,1	34	31,4	33,1	43,2
1950	32,5	34,4	36,8	33,3	35,2	45
2200	36,7	36,3	38,4	35,1	36,8	47
2400	40	37,8	40,3	36,7	38,3	48,5
2640	44	39,2	41,8	37,6	40	49,5
3120	52	42,2	45,2	40,4	42,8	52

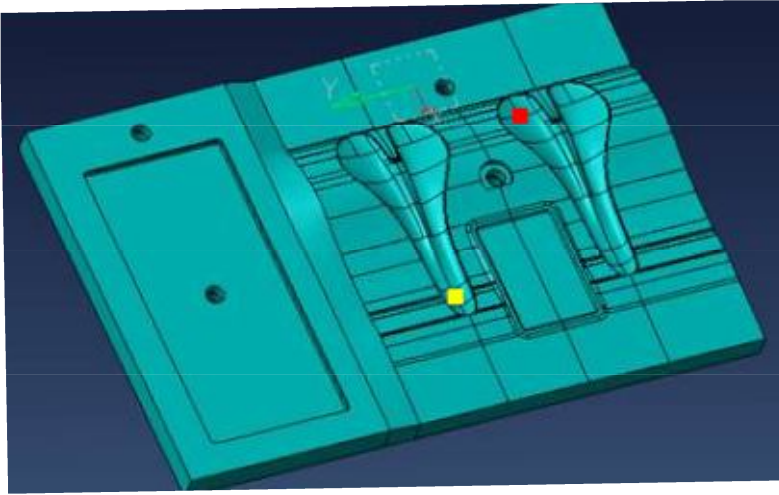


Fig. 5.8: posizione termocoppie controstampo

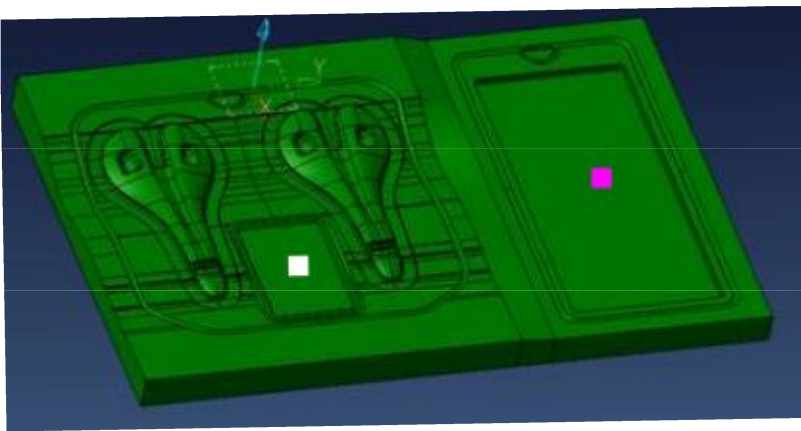


Fig. 5.9: posizione termocoppie stampo

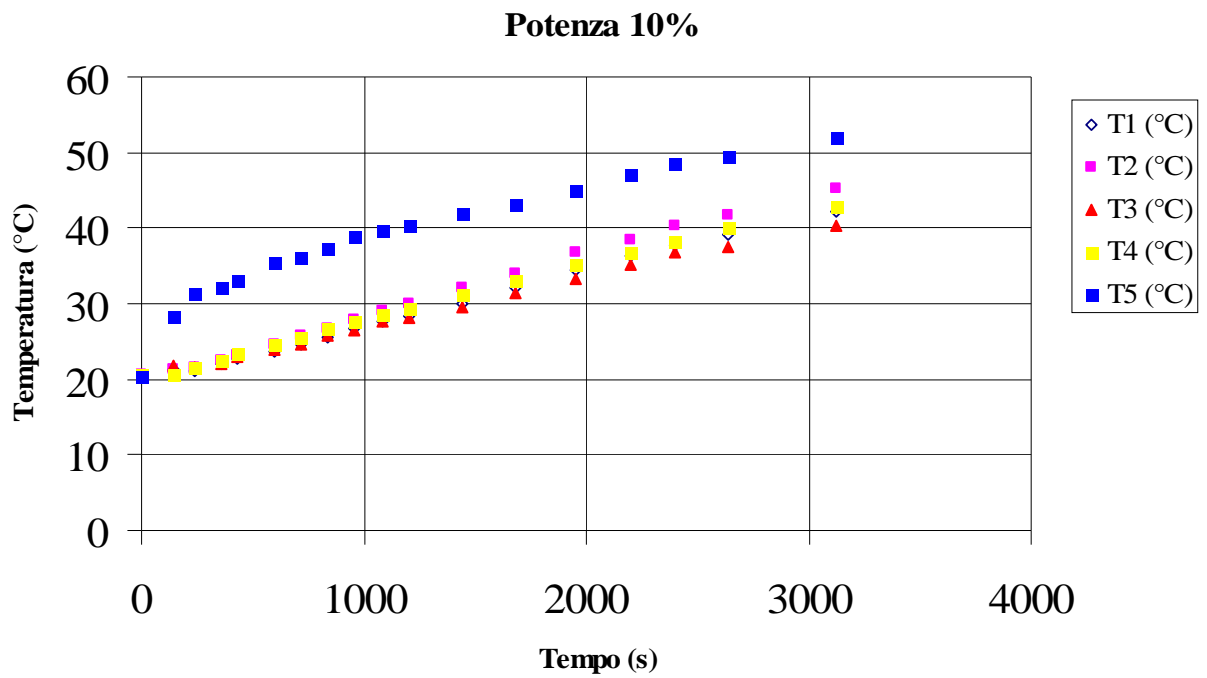


Fig. 5.10: andamento temperature con potenza imposta 10%

Come si evince dal grafico di fig. 5.10 la rampa termica di riscaldamento è sostanzialmente lineare, con differenze di temperatura tra i diversi punti della superficie interna stampo dovuti alla distanza non omogenea tra il canale delle resistenze e la superficie.

Il gap termico tra i punti più scavati (quindi più vicini alle resistenze e caldi) e quelli a maggior spessore è dell'ordine di 10 ÷ 12 °C.

Ipotizzando di continuare il riscaldamento in queste condizioni di potenza, i tempi necessari a raggiungere una temperatura di 90°C omogenea sulla superficie interna dello stampo sono dell'ordine di 3 - 4 ore.

Potenza: 25 %

Le termocoppie sono disposte nello stampo in maniera analoga al caso precedente.

t (sec)	t (min)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)
0	0	32,1	32,3	30,2	33,2	32,4
120	2	33,1	32,9	31	33,9	40,2
240	4	33	33,3	31,2	34,3	41,9
360	6	33,6	34	31,6	34,9	43,3
480	8	34	34,3	32	35,7	44,4
600	10	34,8	35,2	32,6	36,2	45,5
840	14	35,9	37,1	33,8	37,9	47,5
1080	18	37,3	38,6	35,3	39,1	49,2
1320	22	38,8	40,2	36,4	40,8	50,3
1560	26	40,5	42,1	37,9	42,5	51,7
1860	31	42,3	44,1	39,6	44,3	54
2040	34	43,4	45,4	40,8	45,2	54,8
2400	40	45,8	48	42,8	47,6	56,8
2760	46	48,2	50,5	44,8	49,8	58,9
3120	52	50,4	53	47,2	52	60
3480	58	52,3	54,9	48,9	53,8	61,9
7560	126	73	77	66,3	73,9	78,8
9000	150	80,2	84,7	72,5	81,5	85,5
9720	162	81,9	86,9	73,5	84,5	88,2
10800	180	86,3	89,8	77,5	87,8	90,1

Anche in questo caso l'andamento della rampa termica è essenzialmente lineare.

Il gap termico tra i punti più scavati e quelli a maggior spessore è dell'ordine di 15 °C.

In queste condizioni di potenza, i tempi necessari a raggiungere una temperatura di 90°C omogenea sulla superficie interna dello stampo sono dell'ordine di 3 ore.

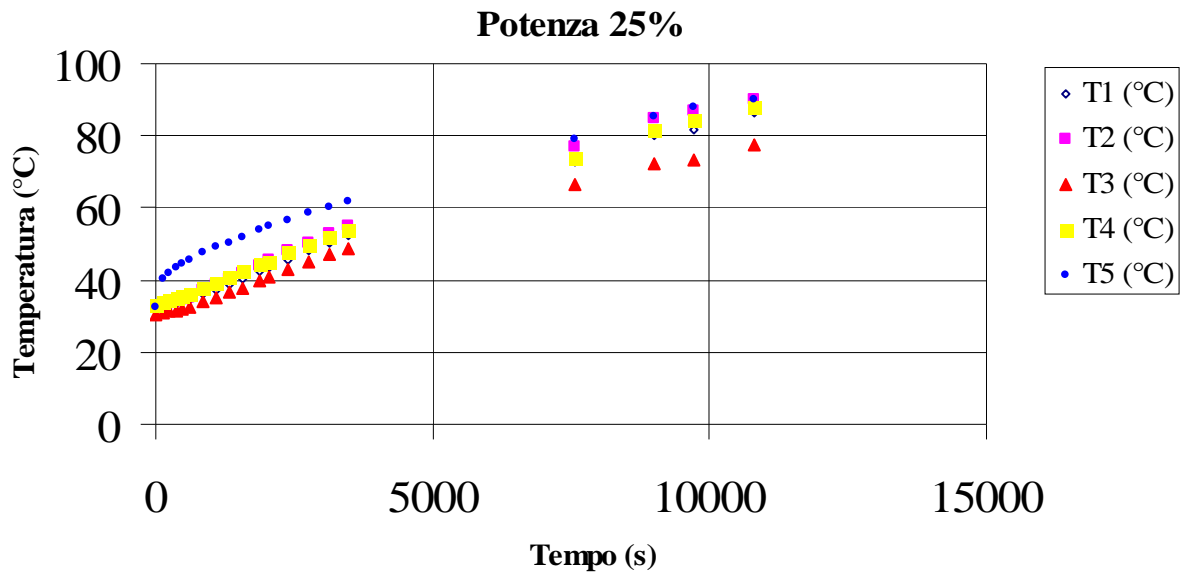


Fig. 5.11: andamento temperature con potenza imposta 25%

Seppure questa configurazione del sistema di riscaldamento risulti efficace e consenta di raggiungere le temperature necessarie durante la fase di iniezione, ci è presto accorti che non era presente nessun sistema di controllo della tensione di ingresso in grado di mantenere la temperatura costante una volta riscaldato lo stampo.

Si rischiava in altri termini di fornire continuamente potenza termica anche per temperature superiori a quelle richieste dallo stampaggio rischiando in questo modo di generare localmente distorsioni termiche nel materiale.

Pertanto il sistema di riscaldamento è stato automatizzato, inserendo due termocoppie in prossimità delle superfici interne dello stampo, e impiegando un quadro di regolazione automatica della tensione di ingresso in modo da mantenere la temperatura ad un valore oscillante intorno a quello desiderato (set point) sfruttando la lettura istantanea fornita dalle termocoppie.

La rampa termica è automaticamente gestita dal sistema che non supera mai anche a livello delle resistenze la temperatura limite superiore che nel nostro caso è impostata a 100°C.

In fig. 5.12 è mostrato il quadro elettrico di controllo, con i display indipendenti di temperatura locale e set point per stampo e controstampo.



Fig. 5.12: quadro elettrico di controllo automatico temperatura stampi

I tempi di attesa per consentire il raggiungimento di una temperatura omogenea di 90°C da stampo freddo sono dell'ordine di 2 ore, con gap termici tra diversi punti superficiali inizialmente dell'ordine di 15 °C.

5.4 Iniezione

Dopo lo studio preventivo delle proprietà della tavola poliuretanic, la messa in opera dello stampo e l'analisi / ottimizzazione del sistema di riscaldamento si è giunti alla fase di realizzazione di alcuni componenti in composito al fine di verificare l'effettiva funzionalità dello stampo e la qualità degli oggetti prodotti (cfr. par. 5.5).

Innanzitutto prima di procedere alla disposizione delle preforme in fibra di carbonio e all'iniezione della resina si è verificata la tenuta del vuoto da parte dello stampo.

Attraverso una comune pompa da vuoto si è generata una depressione all'interno della cavità pari a -0.8 bar appurando così la buona collocazione della guarnizione siliconica e il corretto funzionamento dei canali di aspirazione/iniezione.

La forma e la disposizione dei canali di iniezione costituiscono l'aspetto più importante nel design di uno stampo R.T.M.

Nel nostro caso la resina passa dalla bocca dell'iniettore (posto nel controstampo) al fondo del bacino a mezzaluna sito sullo stampo (contrassegnato in rosso in fig. 5.13).



Fig. 5.13: stampo R.T.M. realizzato su tavola poliuretanic

In rosso i punti di iniezione, in giallo quelli di aspirazione. Si noti che la piastra di sinistra e il sistema dei sellini sono separati e indipendenti ai fini dell'iniezione, come se fossero due stampi distinti.

Se il fluido potesse direttamente scorrere verso il centro dello stampo dove si trova il canale di aspirazione, le parti più esterne della figura non risulterebbero adeguatamente impregnate.

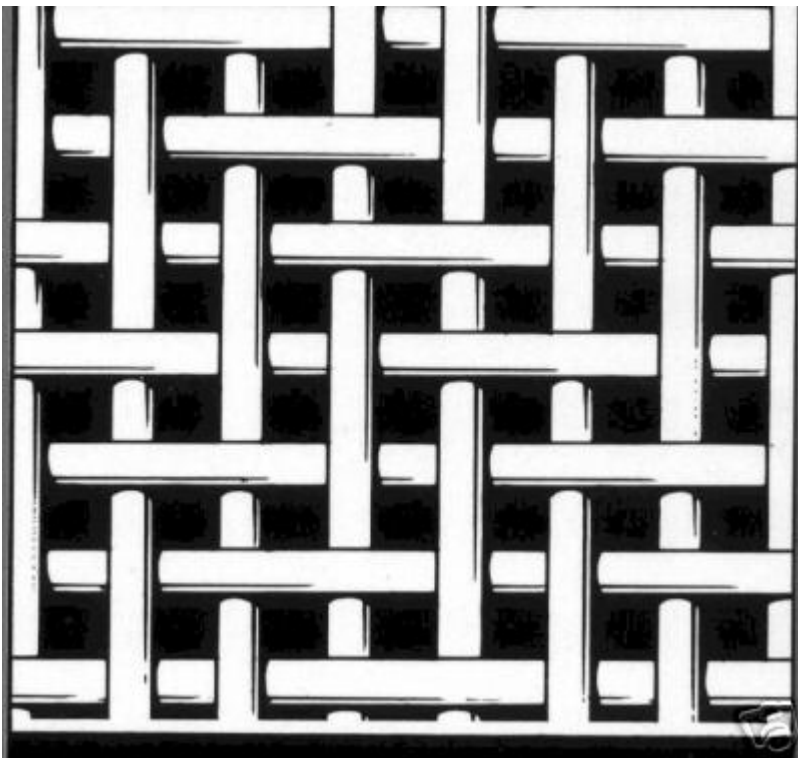
Per questo motivo si crea un rilievo (contrassegnato dai punti verdi in fig. 5.13) che arriva a contatto del controstampo, non permettendo così alla resina di passare direttamente verso il centro. Il polimero viene così convogliato nel canale (evidenziato dai punti bianchi) che circonda tutta la figura; una volta riempito il canale la resina filtra verso l'interno, essendo bloccata sul lato esterno dalla guarnizione.

Il filtraggio nello stampo avviene contemporaneamente da tutti i lati concentricamente verso il punto di aspirazione. In questo modo, se la resina è pompata con la giusta pressione, ogni punto della superficie risulta impregnato adeguatamente.

5.4.1 Preforme

Le preforme impiegate per la realizzazione degli stampati (cfr. par. 5.4.3 e 5.5) sono ottenute da tessuto bilanciato in fibra di carbonio con tessitura twill (saia) 2/2, titolo fili 3K, peso 300 g/m².

I tessuti twill (fig. 5.14), in cui un filo di ordito scavalca più fili di trama e viceversa, presentano un intreccio piuttosto sciolto, in cui i fili scorrono meglio fra loro, conferendo al tessuto maggior deformabilità e drappabilità rispetto all'armatura a tela. Tuttavia presentano una minor stabilità dimensionale, deformandosi facilmente anche quando si maneggiano.



I tessuti con questa armatura vengono anche chiamati *diagonali* perché trama e ordito si incrociano secondo un ordine a scalare, in modo da formare il caratteristico disegno spinato a righe diagonali.

Sono adatti per manufatti di forma complessa, come carenature e scocche nel settore auto e moto, attrezzature sportive, parti di biciclette, scarpe da pattinaggio.

Fig. 5.14: tessuto twill 2/2

La preformatura vera e propria si realizza tagliando il tessuto in pezze di dimensioni opportune che vengono poi modellate sullo stampo a secco con il semplice ausilio del calore.

5.4.2 Resine impiegate

La resina impiegata nel processo di iniezione è Araldite LY 564 con indurente HY 2954 prodotti dall'azienda Ciba Resins

Si tratta di una resina epossidica a bassa viscosità derivata dal bisfenolo A e di un indurente amminico ciclo alifatico, sfruttati tipicamente nei processi R.T.M., pultrusione e laminazione manuale.

Si riportano di seguito alcune parti della scheda tecnica fornita dal produttore.

Araldite® LY 564

Aspect (visual)	clear liquid	
Colour (Gardner, ISO 4630)	1 - 2	
Viscosity at 25 °C (ISO 12058-1)	1200 - 1400	[mPa s]
Density at 25 °C (ISO 1675)	1.1 - 1.2	[g/cm ³]
Flash point (ISO 2719)	185	[°C]
Storage temperature (see expiry date on original container)	2 - 40	[°C]

Hardener HY 2954

Aspect (visual)	clear liquid	
Colour (Gardner, ISO 4630)	≤ 2	
Viscosity at 25 °C (ISO 12058-1)	70 - 120	[mPa s]
Density at 25 °C (ISO 1675)	0.94 - 0.95	[g/cm ³]
Flash point (ISO 2719)	173	[°C]
Storage temperature (see expiry date on original container)	18 - 40	[°C]

PROCESSING DATA

MIX RATIO	Components	Parts by weight	Parts by volume
	Araldite LY 564	100	100
	Hardener HY 2954	35	42

We recommend that the components are weighed with an accurate balance to prevent mixing inaccuracies which can affect the properties of the matrix system. The components should be mixed thoroughly to ensure homogeneity. It is important that the side and the bottom of the vessel are incorporated into the mixing process.

When processing large quantities of mixture the pot life will decrease due to exothermic reaction. It is advisable to divide large mixes into several smaller containers.

INITIAL MIX VISCOSITY (HOEPPLER, ISO 12058-1B)	[°C]		[mPa s]
	at 25		500 - 700
	at 40		200 - 300
	at 60		70 - 130
VISCOSITY BUILD-UP (HOEPPLER, ISO 12058-1B)	[°C]	[mPa s]	[min]
	at 25	to 1500	150 - 180
	at 40	to 1500	100 - 130
POT LIFE (TECAM, 100 ML, 65 % RH)	[°C]		[min]
	at 23		480 - 600
	at 40		140 - 160
GEL TIME (HOT PLATE)	[°C]		[min]
	at 60		90 - 120
	at 80		35 - 45
	at 100		16 - 18
	at 140		3 - 4

PROPERTIES OF THE CURED, NEAT FORMULATION

GLASS TRANSITION TEMPERATURE (T_g) (IEC 1006, 10 K/MIN)	<i>Cure:</i>	T _g (TMA) [°C]	T _g (DSC) [°C]
	4 h 80 °C	80 - 87	99 - 105
	1 h 80 °C + 4 h 120 °C	123 - 130	130 - 133
	1 h 80 °C + 8 h 120 °C	127 - 135	132 - 137
	1 h 80 °C + 12 h 120 °C	134 - 139	138 - 142
	1 h 80 °C + 2 h 140 °C	123 - 127	129 - 134
	1 h 80 °C + 8 h 140 °C	140 - 144	143 - 148
	1 h 80 °C + 2 h 160 °C	128 - 135	134 - 142
	1 h 80 °C + 4 h 160 °C	136 - 143	143 - 150
	1 h 80 °C + 8 h 160 °C	145 - 149	150 - 153

TENSILE TEST (ISO 527)	<i>Cure:</i>	1 h 80 °C + 8 h 140 °C	1 h 80 °C + 4 h 160 °C
Tensile strength	[MPa]	71 - 77	78 - 82
Elongation at tensile strength	[%]	4.5 - 5.5	6.3 - 7.3
Ultimate strength	[MPa]	71 - 77	78 - 82
Ultimate elongation	[%]	4.5 - 5.5	6.3 - 7.3
Tensile modulus	[MPa]	2550 - 2650	2450 - 2550

FLEXURAL TEST (ISO 178)	<i>Cure:</i>	1 h 80 °C + 8 h 140 °C
Flexural strength	[MPa]	120 - 124
Ultimate elongation	[%]	6.5 - 7.5
Flexural modulus	[MPa]	2600 - 2800

FRACTURE PROPERTIES BEND NOTCH TEST (PM 258-0/90)	<i>Cure:</i>	1 h 80 °C + 8 h 140 °C
Fracture toughness K _{1c}	[MPa√m]	0.69 - 0.76
Fracture energy G _{1c}	[J/m ²]	149 - 181

5.4.3 Stampaggio

Per la fase di stampaggio lo stampo è stato preventivamente preparato (par. 5.2) e riscaldato (cfr. par. 5.3) sino ad una temperatura di set point pari a 95 °C per alcune ore.

La procedura generale prevede diverse fasi in sequenza che possono essere schematizzate come segue:

- ✓ applicazione del distaccante (soluzione acqua e cera) sulle superfici interne
- ✓ collocamento delle preforme e inserimento degli eventuali tasselli riempitivi
- ✓ chiusura ermetica dello stampo
- ✓ miscelazione resina – indurente da parte dell'operatore
- ✓ travaso di tale miscela nel fusto di iniezione
- ✓ degasaggio del fusto
- ✓ pressurizzazione del fusto con aria compressa
- ✓ realizzazione del vuoto nella cavità dal canale di aspirazione
- ✓ iniezione resina
- ✓ chiusura tubo di aspirazione quando la resina comincia a risalirvi
- ✓ chiusura tubo di iniezione
- ✓ reticolazione e curing
- ✓ apertura stampo
- ✓ estrazione pezzi
- ✓ estrazione tubi di iniezione – aspirazione
- ✓ pulizia stampo

Primo stampaggio

Il primo stampaggio aveva innanzitutto l'obiettivo di verificare il corretto funzionamento di tutti i componenti in opera, in particolare guarnizioni, sistema di chiusura e sistema di riscaldamento.

Si è scelto di iniettare esclusivamente nel semistampo dei sellini (per chiarezza cfr. fig. 5.1, positivo cavità stampo) trascurando il semistampo della grande lastra piana.

Si riportano di seguito i principali parametri del processo.

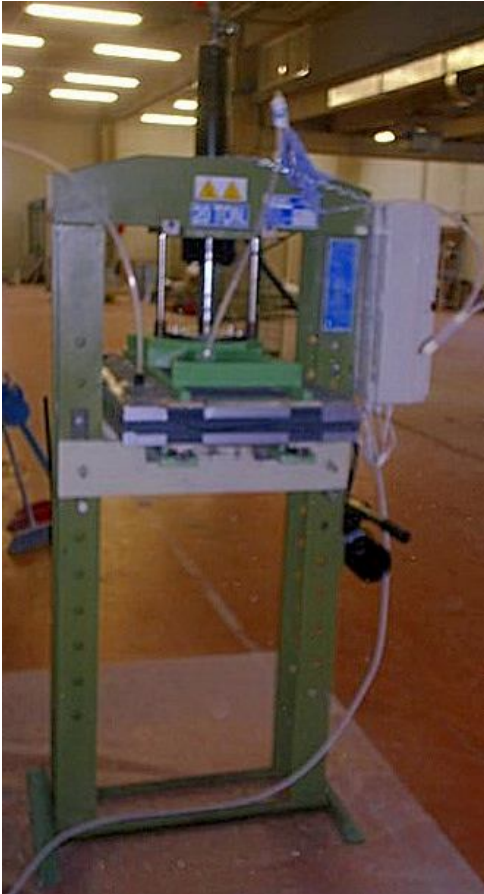


Fig. 5.15: sistema di stampaggio R.T.M. durante la fase di curing (si notino i tubi in PE del canale di iniezione e aspirazione strozzati)

Preforma sellini: doppio strato di tessuto in carbonio twill 2/2 3K, 300 g/m²

Preforma piccola lastra piana: assente

Resina preparata per l'iniezione: 400g

Vuoto: -0.8 bar

Pressione fusto: + 1 bar

Pressione chiusura stampo: 250 bar

Tempo di iniezione: circa 1 minuto

Temperatura stampo: 75 °C punti freddi 95 °C punti caldi

Tempo di curing: 120 minuti

Si è notato inizialmente che la chiusura dello stampo non era ottimale, probabilmente a causa di un eccessivo spessore della guarnizione utilizzata.

Tuttavia durante le fasi di iniezione e curing non si sono verificate fuoriuscite di resina laterali né tantomeno variazioni nella pressione del vuoto.

Inoltre il comportamento della resina durante la fase di iniezione è risultato eccellente, con una corretta espulsione delle bolle d'aria residue.

Il sistema di riscaldamento è stato efficace per tutta la fase di stampaggio e lo stampo dopo estrazione dei pezzi e pulitura è stato rimonitorato per verificare i profili termici sulle superfici interne. Gli esiti di queste misure si sono rivelati fortemente concordi con le temperature mostrate dai display del sistema di controllo resistenze (cfr. par. 5.3).

Per quanto riguarda i componenti stampati si osserva in generale un buon esito del processo.

Sono state osservate alcune carature superficiali sui sellini ma di piccola entità; gli spessori risultano essere sufficientemente omogenei e la finitura superficiale è decisamente buona.

Per la analisi DSC e di volume specifico sugli stampati si rimanda al par. 5.5.

Secondo stampaggio

Le condizioni operative sono analoghe a quelle del primo stampaggio.

Si riportano di seguito i principali parametri del processo.

Preforma sellini: doppio strato di tessuto in carbonio twill 2/2 3K, 300 g/m²

Preforma piccola lastra piana: 10 strati di tessuto in carbonio twill 2/2 3K, 300 g/m²

Resina preparata per l'iniezione: 400g

Vuoto: -0.8 bar

Pressione fusto: + 1,2 bar

Pressione chiusura stampo: 230 bar

Tempo di iniezione: circa 1 minuto

Temperatura stampo: 80 °C punti freddi 95 °C punti caldi

Tempo di curing: 120 minuti



Fig. 5.16: esito del secondo stampaggio

L'aumento della pressione di iniezione favorisce l'impregnazione dei tessuti rendendo quindi i componenti finali praticamente esenti da carature superficiali.

Sono al più presenti piccole porosità visibili in controluce nella parte anteriore di un sellino, in prossimità di una zona calda dello stampo.

Gli spessori sono conformi alle richieste di progetto e omogenei su tutti i pezzi.

La piccola lastra piana si presenta omogenea e compatta con piccole carature ai bordi dovute però probabilmente all'assenza di tessuto che non era stato correttamente disposto durante la preforma.

Terzo stampaggio

Le condizioni operative sono analoghe a quelle dei precedenti stampaggi.

Si riportano di seguito i principali parametri del processo.

Preforma sellini: doppio strato di tessuto in carbonio twill 2/2 3K, 300 g/m²

Preforma piccola lastra piana: 12 strati di tessuto in carbonio twill 2/2 3K, 300 g/m²

Resina preparata per l'iniezione: 400g

Vuoto: -0.8 bar

Pressione fusto: + 1,5 bar mantenuta costante anche durante i primi 60 minuti della fase di curing

Pressione chiusura stampo: 210 bar

Tempo di iniezione: circa 1 minuto

Temperatura stampo: 85 °C punti freddi 95 °C punti caldi

Tempo di curing: 120 minuti

Le condizioni superficiali si rivelano eccellenti, con assenza di carature o spelature.

Gli spessori sono conformi alle richieste di progetto e omogenei su tutti i pezzi.

Questa configurazione di parametri risulta essere quella ottimale sia in termini di impregnazione dei tessuti sia in termini di stress meccanici agenti sullo stampo.

Se da un lato infatti si è aumentata un poco la pressione di iniezione, dall'altro si è però ridotta la pressione di chiusura esercitata dalla pressa riducendo così i rischi di distorsione o flessione dello stampo sotto carico in temperatura per un numero elevato di cicli.

Sullo studio della durabilità dello stampo e della qualità dei componenti prodotti dopo numerose stampate potrebbe essere dedicata una sessione di ricerca successiva a questo lavoro di laurea.

In fig. 5.17 l'esito della terza stampata appena dopo l'apertura stampi.



Fig. 5.17: esito del terzo stampaggio

5.5 Stampati

Oltre alle considerazioni emerse nel par. 5.4.3 relative alla qualità dei componenti stampati è sembrato opportuno condurre su di essi alcune prove DSC e di volume specifico per verificare l'effettiva funzionalità del processo R.T.M. su tavola poliuretanic.

Se da un lato infatti l'indagine visiva è fondamentale e insostituibile, avere informazioni quantitative e replicabili sulle proprietà intrinseche dei materiali stampati è indispensabile per poter poi decretare l'effettivo successo di questo sistema produttivo ottimizzato.

5.5.1 Analisi DSC

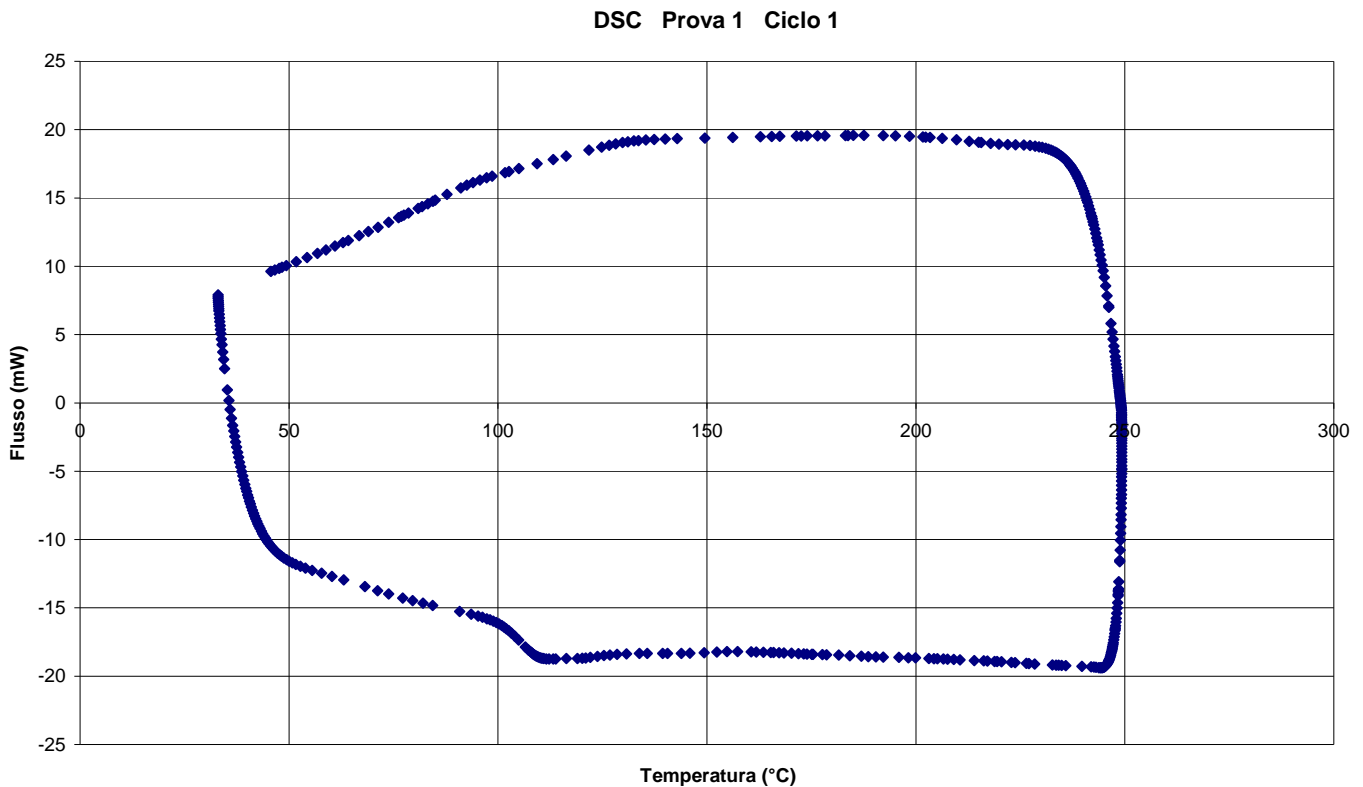
La tecnica di analisi DSC e le modalità sperimentali impiegate sono descritte nel paragrafo 3.4.

I materiali impiegati per le prove (cfr. par. 3.4.2) sono stati prelevati da campioni diversi, in particolare:

- campione 1 (sola resina, 21 mg) dalla periferia sellino secondo stampaggio
- campione 2 (sola resina, 23 mg) dalla periferia sellino terzo stampaggio



5.18: sellino secondo stampaggio. In rosso l'area da cui si è prelevato il campione DSC

Prima prova

5.19: termogramma DSC riferito al campione 1, primo ciclo termico

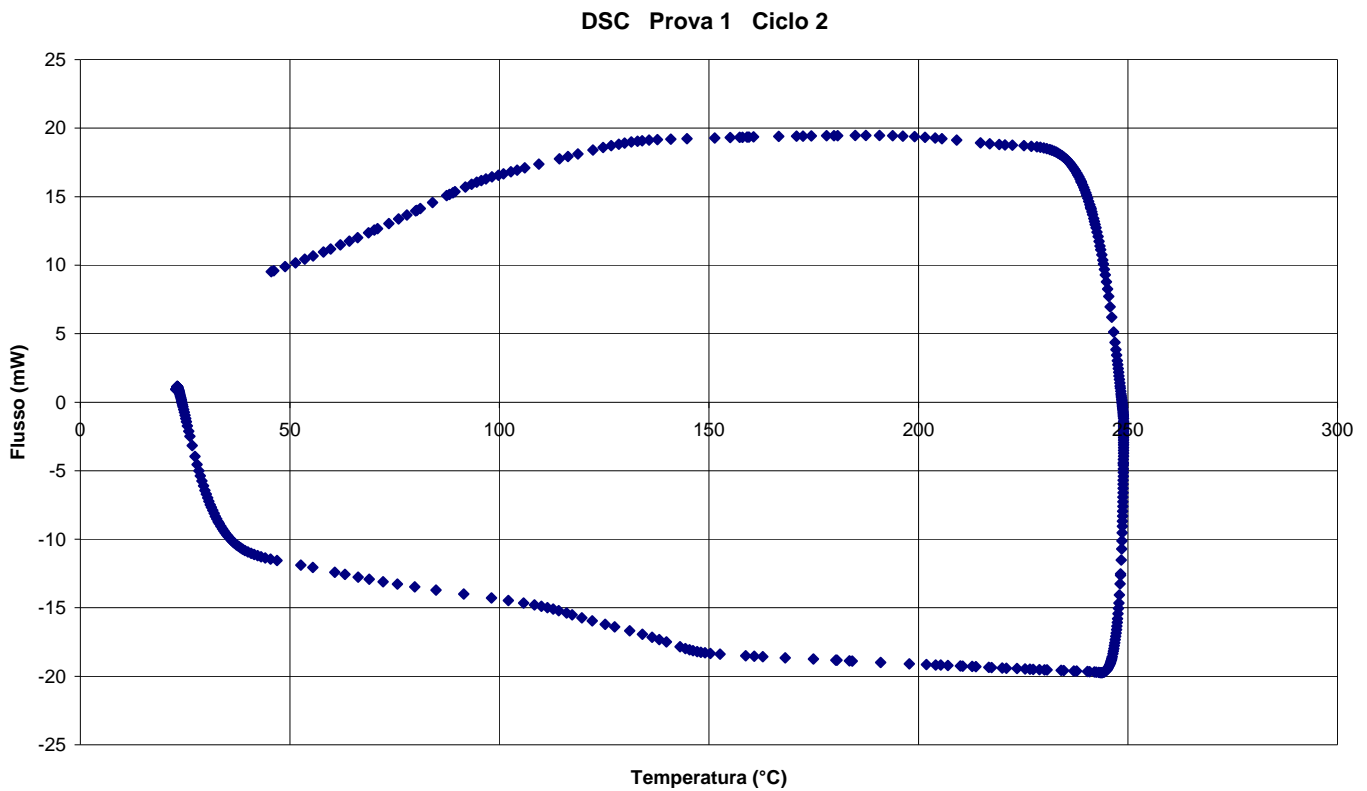
Il primo ciclo termico condotto sul campione 1 (secondo stampaggio) genera il termogramma DSC osservabile in figura 5.19.

È interessante notare il “gradino” del flusso attorno ai 100 °C, dovuto alla transizione vetrosa della resina. In particolare una più attenta analisi del punto di flesso riconduce il valore esatto di tale temperatura a 105 °C.

Questo dato è in perfetto accordo con la scheda tecnica fornita dal produttore, che prevede una temperatura di transizione a 99-105 °C per un curing di 4 ore a 80 °C, ossia condizioni analoghe a quelle impiegate nel processo di stampaggio.

Valutando inoltre l’area sottesa alla curva tra 110 e 250 °C si può stimare l’entità dell’entalpia residua di reticolazione, pari a 4.5 J/g.

Tale valore è decisamente piccolo e suggerisce pertanto una reticolazione quasi completa.



5.20: termogramma DSC riferito al campione 1, secondo ciclo termico

Il secondo ciclo termico, condotto sullo stesso campione al termine del primo raffreddamento, mostra uno spostamento della temperatura di transizione vetrosa verso temperature più elevate e l'assenza di residui di reticolazione.

Il punto di flesso può in questo caso essere collocato intorno ai 125 °C.

Seconda prova

La configurazione e le modalità della seconda prova sono analoghe alla precedente.

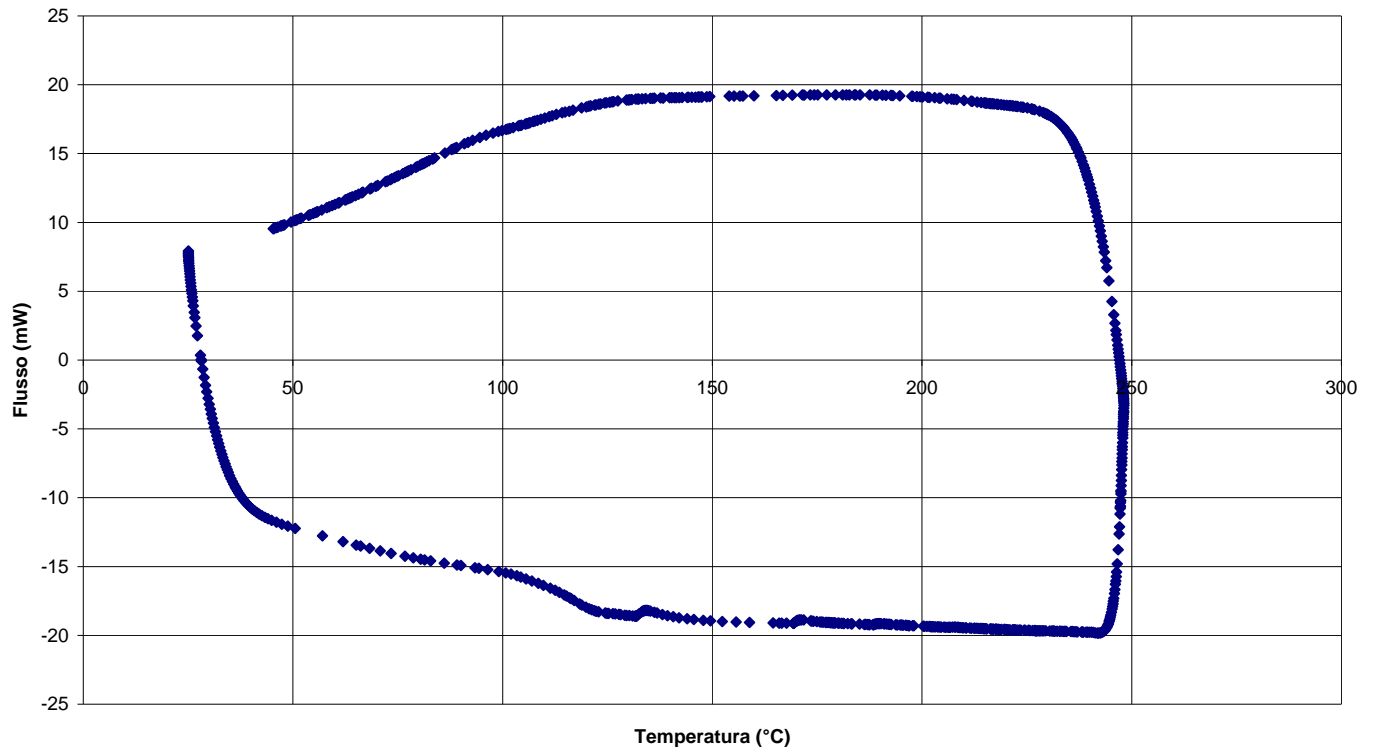
I termogrammi DSC del primo e secondo ciclo termico sono riportati in fig. 5.21 e 5.22.

La temperatura di transizione è meno netta (ciclo 1) con un valore di flesso che si attesta intorno ai 110 °C.

Aumenta di poco l'area sottesa alla curva e l'entità complessiva del residuo di reticolazione non supera i 5 J/g.

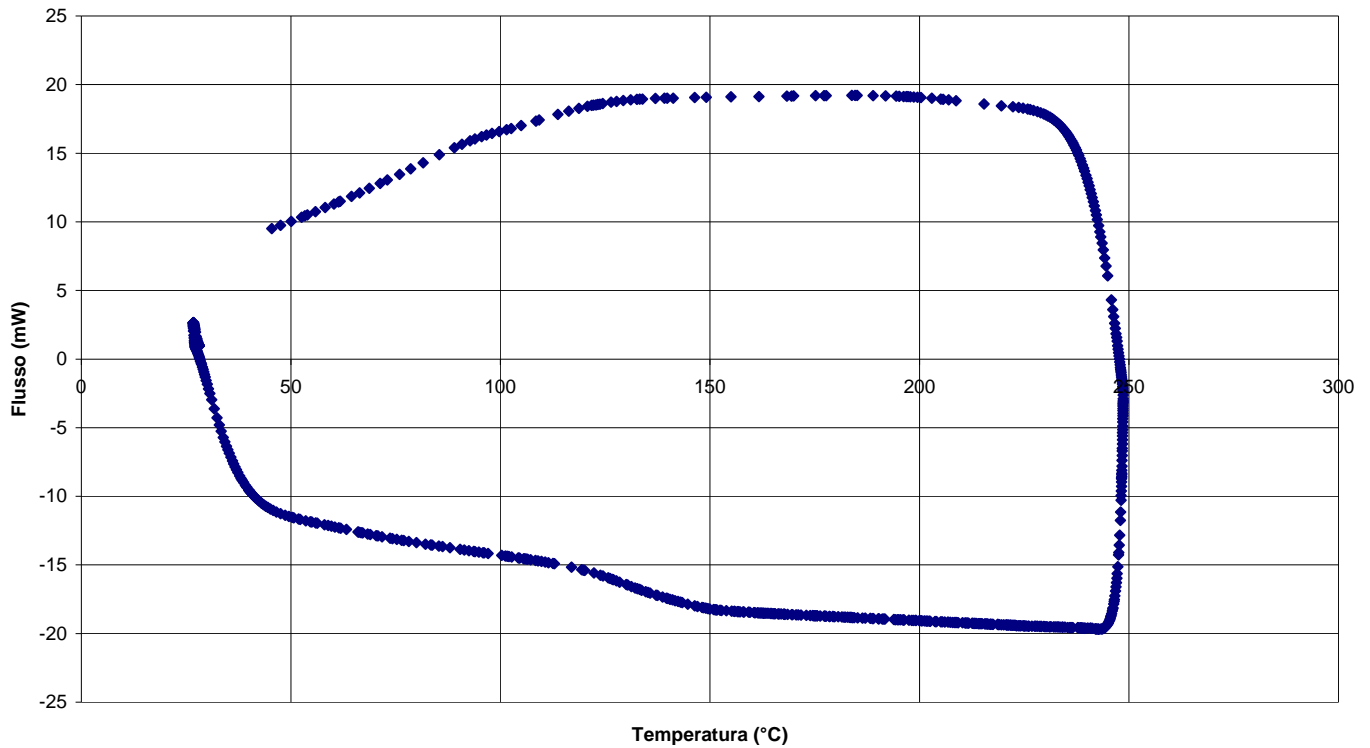
Considerazioni analoghe alla prima prova si possono fare per il secondo ciclo termico.

DSC Prova 2 Ciclo 1



5.21: termogramma DSC riferito al campione 2, primo ciclo termico

DSC Prova 2 Ciclo 2



5.22: termogramma DSC riferito al campione 2, secondo ciclo termico

Complessivamente le analisi DSC sugli stampati hanno mostrato un buon funzionamento del processo R.T.M. così configurato : le temperature di transizione vetrosa sono conformi a quelle previste dal produttore in condizioni analoghe di curing e i residui di reticolazione sono ridotti al minimo, suggerendo pertanto un'ottima efficacia del sistema di riscaldamento e cura.

5.5.2 Analisi di volume specifico

Le misure di volume specifico sono state realizzate su diversi campioni estratti dal provino piano (cfr . fig. 5.16) ottenuto dal terzo stampaggio.

Lo strumento impiegato per le misure è una bilancia di Mohr – Westphal, che consente di valutare il peso specifico di un solido attraverso la spinta idrostatica da esso generata.

Per i componenti in composito, si riportano i dati acquisiti nella campagna prove.

	Campione					
	1	2	3	4	5	6
Massa (g)	1,313	1,181	1,527	1,16	1,324	1,34
Peso specifico (g/cm³)	1,320	1,327	1,316	1,330	1,328	1,329

Il valore medio di peso specifico ottenuto è di 1.325 g/ cm³.

La pura resina ha invece un valore di peso specifico medio pari a 1.152 g/ cm³.

Da questi dati è possibile risalire alla frazione in volume di fibre presente nel campione attraverso le equazioni di seguito esposte.

D = densità
V = frazione in volume
M = frazione in peso

c= composito
m = matrice
f = fibra
v = vuoti

$$D_c = D_m V_m + D_f V_f$$

$$V_m + V_f + V_v = 1$$

Supponendo trascurabile la frazione in volume di vuoti, ossia $V_v = 0$,

$$V_m = (D_f - D_c) / (D_f - D_m)$$

$$V_f = 1 - V_m$$

Pertanto per i campioni in analisi:

	Campione					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Peso specifico (g/cm³)	1,320	1,327	1,316	1,330	1,328	1,329
Frazione in volume fibra	0,281	0,293	0,274	0,298	0,294	0,296

Come si può osservare tra i diversi campioni in analisi la differenza in termini di frazione in volume fibra è inferiore al 2 %. I campioni, seppure prelevati da zone diverse della piastra, mostrano quindi una certa uniformità e riproducibilità anche in termini di disposizione e contenuto percentuale delle fibre di rinforzo.

Conclusioni

La scelta di realizzare uno stampo R.T.M. in materiale polimerico ha richiesto uno studio preventivo del materiale e delle sue caratteristiche termo meccaniche al fine di ottimizzare al meglio i parametri di processo ed evitare di rovinare lo stampo stesso o ottenere componenti di basso livello qualitativo.

La fase di caratterizzazione ha visto l'impiego di diverse tecniche di indagine che hanno messo in luce le proprietà intrinseche del materiale anche in raffronto ad una tavola epossidica già proposta e utilizzata in precedenza per lo stesso scopo.

Si è così potuto appurare che la tavola poliuretana, seppure presenti temperature di distorsione più basse, ha una maggiore capacità di trasmissione termica e migliore lavorabilità alle macchine utensili.

Una volta ottimizzato il design dello stampo si è provveduto alla sua realizzazione, finitura superficiale e posa in opera; in particolare è stata attentamente curata e presa in esame la fase di riscaldamento tramite resistenze elettriche che ha richiesto anche l'installazione di un quadro di controllo sul sistema.

Lo stampaggio di alcuni componenti ha poi mostrato le effettive potenzialità di questo nuovo tipo di stampo, capace di realizzare pezzi anche molto complessi geometricamente con finiture superficiali eccellenti, residui di reticolazione minimi e scarsa porosità residua.

Il lavoro svolto può essere quindi complessivamente considerato positivo in quanto il sistema così ottimizzato è risultato funzionale, replicabile piuttosto facilmente, affidabile e competitivo in termini economici e logistici.

Rimangono aperte possibilità di analisi e indagine sulla durabilità dello stampo in esercizio, questione molto importante per valutare il costo di ciclo vita di questa nuova tecnologia di processo.

Bibliografia

- [1] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer, I edizione, 2005
- [2] M. Marchetti, D. Cutolo, *Tecnologie dei materiali compositi*, ESA, II edizione, 1991
- [3] D. Gay, S. Tsai, *Composite Materials – Design & Applications*, CRC Press, 2003
- [4] M. Reyne, *Technologie des Composites*, Hermes, 1990
- [5] Y.A. Cengel, *Termodinamica e trasmissione del calore*, McGraw- Hill, 1998
- [6] N.G. McCrum, C.P. Buckley, C.B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, Oxford Science Publications, II edizione, 2001
- [7] R. Frassine, *Tecnologie e proprietà dei materiali compositi*, Editrice Promoplast, 2008
- [8] G. Berthet, A. Blanc, *Resin Transfer Moulding*, catalogo tecnico Vetrotex – Saint Gobain
- [9] *Understanding Rheological Testing*, catalogo tecnico Rheometrics, 1990
- [10] M. Giannoni, *Analisi del processo di condizionamento termico di stampi in composito per applicazioni RTM*, Tesi di Laurea, Politecnico di Milano, 2007
- [11] R. Gauvin, F. Trochu, *Numerical Analysis of the Resin Transfer Moulding Process by the F.E.M.*, Advances in Polymer Technology, Vol. 12, no 4, pp. 329 – 342, 1993
- [12] A. Shojaei, S.R. Ghaffarian, *Modeling and Simulation Approaches in the Resin Transfer Moulding Process: A Review*, Polymer Composites, Vol. 24, No.4, 2003

- [13] L. Carrino, *Innovazione nei processi a stampo chiuso*, Macplas, Vol. 255, pp.111 – 114, 2004
- [14] M.K. Kang, *A dual scale Analysis of Macroscopic resin flow in vacuum assisted Resin Transfer Moulding*, Polymer Composites, Vol. 25, 2004
- [15] J. Gou, C. Zhang, Z. Liang, B. Wang, *Resin Transfer Moulding Process Optimization Using Numerical Simulation and Design of Experiment Approach*, Polymer Composites, Vol. 24, No.1, 2003
- [16] N. Pate, J. Lee, *Effects of Fiber Mat Architecture on Void Formation and removal in liquid Composite Molding*, Polymer Composites, Vol. 16, No.5, 1995