



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA**

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE**

**TESI DI LAUREA**

**APPROCCIO ENERGETICO PER LA SINTESI  
DEL COMPORTAMENTO A FATICA DI UN  
POLIPROPILENE RICICLATO E CARICATO**

Relatore: Prof. Mauro Ricotta  
Correlatore: Prof. Giovanni Meneghetti

Laureando: Stefano Vettorello

**ANNO ACCADEMICO 2016-2017**



*Ai miei genitori*





# INDICE

<b>SOMMARIO.....</b>	<b>3</b>
<b>1 INTRODUZIONE.....</b>	<b>5</b>
1.1 IL POLIPROPILENE .....	5
1.1.1 La chimica .....	6
1.1.2 La microstruttura.....	9
1.1.3 I processi produttivi e i campi di utilizzo.....	11
1.2 IL COMPORTAMENTO A FATICA DEI POLIMERI .....	14
1.2.1 Ciclo di isteresi, frequenza e temperatura.....	21
<b>2 APPROCCI PER LA SINTESI DEL COMPORTAMENTO A FATICA .....</b>	<b>27</b>
2.1 TRATTAZIONE GENERALE .....	28
2.2 APPROCCIO BASATO SULLE TENSIONI .....	29
2.3 APPROCCIO BASATO SULLE DEFORMAZIONI.....	30
2.4 APPROCCIO BASATO SULL'EVOLUZIONE DEL CICLO DI ISTERESI .....	31
2.5 APPROCCIO BASATO SULLA VISCOELASTICITÀ NON LINEARE.....	33
2.6 APPROCCIO ENERGETICO .....	34
<b>3 MODELLO TEORICO BASATO SULLA DENSITA' DI ENERGIA DISSIPATA .....</b>	<b>37</b>
3.1 SVILUPPO MATEMATICO .....	37
3.2 LO STATO DELL'ARTE.....	44
<b>4 VERIFICA DELL'INDIPENDENZA DI Q DALLA TEMPERATURA .....</b>	<b>49</b>
4.1 IL SISTEMA DI MISURA .....	50
4.2 LE MISURE TERMOGRAFICHE .....	53
4.3 CONSIDERAZIONI SU Q .....	57
<b>5 I PROVINI .....</b>	<b>61</b>
5.1 IL MATERIALE E IL PROCESSO PRODUTTIVO .....	61
5.2 LA GEOMETRIA DEI PROVINI E LA NOMENCLATURA .....	63
5.3 LA CARATTERIZZAZIONE MECCANICA STATICA .....	66
5.4 LA CARATTERIZZAZIONE MECCANICA A FATICA .....	67
<b>6 PROCEDURA E APPARATO SPERIMENTALE .....</b>	<b>71</b>
6.1 LA MACCHINA DI PROVA.....	71
6.2 LE TERMOCOPPIE E L'ACQUISIZIONE DELLA TEMPERATURA .....	77
6.3 L'AMBIENTE DI PROVA .....	82
6.4 IL MICROSCOPIO DIGITALE .....	86
<b>7 IL CALORE SPECIFICO A PRESSIONE COSTANTE .....</b>	<b>89</b>
7.1 LA MDSC CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE A MODULAZIONE DI TEMPERATURA .....	89
7.2 LE MISURE DI $C_p$ .....	93
<b>8 ANALISI DATI.....</b>	<b>95</b>
8.1 APPROCCIO BASATO SULL'AMPIEZZA DI TENSIONE IMPOSTA .....	96
8.2 APPROCCIO BASATO SULLA DENSITÀ DI ENERGIA DISSIPATA PER OGNI CICLO .....	99
8.3 APPROCCIO BASATO SULLA DENSITÀ DI ENERGIA MECCANICA ISTERETICA FORNITA AD OGNI CICLO	104
8.4 CONFRONTO TRA GLI APPROCCI.....	108
<b>9 I PROVINI INTAGLIATI.....</b>	<b>111</b>

9.1	L'INCOLLAGGIO DEI PROVINI INTAGLIATI.....	112
9.2	PROBLEMI DI MISURA .....	113
9.3	ANALISI DEL DANNEGGIAMENTO DEI PROVINI INTAGLIATI.....	117
9.4	I VALORI DEI PARAMETRI DI DANNEGGIAMENTO RISPETTO AI PROVINI LISCI .....	121
<b>10</b>	<b>ANALISI DEL DANNEGGIAMENTO E DELL'EVOLUZIONE DELLA RISPOSTA MECCANICA DEI PROVINI LISCI. ....</b>	<b>123</b>
10.1	L'EVOLUZIONE VISIBILE.....	123
10.2	L'EVOLUZIONE DELLA MICROSTRUTTURA.....	129
10.2.1	<i>La crescita cristallina nel processo produttivo.....</i>	<i>130</i>
10.2.2	<i>La diffrazione a raggi X.....</i>	<i>132</i>
10.2.3	<i>La procedura di calcolo.....</i>	<i>134</i>
10.2.4	<i>Le misure diffrattometriche.....</i>	<i>137</i>
10.2.5	<i>Confronto tra l'evoluzione del grado di cristallinità e la densità di energia meccanica isteretica</i>	<i>140</i>
10.3	L'EVOLUZIONE DELLA RISPOSTA MECCANICA .....	146
10.4	L'EVOLUZIONE DELLA RISPOSTA ENERGETICA .....	149
10.4.1	<i>L'incertezza di W.....</i>	<i>149</i>
10.4.2	<i>Gli andamenti energetici.....</i>	<i>151</i>
<b>11</b>	<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>155</b>
	<b>APPENDICE A</b>	
	IMPOSTAZIONE DEL SOFTWARE MTS PER L'INTERRUZIONE DI PROVA.....	159
	<b>APPENDICE B</b>	
	I DATI DEL CALORE SPECIFICO E LA DENSITA' .....	161
	<b>APPENDICE C</b>	
	SCHEDE PROVINO.....	163
	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	
	SCHEDE PROVINO.....	169

# SOMMARIO

In questo lavoro di tesi è stato studiato il comportamento a fatica di un materiale polimerico basandosi su un approccio energetico, che considera la densità di calore dissipato per ogni ciclo come parametro di danneggiamento. Il materiale studiato è un polipropilene isotattico caricato al 42 % in peso da carbonato di calcio e disponibile in tre miscele di *compound*: totalmente vergine, al 25% costituito da materiale riciclato e al 100% costituito da materiale riciclato. I provini sono stati forniti da Elextrolux S.p.A. nel 2015 per un precedente studio di tesi basato sulla caratterizzazione statica e a fatica dei tre diversi materiali con approccio classico.

Il metodo innovativo usato per la sintesi del comportamento a fatica ha evidenziato nuove problematiche riguardanti l'applicazione a un materiale polimerico termoplastico.

È stata verificata l'indipendenza del parametro misurato dalle condizioni termiche e dalla posizione di misura in modo da rendere facilmente riproducibile il rilevamento sperimentale.

Le curve di sintesi del comportamento a fatica sono state costruite correlando la densità di energia dissipata dal materiale per ciclo al 50% di vita e applicando la normativa *STAIRCASE UNI 3964*.

Le prove si sono svolte in controllo di forza e a rapporti di ciclo pari a -1. Sono state confrontate le curve basate sull'ampiezza di tensione imposta, sulla densità di energia dissipata per ciclo e sulla densità di energia meccanica isteretica fornita per ciclo. I risultati ottenuti raggruppando tutti i provini lisci dei vari materiali sotto un'unica curva hanno evidenziato che il metodo che presenta una minor dispersione di banda in termini del parametro di danneggiamento usato è quello in tensione, che tuttavia non si scosta di molto dal metodo innovativo qui per la prima volta proposto per un materiale plastico. La differenza si evidenzia nella dispersione in termini di numero di cicli, con un  $T_N=222,61$  per l'approccio in tensione, un  $T_N=24,65$  per l'approccio basato sull'energia dissipata e un  $T_N=61,62$  per l'approccio basato sull'energia meccanica isteretica.

Sono stati osservati i fenomeni di danneggiamento analizzando le superfici di frattura e gli andamenti delle grandezze meccaniche ed energetiche che caratterizzano le prove. Si è inoltre misurata l'evoluzione del grado di cristallinità durante le prove, evidenziando un'iniziale crescita.

Vengono infine studiati alcuni provini caratterizzati da geometrie di intaglio e ne viene proposto uno studio di fattibilità del metodo sia in termini della catena di misura, sia confrontando i dati ottenuti con le curve costruite grazie ai dati sperimentali dei provini lisci.



# 1 INTRODUZIONE

Lo scopo di questo capitolo è presentare al lettore il materiale polimerico oggetto di studio: un *compound* di polipropilene caricato carbonato di calcio. Si definisce *compound* una miscela tra un solido e un liquido, ovvero in questo caso tra il polipropilene fuso in fase di estrusione e i granelli di carbonato di calcio. Viene qui di seguito inserito il materiale nel suo contesto scientifico e commerciale. Si tratteranno: la sua chimica, la sua microstruttura e alcuni cenni ai processi produttivi e agli ambiti di utilizzo del materiale.

Si è ritenuta superflua una trattazione generale dei materiali polimerici, visto che ad oggi non sono più un argomento di nicchia, ma vengono trattati da molti testi scientifici, facilmente reperibili, in modo più che esaustivo.

È importante conoscere tutto l'iter produttivo di un prodotto in materiale polimerico per la loro elevata sensibilità ad aspetti relativi alla storia chimica, termica, meccanica e manifatturiera.

Successivamente viene trattato il comportamento a fatica di un materiale polimerico in termini qualitativi e vengono esposti alcuni possibili meccanismi di danneggiamento che intervengono durante l'affaticamento del materiale.

Infine ci si concentrerà sui flussi energetici che sono in atto durante le prove a fatica, con un paragrafo dedicato ai cicli di isteresi e a due importanti grandezze in prova: la frequenza di sollecitazione e la temperatura del materiale.

## 1.1 Il polipropilene

Si classificano come materiali polimerici i materiali costituiti da molecole organiche di grandi dimensioni in cui possono essere sciolti o dispersi altri componenti. Queste molecole per l'appunto vengono chiamate macromolecole e con la loro chimica e disposizione spaziale reciproca danno al materiale le peculiari proprietà meccaniche.

Il premio Nobel Paul Flory descrisse i materiali polimerici affermando che la caratteristica strutturale più significativa della loro lunga catena polimerica fosse la capacità di assumere un enorme assortimento di configurazioni [1]. Ciò evidenzia l'aspetto dinamico del materiale.

Il termine di uso comune "plastica" deriva dal greco "plastikos" e si traduce con "modellare" e "dare forma". È esemplificativo sia dell'ottima formabilità che caratterizza questi materiali sia del facile raggiungimento del regime plastico anche a bassi livelli di carico. In aggiunta i bassi costi di produzione di molti polimeri, il controllo sempre più spinto della chimica e dei processi

manifatturieri (dall'*injection molding* alle più recenti stampanti 3D), l'uso di additivi e l'avvento di materiali compositi ad alte prestazioni, hanno diffuso i materiali polimerici in tutti i settori come l'edilizia, il mondo *automotive*, ma anche la grande distribuzione di utensili d'uso comune ed elettrodomestici.

La varietà in termini di chimica, microstruttura, additivi, lavorazioni, nonché l'accoppiamento intimo con altri materiali nei materiali compositi, rende difficoltosa una trattazione unica del comportamento dei polimeri, ai fini di ricondursi a un modello utile nell'ingegneria e nella ricerca. Si farà quindi luce solamente sul materiale oggetto di studio, approfondendolo nel capitolo 5, ovvero un polipropilene caricato carbonato di calcio al 42% in peso, *compound* disponibile in tre varianti: con il polipropilene vergine, con il 25% di riciclato, e costituito al 100% da riciclato.

### 1.1.1 La chimica

Il polipropilene è il polimero termoplastico, ottenuto dalla polimerizzazione del propilene, monomero vinilico caratterizzato da un doppio legame carbonio come evidenziato in figura 1.1.

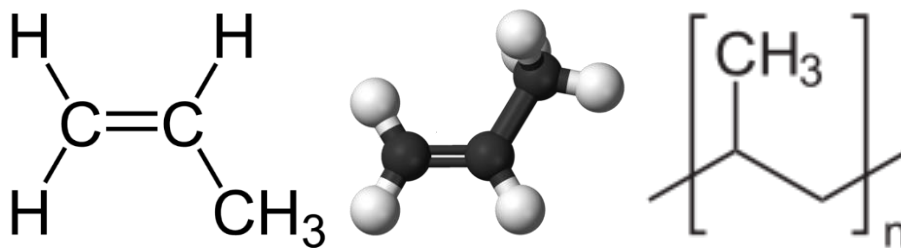


Figura 1.1: immagini tratte da [2]. Formula chimica del propilene, rappresentazione 3D della molecola, e formula del polipropilene.

Il propilene viene estratto con il metodo del *cracking* di raffineria. Necessita di una fase di purificazione dal monossido di carbonio, ossigeno, acqua e composti solforati che possono interagire negativamente nel processo di polimerizzazione.

Il polimero idrocarburico risultante viene classificato nelle olefine, ed è caratterizzato dal gruppo funzionale metile CH<sub>3</sub> apolare che dà asimmetria allo schema di molecola. Questo comporta che le nubi elettroniche risultino mediamente squilibrate nello spazio. Diventano quindi dipoli momentanei che si attraggono in termini istantanei e in continuo mutamento. Tali attrazioni vengono dette forze di dispersione, e sono dei legami secondari deboli di bassa energia dell'ordine dei 0.2÷0.5 kcal/mole, che non hanno quindi effetti rilevanti sulle proprietà macroscopiche di interesse del materiale.

Nel polipropilene si concatenano monomeri asimmetrici secondo sequenze testa-coda date dal posizionamento reciproco dei gruppi metile tra due unità monomeriche consecutive.

Atomi concatenati nella stessa frequenza testa-coda, ma differente disposizione spaziale, possono dare vari tipi di stereoisomerismo, come riportato in figura 1.2.

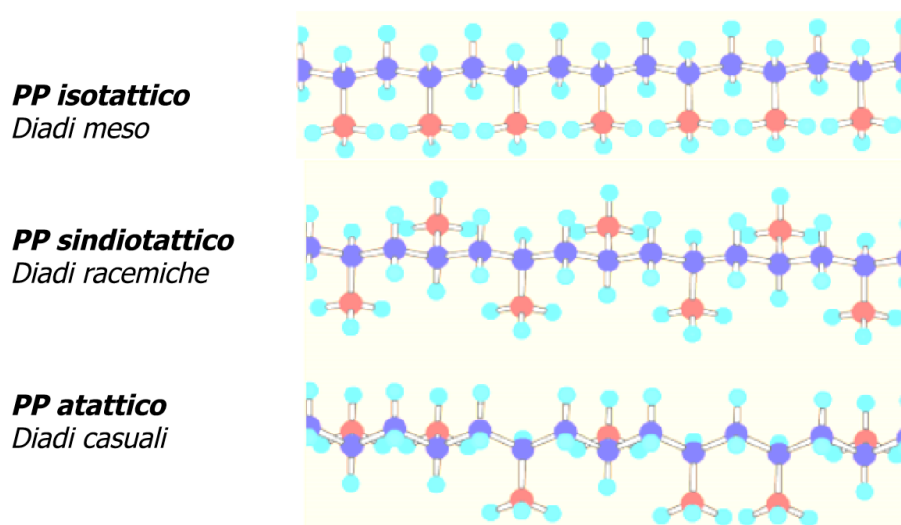


Figura 1.2: immagine tratta da [1]. Stereoisomerismo del polipropilene con in azzurro gli atomi di idrogeno, in viola gli atomi di carbonio della catena principale e in rosa quelli dei gruppi metile.

La forma atattica risulta gommosa a temperatura ambiente, con modulo elastico di pochi MPa.

La forma sindiotattica risulta rigida a temperatura ambiente e fonde a 150°C circa.

La forma isotattica è quella di maggior interesse ingegneristico, fonde a 160°C, è rigida fino a 130÷140 °C e ha modulo elastico che si aggira attorno al 1 GPa.

Il polipropilene in commercio si trova al 95% a struttura isotattica [3].

La struttura più stabile in cui si può organizzare il polipropilene isotattico ha le macromolecole nello spazio 3D disposte a formare un'elica 3/1, ovvero si completa un giro di elica ogni 3 monomeri. Si alternano posizioni trans (0°) e gauche ( $\pm 120^\circ$ ) lungo la catena polimerica, per massimizzare la distanza tra i gruppi metile (gruppi funzionali ingombranti) minimizzando l'energia libera del sistema [1].

Allo stato fuso le macromolecole si organizzano ad elica, mentre poi, solidificando, possono organizzarsi in strutture di ordine a lungo raggio o rimanere disorganizzate ed agganciate dal congelamento termico.

La polimerizzazione del polipropilene isotattico viene classificata come poliaddizione a catena e di coordinazione:

- poliaddizione perché nei polimeri vi sono solo gli atomi dei monomeri e non vi sono prodotti di condensazione nel processo;
- a catena perché il monomero è monofunzionale e segue una crescita *step by step* all'attivazione del radicale che permette il legame con un altro monomero secondo un ampliamento di catena principalmente monodirezionale;

- di coordinazione perché necessita di catalizzatori stereospecifici. La polimerizzazione radicalica non riesce a ordinare la disposizione dei gruppi funzionali e rende molto probabile, nelle condizioni termodinamiche richieste dalla reazione, i meccanismi di terminazione. Questi portano ad ottenere solo oligomeri, polimeri a basso peso molecolare privi di un numero sufficiente di *entanglement* da renderli spendibili in applicazioni di struttura. Le condizioni di temperatura e pressione richieste della polimerizzazione vinilica facilitano il trasferimento di un atomo di idrogeno alla catena in crescita che rende così stabile la configurazione elettronica del sito attivo impedendo legami ulteriori. È stato quindi necessario attendere l'avvento di catalizzatori per avere un polipropilene spendibile in applicazioni meccaniche.

Dopo la seconda guerra mondiale Karl Ziegler sviluppò dei catalizzatori a base di cloruro di titanio e alluminio alchilico, che consentono una polimerizzazione secondo un meccanismo non radicalico, ma anionico; essi permettono di ottenere un polimero altamente lineare, dalle migliori proprietà meccaniche e ad alta densità. Sono costituiti da una miscela di trietilalluminio ( $\text{Al}(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_3$ ) e tetracloruro di titanio ( $\text{TiCl}_4$ ). Poco dopo Natta modificò i catalizzatori di Ziegler riconoscendo che il precipitato della reazione del trietilalluminio con il tetracloruro di titanio era il  $\beta\text{-TiCl}_3$ , e li applicò alla polimerizzazione del polipropilene ottenendo un polimero ad alta cristallinità [1] Tale alto grado di stereoregolarità produce un polimero isotattico, altrimenti non ottenibile. Ciò diede origine alla polimerizzazione stereospecifica, incrementando drasticamente le proprietà meccaniche del materiale con processi a basso costo.

Di interesse ingegneristico sono i polimeri ad alto peso molecolare, con un grado di polimerizzazione almeno superiore a 5000, ovvero macromolecole costituite dall'aggregazione di 5000 unità monomeriche (ripetizione n-esima del termine indicato a destra in figura 1.1). Il processo di polimerizzazione non è mai controllabile in modo perfetto, bensì ha come risultato un materiale caratterizzato da una distribuzione di pesi molecolari. Non vi è quindi un unico grado di polimerizzazione per tutte le catene, ma vi saranno catene più lunghe ed altre più corte. Il buon controllo del processo chimico sta nell'avere un numero sufficiente di catene lunghe, che portano alla formazione di *entanglement*. Inoltre la "campana" della distribuzione dei pesi molecolari deve essere poco dispersa, poiché un numero cospicuo di catene corte favorisce lo scorrimento tra le macromolecole interponendosi tra le stesse senza dare punti di aggancio. Anche le catene troppo lunghe solo da eviarsi, perché difficilmente raggiungeranno configurazioni di ordine (lamelle cristalline) a causa del loro ingombro sterico.

Gli *entanglement* dipendono anche dalla flessibilità delle catene stesse che nel polipropilene sono il risultato delle rotazioni tetraedriche dei legami carbonio, vincolate dal massimizzare la distanza tra i gruppi metile.

Gli *entanglement* solo punti di aggancio sterico tra le molecole, legami dati dall'ingombro reciproco e dall'aggrovigliamento delle catene, non tanto da legami chimici tra le stesse. Nel caso del



polipropilene, per l'assenza di legami deboli (ma relativamente forti come i ponti idrogeno) sono solo gli *entanglement* a permettere la redistribuzione dei carichi tra una catena e l'altra. Agiscono anche ostacolando il movimento dei segmenti di catena delle macromolecole tra cui si formano, riducendo le possibilità di esplicitare uno sforzo in deformazione. Si permette in tal modo alla materiale di sollecitare i legami covalenti forti della catena fintanto che l'agitazione termica e la sterica del sistema portano allo scorrimento reciproco irreversibile delle catene secondo un meccanismo definito di reptazione.

## 1.1.2 La microstruttura

Le catene polimeriche sono tipicamente organizzate secondo due fasi tipo:

- la fase amorfa, caratterizzata da un grande numero di *entanglement*, da un maggior volume libero e possibilità di moto per le catene, da uno stato di “disordine” e conseguente minor densità;
- la fase cristallina, tipicamente a lamelle, caratterizzata da catene allineate parallelamente, più ravvicinate e con minor possibilità di moto, “ordinate” e conseguentemente di maggior densità.

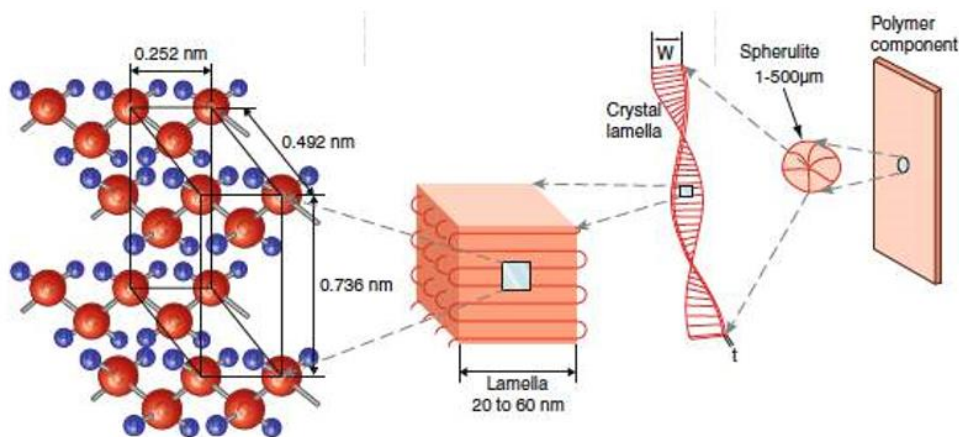


Figura 1.3: rappresentazione schematica della struttura molecolare generale e della morfologia di un tipico materiale semicristallino [1]

La fase cristallina si sviluppa naturalmente al raffreddamento tramite la spinta motrice data dalla minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. Raffreddamenti più lenti danno maggior cristallinità, mentre raffreddamenti più rapidi congelano la forma amorfa del fuso. La possibilità di cristallizzare è data dalla stereoregolarità della catena polimerica che ne favorisce l'impaccamento. La loro lunghezza impedisce una cristallinità perfetta. Inoltre ciò richiederebbe un abbassamento di entropia termodinamicamente sfavorevole.

Il modello più avvalorato vede le lamelle cristalline come il risultato di un ripiegamento continuo delle catene, non ravvicinato come invece è rappresentato in figura 1.3, ma più distanziato. Tali catene partecipano anche alla fase amorfa, in cui la presenza degli *entanglement* le mantiene ancorate l'una all'altra.

La risposta alla sollecitazione meccaniche vede la copartecipazione delle zone amorphe e di quelle cristalline. Si possono intendere le due fasi come connesse in schema di molle in serie, in cui si ha una maggior rigidità della parte cristallina, ma un moto relativo tra le stesse dato dalla cedevolezza della parte amorfa. Il modello può risultare molto più complesso. Da letteratura si è proceduto sperimentalmente concludendo in generale che un grado di cristallinità maggiore è responsabile di molte proprietà fisiche, tra cui una maggiore densità (dovuta a un miglior impaccamento delle molecole), una temperatura di fusione più alta, una temperatura di rammollimento maggiore (comunemente associata alla temperatura di transizione vetrosa) e una miglior resistenza meccanica. La regolarità a lungo raggio raggiunta nei cristalli lamellari vede organizzazioni atomiche a reticolo di Bravais che non sono di interesse per la previsione delle macro-proprietà del materiale, bensì risulta più rilevante il grado di cristallinità stesso. Lo si definisce quindi in funzione della densità come:

$$\chi_c = \frac{\rho_a}{\rho} \left( \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \quad (1.1)$$

dove il grado di cristallinità  $\chi_c$  viene espresso in funzione di:

$\rho$ : densità del materiale polimerico;

$\rho_a$ : densità della porzione amorfa;

$\rho_c$ : densità della porzione cristallina.

Tale misura risulta complessa perché richiede le informazioni sul materiale perfettamente amorfo e quasi-perfettamente cristallino. Può essere tuttavia sopperita da misure di altre proprietà estensive, per esempio con la calorimetria differenziale DSC, l'analisi spettroscopica nell'infrarosso, e la diffrattometria a raggi X. Quest'ultima verrà approfondita successivamente in quanto usata come test non distruttivo nello studio del materiale trattato per capirne l'evoluzione durante la sua vita a fatica. Il grado di cristallinità del polipropilene va dal 60% al 70% [3].

La distribuzione spaziale delle lamelle cristalline e delle zone amorphe si definisce come una sferulite: struttura a crescita radiale da un punto di nucleazione con disposizione delle lamelle in direzione di crescita.

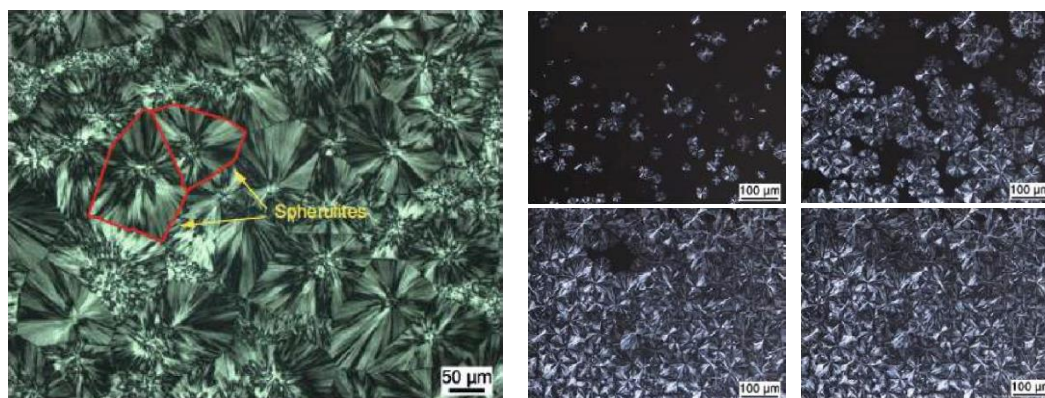


Figura 1.4: micrografia della struttura cristallina sferulitica di un polipropilene (in bianco sono evidenziate le lamelle cristalline) ed evoluzione della crescita sferulitica con un raffreddamento da 170°C a 40°C con una velocità di 20°C/min, a distanza di 40 minuti circa da una foto e l'altra (Institute of Plastics Technology, LKT, Università di Erlangen-Nuremberg).

Analogamente ai grani nei materiali metallici, queste crescono in misura data dalla quantità di punti di nucleazione, fino quindi a toccare la sferulite adiacente, con bordi tipicamente piani. Tali bordi sono sede di imperfezioni e vuoti. Un lento raffreddamento e la presenza di agenti nucleanti, quali cariche o impurezze, facilitano una nucleazione maggiore e sferuliti più piccole.

Poiché queste si legano intimamente con la condivisione di catene, la rigidità delle lamelle cristalline e degli *entanglement* è più influente rispetto ai bordi delle sferuliti (che sono solamente il risultato di una solidificazione nata da più punti dello spazio).

### 1.1.3 I processi produttivi e i campi di utilizzo

Il polipropilene è uno dei più importanti materiali polimerici in termini di volumi di produzione. Risponde al calore con un progressivo rammollimento e successiva fusione a temperature minori di quella di degradazione e perciò può essere facilmente formato e riformato riciclando il materiale. Appartiene quindi alla classe dei polimeri termoplastici, che risulta di primo interesse ad oggi per la sua accezione *green* volta al riciclaggio.

Il polipropilene si presenta incolore e inodore, con basso peso specifico, discreta resistenza meccanica, termica, elettrica, ottima resistenza chimica alle molecole polari, resistente alla corrosione e idrofobo [2]. Si è affermato grazie alla sua buona lavorabilità, al basso costo, alla possibilità di essere riciclato, e alle relativamente buone performance meccaniche. L'uso ingegneristico di tale materiale risulta tuttavia limitato dal basso modulo elastico, dalla scarsa resistenza all'impatto (specialmente a basse temperature) e dalla alta velocità di deformazione.

Tabella 1.1: caratteristiche del polipropilene isotattico [2].

Densità	9,05 kg/m <sup>3</sup>
---------	------------------------

Temperatura di fusione	165÷170 °C
Modulo di elasticità	1,0÷1,4 GPa
Tensione di snervamento	25÷38 MPa
Allungamento a rottura	300 %
Temperatura di transizione vetrosa	-18 °C

Fin'ora si è affrontato il materiale nell'ipotesi di continuità e senza considerare disomogeneità più grandi delle sferuliti stesse. Sarà necessario capire quale sia il grado di coinvolgimento della microstruttura nel danneggiamento a fatica, che risulta tipicamente locale, innescato spesso da imperfezioni più grandi delle dimensioni microstrutturali.

La filiera che porta al prodotto finito prevede:

- l'industria chimica, che sintetizza il polimero;
- il "compoundatore", azienda volta alla miscelazione di più materiali e sostanze provenienti dall'industria chimica;
- Il produttore, azienda volta alla lavorazione del pellet nel suo rammollimento, formatura, e raffreddamento.

Le tecnologie più diffuse per le lavorazioni di materiali termoplastici sono l'estrusione e lo stampaggio a iniezione (*injection molding*).

Il grado di compattezza del pellet processato per *injection molding* dipende da parametri di processo come la pressione di iniezione, il tempo e la pressione di impaccamento e il tempo di raffreddamento. Poiché la cristallinità varia inversamente al tempo di raffreddamento, il comportamento a fatica di un componente raffreddato rapidamente avrà più frazione amorfa, soggetta a deformazioni maggiori che portano un riscaldamento isteretico maggiore. Una maggior cristallinità inoltre conferisce maggiore resistenza in termini di limite di fatica. Questi aspetti verranno approfonditi nei paragrafi successivi.

È possibile incrementare le proprietà meccaniche del polipropilene mediante l'aggiunta di particelle o fibre (corte per l'*injection molding*) che si legano intimamente come in un materiale composito, senza inficiare i vantaggi di processabilità e riciclabilità.

Il materiale oggetto di studio nel seguente lavoro di tesi è un compound additivato con carbonato di calcio al 42 wt%. Le particelle di CaCO<sub>3</sub> hanno diametro medio di 20 µm, confrontabile con le dimensioni delle sferuliti (da letteratura), ma la grande diversità in termini di equazione costitutiva genera tensioni di taglio, mentre la loro geometria all'interno del materiale funge da effetto di intaglio concentrando localmente le tensioni. Per la natura apolare del polipropilene non è possibile la creazione di legami secondari (ma relativamente forti come i ponti a idrogeno) con il *filler*, che rimane intrappolato dall'interferenza con il materiale al raffreddamento.

L'additivazione viene fatta tramite *masterbatch*: pellet di polipropilene sovraccaricato poi unito in quantità opportune al pellet non caricato in modo da avere le percentuali di carbonato di calcio richieste nel prodotto finito. Anche il colorante e il polipropilene riciclato vengono aggiunti con dei

*masterbach*. L'uso di tale strategia permette una maggior gamma di materiali facilmente ottenibili con la dosatura opportuna in tramoggia di pochi tipi di pellet, acquistabili così in quantità maggiori per abbattere i costi. Si necessitano di sistemi adatti di miscelazione nella *screw* dell'iniettore, come *maddock*, *pine apple*, o altre soluzioni tecnologiche volte a una più possibile omogeneizzazione del fuso, senza avere ristagni, *shear rate* troppo elevati, e tempi di permanenza del materiale nel cilindro eccessivi, che porterebbero il polimero a degradare prima dell'iniezione.

Il pezzo finito può presentare inclusioni di altri materiali precedentemente processati, di materiale degradato perché ristagnato nel cilindro per troppo tempo, porosità date da una scorretta gestione del flusso di materiale (sin dalla tramoggia) e impurezze presenti nello stesso pellet usato. Vengono tralasciati i macro-difetti di mancato riempimento o vuoti, perché di più facile individuazione ed intervento.

Il raffreddamento veloce del componente genera stati metastabili nel materiale, con una naturale tendenza a riassetarsi nel tempo. Bisogna quindi conoscere la storia termica del componente, e verificare che non vi sia, non solo un invecchiamento chimico, ma anche microstrutturale.

Il materiale studiato comprende anche del polipropilene riciclato. Il materiale riciclato tipicamente è caratterizzato da catene più corte (frutto dell'invecchiamento), maggior disomogeneità e presenza di inclusioni di altri materiali. Queste ultime possono facilitare anche la presenza di micro-porosità.

La presenza di materiale riciclato peggiora le proprietà meccaniche del componente in senso lato. Tuttavia catene più corte e impurezze ad azione nucleante possono agevolare la crescita cristallina a parità di tempo di raffreddamento.

Il polipropilene si presta principalmente a utilizzi non alto-performanti, come nel settore degli elettrodomestici, in cui i grandi volumi produttivi obbligano le aziende ad abbattere i costi del materiale per rimanere competitivi sul mercato. Se pur il polipropilene venga considerato un polimero comune, ha ottime proprietà di resistenza a fatica. Viene per questo impiegato nelle cerniere integrate, dove la geometria sottile e il processo di stiro post-stampaggio permettono un'orientazione quasi completa delle catene che non interagiscono all'apertura e chiusura della cerniera. Vi è infatti un fenomeno di "cristallinità indotta", ovvero durante il processo di stampaggio, o in qualsiasi stato viscoso del materiale sopra la sua temperatura di transizione vetrosa, le tensioni di taglio generate per esempio per attrito (mentre il fuso riempie lo stampo) possono orientare preferenzialmente le catene in direzione di flusso.

I provini oggetto di studio sono stati fresati da lastre stampate e testati in prove a fatica, per sintetizzarne il comportamento tramite un approccio energetico che cerca di tener conto delle peculiarità intrinseche del materiale, frutto della sua storia, dall'industria chimica al utilizzatore.

## 1.2 Il comportamento a fatica dei polimeri

Storicamente il fenomeno del cedimento per fatica è stato affrontato qualora si è osservato che componenti metallici, dimensionati staticamente, nel tempo presentavano fratture di carattere prevalentemente fragile nonostante le tensioni di esercizio fossero molto minori di quelle di snervamento. Il primo fu un ingegnere tedesco nel tardo '800, August Wöhler, che lavorando per le ferrovie dello stato notò il manifestarsi nel tempo di rotture degli assiali dei treni sottoposti a sollecitazioni di esercizio molto minori di quelle quasi-statiche a cui venivano sottoposti in laboratorio. Da qui lo studio della fatica, quale fenomeno di perdita di resistenza meccanica e di altre importanti proprietà, si sviluppò al pari della progettazione classica statica.

Il 90% dei cedimenti di componenti meccanici ad oggi è dovuto al danneggiamento per fatica, data la sua complessa trattazione nel definire un modello previsionale della vita del componente per una corretta progettazione. Materiali che presentano staticamente rotture duttili si comportano invece a fatica in modo fragile, con rotture di schianto, improvvise, più pericolose per l'assenza di plasticità estesa che faciliterebbe l'individuazione del cedimento imminente.

La fatica è il progressivo danneggiamento del materiale qualora sia soggetto a sollecitazioni ripetute nel tempo. L'andamento temporale del carico può essere ciclico e facilmente riconducibile a un carico sinusoidale ad ampiezza costante: basti pensare a organi rotanti sbilanciati o eccentrici. In altri casi l'andamento può essere randomico o meno deterministico, come nelle sollecitazioni di organi di sospensioni automobilistiche o nel campo dell'edilizia. Qualora sia possibile individuare un periodo in cui il carico si ripete, a meno di rumore bianco o variazioni considerate trascurabili, si può scomporre la sollecitazione in serie di Fourier riconducendola ad andamenti sinusoidali di più facile riproducibilità in sede sperimentale. Si ipotizza che il danneggiamento sia crescente con l'ampiezza del carico, a parità di valor medio del seno con il quale viene semplificato, così da considerare solo le componenti maggiori dello sviluppo matematico.

Esistono anche modelli addizionali che tengono conto del danneggiamento cumulato, ad ampiezze diverse, nell'ipotesi che il danneggiamento sia proporzionale al rapporto tra i cicli spesi a tale ampiezza e la vita stimata qualora l'ampiezza fosse mantenuta costante per l'intera vita. La trattazione seguente esula da tali aspetti, vista anche la scarsa compatibilità con i dati sperimentali riscontrata in altre sedi.

Il fenomeno può essere trattato anche dal punto di vista delle deformazioni, qualora si abbia una più facile previsione delle stesse piuttosto delle tensioni. Si trattano tensioni e deformazioni per svincolarsi dagli aspetti geometrici, con la trattazione basata sul postulato di Cauchy. Solitamente si testano dei provini di materiale prestabilito e di geometria tale da considerare effetti di intaglio (concentrazioni di tensione) o cricche (intensificazioni di tensione) o esserne indipendenti. È quest'ultimo il caso dei provini lisci (privi di intagli) usati per ricondursi a proprietà intrinseche del

materiale. L'approccio è di carattere sperimentale e vede la riproduzione del carico tramite l'utilizzo di macchine di prova che possono controllare la forza o lo spostamento. Quest'ultimo viene imposto in termini più precisi qualora si monti un estensometro che permette alla macchina di prova di vincolare gli spostamenti sulla base della deformazione del tratto sotteso dall'estensometro stesso. In alternativa è possibile incollare degli estensimetri, con misure maggiormente localizzate e sensibili, ma con la possibilità di alterare l'andamento delle tensioni qualora la rigidità dell'estensometro non sia trascurabile rispetto a quella del materiale di prova.

La fatica interessa tutti i materiali, non solo i metalli. I materiali polimerici storicamente sono stati impiegati per condizioni di esercizio poco gravose, data la loro minor resistenza assoluta. Risultano in generale poco sensibili alla fatica, ma la necessità di avere vite lunghe di esercizio va di pari passo con la progressiva introduzione degli stessi in tutti i settori produttivi. Il materiale oggetto di studio viene impiegato per contenere il cestello delle lavatrici, che necessitano di vite consone almeno alla garanzia data per legge al consumatore, per non incappare in costi di riparazione a carico dell'azienda produttrice e costi di immagine. Sono soggetti a sollecitazioni più o meno elevate data l'eccentricità del moto rotatorio del cestello.

Cronologicamente il primo approccio allo studio della fatica per i materiali polimerici è stato basato sulle deformazioni. Questo perché le performance dei materiali polimerici inizialmente non erano elevate da garantire un esercizio lontano dallo snervamento, e si necessitava di sfruttare al limite le proprietà di resistenza per poterli impiegare in applicazioni ingegneristiche. Tali applicazioni a tensioni elevate rientrano nello studio della fatica oligociclica, caratterizzata da vite inferiori a  $10^3 \div 10^4$  cicli. Si entra in campo plastico e controllando la macchina in forza si perde l'univocità di una risposta in deformazione, per il peculiare andamento dell'equazione costitutiva quasi-statica del materiale, che restituisce a un unico valore di tensione più valori di deformazione possibili. Questa indeterminazione peggiora con l'incertezza associata alla tensione in sede di prova e con il danneggiamento del materiale durante l'affaticamento, ovvero il *softening*, di seguito approfondito.

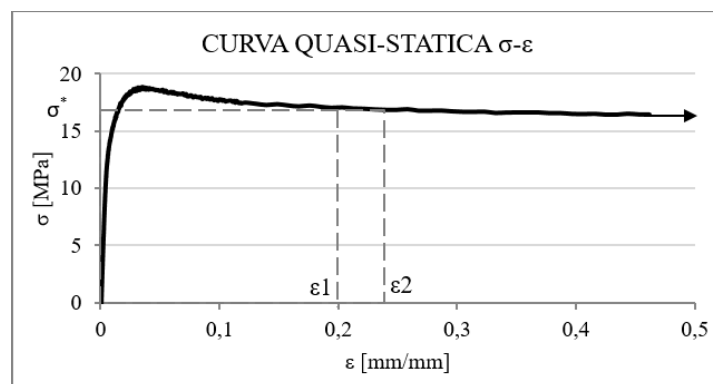


Figura 1.5: esempio di curva  $\sigma$ - $\epsilon$  ingegneristica quasi-statica in cui si nota il plateau di tensione dato dalla strizione trasversale.

La curva  $\sigma$ - $\epsilon$  quasi-statica di figura 1.5 evidenzia come vi sia per alcuni materiali polimerici una diminuzione di tensione ingegneristica, raggiunto un massimo locale, dopo lo snervamento. In relazione alle modalità di prova di trazione, questo è dovuto alla strizione trasversale del provino che viene misurata dalla cella di carico come una diminuzione di rigidità superiore alla velocità di prova, quindi una diminuzione della forza. Una volta raggiunta la stabilità in direzione trasversale, la strizione si estende per tutta la lunghezza utile del provino, in direzione assiale. Questo spiega il comportamento quasi-statico che, in sede di prova a fatica, all'imposizione di  $\sigma^*$  restituirebbe più possibili valori di  $\epsilon$ , come per esempio  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  di figura 1.5, inficiando il controllo della prova stessa. Lo sviluppo dei modelli matematici viene lasciato al capitolo 2, mentre qui si vuole spiegare quali siano i fenomeni qualitativi che intervengono nella fatica.

In controllo di deformazione viene quindi imposto un ciclo di deformazione  $\epsilon$ , in un diagramma  $\sigma$ - $\epsilon$  si può osservare che viene chiuso un ciclo di isteresi la cui area sottesa è indicativa della densità volumetrica di lavoro meccanico assorbita dal materiale ad ogni ciclo.

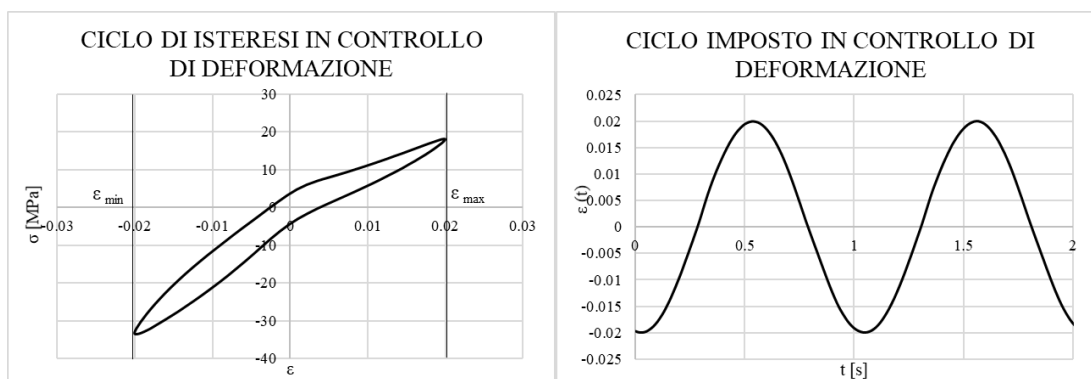


Figura 1.6: esempio di prova in controllo di deformazione di un polipropilene caricato carbonato di calcio acquisito a 100 cicli di vita con frequenza di sollecitazione di 1 Hz. Sono evidenziati i limiti della deformazione imposta.

Si noti in figura 1.6 come la tensione massima venga raggiunta prima della deformazione massima imposta, poiché vi è un termine viscoso del materiale che conferisce nel complesso una rigidità tale da avere tensioni maggiori prima che la deformazione raggiunga il suo picco. L'apice del seno di deformazione imposto ha valore massimo ma componente di velocità nulla, mentre qualche frazione di periodo prima dell'apice vi è una componente di velocità non nulla che, nonostante ci si trovi a valori di deformazione minori, conferisce tensioni maggiori tramite la rigidità del materiale, crescente con la velocità di deformazione.

In questa tipologia di prova vi è un fenomeno definito come *softening*: le tensioni risultanti dalla deformazione imposta all'aumentare dei cicli e del tempo si rilassano, ovvero si avrà una tensione minore per ugual valore di deformazione, con la risultante diminuzione del modulo dinamico (pendenza del ciclo di isteresi) e deformazioni maggiori a tensione nulla. Ciò è dovuto allo scorrimento relativo delle macromolecole che quindi addolcisce il materiale favorendo le deformazioni allo scioglimento di *entanglement* e di legami deboli qualora ci fossero. Il lavoro



assorbito dal ciclo rimane costante in buona approssimazione. In fatica oligociclica il contributo di lavoro preponderante è quello dovuto alle deformazioni plastiche.

È necessario considerare il *softening* qualora si voglia analizzare effetti di intaglio dove non è possibile misurare la deformazione locale sia per le dimensioni della misura, minori anche della sensibilità degli estensimetri, sia per la possibilità di irrigidire il materiale con la rigidità dell'estensimetro che, al contrario dei materiali metallici, non è trascurabile in generale rispetto a un polimero. Il *softening* va inoltre considerato qualora si voglia affrontare la fatica per analisi numerica in senso lato, in quanto una equazione costitutiva non affaticata porterebbe la progettazione ad essere in svantaggio di sicurezza. In alternativa si può usare l'ipotesi di Neuber, meno accurata.

Per stimare l'effetto del *softening* in modo più preciso, ma più costoso (perché prevede più prove sperimentali su provini) è necessario osservare l'andamento della tensione massima (e minima per la compressione) nel tempo prova e al variare dell'ampiezza di deformazione imposta. Ci poniamo nelle condizioni di deformazione media nulla, avendo un andamento dei valori massimi e minimi ricercati qualitativamente esposti in figura 1.7.

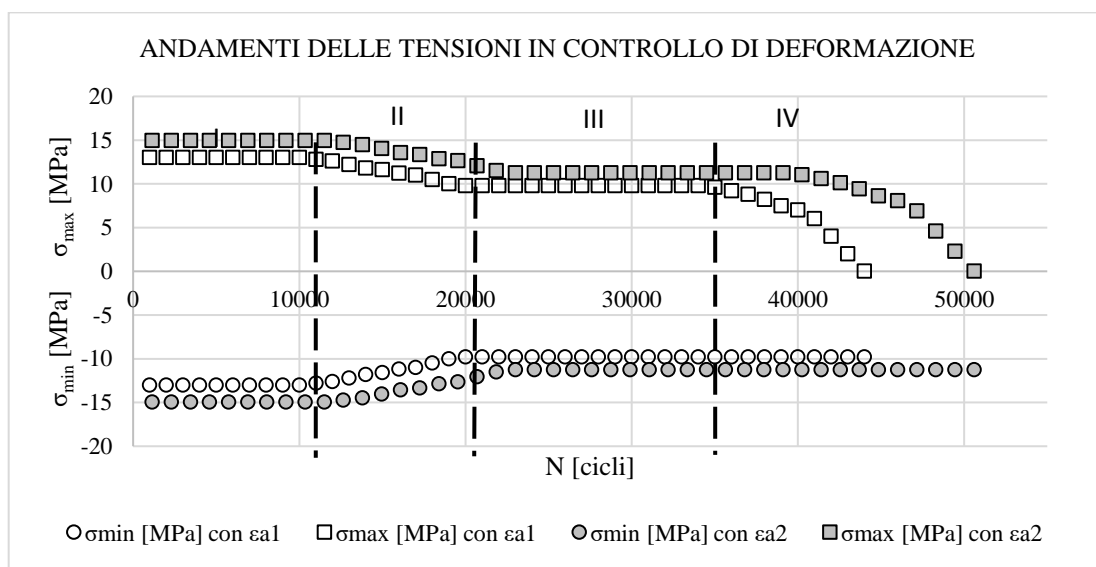


Figura 1.7: andamento schematico delle tensioni in due esempi di prove in controllo di deformazione con  $\epsilon_{a1} < \epsilon_{a2}$ .

Il diagramma si divide tipicamente in 4 aree caratterizzate da andamenti tipici delle tensioni:

- I. Zona di incubazione, in cui i difetti si creano, si muovono a livello microscopico senza dare effetti rilevanti sulle macroproprietà di resistenza e quindi sulle forze. Queste cicliano con rapporto di ciclo analogo a quello della deformazione imposta;
- II. Zona di transizione, in cui le tensioni diminuiscono in modulo in maniera simmetrica per lo scorrimento relativo tra le catene che in prima analisi dà uguale risposta in trazione e in compressione. Vi sono anche piccole discontinuità che però non hanno effetti rilevanti;

- III. Zona di stabilizzazione, ovvero il ciclo di isteresi smette di inclinarsi con un andamento costante delle tensioni di picco-valle dato dalla raggiunta metastabilità del danneggiamento che prosegue, ma con effetti macroscopici scarsamente misurabili in termini di forza. Non è presente in tutti i materiali e spesso è caratterizzata non da una perfetta costanza delle forze, ma da velocità di decrescita in modulo piccole e costanti. È associabile alla cooperazione di meccanismi di danneggiamento e di rinforzo, quali per esempio l'orientazione delle catene e delle lamelle cristalline in direzione di carico, che hanno effetti benefici sulla rigidità del materiale mitigando o equilibrando per una buona porzione di vita la crescente cedevolezza data dall'affaticamento.
- IV. Zona di propagazione, in cui la tensione minima si mantiene più o meno costante mentre la massima crolla con una velocità crescente data dalla saturazione del danneggiamento. Il materiale presenta un comportamento asimmetrico dovuto alla crescente coalescenza di vuoti e alla formazione di cricche, che vengono sollecitate solo in trazione, continuando a dare la medesima rigidità in compressione. Il materiale inizia quindi a ciclare con rapporti di ciclo in tensione diversi da -1. Tale zona nei materiali metallici è tipicamente il 2÷3 % della vita e quindi risulta trascurabile, mentre nei polimeri può arrivare fino a 40%: in tal caso l'approccio in deformazione rimane valido solo come criterio di innesco di cricca.

L'estensione delle zone sopracitate varia da materiale a materiale e solitamente la stabilizzazione, se esiste, ci trova nei pressi del 50% di vita. Si prenda a riferimento i valori di tensione e deformazione in tale zona e qualora non vi fosse si esprima la percentuale di vita a cui è stata costruita la curva ciclica stabilizzata (CCS), ovvero la curva  $\sigma$ - $\epsilon$  affaticata. Si costruisce quindi per punti una curva qualitativamente analoga alla relazione quasi-statica ma concettualmente e quantitativamente differente. L'analisi FEM tiene conto quindi di una caduta di rigidità data dall'affaticamento alla stregua di un classico legame costitutivo. Inoltre implicitamente si considera anche l'influenza della frequenza di prova, poiché frequenze maggiori danno velocità di deformazione mediamente maggiori e accentuano il contributo viscoso che porta al massimo di tensione, facendo di fatto rispondere il materiale in maniera più rigida. È comunque da considerarsi trascurabile tale effetto se non vi sono differenze di frequenza di esercizio superiore a 1÷2 ordini di grandezza visto che gli effetti si vedono tipicamente in proporzione logaritmica, e quindi possono essere trascurati rispetto all'incertezza di modello che l'analisi numerica comporta. Risulta invece generalmente rilevante la temperatura, che varia notevolmente l'equazione costitutiva affaticata e non: è importante sapere a che temperatura in esercizio si trova il materiale e a quale frequenza venga sollecitato, visto che questa ha effetti sulla temperatura come più avanti spiegato.

Se si ha una deformazione media diversa da zero si avrà un rilassamento medio delle tensioni, per effetto dello scorrimento reciproco delle catene e dei meccanismi di riassetamento, che porta a far ciclare la tensione a rapporto di ciclo pari a -1.

L'approccio usato in questo lavoro vede invece l'uso di una macchina di prova posta in controllo di forza, e quindi di tensione ingegneristica rapportandola alla sezione resistente misurata a inizio prova. Risulta utile, una volta ottenuti dei materiali relativamente performanti, come il polipropilene isotattico, studiare vite lunghe, a carichi relativamente bassi, visto che grazie alla ottima formabilità del materiale, e il ruolo solitamente non strutturale, si riesce ad avere tensioni in esercizio lontane dallo snervamento della relazione  $\sigma$ - $\epsilon$ . In tal modo si può trattare il fenomeno classicamente come fece Wöhler per i materiali metallici.

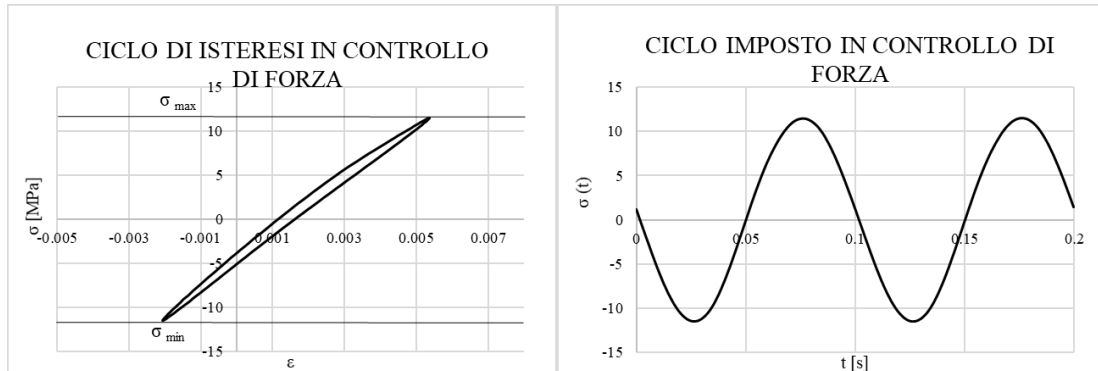


Figura 1.8: esempio di prova in controllo di forza di un polipropilene caricato carbonato di calcio acquisito a 10000 cicli di vita con frequenza di sollecitazione di 10 Hz. Sono evidenziati i limiti della tensione imposta.

Anche in questo caso si ha la formazione di un ciclo di isteresi dovuto sia a una componente plastica sia a una componente viscoelastica non recuperabile nel tempo ciclo. Poiché si stanno trattando prove con vite superiori ai  $10^3 \div 10^4$  cicli, i lunghi tempi per portare a rottura il materiale richiedono di eseguire prove a frequenze di sollecitazione più elevate, qualora l'influenza della frequenza sia trascurabile sul fenomeno. Questo non dà il tempo al materiale di recuperare la deformazione data dall'allungamento di gomitolini di macrocatene o rotazioni di lamelle cristalline che non scorrono in modo irreversibile tra di loro, ma tendono gli entanglement e i legami a modi molla la quale richiede tempo per ritornare in configurazione iniziale.

In questo caso, se si impone un ciclo a tensione non nulla, si ha un progressivo avanzamento della deformazione media del ciclo che lo trasla sia per successive deformazioni plastiche acquisite ad ogni ciclo (*ratcheting up*, studiato anche nei materiali metallici), sia per l'effetto di deformazioni viscoelastiche non recuperabili nel tempo ciclo, e sia per effetto del creep che viene dato appunto dalla tensione media costante non nulla come nelle prove omonime. Per l'intimo legame tra la fatica e il creep non è possibile separare i due fenomeni con modelli semplici e perciò si tratta l'influenza della tensione media con diagrammi di sintesi come il diagramma di Haigh, analogamente ai materiali metallici, ed elevato peso sperimentale.

Oltre a una traslazione a valori medi di deformazione più elevati, il ciclo di isteresi è soggetto a intervalli di deformazione che aumentano, con il risultato di avere cicli sempre più coricati a causa di una cedevolezza crescente espressa nella diminuzione del modulo dinamico.

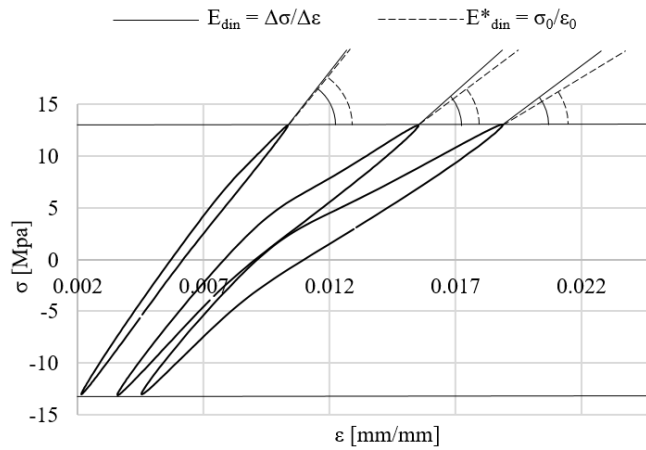


Figura 1.9: esempi di cicli di isteresi acquisiti a 2000, 20000 e 200000 cicli di una prova a fatica in controllo di forza (PP al 42wt% caricato CaCO<sub>3</sub> e al 25% riciclato) dove sono evidenziate le diverse definizioni del modulo dinamico.

Si sintetizza la risposta meccanica del materiale a un certo numero di cicli con il modulo dinamico perché il modello lineare è il più semplice da trattare e spesso il ciclo di isteresi risulta in buona approssimazione simmetrico rispetto al carico e allo scarico del seno imposto. Si noti come anche in sede di questo studio verrà preso un parametro simile, definito come modulo dinamico, dato dal rapporto tra l'intervallo di tensione e quello di deformazione, che non è esattamente equivalente al modulo dinamico classico per tutta la vita del componente (vedi figura 1.9).

Il modulo dinamico classico vede solitamente solo il comportamento in trazione, non tiene conto dell'asimmetria in fase di compressione, né di fenomeni che traslano la deformazione media (o la tensione media se in controllo di forza). Di fatto la deformazione prende a ciclare con rapporti di ciclo positivi e crescenti, sia per la traslazione della deformazione media, sia per l'aumento della deformazione massima di trazione rispetto alla deformazione massima (in modulo) di compressione. Di seguito sono espone le formulazioni, evidenziando un'espressione più generale possibile del modulo dinamico.

$$E_{din} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{\varepsilon_{max} - \varepsilon_{min}} \quad (1.2)$$

$$E^*_{din} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_{max}}{\varepsilon_{max} - \text{media}\{\varepsilon_1(\sigma = 0); \varepsilon_2(\sigma = 0)\}} \quad (1.3)$$

Dove  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  sono i valori intercettati dal ciclo a valore nullo di tensione.

La diversità tra i valori delle due formulazioni è dovuta all'evoluzione di forma del ciclo e alla crescente disparità tra il comportamento in trazione e quello in compressione, dovuta principalmente a discontinuità sollecitabili solo in trazione, come osservabile nelle schede provino in appendice. Analogamente si può definire un modulo dinamico per le prove in controllo di spostamento: è bene sempre esplicitare la formulazione usata vista la diversità di forma e asimmetria dei cicli di isteresi.

## 1.2.1 Ciclo di isteresi, frequenza e temperatura

L'aspetto fondamentale del comportamento a fatica di un materiale polimerico sta nella connessione tra il ciclo di isteresi, frequenza di prova e temperatura del materiale: si sono volutamente tralasciati tali aspetti per trattarli ora in un paragrafo dedicato.

Il ciclo di isteresi si crea poiché, nonostante l'imposizione della grandezza controllata riporti questa nelle condizioni iniziali, la risposta del materiale è soggetta a irreversibilità o irreversibilità nel tempo e nelle condizioni di ciclo, ovvero non recuperabile nel tempo e nelle variazioni di stato intercorse tra un ciclo e il successivo. Inoltre il comportamento in carico e in scarico non è simmetrico e vi è uno sfasamento tra parametro controllato e risposta dato dalla componente viscosa del materiale

Si tratterà qui di seguito il caso di prove in controllo di forza, ma i concetti risultano analoghi anche per le prove in controllo di spostamento.

L'area sottesa dal ciclo di isteresi è presa a misura della densità volumetrica di energia meccanica fornita al volume materiale elementare in un ciclo di carico.

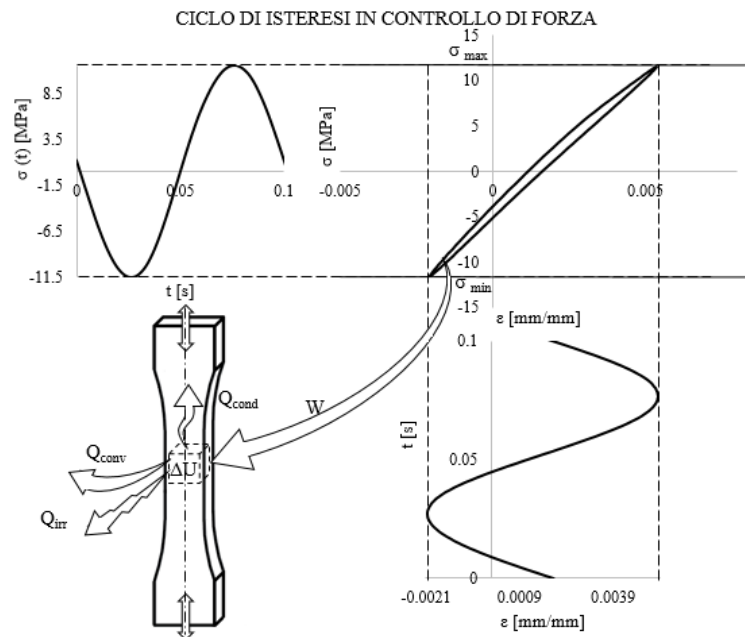


Figura 1.10: schema di una prova a fatica in controllo di forza con evidenziati i flussi di energia presenti ad ogni ciclo.

$$W = \oint_{ciclo} \sigma d\varepsilon \quad (1.4)$$

Si consideri la componente assiale del tensore delle deformazioni e del tensore delle tensioni, in quanto la geometria del provino e le modalità di carico permettono in buona approssimazione di trascurare le altre componenti. Si consideri un materiale omogeneo e isotropo, ipotesi valide solo da

un punto di vista macroscopico e discusse in seguito. Le deformazioni vengono misurate sotto una lunghezza di estensometro pari a 25mm e le tensioni ingegneristiche dalla cella di carico all'estremità del provino e dall'area misurata a inizio vita. Tuttavia con le ipotesi di omogeneità e isotropia, e la geometria che permette alle tensioni di essere in buona approssimazione quelle nominali, la densità di lavoro meccanico fornita al materiale ad ogni ciclo risulta essere la stessa per ogni elemento della lunghezza utile (adeguatamente lontano dagli effetti di intaglio dei raccordi estremi).

Si consideri il primo principio della termodinamica integrato nel tempo di ciclo, e riferito a un volume materiale elementare, ovvero

$$W = Q + \Delta U \quad (1.5)$$

Con

$W$ : densità di energia meccanica assorbita dall'elemento materiale nel tempo ciclo;

$Q$ : densità di energia termica dissipata dall'elemento materiale nel tempo ciclo;

$\Delta U$ : densità di energia interna trattenuta dal materiale nel tempo ciclo.

Il termine  $W$  può essere scomposto nelle componenti della 1.6 con il significato dato dai pedici

$$W = W_{viscoelastica} + W_{plastica} + W_{viscoplastica} \quad (1.6)$$

Nei materiali polimerici, al contrario dei materiali metallici che hanno prevalentemente un contributo plastico, si presentano tutti e tre i regimi di deformazione. Non è di interesse approfondire ulteriormente il modello poiché tale grandezza può essere misurata costruendo e integrando il ciclo di isteresi con i dati sperimentali.

Il calore dissipato  $Q$  può essere scomposto nelle componenti dettate dai modi di trasmissione del calore.

$$Q = Q_{conduzione} + Q_{convezione} + Q_{irraggiamento} \quad (1.7)$$

Per la trattazione qualitativa seguente si ricordi che:

- $Q_{cond}$  dipende dalla geometria, dal materiale e dal gradiente termico, ovvero dalla differenza spaziale di temperatura presente al contorno;
- $Q_{conv}$  dipende dalla geometria, dalle condizioni del fluido convettivo (tra cui la velocità e la temperatura) e quindi dalla temperatura ambiente;
- $Q_{irr}$  può essere considerato trascurabile per molti materiali polimerici.

Infine l'energia interna  $\Delta U$  può essere separata nella sua componente termica, di danneggiamento e non danneggiante, ma di riassetto interno con meccanismi che posso avere anche effetti benefini sulle proprietà meccaniche. Non vi è una trattazione univoca in letteratura, e per questo è

necessario chiarire cosa si intende per danneggiamento in questo elaborato prima di procedere oltre con la spiegazione qualitativa del fenomeno. Il modello additivo è preso per semplicità di trattazione. Per danneggiamento si intende qualsiasi processo irreversibile interno al materiale che lo porta ad avere macro-prioprietà meccaniche inferiori o ad avvicinarsi a configurazioni che porteranno a tale caduta di performance, in modo progressivo, fino alla rottura nel cedimento per fatica. Le macro-prioprietà vengono misurate con sensibilità minore rispetto ai fenomeni locali di danneggiamento che hanno il loro effetto solo se estesi su un volume sufficientemente elevato.

Per irreversibile si intende qualsiasi fenomeno che richiede una spesa energetica termodinamicamente sfavorevole per tornare nella configurazione iniziale. Si considerano invece non recuperabili quei processi reversibili solo con tempi superiori a quello del ciclo di carico. Le configurazioni risultanti da questi processi possono essere risollecitate nel ciclo successivo, e allora di fatto possono portare a danneggiamento, o no: in questo caso avranno a disposizione un tempo maggiore che permette il loro recupero viscoso.

Per spiegare i vari meccanismi, senza quantificarli, si può dividere la densità di energia interna trattenuta dal materiale come segue:

$$\Delta U = \rho c_p \Delta T + E_d + E_r + E_{inv} \quad (1.8)$$

Il primo termine della 1.8 è proporzionale alla densità perché l'energia interna è una grandezza estensiva, ovvero proporzionale alla massa. Inoltre è proporzionale alla variazione di temperatura del materiale, secondo un modello lineare scelto per la sua semplicità. Ad hoc viene definito il termine di proporzionalità chiamato calore specifico a pressione costante. Questo viene espresso come:

$$c_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{p=cost} \quad (1.9)$$

Il calore specifico dipende dalla temperatura, ma si può considerare costante se l'intervallo  $\Delta T$  è piccolo, com'è ragionevole sia nel tempo intercorso tra due cicli.

$E_d$  è l'energia interna spesa per danneggiamento in meccanismi come:

- spostamento relativo irreversibile tra macro-catene (fenomeno plastico) che porta per esempio allo scioglimento di *entanglement*;
- spostamento relativo reversibile tra macro-catene, ma non recuperato per mancanza di tempo (fenomeno viscoelastico);
- rottura di legami deboli, qualora vi siano;
- perdita di continuità locale (cricche, vuoti, scollamento da corpuscoli di caricato) che può anche essere vista come il risultato dei meccanismi precedenti.

$E_r$  è l'energia interna spesa in meccanismi di riassetamento che rinforzano il materiale, ad esempio incrementandone la rigidezza; i più comuni meccanismi in esame sono:

- rotazione delle sferuliti in direzione di carico qualora siano ancora integre;
- rotazione delle lamelle cristalline in direzione di carico;
- stiro delle catene della fase amorfa in direzione di carico (cristallinità indotta).

$E_{inv}$  è l'energia interna spesa in meccanismi di riassetamento che lascia invariata la risposta meccanica, come:

- vibrazioni di gruppi laterali o pezzi di catena, di carattere più ampio della vibrazione termica, una volta raggiunta la temperatura di transizione  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ecc... che le permetta;
- scorrimento irreversibile delle catene ma senza inficiare le performance meccaniche date dalla posizione mutua delle stesse (tipo gli *entanglement*) e senza peggiorare la configurazione spaziale nei confronti di una successiva sollecitazione.

Questa suddivisione è volta a esprimere la complessità dei fenomeni che accadono nel danneggiamento, difficilmente modellabili nel dettaglio. La maggior parte dei meccanismi qui esposti prevedono una perfetta continuità del materiale fino alla dimensione microstrutturale. Le imperfezioni del materiale descritte nel paragrafo 1 risultano più gravose rispetto a tali meccanismi nel danneggiamento per fatica, ma è da valutare anche quanto e se siano evitabili.

La temperatura del materiale ha un ruolo chiave sui flussi energetici perché influenza i meccanismi di danneggiamento e l'equazione costitutiva del materiale. Viene quindi a sua volta influenzato il termine di lavoro meccanico  $W$ . L'influenza su  $Q$  invece è derivata da quanto sto somministrando al materiale ( $W$ ) e quanto il materiale ha la capacità di trattenere energia ( $\Delta U$ ).

Le sorgenti di tali scambi di energia sono:

- l'ambiente di prova, nelle sue condizioni termodinamiche e cinetiche;
- il provino, con una sua temperatura di partenza e una sua peculiarità interna di trattenere energia;
- la macchina di prova, con cui somministro una determinata potenza meccanica dettata dall'andamento temporale del carico e quindi dalla frequenza di prova.

Istantaneamente le potenze sono sempre bilanciate, ma cambiano i valori delle singole componenti da istante a istante. Se si sollecita con frequenze elevate ci sarà poco tempo per esprimere la risposta meccanica viscosa, quindi si chiuderanno cicli di isteresi di area minore (minori valori di  $W$ ). Tuttavia la riduzione del periodo non permette ai meccanismi dissipativi esterni di trasmettere il calore. Questo porta gran parte dell'energia al termine termico dell'energia interna, visto che gli altri meccanismi interni non sono così energetici nel tempo del singolo ciclo. Allora si avrà un aumento di temperatura dato dalla frequenza di sollecitazione eccessiva rispetto alle condizioni termiche al contorno del volume elementare. Questo porta un aumento della cedevolezza del materiale che si esprime nel ciclo successivo con un aumento della deformabilità e quindi di  $W$ . Se l'aumento precedente di temperatura dell'elemento materiale non è stato sufficiente a portare i termini di  $Q$  a



livelli opportunamente elevati, o se i meccanismi interni non riescono a dissipare l'energia in altre forme, questa riandra collocata nell'addendo termico del  $\Delta U$ . Tale fenomeno è detto autoindotto e può portare, qualora non si raggiunga l'equilibrio, a una rapida salita della temperatura, che dà conseguente cedimento di carattere termico, ovvero il materiale perde la rigidità e infine la continuità a causa della temperatura. È necessario mantenere frequenze adeguate o intervenire con sistemi di raffreddamento forzati per non incappare in un tipo di rottura che esula da quello per fatica. Si possono riportare in un diagramma *stress-life* sia rotture per fatica sia rotture per il così detto *thermal failure*.

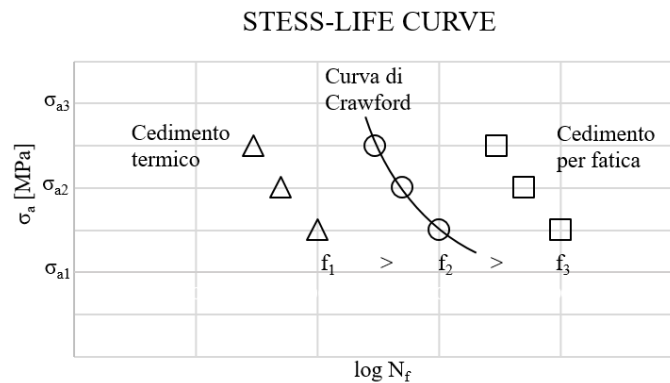


Figura 1.11: rappresentazione schematica della curva di Crawford nel diagramma stress-life.

Si può stimare la curva di confine tra *thermal failure* e *fatigue failure* con le frequenze e i valori di tensione degli ultimi punti che danno rottura per fatica. Si usa l'equazione empirica di Crawford per definire la relazione tra stress e frequenza in condizioni critiche: con stress superiori a parità di frequenza, o con frequenze superiori a parità di stress, si ha *thermal failure*.

$$\sigma_c = \left(\frac{A}{V}\right)^{\frac{1}{2}} (C_1 - C_2 \log f) \quad (1.10)$$

Equazione di Crawford con:

A: area della superficie di scambio termico del componente;

V: volume del componente;

$C_1, C_2$ : costanti del materiale da determinarsi sperimentalmente con un *best-fit* dei dati.

Oltre al fenomeno del cedimento termico bisogna conoscere il materiale in tutti i suoi aspetti, in quanto intervengono, anche a temperatura lontane dalla fusione, meccanismi (come la transizione  $\alpha$ ) che di fatto cambiano le proprietà del materiale. Inoltre sarebbe opportuno conoscere la temperatura di esercizio del componente poi progettato visto che, a causa dell'elevata sensibilità termica dell'equazione costitutiva, il flusso energetico somministrato può variare molto, e influenzare la vita del componente.

Ratner e Korobov propongono una relazione empirica di proporzionalità per l'aumento di temperatura in prova che ben riassume i concetti precedentemente esposti:

$$\Delta T \propto \frac{\sigma_{an}^2 f d^2 D(T)}{E_{din}(T) A} \quad (1.10)$$

$\sigma_{an}$ : ampiezza di tensione costante della prova;

f: frequenza di sollecitazione della prova;

d: diametro del campione;

D: capacità di smorzamento del materiale, strettamente dipendente dalla temperatura;

$E_{din}$ : modulo dinamico, strettamente dipendente dalla temperatura;

A: parametro legato al trasferimento di calore

## 2 APPROCCI PER LA SINTESI DEL COMPORTAMENTO A FATICA

In questo capitolo verranno esposti alcuni modelli volti alla previsione della vita a fatica. Inizialmente sono stati sviluppati per i materiali metallici, ma risultano comunque utili al lettore per una più completa comprensione di come si è sviluppato l'iter che ha portato agli approcci energetici. Si farà inoltre riferimento a un particolare approccio basato sul comportamento viscoelastico, innovativo perché, come gli approcci energetici, cambia il punto di vista sotto il quale viene visto il fenomeno della fatica, evidenziando la peculiare tempo-varianza della risposta dei polimeri a temperatura superiori alla loro transizione vetrosa.

La letteratura riguardante il cedimento per il fenomeno della fatica nei materiali metallici dà modelli previsionali utili come punto di partenza per elaborarne varianti o nuovi più accurati per i materiali polimerici. Se per i metalli si ha, in buona approssimazione, una relazione quasi-statica  $\sigma$ - $\varepsilon$  lineare a tensioni minori di quelle di snervamento, che si mantiene anche durante l'affaticamento (se non si hanno carichi che danno regime plastico), per i materiali polimerici tale linearità è limitata a tensioni molto inferiori. La viscosità che ne caratterizza la risposta, una temperatura di transizione vetrosa spesso inferiore a quella ambiente e regime plastico facilmente raggiungibile, danno un comportamento meccanico complesso da modellare.

Per introdurre il minor numero possibile di parametri nella formulazione matematica e per limitare la dispersione statistica della previsione, si ricerca un principio fisico strettamente correlato con il danneggiamento del materiale. Durante la vita il materiale evolve nei suoi meccanismi di danneggiamento: è sufficiente capire quale sia il termine preponderante, presente per la maggior parte della sua vita e quindi influenzante maggiormente il numero di cicli trascorsi prima della rottura.

La bontà del modello viene valutata in termini di dispersione statistica dei dati sperimentali. La correlazione obiettivo vede questa dispersione figlia di variabili aleatorie di processo e della catena di misura. Trovata tale correlazione i limiti sarebbero legati solo ai tempi sperimentali, alle risorse economiche e all'avanzamento tecnologico.

L'utilizzo di un metodo energetico è volto considerare la peculiarità del singolo campione per cercare di superare i limiti di controllo del processo produttivo sulla micro-struttura e composizione del materiale.

## 2.1 Trattazione generale

L'approccio matematico generale proposto da Fernand Ellyin [4] per lo studio del fenomeno della fatica si basa sul definire una funzione di stato di danneggiamento, differenziabile, il quale incremento infinitesimo  $dD$  è dipendente da:

$D$ : attuale stato di danneggiamento;

$\Psi$ : parametro di controllo del processo di danneggiamento a fatica;

$n$ : cicli trascorsi, in relazione con la storia precedente di danneggiamento;

$dn$ : incremento differenziale dei cicli;

$p$ : vari parametri proprietà del materiale.

$$dD = F(D, \psi, n, dn, p) \quad (2.1)$$

Si assume che l'incremento relativo di danneggiamento sia funzione lineare dell'incremento relativo dei cicli.

$$\frac{dD}{D} = f(\psi, p) \frac{dn}{n} \quad (2.2)$$

Se le condizioni ambientali cambiano si devono aggiungere nuove variabili, o porre i parametri caratteristici del materiale funzione dei parametri ambientali.

Per  $\psi$  e  $p$  costanti, poiché il danneggiamento è irreversibile,  $f(\psi, p) \geq 0$ . Integrando ottengo:

$$C = \ln D - f(\psi, p) \ln(n) \quad (2.3)$$

$C$  è la costante di integrazione. Ponendo  $n=N_f$  cicli a rottura, e  $D=D_f$  danneggiamento a rottura, si ha

$$C = \ln D_f - f(\psi, p) \ln(N_f) \quad (2.4)$$

Posso considerare un modello semplificato con  $D$  funzione unicamente del parametro di controllo del danneggiamento del materiale, partendo da un danneggiamento iniziale nullo, con una dipendenza temporale.

Si identifica un unico parametro di danneggiamento  $\psi$  che si sostituisce a  $D$ , tempo-variante, valido per la vita a fatica precedente alla formazione di una macro-cricca, o macro-discontinuità.

$$\psi = q(t_f) \quad (2.5)$$

Da osservazioni sperimentali per i materiali metallici si è notato come il fenomeno di danneggiamento per fatica sia dipendente dai cicli a rottura  $N_f$ , o dalle alternanze  $2N_f$ , più che dal tempo della prova stessa. Si assume questo anche per il materiale polimerico studiato in questo lavoro, in quanto le condizioni di prova usate, ovvero la frequenza e la temperatura, risultano comprese sempre in range contenuti, e i transitori interessano pochi cicli, irrilevanti rispetto alla vita complessiva del provino. Si cambia quindi variabile sfruttando la relazione dalla frequenza di prova e ponendo il parametro di danneggiamento ciclo-dipendente.

$$f = \frac{N_f}{t_f} \quad (2.6)$$

La frequenza per ipotesi non incide sul danneggiamento, quindi non rientra in modo esplicito nella formulazione finale (inglobata nelle costanti del modello).

Considerando che la funzione del parametro di danneggiamento è una funzione decrescente all'aumentare della vita del componente, e imponendo un valore limite a fatica per una vita infinita, la forma più usata in letteratura risulta analoga all'espressione generale (2.4) ovvero:

$$\psi = k(2N_f)^\alpha + \psi_0 \quad (2.7)$$

$\alpha < 0$ ,  $k > 0$ : costanti del materiale, raggruppati in  $p$  nel modello generale (2.4).

## 2.2 Approccio basato sulle tensioni

I primi a studiare il fenomeno della fatica furono Wöhler nel 1871 e successivamente Basquin nel 1910. L'approccio inizialmente usato per i materiali metallici vede la tensione, in termini di ampiezza di un certo carico sinusoidale imposto, come parametro di danneggiamento nella prova a fatica. Le prove sperimentali inizialmente sono state poste in controllo di forza con rapporti di ciclo  $R_\sigma = -1$  (ovvero il rapporto tra la tensione minima ingegneristica e quella massima imposte dal ciclo di carico). Completando il modello di Wöhler con il limite di fatica  $\sigma_0$ , per i materiali che lo evidenziano, si ottiene la seguente espressione.

$$\sigma_a = \frac{\Delta\sigma}{2} = \sigma'_f(2N_f)^b + \sigma_0 \quad (2.8)$$

$\sigma_f$ : coefficiente della resistenza a fatica;

$\sigma_0$ : limite di fatica, ovvero ampiezza di tensione al di sotto della quale ho vita infinita o maggiore di un valore limite;

b: esponente della resistenza a fatica.

Vi sono molteplici correzioni del metodo che tengono conto dell'effetto della forza media imposta non nulla, come considerarla al pari di una riduzione del coefficiente di resistenza a fatica.

Alle condizioni soglia, al limite di fatica, D.Kujawski e F.Ellyin [4] suggeriscono un approccio alternativo fondato sul considerare il danneggiamento  $\Psi$  funzione del range di energia di deformazione lineare elastica espletata in termini di tensioni e deformazioni.

Il danneggiamento critico al limite di fatica viene assunto uguale sia a  $R_\sigma = -1$  sia  $\sigma_m \neq 0$ , in quanto ipotizzato indipendente dalle condizioni di prova. La relazione risultante è

$$\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}} + \frac{\sigma_m}{\sigma_r} = 1 \quad (2.9)$$

$\sigma_a$ : ampiezza di tensione;

$\sigma_m$ : tensione media;

$\sigma_{-1}$ : limite di fatica per  $R=-1$ ;

Per Soderberg:  $\sigma_r = \sigma_y$  tensione di snervamento della prova a trazione;

Per Goodman:  $\sigma_r = \sigma_u$  tensione ultima della prova a trazione;

Per Morrow:  $\sigma_r =$  coefficiente della resistenza a fatica;

Per Zihui Xia e Gangtao  $\sigma_r$  (*polimeri*) =  $f(\sigma_{-1})$  funzione lineare del limite di fatica per  $R=-1$ .

## 2.3 Approccio basato sulle deformazioni

Analogo allo sviluppo basato sulle tensioni, questo approccio si esprime come l'equazione 2.8 cambiando i termini di tensione in deformazione, con analogo significato delle costanti.

$$\varepsilon_a = \frac{\Delta\varepsilon}{2} = \varepsilon'_f (2N_f)^b + \varepsilon_0 \quad (2.10)$$

Si usano solitamente le alternanze definite come mezzo ciclo perché nella fatica oligociclica si può avere rottura anche solo dopo un'alternanza.

Per i materiali metallici si può ragionevolmente scomporre l'ampiezza di deformazione nei due contributi elastico e plastico, perché si trovano solitamente a temperature di prova inferiori alla loro temperatura di transizione vetrosa. La relazione 2.10 diventa quindi la curva di Marson-Coffin

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{a,el} + \varepsilon_{a,pl} = \frac{\sigma'_f}{E} (2N_f)^b + \varepsilon'_f (2N_f)^c \quad (2.10)$$

$\sigma'_f$  : tensione di rottura nella curva CCS del materiale, ovvero la tensione massima della CCS;

$\varepsilon'_f$  : deformazione a rottura valutata sulla CCS del materiale;

E: modulo di Young;

b, c : esponenti di best fitting.

Molti autori preferiscono non usare la curva Marson-Coffin per i polimeri in quanto vi sono anche due contributi viscosi, uno visco-plastico e uno visco-elastico, che l'espressione 2.10 non prende in considerazione. Si costruisce quindi la curva deformazione-cicli a rottura interpolando direttamente i dati sperimentali in un grafico doppio logaritmico.

La CCS, o curva ciclica stabilizzata, è una relazione  $\sigma$ - $\varepsilon$  che considera l'addolcimento del materiale affaticato: si costruisce per punti, in controllo di spostamento (meglio se di deformazione), osservando come vi sia spesso una stabilizzazione del rilassamento delle tensioni nella vita a fatica, un plateau nell'intorno di metà vita. Ogni punto della CCS è una prova a fatica a una determinata ampiezza di deformazione. Se non si presenta il plateau di rilassamento delle tensioni, si dichiara sempre a che percentuale di vita è stata costruita la CCS. Tale relazione costitutiva è utile nello studio di provini intagliati, per cui si ricavano i valori di deformazione tramite un'analisi agli elementi finiti elasto-plastica. Risulta infatti problematico misurare le deformazioni locali sperimentalmente. L'utilizzo di una relazione costitutiva quasi-statica porterebbe a sottostimare la deformazione e quindi a costruire una curva deformazione-cicli a rottura in svantaggio di sicurezza.

## 2.4 Approccio basato sull'evoluzione del ciclo di isteresi

Pur dando buoni strumenti per la progettazione, gli approcci solo in tensione o solo in deformazione esprimono un solo aspetto di ciò che viene fornito al materiale per danneggiarsi.

Un primo tentativo di inglobamento dei due metodi sta nel considerare il ciclo di isteresi da loro chiuso durante la prova. Vi è il fenomeno del *softening*, ovvero il modulo dinamico si riduce progressivamente. A titolo di esempio si citano alcuni modelli che vedono la funzione di stato del danneggiamento dipendente dal modulo dinamico.

Launay A. [5] propone una correlazione tra l'andamento del modulo dinamico e la densità di energia inelastica, basandosi su dati empirici di PA-6.6. caricato con fibre corte di vetro.

$$E_{din} = E_0 \left[ 1 - a \left( 1 - e^{\frac{-W_{in}}{b}} \right) \right] \quad (2.11)$$

$E_{din}$ : modulo dinamico, rapporto tra  $\Delta\sigma$  e  $\Delta\varepsilon$  a un dato numero di cicli;

$E_0$ : modulo di Young iniziale;

$a$ : massima perdita relativa di rigidità in termini percentuali;

$W_{in}$ = densità di energia di deformazione inelastica, data dalla densità di energia totale di deformazione (area del ciclo di isteresi) depauperata del contributo elastico ( $\sigma^2/2E$ ).

Wang e Chim [6] propongono un parametro di danneggiamento dipendente dalla variazione di rigidità, applicato su dati sperimentali di materiale composito di poliestere con fibre corte di vetro.

$$D = 1 - \frac{E_{din}}{E_0} \quad (2.12)$$

$E_{din}$ : modulo dinamico;

$E_0$ : modulo dinamico al decimo ciclo, preso a riferimento.

Tra la vita del componente e il parametro di danneggiamento si ha una relazione lineare in scala log-log data dall'integrazione di

$$\frac{dD}{dN} = A(D)N^B \quad (2.13)$$

$B$ : inclinazione della curva log-log, correlata con un polinomio a  $\sigma_{max}$ ;

$A$ : parametro relativo alla velocità di danneggiamento in uno stato di riferimento del ciclaggio.

Tali modelli si arricchiscono di altre costanti da determinarsi nel tentativo di inseguire la compatibilità con i risultati sperimentali. Il principio usato per descrivere il fenomeno, per ridurre il peso sperimentale, è di osservare una certa stabilità nella forma del ciclo di isteresi nell'intorno di metà vita, mantenuta tale per un numero di cicli relativamente alto in relazione alla vita. Si cerca poi di correlare la vita a fatica con il parametro di danneggiamento misurato in tale intorno.

A tal proposito diversi autori hanno individuato per vari tipi di materiali polimerici, puri o con fibre corte, tre fasi distinte nel danneggiamento che sono caratterizzate da:

- *stage 1*: elevata riduzione di rigidità iniziale con formazione di micro-vuoti;
- *stage 2*: coalescenza e propagazione delle micro-discontinuità, riduzione della rigidità a velocità costante;
- *stage 3*: drammatico accumulo di danneggiamento per rottura di fibre, macro-cricche propagate e rapida riduzione di rigidità.

Nella seguente figura si evidenzia un confronto tra due modelli presi da letteratura, che cercano di descrivere gli andamenti del parametro di danneggiamento  $D$  all'aumentare dei cicli in una singola prova in controllo di forza [7].



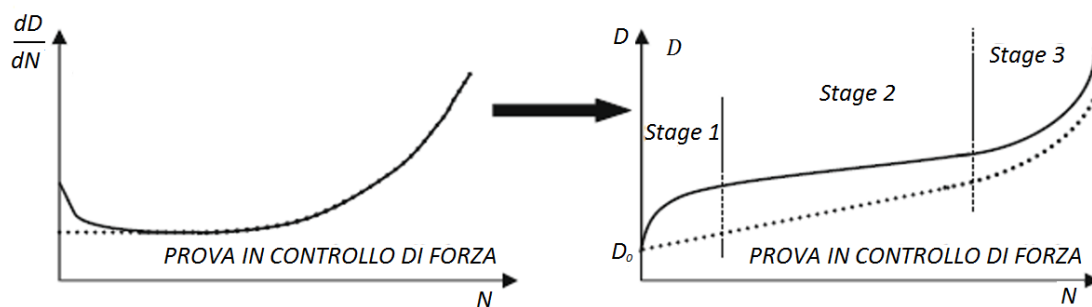


Figura 2.1: immagine tratta da [7]. Confronto qualitativo tra il LLS-model (linea di punti) e il modello di Nouri (linea continua).

Tali andamenti sono stati osservati anche per altri parametri di danneggiamento e, per ridurre ulteriormente i tempi di prova, si è pensato di correlare alla vita la velocità di danneggiamento iniziale stimando la derivata  $dD/dN$  in un intorno di zero.

## 2.5 Approccio basato sulla viscoelasticità non lineare

Degno di nota è l'approccio proposto da Noda K. [8] basato sul tentativo di quantificare la viscoelasticità non lineare, comportamento tipico dei materiali polimerici. È rilevante lo stacco da approcci nati per i materiali metallici perché questo metodo evidenzia la tempo-varianza della risposta meccanica dei polimeri, un punto di vista non ancora esplorato, ma che beneficia comunque dell'utilizzo di misure macroscopiche in sede di prova.

A bassi stress-strain il comportamento viscoelastico è lineare, ma aumentando il carico no. Il comportamento a fatica può essere valutato dal cambiamento della viscosità non lineare all'aumentare dei cicli.

Noda K. ha studiato provini di PA-6.6 rinforzati con fibre corte di vetro in carico assiale trazione-trazione in direzione delle fibre, in controllo di forza. Si identifica un grado di viscoelasticità non lineare definito come:

$$NVP = \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_n}{\varepsilon_1} \quad (2.14)$$

$\varepsilon_1$ : ampiezza fondamentale di deformazione;

$\varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ : ampiezze delle armoniche di ordine superiore nello sviluppo di Fourier della deformata fino all'ordine considerato trascurabile.

Noda K. suggerisce di fermare lo sviluppo al membro di cui si ritiene trascurabile l'ampiezza. Con l'ausilio di microscopi ottici, durante il ciclaggio, si è osservato che l'aumento di NVP è relativo alla

propagazione di micro-chicche. Allora è stato concluso di poter usare l'evoluzione di NVP come indice del meccanismo di cedimento e quindi per stimare la vita a fatica.

Rilevante è anche la divisione tra danneggiamenti avvenute in prove a temperature superiori o inferiori alla temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ :

- Per  $T < T_g$  le microdiscontinuità sono nate nei pressi di concentrazioni di tensione geometricamente più piccole, gli estremi delle fibre corte di rinforzo, e hanno infine propagato con un carattere prevalentemente fragile;
- Per  $T > T_g$  le microdiscontinuità si sono sviluppate su zone più estese, lato fibra, di fatto accompagnate dallo scollamento diffuso tra fibra e matrice e da una successiva rottura di carattere duttile.

Questo evidenzia un'ulteriore peculiarità dei polimeri, ovvero la dipendenza dalla temperatura.

## 2.6 Approccio energetico

I parametri di danneggiamento classici, tensione e deformazione, sono grandezze vettoriali interpretate come scalari. Per tener conto di tutte le componenti spaziali e di entrambi i punti di vista (sia in tensione, sia in deformazione), alcuni autori hanno pensato di usare come parametro di danneggiamento l'energia.

Si può esprimere il primo principio della termodinamica nella sua forma differenziale come

$$\delta W = \delta Q + dU \quad (2.15)$$

$\delta W$ : variazione di densità di energia meccanica somministrata al volume di controllo materiale;

$\delta Q$ : variazione di densità di energia dissipata in calore dal volume di controllo materiale;

$dU$ : variazione di densità di energia interna.

La natura irreversibile delle micro-deformazioni plastiche, delle deformazioni visco-elastiche non recuperate nel tempo di ciclo, e delle micro-discontinuità che si formano e crescono, è associata a una spesa energetica. Si considera l'energia totale di rottura dipendente dalla vita  $N_f$  in termini di cicli. La densità volumetrica di energia spesa ad ogni ciclo in meccanismi irreversibili, non necessariamente solo danneggiamento, si può esprimere come

$$\Delta U_{irreversibile} = W_{fornito} - W_{recuperabile} - Q \quad (2.16)$$

L'energia non recuperabile, ovvero legata all'irreversibilità nel tempo ciclo, può essere divisa qualitativamente nei termini additivi dell'espressione 1.8 (capitolo 1, paragrafo 3) depauperati del

termine termico. Da un punto di vista più macroscopico si può dividere il termine della 2.16 nei contributi relativi alla deformazione plastica, alla deformazione viscoelastica residua, e al danneggiamento

$$\Delta U_{irreversibile} = E_{plastica} + E_{viscoelastica\ residua} + E_{danneggiamento} \quad (2.17)$$

È necessario stabilire cosa si intenda per danneggiamento, che non per forza deve essere indipendente dagli altri termini che costituiscono l'energia di irreversibilità. Non bisogna perdere di vista l'obiettivo del modello, ovvero la previsione di  $N_f$  e quindi la ricerca di una correlazione forte con quest'ultima.

Inizialmente alcuni autori hanno considerato la seguente ipotesi semplificativa, ovvero una proporzionalità tra il termine di danneggiamento e l'intero contributo irreversibile.

$$E_{danneggiamento} \propto \Delta U_{irreversibile} \quad (2.18)$$

Per le iniziali difficoltà nel misurare il calore dissipato  $dQ$ , si è considerato il termine irreversibile come la differenza tra l'energia meccanica fornita e quella recuperabile nel tempo ciclo. Indicativa di tale energia è l'area del ciclo di isteresi. Si ha quindi:

$$E_{danneggiamento} \propto W_{ciclo\ di\ isteresi} \quad (2.19)$$

Tale grandezza viene inserita nella relazione 2.7 come parametro di danneggiamento.

Alcuni autori hanno cercato di correlare alla vita a fatica l'energia meccanica totale fornita, ovvero l'integrale nei cicli di vita dell'energia data dall'area dei cicli di isteresi, ipotizzando per esempio un andamento lineare tra un'acquisizione e l'altra di  $W_{ciclo\ di\ isteresi}$  ( $N$ ). La dipendenza dal numero di cicli e non dal tempo di prova è riscontrabile sperimentalmente considerando diverse frequenze di prova e confrontando i dati sperimentali, a parità di temperatura del provino.

L'approccio che considera  $W_{ciclo\ di\ isteresi}$  preso per esempio al 50% di vita è ovviamente più veloce perché non richiede, una volta tarato il modello, di portare a rottura il componente. Tale scelta del parametro fa leva su osservazioni sperimentali che vedono un andamento regolare o costante del parametro in un intorno sufficientemente ampio del 50% di  $N_f$ , come precedentemente esposto in figura 2.1.

Degno di nota è anche il metodo denominato SED [9] che considera come parametro di danneggiamento la densità di energia di deformazione media in un particolare volume di controllo. L'approccio è risultato vantaggioso per la progettazione a fatica di geometrie complesse, come i giunti saldati in acciaio [10], riducendo le classi di resistenza e la dispersione statistica della curva risultante. Il metodo necessita della definizione di un volume strutturale di integrazione, secondo

l'ipotesi di Neuber, argomento trattato da Lazzarin e Livieri [9]. Inoltre si necessita di un'analisi agli elementi finiti e di un modello matematico dell'energia in funzione delle tensioni e delle deformazioni, riconducibile al modello di Beltrami per materiali isotropi lineari elastici come possono essere ben considerati i metalli. Per i materiali polimerici tale metodo non è ancora stato affrontato ed è ragionevole pensare che il modello di Beltrami non valga a causa della forte non linearità e anisotropia del materiale. Inoltre localmente si può entrare in zone di regime plastico, che per i materiali polimerici inizia a tensioni relative inferiori rispetto ai materiali metallici, inficiando l'ipotesi di elasticità. L'approccio che vede l'uso dell'energia sottesa dal ciclo di isteresi è limitato dalla possibilità di misurare le tensioni e le deformazioni locali per particolari geometrie come intagli e cricche. Il SED supera tale limite procedendo per analisi numerica, con conseguenti tempi dati dal peso computazionale.

Per provini lisci si considera in buona approssimazione un andamento uniforme delle tensioni e delle deformazioni nella lunghezza utile in cui avvengono le misure, così che i valori di densità di energia relativi al macro-volume di misura possano essere ricondotti alla densità di energia del volume elementare in cui avviene l'effettivo danneggiamento locale.

Meneghetti [11] propose nel 2007 un primo approccio energetico basato sulla densità di energia dissipata ad ogni ciclo sotto forma di calore, di fatto considerando  $Q$  come parametro di danneggiamento scelto al 50% di  $N_f$ . A tale sviluppo verrà dedicato l'intero prossimo capitolo visto che il lavoro svolto in questa tesi ha cercato di utilizzare tale approccio per il materiale polimerico di studio.

# 3 MODELLO TEORICO BASATO SULLA DENSITA' DI ENERGIA DISSIPATA

In questo lavoro di tesi ci è cercato di sintetizzare il comportamento a fatica di un polipropilene caricato con carbonato di calcio tramite la correlazione della vita a fatica dei provini studiati e la densità di energia dissipata dal materiale in un ciclo di sollecitazione. Il parametro di danneggiamento è stato preso al 50% di vita, in base alle considerazioni affrontate nel capitolo 2 e seguendo lo stato dell'arte di tale metodo.

Viene qui esposta la trattazione matematica alla base della curva previsionale ricercata e delle misure richieste.

Segue poi un rapido excursus sullo stato dell'arte del metodo, sinora applicato solamente a materiali metallici.

## 3.1 Sviluppo matematico

Meneghetti G. [11] nel 2007 ha sviluppato un modello della resistenza a fatica basato sulla energia dissipata su unità di volume, e ne hanno verificato la compatibilità con i dati sperimentali per alcuni tipi di metalli. Vi hanno poi collaborato attivamente negli anni seguenti Ricotta M. , Atzori B. , Quaresimin M. e Negrisolò L. ([12][13][14] [15][16][17][15]) presso il gruppo di ricerca di Costuzioni di Macchine dell'Università degli Studi di Padova.

Il metodo si sviluppa a partire dal primo principio della termodinamica, senza vincoli sul comportamento costitutivo del materiale.

Consci della complessità dei meccanismi di danneggiamento dei polimeri, con questo metodo si può bypassare la modellazione microstrutturale considerando un volume di controllo che scambi alla superficie un flusso di energia, ovvero un potenziale, integrale delle grandezze caratterizzanti tali micro-fenomeni. Si è quindi cercato di oltrepassare la visione classica in tensione-deformazione.

Definendo l'energia si riesce a porre il fenomeno sotto un'unica unità di misura dandogli coerenza. Con la conoscenza di tali scambi energetici si possono carpire informazioni su cosa sta accadendo dentro il volume materiale di controllo, senza la necessità di indagarlo, nell'ottica del teorema di Stokes, ponendosi su un piano di misura più grande, in linea con le misure sperimentali possibili.

Si considera l'energia dissipata su unità di volume perché dipende solo dal tipo di materiale, dal carico e dalle condizioni al contorno meccaniche. È stato dimostrato per un provino di acciaio inossidabile l'indipendenza della densità di energia dissipata dalle condizioni termiche, ossia dalla mappa di temperatura al contorno e dai modi di trasmissione di calore [14]. Tale argomento è stato affrontato anche in questo studio e approfondito nel capitolo 4.

La scuola catanese ha sviluppato approcci termografici, basati quindi sulla misura della temperatura del materiale. Se pur di facile applicazione industriale (permette qualitativamente di capire come si distribuiscono le tensioni), l'uso della temperatura come parametro ne implicherebbe la dipendenza dalla geometria specifica del componente, dalla frequenza di prova e dalle condizioni al contorno termiche, inficiando il carattere generale di sintesi del comportamento del materiale.

Dal primo principio della termodinamica applicato a un volume di controllo ben vincolato, con superficie chiusa orientata, si ha

$$W = Q + \Delta U \quad (3.1)$$

W: lavoro meccanico;

Q: calore dissipato;

$\Delta U$ : variazione di energia interna.

Scrivendo il primo principio in termini di potenza media nel tempo ciclo, ed esplicitando le formulazioni note, si ottiene:

$$\int_V (\oint \sigma_{ij} \cdot \varepsilon_{ij}) f dV = \int_{S_d} -\lambda \overline{\text{grad}T} \cdot \vec{n} dS_{cd} \quad (3.2)$$

$$+ \int_{S_{cv}} \alpha(T - T_\infty) dS_{cv} + \int_{S_{ir}} k\sigma_n(T^4 - T_\infty^4) dS_{ir} + \int_V \left( \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \dot{E}_p \right) dV$$

Dove

$\sigma_{ij}$ : tensore delle tensioni;

$\varepsilon_{ij}$ : tensore delle deformazioni;

f: frequenza della sollecitazione meccanica imposta dalla prova a fatica.

Il materiale è considerato omogeneo continuo quindi le costanti termofisiche sono indipendenti dalle coordinate spaziali.

Applicando il teorema di Green all'integrale relativo al contributo di conduzione termica si ottiene

$$\int_V \left( \oint \sigma_{ij} \cdot \varepsilon_{ij} \right) f dV = \int_V -\lambda \nabla^2 T dV \quad (3.3)$$

$$+ \int_{S_{cv}} \alpha(T - T_\infty) dS_{cv} + \int_{S_{ir}} k \sigma_n (T^4 - T_\infty^4) dS_{ir} + \int_V \left( \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \dot{E}_p \right) dV$$

Applicata al volume elementare  $dV=A dz$  nel caso monodimensionale e semplificata per lo stesso volume risulta la formulazione differenziale:

$$\left( \oint \sigma_{ij} \cdot \varepsilon_{ij} \right) f = -\lambda \nabla^2 T + \alpha(T - T_\infty) \frac{p}{A} + \sum_i (k_i l_i) \frac{\sigma_n}{A} (T^4 - T_\infty^4) + \left( \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \dot{E}_p \right) \quad (3.4)$$

Raccogliendo i termini di potenza termica sotto  $\dot{Q}$  si ha

$$\left( \oint \sigma_{ij} \cdot \varepsilon_{ij} \right) f = \dot{Q} + \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \dot{E}_p \quad (3.5)$$

In condizioni stazionarie a  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$  e scrivendo la potenza meccanica come  $\dot{W}$  il primo principio risulta

$$\dot{W} = \dot{Q} + \dot{E}_p \quad (3.6)$$

Suppongo che la maggior parte della vita a fatica, come sperimentalmente dimostrato, sia in condizioni termiche statiche, ovvero la temperatura si stabilizza e rimane costante nel tempo. Integrando nel periodo di prova  $[0, t_f]$  con  $f dt = dN$  ottengo

$$W_f = Q N_f + E_{p,f} \quad (3.7)$$

$E_{p,f}$ : energia per unità di volume che Felner e Morrow hanno supposto essere una costante del materiale e pari all'energia spesa per unità di volume dopo una prova statica;

Q: calore dissipato mediamente dal volume di materiale a ogni ciclo;

W: energia meccanica totale somministrata per unità di volume di materiale in totale fino alla rottura

È possibile stimare il valore di Q procedendo con un'interruzione istantanea della prova a fatica: questo comporta un'interruzione della potenza meccanica fornita al materiale e l'interruzione dei meccanismi di potenza interni al materiale stesso.

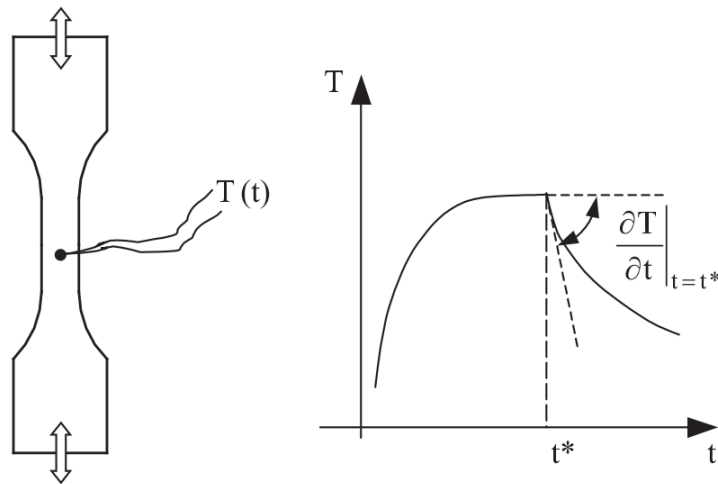


Figura 3.1: immagine tratta da [17]. Illustrazione schematica del posizionamento della termocoppia per la misura della temperatura e dell'andamento temporale della temperatura nell'intorno dell'istante di interruzione di prova  $t^*$ .

Si può monitorare la temperatura con il posizionamento di una termocoppia sulla faccia del provino, sistema adottato in questo studio per la sua economicità e sufficiente accuratezza di misura.

La condizione fondamentale per la stima di  $Q$  con questa procedura è che le condizioni termiche al contorno rimangano costanti durante tutto il periodo interessato dalla misura. Questo permette di considerare la potenza termica dissipata continua in un intorno opportuno dell'istante di interruzione della prova  $t^*$ . Tale intorno prevede un tempo precedente che permetta di osservare una temperatura costante (o variabile in modo trascurabile rispetto alla velocità del raffreddamento seguente) e un tempo successivo che comprenda le prime fasi del raffreddamento, considerabili lineari in termini di temperatura.

La continuità della potenza termica è per definizione l'equivalenza tra il termine calcolato nell'intorno destro dell'istante di interruzione ( $t^{*(-)}$ ) e il termine calcolato nell'intorno sinistro ( $t^{*(+)}$ ).

Per  $t^{*(-)}$  si ha:

$$\dot{Q} = \dot{W} - (\dot{E}_d + \dot{E}_r + \dot{E}_{inv}) \quad (3.8)$$

Tra parentesi si esplicitano i termini relativi alla potenza di danneggiamento, di rinforzo e di riassetamento invariante, spiegati qualitativamente nel capitolo 1 al paragrafo 3.

Il termine tra parentesi è in generale il contributo dell'energia interna, espresso in potenza, ripulito del termine termico poiché in prova si raggiunge una temperatura costante. Nei materiali metallici, per i quali è nato il metodo, tipicamente si considera tale termine associato alla potenza spesa in deformazione plastica, che è il principale termine di danneggiamento.

Per  $t^{*(+)}$  si ha:



$$\dot{Q} = -\rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.9)$$

Vi è, al raffreddamento, l'interruzione della potenza meccanica e dei meccanismi interni al materiale, con il conseguente sbilanciamento di primo principio che porta una diminuzione di temperatura tramite potenza dissipata. Misurando la pendenza della temperatura (presente nella 3.9 con il proprio segno) è possibile, tramite il primo principio, calcolare la potenza termica nell'intono destro dell'interruzione di prova. Per la continuità della potenza termica, assicurata dalla costanza delle condizioni termiche, tale potenza è equivalente alla potenza dissipata in prova presente nella 3.8. Il danneggiamento viene ipotizzato ciclo-dipendente. Si integra mediamente la potenza dissipata nel periodo di ciclo, dividendola quindi per la frequenza di sollecitazione ed ottenendo il termine di densità di energia dissipata per ciclo.

$$\frac{\dot{Q}}{f} = Q \left[ \frac{J}{m^3 \text{ciclo}} \right] \quad (3.9)$$

Si è osservato sperimentalmente che Q diventa costante o poco variabile già per tempi che vanno da un terzo a metà della vita totale, in linea con gli andamenti dei parametri di danneggiamento osservati e modellati in letteratura [7]. Per tale motivo, e per lo stato dell'arte del metodo, si prende il parametro calcolato al 50% della vita a rottura per fatica e lo si correla con la vita espressa in cicli. Sostituendo nell'espressione generale 2.7 il parametro di danneggiamento Q si ottiene, isolando le costanti

$$Q^k 2N_f = \text{cost} \quad (3.10)$$

Durante la prova vi è il fenomeno termoelastico, ovvero uno scambio continuo di energia tra la potenza meccanica e il termine termico: analogamente ad un gas, il materiale si scalda in compressione e si raffredda in trazione, con cicli di temperatura di ampiezza tipicamente dell'ordine di 0,1 °C per i materiali metallici. Tale oscillazione procede alla stessa frequenza della sollecitazione e per questo è osservabile solo con frequenze di campionamento almeno doppie rispetto a quella di prova, secondo il teorema del campionamento di Nyquist-Shannon.

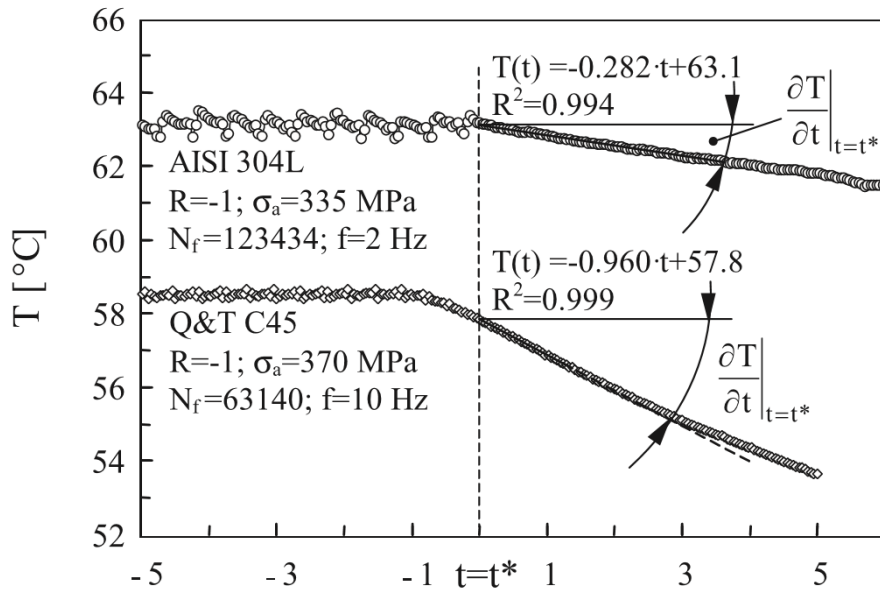


Figura 3.2: immagine tratta da [17]. Tipiche pendenze di temperatura misurate durante test a fatica in controllo di forza a rapporti di ciclo  $R=-1$  su due materiali metallici a diversa ampiezza di carico imposta. È stata usata una termo-camera a frequenza di campionamento di 200Hz, che permette l'osservazione del fenomeno termoelastico.

Viene stimato il valore di  $Q$  interrompendo la prova a carico minimo, ovvero a temperatura massima, qualora possibile, e calcolando al raffreddamento  $\frac{\partial T}{\partial t}$  all'istante di interruzione prova  $t^*$ . La scelta di interrompere la prova alla temperatura massima relativa al fenomeno termoelastico è dovuta a una migliore individuazione del momento di interruzione della prova nel tracciato della temperatura, che permette una più accurata valutazione della pendenza ricercata. Infatti la temperatura in prova del materiale oscilla attorno a un valore medio per effetto della termoelasticità che vede un sistema oscillante di potenza trasferita dal termine meccanico elastico al termine di energia interna dipendente dalla temperatura. Se non è tecnologicamente possibile interrompere la prova con una così elevata precisione (sarà anche il caso dell'applicazione al polimero di studio in questa tesi) la misura viene fatta ugualmente e vi sarà un andamento iniziale dato dall'inerzia termica e dalla velocità della temperatura al momento di interruzione, per poi avere la risposta al più grande sbilanciamento di potenza risultante dal blocco della macchina di prova. Il raffreddamento conseguente procede con una diminuzione lineare di temperatura nelle sue prime fasi.

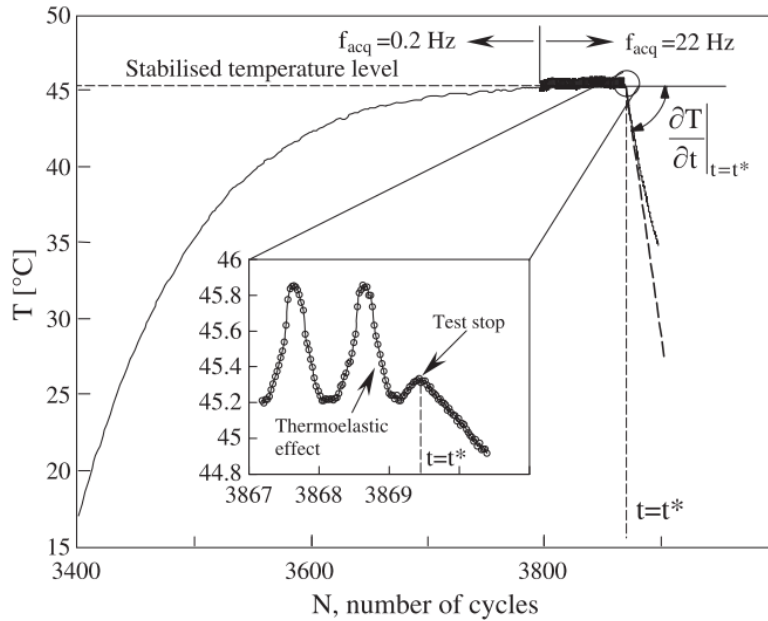


Figura 3.3: immagine tratta da [14]. Andamento di un raffreddamento tipico (provino piano,  $\sigma_{an}= 260\text{MPa}$ ,  $R=-1$ ,  $N_f=9267$ ) con l'evidente interruzione di prova durante l'oscillazione termoelastica a velocità non nulla e il conseguente andamento temporale post-interruzione.

Per completezza si espone anche la correzione del metodo qualora vi sia un valore non nullo del carico sollecitante [17]. L'ipotesi formulata è che la resistenza a fatica dipenda dal cambiamento di un parametro termodinamico, corrispondente all'ampiezza della forza motrice del fenomeno, tanto quanto da uno stato variabile. L'ampiezza della forza motrice è  $Q$  mentre lo stato variabile è dato da  $T_{the}$  ovvero la temperatura termoelastica. Tale temperatura è assunta uguale alla temperatura che raggiungerebbe il materiale se caricato al massimo valore di tensione del ciclo di fatica,  $\sigma_{max}$ , in un processo adiabatico. Può esser misurata sperimentalmente caricando il materiale in campo elastico e misurandone la variazione di temperatura. La velocità di carico è tale da rendere trascurabile la potenza termica trasmessa per mancanza di tempo e quindi il processo in buona approssimazione risulta adiabatico. Con tale ipotesi in alternativa alla misura sperimentale si può usare l'espressione del processo adiabatico di carico per stimare  $T_{the}$ .

$$\frac{T_{the}}{T_0} = -\left(\frac{\alpha}{\rho c}\right) \sigma_{max} = -k_m \sigma_{max} \quad (3.11)$$

$\alpha$ : coefficiente di espansione termica;

$T_0$ : temperatura del materiale all'inizio del processo adiabatico.

Quindi la nuova curva di stima della resistenza a fatica ora proposta per tener conto dell'effetto della tensione media risulta [17].

$$\left( Q \left( \frac{|T_{the}|}{T_0} \right)^h \right) N_f = (\bar{Q})^m N_f = cost \quad (3.12)$$

h,m: costanti del materiale date dal *best fit* dei dati sperimentali.

L'uso di questo metodo per il polipropilene oggetto di studio si è limitato a rapporti di ciclo  $R = -1$  per le problematiche insorte causate dal diverso materiale di studio, in primis dalla sua bassissima conducibilità termica. Inoltre le prove per la taratura del modello sono notoriamente lunghe e numerose.

## 3.2 LO STATO DELL'ARTE

Il primo approccio sperimentale del metodo si è basato su provini in parete sottile, lisci e intagliati a foro passante centrale (di diametro 20mm su una larghezza di 50mm) in AISI 304L [11]. L'approccio in tensione vede la sintesi in due bande separate di resistenza a fatica, mentre l'innovativo metodo in Q riassume tutti i provini sotto un'unica banda di dispersione, secondo normativa. Il valore di  $T_\sigma$  trovato nell'esempio di figura 3.4 è di 1.2, mentre in figura 3.5 il  $T_Q$  è di 2.2. Questo è dovuto alla maggiore differenza tra i parametri Q rapportata al loro banda di copertura di valori.

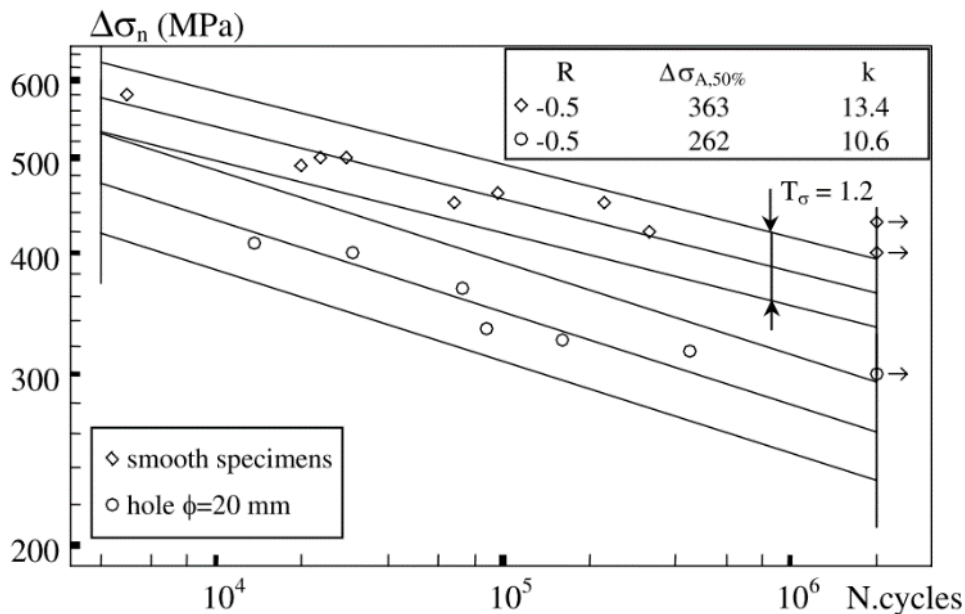


Figura 3.4: immagini tratte da [11]. Risultati sperimentali ottenuti con l'approccio classico in tensione. Le curve sono ottenute con la banda relativa al 10% e al 90% di possibilità di sopravvivenza, con un grado di confidenza del 95%, seguendo la normativa.:

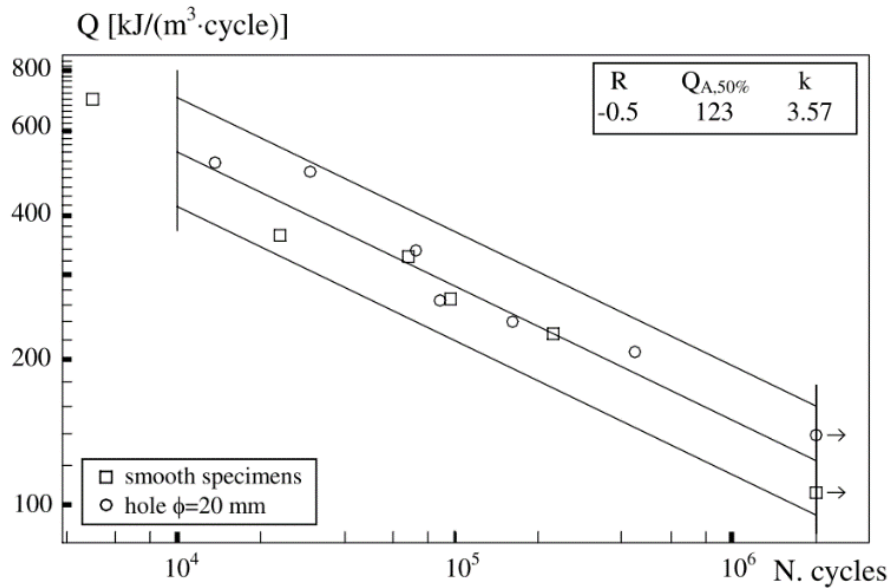


Figura 3.5: immagini tratte da [11]. Risultati sperimentali ottenuti con l'approccio basato su Q. Le curve sono ottenute con la banda relativa al 10% e al 90% di possibilità di sopravvivenza, con un grado di confidenza del 95%, seguendo la normativa.

Alcuni autori affermano che sia incoerente confrontare  $T_\sigma$  con  $T_Q$  o qual si voglia dispersione in termini di energia. Viene proposto di confrontare quindi  $T_\sigma$  con la radice quadrata di  $T_Q$  visto che in prima approssimazione l'energia lineare elastica è proporzionale al quadrato delle tensioni e con essa tutti i termini crescono proporzionalmente nel bilancio di primo principio. Tale ipotesi è molto forte e per questo si preferisce confrontare la dispersione in termini di cicli, ovvero:

$$T_{N,\sigma} = T_\sigma^k \quad e \quad T_{N,Q} = T_Q^k \quad (3.12)$$

Lo studio sperimentale è proseguito con il confronto del metodo Q in relazione all'approccio basato sul calcolo dell'energia plastica di isteresi e dell'ampiezza della deformazione plastica.

Sono stati testati provini lisci di AISI 304L in controllo di deformazione, utilizzando il contributo plastico della curva Marson-Coffin per l'approccio classico in deformazione [18].

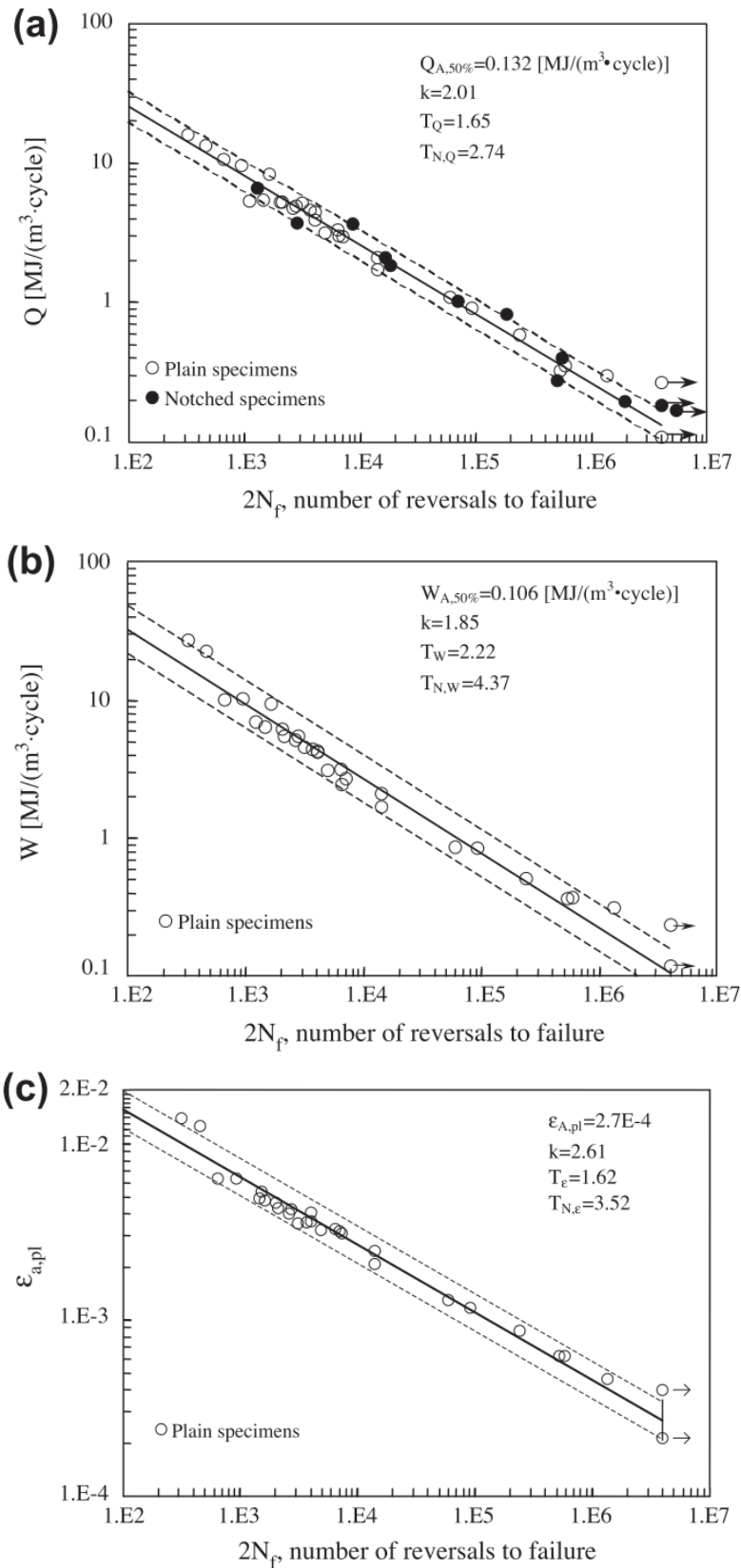


Figura 3.6: immagine tratta da [18]. Sintesi del comportamento a fatica eseguita su provini piani lisci di AISI304L in termini di densità di energia dissipata per ciclo  $Q$  (a), energia plastica isteretica  $W$  (b) e ampiezza della deformazione plastica  $\epsilon_{a,pl}$  (c).

Come si evince dai grafici di figura 3.6 il metodo in Q è risultato essere migliore o confrontabile in termini di dispersione del parametro di danneggiamento utilizzato, e nettamente migliore in termini di dispersione lungo l'asse dei cicli, confronto quest'ultimo oggettivamente coerente (secondo il calcolo espresso già nella 3.12 a titolo di esempio).

La sperimentazione è proseguita fino ad oggi, estendendo l'applicazione a provini intagliati ed a altre modalità di carico, come la torsione e i carichi complessi multiassiali.

Importante è la dimostrazione sperimentale dell'indipendenza del parametro Q dalle condizioni termiche e dalla frequenza di prova [14]. Si ribadisce che Q dipende solo dalla costanza delle condizioni termiche nell'intorno dell'interruzione di prova eseguito per il suo calcolo, secondo la metodologia esposta nel paragrafo precedente.

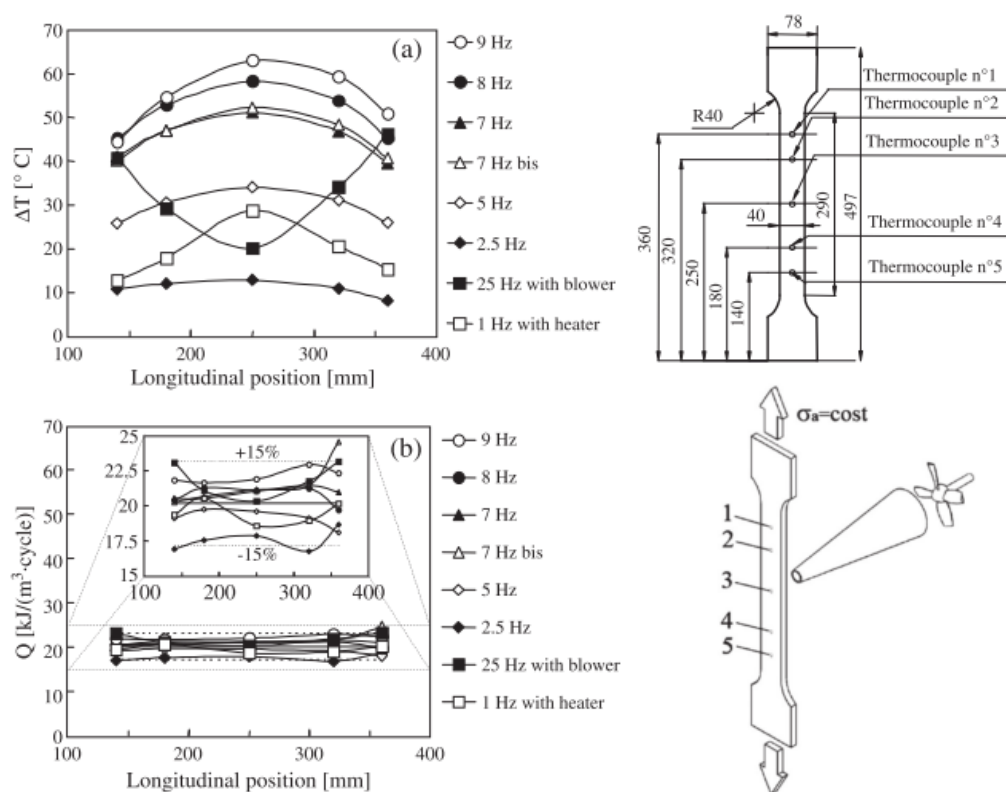


Figura 3.5: immagine tratta da [14]. Schema sperimentale e risultati ottenuti nello studio relativo alla verifica sperimentale dell'indipendenza di Q da parametri di temperatura e frequenza. Si notino i vari andamenti della temperatura al variare della frequenza di prova (a) e la dispersione dei valori di Q misurati (b).

È stato sollecitato un provino liscio, in parete sottile, con carico assiale in controllo di forza ad ampiezza costante. È stato testato a frequenze tra 2.5 e 9 Hz. Sono state disposte più termocoppie in direzione assiale nel tratto utile. È stato inoltre raffreddato localmente con l'ausilio di un convergente di flusso e un ventilatore, per fornire uno scambio di calore in convezione forzata solo localmente. Raggiunta la stabilità termica in prova, si è proceduto con il raffreddamento e il conseguente calcolo di Q. La dispersione massima è stata del  $\pm 15\%$ , tenendo conto degli effetti combinati di frequenza e

temperatura, come si evince da figura 3.7. L'errore è ai limiti della rilevanza per il modello di sintesi a fatica. Tale dispersione è da associarsi anche a problemi di incertezza di misura. Inoltre nei pressi della mezzeria la dispersione si riduce, presupponendo effetti di bordo influenzanti le tensioni o disturbi al contorno. Si riporta qui di seguito i valori presi dall'articolo scientifico [13] e il relativo schema di prova.

Il problema della verifica dell'indipendenza di  $Q$  dalla temperatura di stabilizzazione viene affrontato nello specifico di questo lavoro di tesi nel capitolo seguente tramite misure termografiche. È importante considerare la sensibilità dell'equazione costitutiva del materiale alla variazione di temperatura, ridotta per i materiali metallici (che si trovano solitamente sotto la propria  $T_g$ ) e più elevata per il polimero di studio (con  $T_g$  inferiore alla temperatura ambiente).

L'indipendenza dalla frequenza è già stata affrontata dal precedente lavoro di tesi [19] in termini di resistenza alla fatica, mentre in questo studio viene verificata con un fitto monitoraggio del parametro  $Q$ , a piccole variazioni di cicli ma elevate variazioni di frequenza (si vedano le scede provino in appendice).



## 4 VERIFICA DELL'INDIPENDENZA DI Q DALLA TEMPERATURA

La densità di energia dissipata per ogni ciclo è calcolata secondo la misura della derivata temporale della temperatura nell'intorno destro dell'istante di raffreddamento. Tale misura viene eseguita, in questo studio, incollando localmente una termocoppia con una giunzione di raggio medio pari a 2 mm. In prima approssimazione si ipotizza che la termocoppia esegua un'operazione di media sulla superficie di incollaggio, misurando quindi il valore di temperatura media di tale superficie. Inoltre il posizionamento della termocoppia ha un certo grado di incertezza dato dalle misure dell'operatore e dalla sua capacità di replicare una procedura di incollaggio che richiede precisione ed esperienza. Con l'ausilio di una termo-camera si è quindi cercato di verificare:

l'indipendenza di  $Q$  dall'estensione della superficie sulla quale viene mediata la misura istantanea della temperatura; l'indipendenza di  $Q$  dal punto di misura, in un intorno del posizionamento ricercato.

Per la prima verifica sono state considerate due aree circolari centrate sulla posizione speculare alla termocoppia, di diametro di 2 mm e 4 mm. Si è osservato l'andamento temporale della media spaziale dei pixel racchiusi in tali aree, mediando quindi istantaneamente la temperatura sulle superfici considerate. Consapevoli della diversa operazione di media svolta dalla termocoppia e dal metodo termografico qui usato, si considerano in prima approssimazione le due operazioni analoghe. Viene quindi simulata la misura della termocoppia con una circonferenza di diametro 2 mm sulle immagini termografiche. La termocoppia in realtà media in base a criteri pesati sulla distribuzione di massa di colla, sulle condizioni termiche al contorno, e sulla distribuzione di carica di argento nella resina epossidica in relazione al posizionamento dei cavi di rame e costantana nella giunzione (con possibili percorsi preferenziali della corrente). L'area scelta ha estensione tale da racchiudere ragionevolmente le disomogeneità del materiale.

Per il secondo punto sono state considerate più areole circolari di diametro 2 mm lungo l'asse e lungo la sua normale di cui si sono calcolati i valori di  $Q$  dall'andamento medio della temperatura. Sono stati calcolati anche i valori di  $Q$  relativi al centro di tali areole, di dimensioni di un pixel quadrato di lato 0.0971 mm, per verificare se vi fossero differenze con i valori medi dell'areola. Le misure dei singoli pixel non sono indipendenti, ma vengono influenzate da un intorno comunque ridotto.

Infine è stato misurato  $Q$  mediando la temperatura su una superficie estesa quanto quella misurante  $W$  (sottesa dall'estensometro), per capire se sia lecito confrontare  $Q$  e  $W$  nonostante il differente volume di misura.

Queste verifiche hanno l'obiettivo di rendere indipendente  $Q$  dalle condizioni termiche con un errore trascurabile ai fini del modello per la sintesi del comportamento a fatica.

## 4.1 Il sistema di misura

Per queste verifiche è stato utilizzato il provino denominato R2100\_3 con le seguenti specifiche:

MATERIALE: PP al 42 wt% caricato con  $\text{CaCO}_3$ , costituito al 100% da materiale riciclato;

$R = -1$ ;

$\sigma_{an} = 11 \text{ MPa}$ ;

$l = 13.30 \text{ mm} \pm 0.05 \text{ mm}$ ;

$s = 5.15 \text{ mm} \pm 0.05 \text{ mm}$ .

Per la geometria e le indicazioni relative alle grandezze “ $l$ ” e “ $s$ ” si rimanda al capitolo 5.

Per ragioni di tempo e di disponibilità della termo-camera non è stato possibile replicare le misure per altri provini e per altri livelli di carico. Si assume quindi che le condizioni di disomogeneità considerate con questo provino siano le peggiori tra i tre materiali di studio e che non vi siano effetti dati da diversi livelli di carico nel range studiato.

La giunzione della termocoppia incollata sul provino ha diametro medio di 2 mm come evidenziato dalla foto al microscopio di figura 4.1. Alla misura della termocoppia si assegna un'incertezza stimata di  $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$  da letteratura. Si acquisisce a una frequenza di 4Hz con un'incertezza conseguente di tempo pari a  $\pm 0.25 \text{ s}$ .

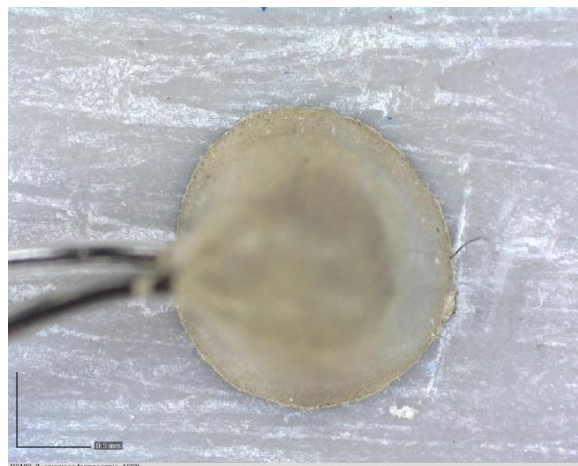


Figura 4.5: foto al microscopio ottico, 100x, della giunzione della termocoppia incollata sulla superficie del provino R2100\_3.

Le misure eseguite sono tutte relative ad un unico raffreddamento eseguito a 117567 cicli sul provino R2100\_3, di cui in figura 4.2 è mostrato l'andamento temporale acquisito con la termocoppia e la relativa tangente scelta per il calcolo di  $Q$ . L'ambiente di prova è risultato rumoroso a causa dei continui movimenti degli operatori dentro la stanza di test. Inoltre non è stato applicato alcun sistema

per rendere la misura meno sensibile ai rumori (come invece fatto in seguito con un rivestimento di silicone della giunzione). L'unica considerazione che ha guidato verso la scelta del parametro  $\partial T/\partial t$  ricercato per il modello è stata la massimizzazione del rapporto tra segnale e rumore. Si è osservato in altri raffreddamenti che l'andamento lineare si conserva anche per periodi più lunghi di quello evidenziato in figura 4.2, ma nella prova ora trattata tale linearità si perde molto prima. Tenuto conto di una temperatura più elevata del provino nei pressi dell'interruzione di prova, ovvero di un gradiente termico maggiore, si avrà anche una potenza termica dissipata maggiore in tale istante, rispetto alla quale i disturbi, di potenza mediamente costante, sono trascurabili in termini di effetti sulla temperatura. Ciò dà più peso ai valori  $\partial T/\partial t$  vicino all'interruzione di prova rispetto che a quelli successivi. È necessario però avvalorare la pendenza scelta considerando un numero ragionevole di punti per avere un trend dato dal comportamento del materiale e non dall'incertezza associata ai singoli punti e a disturbi di breve periodo. Nella figura seguente si evidenziano anche le bande date dall'incertezza dei singoli punti, che però non considerano la ripetibilità del trend lineare che porta a scegliere quindi un criterio più stringente rispetto ai valori misurati, quello dalla regressione lineare basata sul metodo dei minimi quadrati.

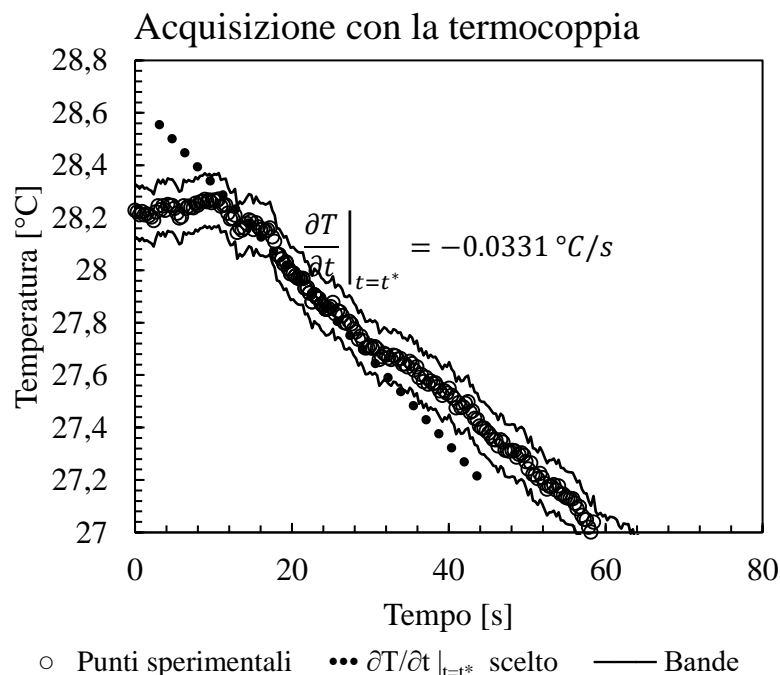


Figura 4.2: raffreddamento fatto a 117567 cicli su R2100\_3 acquisito con termocoppia T a 4Hz e valore  $\partial T/\partial t$  considerato.

La temperatura della superficie del provino è stata monitorata anche con l'utilizzo di una termocamera modello FLIR SC7600.



Figura 4.3: termo-camera FLIR SC7600 ad alte prestazioni.

La termo-camera usata acquisisce le onde elettromagnetiche dell'infrarosso in un range di lunghezze compreso tra 1.5 e 5.1  $\mu\text{m}$ , con lente focale da 50mm, una sensibilità di strumento (NETD: *noise equivalent temperature difference*)  $<25$  mK (tipicamente 20mK), un'accuratezza complessiva di 0.05  $^{\circ}\text{C}$ , e una frequenza di acquisizione  $f_{\text{acq}}=200\text{Hz}$ . La risoluzione massima delle immagini acquisibili è di 20 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ . Per motivi di tempo e dato che non è stato necessario avere una risoluzione così elevata ai fini delle verifiche, sono state acquisite immagini di cui si è valutata la dimensione del lato di pixel pari a 0.0971 mm/pixel, come verrà spiegato in seguito. Per considerare errori di planarità tra l'obbiettivo e la superficie filmata, si è preso a riferimento un segmento ortogonale all'asse all'altezza di incollaggio della termocoppia. Questo segmento, indicato nella figura 4.4 con il numero 1, funge da riferimento per il sistema di coordinate spaziali usato, e da riferimento per la taratura delle dimensioni di pixel. A rigore bisognerebbe considerare anche una dimensione con componente verticale per tener conto dell'altro asse di rotazione su piano che può dare errore di planarità, ma non si hanno punti di riferimento per ricondursi alle dimensioni in mm in tale direzione.

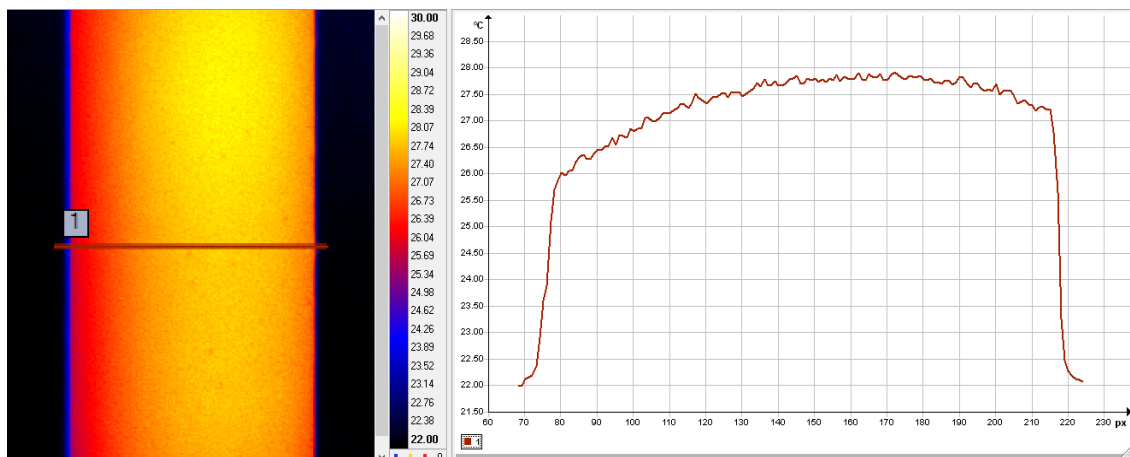


Figura 4.4: mappa termica del provino a  $T_{\text{stab}}$  e andamento spaziale della temperatura nel segmento 1  
Sono stati contati 137 pixel tra le due brusche variazioni di temperatura ai margini del provino. Si è usato come criterio di individuazione dei bordi quello del gradiente, o filtro Sobel, ovvero qualora si ha un gradiente maggiore di quelli osservati tra i pixel che sicuramente appartengono all'immagine

del provino, tale gradiente viene imputato a una diversa distanza della superficie emissiva dall'obbiettivo, ovvero il bordo del provino.

Si è considerata la misura della dimensione "l" eseguita con il calibro e pari a 13.30 mm e si è ottenuta la dimensione di pixel con la seguente relazione:

$$d \left[ \frac{px}{mm} \right] = \frac{137 [px]}{13.30 [mm]} = 0.0971 \left[ \frac{px}{mm} \right] \quad (4.1)$$

Si trascurino in questa sede le considerazioni sull'incertezza, visto che la fonte di incertezze principale per ora rimane legata alla riproducibilità e ai disturbi dati dall'ambiente di misura.

Per aumentare l'emissività, e ridurre l'influenza relativa dei disturbi, è stato ricoperto il provino con una vernice nera spray opaca adatta all'uso.

Il software usato per l'elaborazione dei filmati acquisiti è "Altair versione 5.90.002" fornito da FLIR Systems.

## 4.2 Le misure termografiche

La termo-camera acquisisce le immagini a 200Hz rendendo possibile osservare il comportamento termoelastico per provino durante la prova a fatica. Si ha un'oscillazione della temperatura di frequenza pari a quella di sollecitazione, data da un riscaldamento nel semiperiodo in compressione e dal raffreddamento nel semiperiodo in trazione, con risultante aumento e diminuzione di temperature sfasata del ritardo dato dall'inerzia termica del provino.

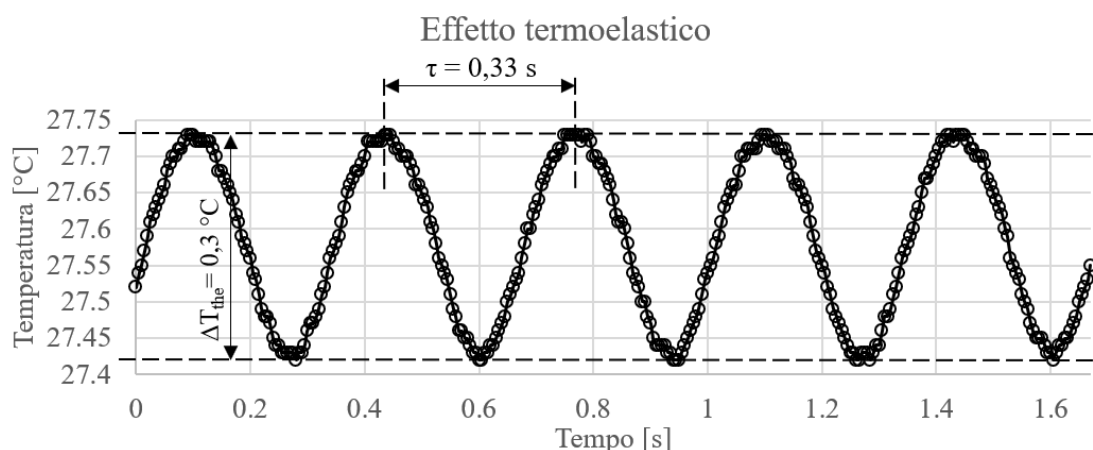


Figure 4.5: esempio di acquisizione con la termo-camera dell'effetto termoelastico sul provino R2100\_3.

Il materiale viene sollecitato con un'ampiezza di tensione di 11MPa. È caratterizzato staticamente da una  $\sigma_y = 15.4 \text{ MPa}$  [18] [22]. Se pur al di sotto dello snervamento, non è da escludere che non si

abbia regime plastico esteso nel materiale e che quindi non venga rispettata l'ipotesi di elasticità del fenomeno termoelastico.

Per quanto concerne le verifiche trattate in questo capitolo, le immagini in figura 4.5 e 4.6 mostrano un campo di temperature asimmetrico a stabilizzazione:

vi è un massimo in alto, verso la testa mobile della macchina di prova che è fonte di calore e quindi sbilancia l'andamento delle temperature;

il lato sinistro del provino risulta più freddo del destro in quanto è rivolto verso la parte interna della stanza dove arriva maggiormente l'effetto dell'impianto di condizionamento dell'aria.

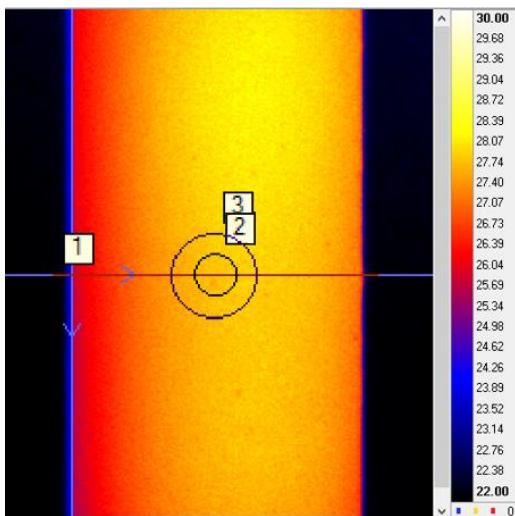


Figura 4.6: immagine termografica a stabilizzazione con scala in °C in cui si mostrano le aree usate per la verifica dell'indipendenza di Q dalla superficie di media.

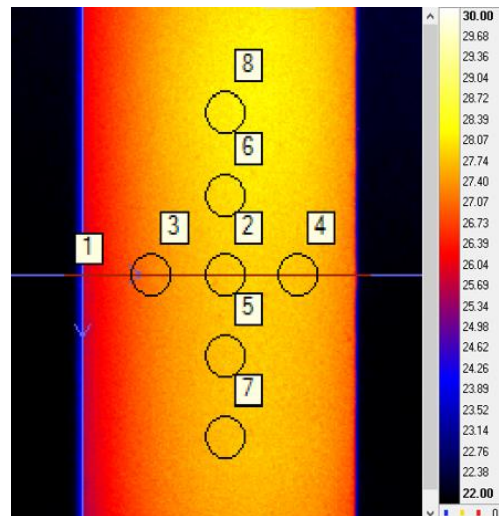


Figura 4.6: immagine termografica a stabilizzazione con scala in °C in cui si mostrano le posizioni delle areole usate per la verifica dell'indipendenza di Q dalla posizione di misura

Per la prima verifica si guardino i due grafici di figura 4.7 dai quali si evince la compatibilità tra i valori della tangente scelti, che inoltre coincidono anche in termini numerici, e quindi la compatibilità del parametro Q.

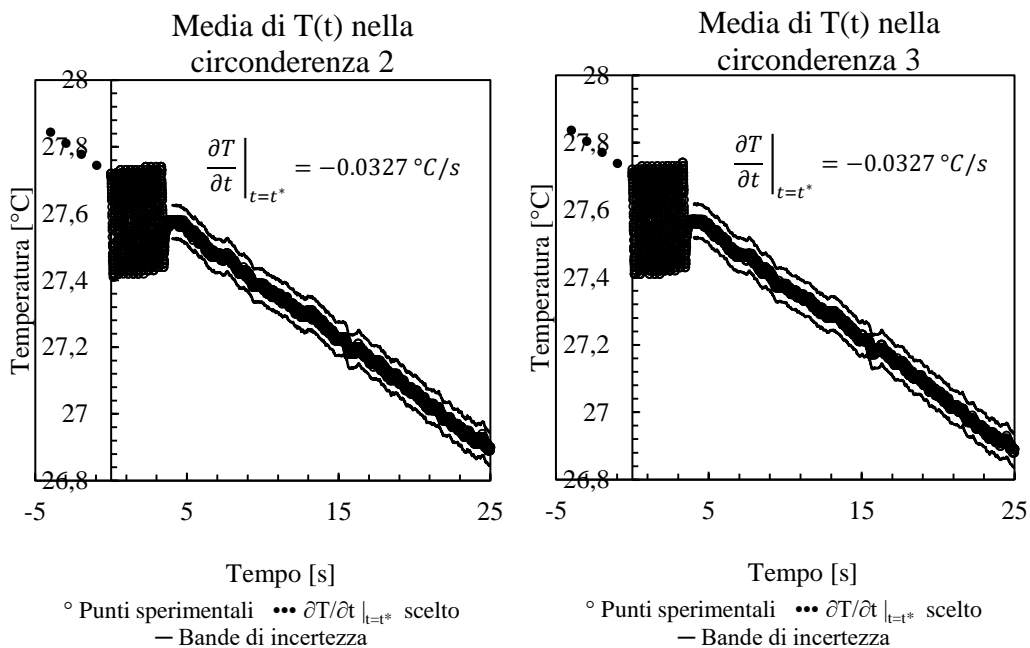


Figura 4.7: a sinistra il raffreddamento mediato sull'area circolare di diametro 2mm, mentre a sinistra il raffreddamento mediato sull'area circolare di diametro 4mm ugualmente centrata.

Per la seconda verifica si elencano qui di seguito in tabella i valori delle tangenti scelte per le rispettive areole e per i loro centri, a parità di intervallo temporale scelto, ovvero di fatto individuando la potenza mediamente espressa nel medesimo intervallo di tempo. Si è quindi calcolato Q dividendo per la frequenza di sollecitazione (3Hz).

CONFRONTO A PARITA' DI INTERVALLO TEMPOLARE SCELTO [8;25]s									
	T <sub>stab</sub> [°C]	$\frac{\partial T}{\partial t} _{\text{area}}$ [°C/s]	Q  <sub>area</sub> [J/m <sup>3</sup> ciclo]	s%	X <sub>centro</sub> [mm]	Y <sub>centro</sub> [mm]	$\frac{\partial T}{\partial t} _{\text{centro}}$ [°C/s]	Q  <sub>centro</sub> [J/m <sup>3</sup> ciclo]	s%
Area 2	27.6	-0.0327	15156	-1.8	7.09	0.00	-0.0332	15388	-0.2
Area 3	27.0	-0.0312	14434	-6.5	3.40	0.00	-0.0312	14434	-6.4
Area 4	27.6	-0.0334	15479	0.3	10.68	0.00	-0.0336	15572	1.0
Area 5	27.6	-0.0329	15247	-1.2	7.09	3.79	-0.0327	15154	-1.7
Area 6	27.8	-0.0339	15720	1.9	7.09	-3.69	-0.0335	15535	0.7
Area 7	27.5	-0.0335	15523	0.6	7.09	7.67	-0.0333	15430	0.1
Area 8	27.9	-0.0355	16469	6.7	7.09	-7.57	-0.0354	16423	6.5
media Q <sub>aree</sub> [J/m <sup>3</sup> ciclo]	15433				media	Q <sub>centri</sub> [J/m <sup>3</sup> ciclo]	15419		

Tabella 4.2: riassunto delle misure eseguite in varie posizioni del provino, a parità di intervallo di tempo di linearità.

Nella tabella si noti come sia minimo lo scostamento tra il valore puntuale del centro e quello mediato nell'areola di diametro 2mm, indipendentemente dal posizionamento. Nella colonna "s%" si indica

lo scarto percentuale del valore di Q misurato da quello medio di tutte le posizioni considerate, distinguendo tra le areole e i centri. Si noti come nelle posizioni 3 e 8 vi siano stati misurati gli scarti maggiori. Si giustifica ciò con le diverse temperature stabilizzate registrate che di fatto influenzano l'equazione costitutiva e il valore di W locale conseguente; in particolare si può ragionevolmente pensare a un W minore nella zona 3 che si trova a temperatura minore e un valore di W maggiore nella zona 8 che si trova a una temperatura maggiore. Inoltre si tenga conto che la zona 6, se pur interessata dalla stessa temperatura stabilizzata della zona 8 a meno dell'incertezza, risulta più interna, circondata da zone più fredde della zona 8, che quindi vincolano maggiormente W nel rispetto della continuità del materiale.

In alternativa è stato calcolato il valore di Q non basandosi necessariamente sullo stesso intervallo di tempo per la determinazione della tangente, bensì con un approccio legato alla sensibilità ed esperienza dell'operatore.

METODO BASATO SULLA SENSIBILITA' DELL'OPERATORE				
	T <sub>stab</sub> [°C]	$\partial T/\partial t _{area}$ [°C/s]	Q  <sub>area</sub> [J/m <sup>3</sup> ciclo]	s%
Area 2	27.6	-0.0327	15156	-2.1
Area 3	27.0	-0.0332	15360	-0.8
Area 4	27.6	-0.0334	15479	0.0
Area 5	27.6	-0.0329	15247	-1.5
Area 6	27.8	-0.034	15767	1.8
Area 7	27.5	-0.0335	15523	0.2
Area 8	27.9	-0.0342	15866	2.5
media Q <sub>aree</sub> [J/m <sup>3</sup> ciclo]	15485			

Tabella 4.3: riassunto delle misure eseguite in diverse posizioni del provino con metodo dettato dall'operatore.

Le differenze principali si vedono nelle misure delle aree 3 e 8 sono stati valutati alcuni andamenti bruschi come disturbi.

I valori di Q misurati con l'approccio dettato dall'operatore di tabella 4.3 sono stati confrontati con quello misurato con la termocoppia (anch'esso dettato dalla sensibilità dell'operatore), registrando uno scarto massimo del +3% tra la misura della termo-camera relativa all'areola 8 e la misura della termocoppia.

Infine si considera un rettangolo delle dimensioni sottese dall'estensometro, volume nel quale concorrono gli andamenti locali delle deformazioni per dare la macro-misura di deformazione agli estremi, misurata dall'estensometro stesso. Se il materiale non ha ancora raggiunto un danneggiamento tale da avere grandi coalescenze interne di vuoti e discontinuità, la deformazione locale è data dalla diversa equazione costitutiva locale e dalle equazioni costitutive dell'intorno che governano il vincolo di continuità del materiale. Nella continuità tali differenze sono date dalla disomogeneità del materiale, dal campo di temperatura non uniforme e da un danneggiamento non



necessariamente uniforme. La mappa termica rivela variazioni spaziali di temperature nel provino in esercizio minori del 4% (valutate in °C) e variazione di densità di energia dissipata minori del 6.5% secondo l'approccio di tabella 4.2. Mediando nella superficie di figura 4.8 indicata con il numero 1, si ottiene l'andamento temporale di figura 4.9 con un valore di Q misurato di 15146 [J/m<sup>3</sup> ciclo], più basso del 2.5% rispetto a quello misurato dalla termocoppia. La mappa termica seguente è esposta in termini più discreti rispetto alle precedenti, per evidenziare maggiormente i gradienti di temperatura presenti sulla faccia del provino in esercizio.

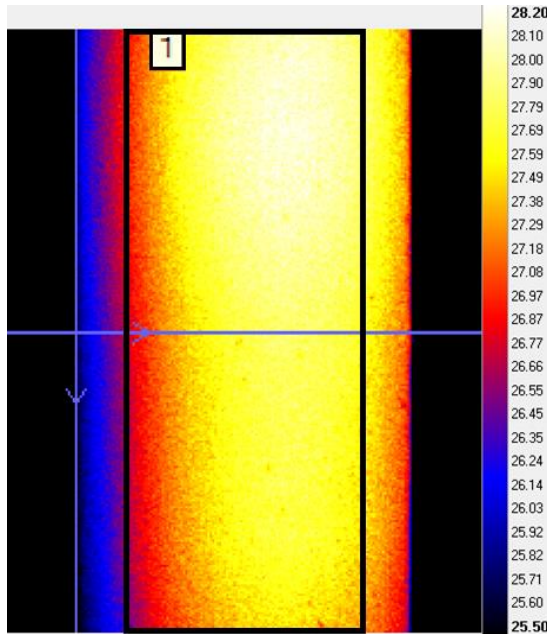


Figura 4.8: immagine termografica a stabilizzazione con scala in °C in cui si mostra il rettangolo sotteso dall'estensometro di larghezza 10mm e altezza 25mm.

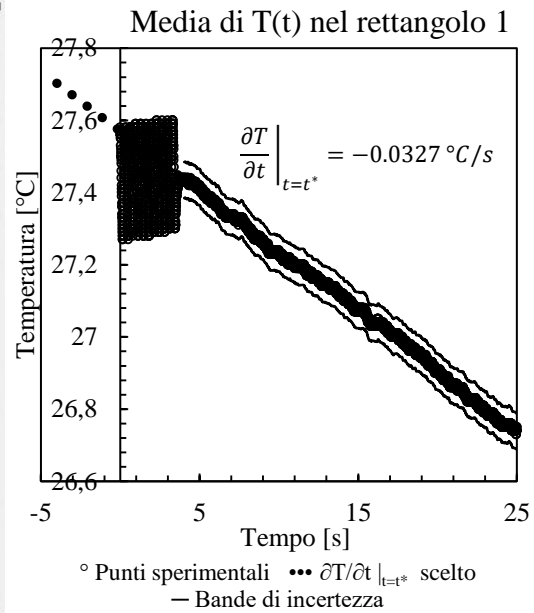


Figura 4.9: andamento temporale della temperatura mediata sulla superficie 1 di figura 4.8 con relativo valore della tangente voluta da modello per il calcolo di Q.

### 4.3 Considerazioni su Q

Si è considerato in questo capitolo il comportamento della termocoppia equivalente a una media spaziale istante per istante della mappa di temperature sottesa dall'estensione della giunzione incollata sul provino. È difficile stimare l'incertezza data da tale ipotesi che potrebbe inficiare la compatibilità cercata tra le misure eseguite con i due strumenti. Si potrebbe considerare il tutto al pari di variabili aleatorie trattate quindi con un'analisi statistica di ripetibilità e riproducibilità, variando posizione, geometria, composizione della giunzione della termocoppia, la posizione dell'areola nelle immagini termo-grafiche, il posizionamento della termo-camera rispetto al piano

del provino e l'operatore. Per ragioni legate al tempo e alla disponibilità della termo-camera non è stato possibile approfondire tale aspetto.

Per il calcolo dei valori di Q sono stati considerati i valori di calore specifico alle relative temperature stabilizzate.

È stata verificata, nei limiti esposti dallo studio, l'indipendenza del parametro Q dall'estensione dell'area a meno dell'1% dei valori trovati confrontando le due aree circolari centrate e l'area rettangolare estesa.

È stata verificata, nei limiti esposti dallo studio, l'indipendenza del parametro Q dalla posizione di misura a meno del 6.5% dei valori trovati confrontando le areole distribuite nello spazio.

Si è inoltre osservato un miglioramento nella compatibilità dei risultati al variare dell'approccio di valutazione della tangente ricercata, evidenziando l'influenza dell'esperienza dell'operatore, capace di individuare i disturbi nell'andamento della temperatura durante il raffreddamento.

Per rendere la misura meno soggetta a giudizi soggettivi è necessario ricercare un ambiente più controllato, una procedura di incollaggio più rigorosa, e un collegamento tra la cella di carico e l'acquisitore di temperature per individuare l'istante esatto di interruzione della prova. Il caso in esame evidenzia, come da figura 4.2, l'influenza della capacità di valutazione dell'operatore. Osservando gli esempi di raffreddamento nelle varie schede provino in appendice si notano andamenti meno disturbati dovuti a un ambiente isolato e all'utilizzo di un rivestimento in silicone della termocoppia che la rende meno sensibile al rumore ambientale. Queste accortezze regolarizzano l'andamento temporale della temperatura, al pari di quelli acquisiti con la termo-camera. Inoltre la procedura a intervallo di tempo fissato, riassunta in tabella 4.2, evidenzia buone possibilità di automatizzazione della misura, sotto valori di scarto considerati accettabili ai fini del modello di sintesi della fatica.

Sono stati calcolati i gradienti di Q stimato dalla variazione tra i valori di due aree e la distanza tra i centri delle stesse.

Direzione di gradiente di  Q	$ \Delta s $ [mm]	Con ugual intervallo di t. $\Delta Q /\Delta s$ [J/m <sup>4</sup> ciclo]	Con criterio dell'operatore $\Delta Q /\Delta s$ [J/m <sup>4</sup> ciclo]
3→2	3.689	-195.7	55.1
4→2	3.592	89.9	89.9
5→2	3.786	23.8	23.8
6→2	3.689	152.9	165.5
7→5	3.883	71.1	71.1
8→6	3.883	192.8	25.6

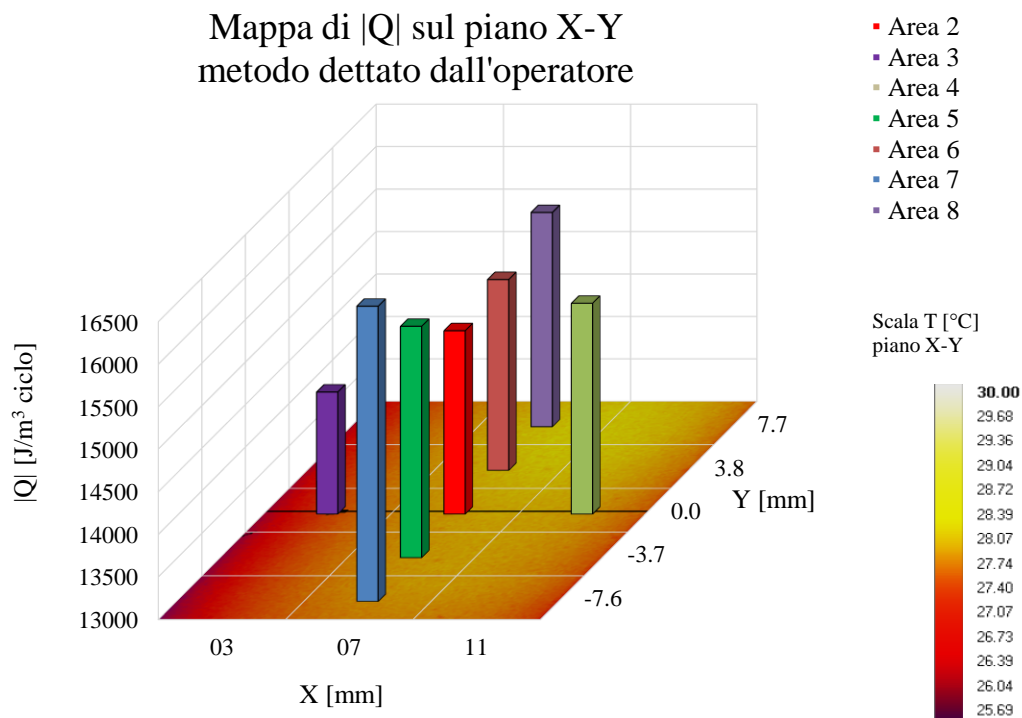
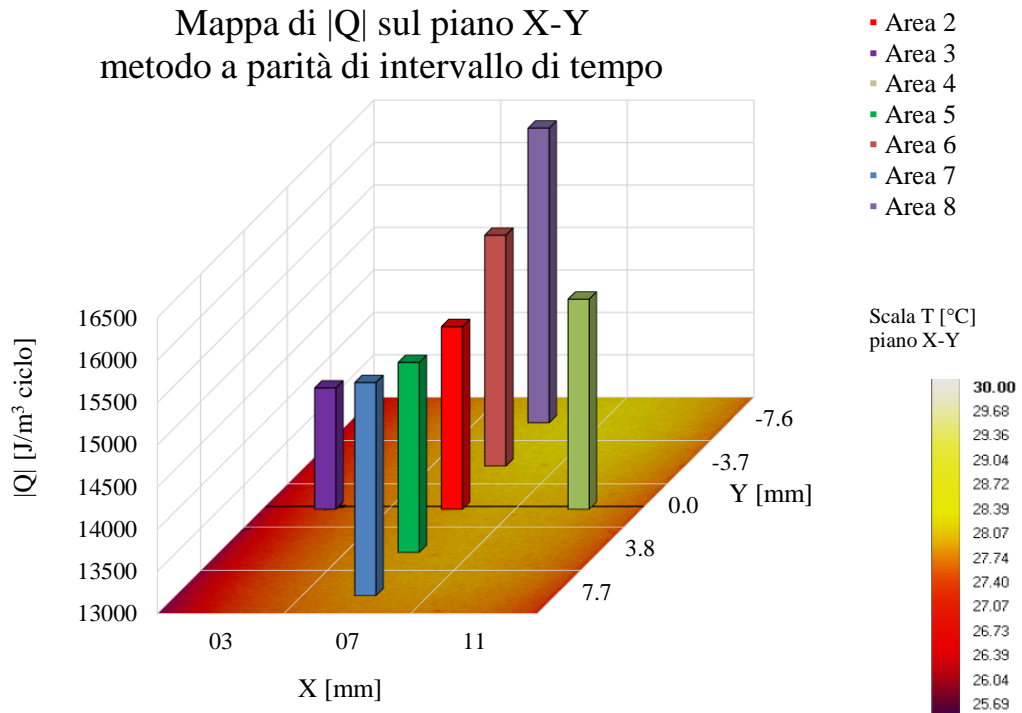
Tabella 4.4: tabella dei gradienti di Q misurati.

Infine si espongono nelle figure seguenti le mappe dei dati misurati, per riassumere gli andamenti spaziali delle grandezze. Si noti come vi sia un trend simile tra le misure di Q prese a intervallo di tempo fissato e le misure delle temperature: ciò non deve trarre in inganno il lettore perché la

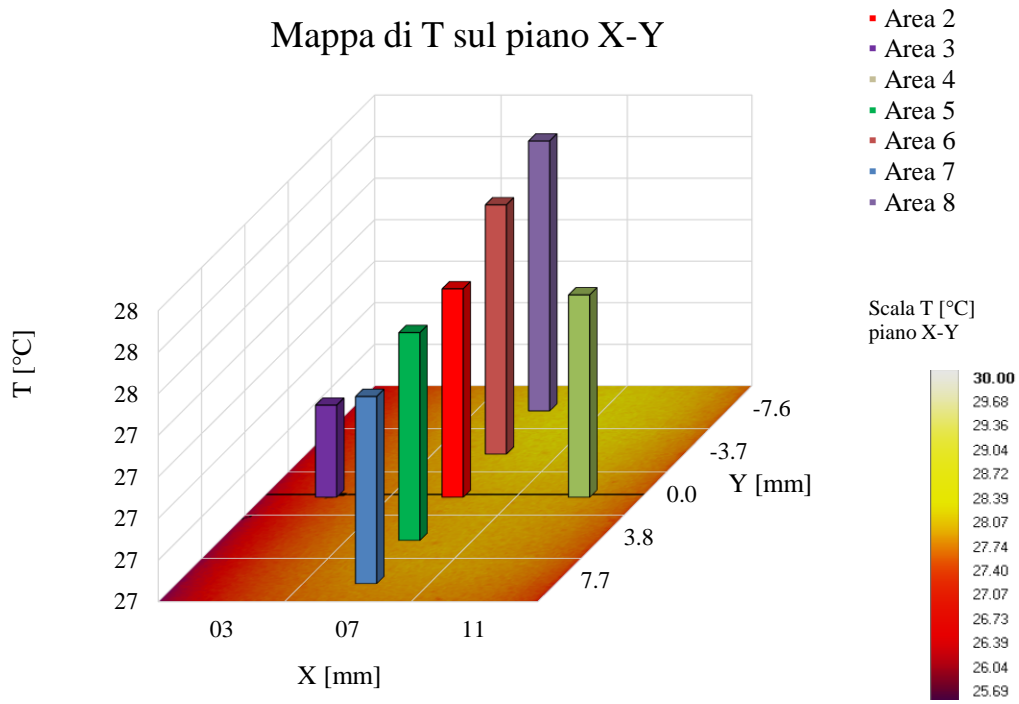
dipendenza da T, se esiste, non è diretta ma è dovuta all'elevata sensibilità dell'equazione costitutiva del materiale e quindi a valori di W variabili con la temperatura.

Le variazioni misurate non permettono di trarre conclusioni certe in merito.

Q rimane indipendente dalla temperatura come dimostrato in [14].



### Mappa di T sul piano X-Y



# 5 I PROVINI

In questo capitolo si esporrà la geometria dei provini studiati, le caratteristiche dei materiali, del loro processo produttivo e la loro caratterizzazione meccanica. I provini utilizzati sono gli stessi studiati in un altro lavoro di tesi [19] volto alla caratterizzazione del comportamento meccanico dei diversi compound di studio sia staticamente sia a fatica, secondo un approccio classico basato sull'ampiezza di tensione imposta, con rapporti di ciclo pari a -1. È stata inoltre approfondita la sensibilità all'intaglio di tali materiali ed è stato osservato il danneggiamento a fondo dell'intaglio durante la fatica [20][21].

In questo capitolo si esporranno brevemente i risultati ottenuti dai precedenti studi, per fornire al lettore tutte le conoscenze pregresse utili ad una più completa comprensione del lavoro.

Per la scelta dei carichi da imporre in questo studio di tesi è stata utilizzata una stima basata sulla curva in  $\sigma_{an}$  al 50% di probabilità di sopravvivenza frutto di lavori pregressi [19].

## 5.1 Il materiale e il processo produttivo

I provini a disposizione per lo studio sono stati forniti da Electrolux S.p.A. nel 2015 per un precedente lavoro di tesi basato sulla caratterizzazione meccanica di tre particolari compound plastici. I tre materiali a disposizione sono tre compound di polipropilene (PP) caricati al 42% in peso con carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Il caricato ha un raggio medio di 20  $\mu\text{m}$  ed è solitamente classificato come riempitivo, ovvero utilizzato per il suo basso costo. Tuttavia in aggiunta fornisce una maggior stabilità dimensionale alla temperatura, minor ritiro termico, e ha un'azione tenacizzante nel comportamento quasi-statico del materiale. Risulta quindi utile in fase di processo e migliora le caratteristiche meccaniche statiche, mentre ha un effetto peggiorativo sul comportamento a fatica, a causa della diversa natura del cedimento.

Le tre tipologie di compound differiscono per la percentuale di materiale riciclato presente nella matrice polimerica, come espresso nella seguente tabella.

Tabella 5.5: compound oggetto di studio [19]

<i>Sigla</i>	<i>Nome commerciale</i>	<i>Composizione</i>	<i>% PP riciclato</i>
EA 209	Eurocarboran-A	58% PP - 42% $\text{CaCO}_3$	Non riciclato
R 2025	Carborec R2-025	58% PP - 42% $\text{CaCO}_3$	25%
R 2100	Carborec R2-100	58% PP - 42% $\text{CaCO}_3$	100%

Le sigle utilizzate sono i nomi commerciali dei materiali e hanno i seguenti significati:

- EA209: acronimo di Eurocarboran-A, mentre 209 è il codice colore;
- R2025: sigla riferita al CarboRec R2-025, caratterizzato dal 25% di PP riciclato;
- R2100: sigla riferita al CarboRec R2-100, costituito dal 100% di PP riciclato.

Per garantire la qualità del materiale riciclato, senza avere eccessive inclusioni e impurezze, è stato utilizzato materiale proveniente dal settore food packaging.

Il materiale riciclato è caratterizzato da catene più corte, spezzate ad esempio dall'azione dei raggi UV e dall'invecchiamento. Vi sono inoltre presenti impurezze di altri materiali come polistirene e alluminio. Trascinate dentro in fase di processo da tali impurezze vi possono essere porosità indesiderate.

La tecnologia usata per realizzare il pellet del materiale è l'estrusione, oppure in alternativa il *compounding* può essere fatto direttamente nel cilindro del processo di *injection molding*, usato per la messa in forma del componente. Si prevede tipicamente, con entrambe le tecnologie, l'uso di *masterbatch*, pellet di diversi materiali poi miscelati dalla vite di iniezione. Tali materiali sono, in questo caso:

- polipropilene vergine, non riciclato;
- polipropilene vergine sovra-caricato di  $\text{CaCO}_3$ ;
- polipropilene riciclato.

Vengono quindi miscelate tali varietà di pellet nelle percentuali richieste dalle specifiche del materiale. Il miscelamento è affidato a una parte specifica della vite di iniezione, posta verso il punto finale del cilindro, in cui il materiale si è ormai fuso per attrito. La più diffusa tecnologia di miscelamento dinamico dispersivo è il maddock, che permette, forzando il materiale a passare attraverso una fessura ristretta tra vite e cilindro, di generare elevati *shear rate* e traiettorie tali da avere un efficace rimescolamento del materiale che prosegue a spirale verso fine vite.

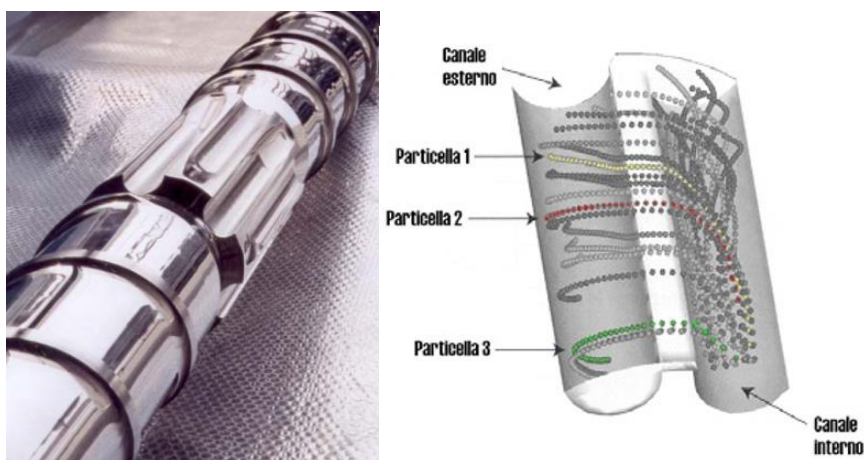


Figura 5.7: foto del maddock di una vite della tecnologia injection molding e immagine CFD dei flussi di materiale [22].

Vi è quindi la possibilità di avere porosità date dal processo, ma riducibili con un adeguato settaggio dei parametri macchina. Inoltre vi è la possibilità di avere inclusioni di materiale precedentemente stampato e ristagnato nel cilindro, e di materiale degradato, ristagnato per troppo tempo nel cilindro fino ad arrivare a temperature di degradazione.

I provini lisci sono ottenuti dalla fresatura di lastre stampate per *injection molding*. Il *gate* delle lastre è a ventaglio, per permettere un più facile bilanciamento della pressione e impaccamento del materiale in cavità, necessario (insieme a un corretto impianto di raffreddamento dello stampo) per ottenere forme piane, evitando deformazioni allo sformo e al raffreddamento. Vi è inoltre un'orientazione indotta dalle tensioni di taglio uniforme su tutta la lastra, poiché il flusso è omogeneamente distribuito. Il raffreddamento congela la posizione orientata sulla pelle della lastra. Queste considerazioni sono da porsi soprattutto per i provini intagliati, che sono realizzati sia per fresatura di lastre stampate, sia per stampaggio diretto in cavità sagomate con la geometria di intaglio (utilizzando *gate* a ventaglio). In questo secondo caso possono risentire degli "effetti pelle" nelle facce dell'intaglio e al bordo del provino, in aggiunta a quelli presenti nelle lastre. Uno stampo sagomato permette di realizzare intagli più severi rispetto a quelli realizzati con la fresatura delle lastre. Inoltre un intervento alla macchina utensile può provocare imperfezioni della finitura superficiale tali da fungere da innesco di cricca nella fatica. Lo studio precedente [19] ha stabilito che non vi è un'influenza rilevante della tecnologia di processo sulle performance meccaniche, sia statiche sia a fatica.

## 5.2 La geometria dei provini e la nomenclatura

Per le geometrie e le dimensioni dei provini è stata rispettata la norma UNI/EN ISO 527-2: 1992, mentre per le modalità di caratterizzazione sono state seguite le direttive per i materiali plastici prodotti per estrusione o stampaggio a iniezione espresse nella norma UNI/EN ISO 527-1: 1993.

Tutti i provini sono caratterizzati da uno spessore nominale di 5.2 mm.

Sono state messe appunto le geometrie dei raccordi per evitare concentrazioni di tensione tali da portare a rottura al di fuori della lunghezza utile. Nei provini lisci la forma è volta ad ottenere il più possibile isostatiche parallele all'asse ed omogeneamente distribuite sulla sezione resistente nella lunghezza utile. In tal modo si rispetta l'ipotesi di carico mono-assiale ricercata.

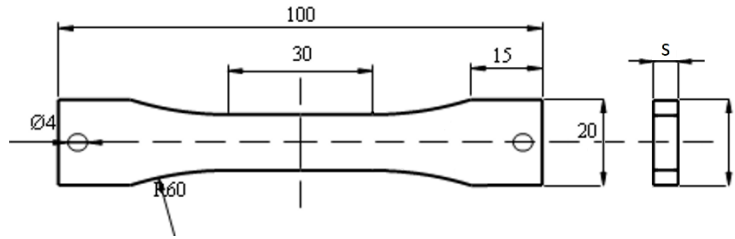


Figura 5.8: immagine tratta da [19] e modificata indicando le quote generali “s” e “l”. Il valore da tavola solo  $s=5,2\text{mm}$  e  $l=13\text{mm}$ . Provino liscio raccordato di geometria ultima. I fori agli estremi servono per bloccare il provino sulla tavola portapezzo della fresatrice, ma nei provini usati in questo studio non sono stati necessari.

Per distinguere i vari provini testati si è utilizzata una nomenclatura data dalla sigla del nome commerciale del materiale, seguita da un numero progressivo e separato per ogni materiale.

Ad esempio:

**EA209\_1**

Vengono utilizzati anche alcuni provini intagliati, secondo le seguenti geometrie.

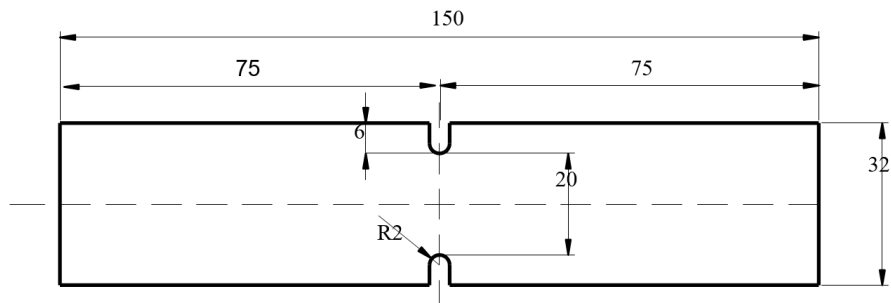


Figura 5.9: immagine tratta da [19]. Provino con intaglio simmetrico a U di raggio 2mm (**R2**).

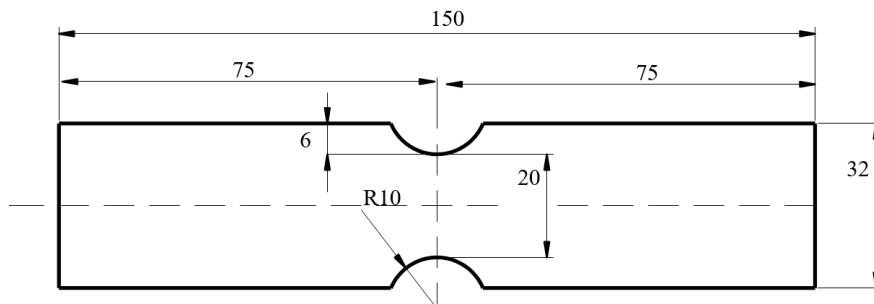


Figura 5.10: immagine tratta da [19]. Provino con intaglio simmetrico a U di raggio 2mm (**R10**).



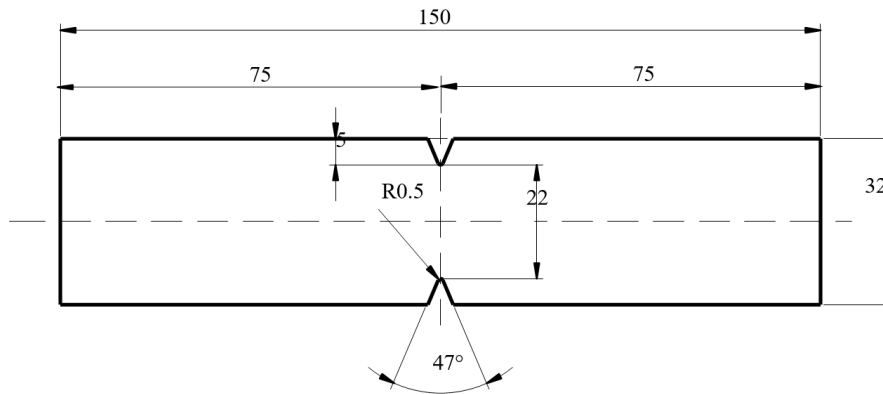


Figura 5.11: immagine tratta da [19]. Provino con intaglio simmetrico a U di raggio 2mm (**V05**).

Come nomenclatura per i provini intagliati testati si è utilizza la sigla del materiale, seguita dalla sigla della geometria di intaglio (evidenziata in grassetto nelle didascalie delle figura sopra esposte) e da una numerazione progressiva divisa per materiale e tipo di intaglio.

Ad esempio:

**EA209\_R2\_1**

Ad ogni provino è stata dedicata una cartella file nominata con un codice parlante, in cui si trova la nomenclatura, il rapporto di ciclo usato, l'ampiezza nominale di tensione usata per la prova e il numero di cicli a rottura. Quest'ultima viene sostituita da "run out" se il provino supera i 2000000 di cicli senza rompersi (con conseguente interruzione di prova senza rottura) o da alcune note se la rottura avviene in modo improprio o vi sono stati problemi durante la prova che l'hanno compromessa.

Ad esempio:

**EA209\_1\_13MPa\_R=-1\_Nf=388558**

Il codice parlante viene di seguito usato in questo elaborato scritto per identificare una specifica prova riassumendo il tal modo i suoi parametri caratteristici.

Una nota speciale viene fatta nei riguardi della gestione dei dati ottenuti dalle prove a fatica, che sono preziosi quanto sono notoriamente lunghe e costose le prove stesse. Devono infatti impiegare operatori qualificati e necessitano di grandi investimenti iniziali legati alla macchina di prova, poi ammortizzabili. Il costo è relativo anche al tempo macchina impiegato. Diventa quindi indispensabile non sprecare le informazioni acquisite e organizzarle nel miglior modo possibile, sia per evitare di perdere informazioni, sia per ridurre i tempi di analisi delle stesse.

## 5.3 La caratterizzazione meccanica statica

Le prove di trazioni quasi-statiche sono state eseguite come da normativa a velocità di spostamento imposta e pari a 2mm/min. La caratterizzazione statica ha dato come risultati il valore medio del modulo elastico  $E$ , la tensione di snervamento  $\sigma_y$ , la resistenza a rottura  $\sigma_b$  e la deformazione a rottura  $\epsilon_b$ .

Tabella 5.6: tabella tratta da [21]. Riassunto caratterizzazione statica dei provini lisci dei tre compound oggetto di studio.

Material	$E$ (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$
EA209	2967	19.0	/	/
R2025	2881	18.1	4.4	0.52
R2100	2382	15.4	5.5	>0.50

Tabella 5.7: tabella tratta da [21]. Riassunto caratterizzazione statica dei provini intagliati dei tre compound oggetto di studio.

Material	Geometry	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$
EA209	V05	20.0	0.1	0.3
	R2	20.2	0.2	0.3
	R10	20.7	2.4	>0.50
R2025	V05	18.6	0.1	0.3
	R2	19.3	0.1	0.3
	R10	20.4	6.2	0.2
R2100	V05	14.6	0.1	0.2
	R2	15.5	0.1	0.2
	R10	16.4	0.3	0.3

Si noti come il provino liscio EA209 abbia presentato un allungamento superiore alla portata della macchina di prova, pari a 100mm. Invece i provini relativi al materiale R2100 liscio e a materiale EA209 con intaglio di raggio 10mm (EA209\_R10) hanno una deformazione a rottura superiore alla portata dell'estensometro utilizzato, pari a 0.5 mm/mm.

Si noti inoltre come la tensione di snervamento  $\sigma_y$  si riduca all'aumentare della frazione di riciclato. Il materiale R2025 presenta la più piccola deformazione a rottura tra i tre compound. In termini di modulo elastico si evince una riduzione di circa il 20% per il materiale con il 100% di PP riciclato se raffrontata al materiale vergine EA209, mentre il materiale con il 25% di riciclato ha modulo elastico inferiore del 3% rispetto all'EA209, al di sotto della sua incertezza di misura e quindi praticamente uguale.

Per quanto riguarda le geometrie di intaglio, sono stati calcolati dei valori di coefficienti teorici di concentrazione di tensione sulla sezione netta di [21]:

- $K_t=5.94$  per la geometria V05;
- $K_t=3.17$  per la geometria R2;
- $K_t=1.65$  per la geometria R10

Si è osservato che per tutti i materiali, all'aumentare del raggio di intaglio aumenta anche la tensione di snervamento. Si sono misurate le deformazioni ponendo l'estensometro simmetricamente rispetto alla posizione degli intagli.

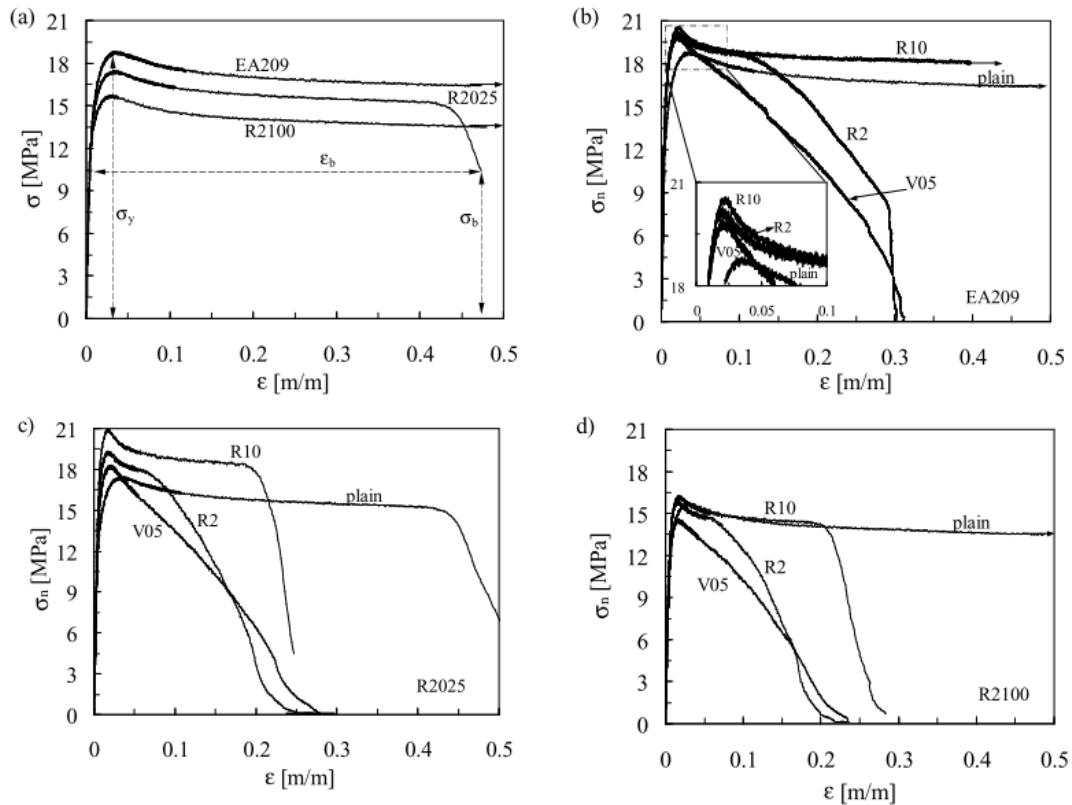


Figura 5.12: immagine tratta da [21]. Curve ingegneristiche s-e misurate per i provini lisci (a), di EA209 lisci e intagliati (b), di R2025 lisci e intagliati (c) e di R2100 lisci e intagliati (d).

Si conclude quindi che la presenza di percentuali di riciclato pari al 25% non in modo rilevante la resistenza statica del materiale, mentre un compound al 100% costituito da materiale riciclato peggiora staticamente del 20%.

## 5.4 La caratterizzazione meccanica a fatica

Le prove a fatica sono state svolte secondo l'approccio classico basato su prove in controllo di forza e una correlazione tra l'ampiezza massima di tensione imposta (tensione ingegneristica, rapportata alla sezione nominale misurata a inizio prova) e la vita a fatica della forma proposta da Wöhler. Sono state eseguite prove a fatica con rapporto di ciclo  $R=-1$ . È stata monitorata la temperatura con l'ausilio

di termocoppie, ma solo allo scopo di non alterare la risposta del materiale al superamento dei 30°C, limite fissato in accordo con il produttore dei provini.

Di seguito vengono sintetizzati i risultati ottenuti, dividendo il comportamento per i tre materiali.

Si noti come sia stato possibile unire tutte le geometrie sotto un'unica curva di resistenza a fatica, valutata con una banda di dispersione al 10% e al 90% di probabilità di sopravvivenza, con grado di confidenza del 95%. Tali curve sono state usate per stimare la vita a fatica delle prove eseguite in questo studio ed esposte nei capitoli precedenti. Ciò ha permesso di orientarsi sui carichi da indagare e su come procedere con le misurazioni.

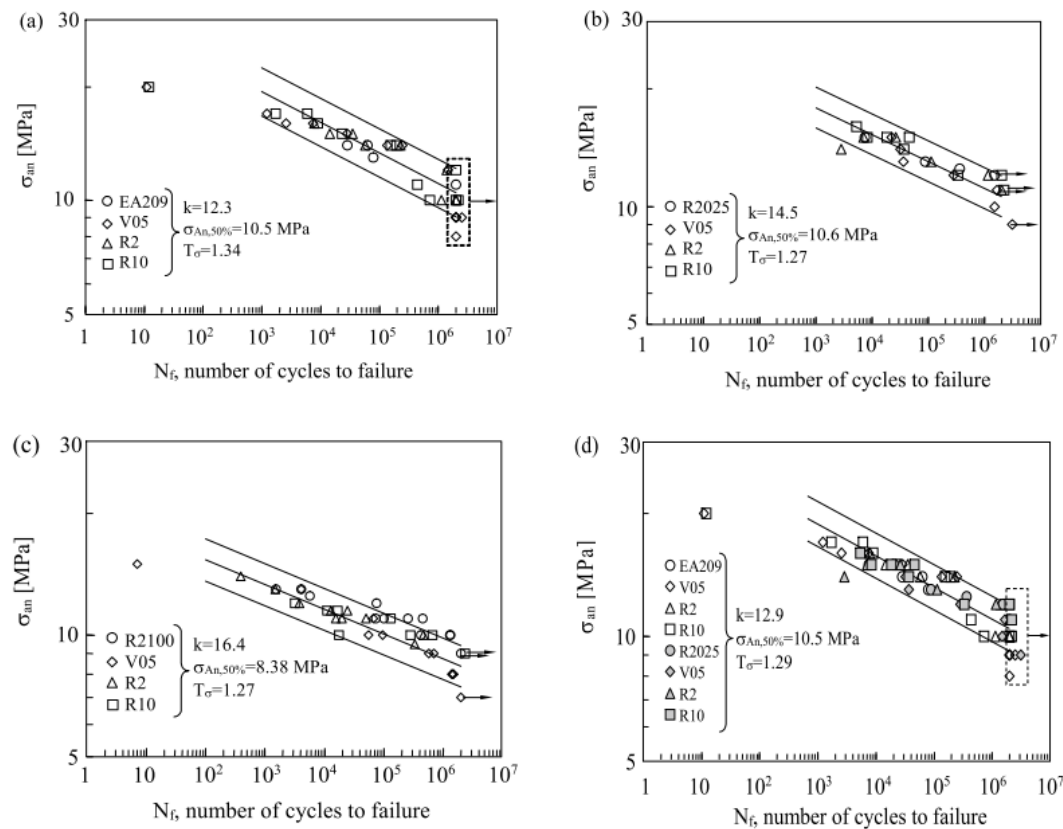


Figura 5.13: immagine tratta da [20]. Curve di Wöhler per i provini di materiale EA209 (a), R2025 (b), R2100 (c) e dei materiali EA209 e R2025 insieme (d). Sono presenti sia provini lisci sia provini intagliati, con una completa insensibilità all'intaglio nella resistenza a fatica.

I valori presenti nei grafici di figura 5.7 fanno capo quindi al modello espresso come:

$$\sigma_{an}^k N_f = cost \quad (5.1)$$

Il termine  $\sigma_{An,50\%}$  si riferisce all'ampiezza di tensione che intercetta la curva al 50% di probabilità di sopravvivenza in 2000000 di cili, valore di vita ultimo dello studio: se il provino sopravvive oltre la prova viene bloccata, il provino classificato come *run out* e non considerato nell'analisi statistica per l'individuazione della curva. Si noti come nonostante una dispersione statistica contenuta in termini

di tensione vi sia un'elevata dispersione termini di cicli, dovuta all'elevato valore della pendenza inversa  $k$ , ovvero da curve relativamente piatte. Ciò ha comportato notevole incertezza nella stima del carico da fissare nelle prove di questo studio e conseguente numero elevato di *run out* non utili per la definizione della curva di sintesi, ma richiedenti molto tempo in sede di prova.

Il limite di fatica per il materiale al 100% riciclato risulta minore rispetto all'EA209 e al R2025, sintetizzati in un'unica curva come si evince da figura 5.7.

Si conclude la caratterizzazione esponendo l'intera curva di progettazione a fatica, comprensiva del limite ad alti carichi dato dallo snervamento. Si ribadisce in figura 5.8 come l'EA209 e l'R2025 abbiano caratteristiche analoghe anche nel comportamento a fatica.

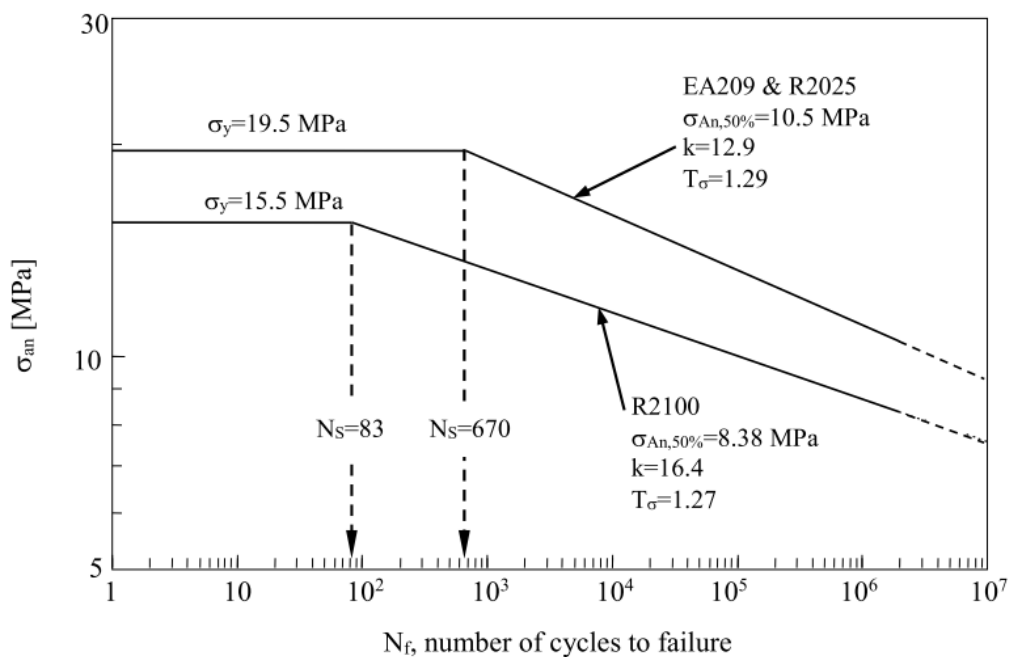


Figura 5.14: immagine tratta da [20]. Curve di progettazione a fatica complete, dall'intersezione con il plateau della progettazione statica, alla tensione limite di fatica. In figura si schematizzano gli andamenti, con chiaro riferimento al 50% di probabilità di sopravvivenza per la fatica. Si evince un'unica curva di progettazione per l'EA209 e l'R2025, mentre l'R2100 risulta avere caratteristiche di resistenza meccanica inferiori del 20%, sia in statica sia a fatica.



# 6 PROCEDURA E APPARATO SPERIMENTALE

In questo capitolo verranno esposte le caratteristiche della macchina di trazione usata per le prove a fatica, il sistema di misura della temperatura e le caratteristiche dell'ambiente di prova. Queste informazioni sono volte a rendere ripetibili e riproducibili le prove sperimentali e a mettere in risalto alcuni aspetti della catena di misura usata. Infine si esporrà il microscopio digitale con il quale sono state osservate le superfici di rottura e il danneggiamento visivo del materiale.

Ogni strumento e macchina viene corredato delle procedure peculiari utilizzate durante le prove in termini sintetici, ma esaurienti ai fini della comprensione. Per approfondimenti si rimanda ai manuali forniti dalle case di produzione degli strumenti e software usati.

## 6.1 La macchina di prova

Per le prove a fatica è stato usato un sistema di prova servo-idraulico *MTS 585 Mini-Bionix II* con controllore *MTS TestStar II*, mostrato in figura 6.1.

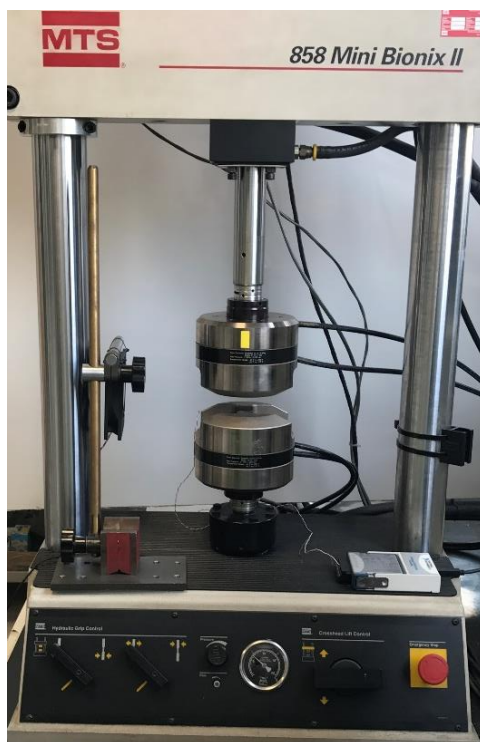


Figura 6.15: macchina di prova MTS 585 Mini-Bionix II in set di prova, con posizionata a sinistra la ventola usata per contenere le temperature del provino e a destra l'acquisitore della temperatura a cui vengono collegati i cavi delle termocoppie.

Le specifiche della macchina sono:

- Capacità di carico dinamico: 25 kN;
- Capacità di carico statico: 31 kN;
- Corsa massima del pistone oleodinamico: 130 mm;
- Pressione idraulica massima: 21 MPa;
- Intervallo di temperatura di impiego:  $-40^{\circ}\text{C} \div 177^{\circ}\text{C}$ .

Per misurare le deformazioni è stato montato sul provino un *Estensometro MTS 634, 12F-24*, mostrato in figura 6.2. Sono stati usati appoggio “a tagliente” vista l’insensibilità completa del materiale all’intaglio verificata in [19].



Figura 6.16: Estensometro MTS634, 12F-24

Le specifiche dell’estensometro sono:

- Lunghezza tratto calibrato: 25mm;
- Resistenza nominale del ponte: 350  $\Omega$ ;
- Portata: 0,5  $\epsilon$ ;
- Massima variazione di lunghezza misurabile:  $\Delta l = 0,5 * 25 = 12,5$  mm;
- Massima apertura forcelle:  $25 + 12,5 = 37,5$  mm

Il provino viene serrato tra le ganasce con afferraggi a facce piane, impostando una pressione di serraggio pari a 6 MPa, sufficiente a impedire lo scorrimento in prova, ma non eccessiva, poiché ciò porterebbe a rotture in esercizio nei pressi degli afferraggi (con pressioni imposte di serraggio anche molto inferiori a quella di rottura in compressione del materiale). Tali rotture sarebbero dovute alla concentrazione di tensione che si formerebbe a bordo dell’afferraggio, e che porterebbe a rottura nonostante in loco la sezione resistente di giacitura assiale sia maggiore di quella del tratto utile del provino.

Il provino viene posizionato con l’ausilio di una squadretta di metallo, per garantire un’orientazione assiale dello stesso rispetto all’asse di carico della macchina di prova (figura 6.3). L’estensometro viene montato in posizione centrale, in modo che i punti di appoggio sul provino delle molle di aggancio siano allineati con i taglienti dell’estensometro e con l’asse del provino stesso (figura 6.3).



Questo permette di non avere effetti di momento della forza esercitata dalle molle che darebbero ai taglianti tendenza ad aprirsi/chiudersi, scorrendo rispetto al provino, mentre questi devono esserne sempre solidali. Inoltre tale posizione garantisce una forza di attrito sufficiente a non avere scorrimento in fase di prova tra estensometro e provino.

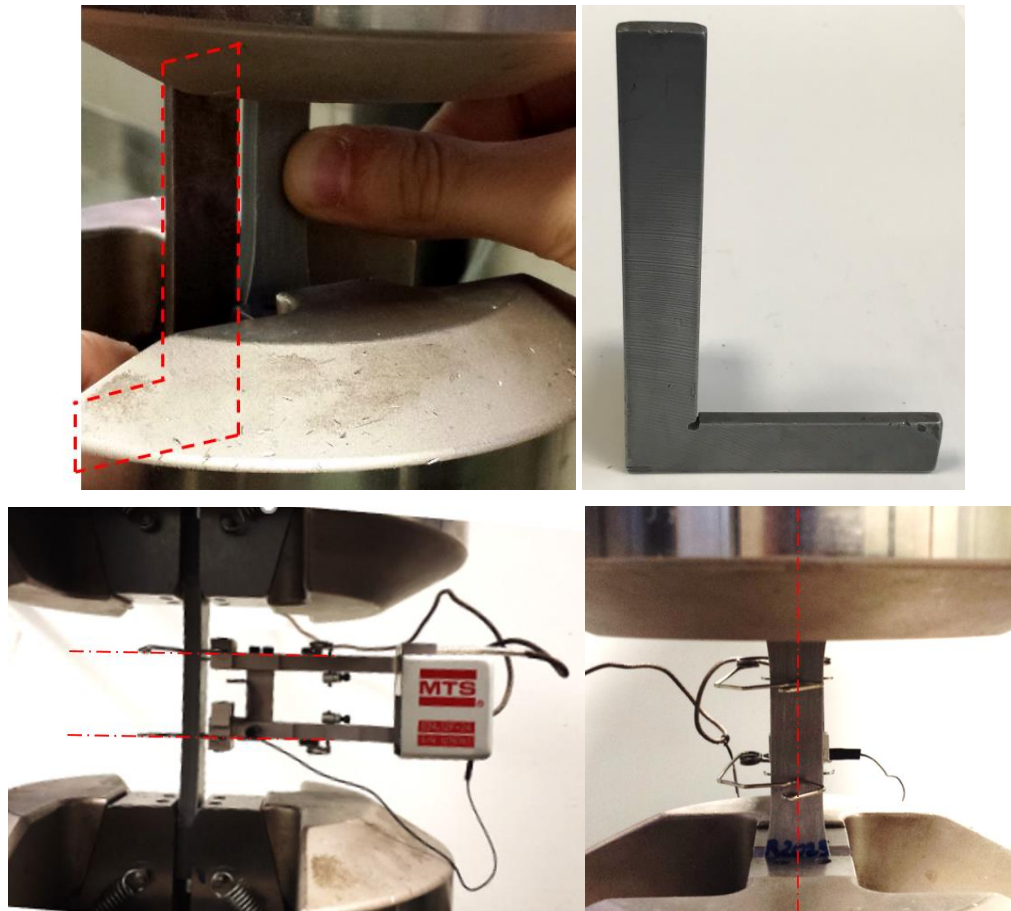



Figura 6.17: posizionamento del provino in asse con l'ausilio di una squadretta e foto della squadretta usata (in alto) e corretto posizionamento dell'estensometro sul provino (in basso).

La procedura utilizzata per le prove a fatica in controllo di forza prevede una programmazione a schema costituita da i seguenti blocchi:

 *Carico sinusoidale* imposto: è definito *tapered* poiché si apre gradualmente fino all'ampiezza desiderata in un tempo di 2 s. Il tempo di apertura del seno permette al materiale di seguire il comando in poco tempo, trascurando quindi i transitori, ma senza danneggiare il materiale con carichi impulsivi. Si imposta il valore di forza massima e minima, secondo un rapporto di ciclo  $R_{\sigma} = -1$  per le prove trattate. I valori sono calcolati decidendo l'ampiezza di tensione  $\sigma_{an}$  della prova e moltiplicandola per l'area resistente del tratto utile. Questa viene calcolata con le misure di spessore e larghezza eseguite tramite l'ausilio di un calibro ventesimale, più volte in più punti nel tratto utile, per minimizzare l'errore di misura e della geometria del provino, che non è perfettamente quella nominale presente nelle tavole di

disegno. La macchina di prova ha una cella di carico che misura l'effettiva forza sentita dal provino; il software permette di visualizzare in tempo reale gli andamenti della forza misurata e del comando che devono essere in buona approssimazione uguali, al più differire verso fine vita a causa della cedevolezza del provino dovuta al danneggiamento, come si evince nell'esempio di figura 6.4.

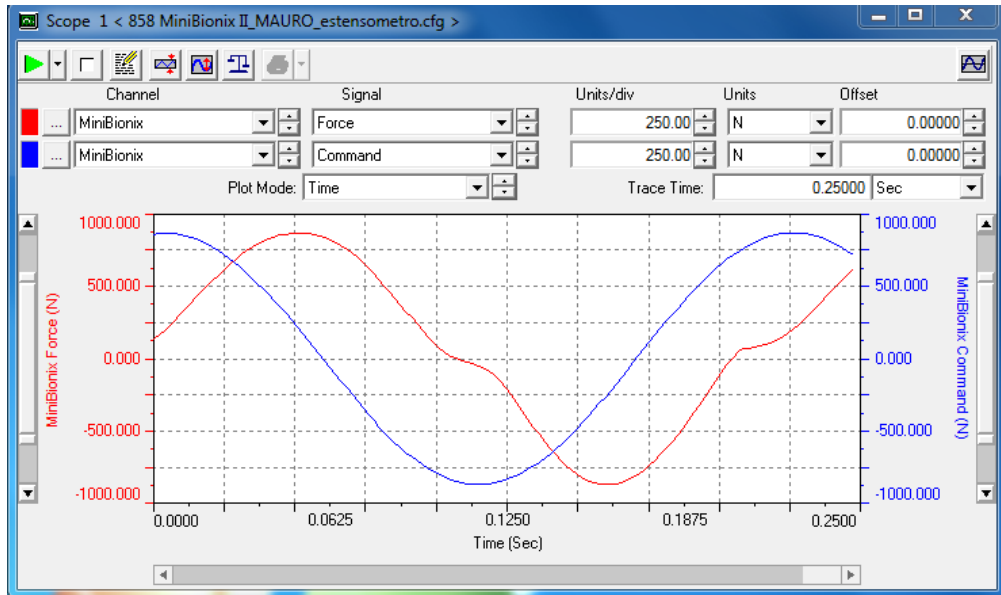



Figura 6.18: screenshot del software MTS relativo all'andamento in tempo reale del comando (in blu) e della forza misurata (in rosso). La prova è relativa al provino EA209\_1 all'80% della sua vita.

Viene imposto un compensatore picco-valle PVC che interviene forzando il comando aumentandolo istantaneamente di una certa percentuale qualora l'errore tra misura e comando sia eccessivo. Lo si accoppia a una retroazione PID per evitare una continua modifica dei parametri di quest'ultimo che richiedono tempo e accuratezza (la regolazione PID è molto sensibile). Ciò garantisce che il materiale segua effettivamente il comando imposto in pochi cicli.

 **Acquisizione:** comando che permette di scegliere come campionare le misure della cella di carico (forza), degli spostamenti del pistone e dell'estensometro (deformazione). Si sceglie una scala di campionamento lineare, a intervalli di cicli costanti. La scelta degli intervalli è fatta in modo da poter acquisire il ciclo di isteresi precedente a ogni raffreddamento alla medesima temperatura stabilizzata e frequenza di prova. Questo permette, in sede di analisi dei dati, di confrontare i valori di Q e W sia a parità di danneggiamento (vengono misurati a pochi cicli di differenza, in cui l'avanzamento del danneggiamento è trascurabile), sia a parità di condizioni di prova. In particolare si è riscontrato che l'influenza della temperatura su W è rilevante, perché vi è una forte dipendenza dell'equazione costitutiva (affaticata e non) dalla temperatura (si ricorda che il materiale studiato ha  $T_g$  inferiore alla temperatura

ambiente).  $Q$  è indipendente dalla temperatura in modo diretto, ma ne dipende indirettamente tramite  $W$ . Infatti è ragionevole pensare che a un  $W$  maggiore corrisponda  $Q$  maggiore, e ciò è avvalorato dai dati sperimentali presentati nelle schede provino. Tale considerazione viene fatta a parità di danneggiamento, ovvero differenze in termini di cicli trascurabili in relazione alla vita del provino. Si campionano quindi in modo fitto i cicli di isteresi, per poi analizzare solo i cicli di interesse. Si imposta un numero massimo di cicli acquisibili superiore a 2000000, per comprendere anche i provini *run out* (provini non rotti che hanno superato i 2000000 di cicli e di cui si è interrotta la prova perché hanno raggiunto una vita ingegneristicamente considerata infinita), e si specifica che ad ogni campionamento il software acquisisca due cicli di isteresi in successione, per garantire che i punti chiudano effettivamente il ciclo (a meno di una deformazione residua trascurabile nel singolo ciclo, ma evidente nella somma integrale della sua vita, che porta all'aumento progressivo della deformazione media di ciclo). Infine si decide il numero di punti desiderati per ogni ciclo, pari ad almeno 200, per rendere trascurabile l'errore di  $W$  dato dall'approssimazione del ciclo con una spezzata nell'integrazione con il metodo dei trapezi, usato in questo lavoro di tesi. Il software richiede l'intervallo di tempo tra un punto e l'altro, calcolabile con la seguente espressione in funzione del numero di punti desiderati e della frequenza di prova (espressa in Hz):

$$\Delta t = \frac{1}{f \cdot 200} \quad (6.1)$$

Per la prova vengono usate le seguenti tarature degli strumenti, volte ad avere una maggior sensibilità di controllo e una miglior accuratezza di misura in relazione al range delle grandezze presenti in prova:

- Cella di carico con taratura fino a 1,5 KN;
- Estensometro con taratura fino a 50000 $\mu\epsilon$ .

Per il controllo della forza si usa un sistema di retroazione PID settato come segue:

- P Gain: 0.8000

È l'azione proporzionale, ovvero l'errore istantaneo viene moltiplicato per una costante definita dal valore impostato; permette di stabilizzare il segnale quando l'errore è grande, mentre è poco efficace se questo è piccolo o nell'intorno di zero, portando il segnale a stabilizzarsi solo in tempi lunghi; per questo entra in gioco soprattutto nelle prime fasi del transitorio di apertura del carico sinusoidale imposto;

- I Gain: 1.2000

È l'azione integrale, ovvero l'errore viene integrato nel tempo avendo memoria della storia del segnale, e poi moltiplicato per una costante definita dal valore impostato; è per questo efficace anche a bassi valori dell'errore, perché considera lo storico precedente, ma è anche il termine metastabile perché non porterebbe mai a convergenza qualora venisse usato singolarmente e l'errore fosse costante nel tempo; è importante la sua azione nei pressi della stabilizzazione, e per compensare le oscillazioni date dall'incertezza del sistema olo-dinamico e dal rumore.

- D Gain: 0.000

È l'azione derivativa, ovvero l'errore viene derivato nel tempo e moltiplicato per una costante definita dal valore imposto; serve per controllare rapidamente le variazioni di segnale, andando a prevedere un andamento futuro dell'errore uguale a quello immediatamente precedente all'istante di misura, intervenendo preventivamente senza aspettare che l'errore cambi; non viene impostato in questa sede a causa delle accelerazioni che caratterizzano il segnale imposto.

$$F_c(t) = K_p e(t) + K_I \int e(t) dt + K_D \frac{de(t)}{dt} \quad (6.2)$$

L'espressione 6.2 riassume in termini matematici il controllo PID con:

- $F_c(t)$ : comando di forza imposto nel tempo;
- $e(t)$ : errore, ovvero la differenza tra la forza desiderata (il comando) e quella misurata;
- $K_p$ ,  $K_I$ ,  $K_D$ : coefficienti dell'azione proporzionale, integrale e derivativa. Sono il risultato dall' "accordatura" sperimentale della macchina di prova.

Si accoppia comunque un PVC per aiutare la retroazione senza accordare di continuo il PID (operazione lunga e sensibile).

Il modello usato per il calcolo di Q prevede l'interruzione istantanea della potenza meccanica fornita al materiale, in modo che questa non partecipi più al bilancio di primo principio e che non abbia effetti sulla temperatura in fase di raffreddamento.

Sperimentalmente la macchina e il software di controllo permettono di interrompere manualmente l'andamento temporale del carico al premere di un pulsante di stop.

Si è valutato di assegnare al pulsante l'azione di eseguire una chiusura del comando a zero secondo un seno *tapered* in un tempo di 0,1s.

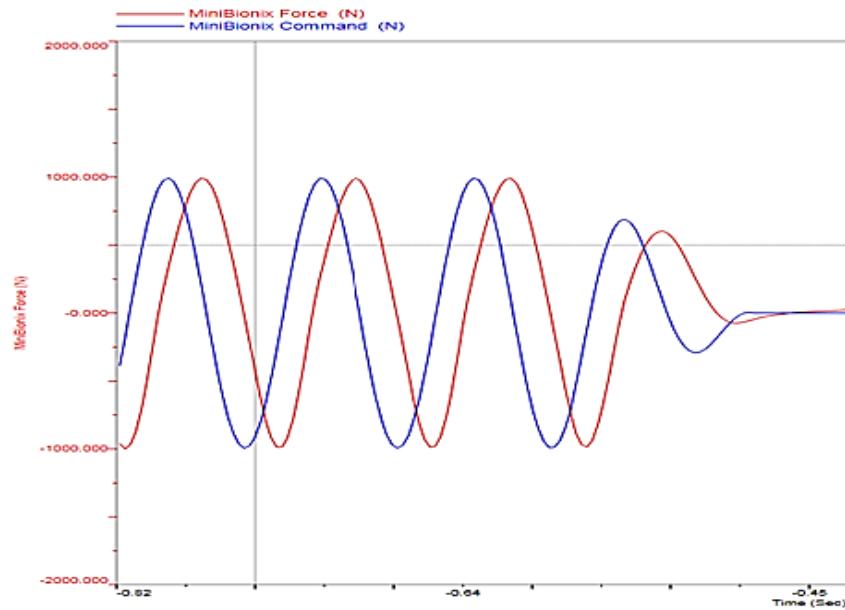


Figura 6.19: chiusura a zero del comando (in blu) e della forza misurata (in rosso) al premere del pulsante di stop, impostato un tempo di chiusura di 0.1 s, in una prova in esercizio a frequenza di 12 Hz.

Inizialmente si è provato a bloccare il carico istantaneamente con l'azione *stay at level* che mantiene costante il carico al valore a cui si trova al momento dell'interruzione del ciclo. Questo tuttavia ha fatto registrare delle variazioni di deformazione successive all'interruzione di prova che sono l'effetto del creep, e quindi una potenza meccanica non nulla per la durata del raffreddamento.

Si è quindi optato per portare il carico a zero, per non avere lavoro al variare delle deformazioni che comunque si registra successivamente all'interruzione di prova, anche se più esiguo. Nel transitorio il carico non nullo dà potenza al materiale. Perciò si è deciso uno smorzamento a zero in 0,1 s per non fornire eccessiva energia meccanica nell'integrazione della potenza in tale periodo, e non essere troppo repentino da dare danneggiamento impulsivo al materiale.

Per la peculiarità della procedura viene spiegato nell'appendice A come intervenire su tali parametri del software MTS.

## 6.2 Le termocoppie e l'acquisizione della temperatura

Il materiale viene monitorato in termini di temperatura per mantenerlo sotto i 30°C (limite concordato con il fornitore dei provini) in modo da non alterare eccessivamente la risposta meccanica del materiale.

Il modello prevede la misura dell'andamento temporale della temperatura, che deve essere costante durante la prova (effetto dell'equilibrio delle potenze in gioco), e decrescere con una certa linearità nell'intorno destro dell'interruzione di prova.

Vengono usate a tal proposito delle termocoppie di tipo T quali strumenti termometrici con le seguenti caratteristiche:

- Elementi metallici: rame Cu (+) e Costantina Cu-Ni (-);
- Intervallo di misura:  $-200 \div 400$  °C;
- Sensibilità:  $48 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ .

Si incolla una giunzione della termocoppia sul provino con l'ausilio di una resina bicomponente (*Epoxy Adhesive – Epoxy Hardener*) caricata argento (figura 6.5). Ciò permette un incollaggio a freddo (senza alterare quindi il materiale polimerico), una buona adesione al provino e un'elevata conducibilità termica ed elettrica della giunzione stessa grazie alla carica di argento presente:

- la conducibilità termica elevata dell'argento permette alla giunzione di scambiare una grande potenza termica per conduzione con il provino, che si esprime in un andamento temporale della temperatura della giunzione analogo a quello della superficie sulla quale viene incollata;
- la conducibilità elettrica elevata dell'argento permette di rendere trascurabile la resistenza elettrica data dalla giunzione, non alterando quindi il potenziale misurato che sta alla base del principio di funzionamento delle termocoppie (effetto Seebeck).



Figura 6.20: a destra gli utensili e la resina bicomponente usata per l'incollaggio delle termocoppie (*Epoxy Adhesive – Epoxy Hardener*); a sinistra il cavo rame-costantina della termocoppia.

L'estremità opposta della termocoppia viene collegata ad un sistema di acquisizione elettronico (che simula elettricamente la giunzione fredda della termocoppia).

Il modulo di controllo adottato per la connessione dei giunti al computer è il *National Instruments Hi speed USB Carrier NI USB-9162* (figura 6.7)



Figura 6.21: modulo National Instruments Hi speed USB Carrier NI USB-9162.

Il software che gestisce il modulo di acquisizione è *LabView*, che permette di salvare gli andamenti temporali della temperatura su file “ \*.lvm “ di facile gestione con il software Excel.

Si possono inoltre visualizzare in tempo reale gli andamenti di temperatura, permettendo all’operatore di interrompere la prova solo quando si ha stabilità della temperatura misurata.

È possibile inoltre, con la misura in tempo reale, valutare la presenza di disturbi e mal funzionamenti della catena di misura, intervenendo repentinamente sulla prova per salvaguardare il provino ed evitare di portare a termine prove (notoriamente lunghe) senza aver misurato correttamente il parametro ricercato per il modello.

Il sistema di misura utilizzato acquisisce a una frequenza massima di 4 Hz, usata per le misure.

L’incollaggio è la parte più delicata della procedura per le misure di temperatura, poiché richiede precisione ed esperienza:

- Vengono posizionate le estremità dei cavi della termocoppia, private della guaina isolante, sul provino in modo che le punte siano molto vicine tra loro. Si mantengono in posizione con l’ausilio del nastro di carta. È possibile sfruttare la più elevata elasticità del cavo in costantana posizionando le estremità dei cavi a “molla a balestra”, ossia sfruttando la forza elastica del costantana per premere sulla faccia l’estremità del cavo di rame, evitando che le punte si muovano.
- Dopo aver preparato un numero sufficiente di provini con i cavi delle termocoppie in posizione, si procede con il miscelamento su una placchetta di teflon delle due componenti della resina di incollaggio. Le proporzioni sono 50:50. Avere più di un provino pronto all’incollaggio aiuta ad avere una più accurata proporzione della miscela, che viene fatta in quantità sufficientemente grande da poter rispettare le proporzioni con una valutazione visiva delle quantità.
- La misura di temperatura ricercata è locale, quindi gli spot di colla devono essere sufficientemente piccoli, ma con un’area di contatto tale da garantire una buona adesione in



prova. Il polipropilene testato ha una deformabilità relativamente alta, che per la congruenza tra resina e materiale, e la diversa equazione costitutiva, si traduce in tensioni di taglio  $\tau$  all'interfaccia. Tali tensioni possono portare al distacco della giunzione dalla superficie di misura. La resina va lasciata asciugare per almeno 36 ore, tempo utile alla reticolazione nelle condizioni ambientali.

Di seguito sono riportate due foto eseguite al microscopio digitale, con scala graduata in decimi di mm, in cui sono evidenziati i valori numerici dei mm. Tali foto sono rappresentative delle dimensioni della giunzione incollata usualmente, mediante di diametro di 2 mm ed altezza 1 mm.

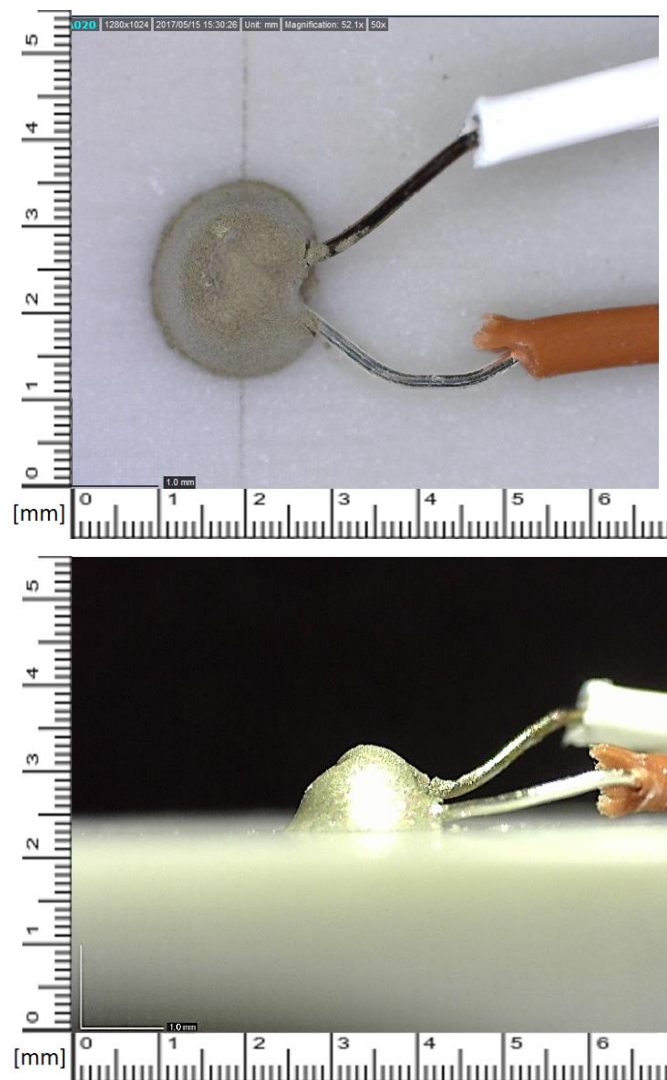


Figura 6.22: giunzione incollata del provino R2025\_3. Foto fatte a ingrandimento 50X in cui si evince un diametro medio della giunzione di 2 mm e un'altezza di 1 mm. La linea in matita visibile viene usata da riferimento per il posizionamento.

Si è osservato, soprattutto a carichi elevati, e quindi a deformazioni ampie, un continuo distacco della termocoppia dalla superficie del provino. Si è inizialmente cercato di aumentare la superficie sottesa dalla giunzione di resina, senza avere miglioramenti. Si è evitato di eccedere con le dimensioni della



giunzione perché più ne aumentano le dimensioni, più la misura è sensibile ai disturbi ambientali, e meno la misura risulta locale.

Il parametro  $Q$  ricercato è indipendente dalla temperatura, a meno di un'energia meccanica fornita  $W$  crescente con l'aumento della cedevolezza dato dall'aumento di  $T$  diffuso nel materiale.

Si è quindi ricoperta la giunzione con un leggero strato di silicone per estensimetri, caratterizzato da una elevata deformabilità ed un'ottima adesione alle superfici. Questo ha permesso di mantenere in loco le giunzioni qualora queste si staccassero dalla superficie del provino, in quanto il silicone rimane solidale alle deformazioni del provino trascinando con sé la giunzione di resina. Non vi è moto relativo tra giunzione e parete del provino, e quindi generazione di calore per attrito. In tal modo si è risolto il problema del distacco della termocoppia in esercizio. Si è misurato un valore di  $Q$ , con e senza silicone, a distanza di circa 500 cicli su una prova che ha superato i 2000000 di cicli, variabile del 2%, quindi al di sotto della sua incertezza, ovvero costante. L'intervallo di cicli intercorso tra le due misure presuppone un danneggiamento praticamente nullo e si conclude che anche sperimentalmente l'utilizzo del silicone non incide sulla misura di  $Q$ , come predetto da modello.

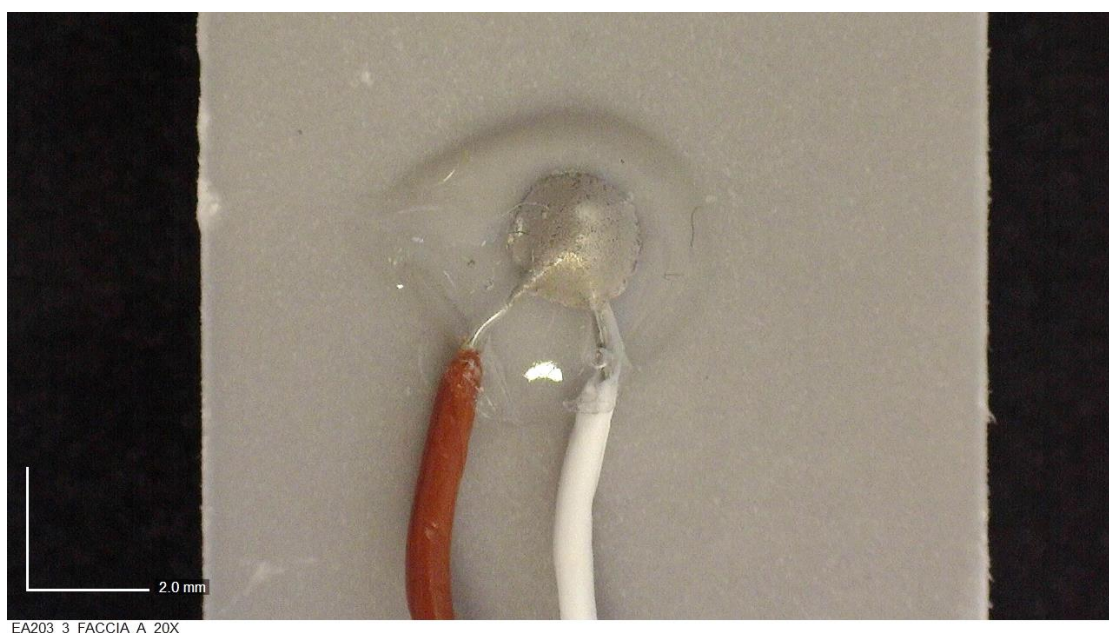


Figura 6.23: foto al microscopio digitale con ingrandimento 50X della giunzione della termocoppia incollata sul provino EA209\_3, ricoperta dello strato di silicone utilizzato per evitare il distacco della termocoppia.

Il silicone ha rigidità trascurabile rispetto a quella del materiale testato, mentre la resina epossidica no. Questa non risulta rilevante per l'andamento delle tensioni nei provini lisci, ma lo può essere nel caso di provini intagliati. Le operazioni di incollaggio per i provini intagliati sono maggiormente delicate e vengono lasciate al capitolo 9 a loro dedicato. Lo studio si è concentrato sui provini lisci per mancanza di tempo, accennando solo qualche prova su quelli intagliati, per verificare la fattibilità della misura ricercata.

## 6.3 L'ambiente di prova

Aspetto fondamentale per la misura di  $Q$  è che le condizioni termiche e cinetiche dell'ambiente di misura siano costanti prima e dopo l'interruzione della prova a fatica. Questo permette di considerare continua la potenza termica scambiata dal provino nell'intorno dell'istante di interruzione.

Il materiale oggetto di studio è caratterizzato da una conducibilità termica compresa tra  $0,284 \pm 0,295$   $W/m^{\circ}C$  [1]. I provini lisci hanno andamenti delle tensioni e delle deformazioni in prima approssimazione privi di gradienti lungo la lunghezza utile del provino stesso. Questo comporta un valore di  $W$  indipendente dal volume considerato nella lunghezza utile, argomento approfondito nel capitolo 4. Ogni elemento materiale della lunghezza utile è quindi annoverabile a una sorgente di calore equipotente. Il materiale, portato all'equilibrio termico, bilancia le potenze in gioco anche con il suo aumento di temperatura. Si ricorda che  $Q$  è indipendente dalla temperatura.

Poiché il materiale della lunghezza utile del provino liscio si porta più o meno tutto alla stessa temperatura (vedi immagini termografiche del capitolo 4), non vi sono elevati gradienti di temperatura nel materiale che potrebbero agevolare lo scambio termico per conduzione. Il termine irradiante è da considerarsi trascurabile. Rimane quindi la convezione con l'aria dell'ambiente di prova: una convezione naturale porta a un fenomeno di raffreddamento lento, dove la frequenza dei disturbi ambientali (piccoli movimenti di aria, per esempio) risulta rilevante e rumorosa per la misura ricercata. È stato necessario quindi forzare la trasmissione di calore in modo che la potenza termica dissipata dal materiale sia superiore alla potenza dei disturbi ambientali, seguendo il principio di massimizzazione del rapporto segnale/rumore, e in modo che il tempo di raffreddamento lineare sia inferiore al periodo dei disturbi. Si ricorda che tale potenza non è il parametro ricercato per essere correlato con la vita a fatica, ma deve essere diviso per la frequenza di prova. Quindi la forzatura della potenza termica non incide sul valore di  $Q$ , se si riescono a mantenere costanti le condizioni termiche (mappa di temperatura globale) e cinetiche delle sorgenti interessate dagli scambi termici, in un volume ambientale sufficientemente grande.

Il problema del rumore ambientale è stato affrontato secondo le seguenti fasi, con il criterio di massimizzare il rapporto segnale/rumore, rendere meno sensibile al rumore la misura, individuare e isolare se possibile le fonti di disturbo e ridurre il periodo di raffreddamento lineare rispetto ai periodi dei disturbi ambientali.

- In primo luogo è stato raffreddato l'ambiente con l'ausilio di un condizionatore, per massimizzare il gradiente termico tra il provino e l'aria circostante, in condizioni di convezione naturale, tenuto conto del minor contributo del termine conduttivo e irradiante. La termocoppia era inizialmente priva della copertura in silicone. Il segnale è risultato rumoroso durante il raffreddamento e ci si è posti il problema che forse lo spostamento d'aria della testa mobile della

macchina in prova potesse inficiare la misura, visto che all'interruzione tale contributo forzato dell'aria è assente in termini di potenza termica. Inoltre la presenza dell'operatore nella stanza di prova (con piccoli movimenti accidentali di aria e con una potenza termica emessa rilevante) rendeva ancor più disturbata la misura: si è scelto di isolare l'ambiente (porte e finestre) e di comandare l'interruzione della prova (per i raffreddamenti richiesti dal modello) dall'esterno con l'ausilio di un mouse wireless. L'operatore da qui in poi ha sempre proceduto impostando la macchina di prova a trazione e l'acquisizione della temperatura, per poi uscire dalla stanza e aspettare che la temperatura si stabilizzasse per eseguire il blocco della macchina a trazione con l'ausilio del mouse wireless.

- Per i problemi dovuti al distacco della termocoppia in prova, e per cercare di rendere poco sensibile la misura ai disturbi, è stata avvolta la termocoppia e l'intera sezione utile con del nastro isolante. La scelta del nastro è dovuta anche all'esigenza di non irrigidire il provino, in modo da mantenere l'andamento delle tensioni desiderato e continuare a studiare la risposta meccanica del provino in modo indipendente. Le misure sono qualitativamente migliorate, ma dopo un certo periodo di vita, con l'aumentare delle deformazioni, con il riscaldamento del provino e il conseguente indebolirsi del legame dato dalla colla del nastro, si è venuto a formare una sorta di "effetto pistone". Tale effetto è stato sempre osservato, nonostante si abbia cercato di mettere il nastro in diversi modi (limite tecnologico). Il fenomeno consiste in una sacca di aria tra il nastro e il provino, la quale si viene a riempire di aria con il provino in compressione e si svuota con il provino in trazione. Tale movimento di aria in entrata e in uscita viene meno con l'interruzione di prova, non dando la certezza che le condizioni termiche siano costanti nell'intorno temporale di tale interruzione.
- Si è quindi deciso di non utilizzare il nastro, ma di forzare l'aria con una ventola, posizionata lateralmente e ben allineata, in modo da garantire il più possibile un flusso laminare della stessa: condizioni di turbolenza non assicurano la costanza delle condizioni termiche nell'intorno temporale dell'interruzione di prova visto il mutevole andamento dei vortici. La giunzione della termocoppia è stata inizialmente mantenuta scoperta, e sempre di dimensioni ridotte (come da figura 6.8) in modo che non inficiasse l'aerodinamica e non avesse una superficie ampia ortogonale al flusso di aria; questo permette in linea teorica di evitare che il termine di potenza termica preponderante del volume della giunzione sia quello con il flusso di aria forzata: se ciò fosse, la temperatura della giunzione seguirebbe quella ambiente e non quella della faccia del provino.
- Infine si è deciso di porre un rivestimento di silicone per estensimetri (a grande deformabilità ed adesione) sulla giunzione di resina misurante. Questo ha permesso di isolare la misura dai disturbi ambientali, di mantenere in sede la termocoppia nonostante venga a mancare la forza di incollaggio con la parete (senza moti relativi e quindi senza generazione di calore per attrito), e di non inficiare il flusso d'aria che si cerca di mantenere laminare.

Per la complessità della simulazione numerica degli scambi termici e per l'incertezza che comunque comporterebbe, si è proceduto nei vari ragionamenti basandosi sulle considerazioni sovraesposte, avvalorate dalla misura sperimentale di  $Q$ .

Qualora vi fosse un disturbo non eliminabile o necessario, si è cercato di accentuarlo per vedere sperimentalmente quale fosse la sensibilità di  $Q$  a tale disturbo: è il caso del posizionamento della ventola, la quale viene allineata con l'utilizzo di una bolla e alcuni riferimenti geometrici dati dalla macchina di prova. Se pur con un'estrema attenzione dell'operatore, l'allineamento non è mai perfetto. Tuttavia la misura di  $Q$  è risultata poco sensibile alle variazioni di allineamento, ovvero le condizioni termiche al contorno rimangono sempre costanti, sia in prova sia in fase di raffreddamento. Inoltre a regime non vi è un eccessivo sbilanciamento della temperatura tra il lato del provino colpito dall'aria della ventola e quello opposto, ovvero la risposta meccanica si può assumere omogenea nei limiti dell'errore permesso dal modello.



Figura 6.24: Ventola usata per forzare l'aria sul provino, con sistema di regolazione manuale. Viene collegata a un alimentatore a 12V o a 6V a seconda dell'esigenza.

Si sono confrontati i valori di  $Q$  a pochi cicli di differenza, nei vari set di prova prima esposti. In alcuni casi l'andamento qualitativo della misura di temperatura ha reso impossibile il calcolo di  $Q$  con un'accuratezza accettabile, mentre qualora sono stati osservati andamenti poco rumorosi, i valori di  $Q$  sono stati confrontati, con variazioni minori del 6%. I confronti sono stati fatti tra le configurazioni che anche in linea teorica rispettano la costanza delle condizioni termiche e cinetiche ovvero:

- Termocoppia scoperta (senza silicone o nastro) in condizione di convezione naturale a basse frequenze di sollecitazione (piccoli movimenti d'aria dati dalla testa mobile della macchina di prova, trascurabili);
- Termocoppia scoperta (senza silicone o nastro) in condizione di convezione forzata;

- Termocoppia avvolta con il nastro isolante, nelle prime fasi di vita in cui non si nota l'“effetto pistone”, con e senza azione forzante della ventola;
- Termocoppia ricoperta di silicone, con e senza azione forzante della ventola.

Si ricorda ancora una volta che  $Q$  locale (ovvero quello misurato con l'ausilio della termocoppia) non dipende dalla temperatura in modo diretto. Vi è una dipendenza teorica da  $W$  locale, in quale aumenta con la temperatura locale (per effetto dell'equazione costitutiva del volume materiale elementare) e con la mappa termica del suo intorno di misura (per effetto del vincolo di continuità dato dai volumi materiali elementari al contorno). Tale variazione viene affrontata nel capitolo 4 in termini quantitativi e valutata trascurabile ai fini del modello di sintesi del comportamento a fatica.

La misura di  $W$  viene fatta mediando le deformazioni attraverso una lunghezza utile di materiale di 25mm (sottesa dall'estensometro). La mappa termica mostrata nel capitolo 4 evidenzia come non vi siano elevati gradienti termici nella sezione interessata dall'estensometro. Inoltre  $Q$  locale può essere esteso allo stesso volume di controllo della misura di  $W$ , con le considerazioni fatte nel capitolo 4. Per tale motivo, si possono considerare le misure di  $Q$  e  $W$  sia locali, sia globali nel volume interessato dall'estensometro, a meno di un errore minore del 7%, trascurabile ai fini del modello.

Si è ricercato un campionamento dell'andamento di  $Q$  e di  $W$  alle medesime temperature per tutte le prove fatte, a tutti i cicli campionati: ciò per evitare che vi sia un'elevata variazione della risposta del materiale data dalla temperatura. Inoltre mantenersi a temperature del provino elevate permette di avere maggiori gradienti termici, maggiori potenze termiche in gioco, e quindi raffreddamenti più rapidi e meno sensibili ai rumori esterni. Si ricorda tuttavia che si è imposto un limite di 30°C alla temperatura del materiale, per evitare che la sua risposta si scosti troppo da quella in esercizio di interesse ingegneristico. Si veda in appendice, nelle schede provino, quale è stata la temperatura stabilizzata misurata per ogni raffreddamento. Il criterio usato per la scelta della velocità della ventola (ovvero la potenza dell'alimentatore usato), della sua distanza dal provino, dell'uso di una parzializzazione del flusso in aspirazione, e la scelta della frequenza di sollecitazione è stato quello di portare il provino alla massima temperatura, mantenendosi al di sotto dei 30°C e cercando di ottenere un numero adeguato di campionamenti di  $Q$ . Infatti, soprattutto a carichi elevati, il danneggiamento è rapido e bisogna cercare un compromesso tra avere buone misure in termini qualitativi, e averne un numero sufficiente da poter individuare l'andamento di  $Q$  tanto quanto è richiesto dal modello. In altri termini, per ridurre i tempi di prova e per avere un buon andamento qualitativo della temperatura in raffreddamento (che lasci poco spazio all'interpretazione soggettiva dell'operatore per la scelta della tangente) è preferibile aumentare la frequenza di prova e contenere l'aumento di temperatura forzando il più possibile l'asportazione di calore con il flusso d'aria della ventola (l'ambiente viene comunque raffreddato con il condizionatore). In tal modo anche il danneggiamento prosegue più velocemente. Il danneggiamento, come si evince dai dati sperimentali, comporta, a parità di temperatura (gestibile esternamente con il controllo della ventola), un aumento di cedevolezza. Il provino, che viene controllato in forza, si deforma sempre di più, chiudendo cicli

di isteresi sempre maggiori. La velocità di crescita di  $W$ , per prove oligocicliche, può essere tale da non dare il tempo al materiale di stabilizzare la propria temperatura. Qualora non si possa intervenire ulteriormente con la convezione forzata e abbassando la temperatura ambiente, si riduce la frequenza di prova, e con essa la potenza meccanica media fornita ad ogni ciclo (il periodo del ciclo aumenta). Questo permette al sistema di stabilizzare la temperatura in prima approssimazione, o di avere variazioni trascurabili rispetto alla tangente valutata al raffreddamento. La stabilizzazione è un processo tempovariante poiché è governato dall'inerzia termica del materiale, mentre  $W$  e  $Q$  variano in relazione ai cicli, come da ipotesi il danneggiamento stesso.

Per quanto concerne le problematiche della catena di misura dei provini intagliati trattati si rimanda al capitolo 9 a loro dedicato.

## 6.4 Il microscopio digitale

Per l'osservazione delle superfici di frattura e per l'osservazione delle cricche e dei craze formati sul fondo degli intagli dei provini con tali geometrie, si è utilizzato un microscopio digitale *Dino-Lite AM4115ZT* con le seguenti specifiche:

- Risoluzione: 1,3 megapixel (1280x1024 pixels);
- Ingrandimenti da 20x a 220x;
- Illuminazione a 8 led bianchi;
- Polarizzazione della luce.



Figura 6.25: base in dotazione e microscopio Dino-Lite AM4115ZT.

Il microscopio permette di essere connesso a un PC via USB. L'acquisizione delle immagini viene gestita dal software in dotazione *DinoCapture*. Tramite la taratura dello strumento, che viene fatta con l'ausilio della base in dotazione, è possibile eseguire misure dimensionali. Tuttavia il piano di

osservazione del provino, sia per la superficie di frattura sia per l'osservazione dei provini intagliati in prova, è difficilmente perfettamente parallelo a quello dell'obbiettivo, come invece in buona approssimazione è in sede di taratura. Le fonti di incertezza predominanti per le misure dimensionali sono le seguenti:

- Imperfetta planarità delle superfici osservate e mal posizionamento dello strumento;
- Artefatti provocati dalla luce, dalla sua angolazione e intensità;
- Tarature eseguite a livelli di ingrandimento discreti.





# 7 IL CALORE SPECIFICO A PRESSIONE COSTANTE

In questo breve capitolo si esporrà la tecnologia di misura usata per il calore specifico a pressione costante, parametro termodinamico richiesto dal modello.

Si discuteranno poi brevemente le misure spiegando quali valori sono stati usati per il calcolo di  $Q$  e il perché.

## 7.1 La MDSC calorimetria differenziale a scansione a modulazione di temperatura

La calorimetria differenziale a scansione, chiamata comunemente DSC, acronimo di *differential scanning calorimetry*, è una tecnica diffusa per la misura delle temperature e dei flussi di calore associati a particolari fenomeni di transizione dei materiali, e l'identificazione di grandezze di stato termodinamiche del materiale. Viene fissato un particolare andamento di temperatura nel tempo, definito come carico termico, e si misura il flusso termico differenziale tra due volumi di controllo, conseguenza di fenomeni endotermici e esotermici che avvengono nel volume del campione di analisi al riscaldamento.

L'affermarsi di tale tecnica è dovuto alla velocità di prova, alla facilità di preparazione dei campioni di materiale e alla vasta applicabilità in termini di materiali e temperature. Per i polimeri il metodo risulta utile perché permette lo studio completo dallo stato solido a quello di fuso, indispensabile per i processi produttivi quale l' *injection molding* , e perché tiene conto della natura di non-equilibrio termodinamico delle macromolecole, ovvero permette di considerare fenomeni di invecchiamento e riassetamento che inficiano le proprietà termodinamiche, e che quindi hanno effetti sui processi produttivi e infine sulle proprietà meccaniche del componente realizzato.

Proprio nella complessità dei polimeri risiede un grosso limite del metodo DSC, ovvero l'impossibilità di scernere fenomeni complessi multipli che avvengono a stessi intervalli di temperatura, rischiando di avere quindi misure mal interpretate. Inoltre le misure del calore specifico ( $c_p$ ), come altre, richiedono più test che aumentano le possibilità di errore e i tempi sperimentali.

A tal proposito viene in aiuto la calorimetria differenziale a modulazione di temperatura, MDSC, che permette di ottenere misure più sensibili e risolte, di separare fenomeni contemporanei e di ridurre i tempi di prova. Per quest'ultimo motivo si è scelto tale metodo per la misura del calore specifico a pressione costante, di cui si trovano i valori numerici nell'appendice B.

Per la spiegazione della DSC si rimanda al materiale facilmente reperibile in letteratura, mentre si approfondisce qui di seguito il metodo MDSC.

Lo strumento più comunemente usato è schematizzato di seguito in figura 7.1.

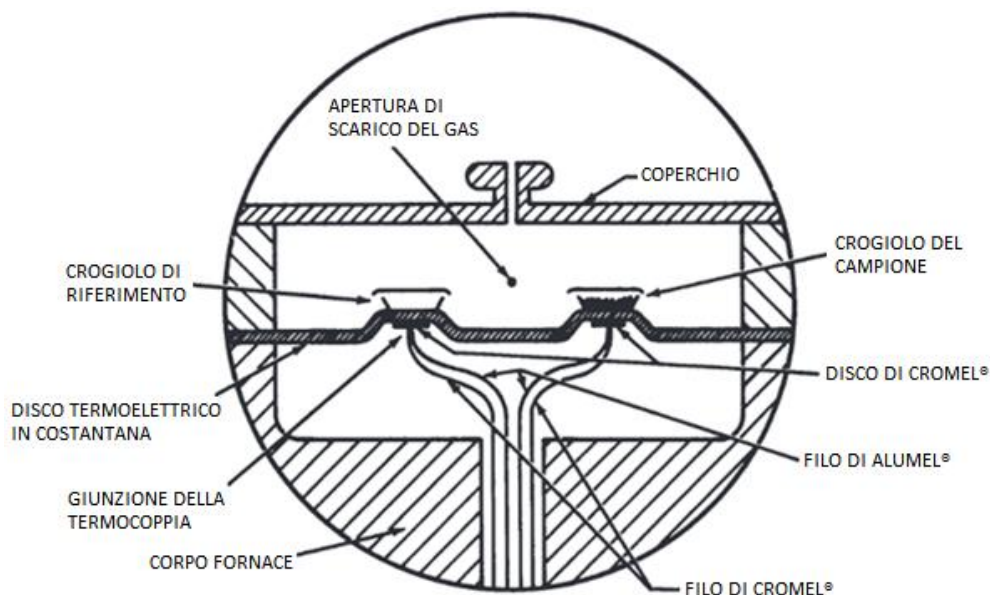


Figure 7.1: immagine tratta da [23]. Schema dello strumento di misura tipico per la DSC e la MDSC.

Vi sono due crogioli identici, uno vuoto che funge da riferimento, e uno riempito con circa 10mg di materiale, ovvero il campione di studio. Sono fatti di un materiale resistente alle temperature di prova e che non interagisce con il campione. Vi è sottostante un disco termoelettrico di costantana, mezzo principale di trasferimento di calore sia in ingresso sia in uscita dal volume dei due crogioli. Il tutto viene sigillato in un ambiente controllato, riempito di gas inerte a pressione costante, e viene riscaldato secondo un carico termico imposto. Per la DSC convenzionale è solitamente un andamento lineare tra i 100 °C/minuto e la condizione isoterma di 0 °C/minuto. Sotto il disco di costantana, in corrispondenza dei crogioli, sono posizionate le giunzioni di due termocoppie che monitorano la temperatura. In prima approssimazione il flusso termico differenziale, ovvero la differenza di calore tra quello scambiato tra macchina e riferimento e quello scambiato tra macchina e campione per mantenere campione e riferimento in equilibrio termodinamico, è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura tra campione e riferimento, secondo la legge di Ohm.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D} \quad (7.1)$$

$\frac{dQ}{dt}$ : flusso termico differenziale;

$\Delta T$ : differenza, a un dato istante temporale, tra le temperature dei due crogioli;

$R_D$ : resistenza termica del disco di costantana, principale mezzo di trasmissione di calore.

Nella MDSC viene imposto un carico termico sinusoidale sovrapposto a una rampa di temperatura a velocità costante (linea tratteggiata nell'esempio di figura 7.2), in modo che la temperatura del campione vari continuamente nel tempo, ma non linearmente (linea continua nell'esempio di figura 7.2). Questo permette di ridurre i tempi di prova perché l'effetto di tale carico termico risulta equivalente a due prove separate nella DSC classica a due velocità di variazione di temperatura diverse. Si scelgono quindi i valori di rampa (velocità media di temperatura tra 0 e 100 °C/minuto), periodo della modulazione (tra 10 e 100 secondi), e ampiezza della modulazione (tra ±0.01 e ±10°C), secondo un set di prova adeguato. I valori analizzati sono solitamente diagrammati in funzione della temperatura media misurata dalla termocoppia del campione.

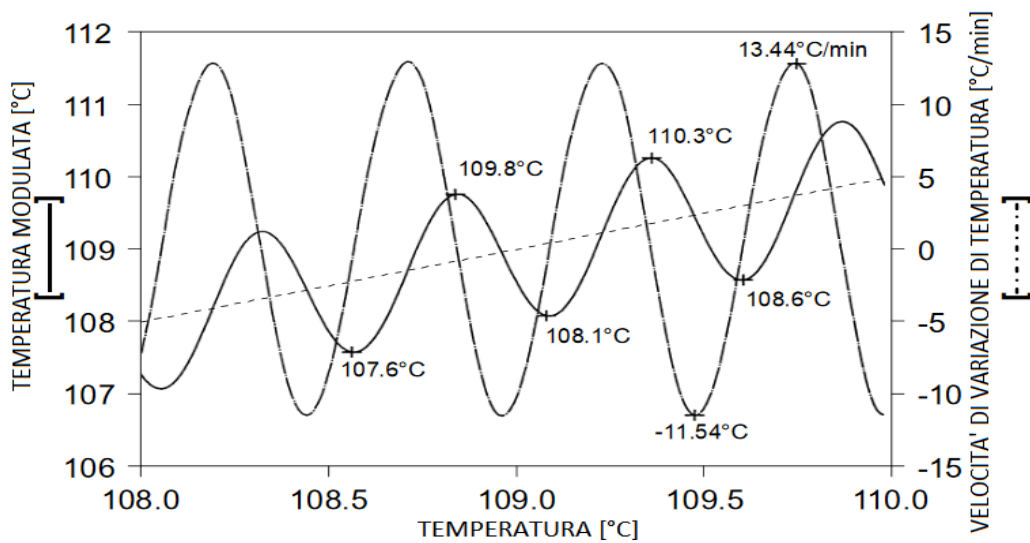


Figure 7.2: immagine tratta da [23]. Esempio di carico termico, in funzione della temperatura media del campione, per una prova MDSC: la linea continua è il carico termico modulato, la linea tratteggiata è il carico termico medio, la linea a tratto punto è la velocità di carico termico.

L'equazione del primo principio riferita al volume di controllo del crogiolo contenente il campione, ovvero quella che descrive sia la DSC sia nella MDSC in ogni istante temporale, è

$$\frac{dQ}{dt} = c_p \beta + f(T, t) \quad (7.2)$$

$\frac{dQ}{dt}$ : flusso termico differenziale;

$c_p$ : calore specifico a pressione costante;

$\beta$ : velocità di carico termico, ovvero la derivata temporale della temperatura;

$f(T, t)$ : flusso termico dato dai processi cinetici.

Il primo termine al secondo membro è legato alle modalità di prova e al calore specifico, e viene indicato come componente di capacità termica o flusso termico reversibile.

Il secondo termine al secondo membro è legato alla temperatura assoluta e al tempo, e viene indicato come componente cinetico o flusso termico non reversibile.

La MDSC permette, tramite l'utilizzo di un flusso termico modulato, di essere equivalente a una misura fatta alla velocità di variazione di temperatura media, che mi dà informazioni sul flusso totale al primo membro dell'equazione 7.2 , e a una misura fatta a velocità di variazione di temperatura sinusoidale, che mi dà informazioni sul componente di capacità termica, sul termine che risponde cioè alla velocità di variazione di temperatura. Per misurare il  $c_p$  ci si concentra su tale effetto.

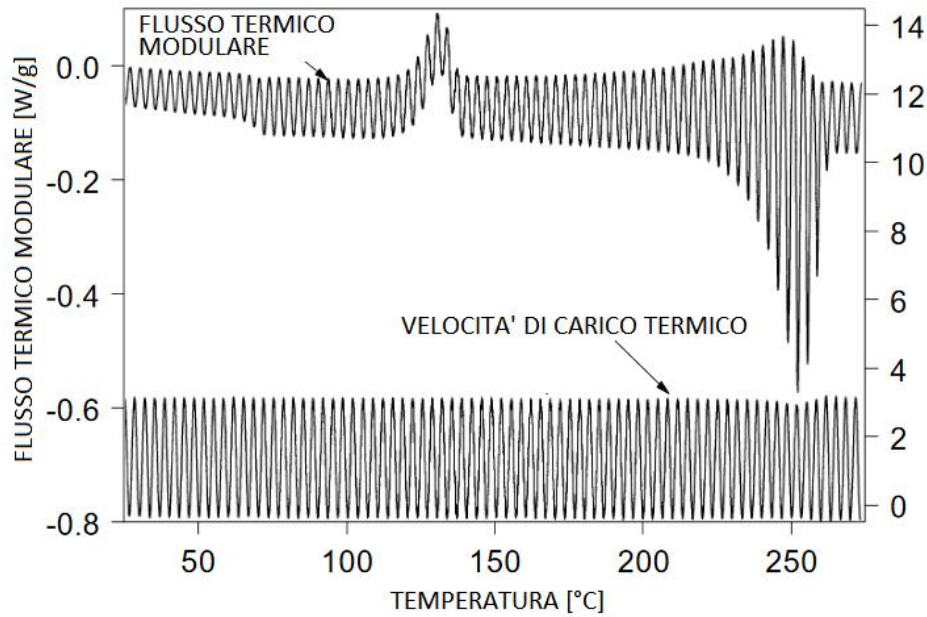


Figure 7.3: immagine tratta da [23]. Esempio di flusso termico modulato, ovvero effetto di un carico termico con velocità sinusoidale

Nella DSC classica si misura il flusso termico differenziale secondo la 7.1 con il crogiolo del campione pieno e successivamente con il crogiolo vuoto, alla medesima fissata velocità di carico termico. Le due misure vengono sottratte per eliminare il termine cinetico, divise per la velocità imposta, e moltiplicate per una costante di calibrazione  $K_{c_p}$

$$c_p = K_{c_p} \frac{\frac{dQ}{dt}_{con\ campione} - \frac{dQ}{dt}_{senza\ campione}}{\frac{dT}{dt}} \quad (7.3)$$

Analogamente è possibile operare con due misure fatte a crogiolo pieno, ma a due diverse velocità di variazione di temperatura, ovvero

$$c_p = K_{c_p} \frac{\frac{dQ}{dt} \text{ con campione a } dT/dt_1 - \frac{dQ}{dt} \text{ con campione a } dT/dt_2}{\frac{dT}{dt}_1 - \frac{dT}{dt}_2} \quad (7.4)$$

Il vantaggio della MDSC risiede appunto nell'essere equivalente a due prove DSC a velocità diverse, secondo il seguente grafico di esempio

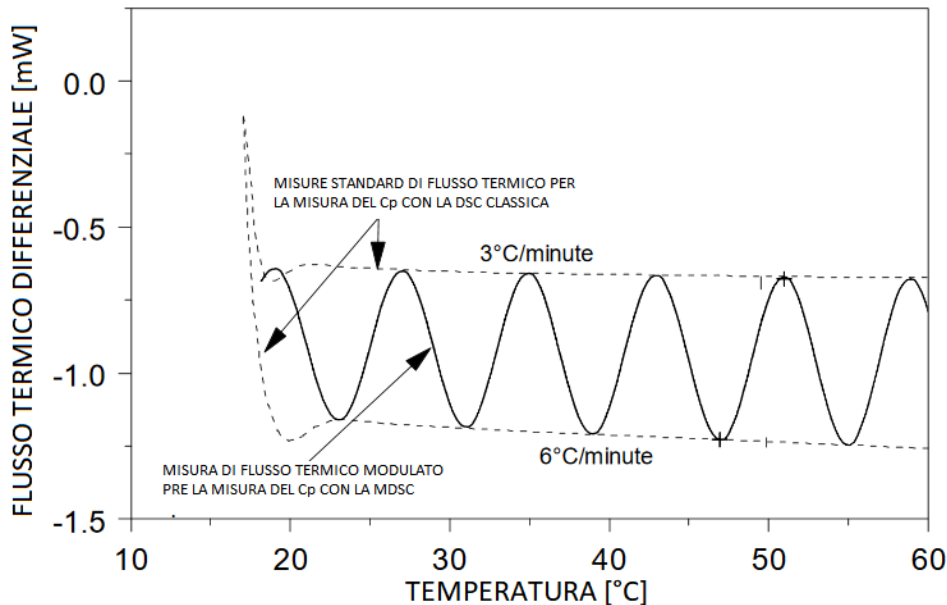


Figure 7.4: immagine tratta da [23] confronto tra il flusso termico differenziale della DSC e della MDSC.

Attualmente il segnale di capacità termica viene calcolato nella MDSC con una trasformata discreta di Fourier in cui l'ampiezza della temperatura oscillante del campione e il flusso termico modulato sono comparati con un seno di ugual frequenza preso a riferimento. L'equazione usata risulta

$$c_p = K_{c_p} \left( \frac{Q_{amp}}{T_{amp}} \right) \left( \frac{\tau}{2\pi} \right) \quad (7.5)$$

$Q_{amp}$ : ampiezza del flusso termico differenziale

$T_{amp}$ : ampiezza del carico termico

$\tau$ : periodo di modulazione.

## 7.2 Le misure di $c_p$

Per la misura del calore specifico a pressione costante,  $c_p$ , è stata usata la MDSC per ragioni legate al tempo di prova. I campioni analizzati sono stati presi sezionando provini stampati per *injection molding* con punto di iniezione a ventaglio, e ripetendo su due provini diversi la misura per il

materiale R2100, mediando poi le misure di  $c_p$ , per tener conto della maggior disomogeneità che caratterizza il materiale costituito dal 100% di riciclato. Le temperature a cui sono stati misurati i  $c_p$  sono 25°C, 27.5°C e 30°C, limite di temperatura scelto per le prove a fatica. Per i valori numerici delle misure si rimanda all'appendice B, mentre di seguito si diagramma l'andamento del modello lineare considerato nelle misure. Vi è un avariaggio considerevole tra i materiali, in particolare tra l'EA209 e i materiali contenenti percentuali di riciclato. La variazione in termini di temperatura non è rilevante. Si sono comunque considerati tali andamenti ai fini di Q vista l'azione positiva sulla dispersione statistica della curva ricercata per la sintesi del comportamento a fatica.

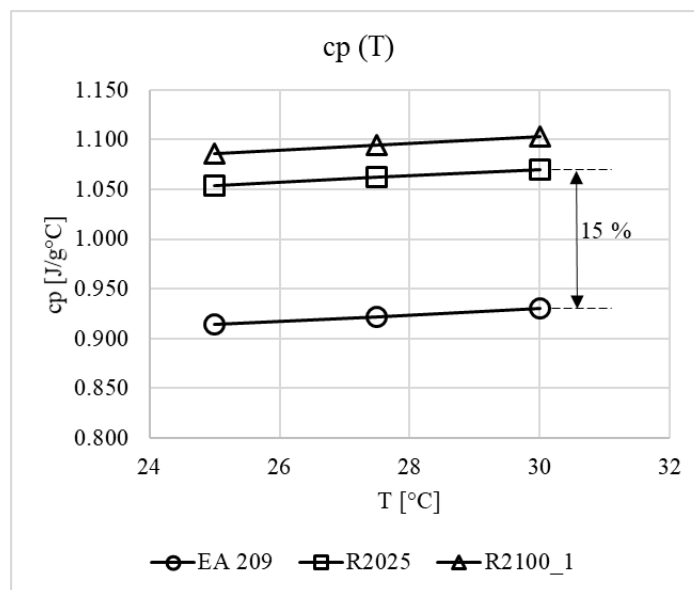


Figura7.5: modello usato per il valore del calore specifico a pressione costante.

## 8 Analisi dati

In questo capitolo si esporranno i risultati ottenuti dalle prove sperimentali su provini lisci. Le prove sono state eseguite in controllo di forza a rapporti di ciclo pari a -1. Per la scelta dei carichi si sono usate le curve ricavate nei lavori precedenti [19], ma a causa dell'elevata dispersione in vita (curve basate sull'approccio in tensione) è risultato difficoltoso analizzare la porzione ad alto numero di cicli senza incorrere frequentemente in provini run out. Questo, assieme alle problematiche di fattibilità del metodo in Q (qui per la prima volta applicato a un materiale polimerico), ha allungato ulteriormente i tempi sperimentali, già di per sé elevati nello studio della fatica.

Per la sintesi del comportamento a fatica si sono confrontate le curve di tre approcci, a parità di punti sperimentali (ovvero con i soli dati dei provini lisci testati in questo studio):

- l'approccio classico, basato sull'ampiezza di tensione ( $\sigma_n$ );
- l'approccio energetico basato sulla densità di energia dissipata ad ogni ciclo (Q);
- l'approccio energetico basato sulla densità di energia meccanica isteretica fornita ad ogni ciclo (W).

Tutte le curve sono state ottenute con un modello statistico basato sulla normativa *STAIRCASE UNI 3964*, con analogo andamento lineare della correlazione ricercata tra il logaritmo dei cicli di vita a rottura e il logaritmo del parametro di danneggiamento considerato.

Per ogni approccio sono state costruite quattro curve:

curva dei provini lisci del materiale EA209 (PP + 42wt%CaCO<sub>3</sub>);

curva dei provini lisci del materiale R2025 (PP + 42wt%CaCO<sub>3</sub> ; 25% PP riciclato);

curva dei provini lisci del materiale R2100 (PP + 42wt%CaCO<sub>3</sub> ; 100% PP riciclato);

curva dei provini lisci di tutti i materiali insieme (EA209, R2025 e R2100).

Tre provini sono stati sollecitati fino a un visibile sbiancamento e a una risposta meccanica caratterizzata da un flesso nell'andamento della forza misurata. Le prove sono state interrotte per procedere con l'analisi diffrattometrica, argomento che verrà trattato nel capitolo relativo al danneggiamento. Non è stato possibile portare a termine le prove successivamente per mancanza di tempo e, poiché il comportamento osservato non garantisce di essere arrivati almeno al 90% della vita effettiva, si è preferito non comprenderli nell'analisi statistica per la costruzione delle curve (comportamenti analoghi di altri provini sono stati seguiti a volte dal 10% ed altre da circa il 20% di vita, a parità di carico). I provini ancora in vita sono:

EA209\_2\_13MPa\_R=-1\_Neseguiti = 334693 cicli;

R2025\_10\_14MPa\_R=-1\_Neseguiti = 104005 cicli;

R2100\_7\_13MPa\_R=-1\_Neseguiti = 19690 cicli.

Nel paragrafo finale si confronteranno le curve ottenute con i valori dei parametri di danneggiamento di questi provini. Si è preferito procedere in questo modo per onestà intellettuale, nonostante il loro conteggio come provini rotti abbasserebbe del 15% TQ contro un abbassamento di  $T\sigma$  del 12%.

## 8.1 Approccio basato sull'ampiezza di tensione imposta

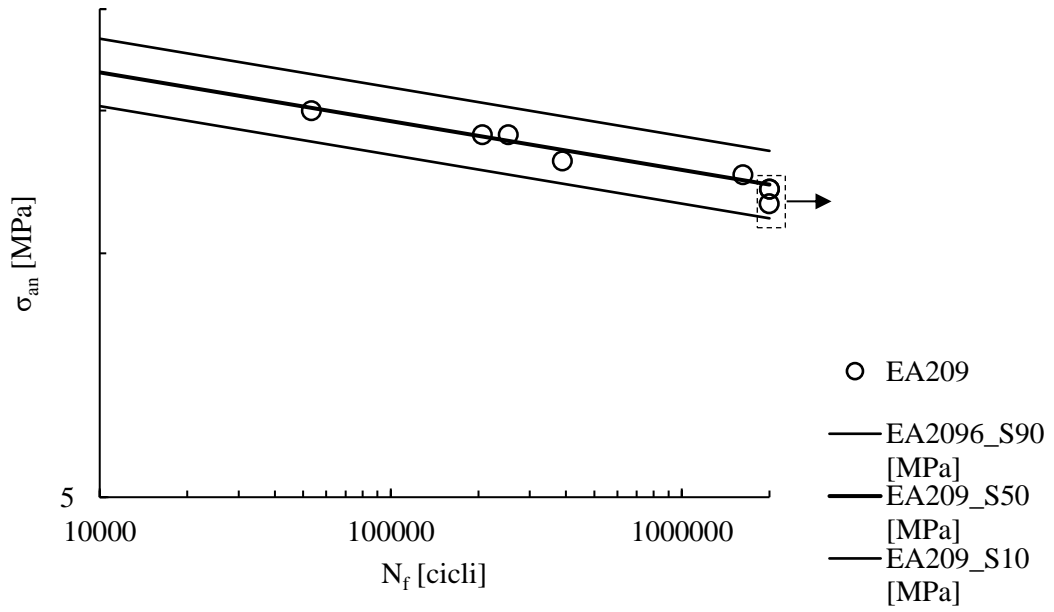
I dati grezzi dei provini sono riassunti nella tabella 8.1, seguita dalle curve dei tre materiali e dalla curva comprendente tutti e tre i materiali insieme. Ogni grafico presenta al di sotto una tabellina riassuntiva dei valori caratteristici della curva. La numerazione dei provini non è sempre continua perché vi sono state delle prove in cui, per problemi relativi alla macchina di trazione, la rottura è avvenuta in circostanze sospette o è stato misurato un aumento improvviso di cedevolezza (frutto di forze impulsive che hanno snervato il materiale in modo diffuso) che ha portato ad interrompere e invalidare la prova stessa.

Tabella 8.8: riassunto dati dei provini rotti per la sintesi basata sull'ampiezza di tensione.

<b>Sigla provino</b>	<b>N<sub>f</sub> [cicli]</b>	<b><math>\sigma_{an}</math> [Mpa]</b>
EA209_1	388558	13
EA209_3	RUN OUT	12
EA209_4	RUN OUT	12
EA209_5	RUN OUT	11.5
EA209_6	253015	14
EA209_7	206337	14
EA209_8	53338	15
EA209_9	1622343	12.5
R2025_1	RUN OUT	8
R2025_3	335130	13
R2025_5	510315	13
R2025_6	RUN OUT	11
R2025_9	1566779	12
R2025_11	176023	13.5
R2025_12	970046	12.5
R2025_13	24523	15
R2100_1	RUN OUT	9
R2100_4	57293	12
R2100_6	RUN OUT	10.5
R2100_7	19690	13
R2100_8	180523	12
R2100_9	990771	11
R2100_10	51816	12

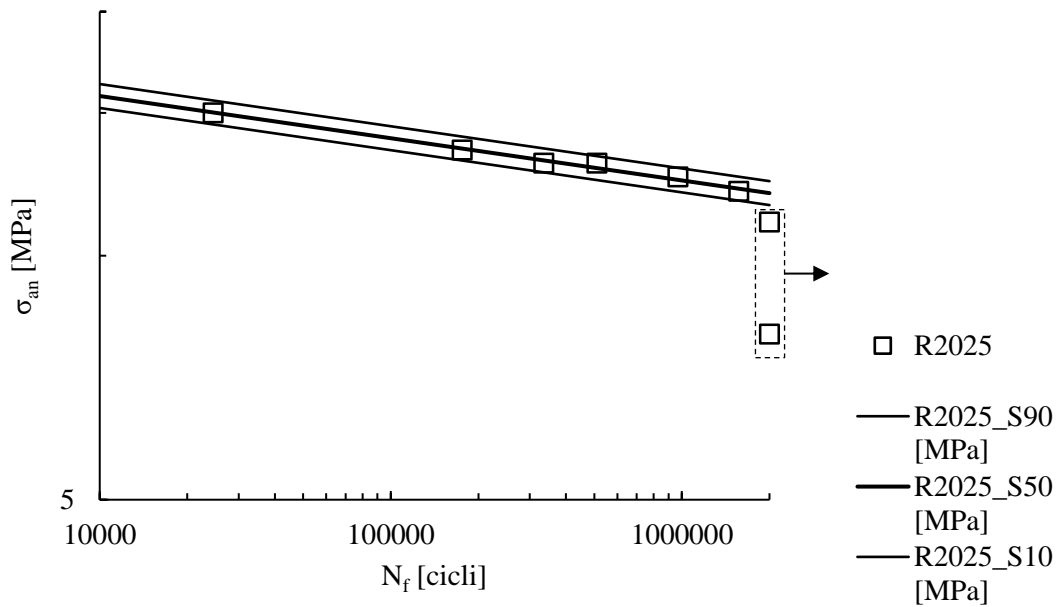


EA209\_curva in  $\sigma_{an}$



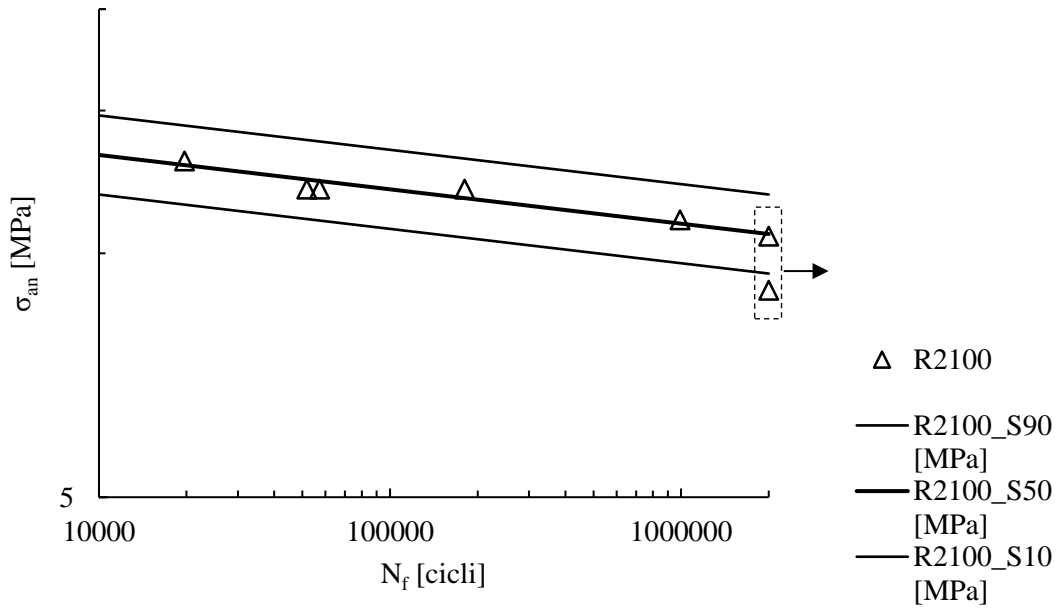
EA209	
$T_{\sigma=}$	1.21
$k =$	16.62
$T_{N=}$	24.15

R2025\_curva in  $\sigma_{an}$



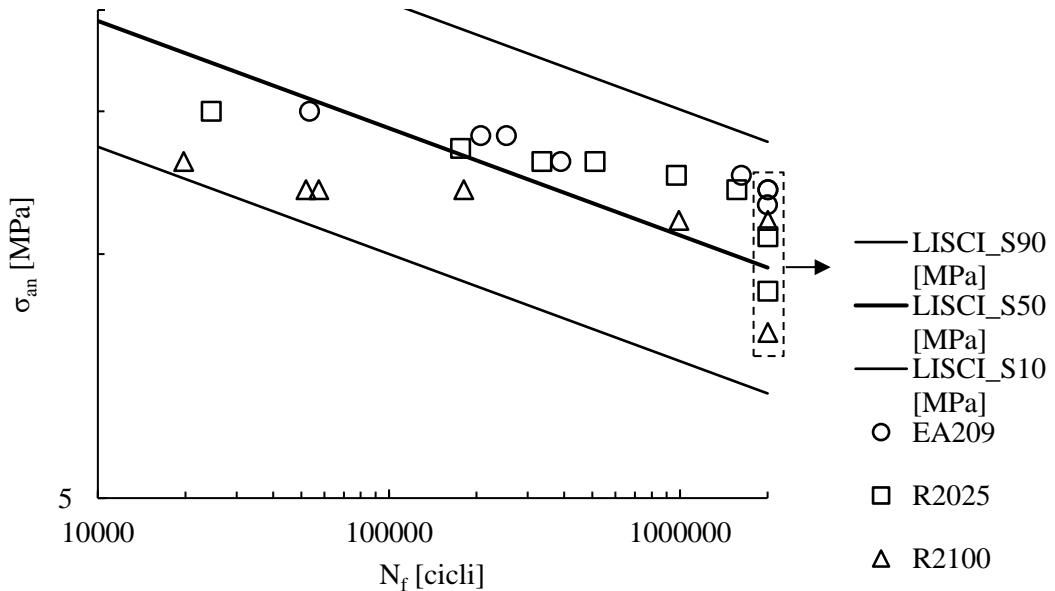
R2025	
$T_{\sigma=}$	1.07
$k =$	19.21
$T_{N=}$	3.69

R2100\_curva in  $\sigma_{an}$



R2100	
$T_{\sigma=}$	1.25
$k =$	23.59
$T_{N=}$	200.38

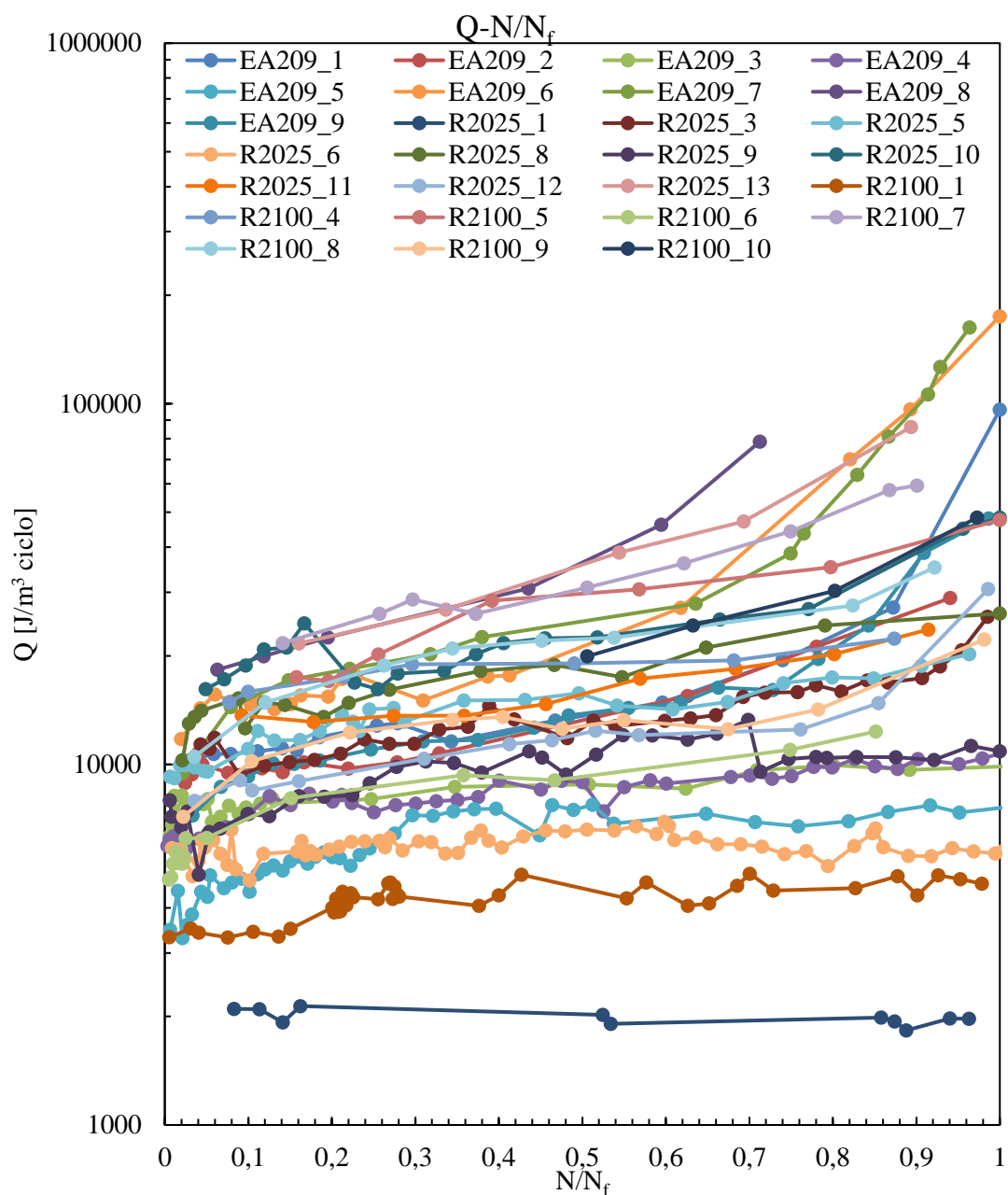
TOTALE LISCI\_curva in  $\sigma_{an}$



TOTALE LISCI	
$T_{\sigma=}$	2.04
$k =$	7.56
$T_{N=}$	222.61

## 8.2 Approccio basato sulla densità di energia dissipata per ogni ciclo

L'approccio di seguito esposto si rifà alla trattazione teorica affrontata nel capitolo 3. Il parametro  $Q$  è stato monitorato in modo fitto durante le prove, per descriverne al meglio l'andamento, visto la novità dell'approccio di tale metodo a un materiale plastico. L'andamento del parametro di danneggiamento nelle varie prove (compresi i tre provini non considerati nell'analisi per i motivi esposti sopra) viene di seguito graficato normalizzando i cicli sulla vita (2000000 di cicli per i provini *run out*).



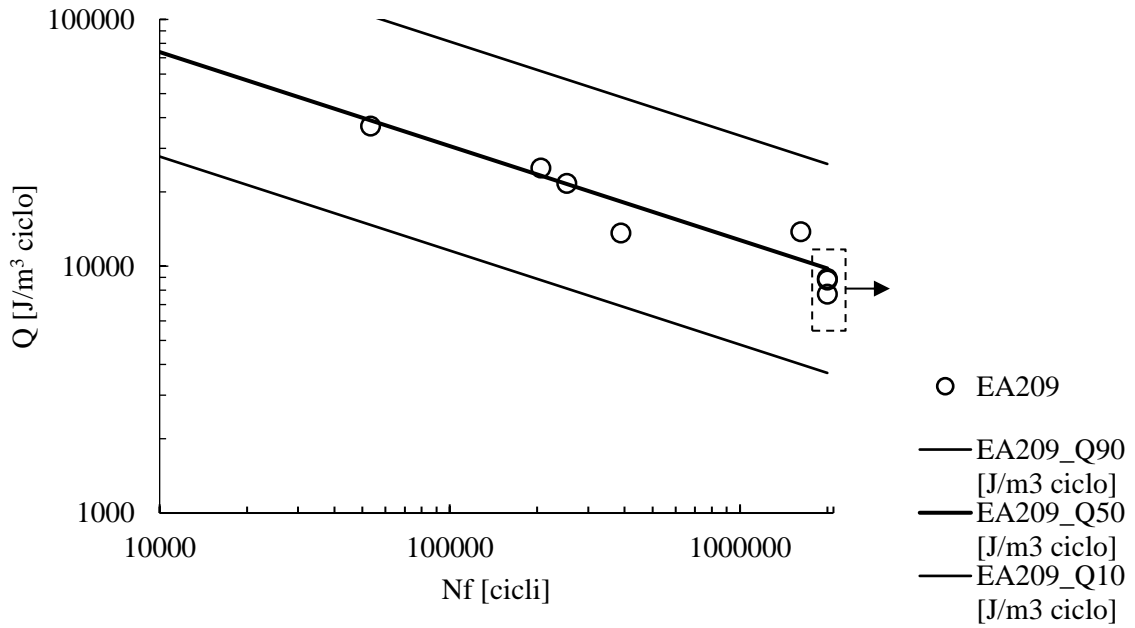
Gli andamenti del parametro Q dimostrano la stessa tendenza di molti altri parametri di danneggiamento osservati in letteratura: vi è un primo andamento a crescita elevata, poi una diminuzione di crescita fino a basse velocità costanti o velocità nulla. Questo andamento caratterizza la maggior parte della vita e comprende un intorno più o meno ampio di metà vita. Infine vi è una crescita esponenziale fino a rottura. Con l'aumentare della vita questi andamenti vengono stirati fino ad avere andamenti solo a Q costante per provini run out. La scelta del parametro Q preso al 50% della vita è dovuto sia allo stato dell'arte del metodo sia all'osservazione di questi andamenti caratteristici che permettono di affermare che il parametro riassuntivo di una prova è proprio quello preso a metà vita.

Di seguito si espongono in una tabella i parametri relativi alle singole prove e le curve realizzate con il metodo STAIRCASE UNI 3964 per i tre materiali e per tutti i provini insieme.

Tabella 8.9: riassunto dati dei provini rotti per la sintesi basata sulla densità di energia dissipata per ciclo.

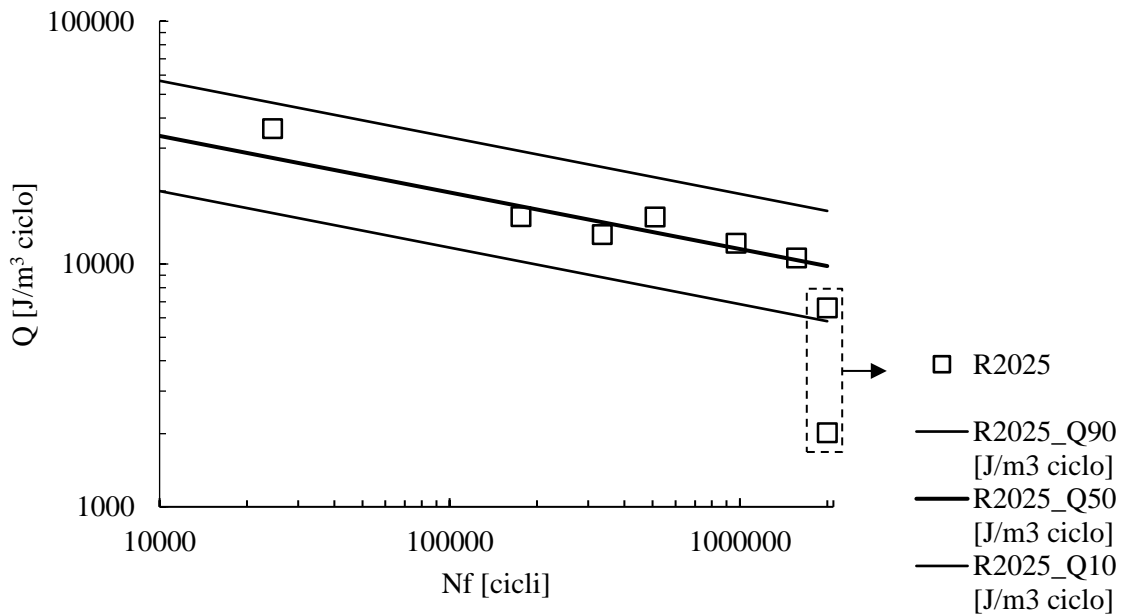
<b>Sigla provino</b>	<b><math> Q _{50\%N_f}</math> [J/m<sup>3</sup> ciclo]</b>	<b>N<sub>f</sub> [cicli]</b>
EA209_1	13636	388558
EA209_3	8787	RUN OUT
EA209_4	8923	RUN OUT
EA209_5	7720	RUN OUT
EA209_6	21701	253015
EA209_7	25048	206337
EA209_8	37018	53338
EA209_9	13829	1622343
R2025_1	2020	RUN OUT
R2025_3	13231	335130
R2025_5	15633	510315
R2025_6	6592	RUN OUT
R2025_9	10586	1566779
R2025_11	15703	176023
R2025_12	12176	970046
R2025_13	36173	24523
R2100_1	4545	RUN OUT
R2100_4	19046	57293
R2100_6	9253	RUN OUT
R2100_7	30733	19690
R2100_8	22433	180523
R2100_9	13357	990771
R2100_10	19733	51816

EA209\_curva in Q



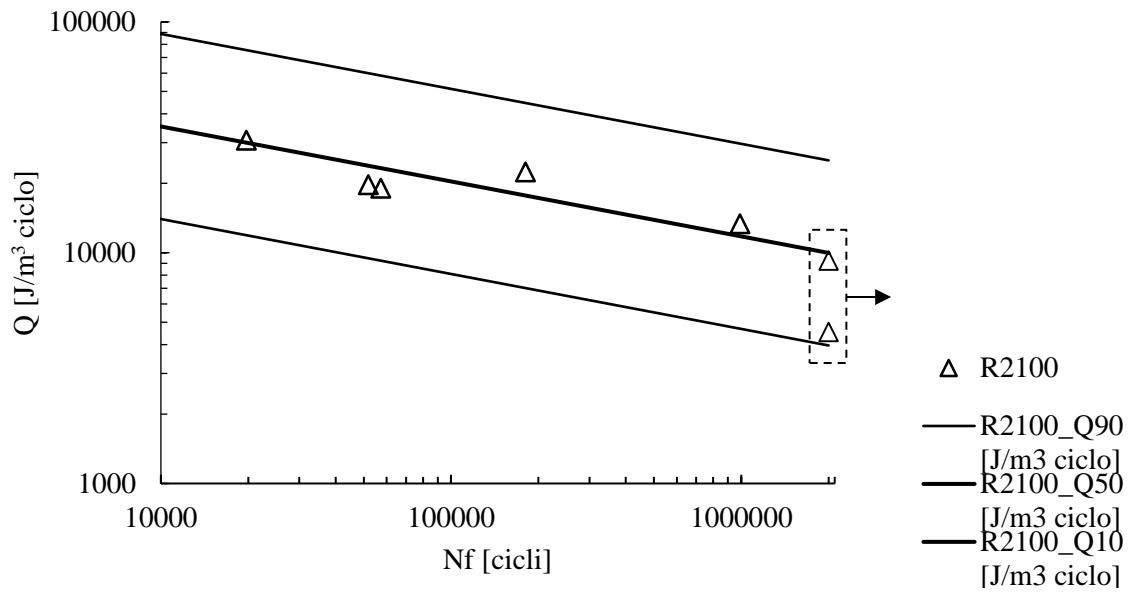
EA209	
$T_Q =$	7.03
$k =$	2.62
$T_N =$	166.90

R2025\_curva in Q



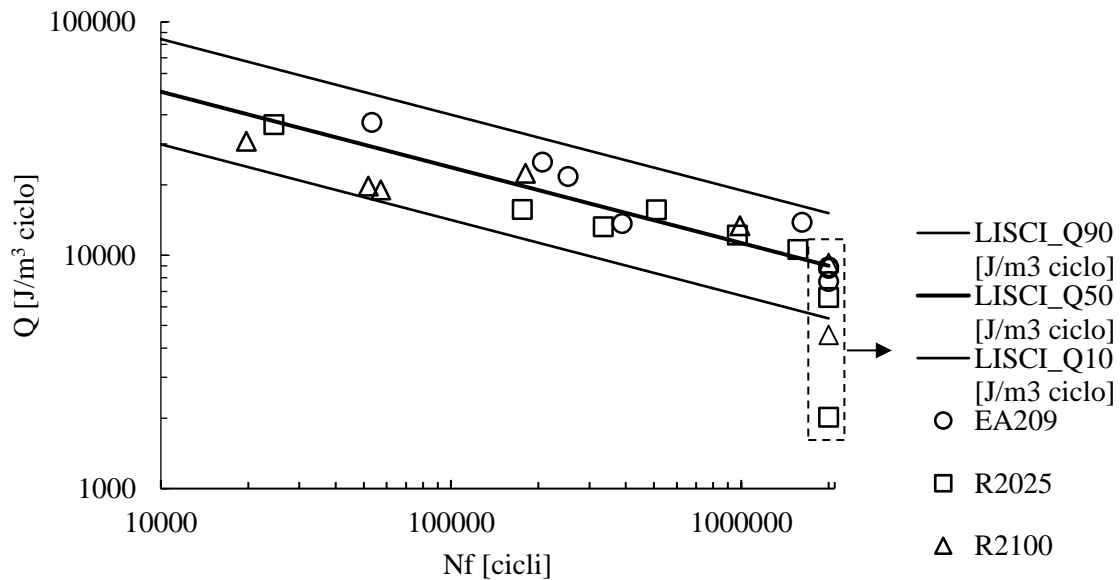
R2025	
$T_Q =$	2.89
$k =$	3.24
$T_N =$	31.00

R2100\_curva in Q



R2100	
$T_Q=$	6.34
$k =$	4.20
$T_N=$	2335.92

TOTALE LISCI\_curva in Q

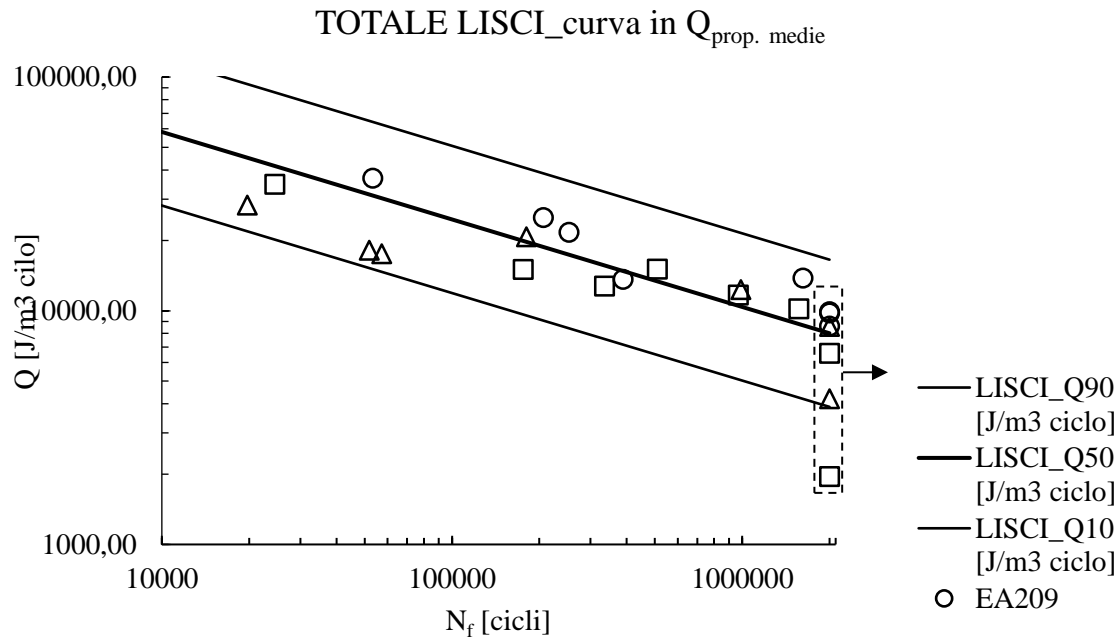


TOTALE LISCI	
$T_Q=$	2.83
$k =$	3.09
$T_N=$	24.65

Ci si è posti il problema di capire se non fosse più utile ai fini della sintesi utilizzare delle proprietà medie del materiale, sia per il calore specifico sia per la densità. Di seguito si espone il confronto tra le due scelte di Q e la curva di sintesi per la nuova scelta, valutata più svantaggiosa a causa della maggior dispersione statistica.

Tabella 8.10: riassunto dati di confronto tra la sintesi in Q a proprietà variabili e a proprietà costanti e mediate.

NOME	N <sub>f</sub> [cicli]	Q  <sub>50%N<sub>f</sub></sub> [J/m <sup>3</sup> ciclo]	Q  <sub>50%N<sub>f</sub>,prop.medie</sub> [J/m <sup>3</sup> ciclo]
EA209_1	388558	13636	15256
EA209_3	RUN OUT	8787	9804
EA209_4	RUN OUT	8923	9934
EA209_5	RUN OUT	7720	8598
EA209_6	253015	21701	24163
EA209_7	206337	25048	27917
EA209_8	53338	37018	41380
EA209_9	1622343	13829	15391
R2025_1	RUN OUT	2020	1954
R2025_3	335130	13231	12784
R2025_5	510315	15633	15078
R2025_6	RUN OUT	6592	6575
R2025_9	1566779	10586	10193
R2025_11	176023	15703	15062
R2025_12	970046	12176	11699
R2025_13	24523	36173	34806
R2100_1	RUN OUT	4545	4212
R2100_4	57293	19046	17571
R2100_6	RUN OUT	9253	8580
R2100_7	19690	30733	28393
R2100_8	180523	22433	20731
R2100_9	990771	13357	12346
R2100_10	51816	19733	18202



TOTALE LISCI con prop. medie	
$T_Q =$	4.26
$k =$	2.67
$T_N =$	48.13

### 8.3 Approccio basato sulla densità di energia meccanica isteretica fornita ad ogni ciclo

Si riporta un ultimo approccio, sempre basato sull'energia, ma che considera la densità di energia meccanica misurata con l'area del ciclo di isteresi ad ogni ciclo. Analogamente al paragrafo precedente si espongono gli andamenti del parametro durante la vita dei provini e le curve di sintesi ottenute. Per i provini R2025\_5 e R2025\_6 non si è avuto a disposizione l'estensometro e quindi non si è calcolato  $W$ . Questo sarà da tener conto nel confronto finale tra gli approcci, perché le curve in  $W$  hanno meno punti sperimentali a disposizione.



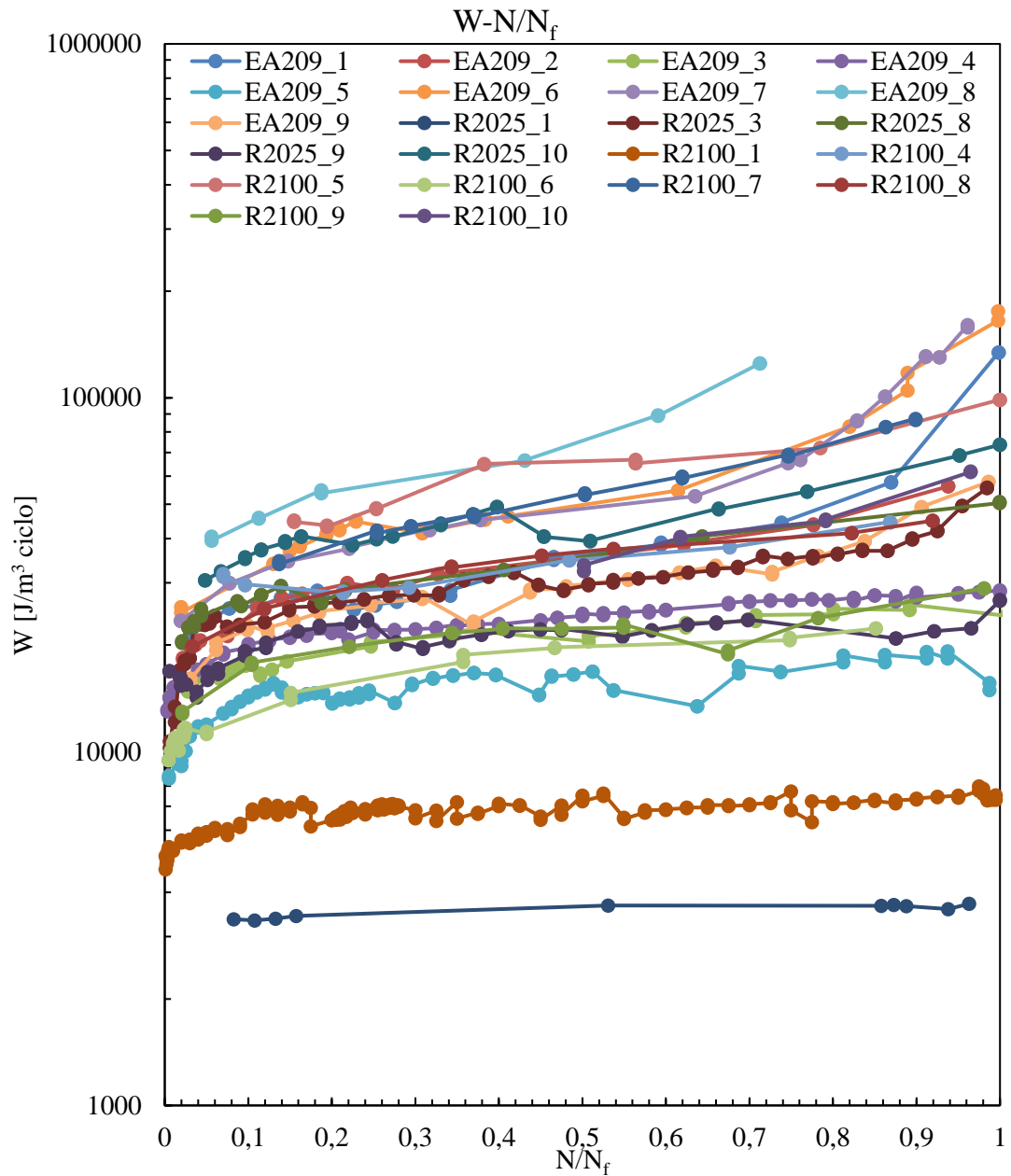
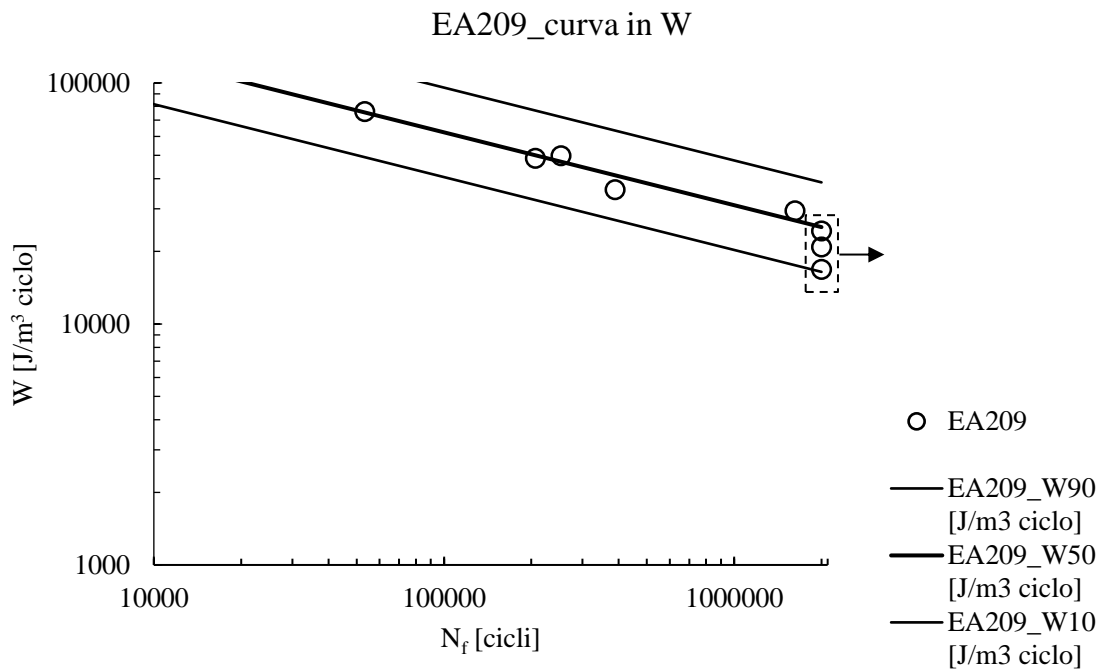


Tabella 8.11: riassunto dati dei provini rotti per la sintesi basata sulla densità di energia meccanica isteretica per ciclo.

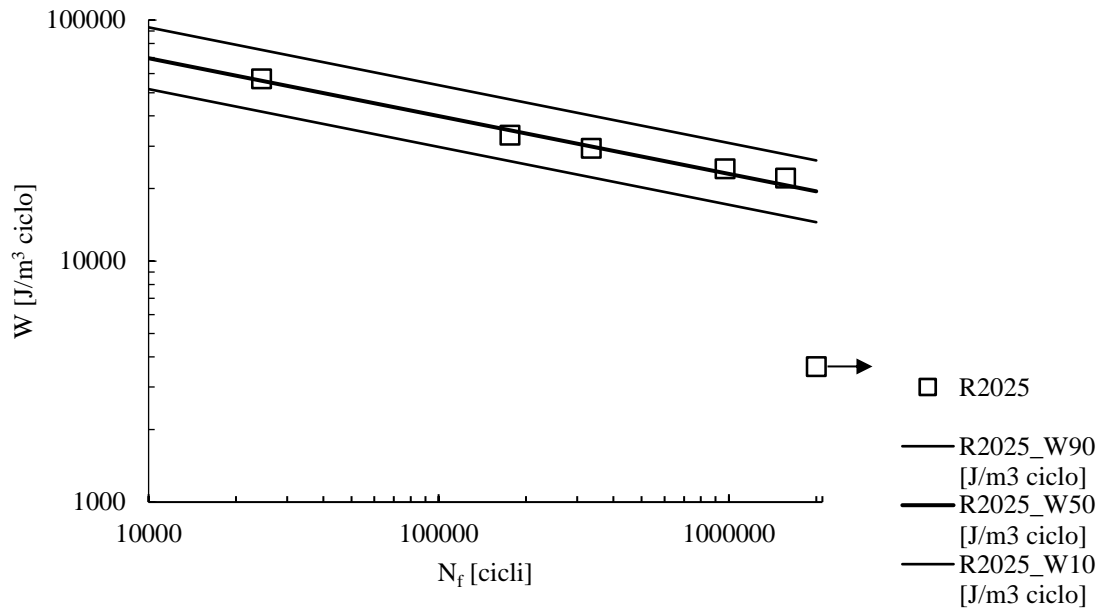
NOME	Nf [cicli]	W [J/m <sup>3</sup> ciclo]
EA209_1	388558	36111
EA209_3	RUN OUT	20868
EA209_4	RUN OUT	24357
EA209_5	RUN OUT	16842
EA209_6	253015	49941
EA209_7	206337	48763
EA209_8	53338	76245
EA209_9	1622343	29508
R2025_1	RUN OUT	3653
R2025_3	335130	29404

R2025_9	1566779	22117
R2025_11	176023	33326
R2025_12	970046	24159
R2025_13	24523	57189
R2100_1	RUN OUT	6708
R2100_4	57293	34735
R2100_6	RUN OUT	19797
R2100_7	19690	53261
R2100_8	180523	36694
R2100_9	990771	21898.03
R2100_10	51816	32889



EA209	
$T_w =$	2.35
$k =$	3.31
$T_N =$	16.91

R2025\_curva in W



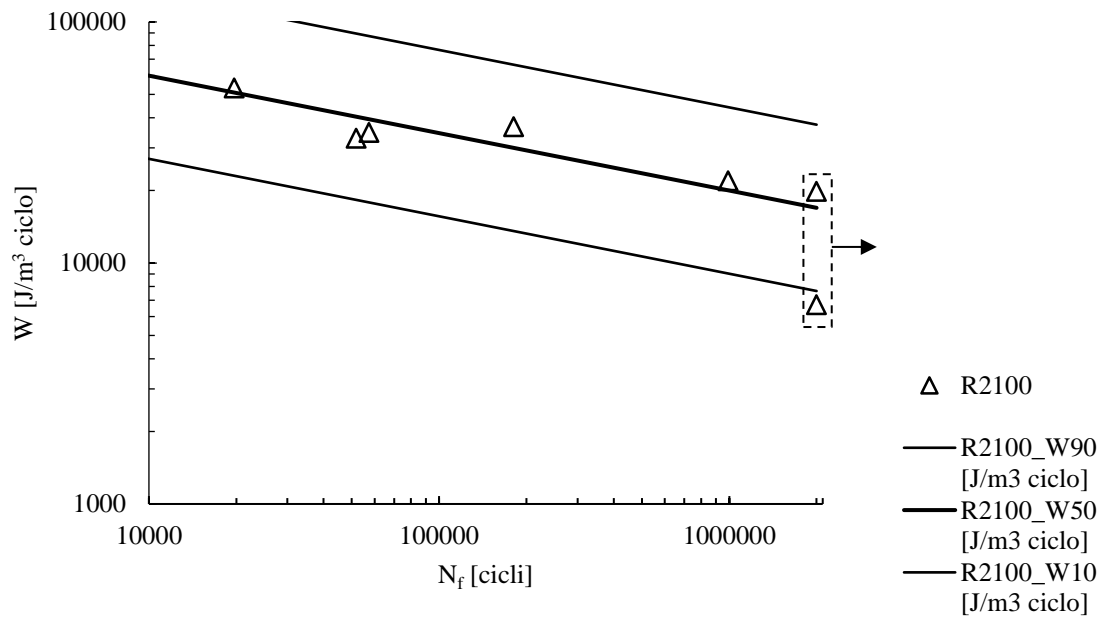
R2025

$T_w = 1.80$

$k = 4.17$

$T_N = 11.69$

R2100\_curva in W

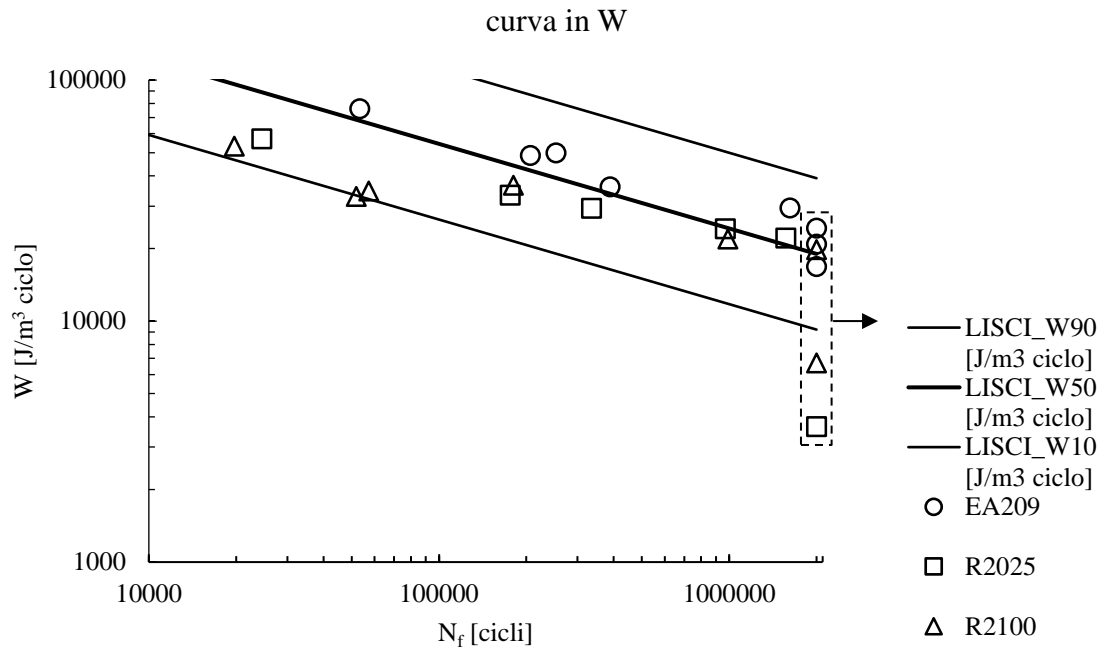


R2100

$T_w = 4.90$

$k = 4.20$

$T_N = 787.31$



TOTALE LISCI	
$T_w =$	4.25
$k =$	2.85
$T_N =$	61.62

## 8.4 Confronto tra gli approcci

I tre approcci esposti nei paragrafi precedenti fanno capo a una metodologia normata (*STAIRCASE UNI 3964*). Le bande di dispersione laterali sono relative al 10% e al 90% di probabilità di sopravvivenza, con un grado di confidenza del 95%. Per il confronto tra le curve si usano i parametri relativi alle differenze tra i punti presi al 10% e al 90% di probabilità di sopravvivenza. Si ha tipicamente un parametro relativo alla grandezza di danneggiamenti e un parametro relativo alla dispersione in termini di vita. Si confrontano di seguito tali parametri calcolati per le curve dei tre materiali separati e per l'analisi complessiva.

Tabella 8.12: tabella riassuntiva di confronto dei parametri di dispersione statistica dei tre approcci.

EA209			R2025			R2100			TOTALE LISCI		
$T_\sigma$	$T_Q$	$T_w$	$T_\sigma$	$T_Q$	$T_w$	$T_\sigma$	$T_Q$	$T_w$	$T_\sigma$	$T_Q$	$T_w$
1.21	7.03	2.35	1.07	2.89	1.8	1.25	6.34	4.9	2.04	2.83	4.25
k	k	k	k	k	k	k	k	k	k	k	k
16.62	2.62	3.31	19.21	3.24	4.17	23.59	4.2	4.2	7.56	3.09	2.85
$T_N$	$T_N$	$T_N$	$T_N$	$T_N$	$T_N$	$T_N$	$T_N$	$T_N$	$T_N$	$T_N$	$T_N$
24.15	166.9	16.91	3.69	31	11.69	200.38	2335.92	787.31	222.61	24.65	61.62

Dalla tabella 8.5 si evince come la scarsità di punti sperimentali porti ad avere sia in termini della dispersione del parametro di danneggiamento, sia in termini di dispersione in vita, elevati valori per il metodo Q relativo ai singoli materiali trattati separatamente. La trattazione classica in tensione risulta invece la migliore.

Se invece si considera una sintesi completa, a parità di matrice costituente il materiale, l'approccio migliore in termini di dispersione del parametro di danneggiamento rimane comunque quello classico, ma con differenze minori dagli altri. Inoltre è importante evidenziare come la dispersione in vita sia a completo vantaggio del metodo in Q, seguito dall'altro approccio energetico ed infine dal metodo classico. Con il metodo in tensione vi è una differenza di un ordine di grandezza. Ciò si riflette in una notevole incertezza di stima della vita.

Si può qui concludere che, considerando la numerosità del campione analizzato (si ricorda che in W ci sono due provini in meno nell'analisi), vi sono buone premesse per intendere l'approccio innovativo proposto quale sintesi del comportamento a fatica del materiale polimerico, con elevato vantaggio in termini di dispersione in vita.

Il metodo è volto alla verifica di pezzi prototipali o di prime serie di componenti già realizzati. Avere una stretta dispersione in vita permette di prevedere bene la vita del componente. Non ha molto senso pensare a una riprogettazione completa del componente che stravolga i parametri poi correlati a quelli di danneggiamento, visto che si considera una fase della progettazione già avanzata, figlia di aggiustamenti e dimensionamenti di massima precedenti. Se si confermerà tale dispersione del parametro Q si può ben pensare di affinare la catena di misura, di cui la dispersione è in parte conseguenza diretta. La misura della temperatura per sua natura è soggetta a molte problematiche, ancor più se si vuole valutare il suo andamento temporale.

Prima di trarre conclusioni definitive bisognerà aspettare gli sviluppi futuri di questo studio ed arricchire le curve con un maggior numero di dati sperimentali.



## 9 I PROVINI INTAGLIATI

In questo capitolo verranno esposte delle considerazioni di fattibilità sul metodo di sintesi della fatica basato sul parametro di danneggiamento  $Q$  applicato ai provini intagliati. Si propone una catena di misura analoga a quella usata per i provini lisci, ovvero basata sull'incollaggio di termocoppie. Il metodo in questo modo si fa forza anche di aspetti legati a un basso costo degli strumenti di misura aggiuntivi alla macchina di prova a fatica, rispetto all'acquisto di una termo-camera.

I provini intagliati permettono di considerare effetti di concentrazione di tensione all'apice dell'intaglio che possono inficiare la resistenza a fatica rispetto ai provini lisci, a parità di materiale e di area nominale sulla quale si calcola la tensione da imporre in prova.

Per i tre materiali è già stata verificata la completa insensibilità all'intaglio, ovvero la concentrazione di tensione (che si ricorda è basata su ipotesi elastiche lineari per il calcolo di  $K_t$ ) non incide sulla resistenza a fatica in modo considerevole e sia i provini lisci, sia i provini intagliati, possono essere racchiusi sotto un'unica classe di resistenza a fatica secondo i grafici di figura 5.7 ([20]). I provini hanno la geometria esposta nel capitolo 5. Il doppio intaglio simmetrico permette di eseguire da un lato la misura con la termocoppia mentre dall'altro l'osservazione del danneggiamento con l'ausilio del microscopio digitale, nell'ipotesi di comportamento simmetrico, discusse in questo capitolo. Si rammenta che le misure con tale strumento sono soggette ad errori di parallelismo del piano di misura, nonostante una notevole attenzione dell'operatore verso tale problematica. Non è stato possibile raffreddare il provino con la ventola perché ciò comporta un notevole sbilanciamento di temperatura ed asimmetrie tra i due intagli. Si sono quindi mantenute frequenze ridotte per contenere la temperatura sotto i  $30^{\circ}\text{C}$ . Le misure sono state eseguite in un ambiente raffreddato con l'ausilio di un condizionatore e le interruzioni sono state eseguite comandando la macchina senza entrare nell'ambiente, con l'ausilio di un mouse wireless. Si noti, dagli andamenti dei raffreddamenti in appendice, che il segnale è risultato abbastanza pulito. Questo è dovuto all'elevato gradiente termico nel materiale che, nonostante la conducibilità dello stesso sia notoriamente ridotta, aiuta la potenza termica scambiata per conduzione. Questo contributo di potenza diventa quindi rilevante rispetto alla convezione naturale e conseguentemente i rumori ambientali risultano meno influenti.

Le prove eseguite con successo su provini intagliati sono (si veda capitolo 5 per la nomenclatura):

EA209\_R2\_1\_  $\sigma_{an} = 13 \text{ MPa}$  \_Nf = 570655 cicli;

R2025\_V05\_1\_  $\sigma_{an} = 12,5 \text{ MPa}$  \_Nf = 319834 cicli;

R2100\_R10\_1\_  $\sigma_{an} = 9 \text{ MPa}$  \_RUN OUT;

R2100\_R10\_3\_  $\sigma_{an} = 10 \text{ MPa}$  \_Nf = 1501757 cicli.

## 9.1 L'incollaggio dei provini intagliati

L'operazione di incollaggio delle termocoppie è molto delicata e richiede precisione ed esperienza. In particolare per i provini intagliati è necessario minimizzare l'area di misura della termocoppia perché il volume di interesse è relativo a un intorno ristretto dell'apice d'intaglio. In tale punto vi è concentrazione di tensione (secondo le ipotesi di elasticità lineare) a causa dell'addensamento delle isostatiche imposto dalla geometria al contorno. Questo contrasta con la fattibilità della misura, che vuole essere eseguita tramite termocoppie per abbattere i costi della strumentazione. Una ridotta superficie di misura equivale a una ridotta superficie di contatto, ovvero ridotta adesione e distacco della termocoppia con il ciclaggio. In aggiunta si tenga presente che all'intaglio vi è un elevato gradiente di deformazione assiale (in particolare tra la faccia superiore e quella inferiore dello stesso) che porterebbe, con superfici estese, ad elevate tensioni di distacco. Una copertura di silicone permette, come sui provini lisci, di tenere in sede di misura la termocoppia nonostante un possibile distacco. In base a quanto detto si è cercato di incollare giunzione piccole e si è abbondato, se necessario, con la copertura di silicone.

La deformazione del provino può portare altre complicazioni, perché i cavi delle termocoppie, se fissati con del nastro al provino stesso, possono venir "tirati" in maniera differente, portando allo scollamento del cavo con la resina. Questo avviene anche in assenza di nastro se il silicone ricopre in modo eccessivo i cavi e il provino. Per mantenere il cavo in sede è possibile operare un avvolgimento delle estremità dei cavi a spire molto fitte, mantenendo però la guaina il più possibile fino a fine cavo, per evitare che il circuito di misura si chiuda in modo accidentale durante la prova (con il contatto dei due cavi prima della giunzione in resina). Tranciando la parte in eccesso e ricoprendo le piccole spire dei due cavi con la resina, è possibile, all'indurimento, vincolare maggiormente gli stessi per effetto di interferenza che li tiene in loco a meno della rottura completa della resina. Di seguito vengono proposte alcune varianti della disposizione dei cavi e del loro incollaggio relative alla geometria più critica, ovvero l'intaglio severo V05.

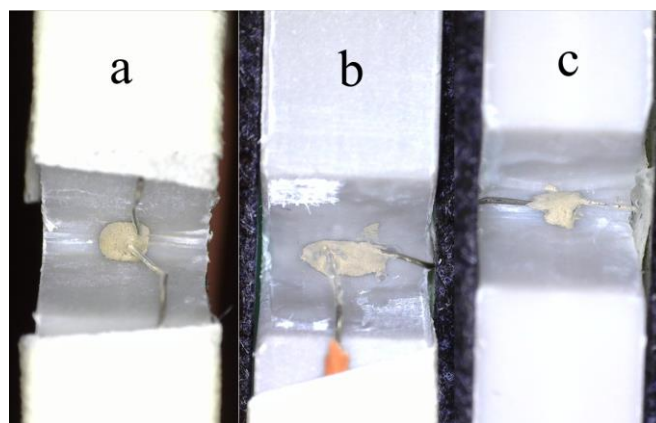


Figura 9.26: soluzioni tecnologiche per la disposizione dei cavi della termocoppia nell'incollaggio sul fondo di intagli V05.



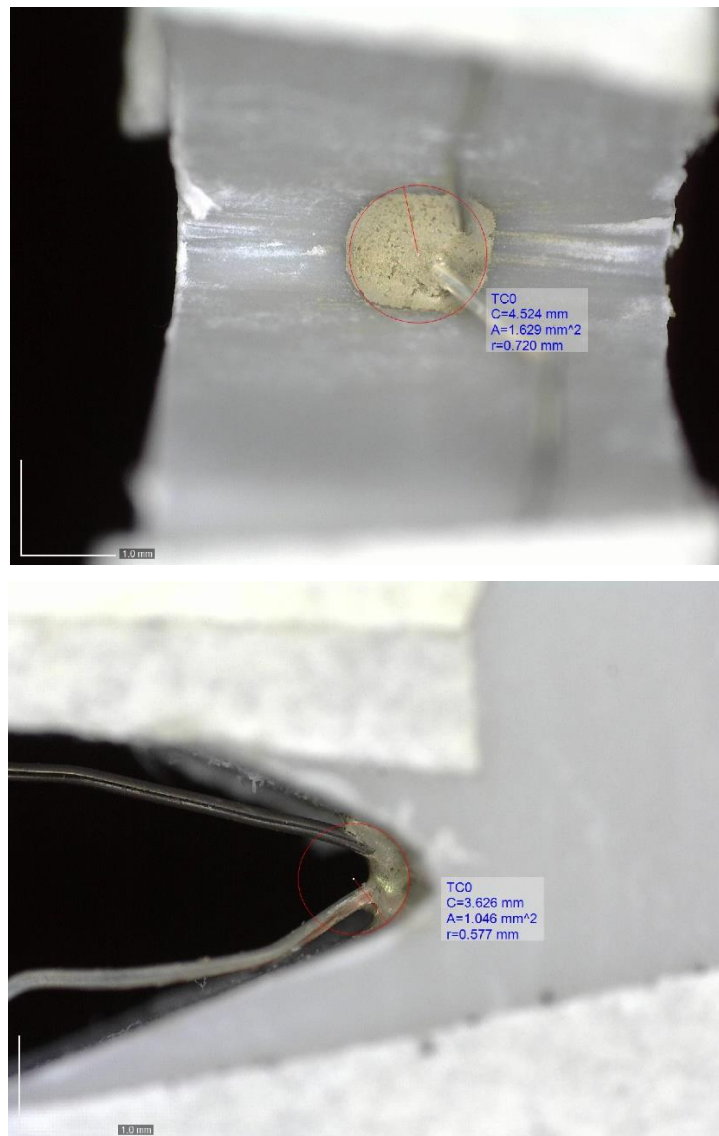


Figura 9.27: foto eseguite con il microscopio digitale a 50X della soluzione "a" di figura 1. Le misure si riferiscono a una taratura del microscopio eseguita sulla base in dotazione (figura 6.11).

## 9.2 Problemi di misura

Per i provini intagliati si presentano anche problemi di misura non solo pratici, ma anche di carattere teorico. Di seguito vengono elencati e discussi tali complicazioni di misura e di osservazione.

La resina epossidica caricata argento ha una rigidità confrontabile con quella del materiale di studio, se non superiore. La rigidità della resina bicomponente fa sì che sia possibile il passaggio di tensione attraverso la stessa, scaricando in parte l'intaglio proprio nella porzione interessata dalla misura. È possibile simulare con un'analisi FEM tali andamenti di tensione, caratterizzando sia la resina bicomponente, sia il materiale di studio con la costruzione della CCS. Un'analisi non lineare permette di considerare la plasticità del comportamento in prova, mentre la costruzione della CCS a

parità di velocità di carico (calcolabile in prima approssimazione dal carico massimo e dal periodo di carico) permette di svincolarsi dal termine viscoso. Si tenga presente che le differenze in termini di risposta meccanica sono rilevanti quando si cambia ordine di grandezza della frequenza di carico. In figura 9.2 è mostrata la soluzione considerata migliore per gli intagli critici V05, corredata delle dimensioni della giunzione, utile per il modello per il calcolo numerico. Per motivi di tempo non è stato possibile costruire la CCS del materiale e procedere in tal senso, visto che lo studio si è concentrato sui provini lisci. Si è invece proceduto cercando di misurare  $Q$  ad apice di intaglio, ma non sul semi-spessore, bensì sulla faccia più estesa. Per il provino *R2025\_V05\_1* si è quindi proceduto all'incollaggio delle due termocoppie (figura 9.3) ottenendo i seguenti andamenti di  $Q$  nel punto A, relativo al semi-spessore, e nel punto B, relativo alla faccia più estesa del provino (tabella 9.1). A titolo di esempio viene anche riportato un raffreddamento tipo delle due termocoppie, per evidenziare la rumorosità del segnale B. Le misure sono state eseguite secondo le indicazioni espone a inizio capitolo. L'area nominale è stata misurata con il calibro ventesimale, con una particolare attenzione dovuta alla particolare geometria, difficile da misurare.

Tabella 9.13: riassunto prova R2025\_V05\_1\_σ<sub>an</sub>=12,5MPa\_R=-1\_l=22,05mm\_s=5,25mm.

R2025_V05_1							
n° raff	N <sub>raff</sub> [cicli]	Q  <sub>A</sub> [J/m <sup>3</sup> ciclo]	Q  <sub>B</sub> [J/m <sup>3</sup> ciclo]	T <sub>A, stab</sub> [°C]	T <sub>B,stab</sub> [°C]	T <sub>amb</sub> [°C]	Q <sub>B</sub> /Q <sub>A</sub>
1	10669	8243	4526	28.6	28.7	22.4	0.549
2	31872	8326	5914	28.7	29	22.2	0.710
3	61430	8072	5134	29.3	29.8	22.7	0.636
4	95314	8359	5090	28.4	28.7	21.7	0.609
5	128205	8240	5706	29	29.4	21.7	0.693
6	160196	8667	5021	29.3	29.8	21.8	0.579
7	190398	8369	6872	29.2	29.8	21.8	0.821
8	221241	9091	5792	28.5	29.2	21.7	0.637
9	250970	9367	8224	29.3	30	21.8	0.878
10	272669	7474	7907	29	29.9	22	1.058
11	316933	7456	8898	28.6	30	21.6	1.193
N <sub>f</sub> [cicli]	319834						
		Q  <sub>A, 50%Nf</sub>	Q  <sub>B, 50%Nf</sub>				
		8667	5021				

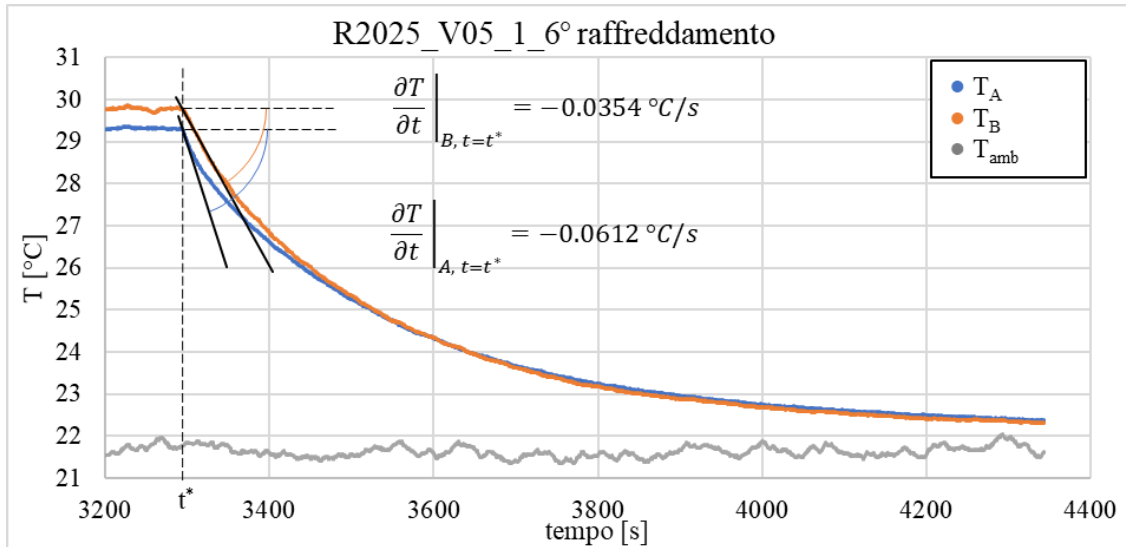


Figura 9.28: esempio di raffreddamento del provino R2025\_V05\_1. Si noti la durata del raffreddamento (circa 17minuti) e lo scostamento rapido dalla linearità rispetto ai provini lisci.

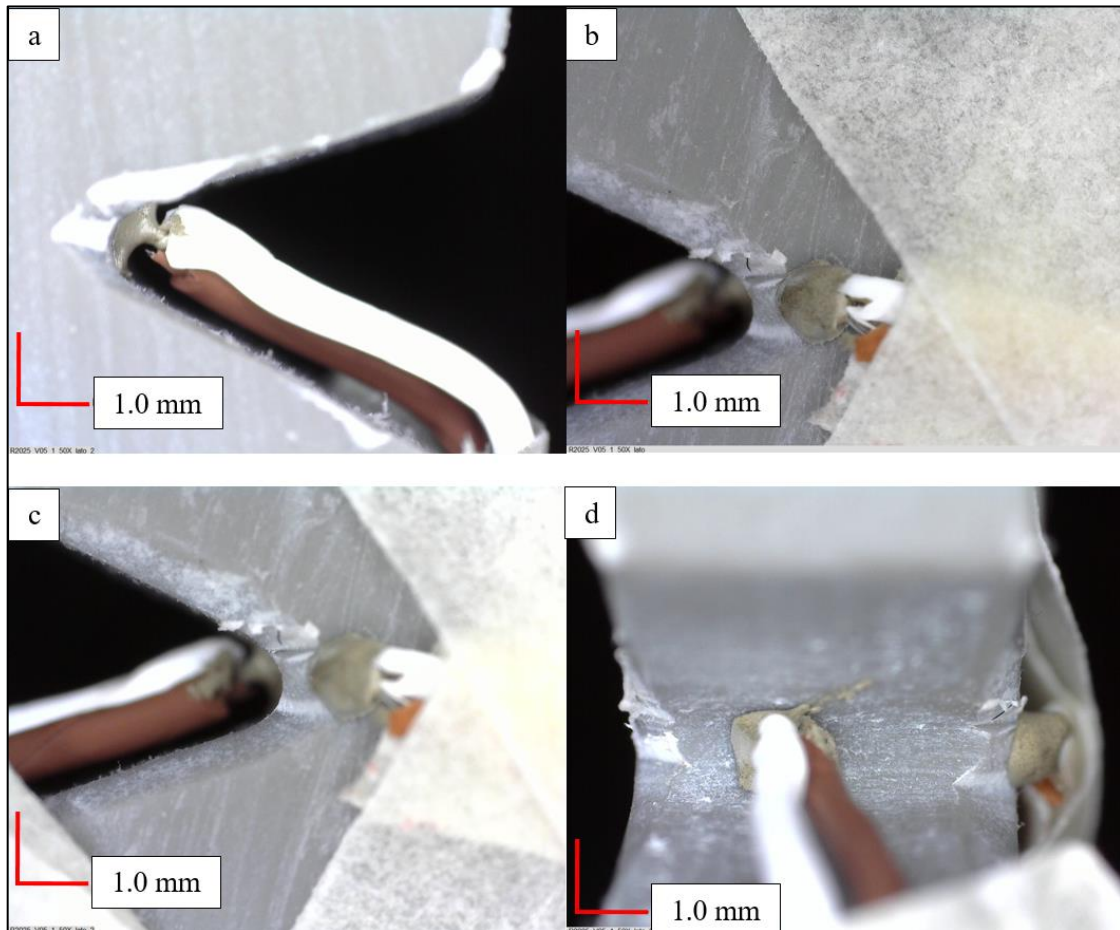


Figura 9.29: immagini relative al posizionamento delle termocoppie del provino R2025\_V05\_1. Sono messi a fuoco i piani relativi alla termocoppia A (a) e B(b). Inoltre viene evidenziata la geometria di intagli (c) e la posizione reciproca delle termocoppie (d).

Il silicone posto per tenere in posizione le termocoppie e renderle meno sensibili ai disturbi ambientali ha anche l'effetto di far arrivare, a regime, il materiale sottostante a temperature superiori

rispetto all'intaglio rimasto scoperto. Con l'ausilio del microscopio digitale è stato possibile monitorare il danneggiamento visivo del materiale. Osservando la faccia maggiore non si notano differenze eccessive dello sbiancamento visivo tra i due intagli ed osservando la superficie di frattura si osserva che la propagazione è avvenuta da entrambi gli intagli, se pur con linee di spiaggia non perfettamente simmetriche. Poiché la formazione di cricche e craze è influenzata anche da possibili inneschi relativi a imperfezioni superficiali o interne preesistenti, non è stato valutato lo sbilanciamento visivo tale da compromettere la prova. Si consideri inoltre che da letteratura la temperatura viene considerata essere un parametro peggiorativo, ovvero al suo aumento la resistenza a fatica diminuisce: dalle osservazioni sottostanti si noti come invece vi sia stata una propagazione maggiore di cricca dal lato a temperatura minore, in contrasto con le informazioni prese da letteratura. Si ipotizza quindi che lo sbilanciamento di temperatura è ininfluenza sull'innescò di cricca.

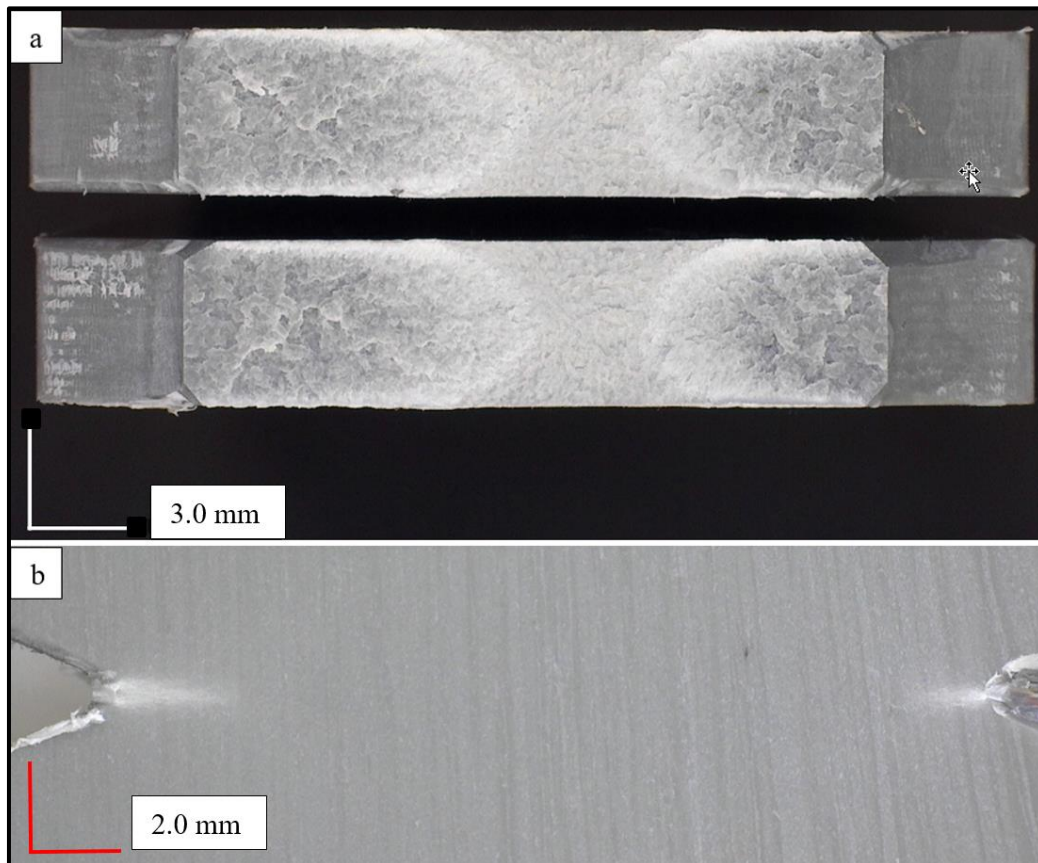


Figura 9.30: superficie di frattura del provino R2025\_V05\_1 (a) e immagine scattata lateralmente a 160196 cicli (b). Si evidenzia l'asimmetria tra l'intaglio di destra con le termocoppie (rivestite di silicone), e l'intaglio di sinistra libero, di cui si è osservato il danneggiamento durante la vita a fatica.

## 9.3 Analisi del danneggiamento dei provini intagliati

Per ogni provino intagliato studiato si sono monitorati, oltre i valori della densità di calore dissipato per ciclo (Q) e i valori della rigidità del provino ( $k/k_i$ , si vedano le schede provino), il danneggiamento visivo con foto eseguenti ad ogni raffreddamento. La procedura di monitoraggio consiste in:

foto iniziali del fondo dell'intaglio e della faccia maggiore laterale, entrambe sia a forza nulla, sia a carico massimo;

ad ogni raffreddamento eseguito, prima di procedere con la prova, si sono acquisite le foto di entrambe le facce di interesse, sia a forza nulla, sia a forza massima;

qualora si noti la formazione di fori, craze, ed infine cricche, sono state eseguite foto ad ingrandimenti maggiori per documentare in modo migliore il fenomeno.

È stata monitorata l'insorgenza di discontinuità sulle facce del provino, a fondo intaglio, e si è notato un andamento crescente tra la severità di intaglio e la percentuale di vita a cui compare la cricca. Si ricordi che i due materiali EA209 e R2025 hanno caratteristiche meccaniche analoghe, mentre il materiale R2100 ha resistenza statica e a fatica inferiore del 20%. Maggiorando di tale percentuale il carico del provino R2100\_R10\_3 si ottiene uno scostamento tra i tre provini di 1 MPa, ovvero del 8%. Con tale errore si raffrontano i tre provini come se fossero sollecitati a parità di carico e materiale.

Tabella 9.14: riassunto del monitoraggio dei provini intagliati portati a rottura.

	$N_f$ [cicli]	$\sigma_{an}$ [MPa]	% $N_f$ discontinuità [cicli]	$K_t$
EA209_R2_1	570655	13	82	3.17
R2025_V05_1	319834	12.5	50	5.94
R2100_R10_3	1501757	10	91	1.65

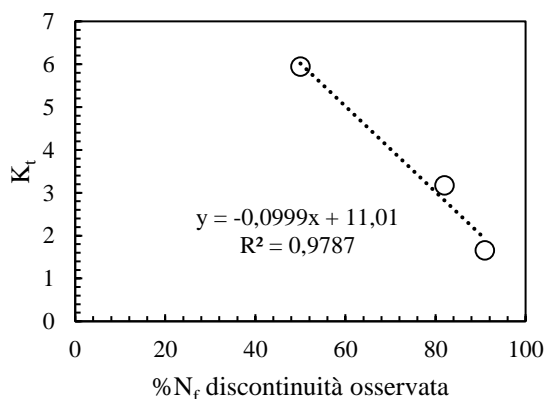


Figura 9.31: andamento di  $K_t$  in funzione della % di vita a cui si osserva la nascita di discontinuità a fondo intaglio. Il modello lineare proposto è scelto per semplicità, ma necessita di più punti sperimentali per essere avvalorato.

Gli intagli dei tre provini sono stati ottenuti mediante fresatura. Questo comporta imperfezioni superficiali che fungono da innesco di cricca. La zona più gravosa in termini di tensione, qualora di consideri il materiale isotropo ed omogeneo, è l'apice dell'intaglio all'altezza del semi-spessore. Il provino soggetto a carico ciclico subisce snervamento e deformazione plastica in corrispondenza di tale zona. La luce riflessa dalle facce del provino permette di sapere quando i micro-vuoti formati per lo scorrimento plastico del materiale sono in numero sufficiente da riflettere la luce mediamente in tutte le direzioni, ovvero dare all'occhio il caratteristico colore bianco del materiale plastico snervato. Il colore è un buon indicatore del grado di snervamento del materiale e del suo gradiente spaziale. I micro-vuoti tipicamente arrivano a saturazione nell'intorno dello stato di tensione teorico più gravoso. Sono localizzati al bordo tra sferulite e sferulite del PP e all'interfaccia di materiali diversi, dove le tensioni di taglio danno scollamento. Quando sono in un numero sufficientemente alto, in un determinato volume, il materiale tra un vuoto e l'altro è completamente snervato e al centro di tale volume è difficile l'insorgenza di ulteriori meccanismi di richiamo plastico di materiale limitrofo perché anch'esso risulta snervato. In tali punti quindi si arriva alla tensione di rottura, favorita da elevate deformazioni plastiche precedenti che hanno generato calore per attrito e innalzamento localizzato di temperatura (che abbassa la tensione di rottura del materiale localmente). Si innesca quindi la cricca, che con la sua geometria funge da intensificatore di tensione. Si osserva in superficie inizialmente un "foro", ma internamente è già possibile che la cricca abbia un'estensione maggiore, agevolata da disomogeneità e da minor potenza termica dissipabile, che innalza le temperature rendendo localmente il materiale più cedevole. Vi sono dei punti in cui le due facce della cricca restano unite da delle "colonne" di polimero che assume funzione portante. La loro nascita è dovuta alle disomogeneità di rigidità che porta la cricca ad aggirare delle porzioni di materiale. Questi piccoli "pilastri" prendono il nome di craze: in essi le catene vengono orientate in direzione di carico, grazie alla sezione ristretta e alla temperatura (che però se eccessiva ha l'effetto opposto). Per la ridotta mobilità delle catene orientate e per la presenza degli entanglement, i craze risultano rigidi e ben ancorati alle facce della cricca. La cricca viene quindi stabilizzata e la sua crescita è ora più lenta. Il continuo andamento di trazione e compressione preme le creste del materiale fratturato e la temperatura locale aiuta l'operazione di "smusso". Questa porzione di superficie risulterà quindi più "levigata" con creste arrotondate. La sua morfologia vede inoltre discontinuità nette nei livelli di piano, a causa della disomogeneità del materiale. Alcune zone risultano più chiare per lo snervamento operato nelle fibrille dei craze. L'usura delle superfici della cricca non è elevata come nei materiali metallici, quindi non è presente una superficie perfettamente levigata levigata. La cricca propaga infine in modo critico: si raggiunge una configurazione ultima in cui nonostante la bassa superficie totale resistente i craze, molto più rigidi del materiale normale, riescono a sopperire alla mancata continuità, ma qualora vengano a cedere anche un piccolo numero di questi, il crollo di rigidità complessivo porta a una rottura immediata del provino, con elevato sbiancamento dell'ultima sezione



resistente. In alcune piccole porzioni di questa sezione si raggiungono elevate temperature a causa del calore generato dalla veloce deformazione plastica.

A titolo di esempio di tali meccanismi si espongono alcune foto. In primis si noti nell'immagine seguente come siano ben distinguibili 3 zone:

- una prima zona, più scura, data dallo smussamento in atto all'apertura e chiusura della cricca, resa stabile dai crazes, evidenziati dalle piccole zone locali bianche. La morfologia della cricca è quella di un susseguirsi di "grotte" più o meno collegate. Per il colore si può affermare che non si sono state deformazioni plastiche veloci ed estese. Quindi per gran parte della vita trascorsa la cricca ha occupato solo questa zona;
- una seconda parte più centrale, più bianca, che culmina al centro. È la deformazione plastica di fine vita, che avviene a velocità elevata e snerva in modo diffuso il materiale, che presenta creste irregolari;
- infine vi è una terza zona, costituita da i due triangoli di superficie centrali confinanti con le facce maggiori. Sono le zone che vengono deformate quando si incontrano le due cricche laterali, ovvero vi è un ulteriore aumento di velocità di deformazione per l'ulteriore crollo della rigidità del provino. In queste zone vi è elevata deformazione plastica ad alte temperatura, con una superficie meno irregolare, quasi "rilassata" in termini di increspature da un eccessivo riscaldamento e più simile a una rottura statica.

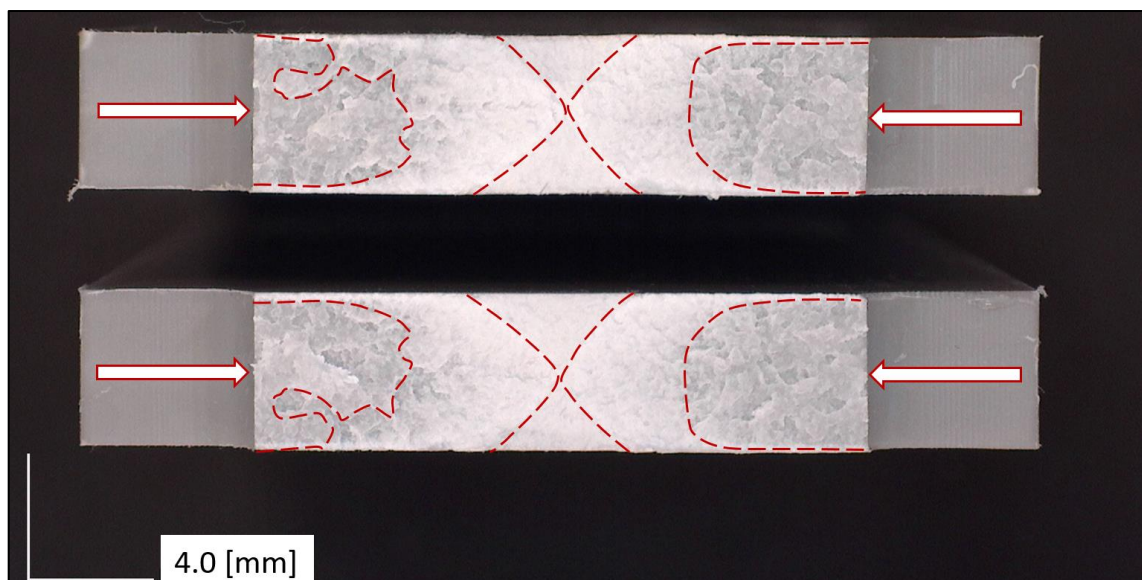


Figura 9.32: superficie di frattura del provino EA209\_R2\_1\_13MPa\_R=-1\_Nf=570655. Si evidenziano le direzioni di propagazione di cricca, la geometria della prima zona (a sinistra in modo più dettagliato per evidenziare la specularità delle "grotte"), la geometria della seconda e della terza zona.

La geometria dei crazes viene osservata sul fondo di intaglio evolversi con l'aumentare dei cicli.

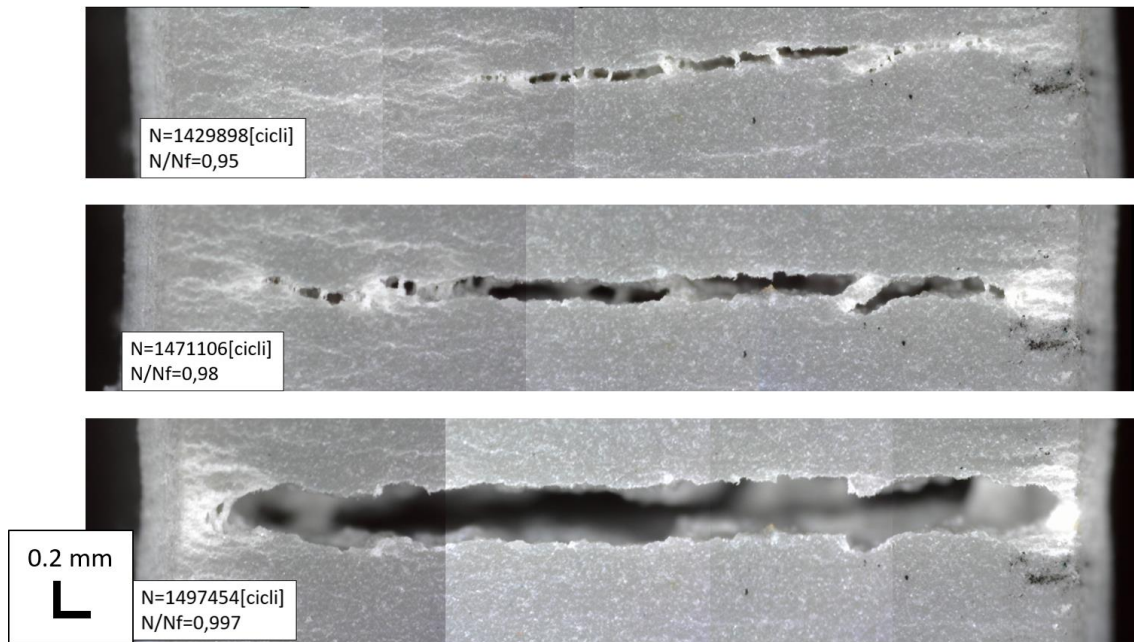


Figura 9.33: immagini composte costituite da foto eseguite al microscopio digitale. La superficie in analisi è il fondo dell'intaglio del provino R2100\_10MPa\_R=-1\_Nf=1501757.

Si noti in figura 9.8 che per la formazione di un craze è necessario che vi sia una ridotta superficie resistente della “colonna” che si viene a formare, altrimenti il materiale risponde alle dinamiche di concentrazione di tensione senza avere il tempo di essere orientato. È il caso dell’elemento di destra, che subisce gli effetti di concentrazione di tensione assenti nelle forme più raccordate dei profili dei craze.

Infine si evidenzia la presenza di impurità all’interno del materiale, come inclusioni metalliche provenienti dal materiale riciclato che si ricorda essere proveniente dal settore del packaging alimentare.

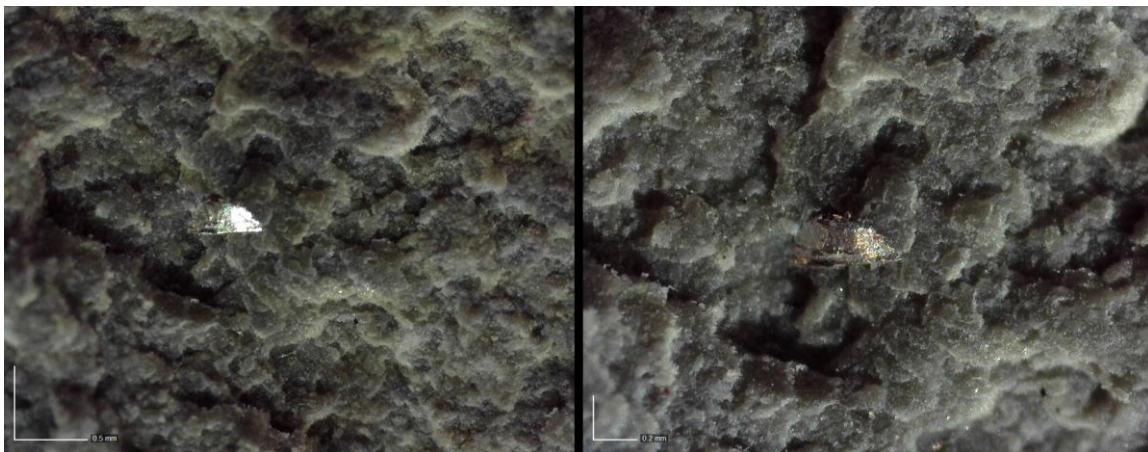


Figura 9.34: inclusione metallica (alluminio) riscontrata nella superficie di frattura del provino R2100\_10MPa\_R=-1\_Nf=1501757. La dimensione maggiore della particella è di 0,4mm.

Dalle figure 9.5 e 9.7 si evince che le inclusioni, le porosità e la disomogeneità del materiale non sono le sorgenti principali di innesco della cricca. Lo è invece la concentrazione di tensione imposta



dalla geometria di intaglio, ovvero si sta testando il materiale “puro” soggetto a quella determinata concentrazione di tensione.

Nelle superfici di frattura dei provini lisci, in particolare di R2025 e di R2100, si notano invece inneschi a partire da porosità interne. Per capire se si stanno quindi studiando i difetti del materiale o la sua effettiva resistenza a fatica, si è proceduto con un confronto tra i dati ottenuti nello studio precedente [19] e i provini lisci di questo studio. Analizzando le curve ricavate da tale studio per i provini R10, si è notato che racchiudono nelle loro bande di dispersione i provini lisci testati in questo lavoro. In altre parole il materiale è risultato insensibile all’intaglio e con esso alle porosità interne, che non inficiano le caratteristiche di resistenza a fatica.

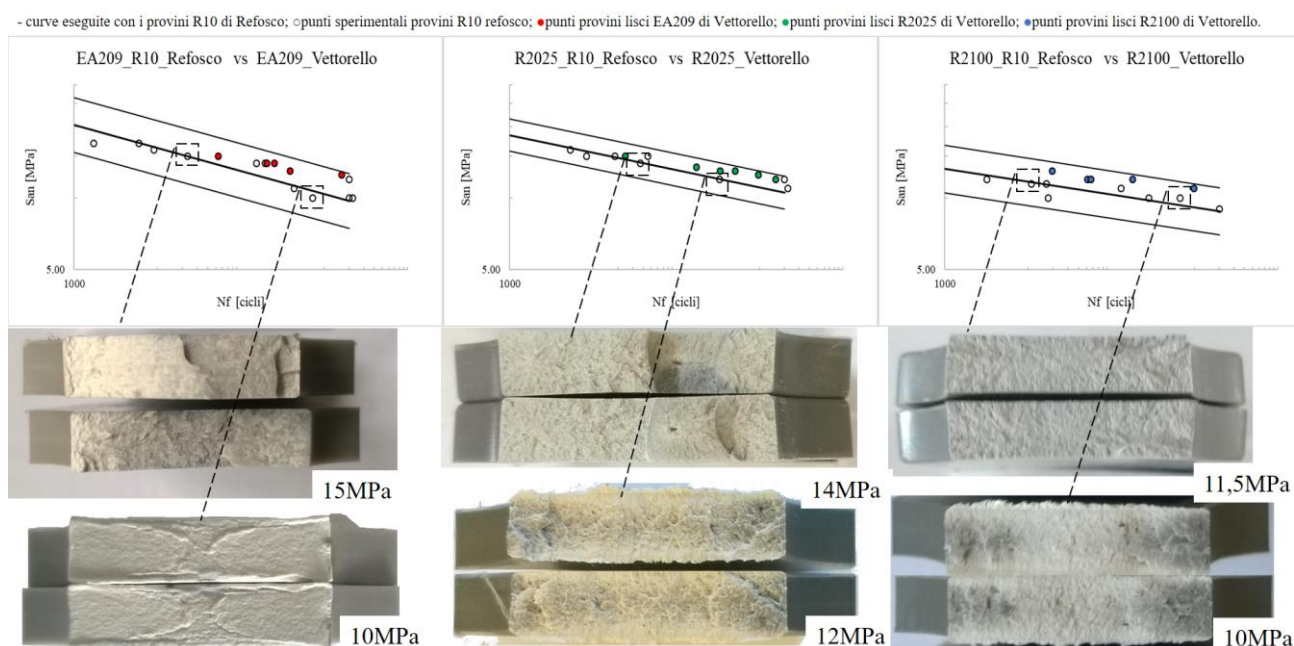


Figura 9.35:immagini e dati sperimentali dei provini R10 tratti da [19]. Confronto con le curve dei tre materiali con intaglio R10 (presi dal lavoro precedente, ed indicati con dei pallini vuoti) e i dati dei provini lisci di questo studio (non compresi nell’analisi statistica per la realizzazione delle curve qui riportate, indicati con pallini colorati).

## 9.4 I valori dei parametri di danneggiamento rispetto ai provini lisci

Di seguito vengono diagrammati i punti sperimentali dei parametri di danneggiamento dei provini intagliati studiati, presi al 50% di vita. Si confrontano i valori con le curve ricavate dallo studio sui provini lisci. Non sono stati usati i dati dei provini intagliati per l’analisi statistica delle curve.

Si noti come in Q l’unico a non cadere in banda sia il provino con V05. Si pensa che questo sia dovuto o a problemi legati alla catena di misura, o alla non continuità del materiale (cricca osservata al 50%). La seconda ipotesi di fatto non assicura la costanza delle condizioni termiche nell’intorno

dell'interruzione di prova perché durante la prova stessa vi sono moti d'aria nelle cricche e le superfici non sono sempre in contatto (cosa che avviene invece all'interruzione di prova portando il carico a zero).

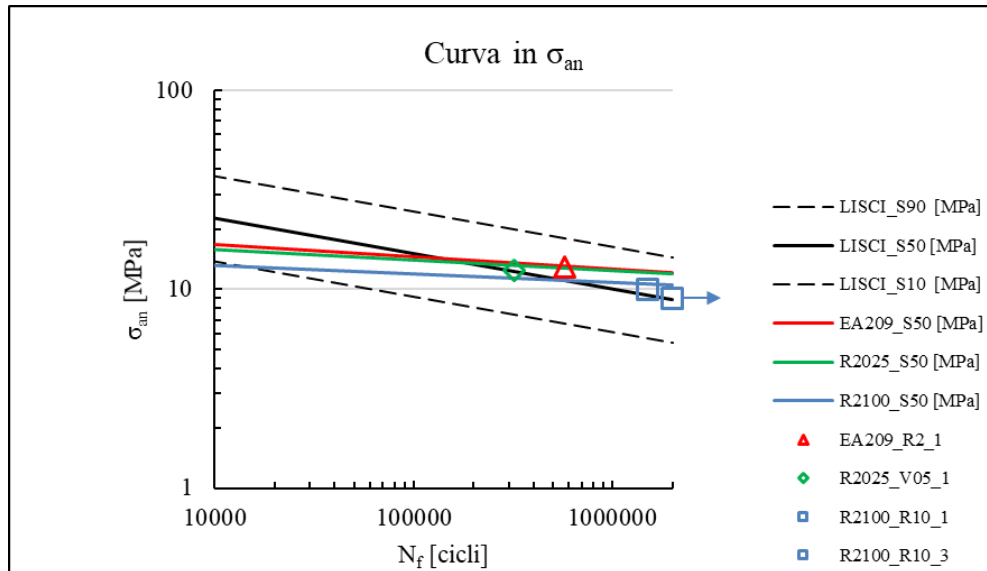


Figura 9.36: curve con l'approccio in tensione dei provini lisci con posizionati i punti dei provini intagliati.

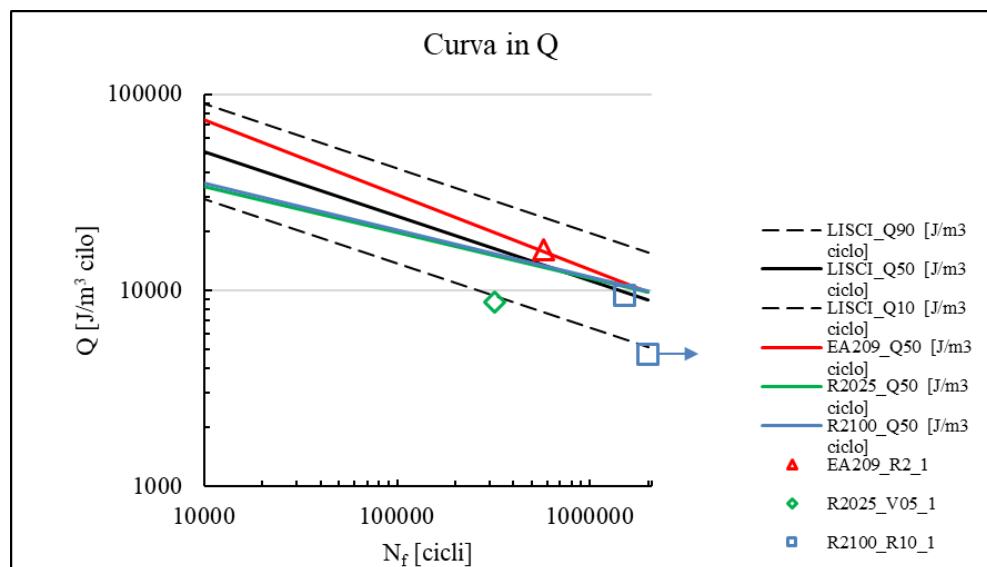


Figura 9.37: curve con l'approccio in Q dei provini lisci con posizionati i punti dei provini intagliati

# 10 Analisi del danneggiamento e dell'evoluzione della risposta meccanica dei provini lisci.

In questo capitolo si esporranno gli aspetti peculiari delle misure eseguite sui provini oggetto di studio, volte a osservare i meccanismi di danneggiamento e l'evoluzione del materiale durante la sua vita a fatica. Si partirà con alcune considerazioni riguardanti il danneggiamento visibile, ovvero l'evoluzione del materiale percepibile ad occhio nudo durante lo svolgimento delle prove e l'analisi delle superfici di frattura. Successivamente si analizzerà, per quanto possibile, l'evoluzione del grado di cristallinità del materiale durante la vita, con misure basate sulla diffrattometria a raggi X. Una volta terminata l'analisi del micro-danneggiamento si passerà alle macro-misure di rigidità, basate sulla valutazione del modulo dinamico, e all'evoluzione della deformazione media del materiale. Si sceglie di operare in questo ordine visto che la fatica vede fenomeni di danneggiamento tipicamente locali, e le misure meccaniche sul provino ne sono solo il risultato mediato nel volume materiale di loro interesse. Infine si esporranno gli andamenti energetici dei parametri ottenuti da un bilancio di primo principio nel periodo di ciclo. Si corredano le misure e le osservazioni con note riguardanti la loro incertezza e ipotesi relative alla loro spiegazione, in base ai comportamenti e meccanismi tipici della tipologia di materiale studiato e del suo stato termodinamico in prova.

## 10.1 L'evoluzione visibile

Durante il corretto svolgimento della prova sono stati osservati i provini in modo più o meno costante, valutando che per la maggior parte della vita non vi sono segni visibili evidenti del danneggiamento sulle facce esterne relative alla lunghezza utile.

Per il materiale EA209 si è osservato un particolare andamento della forza nel tempo verso fine vita, caratterizzato da un flesso in trazione nell'intorno dello zero-forza e un andamento simile in compressione, ma non simmetrico. Questo andamento è accompagnato da un vistoso sbiancamento del provino nell'intorno della mezzeria del suo asse. Lo sbiancamento si estende velocemente sulla superficie del provino al progredire dei cicli, per poi intensificarsi qualora sia stata raggiunta un'estensione elevata.

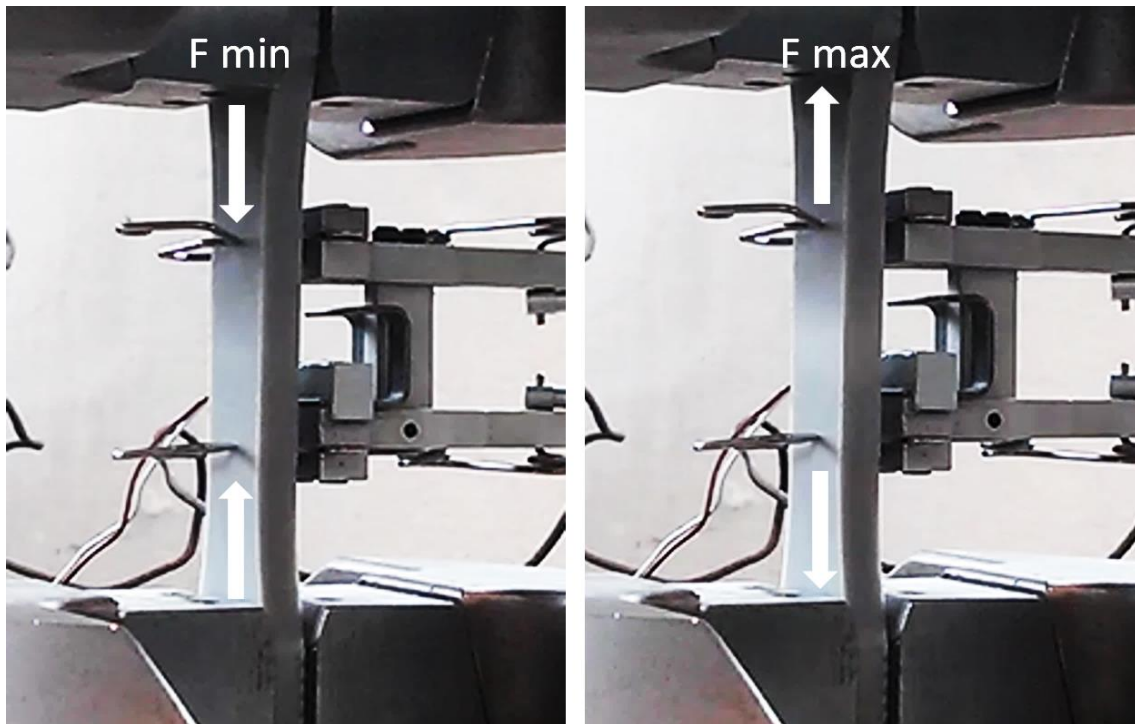


Figura 10.38: foto del provino EA209\_8\_15MPa\_R=-1\_Nf=53338 cicli. Le foto si feriscono a un intorno di 41500 cicli.

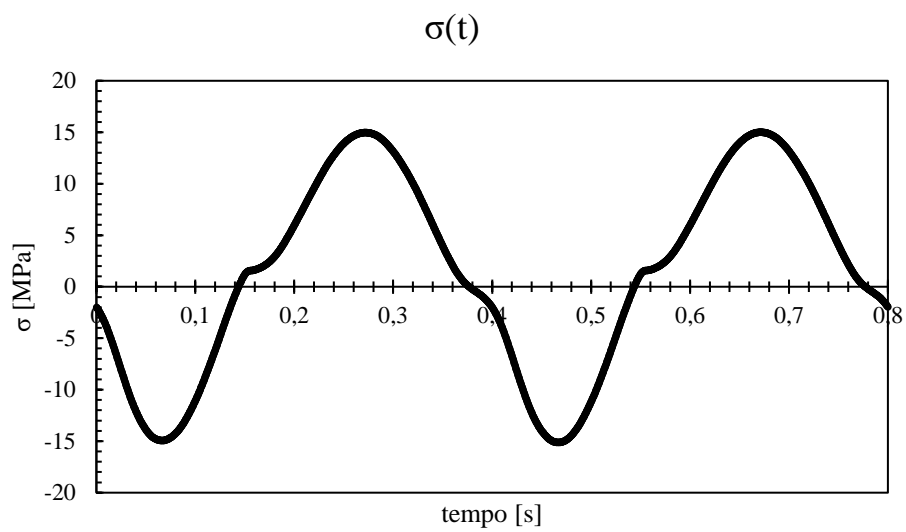


Figura 10.39:andamento della tensione ingegneristica del provino EA209\_8\_15MPa\_R=-1\_Nf=53338 cicli misurato a 41500 cicli (campionamento a 2560 Hz ).

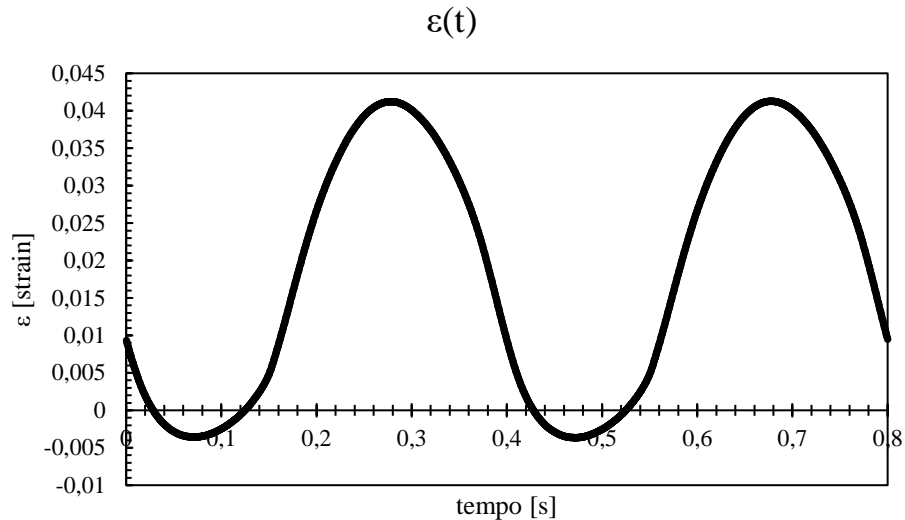


Figura 10.40: andamento della deformazione ingegneristica del provino EA209\_8\_15MPa\_R=-1\_Nf=53338 cicli misurato a 41500 cicli (campionamento a 2560 Hz).

Il provino preso a titolo di esempio (EA209\_8) è stato sollecitato con un'ampiezza di tensione nominale di 15MPa e ha presentato tale comportamento già al 77% della sua vita. Un comportamento analogo è stato osservato a tutti i livelli di carico, con la differenza che all'abbassarsi del carico la comparsa di questo comportamento avviene dopo in termini di frazione di vita. Nel materiale R2025 e R2100 si ha un comportamento simile, ma la forza solo ad alti carichi raggiunge un flesso perfetto a tangente nulla, e inoltre tale anomalia si raggiunge nelle ultimissime percentuali di vita (a volte anche sotto il 10% di vita rimanente).

Il flesso osservato nei provini di EA209 è sintomo di una deformazione in un intervallo di tempo che avviene senza alcun aumento di forza misurata, ovvero la cedevolezza presenta una discontinuità tale da non permettere alla macchina una pronta risposta (prove condotte in controllo di forza). Una possibile interpretazione è che in tale intorno di tempo ci sia un'elevata cedevolezza dovuta all'apertura di fori o discontinuità interne. In compressione il comportamento anomalo si sposta proprio allo zero-forza, ovvero quando i vuoti interni sono parzialmente chiusi. Questo comporta una cedevolezza molto bassa sino alla completa adesione delle discontinuità, momento in cui la forza può essere scaricata facendo partecipare il materiale in modo attivo con le sue caratteristiche di resistenza in compressione. Come si evince poi dall'analisi frattografica, il materiale EA209 non presenta segni di porosità interne o propagazioni di macro-cricche. Si ipotizza quindi che, grazie alla minor presenza di possibili inneschi di cricca, il materiale rimanga continuo, almeno fino all'ordine di grandezza del micron. A tale ordine di grandezza corrisponde le organizzazioni microstrutturali. Sono documentati in letteratura [24] vari meccanismi di danneggiamento riguardante il polipropilene isotattico. La frequenza e il livello di carico incidono sul riscaldamento isteretico del materiale, conseguenza dell'elevato smorzamento viscoso interno e della bassa conducibilità termica. Le prove sono state eseguite in controllo di temperatura, per evitare riscaldamenti superiori ai 30°C e la

conseguente eccessiva attivazione cinetica delle macro-catene che porterebbe in ultima istanza a un meccanismo autoindotto fino al thermal failure (che invaliderebbe la prova stessa). Con tale accortezza si può ricondurre il danneggiamento alla nucleazione e crescita di difetti del materiale oltre una dimensione critica. Le cricche crescono, secondo letteratura, con una legge simile alla curva di Paris fino a una dimensione di soglia (circa  $10^{-3}$  m per molti polimeri). Oltre la dimensione di soglia la cricca non viene più ben descritta dalla curva di Paris. Il meccanismo può essere riassunto con le fasi qui elencate.

- Attivazione cinetica delle catene e inizio di un danneggiamento termo-attivato su scala nanometrica.
- Nucleazione di cricche che nascono con dimensioni caratteristiche indipendenti dalle condizioni di carico e dalla temperatura (a meno di differenze superiori a un ordine di grandezza). Per il polipropilene il diametro caratteristico si aggira tra  $32\div 35$  nm.
- Aumento della densità di cricche sub-critiche fino a un livello di saturazione prima di qualsiasi fenomeno di coalescenza (la densità di saturazione segue un processo termo-attivato). Per il polipropilene la densità di saturazione è di circa  $7 \times 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>.
- Coalescenza delle nano-cricche fino alla scala millimetrica in cui il fenomeno può essere descritto con una curva di Paris.
- Estensione delle cricche, più correttamente definite craze, in cui le fibrille facilitano la stabilità di cricca.
- Estensione delle cricche oltre la dimensione critica descrivibile con la curva di Paris, con conseguente sistema “a grotte” tipico dei craze, in cui le “colonnine” di materiale comprese tra le facce della cricca (materiale fortemente orientato in direzione di carico) la ancorano rallentandone la propagazione.
- Danneggiamento per fatica del materiale delle “colonnine” con scorrimento relativo tra le catene dovuto alla reptazione degli entanglement (che vengono meno nella loro azione ancorante) e alla rottura delle lamelle cristalline. Vi è, alla rottura di tali strutture portanti, un crollo di rigidità complessiva tale da portare a rottura di schianto, tipica del comportamento a fatica.

Il materiale EA209 può essere inserito in questa descrizione di danneggiamento per quanto osservato dalle superfici di frattura, a meno della presenza del carbonato di calcio. Le dimensioni dei grani di riempitivo sono mediamente di  $20\mu\text{m}$  ed è quindi ragionevole pensare che fungano da iniziatori di cricche oltre le dimensioni nanometriche, e che quindi le prime fasi del danneggiamento qui non siano presenti o occupino solo le primissime fasi di vita.

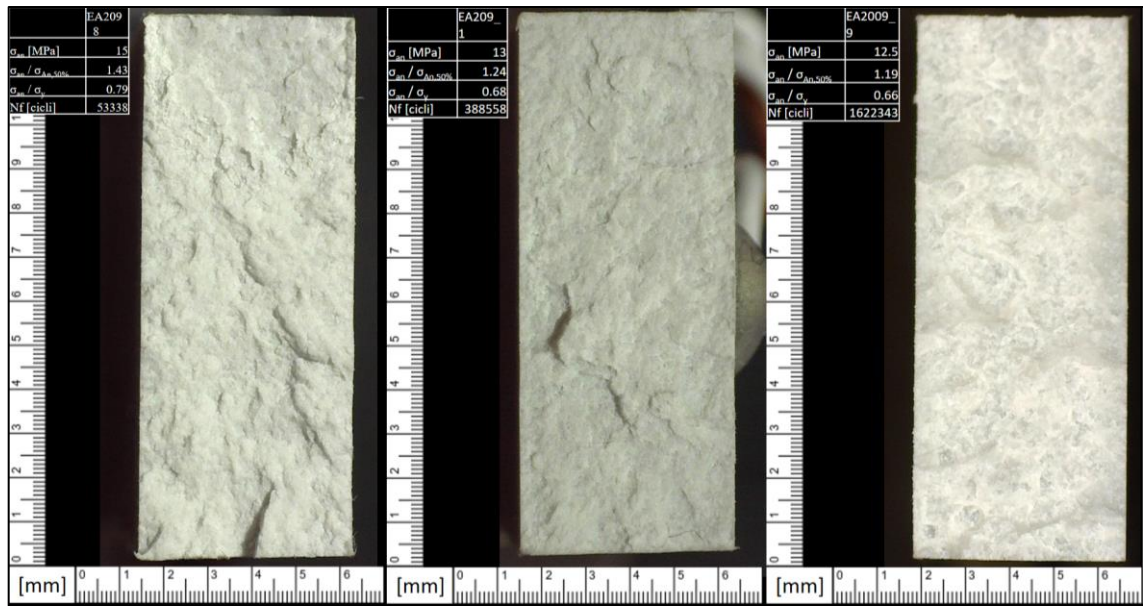


Figura 10.41: esempi di superfici di frattura di tre provini in EA209 testati. Sono riportati da sinistra verso destra a livelli di carico decrescenti.

È necessario capire quale sia l'ordine di grandezza interessato dal danneggiamento, visto che la formazione di cricche, ovvero nuove superfici, risulta un meccanismo di spesa energetica oneroso. Inoltre i meccanismi di sollecitazione microstrutturale necessitano di un sistema ben vincolato nell'intorno del volume di interesse, e ciò non viene verificato qualora si manifestino delle perdite di continuità estese.

Il materiale R2025 presenta il 25% di polipropilene riciclato, e con esso impurezze di varia natura (come inclusioni di polistirene, polietilene e alluminio provenienti dal packaging alimentare). L'osservazione al microscopio digitale delle superfici di frattura evidenziano inneschi di cricca localizzati in impurezze e porosità dovute al processo di stampaggio.

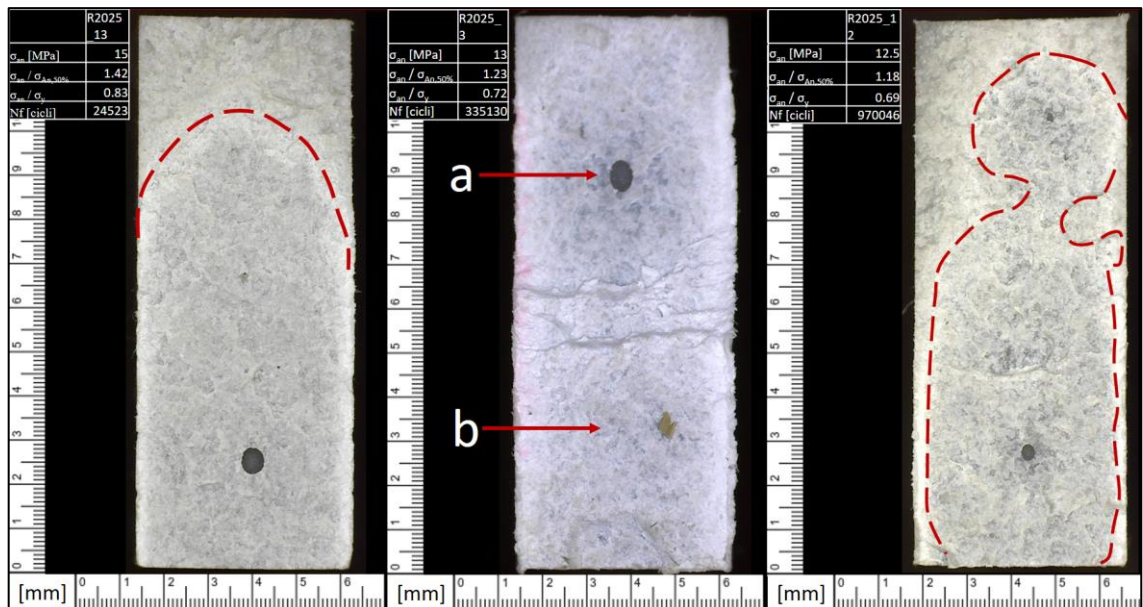


Figura 10.42: esempi di superfici di frattura di tre provini in R2025 testati. Sono riportati da sinistra verso destra a livelli di carico decrescenti con evidenziate le linee di spiaggia delle *craze* nei due provini laterali e la nomenclatura di alcuni difetti evidenti nel provino centrale (a titolo di esempio).



Dalla figura 9.5 si noti come la morfologia delle superfici sia caratterizzata da “linee di spiaggia” che racchiudono l’estensione ultima della cricca prima della rottura. Queste sono innescate a partire da difetti interni. Le zone più scure sono caratteristiche di materiale superficiale non snervato, mentre le zone più chiare sono relative allo *scattering* della luce dovuto a snervamento. Ne sono un esempio le basi dei *craze*, colonnine di materiale fortemente sollecitate. La superficie sottesa dalle linee di spiaggia presenta discreta rugosità, poiché le creste generate dal distacco delle superfici vengono successivamente smussate per l’azione di compressione tra le facce, per l’usura e per l’azione addolcente della temperatura, che diminuisce la rigidità del materiale localmente. Nella figura di destra e in quella centrale si evidenziano anche linee marcate all’interno della superficie sottesa dalla cricca: ciò è dovuto alla presenza di più punti di iniziazione che vedono, alla coalescenza delle cavità, materiale fortemente orientato ed esteso per tutta la linea di separazione tra le cricche. La struttura microstrutturale della cresta viene orientata in direzione di carico prima della sua rottura, che avviene nelle ultimissime fasi di vita. Per il poco tempo a disposizione, e per la maggior rigidità della cresta così formata, l’azione smussante del carico ciclico non ha qui lo stesso effetto rispetto al restante materiale sotteso dalla cricca.

Di seguito vengono riportati due esempi di imperfezioni innescanti cricche.

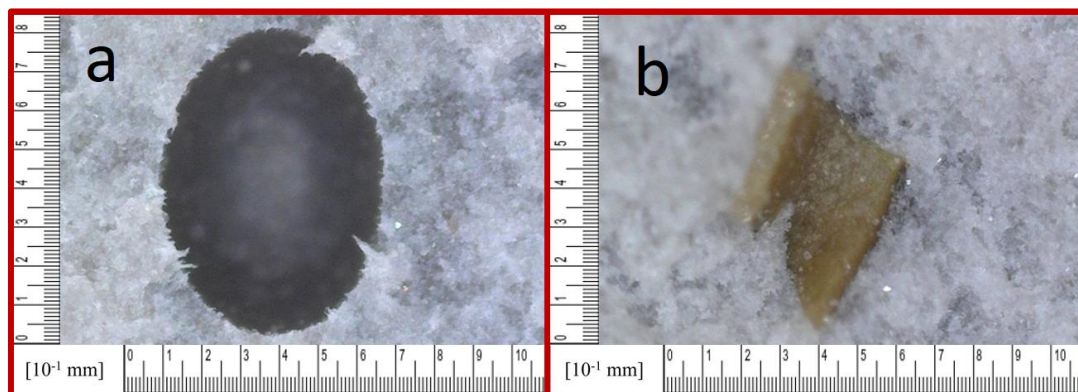


Figura 10.43: ingrandimenti 150X dei dettagli evidenziati in figura 10.5

A destra in figura 10.6 (a) si presenta una porosità intrinseca del processo produttivo del provino. La geometria regolare è prodotta dalla distribuzione omogenea di pressione data dalla fase gassosa intrappolata durante la solidificazione del fuso polimerico. Presenta bordi frastagliati dovuti alla morfologia del materiale circostante, non perfettamente omogeneo nelle sue caratteristiche meccaniche.

A sinistra in figura 10.6 (b) si presenta una impurezza dovuta alla presenza di materiale riciclato. Presenta le medesime dimensioni è stata ugualmente sorgente di cricca. Non è dato sapere con questo metodo di osservazione la sua natura, ma si esclude sia il carbonato di calcio usato come riempitivo vista la dimensione.

Infine si presenta la morfologia tipica di provini R2100.





Figura 10.44: esempi di superfici di frattura di tre provini in R2100 testati. Sono riportati da sinistra verso destra a livelli di carico. Si evidenzia nel provino di destra la conformazione a diversi livelli di piano di rottura, che necessita una composizione di foto per la messa a fuoco completa della sezione.

Le considerazioni sulle porosità interne sono analoghe al materiale R2025 e accentuate dalla maggior presenza di materiale riciclato che complica il processo di compattazione del fuso in fase di iniezione e impaccamento. Si evidenzia un'elevata tendenza alla frattura su più piani. Si giustifica questo con la maggior presenza di possibili inneschi di cricca nel volume maggiormente sollecitato.

Si conclude l'aspetto visivo del danneggiamento evidenziando ai bordi delle linee di spiaggia e nella restante sezione non occupata da possibili cricche (zone più chiare) una morfologia influenzata da effetti termici. È il caso del provino centrale di figura 10.7 che presenta contorni fortemente irregolari la quale deformazione è ragionevole sia stata agevolata dalle alte temperature interne, forse di qualche grado superiori a quella misurata in superficie.

## 10.2 L'evoluzione della microstruttura

Il danneggiamento del materiale è stato approfondito procedendo con delle misure dell'evoluzione del grado di cristallinità durante le prove a fatica di alcuni provini studiati. La strategia usata inizialmente per la scelta del numero di cicli a cui interrompere le prove a fatica per le misure è stata di campionare l'evoluzione del materiale al 50%, 75% e 100% di vita stimata. Sono state eseguite, per alcuni provini, anche misure a vite interno al 15% a titolo di prova. Per alcuni provini ad alto carico è stato difficile procedere con un numero sufficiente di raffreddamenti prima di interrompere la prova a fatica per le misure di cristallinità, che quindi sono state posticipate rispetto alla

pianificazione. Per la stima della vita a fatica sono state usate le curve di sintesi individuate nello studio precedente ([19],[20]) ed esposte in figura 5.7 (curve a, b, c). A causa dell'elevata dispersione statistica delle curve (prese al 95% di grado di confidenza) in termini di vita (si veda la relazione 3.12) la stima al 50% di probabilità di sopravvivenza (curva intermedia delle tre evidenziate in figura 5.7, a, b, c) è risultata poco accurata ai fini del programma prove pianificato (se pur rispettante la banda di dispersione statistica di figura 5.7). Non è da escludersi una parziale evoluzione del materiale tra i due studi, fatti a distanza di 2 anni sui medesimi provini, nonostante sia stato valutato un invecchiamento nullo del materiale.

La cristallinità viene misurata con una prova non distruttiva, per permettere il proseguimento delle prove a fatica successive ad ogni misura. Ci si è avvalsi della diffrattometria a raggi X, eseguita presso il laboratorio di Chimica dell'Università degli studi di Padova. Per una comprensione adeguata del fenomeno e dell'evoluzione della microstruttura del polimero analizzato ci si è valse della consulenza del prof. Valerio Causin (professore associato confermato afferente al Dipartimento di Scienze Chimiche, docente dei corsi di "Chimica Forense", "Chimica Industriale 1 e 2", "Industria Chimica"). Le prove diffrattometriche prevedono l'utilizzo di uno strumento basato su una sorgente di raggi X ad alta energia e di procedure complesse. È necessaria quindi una formazione specialistica approfondita e il conseguimento di attestati volti all'esecuzione in sicurezza delle prove. Ci si è avvalsi della collaborazione del tecnico amm.-vo Roberta Saini, specialista di tali misure, per lo svolgimento delle prove. La Sua figura è stata utile anche in merito all'interpretazione dei dati grezzi e al calcolo della cristallinità, che si basa su assunzioni e procedure volte a eliminare il più possibile la soggettività dell'operatore dalla catena di misura.

## 10.2.1 La crescita cristallina nel processo produttivo

Durante lo stampaggio delle lastre, dalle quali sono stati ricavati i provini lisci per fresatura, i parametri di processo tipicamente vengono modificati per accordarli ai mutamenti termici e di flusso che si attuano nella macchina di produzione. È ragionevole pensare che vi siano molti "aggiustamenti" durante il processo, a causa dei transitori, prima di raggiungere le condizioni di regime. Non è dato sapere quali provini appartengano allo stampaggio nel transitorio e quali a regime, ma a causa del numero di lotto relativamente contenuto è presupponibile vi siano più provini ricavati da lastre prodotte nel transitorio di processo. Si consideri inoltre che da una singola lastra sono stati fresati più provini. Nonostante il gate a ventaglio cerchi di ridurre a monte le differenze spaziali sulla lastra, non è dato sapere la sensibilità delle misure diffrattometriche da condizioni di disomogeneità nella lastra, sia di orientazione della microstruttura, sia di composizione (anche tra lastre diverse). In letteratura si considera influente principalmente il tipo di tecnologia usata per la produzione dei provini, presupponendo un processo a regime. Tuttavia le considerazioni precedentemente formulate

portano le misure ad essere soggette a variabili aleatorie, che ne avvalorano la misura solo a carattere di confronto, a parità di provino misurato.

Nel processo produttivo, in primis, il tempo di raffreddamento influenza la cristallinità sferulitica: tempi maggiori implicano una maggior crescita delle zone cristalline. La cristallizzazione è un fenomeno esotermico termo-attivato e necessita anche di tempi utili al moto delle catene per disporsi in strutture regolari. La nucleazione sferulitica, e le conseguenti lamelle cristalline, sono favorite da impurezze e superfici bifasiche. Inoltre il materiale riciclato è caratterizzato da catene più corte, di più facile organizzazione e che aiutano il moto relativo delle catene lunghe. È ragionevole affermare che un'eccessiva disomogeneità, un'elevata presenza di inclusioni e una percentuale eccessiva di polipropilene riciclato, influenzino negativamente lo sviluppo sferulitico e cristallino, a causa di ingombri sterici che lasciano minor volume di crescita a disposizione, nonostante una maggior nucleazione rispetto a un materiale puro. Troppe catene corte, del materiale riciclato, sfavoriscono strutture regolari a causa di una mobilità elevata che le porta a scorrere e a disporsi in configurazioni disordinate in percentuale maggiore rispetto a un materiale puro o con percentuali di riciclato minori. La cristallizzazione prevede non solo un processo "naturale" di sviluppo lamellare nelle sferuliti, ma anche processi indotti dalle peculiari condizioni di formatura del pezzo.

Come osservato in molti studi [25] il materiale polimerico iniettato in lastre piane (2÷6 mm di spessore) si presenta al raffreddamento con tre morfologie stratificate:

- un cuore centrale (circa il 20% dello spessore) dove crescono sferuliti dell'ordine di 20 $\mu$ m di diametro, zona che si raffredda per ultima nel processo di formazione del prodotto e per questo dà più tempo ai processi termo-attivi di cristallizzazione;
- una pelle sottile, superficiale (circa 1÷2% dello spessore), in cui non si hanno costruzioni sferulitiche, a causa dei brevi tempi di raffreddamento, ma vi si presenta un'orientazione preferenziale delle catene in direzione di flusso, congelate dall'elevato scambio termico alla parete dello stampo. Le catene si dispongono secondo tensioni di taglio indotte dall'attrito generato da gradienti termici, e quindi di viscosità, ortogonali al flusso di iniezione. Tale cristallinità indotta è una struttura regolare misurata dalla diffrattometria al pari delle lamelle cristalline nelle sferuliti. La risposta meccanica è analoga alle lamelle, ma differisce per la natura termodinamica della struttura, che presenta metastabilità data dal tensionamento di entanglement nel processo di orientazione. In sintesi vi è una tendenza maggiore al ritorno disordinato delle catene, raggiunta una temperatura adeguata. Si consideri anche l'azione vincolante degli strati più interni, con cui si condividono catene ed entanglement.
- Infine vi è una zona di transizione (circa il 78% dello spessore) in cui si passa da una zona solamente orientata (la pelle) a una zona principalmente a carattere sferulitico (il cuore). Il passaggio graduale avviene attraverso zone meno orientate, ma con sferuliti ellissoidali poste in direzione di flusso. Lo scarso scambio termico attraverso la pelle del materiale mantiene per più tempo alte temperature, con gradienti meno spinti e forze di attrito meno efficaci, se

non sulla parziale orientazione delle sferuliti (corpi relativamente coesi con maggior superficie di attrito).

L'osservazione diffrattometrica è stata fatta in modo da considerare tutte e tre le zone, per carpirne l'effettiva struttura media.

## 10.2.2 La diffrattometria a raggi X

Per le misure di cristallinità si è usata la diffrattometria a raggi X. Si è sfruttato il carattere non distruttivo della misura sul provino, che quindi può poi ritornare ad essere montato sulla macchina di prova a fatica senza venire alterato in alcun modo.

Il principio di misura si basa sulla diffrazione delle onde elettromagnetiche. Si usa una sorgente di raggi X, di opportuna potenza e lunghezza d'onda, collimata in un fascio che incide sul provino con un'area rettangolare di circa 5x10 mm. Tale fascio viene in parte trasmesso, in parte assorbito e in parte riemesso, ovvero riflesso. Il livello energetico dell'onda usata è tale da non alterare chimicamente il materiale, ma eccitare gli atomi che poi rilasciano a loro volta tale energia sotto forma di onde elettromagnetiche. L'organizzazione spaziale degli atomi nella fase cristallina è ordinata a lungo raggio. Vi si formano strutture a reticolo di Bravais. La struttura geometrica regolare, e quindi ripetitiva, fa sì che i raggi vengano riflessi in direzioni preferenziali in cui l'intensità sarà maggiore rispetto alle altre direzioni. La grandezza estensiva (ovvero proporzionale alla massa ricercata) usata è quindi l'intensità dei raggi X riflessi, opportunamente integrata in un intervallo di angoli di misura. Per la definizione generale di grado di cristallinità si veda l'espressione 1.1. mentre di seguito si esplicita la definizione matematica usata per la misura diffrattometrica.

$$\chi_c = \frac{\int_a^b I_c(2\theta) d2\theta}{\int_a^b I_p(2\theta) d2\theta} \quad (1.1)$$

Si indica con  $I_c(2\theta)$  l'intensità riflessa sul dominio  $2\theta$  di misura  $[a;b]$  della fase puramente cristallina. Si indica con  $I_p(2\theta)$  l'intensità riflessa sul dominio  $2\theta$  di misura  $[a;b]$  del polimero.

Per capire meglio lo svolgimento della prova si espone di seguito una foto, in cui si evidenziano gli angoli complementari di incidenza e di riflessione, notoriamente uguali. L'angolo di incidenza e di riflessione viene indicato con  $\theta$ .

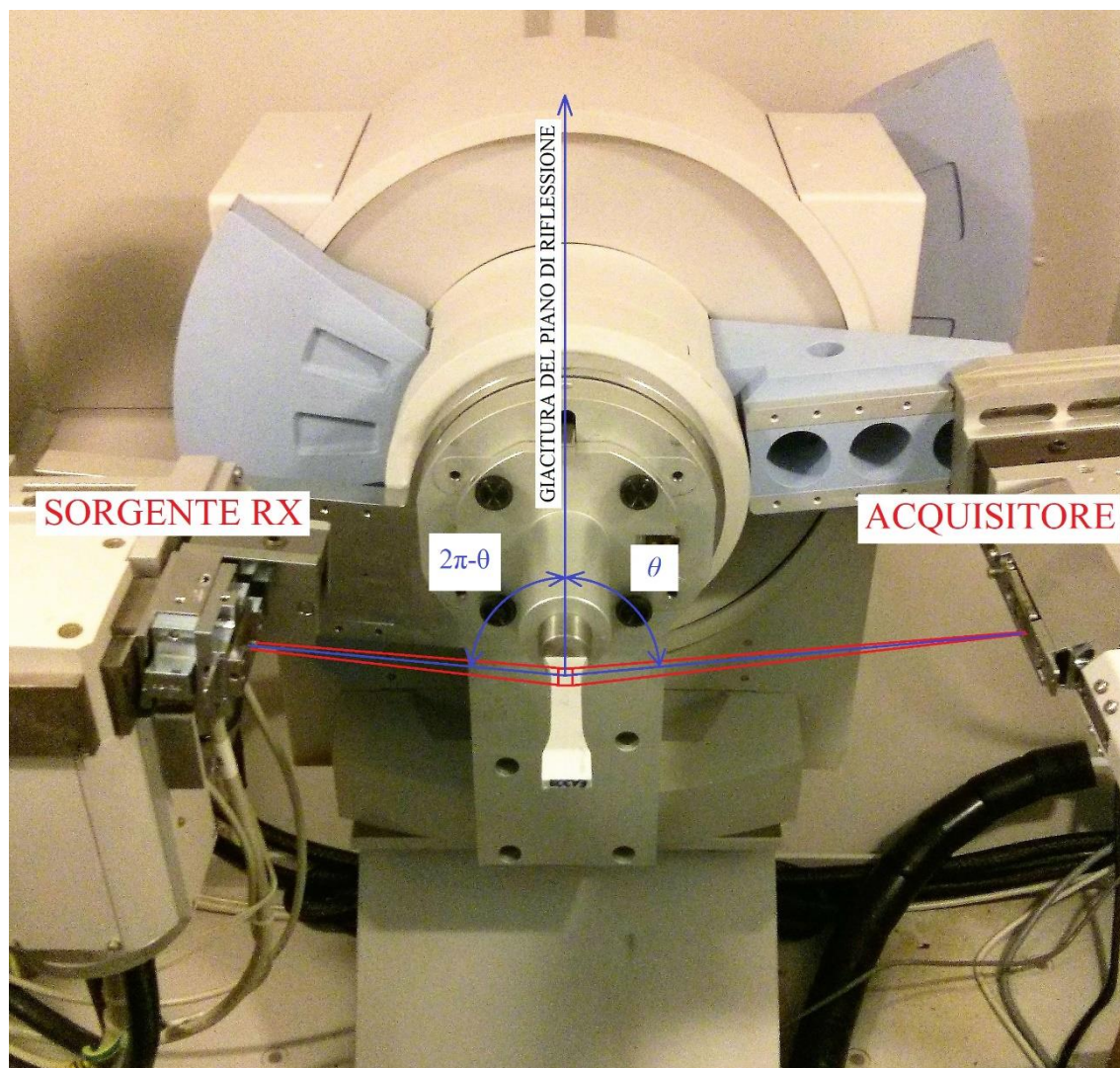


Figura 10.45: foto della macchina usata per le misure diffrattometriche presso il laboratorio di Chimica dell'Università degli Studi di Padova. Si evidenziano gli angoli complementari di incidenza e di riflessione del raggio.

Il principio di funzionamento può essere semplificato nella legge di Bragg, che lega la lunghezza d'onda alla distanza interatomica. Ai fini delle misure non sono stati individuati i piani atomici dei reticoli, visto la scarsa correlazione con le macro-proprietà meccaniche nei polimeri. La fase cristallina osservata è stata identificata come fase alpha in base al set di angoli in relazione ai quali sono stati osservati i picchi di intensità. Le misure sono state fatte in riflessione monodirezionale. Per semplicità tecnologica nella macchina sono il provino e l'acquisitore gli elementi rotanti, mentre la sorgente RX è fissa rispetto alla macchina.

Le misure si sono svolte in condizioni ambientali, con le seguenti caratteristiche:

- lunghezza d'onda: 1,5405980 Å;
- ampiezza di  $2\theta$  di misura: da 10,05° a 5,95°;
- intervallo di acquisizione tra i punti in  $2\theta$ : 0,1°;
- tempo di acquisizione ad ogni angolo: 10s.



Il materiale oggetto di studio presenta anche fase amorfa, la quale riflette la luce in modo diffuso. Il diffrattogramma osservato è quindi la convoluzione del diffrattogramma della fase cristallina e il diffrattogramma delle strutture amorfie. La difficoltà procedurale del calcolo del grado di cristallinità sta nell'operare la deconvoluzione nelle due componenti di fase amorfa e cristallina, di cui osservo solo la somma.

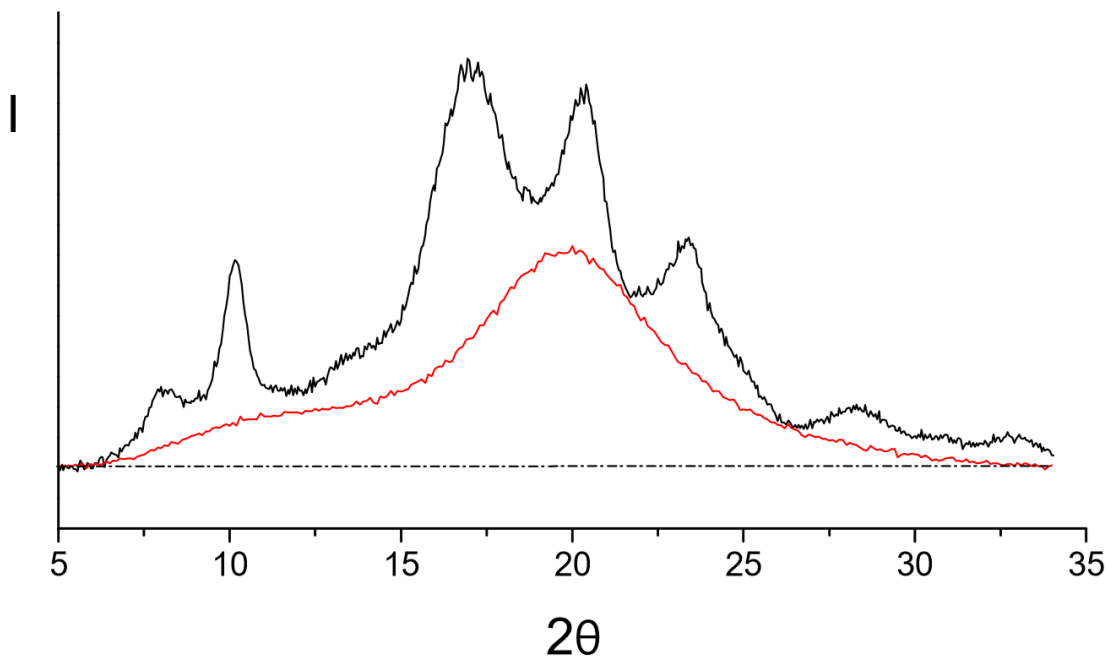


Figura 10.46: esempio di diffrattogramma di un polimero (in nero) e della sua sola frazione amorfa (in rosso).

Vista l'impossibilità di tarare il metodo con la misura del diffrattogramma di un polipropilene amorfo al 100%, si è proceduto con una stima della stessa, usata poi per tutti i calcoli, in modo da non introdurre errori qualora di considerino le misure di confronto (al più vi è un errore sistematico che si elide in buona parte nel confronto delle misure).

### 10.2.3 La procedura di calcolo

Il grado di cristallinità viene misurato con grandezze proporzionali alla massa, in modo indiretto e per questo soggetto ad errori peculiari del metodo di misura: questo comporta una misura non assoluta, ma relativa al metodo usato (non è possibile, per esempio, confrontare misure di cristallinità eseguite con il metodo DSC con quelle diffrattometriche in termini assoluti).

L'impossibilità di ottenere sperimentalmente la curva dell'intensità riflessa dalla fase amorfa porta in modo obbligato ad estrapolare tale informazione dalle misure diffrattometriche eseguite sul polimero semicristallino.

Si seguono i seguenti criteri suggeriti dalla letteratura:

- la curva dell'amorfo non deve oltrepassare le "valli" dei picchi cristallini per tutte le prove eseguite;
- la curva deve mantenersi uguale per tutti i provini e tutte le misure, al più traslata di un valore di intensità costante su tutto l'intervallo di integrazione, per correggere possibili errori sistematici di alcune misure.

Una tipica misura diffrattometrica si presenta come in figura 10.22.

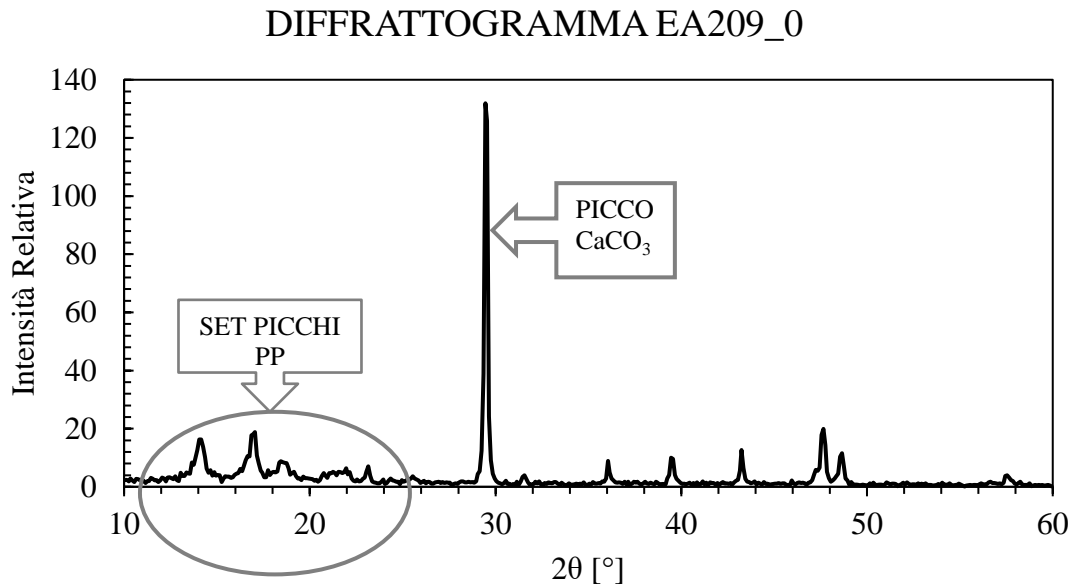


Figura 10.47: diffrattogramma del provino EA209\_0 esposto a titolo di esempio. Si evidenziano i picchi caratteristici del PP e il picco del CaCO<sub>3</sub>. Per una rappresentazione più pulita si sono uniti i punti sperimentali con modello lineare, che non è tuttavia il modello ricercato per il calcolo della cristallinità.

Si è deciso di restringere il dominio di integrazione agli angoli compresi tra 12,05° e 26,05° per semplificare le operazioni di deconvoluzione. La procedura di calcolo è comprensiva di tale scelta, che va sempre esplicitata per rendere ripetibile il calcolo.

La taratura della curva dell'amorfo è stata eseguita sui diffrattogrammi di tre provini non ciclati, uno per ogni materiale di studio, verificando che in tal modo la curva rispetti i criteri richiesti per tutte le misure.

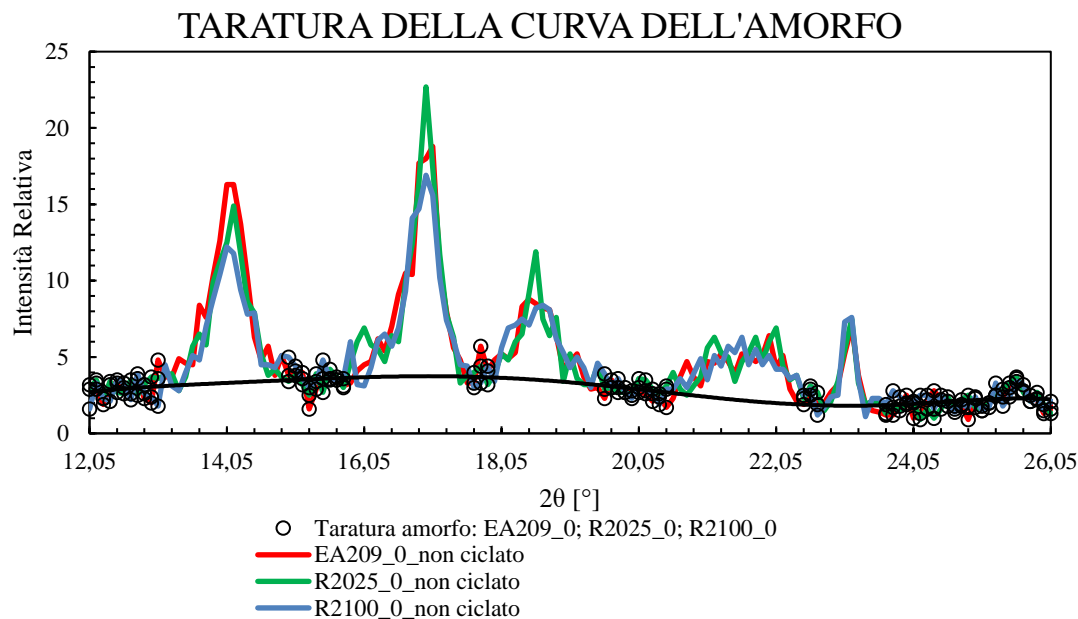


Figura 10.48: diagramma della taratura della curva dell'amorfo con i dati dei tre provini non ciclato. Si evidenziano i punti delle "valli" usati per trovare, con il criterio della somma degli scarti minimi quadratici, la curva relativa all'amorfo (si veda appendice D).

In appendice D è presente l'espressione del polinomio usato come curva dell'amorfo, insieme ai dati grezzi delle acquisizioni nell'intervallo di integrazione scelto. Si indica anche la traslazione, se attuata, della curva dell'amorfo nelle singole operazioni di calcolo rispetto alla curva di taratura. Per la curva di interpolazione dei dati relativi al polimero semicristallino si sono usate curve gaussiane dell'ottavo ordine (somma di otto gaussiane), sfruttando l'algoritmo di *best fit* del software *MatLab*, basato sul minimizzare la somma degli scarti quadratici. I criteri fisici che guidano la scelta della curva interpolante sono:

- curva sempre maggiore di zero;
- individuazione di 1 picco nell'intorno di 14.05°;
- individuazione di 1 picco nell'intorno di 17.05°;
- individuazione di 1 picco nell'intorno di 18.55°;
- individuazione di 1 picco o 2 picchi ravvicinati nell'intorno di 22.5°;
- evitare discontinuità e andamenti poco regolari.

Il set di picchi è caratteristico della fase alpha del PP da letteratura. Per rispettare i criteri fisici è necessario intervenire sull'applicazione di *fitting* in modo da far rispettare alla curva queste direttive, oltre a ricercare la compatibilità con i dati sperimentali.

Infine si è proceduto integrando con la funzione "*integrate*" di *MatLab* i modelli di fitting esportati dall'applicazione "*curve fit*". Il calcolo finale segue la 1.1. con il numeratore frutto della differenza tra l'area sottesa dalla curva di *fitting* e l'area sottesa dalla curva dell'amorfo.



## 10.2.4 Le misure diffrattometriche

Sono stati testati i provini riassunti in tabella indicando i livelli di ampiezza di tensione delle prove a fatica, le frazioni di vita stimate secondo le curve di [19]e [20] (v.s. sta per “vita stimata”), le frazioni di vita reali. Si sono considerati, in modo improprio, i cicli a rottura dei provini *run out* pari a 2000000 di cicli e quelli dei provini interrotti al raggiungimento di un diffuso sbiancamento pari ai cicli a cui sono stati interrotte le prove a fatica.

Tabella 10.1: riassunto delle prove diffrattometriche.

	$\sigma_{an}$ [MPa]	N [cicli]	N/N <sub>f</sub>	$\chi_c$
EA209_0_non ciclato	-	-	-	0,3885
R2025_0_non ciclato	-	-	-	0,3994
R2100_0_non ciclato	-	-	-	0,3694
EA209_1_13MPa_50%v.s._71926cicli	13	71926	0,19	0,5092
EA209_1_13MPa_75%v.s._108343cicli	13	108343	0,28	0,5361
EA209_1_13MPa_269%v.s._108343cicli	13	388558	1,00	0,5346
EA209_2_13MPa_10%v.s._15105cicli	13	15105	0,05	0,4350
EA209_2_13MPa_51%v.s._73499cicli	13	73499	0,22	0,4903
EA209_2_13MPa_76%v.s._109995cicli	13	109995	0,33	0,4620
EA209_3_12MPa_13%v.s._51527cicli	12	51527	0,03	0,5049
EA209_3_12MPa_50%v.s._194603cicli	12	194603	0,10	0,5628
EA209_3_12MPa_76%v.s._293540cicli	12	293540	0,15	0,5415
EA209_5_11.5MPa_58%v.s._381029cicli	11,5	381029	0,19	0,3667
EA209_5_11.5MPa_75%v.s._490551cicli	11,5	490551	0,25	0,5294
EA209_5_11.5MPa_run out	11,5	2000000	1,00	0,4555
EA209_6_14MPa_48%v.s._27927cicli	14	27927	0,11	0,3804
EA209_6_14MPa_100%v.s._58014cicli	14	58014	0,23	0,4983
EA209_6_14MPa_180%v.s._104475cicli	14	104475	0,41	0,5412
EA209_6_14MPa_435%v.s._253015cicli_rotto	14	253015	1,00	0,5121
R2025_8_13.5_16%v.s._9300cicli	13,5	9300	0,04	0,5703
R2025_8_13.5_50%v.s._30256cicli	13,5	30256	0,14	0,5370
R2025_8_13.5_77%v.s._46387cicli	13,5	46387	0,22	0,5355
R2025_9_12Mpa_116%v.s._384325cicli	12	384325	0,25	0,5370
R2025_9_12MPa_227%v.s._752833cicli	12	752833	0,48	0,5414
R2025_9_12MPa_331%v.s._1094498cicli	12	1094498	0,70	0,5012
R2025_9_12MPa_473%v.s._1566779cicli_rotto	12	1566779	1,00	0,5094
R2025_10_14MPa_49%v.s._17376cicli	14	17376	0,17	0,4697
R2025_10_14MPa_119%v.s._42207cicli	14	42207	0,41	0,5114
R2100_4_12MPa_103%v.s._5724cicli	12	5724	0,10	0,4410
R2100_4_12MPa_221%v.s._12257cicli	12	12257	0,21	0,5154
R2100_4_12MPa_1034%v.s._57293cicli_rotto	12	57293	1,00	0,5300
R2100_5_13MPa_229%v.s._3417cicli	13	3417	0,20	0,4189
R2100_5_13MPa_458%v.s._6828cicli	13	6828	0,39	0,4977
R2100_5_13MPa_683%v.s._10183cicli	13	10183	0,58	0,4997
R2100_6_10.5MPa_51%v.s._25441cicli	10,5	25441	0,01	0,4212
R2100_6_10.5MPa_101%v.s._49933cicli	10,5	49933	0,02	0,5028
R2100_6_10.5MPa_203%v.s._100755cicli	10,5	100755	0,05	0,5176

La diffrattometria ha rivelato una considerevole frazione di fase  $\alpha$ . Tale fase trigonale è frutto di lamelle cristalline spesse 10nm disposte in direzione radiale alla sferulite e con ramificazioni di giacitura normale [26]. Si differenzia dalla fase  $\beta$  (poco presente nei pezzi ottenuti per stampaggio a iniezione) per la maggior interazione tra le lamelle a causa degli ingombri, che rendono più difficoltose le deformazioni plastiche della fase amorfa racchiusa tra le lamelle. Il risultato è una bassa deformazione plastica delle sferuliti qualora il provino venga sollecitato assialmente. Vi è un comportamento al CRSS (*Critical Resolved Shear Stress*) governato dalla concentrazione di tensione presente ai bordi delle sferuliti, frutto di imperfezioni, impurezze e catene più corte. Si sviluppano, al bordo, elevate deformazioni, *craze* e possibili punti di innesco di cricche.

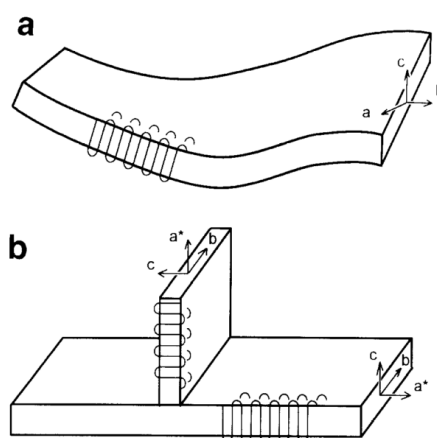


Figura 10.49: immagine tratta da [26]. Schema della disposizione delle lamelle cristalline in fase  $\beta$  (a) e in fase  $\alpha$  (b). Si indica con  $a^*$  la direzione di crescita della lamella, con  $b$  la direzione trasversale sul piano di crescita e con  $c$  la giacitura.

Il meccanismo di danneggiamento microstrutturale durante la vita a fatica non è stato ancora indagato nel dettaglio. Un punto di partenza per i ragionamenti può essere pensare al fenomeno con meccanismi di danneggiamento analoghi ai meccanismi della sollecitazione quasi-statica. La differenza sta nella minor estensione di tali moti relativi microstrutturali a bassi carichi, rispetto a quelli raggiunti nella caratterizzazione statica. Tuttavia il ripetersi ciclico delle condizioni di carico facilita l'avvenimento di tali micro-meccanismi ed aumenta le tensioni di taglio che localmente danno *craze* e nucleazioni di cricca. La reciproca partecipazione delle sferuliti alle deformazioni viene meno qualora vi sia scollamento al bordo delle stesse, con in conseguente carattere fragile esteso che caratterizza la rottura per fatica.

Non è dato sapere, con i mezzi a nostra disposizione, quanto sia rilevante in termini di vita a fatica il tempo trascorso dal materiale in condizioni di buona continuità (solo piccoli microvuoti, non in numero elevato e di dimensioni del micron). Il meccanismo di danneggiamento microstrutturale prevede, secondo la letteratura, rottura dei cristallini. Vi sono da considerarsi tuttavia due aspetti fondamentali:

- il materiale è probabile sia, ad un certo istante della sua vita, soggetto a discontinuità interne (non osservate esternamente se non con sbiancamento diffuso nelle ultime fasi di vita) causate dalla formazione di *craze* e cricche favorite da microporosità e inclusioni estranee alla matrice polimerica;
- il materiale è soggetto a temperature superficiali in prova spesso superiori a 29 °C (sempre mantenute inferiori a 30°C). Possono essere di qualche grado superiori nel cuore e si rammenta che la durata temporale delle prove stesse è molto elevata, tipicamente di qualche giorno, fino a settimane per i provini a lunga vita.

Il primo aspetto può influenzare la cristallizzazione indotta dalle tensioni, forzandola per poi in parte rilassarla alla propagazione di cricca.

Il secondo aspetto agevola i meccanismi microstrutturali di riassetamento dipendenti dal tempo e dalla temperatura. In letteratura [27] sono state studiate le proprietà del polipropilene soggetto a processi di ricottura, che prevedono temperatura elevate (90÷150°C [27]) e tempi ridotti a 12h per motivi commerciali. È stato misurato un aumento di cristallinità della fase  $\alpha$  causato in buona parte dallo scioglimento di fase  $\beta$  (caratterizzata da una temperatura di fusione minore) che ricristallizza in fase  $\alpha$ . Le temperature di ottimizzazione del processo di ricottura è di 150°C, ben al di sopra di quelle misurate nelle prove a fatica. Non sono da escludersi tuttavia processi analoghi che interessino la fase amorfa, la quale non necessita di così elevate temperature per attivare la propria cinetica e che ha a disposizione tempi elevati per riorganizzarsi nelle prove a fatica in cui il materiale viene scaldato per effetto isteretico.

Non è stato possibile sintetizzare le misure con una legge matematica che le leghi ad altri parametri di misura.

Viene di seguito esposto a titolo di esempio un caso di interpolazione usata per il calcolo della cristallinità e successivamente si diagrammano i dati dei provini. Si è cercato di confrontare l'andamento del grado di cristallinità con l'andamento di ... durante i cicli di vita. Le ipotesi formulate si basano sul carattere esotermico della cristallizzazione. Inoltre si considerano i meccanismi sovra citati. Per avvalorare tali ipotesi sono necessarie più misure. In mancanza di tempo non è stato possibile procedere con un approccio rigoroso basato sul DOE (*Design Of Experiment*) per la ricerca di un modello che correli l'evoluzione microstrutturale di cristallinità con le macro-misure ottenute nelle prove a fatica e quindi che cerchi di spiegare in modo più completo il fenomeno di danneggiamento in atto.

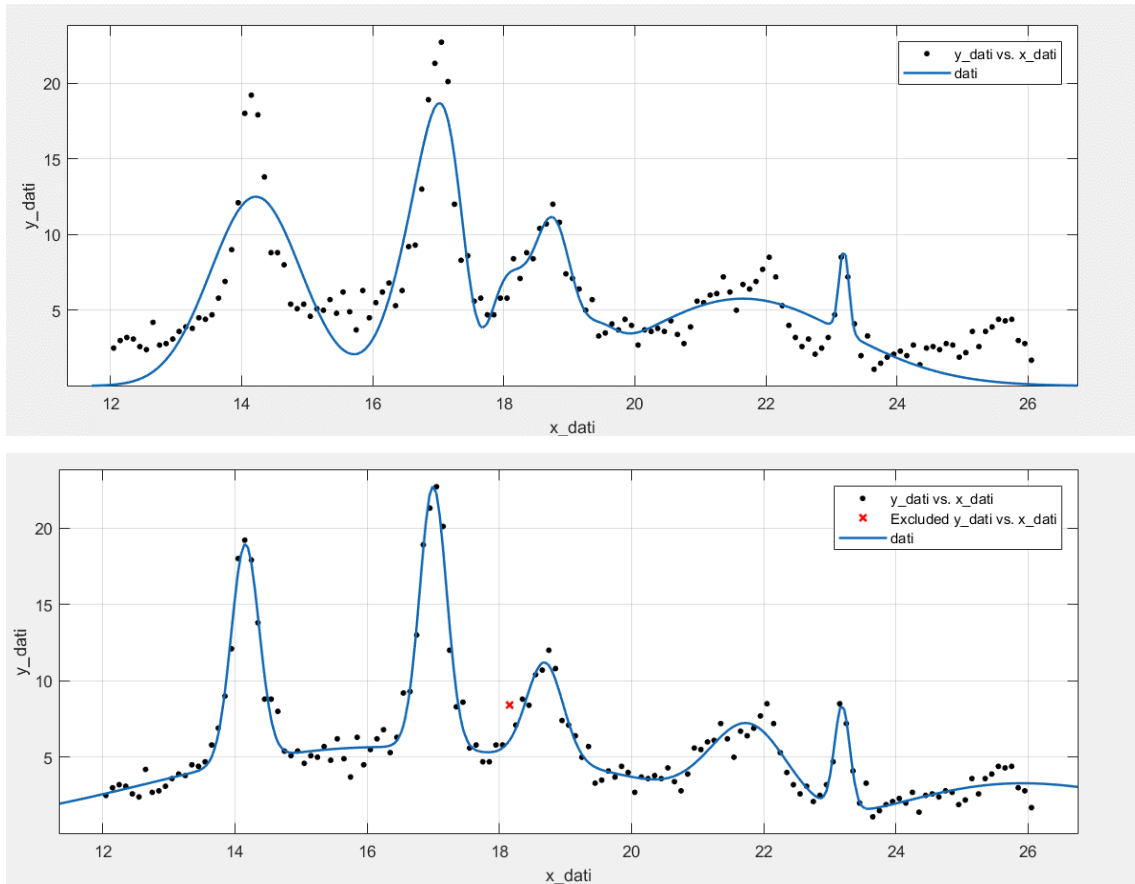


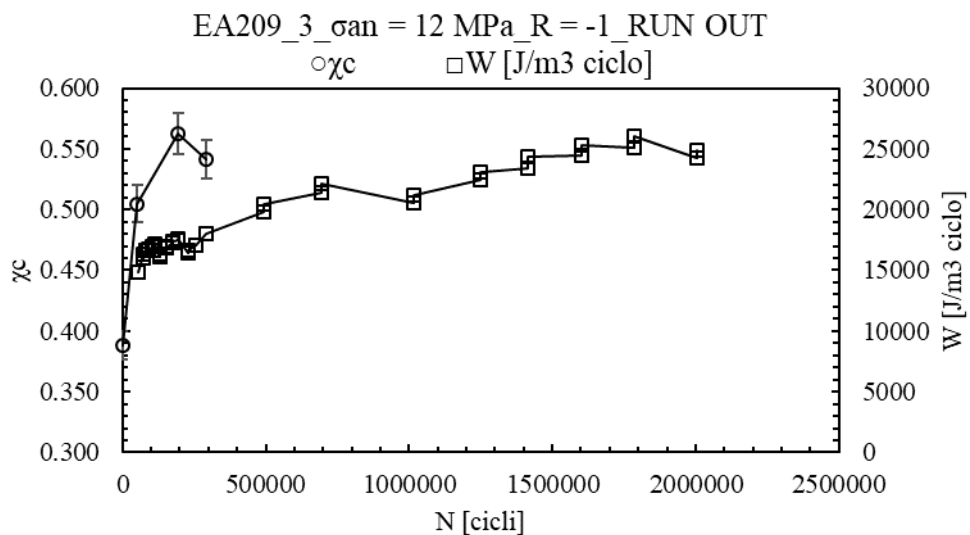
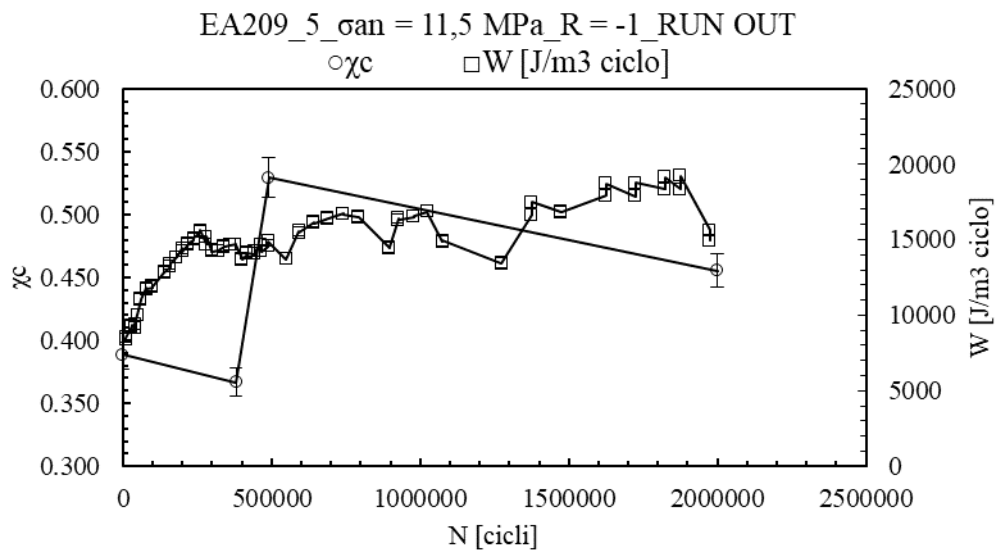
Figura 10.50: screenshot di grafici dell'interpolazione eseguita con MatLab per il provino EA209\_6 a rottura (253015 cicli). In alto si evidenzia come il criterio di minimizzazione della somma degli scarti al quadrato non sia funzionale ai fini della curva ricercata. In basso vi è l'interpolante usata con evidenziato il punto escluso dall'interpolazione ai fini di ottenere la curva che rispetta le caratteristiche sopra esposte.

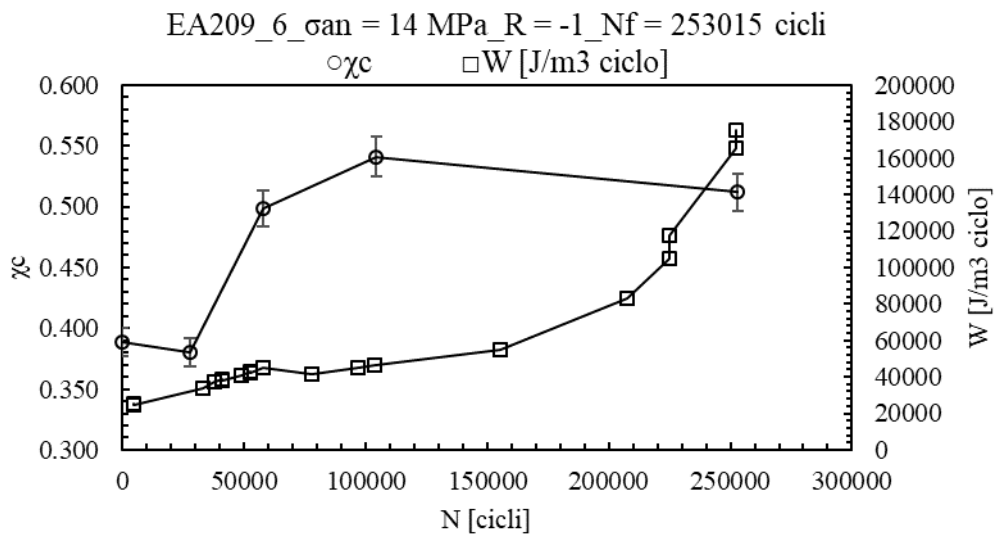
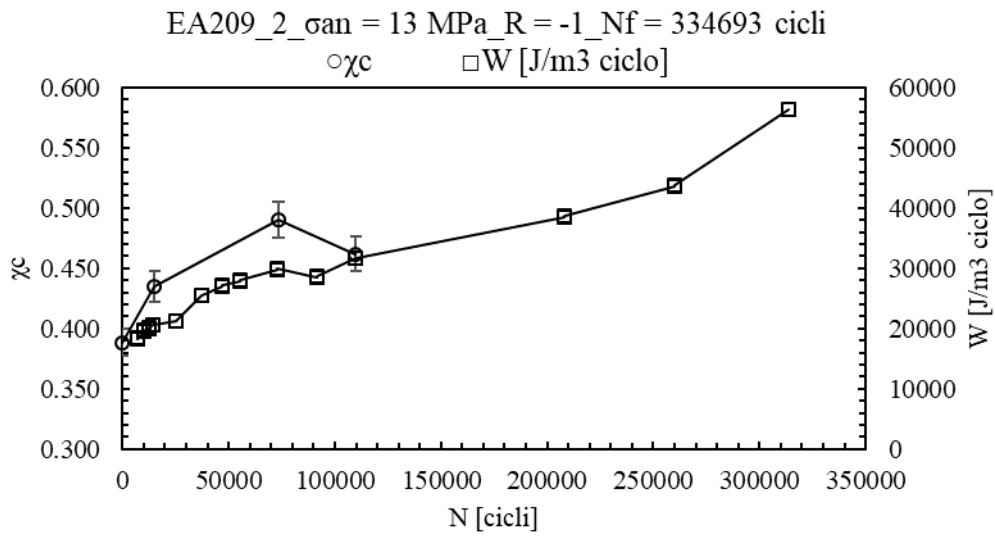
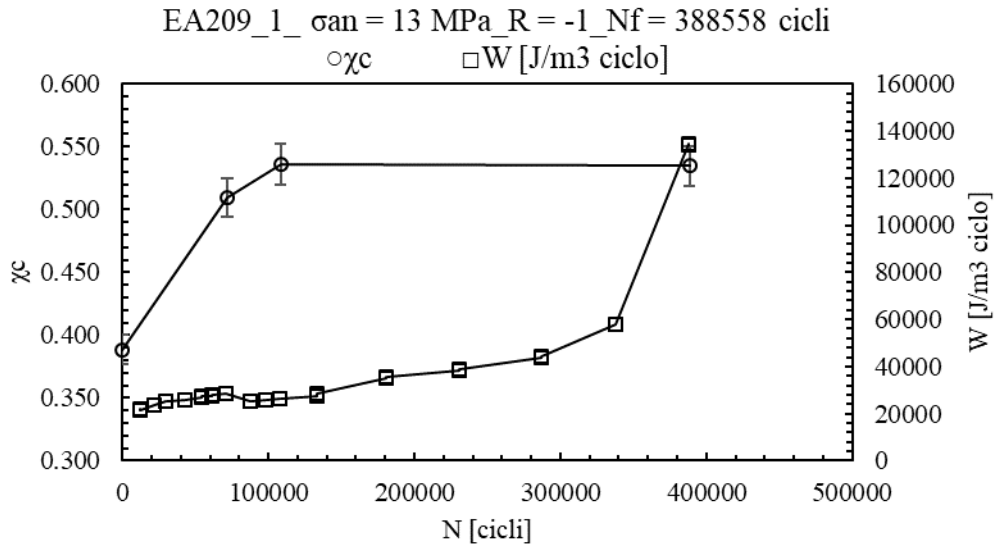
## 10.2.5 Confronto tra l'evoluzione del grado di cristallinità e la densità di energia meccanica isteretica

Le misure dell'evoluzione del grado di cristallinità vengono di seguito rappresentate in funzione del numero di cicli. Si cerca di confrontare l'evoluzione della microstruttura con l'andamento energetico monitorato durante la prova. A causa dell'incertezze del metodo di misura della densità di energia dissipata per ciclo si decide di rappresentare gli andamenti della densità di energia meccanica isteretica fornita al materiale per ciclo. L'evoluzione della cristallinità viene fatta iniziare da un grado relativo al provino del medesimo materiale misurato senza aver subito alcun ciclo di sollecitazione a fatica. I dati sperimentali sono quindi uniti da un modello lineare per semplicità espositiva. Ad ogni misura è associata una banda di errore pari a  $\pm 3\%$  relativa alla quantità oltre la quale si ritiene essere significativa la variazione del grado di cristallinità. Inoltre si diffida da variazioni brusche misurate, le quali difficilmente possono essere spiegate con i meccanismi conosciuti e per questo si ritiene siano dovute a errori di misura. Si tenga presente inoltre che anche i punti sperimentali di  $W$  sono

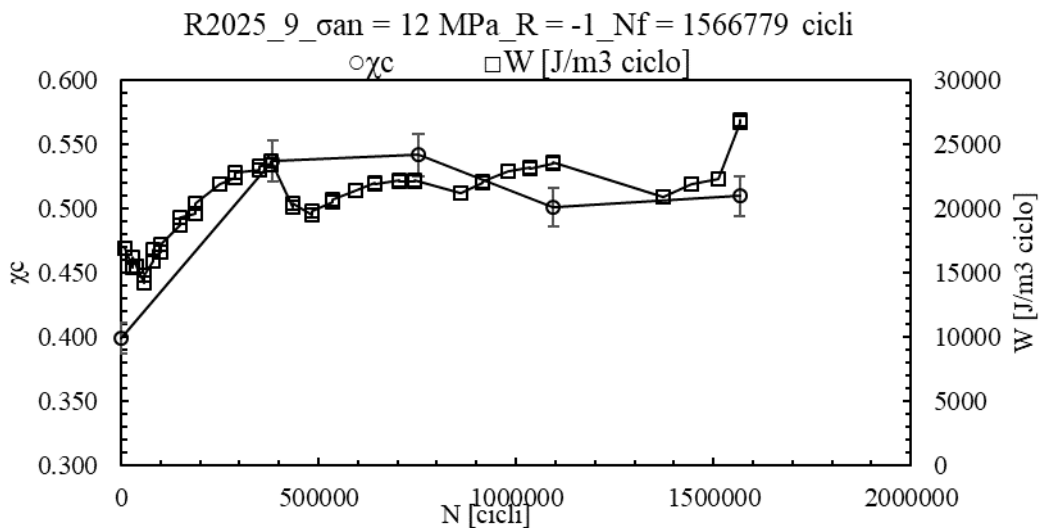
uniti da un modello lineare per semplicità espositiva. Vi sono infine dei caratteristici abbassamenti del parametro  $W$  in corrispondenza della ripresa delle prove a fatica, ovvero subito dopo i punti sperimentali delle misure diffrattometriche: sono dovuti, più che a un comportamento viscoso, all'influenza della temperatura che, non raggiunta la completa omogeneità nel provino, lo rende, anche se localmente alle medesime condizioni termiche misurate e quindi al medesimo comportamento costitutivo, maggiormente vincolato dalla continuità del materiale circostante. Questo argomento verrà approfondito nei paragrafi seguenti.

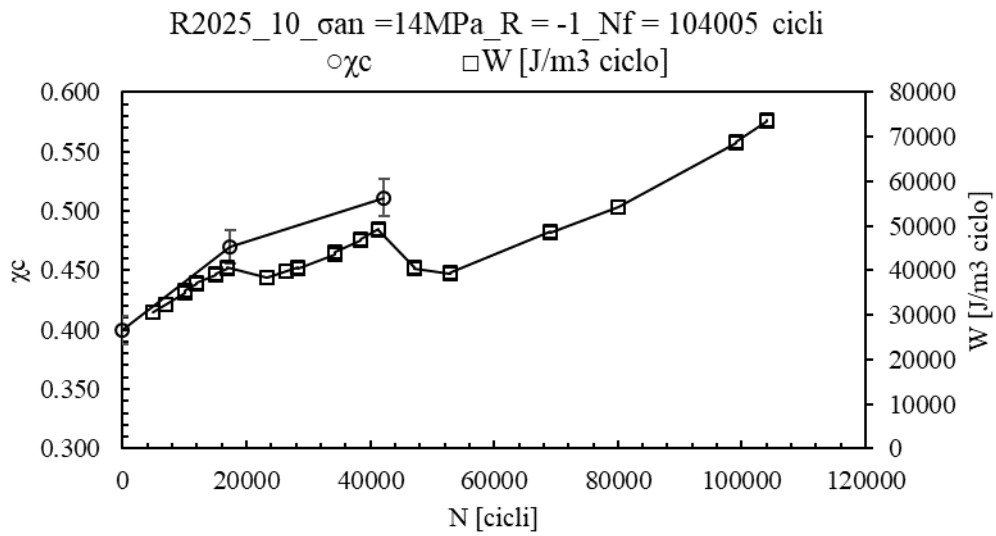
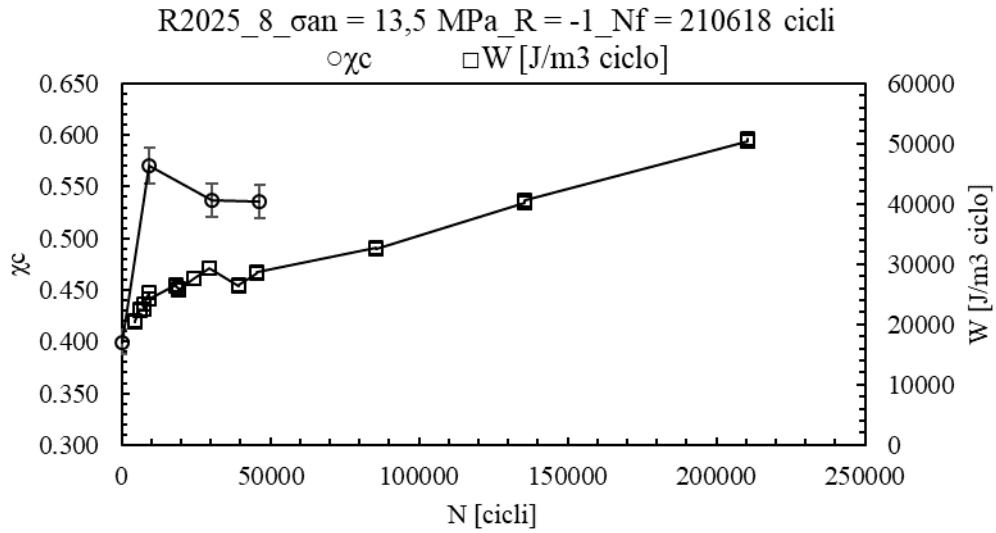
I grafici sono ordinati per materiale e per ampiezza di tensione crescente.





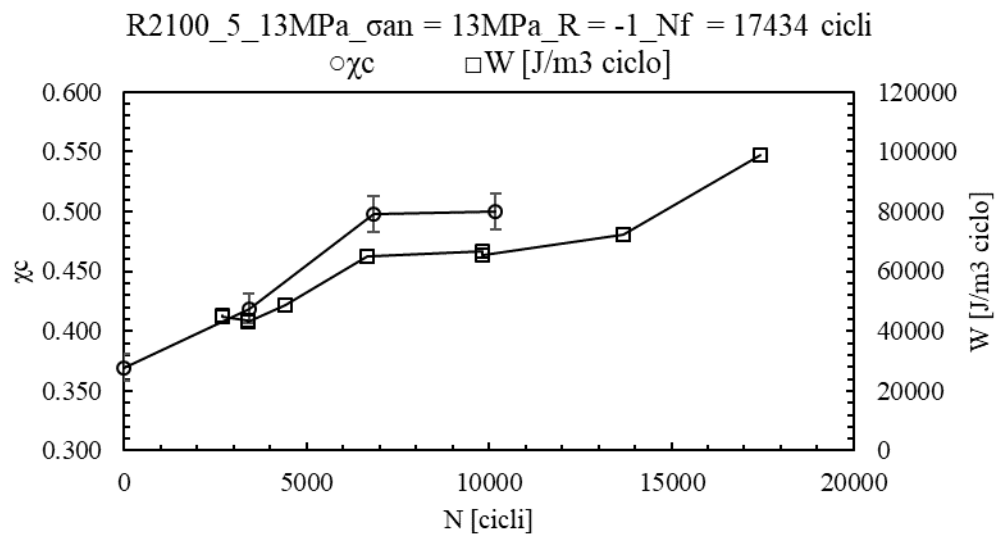
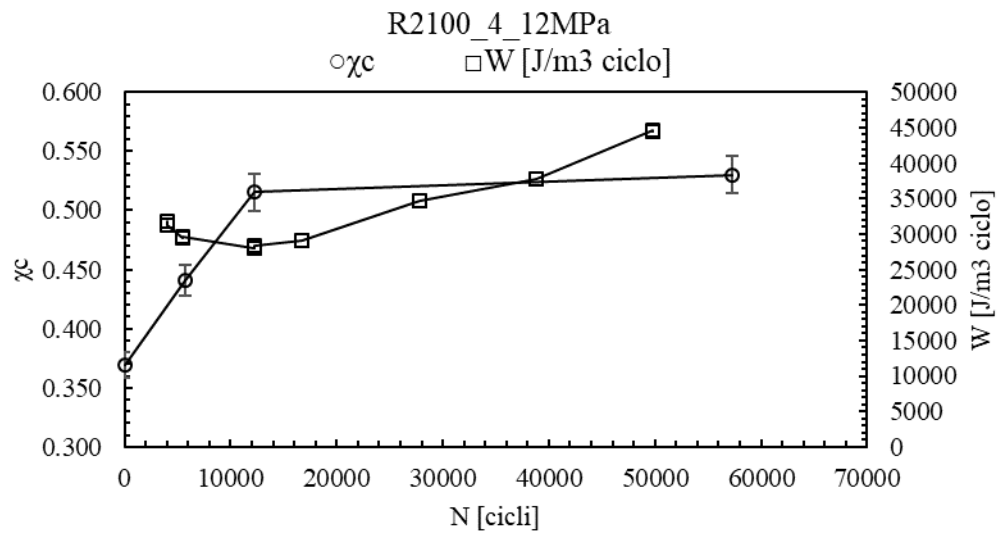
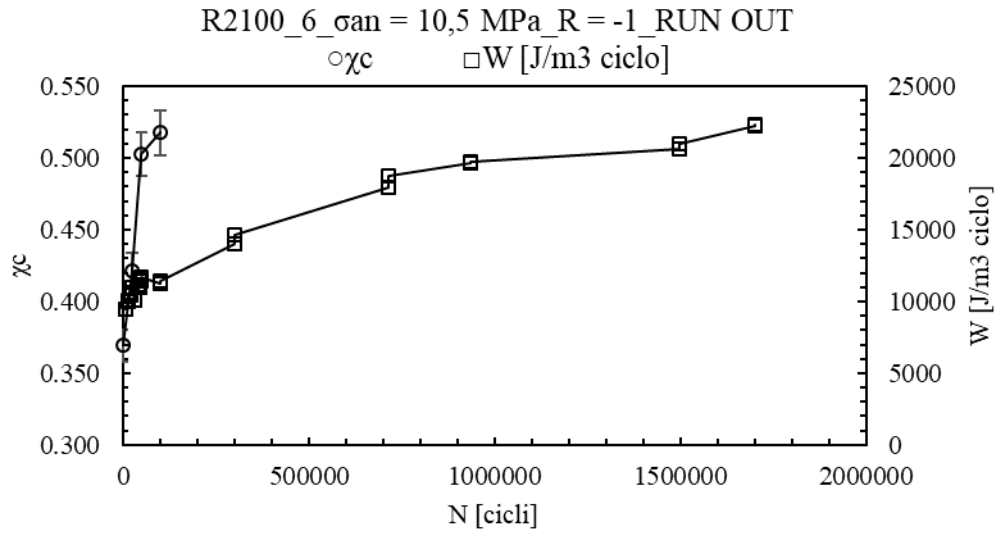
Nel materiale EA209 vi è un indubbio aumento del grado di cristallinità, soprattutto nelle prime fasi della vita. Il valore relativo all'inizio vita si presume possa portare ad andamenti non veritieri, nonostante in letteratura si considera influente per il grado di cristallinità, a parità di materiale, solo la tecnologia di processo, senza considerare alcuna variazione tra pezzo e pezzo. L'aumento di cristallinità potrebbe essere dovuto al raggiungimento della temperatura di prova, più elevata di quella ambiente, che dà inizio ad invecchiamento accelerato, un'operazione di tempra non voluta che porta alla ricristallizzazione parziale del materiale. L'andamento di cristallinità tende a stabilizzarsi, considerando la sua banda di errore, con lo stabilizzarsi di  $W$ . Questo potrebbe essere dovuto all'esaurirsi della massa presente in configurazioni termo-attivabili dal livello di temperatura raggiunto, ovvero l'esaurirsi della massa che di fatto può ricristallizzare. Successivamente gli andamenti si scostano: si presume questo sia dovuto a meccanismi di danneggiamento, come micro-cricche, che di fatto aumentano la deformazione misurata dall'estensometro, quindi l'area del ciclo disteresi, ma senza modificare le condizioni di temperatura che vengono mantenute sotto i 30°C. Inoltre tali vuoti portano ad avere condizioni più gravose di carico in porzioni di materiale che in parte si orientano, per quanto possibile, in direzione di carico in nuovi costrutti ordinati, e in parte subiscono l'azione distruttiva della sollecitazione sulle lamelle cristalline. Questo ultimo meccanismo sembra essere predominante in alcuni casi in cui si registra una diminuzione di cristallinità.





Le considerazioni fatte per l'EA209 possono valere anche qui per il medesimo materiale. Vi è inoltre la presenza di materiale riciclato che presenta catene polimeriche mediamente più corte, di più facile riorganizzazione.





Il materiale R2100 presenta andamenti più regolari di crescita iniziale e di successiva stabilizzazione. Si giustifica questo con l'elevata presenza di catene corte visto che il materiale è al 100% polipropilene riciclato.

L'indagine sui meccanismi di evoluzione microstrutturale necessita di ulteriori misure sperimentali per essere avvalorata.

## 10.3 L'evoluzione della risposta meccanica

La risposta meccanica del materiale viene monitorata nel corso della sua vita analizzando i cicli di isteresi immediatamente precedenti ad ogni raffreddamento. Oltre al calcolo dell'area sottesa dal ciclo di isteresi, argomento trattato nel paragrafo successivo, si calcola la deformazione media del ciclo e il suo modulo dinamico, secondo le seguenti definizioni.

$$\varepsilon_m = \frac{\max\{\varepsilon_{i,ciclo}\} + \min\{\varepsilon_{i,ciclo}\}}{2} \quad (10.1)$$

$$E_{din} = \frac{\max\{\sigma_{i,ciclo}\} - \min\{\sigma_{i,ciclo}\}}{\max\{\varepsilon_{i,ciclo}\} - \min\{\varepsilon_{i,ciclo}\}} \quad (10.2)$$

L'equazione 10.1 considera che i punti vengo acquisiti a intervalli di tempo fissi, ma non sono necessariamente equi-distribuiti in trazione e in compressione, soprattutto con il progredire del danneggiamento che accentua l'asimmetria del comportamento del materiale.

L'equazione 10.2 riassume il ciclo di isteresi con un andamento lineare che è indicativo della sua evoluzione nel tempo, ma non esprime le variazioni di forma del ciclo, ovvero l'asimmetria del comportamento in trazione e in compressione.

Di seguito si espone un tipico esempio dell'andamento della deformazione media del ciclo di isteresi, la quale aumenta sia per effetto plastico sia per effetto di un contributo visco-elastico non recuperabile nel tempo ciclo. Tale contributo viene recuperato al momento dell'interruzione della prova e dello smontaggio del provino, qualora sia stata pianificata una misura diffrattometrica. Il conteggio viene quindi azzerato al proseguire della stessa e la deformazione viene corretta sommando il valore della deformazione media raggiunta prima dell'interruzione: questo dà vita a discontinuità dovute al contributo visco-elastico recuperato che non andrebbe considerato nella correzione. Nelle schede provino si lasciano tali andamenti, corredati da una nota che ne spiega la causa.

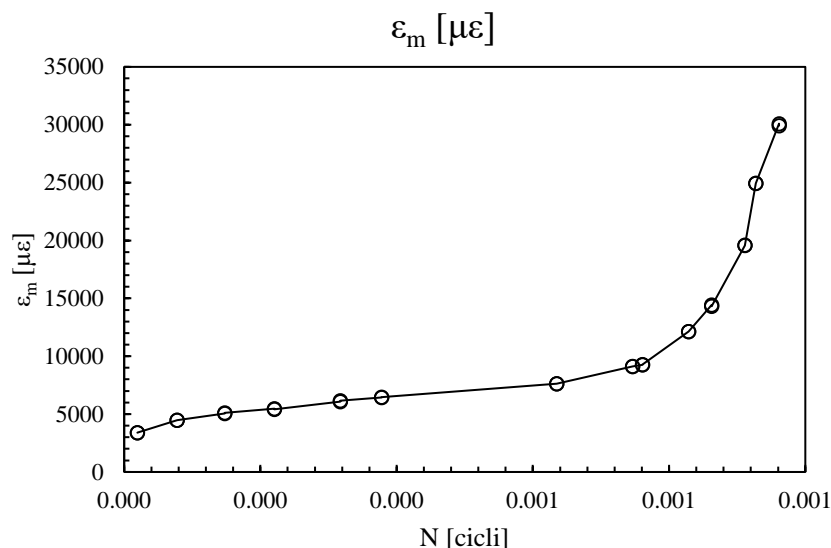


Figura 10.51: andamento della deformazione media del provino EA209\_7\_14MPa\_R=-1\_N<sub>f</sub>= 206337 cicli

L'andamento di figura 10.26 è relativo a un provino soggetto ad alto carico, che evidenzia le tre fasi tipiche di tutti gli andamenti osservati, a meno di discontinuità dovute ad errori di misura o ai motivi precedentemente spiegati.

- La prima fase è caratterizzata da un'altra velocità di deformazione media che diminuisce progressivamente.
- La seconda fase è caratterizzata da una velocità di deformazione media costante, di valore crescente con il carico.
- La terza fase è caratterizzata da una velocità di deformazione media crescente in modo esponenziale fino alla rottura del componente. Questa fase non viene evidenziata nei provini *run out* mentre negli altri aumenta la sua accelerazione con l'aumento del carico.

L'andamento della deformazione media è di fatto simile all'andamento della deformazione durante le prove di creep, che si compone di creep primario, secondario e terziario. Nonostante il controllo in forza della macchina a rapporti di ciclo pari a -1, la deformazione media cresce in direzione positiva. La deformazione è maggiore in trazione a causa del minor valore del modulo elastico in trazione rispetto a quello in compressione. L'asimmetria si accentua con il danneggiamento come evidenziato dall'andamento dei cicli di isteresi.

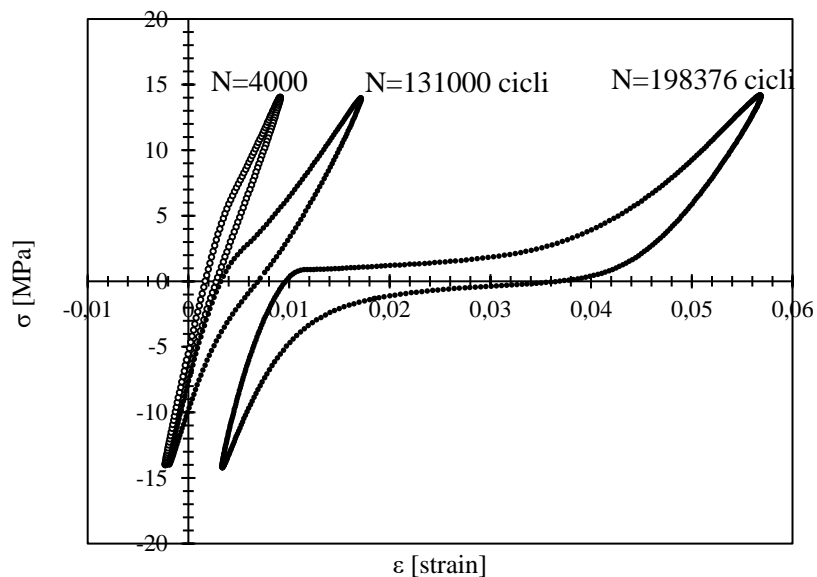


Figura 10.52: cicli di isterisi presi a inizio vita, a metà vita e a fine vita del provino EA209\_7.

L'esempio trattato in figura 10.27 è accentuato dall'alto divello di carico della prova e dall'omogeneità del materiale, privo di percentuali di riciclato, che anche staticamente presenta un'elevata deformazione a rottura. Il materiale R2025 e R2100 presentano andamenti analoghi, ma che si interrompono per la rottura del provino ben prima di raggiungere tali ampiezze di deformazione. Ciò comporta che a parità di carico imposto, vi sia un maggior intervallo di deformazione del materiale EA209 rispetto agli altri, con conseguente aumento dell'area del ciclo come si evince dalle curve di sintesi costruite con il parametro W. Considerando la degenerazione asimmetrica della forma del ciclo, si evince come il modulo dinamico non colga a pieno le informazioni di rigidità del materiale soggetto a prove a fatica. Viene calcolato comunque e usato nei ragionamenti per la sua semplicità di trattazione, normalizzando rispetto al suo valore iniziale.

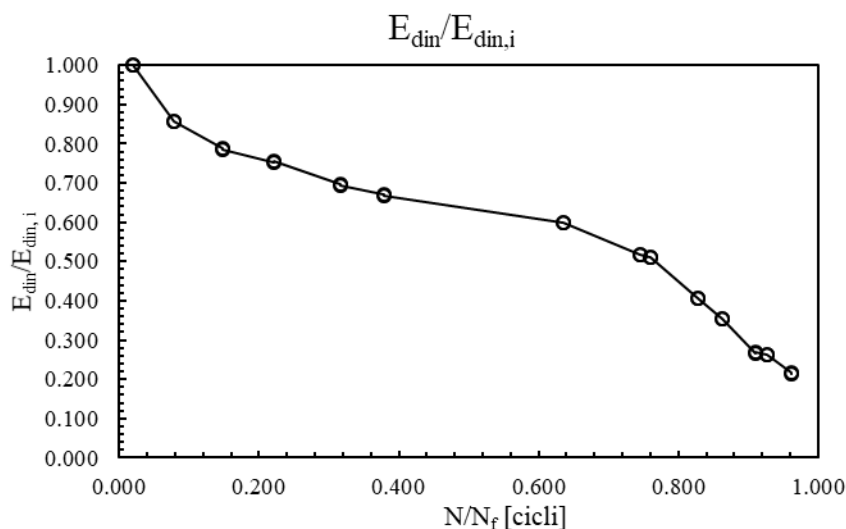


Figura 10.53: andamento del modulo dinamico normalizzato del provino EA209\_7\_14MPa\_R=-1\_N<sub>f</sub>=206337 cicli.

L'andamento del modulo dinamico è speculare a quello della deformazione media, poiché governati dai medesimi meccanismi di danneggiamento del materiale che presentano gli andamenti osservati.

## 10.4 L'evoluzione della risposta energetica

Si consideri il volume materiale del provino relativo alla lunghezza sottesa dall'estensometro per la misura della deformazione. In prima approssimazione si può considerare la misura dell'area del ciclo di isteresi come il valore puntuale della densità di energia meccanica fornita al materiale per effetto isteretico, a meno della disomogeneità dell'equazione costitutiva che varia con la temperatura, come approfondito nel capitolo 4. Se si assume un ragionamento analogo per il valore di  $Q$ , basato sull'indipendenza della misura dall'area di misura stessa, è possibile ragionare su un volume materiale molto piccolo, puntuale rispetto alle dimensioni del provino. Il passaggio è analogo in senso opposto, ovvero passare da un volume ristretto a quello più esteso sulla sezione utile. Le considerazioni di carattere energetico di seguito trattate valgono per qualsiasi volume di controllo materiale compreso nella lunghezza utile del provino, ad un'adequata distanza dagli effetti di bordo. In primis si tratta la misura della densità di energia meccanica fornita al materiale ad ogni ciclo. Tale misura energetica viene considerata la più accurata vista la mancanza di soggettività nell'operazione di calcolo e la catena di misura ormai consolidata in ambito scientifico. È presa quindi a riferimento per i ragionamenti che vertono sul bilancio energetico del primo principio della termodinamica, ipotizzando che, nei limiti della sua variazione, vi sia un effetto proporzionale sulla densità di energia dissipata per ciclo. Si tratta la misura in termini aleatori trovando una distribuzione gaussiana che presuppone, per il teorema limite centrale, l'assenza di un effetto preponderante di rumore. Si calcola quindi la deviazione standard per il calcolo dell'incertezza. Segue l'esposizione degli andamenti caratteristici di  $W$ , di  $Q$ , del loro rapporto e della differenza di energia interna.

### 10.4.1 L'incertezza di $W$

È stato effettuato un campionamento fitto dei cicli di isteresi per la prova R2025\_1 eseguita un'ampiezza di tensione pari a 8 MPa. Il basso carico, il basso numero di cicli trascorso tra un'acquisizione e l'altra (100 su un provino RUN OUT) e il controllo della temperatura del materiale mantenuta costante, permettono di trascurare in linea teorica la variazione di equazione costitutiva del materiale dovuta al danneggiamento e alla dipendenza dalla temperatura. Si cerca di avvalorare l'assunzione verificando se la distribuzione dei valori di  $W$  risulti gaussiana, con l'utilizzo del test del chi-quadro.

Vengono suddivisi i valori misurati in 16 classi di appartenenza. L'esito del test è dipendente da questa scelta. L'acquisizione si compone di 62 cicli acquisiti ogni 100 cicli, da 1454045 cicli a 1460145 cicli. In tabella vengono esposti i risultati riassuntivi del test, accompagnato dal confronto tra la distribuzione attesa (gaussiana) e quella osservata.

Tabella 10.2: riassunto test statistico del chi-quadro operato su 62 campionamenti ravvicinati di W.

n° classe	valore centrale classe di W [J/m <sup>3</sup> ciclo]	frequenza osservata [%]	frequenza attesa [%]	R
1	3205	1.612903	1.769335	0.008575
2	3215	3.225806	2.981406	0.012421
3	3225	9.677419	4.616271	3.440318
4	3235	6.451613	6.567823	0.001275
5	3245	4.83871	8.586425	1.014174
6	3255	8.064516	10.31489	0.304395
7	3265	17.74194	11.3862	2.199602
8	3275	11.29032	11.54929	0.0036
9	3285	6.451613	10.76449	1.071352
10	3295	8.064516	9.219207	0.089666
11	3305	6.451613	7.255299	0.055196
12	3315	9.677419	5.246601	2.319965
13	3325	3.225806	3.486271	0.012065
14	3335	0	2.128647	1.319761
15	3345	1.612903	1.194275	0.09098
16	3355	1.612903	0.61569	1.001394
				$\chi^2$
				12.94474
		errore [%]	p <sub>1</sub>	p <sub>2</sub>
		0.1	0.05	0.95
		gradi di libertà v	$\chi^2(p_1, v)$	$\chi^2(p_2, v)$
		13	5.892	22.362
numero dati		numero classi	errore test chi <sup>2</sup>	esito
62		16	10%	positivo

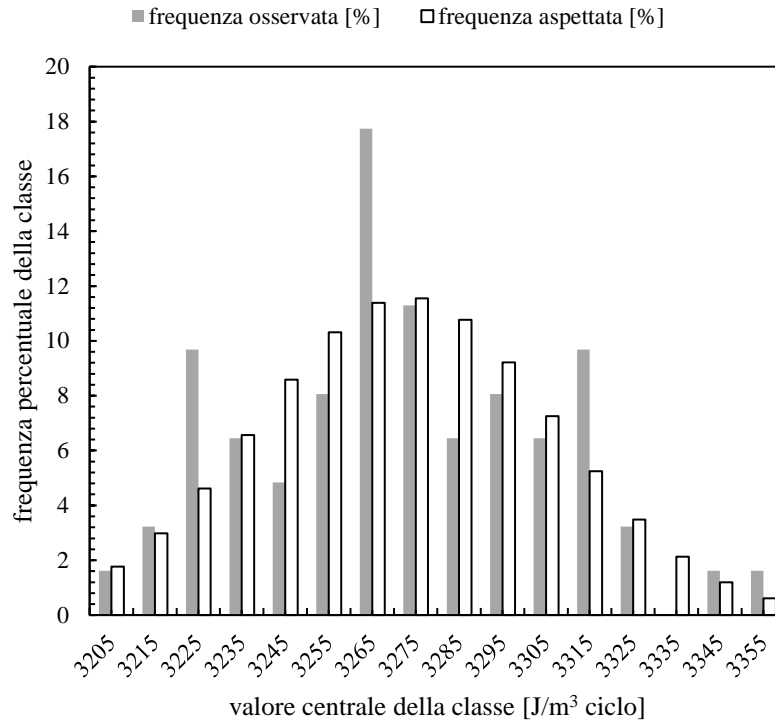


Figura 10.54: istogramma di confronto tra la distribuzione gaussiana attesa e la distribuzione osservata.

Si conclude l'analisi affermando che ci sono buone motivazioni statistiche per considerare l'andamento gaussiano, e quindi l'assenza di disturbi di distribuzione preponderante nell'intervallo di acquisizione. Si calcola la deviazione standard e la si moltiplica per 3 per considerare il considerare il 97.5 % di grado di confidenza. Si ottiene un'incertezza quindi pari a  $\pm 100$  J/m<sup>3</sup> ciclo associata al valor medio del campionamento eseguito, ovvero nel periodo di campionamento si può considerare W costante a meno dell'incertezza stimata.

## 10.4.2 Gli andamenti energetici

Per descrivere gli andamenti di densità di energia misurati durante l'evoluzione del materiale nelle prove a fatica si prende ad esempio il provino R2025\_3, caratterizzato da una percentuale intermedia di materiale riciclato (25%) e da un livello di carico tale da permettere di evidenziare tutte le fasi dell'evoluzione.

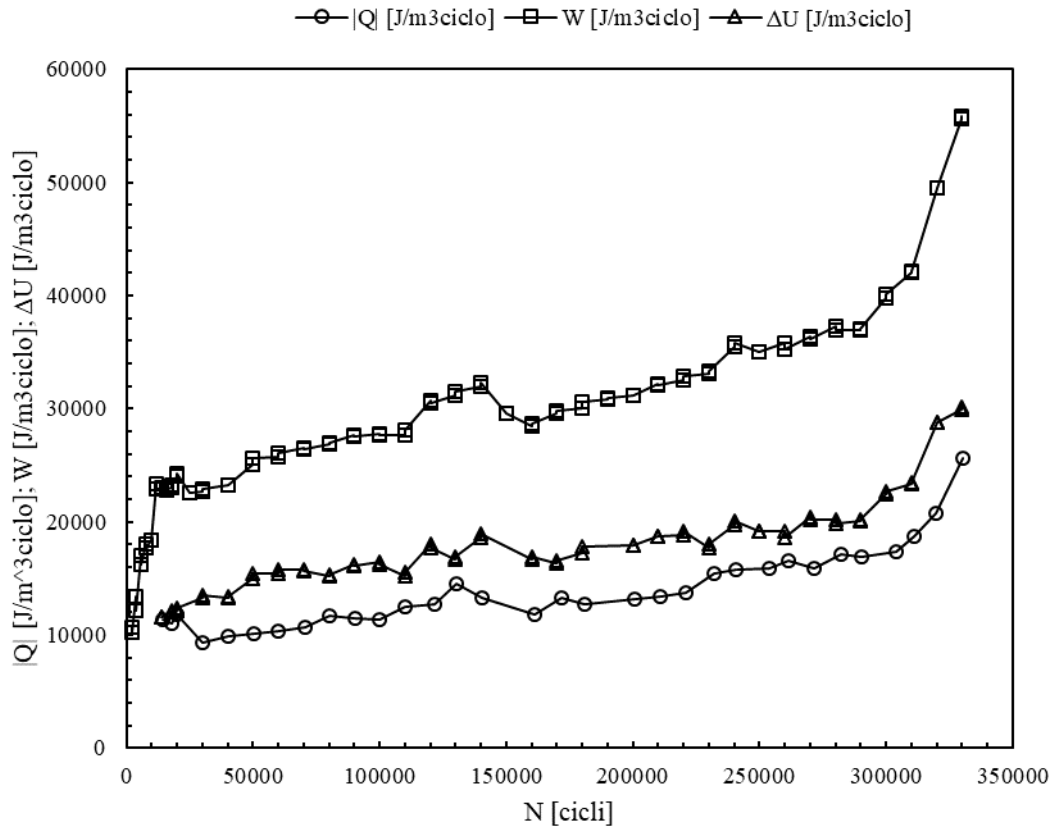


Figura 10.55: anamenti energetici del provino R2025\_3\_13MPa\_R=-1\_Nf=335130.

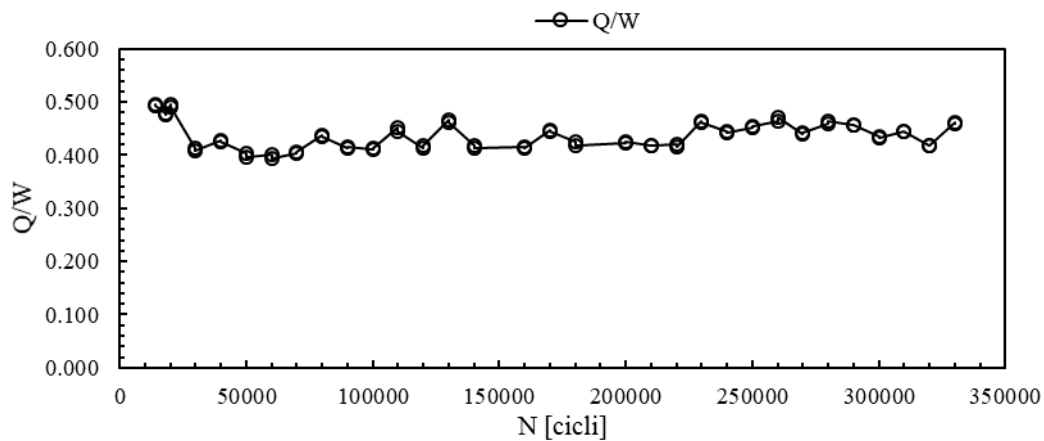


Figura 10.56: rapporti  $Q/W$  del provino R2025\_3\_13MPa\_R=-1\_Nf=335130.

Come per le altre grandezze relative al danneggiamento, anche l'energia si presenta con tre fasi caratterizzate da peculiari andamenti, analizzati di seguito.

- La fase iniziale in cui  $W$  è più facilmente acquisibile a pochi cicli dalla partenza della prova. Risente in parte del transitorio di omogeneizzazione del campo di temperatura del provino, ma l'elevata crescita iniziale di deformazione risulta predominante. L'alta velocità di crescita di  $W$  implica un crescente riscaldamento isteretico che complica il controllo della temperatura ai fini di mantenerla costante durante le prime fasi di prova. Risulta quindi



difficile dal punto di vista sperimentale eseguire correttamente dei raffreddamenti durante i primi cicli di vita e quindi non è stato possibile monitorare l'andamento di  $Q$ . Tuttavia è ipotizzabile segua lo stesso andamento di  $W$ , sia per ragioni legate ai meccanismi di danneggiamento, sia dall'osservazione generale di una tendenza a mantenere il rapporto  $Q/W$  costante per la maggior parte della vita (figura 10.31).

- La seconda fase presenta una stabilizzazione della velocità di crescita dei valori di energia. È dovuto alla stabilizzazione dei meccanismi di danneggiamento che non mutano in modo elevato la rigidità del materiale. Conseguentemente la deformazione rimane a velocità costante e l'area del ciclo di isteresi segue tale andamento, visto il controllo in forza delle prove eseguite. In questa fase è facilmente misurabile  $Q$  visto che l'evoluzione del materiale risulta lenta. In buona approssimazione si riesce ad ottenere, a una determinata frequenza di prova e a una determinata configurazione termica al contorno, la stabilizzazione della temperatura del provino entro variazioni trascurabili rispetto a quelle misurate al raffreddamento. L'andamento di  $Q$  risulta più rumoroso a causa dell'incertezza della catena di misura. Questa fase presenta una pendenza crescente con il livello di carico. I valori di  $\Delta U$  compongono la variabilità di  $Q$  e di  $W$  sotto un'unica grandezza: l'andamento calcolato non è veritiero dell'incertezza del trend di  $\Delta U$  perché vi sono effetti di compensazione dovuti alla variabilità di  $Q$  e di  $W$  che possono migliorare apparentemente l'andamento stesso. In questa fase si nota come si mantenga costante il rapporto tra  $Q$  e  $W$ , ovvero come  $Q$  costituisca una porzione fissa dell'energia fornita al materiale, sintomo della costante capacità di trattenere al suo interno energia. A 150000 cicli si è mantenuta la prova durante la notte a frequenza bassa, pari a 0.2Hz. Analogamente a quando invece le prove sono state interrotte o mantenute per un certo tempo a forza nulla, i piccoli tempi di ciclo permettono al materiale di dissipare maggior energia e quindi il riscaldamento isteretico risulta meno potente: la temperatura si abbassa e il provino aumenta la sua rigidità e diminuisce la sua viscosità. Il risultato è un'area del ciclo di isteresi inferiore. Questo si riflette anche sugli andamenti di  $Q$ . Alla ripartenza a frequenza di prova standard il materiale necessita di tempo per ritornare alla sua mappa termica di regime e i livelli energetici risultano inferiori, con una crescita rapida verso i valori che avrebbero avuto mantenendo le velocità precedenti.
- Infine vi è una terza fase, osservabile solo nei provini portati a rottura. Vi è una crescita esponenziale di  $W$  causata dal raggiungimento di valori critici di danneggiamento. L'elevata cedevolezza si riflette sui valori di  $W$ . Questo a sua volta ha conseguenze sui valori di  $Q$ , mentre per  $\Delta U$  non è possibile definire una tendenza unica osservata su tutte le prove, ci pensa a causa dell'incertezza di  $Q$ . La rapida crescita del riscaldamento isteretico comporta continue variazioni della frequenza di prova e delle condizioni termiche al contorno del provino, per evitare il superamento dei 30°C fissati come limite. Si noti come questa fase, come il primo transitorio, occupa circa il 10% della vita, con ampiezze crescenti con

l'abbassamento del carico. Il valore del rapporto tra Q e W si mantiene costante, ma in questa fase non è stato osservato un andamento univoco di tutte le prove.

Per concludere, da tutte le misure eseguite si ricavano valori del rapporto Q/W compresi tra 0.4 e 0.6. Ciò fa presupporre la possibilità di misurare in modo accurato il valore di  $\Delta U$  che potrebbe essere maggiormente correlato al danneggiamento del materiale. Tuttavia per ora le curve ottenute con tale approccio (usando sempre il valore  $\Delta U$  al 50% di vita) sono risultate maggiormente disperse a causa dell'incertezza di misura sia di W sia di Q presente nel calcolo di  $\Delta U$ .

# 11 CONCLUSIONI

In questo studio di tesi è stato applicato per la prima volta a un materiale polimerico il metodo energetico di sintesi del comportamento a fatica proposto da G. Meneghetti, basato sulla densità di energia dissipata per ciclo presa al 50% di vita del provino.

È stata verificata l'indipendenza di  $Q$  dalla temperatura del materiale e dalla posizione di misura, ovvero dal vincolo di continuità al contorno che in tal senso dipende dalla mappa di temperatura del provino. Le variazioni sono risultate ininfluenti ai fini della costruzione della curva di sintesi per la fatica.

Si sono proposte alcune varianti tecnologiche della catena di misura della temperatura del provino, necessaria per il calcolo di  $Q$  con il metodo proposto da Meneghetti.

È stata valutata la compatibilità delle misure eseguite con l'uso di una termocoppia e con l'ausilio di immagini termografiche.

Lo studio si è concentrato su provini lisci. La curva comprendente i tre materiali sintetizzati in  $Q$  risulta essere più dispersa della curva ottenuta con l'approccio basato sull'ampiezza di tensione, per quanto concerne la dispersione del parametro di danneggiamento. In termini di cicli a rottura invece si ha una dispersione molto elevata della curva in tensione, dovuta alla poca sensibilità dell'approccio che si riflette in valori di pendenza della curva ( $k$ ) elevati. La differenza di dispersione in termini di cicli tra i due approcci è di un ordine di grandezza, a vantaggio del metodo in  $Q$ , mentre le dispersioni dei parametri di danneggiamento sono dello stesso ordine di grandezza. Ai fini previsionali si conclude che l'approccio in  $Q$  potrebbe dare miglior risultati rispetto all'approccio classico, se corredato di una maggior indagine sperimentale.

Infine si è eseguito uno studio di fattibilità delle prove sperimentali su provini intagliati, proponendo una trattazione adeguata del metodo di misura. I pochi punti sperimentali ottenuti non permettono la costruzione delle curve di sintesi con valenza statistica. Tuttavia si evince che i punti cadono nella banda dei provini lisci calcolata in  $Q$ . Ne fa eccezione solo un provino ad intaglio acuto (V05) a causa dell'incertezza della catena di misura e dell'insorgenza di discontinuità visibili in prossimità del 50% di vita (livello di vita a cui viene preso il parametro  $Q$ ).

Per tutti i provini analizzati si è proceduto con un'analisi del danneggiamento.

Alcuni provini lisci sono stati sottoposti a prove diffrattometriche durante la loro vita che hanno evidenziato un iniziale aumento del grado di cristallinità. Sono state avanzate ipotesi sulla spiegazione di tale fenomeno, ma si richiedono ulteriori indagini per la loro validazione.

L'osservazione delle superfici di rottura ha portato all'individuazione di porosità interne, dovute alla presenza di materiale riciclato nel processo di stampaggio, che porta al rilascio di gas, alle alte temperature richieste, che rimane intrappolato in fase di solidificazione nel componente. Tali

porosità, assieme alle inclusioni presenti, sono punti di innesco delle cricche nel danneggiamento per fatica. Ciò porta alla rottura del componente. Nel materiale che non presenta frazioni di riciclato il meccanismo di rottura risulta più omogeneo e continuo, rispetto all'ordine di grandezza delle cricche osservate negli altri materiali. Tuttavia non sono state riscontrate elevate differenze nella sintesi della fatica sia dallo studio precedente [19], sia da quello esposto in questo elaborato.

Per i provini intagliati è stato monitorato il danneggiamento in fase di prova. Si propone una relazione lineare tra il coefficiente di concentrazione teorico di tensione e la percentuale di vita alla quale compare la cricca a fondo intaglio. La relazione necessita di essere validata con un maggior numero di dati sperimentali. La sua utilità è legata alla misura del parametro  $Q$  per i provini intagliati tramite l'uso di termocoppie, che necessita della continuità del materiale sulla porzione di superficie di misura. La superficie di frattura evidenzia rottura a partire dalla concentrazione di tensione indotta dalla geometria al contorno.

È necessario procedere con un arricchimento dei punti sperimentali ai fini di ridurre la dispersione statistica del metodo. Inoltre si propone una procedura automatica di misura del parametro  $Q$ , che necessita però di un notevole controllo dell'ambiente di misura volto ad evitare la necessaria valutazione umana di andamenti legati ad effetti di rumore.

Inoltre la sperimentazione può essere accompagnata dallo sviluppo di simulazioni numeriche termo-meccaniche volte all'individuazione della mappa termica del provino e alle considerazioni ad essa correlate. Inoltre per i provini intagliati è possibile con un'analisi FEM opportuna valutare quanto si stia modificando l'andamento delle tensioni con l'incollaggio della termocoppia.

Il metodo è stato pensato come verifica su prototipi o prime serie, senza quindi fini progettuali. Con l'analisi numerica, preceduta dall'individuazione della correlazione sperimentale tra  $Q$  e le tensioni, ed individuando il valore  $Q/W$  sperimentalmente, è possibile simulare gli andamenti energetici termo-meccanici e ricavare le tensioni utili alla progettazione. Si necessita però dell'equazione costitutiva affaticata del materiale, la CCS, che si può ricavare sperimentalmente.

Il metodo risulta essere un buon approccio di studio del materiale polimerico non solo per la sintesi del suo comportamento a fatica, ma anche per una più generale modellazione della risposta termo-meccanica e dei meccanismi che ne caratterizzano il danneggiamento. Si evince la forza della grandezza energetica considerata per la possibile correlazione con le grandezze utili alla progettazione, ma difficilmente misurabili, come le tensioni e le deformazioni locali. Inoltre permette di rendere in termini quantitativi i processi di riassetamento e danneggiamento del materiale altrimenti non facilmente quantificabili.

Questo lavoro vuole essere un punto di inizio per l'osservazione critica e la progettazione di componenti in materiale polimerico che risultano sempre più utili e necessari nelle applicazioni ingegneristiche.

# APPENDICE A

## IMPOSTAZIONE DEL SOFTWARE MTS PER L'INTERRUZIONE DI PROVA

Vista la peculiarità dell'impostazione del software di controllo della macchina per le prove a fatica, di seguito si descrive come intervenire sulla modifica di alcuni parametri, utili per ricondurre l'azione sperimentale a l'interruzione di prova richiesta dal modello.

- Cambiare la modalità di utenza del software nell'apposita tendina (figura A.1) in modalità "Tuning", inserendo la password opportuna. Ciò permette di accedere a privilegi di utenza che rendono possibile il cambio di parametri riservati a utenti esperti. È quindi opportuno rimpostare l'utente sotto "Operator" alla fine della procedura di seguito esposta per non cambiare in modo accidentale parametri sensibili ai fini della sicurezza e del corretto svolgimento della prova.

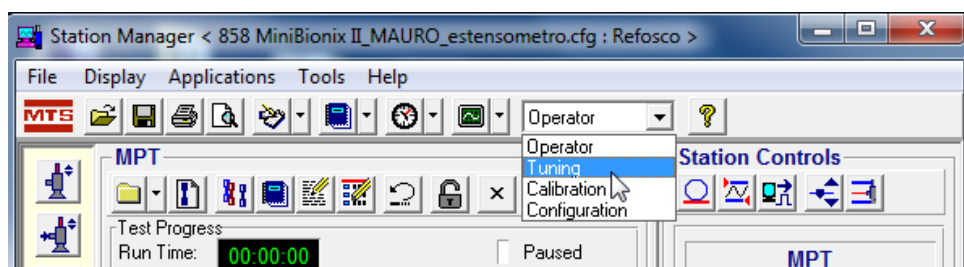


Figura A.1: screenshot del software MTS relativo al cambio di modalità di utenza.

- Impostare il software con il controllo manuale disattivato e il "lucchetto" aperto.

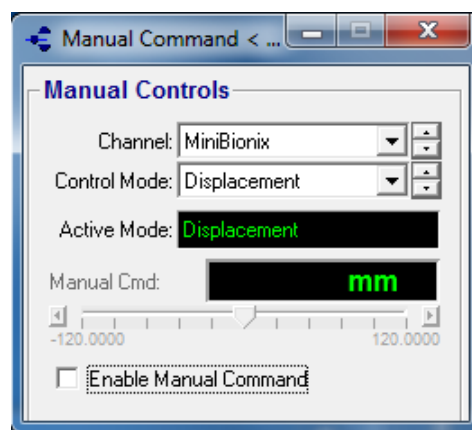


Figura A.2: screenshot del software MTS relativo all'impostazione del controllo della macchina.

- Andare su *Options Editor*, selezionare la scheda *Execution* e impostare alla voce *command Stop Behavior* l'azione *Taper to Zero*.

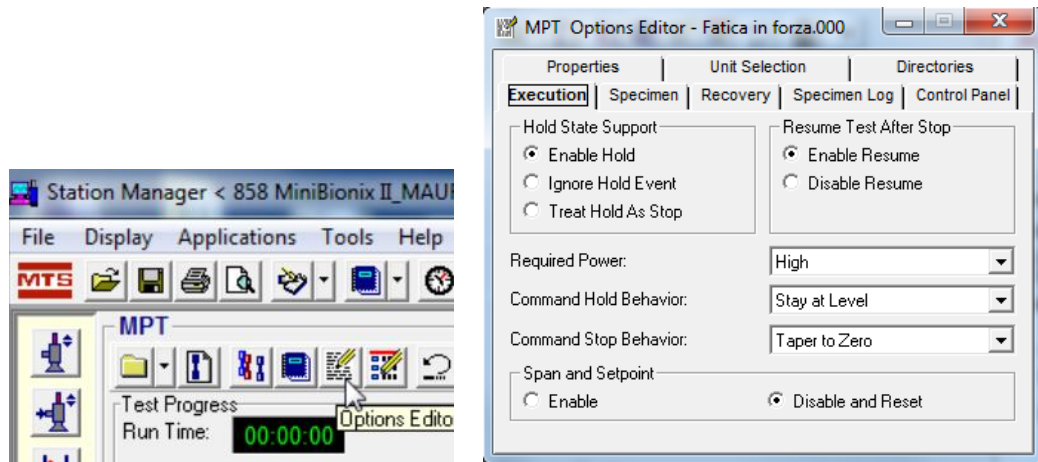


Figura A.3: screenshot del software MTS relativi all'impostazione dell'azione relativa al pulsante di stop.

- Ora procedere andando sulla finestra *Tools*, entrare in *Channel Options* e impostare il *Taper Time* di *Stop* a 0.100 Sec. Se le scritte risultano in grigio chiaro controllare di aver eseguito correttamente il primo punto. Infine chiudere la finestra e rimettere l'utenza in *Operator*.

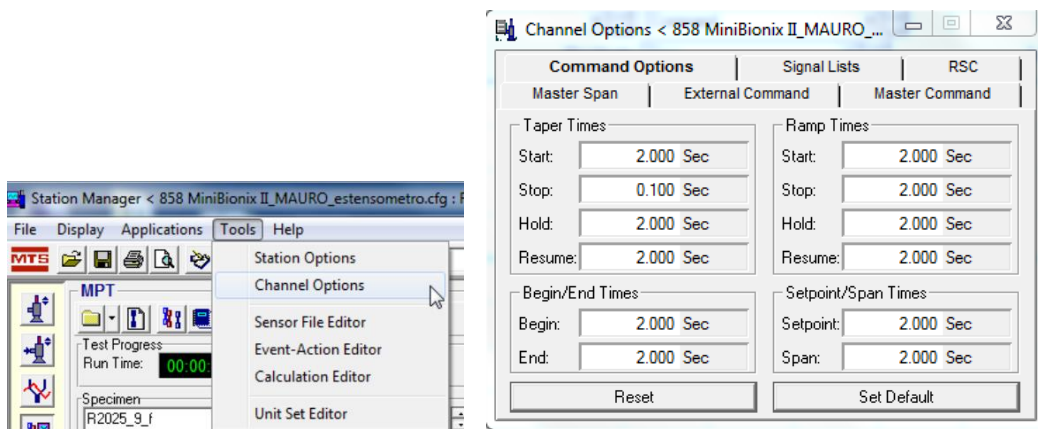


Figura A.4: screenshot del software MTS relativi all'impostazione del tempo di chiusura del seno tapered al premere del pulsante di stop.

## APPENDICE B

### I DATI DEL CALORE SPECIFICO E LA DENSITA'

Il calcolo di Q tramite la metodologia esposta da [7] prevede la conoscenza della densità e del calore specifico a pressione costante.

Dall'analisi di database commerciali si evince una variazione inferiore all'1% della densità al variare della temperatura, in relazione alla variabilità della stessa in prova (da 25°C a 30°C).

I valori di densità usati sono quelli forniti nel precedente lavoro [22] dalla casa di produzione dei provini (Electrolux S.p.A) ed espressi nella seguente tabella.

Sigla del materiale	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
EA209	1,25
R2025	1,26
R2100	1,27

I valori di calore specifico a pressione costante sono stati invece calcolati con la DSC, avvalendosi dell'aiuto della professoressa Alessandra Lorenzetti (professore associato confermato afferente al Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova, docente dei corsi di "Processi chimici innovativi", "Processi industriali chimici 2", "Progettazione con i materiali polimerici"). Le misure sono state fatte a tre livelli di temperatura: 25°C, 27,5°C e 30°C. Si è poi ipotizzato un andamento lineare tra i punti. Vi è una differenza rilevante tra i materiali, mentre al variare della temperatura vi è uno scostamento massimo del 2%. Si sono comunque considerati gli andamenti in funzione della temperatura, visto che si ha a disposizione questa informazione. La curva di sintesi del comportamento a fatica è sempre risultata peggiorare la sua dispersione se si utilizzano valori medi costanti (tra i materiali e al variare della temperatura) di densità e calore specifico. Per il materiale R2100, a causa della sua prevedibile forte disomogeneità, sono state compiute due misure e poi è stato usato il valore medio delle misure. Vengono di seguito riportati i lavori in tabella.

Sigla del materiale	$c_p$ (T=25°C) [J/g °C]	$c_p$ (T=27,5°C) [J/g °C]	$c_p$ (T=30°C) [J/g °C]
EA 209	0,914	0,922	0,93
R2025	1,054	1,062	1,07
R2100 (1 <sup>a</sup> misura)	1,119	1,129	1,138
R2100 (2 <sup>a</sup> misura)	1,052	1,06	1,069
R2100 (valore medio)	1,086	1,095	1,104





# **APPENDICE C**

## **SCHEDE PROVINO**

LEGENDA NOTE DELLE SCHEDE PROVINO:

a:

b:

c:

d:

e:

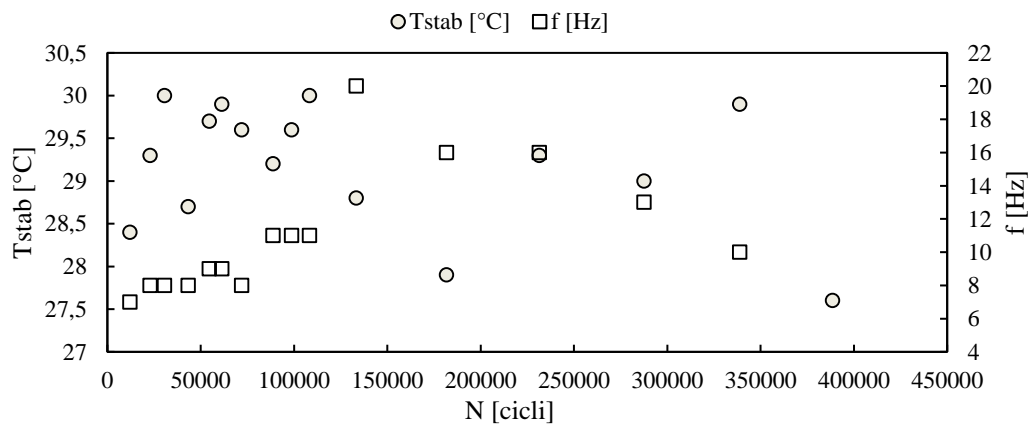
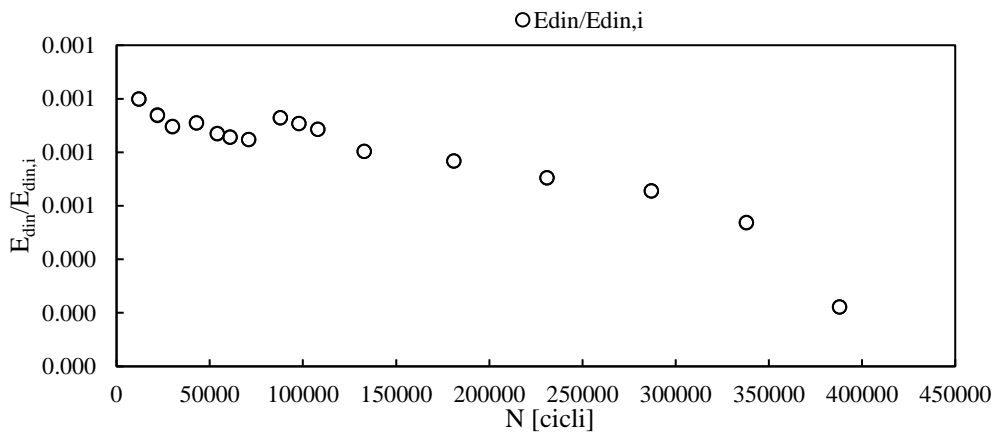
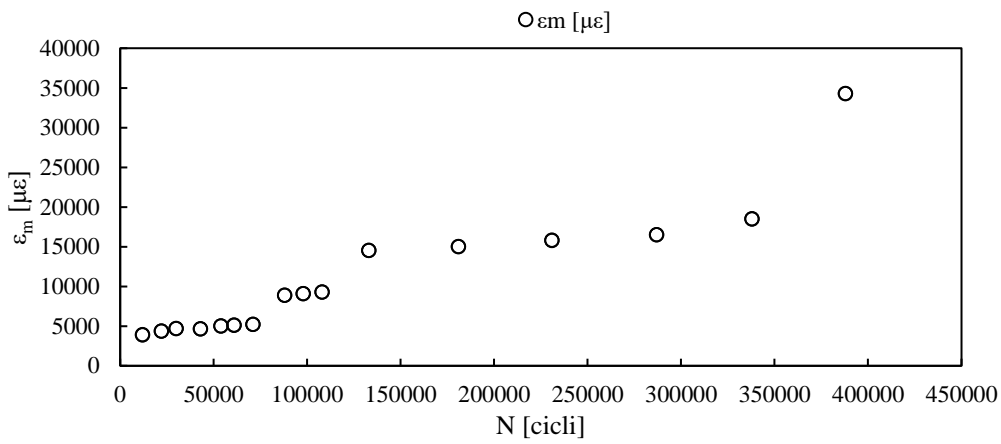
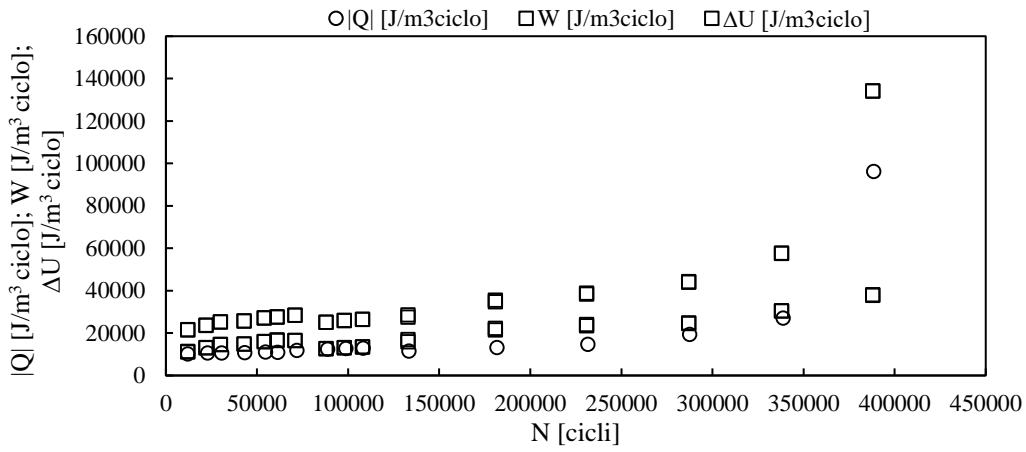
f:

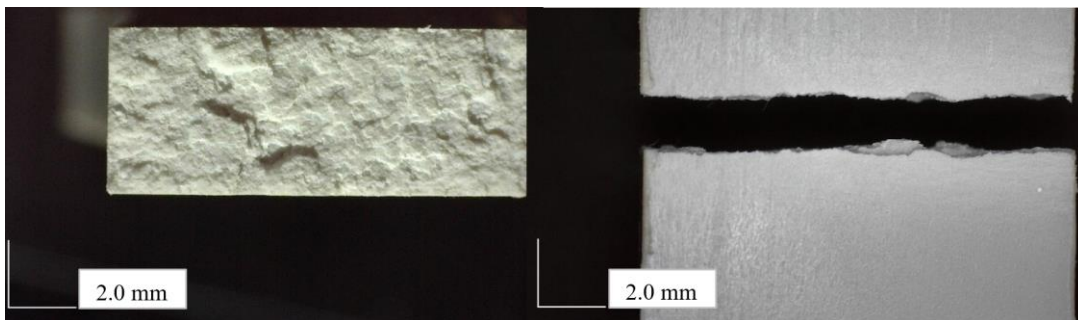
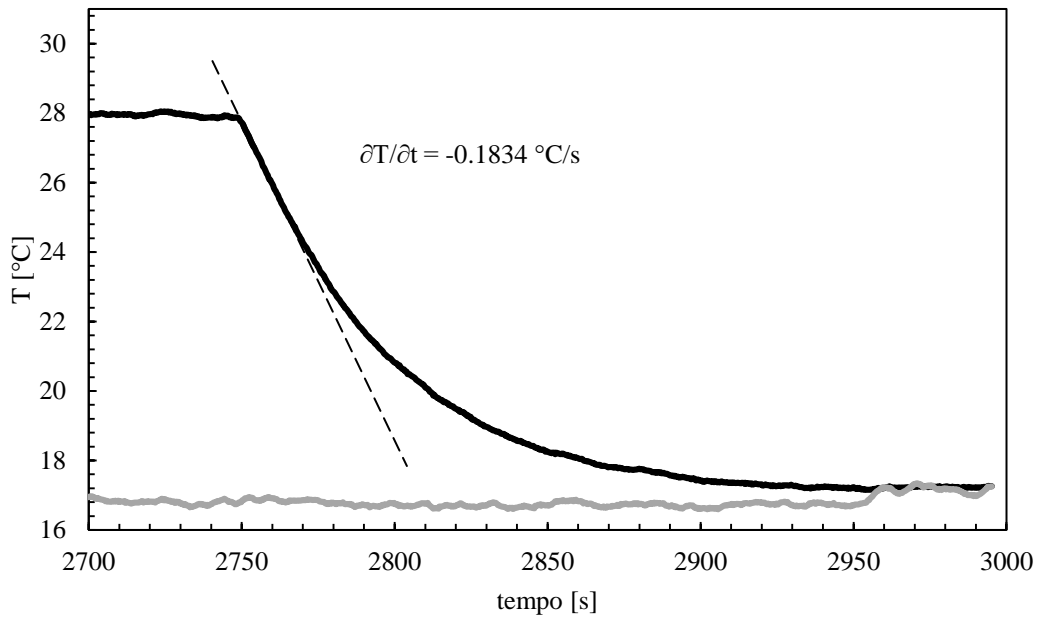
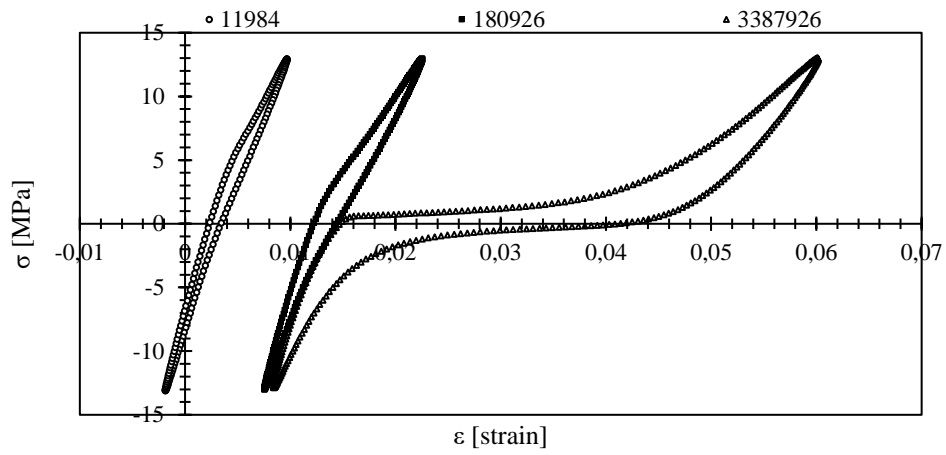
g:



PROVA: EA209_1	in controllo di forza			
RAPORTO DI CICLO	R= -1			
MATERIALE	PP caricato al 42 wt% con CaCO <sub>3</sub> ; 0% materiale riciclato			
GEOMETRIA	liscio	l = 13.30 mm	s = 5.30 mm	A = 70.49 mm <sup>2</sup>
CARICHI APPLICATI	F <sub>max</sub> = 916.37 N	F <sub>min</sub> = -916.37 N	F <sub>m</sub> = 0 N	F <sub>e</sub> = 916.37 N
TENSIONI APPLICATE	σ <sub>max</sub> = 13 N	σ <sub>min</sub> = -13 N	σ <sub>m</sub> = 0 N	σ <sub>a</sub> = 13 N
N° DI CICLI A ROTTURA	388558 cicli			
parametri al 50% di vita	Q <sub>50%</sub> = 13636 J/m <sup>3</sup> ciclo		W <sub>50%</sub> = 36111 J/m <sup>3</sup> ciclo	

n° raff	N <sub>raff</sub> [cicli]	N/N <sub>f</sub>	∂T/∂t [°C/s]	f [Hz]	Q  [J/m <sup>3</sup> ciclo]	T <sub>stab</sub> [°C]	T <sub>amb</sub> [°C]	N <sub>cicli_ist</sub> [cicli]	N/N <sub>f</sub>	W [J/m <sup>3</sup> ciclo]	Q/W	ΔU [J/m <sup>3</sup> ciclo]	ε <sub>m</sub> [με]	E <sub>din</sub> /E <sub>din,i</sub>
3	12043	0.031	-0.0624	7	10306	28	23	11984	0.031	21743	0.474	11437	3903	1.000
								11984	0.031	21502	0.479	11196	3932	0.998
4	22855	0.059	-0.0737	8	10684	29	23	21984	0.057	23888	0.447	13204	4390	0.938
								21984	0.057	23743	0.450	13060	4373	0.939
5	30662	0.079	-0.0736	8	10695	30	23	29984	0.077	25404	0.421	14709	4700	0.896
								29984	0.077	25356	0.422	14661	4697	0.896
6	43226	0.111	-0.0752	8	10879	29	24	42984	0.111	25844	0.421	14966	4663	0.910
								42984	0.111	25728	0.423	14850	4671	0.910
7	54697	0.141	-0.0858	9	11071	30	25	53984	0.139	27092	0.409	16021	5017	0.870
								53984	0.139	27261	0.406	16190	5012	0.869
8	61400	0.158	-0.0848	9	10950	30	25	60984	0.157	27577	0.397	16627	5163	0.855
								60984	0.157	27806	0.394	16857	5126	0.857
9	71926	0.185	-0.0819	8	11885	30	25	70942	0.183	28497	0.417	16612	5214	0.848
								70942	0.183	28434	0.418	16549	5224	0.847
10	88822	0.229	-0.1182	11	12457	29	19	87926	0.226	25170	0.495	12712	8898	0.929
								87926	0.226	25231	0.494	12774	8899	0.930
11	98728	0.254	-0.1214	11	12812	30	19	97926	0.252	25864	0.495	13052	9108	0.908
								97926	0.252	26011	0.493	13199	9116	0.908
12	108343	0.279	-0.1231	11	13009	30	19	107926	0.278	26555	0.490	13546	9306	0.886
								107926	0.278	26554	0.490	13544	9309	0.886
13	133362	0.343	-0.2000	20	11577	29	17	132926	0.342	27602	0.419	16025	14562	0.803
								132926	0.342	28611	0.405	17034	14560	0.803
14	181657	0.468	-0.1834	16	13229	28	17	180926	0.466	34811	0.380	21582	15041	0.767
								180926	0.466	35536	0.372	22307	15039	0.767
15	231548	0.596	-0.2047	16	14837	29	17	230926	0.594	38400	0.386	23563	15782	0.706
								230926	0.594	38968	0.381	24132	15816	0.704
16	287497	0.740	-0.2184	13	19463	29	17	286926	0.738	43981	0.443	24518	16522	0.655
								286926	0.738	44387	0.438	24924	16517	0.656
17	338851	0.872	-0.2342	10	27216	30	17	337926	0.870	57666	0.472	30450	18507	0.538
								337926	0.870	57759	0.471	30543	18535	0.536
18	388558	1.000	-0.2505	3	96267	28	17	387926	0.998	134356	0.717	38089	34298	0.222
								387926	0.998	134173	0.717	37906	34289	0.222







# BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Brusatin, “appunti del corso -Materiali polimerici e compositi-,” vol. Corso di I.
- [2] F. Feruglio, “Proprietà meccaniche dei polimeri rinforzati,” Università degli Studi di Padova.
- [3] G. Meneghetti, M. Ricotta, G. Lucchetta, and S. Carmignato, “An hysteresis energy-based synthesis of fully reversed axial fatigue behaviour of different polypropylene composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 65, pp. 17–25, 2014.
- [4] F. Ellyin, “Fatigue Damage, Crack Growth and Life Prediction,” p. 486, 1997.
- [5] A. Launay, M. H. Maitournam, Y. Marco, I. Raoult, and F. Szymtka, “Cyclic behaviour of short glass fibre reinforced polyamide: Experimental study and constitutive equations,” *Int. J. Plast.*, vol. 27, no. 8, pp. 1267–1293, 2011.
- [6] C. E. Wang SS, “Fatigue damage and degradation in random short-fiber,” *SMC Compos. J Compos Mater*, no. 17, pp. 114–34, 1983.
- [7] H. Nouri, F. Meraghni, and P. Lory, “Fatigue damage model for injection-molded short glass fibre reinforced thermoplastics,” *Int. J. Fatigue*, vol. 31, no. 5, pp. 934–942, 2009.
- [8] K. Noda, A. Takahara, and T. Kajiyama, “Fatigue failure mechanisms of short glass-fiber reinforced nylon 66 based on nonlinear dynamic viscoelastic measurement,” *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 13, pp. 5803–5811, 2001.
- [9] Z. M. Lazzarin P., Berto F., “Rapid calculations of notch stress intensity factors based on average strain energy density from coarse meshes: Theoretical bases and applications,” *Int. J. Fatigue*, vol. 32, no. 1559–15567, 20101.
- [10] L. P. Livieri P., “Fatigue strength of steel and aluminium welded joints based on generalized stress intensity factors and local strain energy values,” *Int. J. Fract.*, vol. 133, no. 247–276, 2005.
- [11] G. Meneghetti, “Analysis of the fatigue strength of a stainless steel based on the energy dissipation,” *Int. J. Fatigue*, vol. 29, no. 1, pp. 81–94, 2007.
- [12] G. Meneghetti and B. Atzori, “Energy dissipation in low cycle fatigue of austempered ductile irons,” *Lcf 5*, pp. 147–152, 2003.
- [13] G. Meneghetti and M. Quaresimin, “Fatigue strength assessment of a short fiber composite based on the specific heat dissipation,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 42, no. 2, pp. 217–225, 2011.
- [14] G. Meneghetti, M. Ricotta, and B. Atzori, “A synthesis of the push-pull fatigue behaviour of plain and notched stainless steel specimens by using the specific heat loss,” *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, vol. 36, no. 12, pp. 1306–1322, 2013.
- [15] G. Meneghetti, M. Ricotta, L. Negrisolò, and B. Atzori, “A Synthesis of the Fatigue

- Behavior of Stainless Steel Bars under Fully Reversed Axial or Torsion Loading by Using the Specific Heat Loss,” *Key Eng. Mater.*, vol. 577–578, pp. 453–456, 2013.
- [16] G. Meneghetti, M. Ricotta, and B. Atzori, “Experimental evaluation of fatigue damage in two-stage loading tests based on the energy dissipation,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci.*, vol. 229, no. 7, pp. 1280–1291, 2015.
- [17] G. Meneghetti, M. Ricotta, and B. Atzori, “A two-parameter, heat energy-based approach to analyse the mean stress influence on axial fatigue behaviour of plain steel specimens,” *Int. J. Fatigue*, vol. 82, pp. 60–70, 2016.
- [18] G. Meneghetti and M. Ricotta, “The use of the specific heat loss to analyse the low- and high-cycle fatigue behaviour of plain and notched specimens made of a stainless steel,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 81, pp. 2–16, 2012.
- [19] Refosco D., “Caratterizzazione meccanica statica e a fatica di un polipropilene riciclato e rinforzato in presenza di effetti di intaglio,” Università degli Studi di Padova, 2015.
- [20] G. Meneghetti, M. Ricotta, M. Sanit?, and D. Refosco, “Fully Reversed Axial Notch Fatigue Behaviour of Virgin and Recycled Polypropylene Compounds,” *Procedia Struct. Integr.*, vol. 2, pp. 2255–2262, 2016.
- [21] G. Meneghetti, M. Ricotta, M. Sanit??., D. Refosco, and B. Atzori, “Notch Sensitivity on fully Reversed Axial Fatigue Behaviour of Different Polypropylene Compounds,” *Procedia Eng.*, vol. 109, pp. 441–449, 2015.
- [22] G. Lucchetta, “appunti del corso di -Tecnologia e sistemi per la lavorazione di materiali polimerici-.”
- [23] “TA Instruments.” [Online]. Available: <http://www.tainstruments.com>.
- [24] N. A. Jones and A. J. Lesser, “Morphological study of fatigue-induced damage in isotactic polypropylene,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 36, no. 15, pp. 2751–2760, 1998.
- [25] H.Voss J.Karger-Kocsis, “Fatigue crack propagation in glass fibre and glass-sphere filled PBT composites,” *Int. J. Fatigue*, vol. 10, no. 1, pp. 3–11, 1988.
- [26] M. Aboulfaraj, C. G’Sell, B. Ulrich, and A. Dahoun, “In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope,” *Polymer (Guildf)*, vol. 36, no. 4, pp. 731–742, 1995.
- [27] L. Han *et al.*, “Influence of annealing on microstructure and physical properties of isotactic polypropylene/calcium carbonate composites with  $\beta$ -phase nucleating agent,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 13–14, pp. 3176–3185, 2010.