



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE DII

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

(Corso di laurea magistrale D.M. 270/2004)

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

**MIGLIORAMENTO DELLA QUALITÀ SUPERFICIALE DI
POLIMERI BIOMEDICALI PER MEZZO DI
LAVORAZIONI CRIOGENICHE DI TORNITURA**

Relatrice: Prof.ssa Stefania Bruschi

Correlatrice: Ing. Rachele Bertolini

Laureanda: Margherita Parma

Matricola: 1191580

ANNO ACCADEMICO 2019/2020

Riassunto

Questo lavoro di tesi si pone l'obiettivo di studiare la morfologia superficiale ottenuta da lavorazioni di tornitura su materiali polimerici. Vengono condotte prove secondo una campagna di taglio in cui sono fatti variare sia la velocità di taglio che l'avanzamento dell'utensile, così come viene esaminata l'influenza di tre diverse tipologie di lubrificazione: assenza di lubrificante, miscela di acqua e oli minerali e lubrificante criogenico.

Al fine di condurre questi esami, le superfici lavorate vengono esaminate con un profilometro ottico e al microscopio elettronico. In aggiunta, viene indagata la cristallinità del materiale e messa in relazione alla durezza, rilevate dopo le lavorazioni, con una scansione differenziale calorimetrica ed un penetratore per la durezza Shore D.

Durante le operazioni di tornitura vengono registrate le temperature all'interfaccia pezzo-utensile con una termocoppia incamiciata ed inserita in un foro nell'utensile di taglio. Sulla base di questi dati, sono poi effettuate delle prove di trazione a diverse temperature in modo da studiare il comportamento a deformazione del materiale.

Il comportamento di un polimero risulta strettamente connesso con la temperatura e la velocità alla quale viene deformato. Nel momento in cui si riesce ad abbassare la temperatura di lavorazione, si ha un irrigidimento del materiale, quindi un aumento del modulo elastico e una diminuzione dell'allungamento a rottura. Questo permette di diminuire la rugosità superficiale o la presenza di difetti residui lasciati dalla lavorazione.

Indice

| | |
|--|----|
| Introduzione | 1 |
| 1 La protesi all'anca | 3 |
| 1.1 Generalità..... | 3 |
| 1.2 Tribologia | 6 |
| 1.3 Giunzione accoppiata e rugosità superficiale | 8 |
| 2 L'asta Harrington | 11 |
| 3 Polimeri | 14 |
| 3.1 Generalità..... | 14 |
| 3.2 Il modello viscoelastico | 18 |
| 3.3 Il comportamento a trazione | 22 |
| 3.4 Biopolimeri..... | 24 |
| 3.4.1 UHMWPE | 25 |
| 3.4.2 PEEK..... | 28 |
| 4 Lavorazioni di tornitura..... | 32 |
| 4.1 Il modello di taglio ortogonale | 32 |
| 4.2 Fluidi refrigeranti..... | 35 |
| 4.3 Lavorazioni di asportazione di truciolo per i materiali polimerici | 37 |
| 5 Operazioni di tornitura | 44 |
| 6 Prove di caratterizzazione e studio della morfologia superficiale..... | 48 |
| 6.1 DSC | 48 |
| 6.2 Durezza..... | 52 |
| 6.3 Profilometro..... | 53 |
| 6.3.1 Parametri di rugosità | 54 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 6.4 | Microscopio a scansione elettronica..... | 61 |
| 6.5 | Prove di trazione | 62 |
| 7 | Discussione dei risultati ottenuti | 65 |
| 7.1 | DSC dei campioni in UHMWPE dopo tornitura | 65 |
| 7.2 | DSC dei campioni in PEEK dopo tornitura..... | 66 |
| 7.3 | Durezze dei campioni in UHMWPE dopo tornitura..... | 67 |
| 7.4 | Durezze dei campioni in PEEK dopo tornitura | 68 |
| 7.5 | Rugosità dei campioni in UHMWPE dopo tornitura..... | 69 |
| 7.6 | Rugosità dei campioni in PEEK dopo tornitura | 80 |
| 7.7 | Temperature registrate in lavorazione | 96 |
| 7.7.1 | UHMWPE | 96 |
| 7.7.2 | PEEK..... | 97 |
| 7.8 | Prove di trazione UHMWPE | 97 |
| 7.9 | Prove di trazione PEEK | 100 |
| 8 | Conclusioni..... | 104 |
| 9 | Riferimenti bibliografici..... | 106 |

Introduzione

Indipendentemente dal processo di formatura, le operazioni di finitura sono di solito necessarie per ottenere la forma finale di un prodotto, soprattutto nel campo biomedico in cui sono necessarie tolleranze strette, come nel caso della coppa acetabolare per la protesi all'anca o dell'asta Harrington nell'intervento di fusione spinale.

Nella coppa acetabolare la sfida odierna è quella di ottenere una finitura superficiale di ottimo livello con il minor numero di lavorazioni possibile, compatibilmente con i costi e l'affidabilità del pezzo e della lavorazioni stesse. Considerando la coppa acetabolare realizzata in polietilene ad altissimo peso molecolare, l'obiettivo dunque è quello di raggiungere delle rugosità superficiali molto basse.

Per quanto riguarda l'asta Harrington realizzata in polietere etere chetone, anche se non sono richieste rugosità basse dal momento che l'asta deve integrarsi con l'osso circostante, per i carichi gravosi che devono essere sopportati ottenere una superficie priva di difetti costituisce un vantaggio dal momento che questi potrebbero costituire dei punti di fragilità.

La tornitura potrebbe essere un problema nel caso di parti polimeriche le cui proprietà meccaniche dipendono fortemente dalla temperatura raggiunta durante il taglio. Solitamente queste operazioni sono condotte a secco, senza lubrificante che potrebbe contaminare la superficie da fluidi per la lavorazione dei metalli. Il raffreddamento criogenico viene dunque proposto come alternativa in quanto il lubrificante fornito alla zona di taglio evapora immediatamente e ritorna in atmosfera senza alcun inquinamento. Il raffreddamento criogenico è una tecnologia eco-compatibile che è in grado di ridurre in modo efficiente la temperatura di taglio. Quest'ultimo aspetto influisce favorevolmente sulla morfologia della superficie lavorata riducendone i difetti di lavorazione, diminuendone la rugosità e aumentandone la durezza.

L'obiettivo di questo lavoro è la valutazione della finitura e dell'integrità superficiale quando i due polimeri in esame sono lavorati in condizioni di

raffreddamento a secco, tradizionale e criogenico. L'integrità superficiale sarà valutata in termini di: rugosità, difetti superficiali, cristallinità e durezza.

L'argomentazione del lavoro svolto si articola in otto capitoli così strutturati:

- nei primi tre capitoli vengono presentati i due polimeri esaminati e le rispettive strutture prostetiche in cui vengono utilizzati;
- nel Capitolo 4 viene riportato lo stato dell'arte per le lavorazioni di asportazione di truciolo sui polimeri, in particolare per le lavorazioni in criogenico;
- il Capitolo 5 descrive la procedura sperimentale e la campagna di taglio adottata;
- la metodologia con la quale sono stati raccolti i dati, gli strumenti utilizzati sono descritti nel Capitolo 6;
- nel Capitolo 7 vengono esposti e discussi i risultati ottenuti dalle prove sperimentali;
- l'ottavo capitolo, infine, è un riassunto dei concetti salienti di tutto il lavoro con le opportune considerazioni e conclusioni.

1 La protesi all'anca

L'articolazione dell'anca è soggetta a un gran numero di malattie e traumi che spesso portano alla necessità di sostituire l'articolazione danneggiata con una protesi. L'impianto di un dispositivo protesico ha come risultato, nella quasi totalità dei casi, un miglioramento della qualità della vita dei pazienti in quanto viene ripristinata la funzionalità articolare e scongiurata la sintomatologia dolorosa. La durata dell'impianto è, però, molto variabile e dipende da vari fattori tra cui il tipo di materiale utilizzato, la tipologia di protesi adottata, l'età e lo stile di vita del paziente. Per questo l'intervento all'anca può riguardare l'innesto di un primo impianto, come una sostituzione di un vecchio impianto con uno nuovo, la sostituzione di una parte di esso, o allo stesso modo, un intervento di revisione.

1.1 Generalità

La protesi all'anca si compone di tre parti: la componente femorale, o stelo, posizionata all'interno del canale distale dell'osso e realizzata in titanio, la testa femorale, sfera, e la coppa acetabolare. La coppa acetabolare è a sua volta costituita da una porzione esterna, il cotile, che viene fissata sull'osso del paziente, e una interna, l'inserto, che si articola con la testa del femore. L'accoppiamento testa femorale-inserto acetabolare può essere realizzato in due modi:

- “*Hard vs. Hard*”, in cui l'accoppiamento risulta essere Metallo-Metallo o Ceramica-Ceramica, e
- “*Hard vs. Soft*” quando invece i materiali utilizzati sono Metallo-Polietilene o Ceramica-Polietilene.



Figura 1.1 - Esempi di protesi all'anca

L'accoppiamento Metallo-Metallo permette di ottenere ottimi risultati in termini di resistenza e scorrimento, quando adeguatamente lubrificato, ma risulta ancora particolarmente pericoloso per il possibile rilascio di frammenti metallici e particelle non biocompatibili. I sistemi ceramica-ceramica invece presentano un'elevata scorrevolezza, dovuta alla bassissima rugosità superficiale, ed inoltre i detriti di usura non inducono reazioni infiammatorie nei tessuti prossimi all'impianto riducendo sensibilmente il rischio di necrosi cellulare rispetto a qualsiasi altro materiale. Pena, però, l'estrema fragilità del materiale. Gli accoppiamenti "Hard-Soft" prevedono l'utilizzo di UHMWPE come inserto nelle coppe acetabolari. Questo materiale svolge la funzione di cuscinetto tra le due superfici dell'articolazione grazie alle ottime proprietà di smorzamento dei carichi.

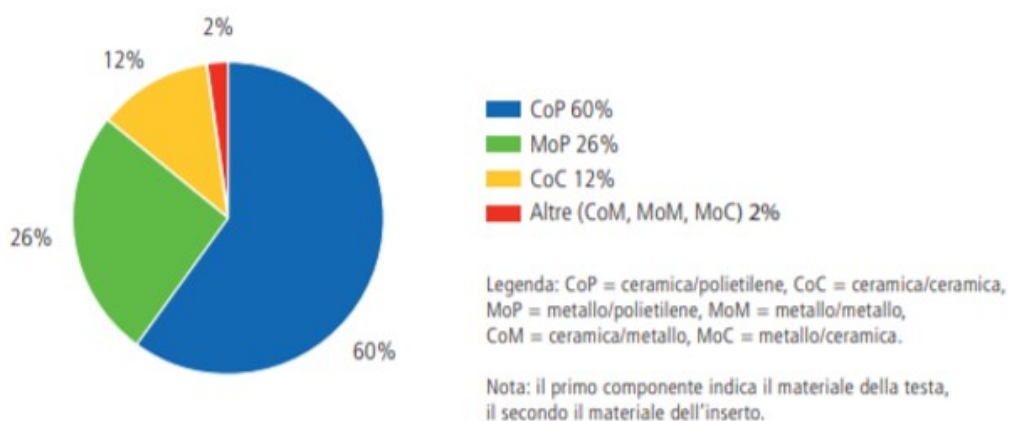


Figura 1.2 - Dati RIAP (2018) circa la distribuzione delle tipologie di accoppiamento di materiali per l'inserto acetabolare e la testa femorale. I dati si riferiscono ai soli interventi di sostituzione totale in urgenza.

Come riportato dai dati RIAP [1], l'accoppiamento più frequente è quello in cui l'inserto è realizzato in UHMWPE. Nonostante sia il prototipo più utilizzato, tale materiale è soggetto ad alcune problematiche che tutt'oggi non sono risolte. Solitamente l'inserto in polietilene è il primo componente che si danneggia con conseguente perdita di funzionalità da parte dell'impianto ortopedico. Il danneggiamento è dovuto all'usura nell'accoppiamento tra la superficie dell'inserto acetabolare e la testa femorale, spesso in metallo.

Questi meccanismi provocano l'assottigliamento del cuscinetto in polimero e il rilascio di detriti di usura dalla superficie di contatto che si accumulano intorno all'articolazione. Tali particelle di usura scatenano una risposta immunitaria da parte dell'organismo del paziente: in un processo chiamato mobilizzazione asettica, l'organismo cerca di digerire i detriti di usura con conseguente distruzione dei legami della protesi all'osso. In aggiunta, in questo processo di digestione possono venir coinvolti anche i tessuti ossei sani (fenomeno dell'osteolisi) che vengono dunque indeboliti o addirittura fratturati. Tutto questo porta ad un allentamento della protesi che dunque si mobilizza. Inoltre nei casi estremi, l'usura localizzata del cuscinetto UHMWPE si traduce nel contatto diretto tra metallo della testa femorale e metallo del supporto metallico per l'UHMWPE, con alte percentuali di frammenti metallici rilasciati nell'ambiente biologico immediatamente adiacente all'impianto che scatenano una forte risposta immunitaria da parte dell'organismo. I cambiamenti nella geometria del contatto influenzano la distribuzione delle sollecitazioni all'interno del cuscinetto in polietilene e questo fa sì che il paziente

avverta dolore e instabilità, e che sia necessario sostituire i componenti dell'articolazione artificiale. Il deterioramento della qualità ossea può limitare il numero di interventi, considerati anche quelli di revisione, a cui un paziente può essere sottoposto; queste problematiche risultano tanto più gravose nel caso di pazienti giovani che hanno la necessità di subire un primo intervento nella fascia tra il ventesimo ed il trentesimo anno di età.

Utilizzando tecniche radiografiche, è stato possibile misurare clinicamente i tassi di usura lineari tipici per le coppe acetabolari in UHMWPE, che si assestano su un valore tra gli 0.05 e i 0.20 mm/anno. Tenendo di conto che solitamente l'inserto della coppa acetabolare ha uno spessore di 7-10 mm, la durata delle prestazioni (limitata dall'usura) si assesta tra i 35-200 anni. Questa durata stimata è di gran lunga superiore a quella reale di 10-15 anni[2]. Per quanto riguarda la durata degli impianti ortopedici dove sia presente l'inserto in polietilene, l'aspetto cruciale non è il tasso di usura lineare, bensì il numero di particelle rilasciate che contribuiscono all'osteolisi. Riuscire a governare il processo di usura scongiurando un alto numero di detriti prodotti nel contatto delle superfici accoppiate, potrebbe influenzare la risposta dei fenomeni biologici e di conseguenza anche migliorare la prestazione clinica dell'impianto ortopedico. La microstruttura superficiale del materiale ha un impatto significativo sul rilascio dei detriti di usura. Nell'ottica di superare le problematiche legate all'usura nel contatto tra testa femorale e inserto in UHMWPE, risulta cruciale lo studio della tribologia e dunque quello della rugosità superficiale di entrambe le superfici a contatto, poiché le condizioni tribologiche determineranno le sollecitazioni applicate alla superficie articolata, ma la microstruttura della superficie controllerà i meccanismi con cui vengono rilasciati i detriti.

1.2 Tribologia

Le condizioni tribologiche dell'accoppiamento testa femorale-inserto acetabolare possono essere descritte tenendo presente la curva di Stribeck. La curva di Stribeck mostra che l'attrito nei contatti fra due superfici lubrificate è una funzione non lineare del carico di contatto, della viscosità del lubrificante e della velocità di

trascinamento del lubrificante. In particolare, la curva relaziona il coefficiente di attrito f al **numero di Hersey**, un parametro adimensionale definito come:

$$\text{numero di Hersey} = \frac{\eta^*V}{F_N} \quad (1.1)$$

dove η è la viscosità dinamica del fluido, V è la velocità di trascinamento e F_N è il carico normale nel punto di contatto. Quindi, per una data viscosità e carico, la curva di Stribeck mostra come l'attrito vari con l'aumentare della velocità. Nella curva di Stribeck è possibile identificare tre tipi di lubrificazione:

- lubrificazione idrodinamica (I) se il contatto è trascurabile, ed il carico viene supportato principalmente dalla pressione idrodinamica del lubrificante che separa le due superfici;
- lubrificazione mista (II): le due superfici sono a contatto in pochi punti di contatto, o asperità, il carico è supportato dalle asperità di entrambe le superfici e dal liquido lubrificante;
- lubrificazione periferica (III) in cui le due superfici sono in contatto diretto tra di loro ed il carico è supportato principalmente dalla superficie ad elevata rugosità che genera attrito.

Appena dopo l'intervento, il volume di liquido sinoviale presente nell'articolazione è pressoché scarso, le condizioni tribologiche sono quelle della lubrificazione periferica (parte III della curva). In questo caso è auspicabile avere una bassa rugosità, altrimenti il lubrificante non riesce a separare le due superfici, caso in cui si evita, o si riduce, lo strisciamento relativo, ed il tasso di usura risulta elevato. Durante la vita utile, l'accoppiamento metallo-PE funziona in modalità di lubrificazione mista (parte II della curva)[3]. In questa condizione l'attrito risulta dal contatto tra le microasperità superficiali e la viscosità del mezzo lubrificante.

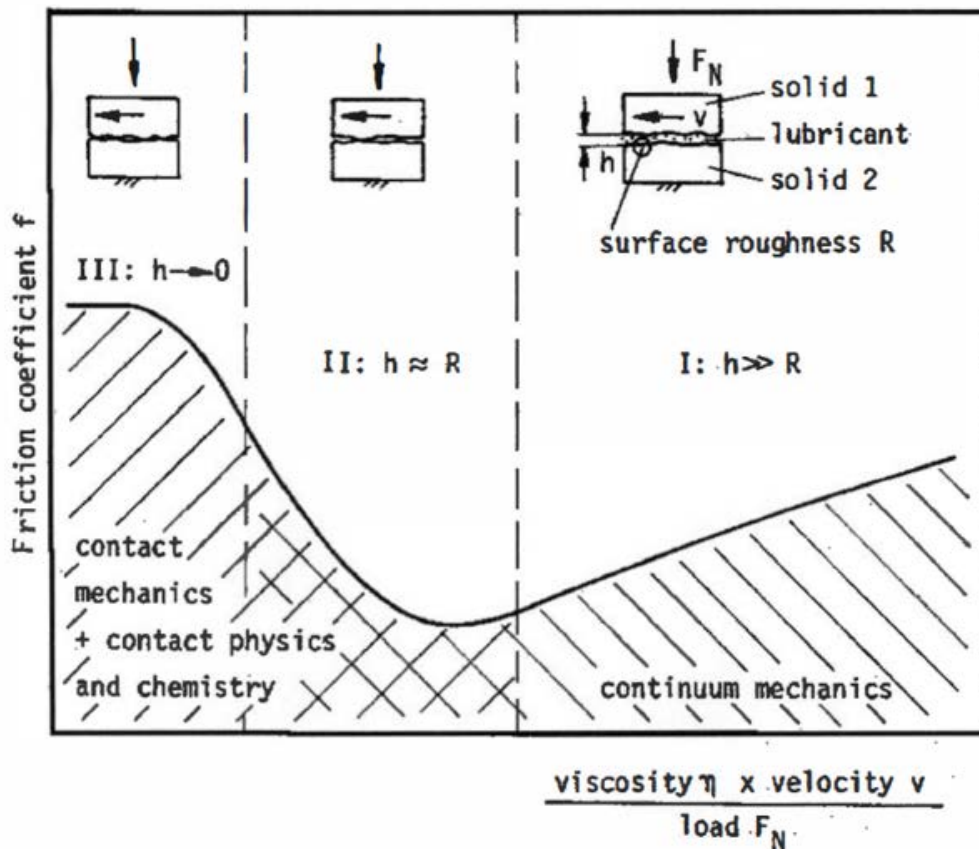


Figura 1.3 - Curva di Stribeck

In questo scenario l'usura si manifesta in quattro modi: per abrasione, per adesione, per fatica e per contatto con un corpo estraneo (come in questo caso può essere un residuo di cemento osseo, di osso stesso o di metallo). Se in queste condizioni la rugosità superficiale venisse ridotta ulteriormente, il lubrificante potrebbe essere in grado di separare le due superfici a contatto, portandosi in una condizione di lubrificazione idrodinamica (parte I della curva), con una riduzione del tasso di usura di materiale.

1.3 Giunzione accoppiata e rugosità superficiale

In letteratura non viene riportato molto per quanto riguarda la rugosità superficiale dell'accoppiamento tra testa femorale e coppa acetabolare nella protesi all'anca. La maggior parte della ricerca si concentra sullo studio della rugosità della testa femorale, sia in metallo che in ceramica, mentre quali possano essere le caratteristiche dell'insero della coppa acetabolare è un aspetto lasciato in secondo piano.

Recenti studi affermano che per quanto riguarda la testa femorale, non fa differenza se in metallo o in ceramica, questa deve avere un valore di R_a basso ed un valore di $R_{sk} < 0$ per trattenere il *debris* prodotto durante il contatto[4][5]. I parametri di rugosità verranno descritti esaurientemente nel Capitolo 6, per il momento si ricorda che il parametro R_a , parametro di ampiezza, dà indicazioni sullo scostamento del profilo di rugosità dalla linea media (più è alto il valore del parametro, più la superficie risulta irregolare e frastagliata), mentre R_{sk} misura la simmetria del profilo rispetto alla linea media (in particolare se il parametro è positivo, la superficie presenta un'asimmetria con forte presenza di picchi appuntiti, se negativo la morfologia vede una predominanza di valli strette e profonde).

La ISO 7206-2 "*Implants for surgery — Partial and total hip joint prostheses*" [6] indica un limite massimo per il parametro R_a di $2\mu\text{m}$, rilevata usando una lunghezza di *cut-off* di 0,8mm, non aggiungendo però altre specificazioni. L'ASTM F2033 – 12 "*Standard Specification for Total Hip Joint Prosthesis and Hip Endoprosthesis Bearing Surfaces Made of Metallic, Ceramic, and Polymeric Materials*" [7] aggiunge che, data la complessità della topografia superficiale, la superficie di entrambi i componenti dell'accoppiamento non possano essere descritti da un solo parametro e che l'influenza dei parametri superficiali sull'attrito e l'usura tra le due superfici accoppiate non sia stata ancora indagata. Risulta dunque necessario andare verso una direzione in cui la superficie sia caratterizzata sia da diversi parametri superficiali che da immagini qualitative raccolte con un microscopio a scansione elettronica.

Con queste poche indicazioni, per poter avere un parametro di confronto è stata presa a riferimento la topografia di un inserto acetabolare realizzato in UHMWPE per protesi all'anca, ricostruita con il profilometro ottico. Da questa sono stati misurati i parametri di rugosità di interesse, riportati in Tabella 1.1, che costituiscono il riferimento per confrontare quelli ottenuti con le superfici tornite nella campagna di prove sperimentali.

Tabella 1.1 - Valori di riferimento misurati su una coppa acetabolare in UHMWPE

| <i>Parametro</i> | <i>Valore</i> |
|------------------------------|---------------|
| <i>Sa</i> (μm) | 0.97 |
| <i>Sp</i> (μm) | 27.33 |
| <i>Sv</i> (μm) | 14.83 |
| <i>Sku</i> | 8.32 |
| <i>Ssk</i> | 0.34 |
| <i>Spk</i> (μm) | 0.75 |
| <i>Svk</i> (μm) | 0.71 |
| <i>Wa</i> (μm) | 0.32 |
| <i>Wp</i> (μm) | 0.81 |
| <i>Wsk</i> | 0.19 |

2 L'asta Harrington

Nei casi di instabilità e deformità della colonna vertebrale vengono previsti degli interventi di fusione spinale dove è previsto l'utilizzo di un'asta, chiamata asta Harrington. L'instabilità si verifica quando durante il movimento la colonna vertebrale non mantiene più la sua forma normale con conseguenti possibili danni ai nervi, deformità spinali e dolore invalidante. La maggior parte delle volte il trattamento chirurgico è necessario per ridurre i sintomi. L'uso di viti peduncolari collegate da un'asta garantisce immediatezza stabilizzazione e aumenta le possibilità di fusione tra le vertebre. Tuttavia, in oltre il 40% dei casi la persistenza di sintomi, la progressione della malattia degenerativa o il comparsa di nuovi sintomi legati all'operazione iniziale porta ad una ulteriore operazione. Questa patologia indotta è nota come "malattia del segmento adiacente" (ASD). Diversi autori ritengono che la rigidità di questi costrutti aumenti significativamente lo stress sui dischi vertebrali con conseguente ipertrofia dei tessuti, alla formazione di osteofiti e a stenosi lombosacrale[8].

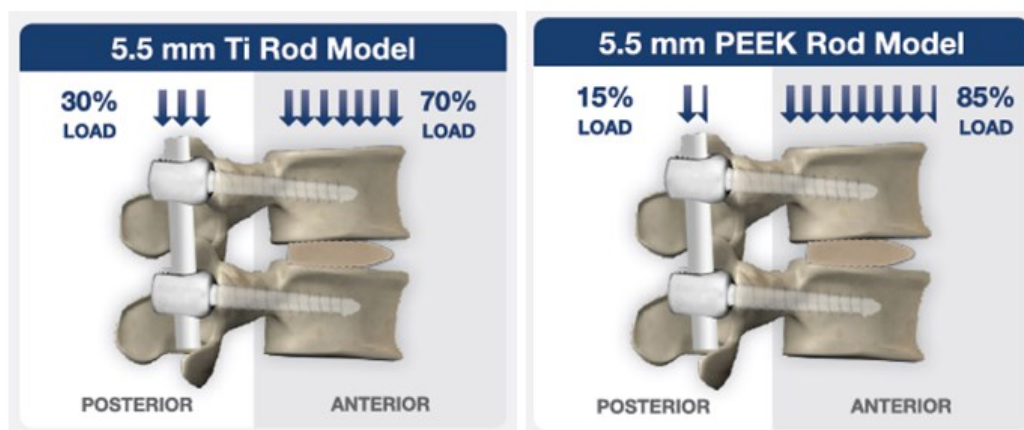


Figura 2.1 - Aste spinali in PEEK-OPTIMA; questi componenti permettono di aumentare il peso sopportato dalla parte anteriore della vertebra del 21% rispetto alle aste realizzate in titanio (foto di INVIBIO Biomaterial Solutions)

Solitamente l'asta di Harrington è realizzata in titanio, acciaio inossidabile o in lega Cr-Co, negli ultimi anni sono stati introdotti dei componenti in materiale polimerico, in particolare in PEEK. Rispetto al titanio, le aste spinali in PEEK forniscono un carico anteriore significativamente maggiore nei test biomeccanici. Ciò può consentire l'applicazione di una quota maggiore della forza all'innesto

anteriore, fornendo stimoli aggiuntivi per la formazione e la fusione dell'osso. I componenti dell'asta spinale realizzati in PEEK vengono utilizzati per ottenere un fissaggio semirigido con sistemi di viti peduncolari posteriori. La forza e la flessibilità fornite da queste aste migliorano la condivisione del carico, consentono un carico più fisiologico a livelli adiacenti, riducono lo stress all'interfaccia osso-vite. Per tanto la degenerazione della malattia può essere rallentata e può essere scongiurato l'allentamento, o addirittura l'estrazione, della vite specialmente in pazienti con strutture ossee non più in buona salute. La ridotta rigidità e alta resistenza alla fatica del materiale fanno sì che le aste spinali in PEEK si adattino meglio al movimento fisiologico, riducendo anche il rischio di malattia del disco adiacente.



Figura 2.2 - *Le aste in PEEK permettono di avere un componente con modulo elastico simile a quello dell'osso, assicurano una rigidità adeguata per la fusione spinale e una flessibilità che limita lo sforzo indotto dall'asta rigida stessa.*

Il PEEK è un polimero sintetico completamente biocompatibile, con un basso modulo elastico, simile a quello dell'osso (3.6 GPa) e meno rigido di titanio (115 GPa). Risulta essere materiale radiotrasparente, questo permette di ridurre gli artefatti durante gli esami radiologici. In conclusione, le aste spinali PEEK sono un metodo sicuro ed efficace soluzione alternativa ai sistemi rigidi che portano a tassi bassi di complicazioni e revisioni, alto tasso di disco adiacente conservazione, alto grado di qualità della vita del paziente e soddisfazione.

A differenza della protesi all'anca, nelle aste spinali in PEEK è desiderabile una maggiore rugosità superficiale per favorire l'adesione di rivestimenti di idrossiapatite, che aderiscono con maggiore forza, e dunque promuovere la

ricrescita ossea[9]. Un ulteriore aspetto, correlato alla morfologia superficiale, che viene studiato in questo lavoro di tesi è quello della difettosità della superficie lasciata dalla lavorazione di tornitura. Nonostante le aste di Harrington debbano presentare delle superfici scabre per favorire l'osteointegrazione, un'assenza di difetti superficiali costituirebbe un grosso miglioramento nel momento in cui i difetti superficiali possono agire come punti di innesco di cricche, specie in applicazioni dove i carichi sono gravosi e costanti come in un impianto di fusione spinale.

3 Polimeri

I polimeri possono presentarsi sottoforma di fibre, tessuti, film, barre o liquidi viscosi e trovano un vasto campo di applicazioni sia in ambito industriale che biomedico. Le proprietà chimiche, fisiche e meccaniche dipendono dalla composizione, dalla struttura e dal peso molecolare, ed in larga misura anche dalla temperatura e dal tempo di applicazione delle sollecitazioni.

Ciò che rende attrattiva questa classe di materiali sono caratteristiche come la leggerezza (mediamente un polimero ha densità per lo più compresa tra gli 0,95 ed i 1.5 g/cm³), facilità di formatura e di lavorazione, ed in genere il costo contenuto. Per queste ragioni spesso vengono utilizzati in sostituzione ad altri materiali più tradizionali[10].

3.1 Generalità

Ci si riferisce alla parola polimero indicando una macromolecola che consiste di più (poli-) parti (-mero) unite insieme da legami di tipo covalente. Le singole parti, dette monomeri, di un polimero possono essere tutte uguali. In tal caso il polimero si definisce omopolimero, come illustrato in Figura 3.1. Se i monomeri che costituiscono il polimero sono diversi tra di loro, e le catene sono formate dalla ripetizione casuale oppure regolarmente alternata di due o più monomeri, allora quest'ultimo viene definito come copolimero. Queste differenze nella struttura del polimero vengono illustrate in figura dove i monomeri sono indicati con i generici simboli A e B.

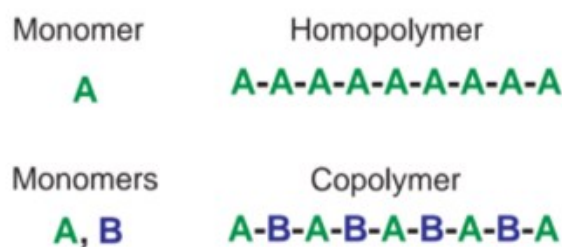


Figura 3.1 - Struttura schematizzata di un omopolimero e di un copolimero.

I polimeri possono essere sia lineari che ramificati, in base a come questi vengono sintetizzati, come illustrato in Figura 3.2.



Figura 3.2 - Struttura schematizzata di un polimero lineare (a destra) e di uno reticolato (a sinistra).

I polimeri si classificano in base alla loro struttura molecolare in tre gruppi:

- polimeri termoplastici, a loro volta suddivisibili in cristallini e amorfi, sono polimeri, lineari o ramificati, nei quali le catene sono tenute insieme da forze di Van der Waals e da legami ad idrogeno: in questo caso, se si fornisce sufficiente energia termica, le catene si staccano l'una dall'altra ed il materiale fonde;
- polimeri termoindurenti (resine), possiedono una struttura reticolata che impedisce alle catene di staccarsi le une dalle altre anche ad alta temperatura, pertanto, invece di fondere, bruciano;
- elastomeri. La struttura di questi polimeri viene ottenuta con un processo detto di vulcanizzazione in cui le cui catene vengono legate trasversalmente in alcuni punti, sono cioè reticolati in modo limitato. Per il loro stato "gommoso" essi presentano sotto sforzo una grande capacità di deformazione (la lunghezza finale può essere da 3 a 10 volte quella iniziale); grazie alla struttura parzialmente reticolata, la deformazione è istantaneamente e totalmente recuperabile in quanto i punti di vincolo agiscono da molle di richiamo, impedendo alle catene di traslare irreversibilmente l'una rispetto all'altra.

I polimeri termoplastici, costituiscono la maggior parte dei polimeri utilizzati industrialmente, sono costituiti da lunghe macromolecole indipendenti allo stato fuso o di soluzione, mentre allo stato solido sono tenute assieme da legami secondari. Riscaldando un polimero termoplastico i legami secondari vengono

progressivamente distrutti e le macromolecole hanno così la possibilità di scorrere reciprocamente. Con processi di stampaggio ad iniezione o estrusione, il materiale fuso può essere formato per ottenere un pezzo finito dalla forma anche complessa. Oltre che fusibili, i materiali termoplastici sono solubili nei più comuni solventi organici.

Se si guarda invece al processo di raffreddamento del polimero, come può avvenire nello stampaggio ad iniezione prima dell'estrazione del pezzo dallo stampo, col progredire del raffreddamento in maniera sufficientemente lenta si osserva il fenomeno della cristallizzazione, cioè la formazione di una struttura in cui le macromolecole assumono una disposizione ordinata. La cristallizzazione viene però scongiurata dall'aggrovigliamento delle catene allo stato fuso, che tendono ad assumere una forma raggomitolata. Dunque, anche nei casi più favorevoli, non tutto il polimero riesce a cristallizzare in modo completo. Si parla dunque di polimero semi-cristallino, la cui struttura che ne risulta presenta zone cristalline collegate tra loro da zone amorfe che sono le zone in cui le macromolecole sono disposte in modo disordinato. La percentuale di zone cristalline rispetto al totale di materiale, viene detto grado di cristallinità. A parità di peso molecolare, la densità di un polimero cristallino è maggiore di quella dello stesso polimero allo stato amorfo, dato che in una struttura cristallina le macromolecole sono impacchettate assieme in una sistemazione più compatta. Le proprietà fisiche dei materiali polimerici sono influenzate dal grado di cristallinità. I polimeri cristallini hanno in genere una resistenza meccanica più elevata ed una superiore resistenza termica. Alcuni termoplastici non riescono a cristallizzare, anche se raffreddati molto lentamente, questi tipi di polimeri vengono detti amorfi.

Al livello microscopico, la cristallizzazione prevede la formazione di lamelle, cioè ripiegamenti della catena, disposte radialmente a partire da un centro di nucleazione. Una frazione consistente di polimero resta amorfo, determinando i ripiegamenti e connessioni tra varie lamelle. L'aggregazione di queste lamelle disposte radialmente risulta avere una forma pressoché sferica ed è nota col nome di sferulite (Figura 3.3).

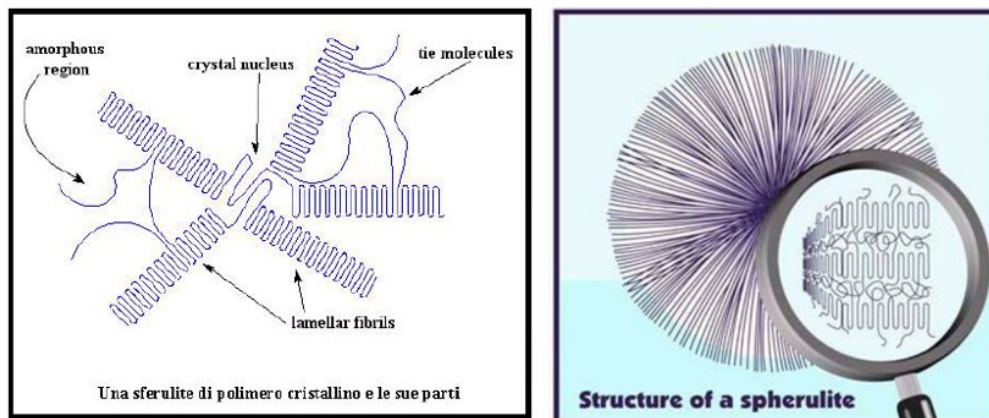


Figura 3.3 - Struttura schematizzata di un polimero semicristallino (a sinistra) e di una struttura sferulitica (a destra).

Un polimero semicristallino è caratterizzato da due temperature quali la temperatura di fusione e quella di transizione vetrosa. La temperatura di fusione, T_m , è legata alla presenza di zone cristalline, mentre la temperatura di transizione vetrosa, T_g , caratterizza le zone amorse. La temperatura di transizione vetrosa segna il confine tra comportamento vetroso, quando il polimero si trova ad una temperatura inferiore a quella della T_g , in cui il materiale risulta duro e rigido in quanto le catene sono come congelate nella posizione in cui si trovano, ed il comportamento gommoso, per temperature superiori a T_g , in cui il materiale risulta tenero e deformabile.

Tutto questo non vale nel caso di polimeri termoindurenti. Questi sono materiali rigidi in cui non si hanno catene lineari bensì una struttura reticolata dove le catene sono collegate tra di loro trasversalmente come a formare un reticolo tridimensionale che limita fortemente la possibilità di movimento delle catene stesse. Essendoci solo legami forti covalenti nella struttura, un polimero termoindurente risulta infusibile ed insolubile e, una volta formato, non può più essere rifuso. L'azione del calore porta solamente alla progressiva degradazione del polimero.

In questo lavoro di tesi sono presi in esame due polimeri termoplastici semicristallini quali il polietilene ad altissimo peso molecolare ed il polietere etere chetone.

3.2 Il modello viscoelastico

La caratteristica principale che differenzia i materiali polimerici dalle altre classi di materiali risiede nella dipendenza delle proprietà meccaniche dalla temperatura e dal tempo durante il quale agisce una sollecitazione esterna. In particolare, la dipendenza dal tempo è legata al fenomeno della viscoelasticità che è tipico di questi materiali. Avere un comportamento viscoelastico, tipico dei solidi amorfi, significa che l'applicazione di una sollecitazione produce una deformazione che è il risultato dell'azione combinata nel materiale di elementi elastici e di elementi viscosi. Per studiare il comportamento dei materiali viscoelastici si ricorre a modelli meccanici costituiti da un insieme di molle e di pistoni disposti in serie e in parallelo gli uni con gli altri.

Le molle rappresentano il comportamento dei solidi elastici ideali (hookiani), in cui l'intera deformazione che si produce istantaneamente all'atto dell'applicazione del carico, non cresce nel tempo se il materiale resta caricato, e si annulla completamente ed istantaneamente togliendo il carico applicato. La deformazione elastica per una sollecitazione di taglio applicata in modo istantaneo e poi mantenuta costante è data dalla legge di Hooke per la quale lo sforzo è direttamente proporzionale alla deformazione secondo una costante di proporzionalità G (modulo di elasticità tangenziale)

$$\gamma_e = \tau / G \quad (3.1)$$

Il comportamento viscoso ideale (newtoniano) di un materiale è rappresentato da un pistone, il quale, immerso in olio in un cilindro, scorre gradualmente. Variando la temperatura dell'olio si può variare dunque la viscosità. Sotto uno sforzo di taglio τ , mantenuto costante nel tempo, la deformazione viscosa è ottenibile per integrazione dell'equazione di newton:

$$\gamma_V = (\tau / \eta) * t \quad (3.2)$$

Si avrà così una deformazione che aumenta linearmente col tempo di applicazione del carico, ma che non è reversibile togliendo la sollecitazione applicata: la

deformazione risulta permanente ed inversamente proporzionale alla viscosità del materiale che a sua volta è fortemente dipendente dalla temperatura.

I polimeri molto spesso assumono un comportamento che è dato dalla combinazione dei casi estremi ideali, solido hookiano e fluido newtoniano, che può essere esemplificato tramite i modelli di Maxwell e Voigt. Sommando l'effetto dei due modelli si ottiene un modello a quattro elementi che risulta essere il più completo per descrivere il concetto di viscoelasticità.

1) *Modello di Maxwell*

Il modello di Maxwell è formato da un elemento elastico e da un elemento viscoso connessi in serie come mostrato in Figura 3.4. L'applicazione di una forza \mathbf{F} costante determina uno sforzo di taglio τ_0 , al quale sono soggetti sia l'elemento elastico che quello viscoso. Si ha, dunque:

$$\tau_0 = \tau_e = \tau_v \quad (3.3)$$

La deformazione totale è data la somma della deformazione elastica e di quella viscosa:

$$\gamma_{tot} = \gamma_e + \gamma_v \quad (3.4)$$

In un diagramma deformazione – tempo, come quello mostrato in Figura 3.4, per uno sforzo applicato costantemente, si ha una deformazione elastica istantanea seguita da una deformazione linearmente crescente nel tempo: togliendo il carico applicato si recupera istantaneamente ed integralmente solo la deformazione elastica, mentre quella viscosa non è recuperabile.

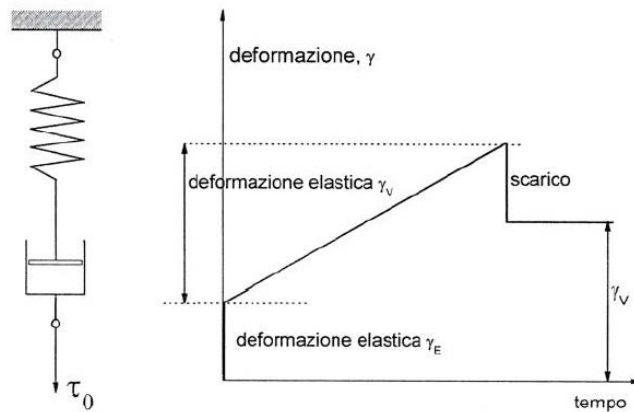


Figura 3.4 - Modello di Maxwell: modello meccanico (a sinistra); variazione della deformazione con il tempo per un materiale che soddisfa al modello di Maxwell (a destra).

2) Modello di Voigt

Questo modello rappresenta il comportamento di un materiale viscoelastico, tale cioè che la sua risposta ad una sollecitazione applicata sia di tipo elastico, quindi totalmente recuperabile, ma ritardata nel tempo: la deformazione non si produce istantaneamente, bensì con un ritardo dovuto all'attrito viscoso presente nel materiale stesso. In Figura 3.5 viene rappresentato il modello, il quale consiste di una molla e un pistone collegati in parallelo. Sotto l'applicazione di un carico la risposta elastica della molla è ritardata dall'elemento viscoso che nel modello è rappresentato dal fluido nel cilindro.

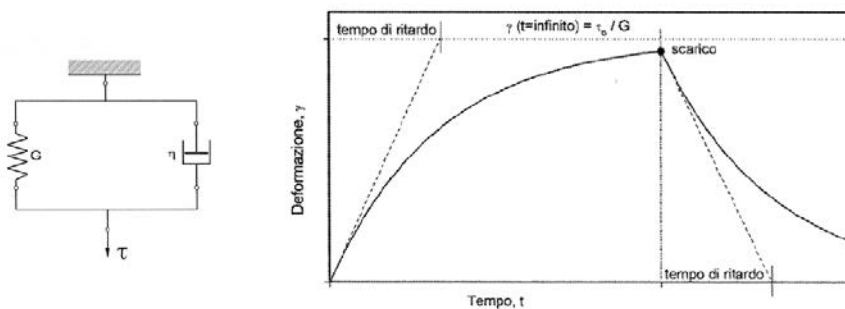


Figura 3.5 - Modello di Voigt e deformazione elastica ritardata.

In questo caso lo sforzo tangenziale totale, mantenuto costante per tutto il tempo di applicazione ed uguale allo sforzo iniziale τ_0 , si ripartisce tra l'elemento elastico e quello viscoso, dunque:

$$\tau_0 = \tau_e + \tau_v \quad (3.5)$$

$$\gamma_{tot} = \gamma_e = \gamma_v \quad (3.6)$$

Dalla (3.1) e (3.2) e assumendo $\tau = costante = \tau_0$, si ottiene:

$$\gamma = (\tau_0/G)(1 - e^{(-G/\eta)t}) \quad (3.7)$$

Il valore di η/G si definisce tempo di ritardo, ed è un indice del ritardo della risposta elastica. Il valore massimo che può assumere γ quando il tempo tende ad infinito, vale $\gamma_\infty = (\tau_0/G)$: ciò significa che, sotto una data sollecitazione, la deformazione assume il suo valore finale solo in un tempo infinito, tendendo ad esso asintoticamente. Se, dopo un certo tempo, viene tolto il carico applicato, la deformazione raggiunta in quel momento è totalmente recuperabile, però in un tempo infinito. Solitamente si considera il valore del tempo di ritardo: se questo è piccolo, il recupero ha luogo in tempi finiti [10].

Il modello di Voigt spiega il comportamento viscoelastico di solidi amorfi, come alcuni polimeri termoplastici in determinati campi di temperatura.

3) Modello a quattro elementi

Collegando in serie il modello di Maxwell e quello di Voigt, si realizza un insieme di quattro elementi soggetti ad uno sforzo costante η_0 , come mostrato in Figura 3.6.

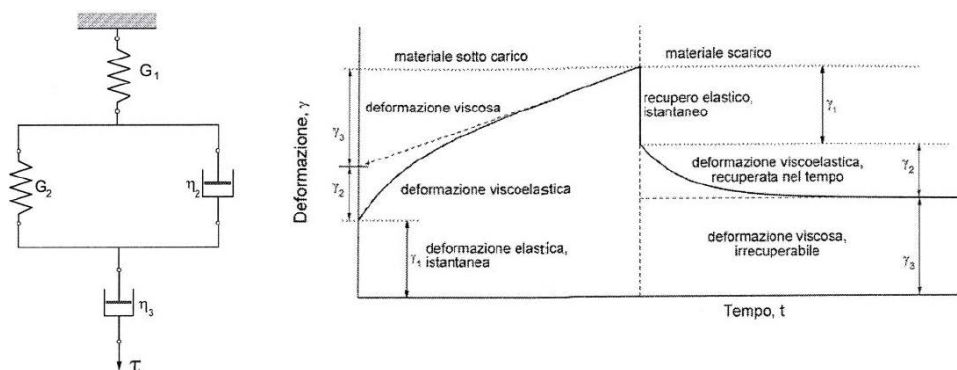


Figura 3.6 - Modello a quattro elementi. Deformazione complessiva (elastica, viscoelastica e viscosa) in un modello a quattro elementi.

In questo caso la deformazione totale è data dalla somma della deformazione elastica ritardata, viscoelastica, e di quella viscosa:

$$\gamma_{tot} = \gamma_r + \gamma_e + \gamma_v \quad (3.8)$$

Togliendo il carico applicato, la deformazione elastica viene recuperata istantaneamente e, nel tempo, quella elastica ritardata, mentre la deformazione viscosa non è recuperabile.

3.3 Il comportamento a trazione

In Figura 3.7 sono riportate le tipiche curve di trazione per materiali polimerici. Nel caso di un materiale fragile si osserva il solo tratto lineare, o pressoché lineare, seguito dalla rottura. Nei materiali a comportamento duttile, la curva è caratterizzata da tre diverse zone: un tratto elastico, corrispondente alle piccole deformazioni, una zona in cui il materiale subisce rilevanti deformazioni plastiche in corrispondenza dello snervamento, ed una zona di rottura finale.

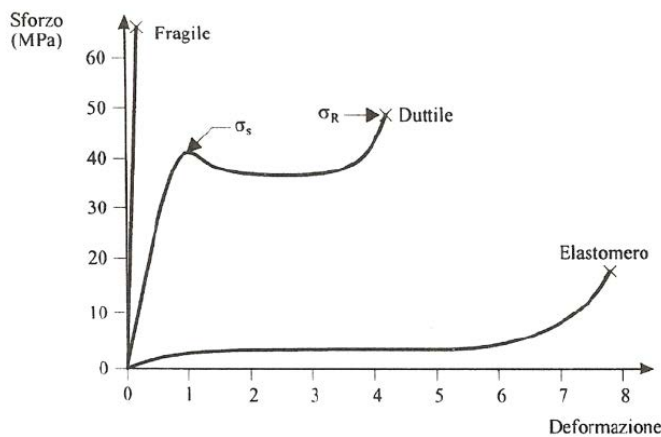


Figura 3.7 - Rappresentazione schematica della curva sforzo-deformazione per materiali polimerici fragili o duttili e per un elastomero a temperatura ambiente. σ_s e σ_R indicano rispettivamente il carico di snervamento e di rottura del materiale.

A causa del comportamento viscoelastico dei polimeri, le prove di trazione risentono della velocità di deformazione durante la prova stessa. Ad elevate velocità di deformazione il materiale ha un comportamento fragile, mentre per velocità di deformazioni basse, il tratto elastico risulta molto corto e dunque prevale una deformazione di tipo viscoso con un comportamento simile a quello elastomerico, a velocità intermedie il materiale evidenzia un comportamento duttile.

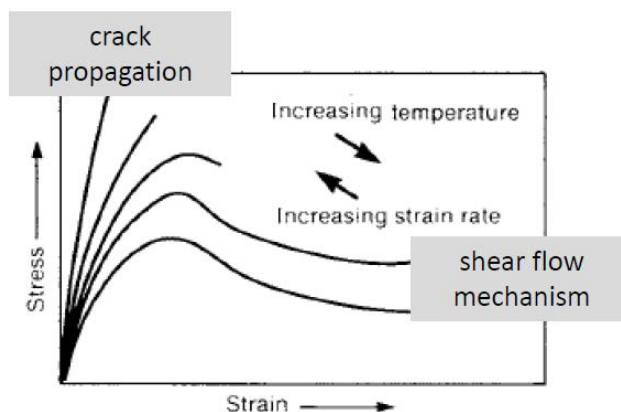


Figura 3.8 - All'aumentare della velocità di deformazione, o al diminuire della temperatura, il polimero è soggetto ad una transizione duttile-fragile.

In Figura 3.8 è mostrato l'effetto della temperatura e della velocità di deformazione sulla curva di trazione. Al diminuire della temperatura e/o all'aumentare della velocità di deformazione, il materiale mostra un comportamento via via meno duttile, fino a divenire fragile[11].

Al livello microscopico, i materiali polimerici rispondono a deformazioni irreversibili in due modi tipici: la comparsa di zone *normal stress craze*, e zone di *shear stress craze*. Le *normal stress craze* sono zone limitate in cui le catene si allineano lungo la direzione del carico e risultano tutte disposte parallele tra di loro. Rispetto al resto di nella matrice, queste regioni presentano densità molto inferiori alla stessa, addirittura inferiori fino al 60%. Le superfici di confine risultano legate l'una all'altra dalle catene tese. Tuttavia, queste zone di *craze* possono trasformarsi in cricche se il carico viene aumentato ulteriormente. Le zone di *normal stress craze* si aprono inizialmente perpendicolari alla direzione dello sforzo di trazione. In certe condizioni possono essere presenti anche *shear stress flow lines*, linee di taglio: la presenza di entrambe queste direzioni, sforzo normale e sforzo di taglio, fa sì che i *craze* proseguano nel materiale con un angolo di 45°, o più, rispetto alla direzione del carico. Sotto l'aumento della tensione di trazione, le lamelle singole si allineano nella direzione di questo stress, i blocchi piegati vengono tirati e srotolati fino a che sempre più legami primari si rompono e ne consegue una frattura macroscopica. La formazione di *normal craze* è tipica della rottura fragile, mentre nel caso di comportamento duttile quello che si manifesta è la comparsa di *shear stress flow line* a 45°. A proposito del comportamento duttile, un polimero duttile, per sollecitazioni superiori al carico di snervamento, subisce un'elevata deformazione

in corrispondenza ad una particolare sezione di strizione. In questa zona le macromolecole tendono ad allinearsi nella direzione di sollecitazione, aumentando localmente la resistenza del materiale. Di conseguenza, a differenza dei materiali metallici, la zona che subisce strizione si allunga progressivamente e si può estendere a tutto il tratto utile, come mostrato in Figura 3.9.

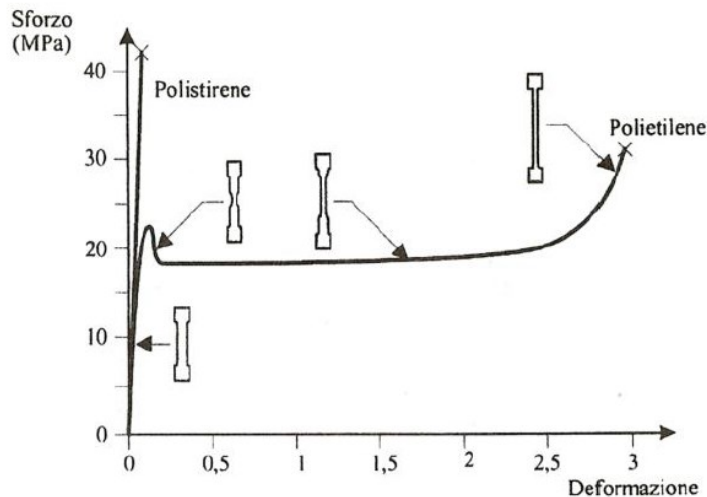


Figura 3.9 - *Diagrammi sforzo/deformazione a trazione per il polistirene e il polietilene a temperatura ambiente. Nel caso del polietilene è mostrata la forma del provino durante la prova.*

L'eventuale cristallinità del polimero svolge un ruolo estremamente importante sull'entità della deformazione a rottura. Nella fase iniziale della deformazione la parte cristallina del polimero rimane inalterata, mentre le zone amorfe iniziano ad orientarsi nella direzione di stiro. Solo quando gran parte delle macromolecole della parte amorfa sono orientate, anche gli sferuliti cominciano ad orientarsi. In condizione di stiro si può avere anche la ricristallizzazione del polimero che si orienta nella direzione di trazione. Questo provoca l'aumento dello sforzo, che si osserva nella curva sforzo-deformazione in alcuni polimeri, prima che si raggiungano le condizioni di rottura.

3.4 Biopolimeri

Un biomateriale si definisce come un "materiale sintetico progettato per un uso prolungato a contatto con mezzi biologici, minimizzando le eventuali reazioni

avverse da parte dell'organismo"[12]. Attualmente anche i materiali di derivazione biologica rientrano nella famiglia dei biomateriali.

I biomateriali vengono largamente impiegati nella costruzione di impianti e dispositivi biomedici che permettono la sostituzione di tessuti ed organi umani compromessi da malattie, da traumi o semplicemente dall'invecchiamento. Un aspetto cruciale nello studio di questa classe di materiali è quello di garantire che i prodotti finali siano compatibili con le funzioni e le prestazioni attese dal punto di vista biologico, chimico e meccanico. Risulta quindi fondamentale definire precisi requisiti che tengano conto della resistenza meccanica e della tossicità del materiale, così come degli eventuali prodotti di degradazione in ambiente biologico. Sopra tutti, il requisito chiave che condiziona le reali possibilità di utilizzo pratico di un biomateriale, è quello della biocompatibilità, ossia la capacità di non evocare reazioni avverse nel sistema vivente.

In questo lavoro di tesi sono stati considerati due biopolimeri per impieghi ortopedici, quali il polietilene ad altissimo peso molecolare, materiale comunemente impiegato per l'inserimento della coppa acetabolare nella protesi all'anca, e il polietere etere chetone, tecnopolimero attualmente di interesse nel panorama delle protesi articolari e spinali.

3.4.1 UHMWPE

Il polietilene ad altissimo peso molecolare, *Ultra High Molecular Weight Polyethylene* (UHMWPE), è un termoplastico semicristallino utilizzato per realizzare le superfici di scorrimento delle protesi articolari, come le protesi d'anca e di ginocchio. Presenta ottime proprietà antiattrito grazie alle sue proprietà autolubrificanti, elevata resistenza agli attacchi chimici, buona resistenza alla fatica meccanica e buona biocompatibilità, sotto carichi elevati è in grado di deformarsi piuttosto che fratturarsi. Per tutte queste caratteristiche viene principalmente utilizzato in campo biomedicale in impianti protesici come la sostituzione del ginocchio o dell'anca.



Figura 3.10 - Esempi di applicazioni biomedicali di UHMWPE. Inserto per la coppa acetabolare a sinistra, e per protesi al ginocchio a destra.

Il polietilene viene prodotto per polimerizzazione dell'etilene, C_2H_4 , un gas con peso molecolare di 28. La generica formula del polietilene è $-(C_2H_4)_n-$ dove n è il grado di polimerizzazione. La struttura chimica dell'etilene e del polietilene sono mostrate in figura.

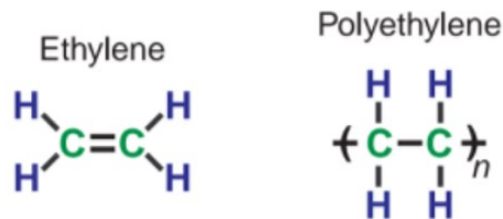


Figura 3.11 - Struttura schematizzata dell'etilene e del polietilene (Kurtz "The UHMWPE handbook")

La polimerizzazione dell'etilene consente di ottenere diversi tipi di polietilene, tutti polimeri termoplastici, come LDPE, HDPE, UHMWPE, che si differenziano tra di loro per il diverso peso molecolare e la diversa architettura della catena. LDPE si riferisce ad un polietilene di bassa densità con una struttura ramificata ed un peso molecolare inferiore a 50'000g/mol, mentre HDPE è un polimero lineare con un peso molecolare fino a 200'000g/mol. Per UHMWPE, la catena polimerica consiste di circa 200'000 unità di etilene che si ripetono, dunque all'incirca 400'000 atomi di carbonio. Per tanto UHMWPE ha un peso molecolare medio fino a sei milioni di g/mol. Il peso molecolare medio per questo polimero viene solitamente desunto dalla viscosità intrinseca del materiale (IV) dato l'elevato numero di unità in catena. L'UHMWPE, commercializzato dal 1950 circa, viene prodotto per

polimerizzazione con metodo di Ziegler. Gli ingredienti principali sono l'etilene, sottoforma di gas, idrogeno e tetracloruro di titanio (il catalizzatore) e la reazione avviene in un solvente usato con lo scopo di veicolo per il trasferimento di massa e di calore. Il catalizzatore è l'ingrediente chiave per produrre UHMWPE di colore bianco e in polvere, riducendo al minimo le impurità. Per passare dal polietilene all'impianto ortopedico devono avvenire tre passaggi. In primo luogo, il materiale viene ottenuto dalla polimerizzazione del gas di etilene che dà come output UHMWPE come resina in polvere. Secondariamente questa polvere deve essere pressata e consolidata per ottenerne fogli, barre o impianti *near-net shaped*. In fine, nella stragrande maggioranza dei casi, l'impianto in UHMWPE deve essere lavorato per ottenerne la sua forma finale. Una parte degli impianti vengono prodotti invece per *direct compression molding (DCM)* senza la necessità di successive lavorazioni. Ciascuno di questi step produce una leggera alterazione delle proprietà di UHMWPE. In alcuni casi come il machining, possono avvenire dei cambiamenti nella topografia e nell'aspetto della superficie. Cambiamenti nella struttura stessa del polimero, possono influire sulle proprietà fisiche e meccaniche dell'impianto[13].

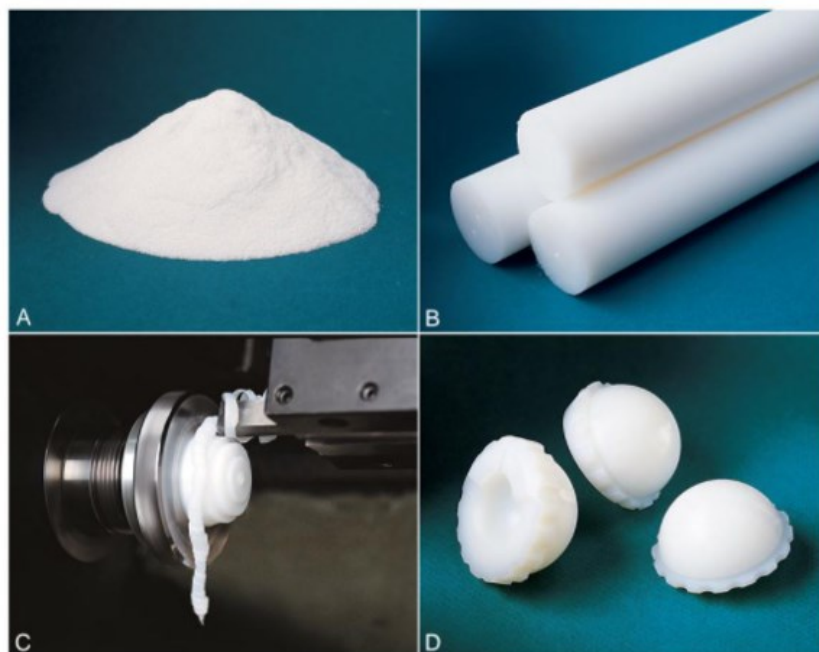


Figura 3.12 - Fasi del processo di produzione di impianti in UHMWPE. Partendo dalla resina in polvere (A) consolidata poi in barre piene (B) e poi lavorate al tornio (C), si ottengono i componenti acetabolari per protesi all'anca (D).

Essendo tuttavia soggetto a usura abrasiva e usura ossidativa che portano alla degradazione del materiale polimerico, solitamente viene stabilizzato con vitamina E.

I requisiti per il grado medicale di UHMWPE vengono specificati dall'*American Society for Testing and Materials* (ASTM) nello standard F648 e nella ISO 5834-1. In questi standards, sono individuati tre gradi medicali indicati con Tipo 1, 2 o 3 in base al peso molecolare e al produttore. Attualmente Ticona™, prima azienda a commercializzare UHMWPE negli anni '50, produce il Tipo 1 ed il Tipo 2 di resine chiamate coi nomi GUR1020™ e GUR1050™ rispettivamente. In questo lavoro di tesi sono state utilizzate delle barre piene di diametro di 60mm e lunghezza 1000mm di GUR1050™ fornite da Orthoplastics™. Il produttore certifica che il materiale è stato ricotto e ispezionato ad ultrasuoni con assenza di regioni non consolidate rilevate e scaglie o particelle residue. La ricottura permette di ottenere un più alto grado di cristallinità e una maggiore stabilità dimensionale durante la lavorazione.

3.4.2 PEEK

Soltanto da un paio di decenni i polimeri poliarileterchetoni (PAEK) hanno cominciato ad essere ampiamente utilizzati, e studiati, per impieghi biomedicali nel campo ortopedico e spinale. Il Polietere etere chetone, comunemente chiamato PEEK, è un membro della famiglia dei PAEK. Alla fine degli anni '90 il PEEK emerse come il principale candidato termoplastico ad alte prestazioni per la sostituzione di componenti di impianti metallici, in particolare in ortopedia e traumatologia, dato il suo modulo elastico di 3÷4 GPa che permette dunque la realizzazione di strutture isoelastiche con rigidità paragonabili a quella dell'osso. Numerosi studi documentano il successo delle prestazioni cliniche dei PAEK in ortopedia e neurologia. Recentemente i compositi a base PEEK sono stati oggetto di studio anche per la biotribologia nei cuscinetti e impianti flessibili utilizzati per l'artroplastica articolare (Figura 3.13) La ricerca sul PEEK si è anche concentrata

sulla compatibilità del polimero con materiali bioattivi, inclusa l'idrossiapatite, con l'obiettivo di migliorare l'integrazione dell'impianto col tessuto osseo.



Figura 3.13 - Esempi di applicazioni biomedicali per il PEEK: in alto, esempi di vertebre per interventi di fusione spinale in PEEK, in basso a sinistra, impianti sostitutivi per le articolazioni delle dita, e a destra, sostituzione parziale dell'osso del cranio (Kurtz "The PEEK Handbook").

Il PEEK è un termoplastico ad alte prestazioni costituito da anelli aromatici interconnessi da legami eteri o chetoni. Il polimero è un semicristallino il contenuto cristalli varia a seconda della sua storia termica: al massimo può essere cristallino fino a circa il 40%, sebbene solitamente la percentuale di cristallinità si assesti tra il 30 e 35%. Il PEEK è un omopolimero lineare formato da una serie di catene composte di circa 100 unità monomeriche, questo conferisce al polimero un peso molecolare medio tra gli 80000 e i 120000 g / mol.

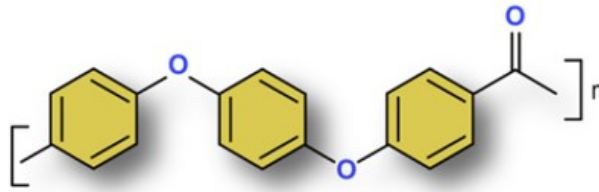


Figura 3.14 - *Struttura molecolare del PEEK (Kurtz "The PEEK Handbook").*

La struttura chimica del PEEK conferisce al materiale stabilità alle alte temperature (superiori a 300°C), resistenza all'attacco di sostanze chimiche e ai danni provocati da radiazioni, compatibilità con molti tipi di rinforzo (come fibre di vetro e di carbonio) e un'ottima resistenza. Queste caratteristiche permettono al PEEK di essere impiegato nell'industria meccanica ed aerospaziale, come per esempio nella produzione di pale di turbine. Anche se questo materiale viene sempre più utilizzato in campo biomedicale. Innanzitutto il PEEK è un materiale radiotrasparente. I metalli impiegati nelle protesi biomedicali sono radioopachi e tendono a creare artefatti quando il paziente viene sottoposto a radiografia a raggi X o a risonanza magnetica. Questo può rendere difficile monitorare lo stato dell'osso in via di guarigione nelle vicinanze della protesi. Il PEEK non crea tali artefatti, permettendo così una buona visualizzazione e valutazione della guarigione ossea anche con una semplice radiografia. In aggiunta, è un materiale che rimane stabile alle temperature di sterilizzazione con fascio di elettroni o irradiazione gamma[14].

Il PEEK non caricato è disponibile come pellet, o in polvere, marrone chiaro. Nel momento in cui viene caricato con fibra di carbonio, il suo colore risulta essere totalmente nero.

Le principali caratteristiche dei due materiali utilizzati in questo lavoro sono riportate nella tabella riassuntiva Tabella 3.1.

Tabella 3.1 – Tabella riassuntiva per le caratteristiche principali di UHMWPE e PEEK a confronto. Dati raccolti dal programma Ces Edupack 2019.

| Proprietà | UHMWPE | PEEK |
|--|---------------|--------------|
| <i>Temperatura di fusione (°C)</i> | 125 ÷ 138 | 322 ÷ 346 |
| <i>Temperatura di transizione vetrosa (°C)</i> | -125 ÷ -90 | 143 ÷ 157 |
| <i>Temperatura di servizio massima (°C)</i> | 80 ÷ 110 | 239 ÷ 260 |
| <i>Temperatura di servizio minima (°C)</i> | -89 ÷ -79 | -70 ÷ -50 |
| <i>Densità (Kg/m^3)</i> | 931 ÷ 949 | 1130 ÷ 1320 |
| <i>Modulo elastico (GPa)</i> | 0.894 ÷ 0.963 | 3.76 ÷ 3.95 |
| <i>Carico di snervamento (MPa)</i> | 21.4 ÷ 27.6 | 87 ÷ 95 |
| <i>Carico a rottura (MPa)</i> | 38.6 ÷ 48.3 | 70.3 ÷ 103.0 |
| <i>Allungamento a rottura (%)</i> | 350 ÷ 525 | 30 ÷ 150 |

4 Lavorazioni di tornitura

Le lavorazioni per asportazione di truciolo sono lavorazioni di formatura dove viene utilizzato un utensile da taglio il cui movimento relativo col pezzo da formare comporta l'asportazione di materiale fino alla forma desiderata. Queste lavorazioni consentono di ottenere una grande varietà di geometrie, di ottenere una buona precisione dimensionale e una buona finitura superficiale. D'altro canto, però, la formazione di truciolo comporta uno spreco di materiale e, rispetto ad operazioni di forgiatura o stampaggio, richiedono molto più tempo. La tornitura rientra nella classe delle lavorazioni per asportazione di truciolo, in particolare la caratteristica di questa lavorazione risiede nel fatto che il pezzo da formare è messo in rotazione attorno al proprio asse, mentre l'utensile di taglio asporta materiale muovendosi di moto rettilineo uniforme in direzione parallela all'asse di tornitura. Con questa lavorazione è possibile ottenere solo ed esclusivamente oggetti assialsimmetrici, dove l'asse di simmetria corrisponde all'asse di rotazione del pezzo posto sul tornio.

4.1 Il modello di taglio ortogonale

Le operazioni di tornitura vengono effettuate sul tornio parallelo. La testa motrice contiene l'unità che aziona il mandrino che a sua volta ruota il pezzo. L'utensile viene posizionato in un portautensili posizionato sulla slitta trasversale che è fissata al carro. Il carro può scorrere lungo le guide per far avanzare l'utensile parallelamente all'asse di rotazione, il carro è azionato da una vite che ruota alla velocità corretta per ottenere la velocità di avanzamento desiderata. Solitamente i torni sono orizzontali ovvero hanno l'asse del mandrino orizzontale; quella è la soluzione più appropriata per la maggior parte dei pezzi che sono di lunghezza molto superiore rispetto al diametro.

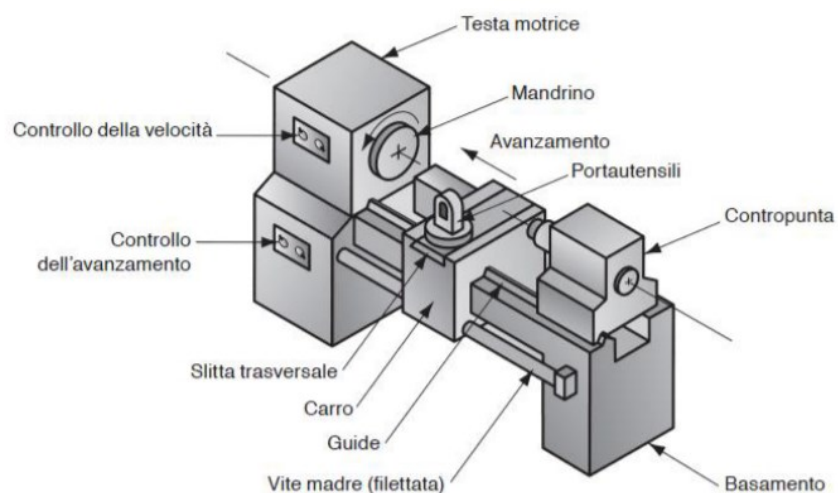


Figura 4.1 – Schematizzazione di un tornio orizzontale.

Una volta che il pezzo viene serrato sul mandrino tramite delle griffe, le operazioni che possono essere effettuate per tornitura sono molteplici e vengono riassunte in Figura 4.2.

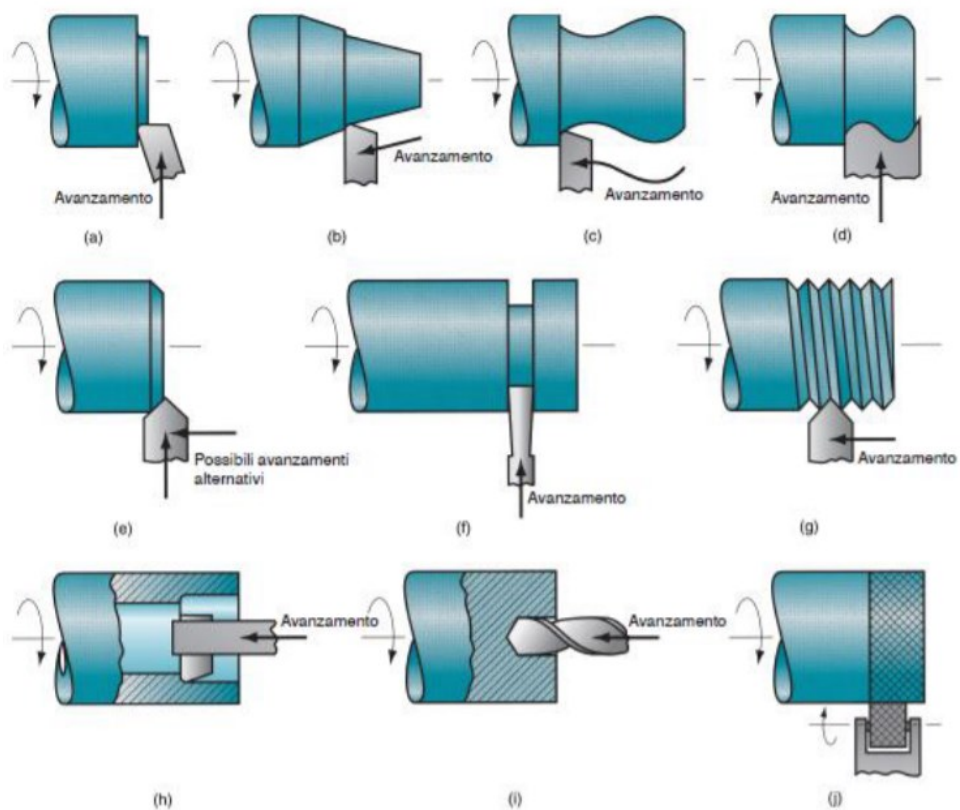


Figura 4.2 – Operazioni di tornitura: a) sfacciatura: l'utensile avanza radialmente per creare una superficie piana; b) tornitura conica: l'utensile avanza secondo la direzione angolata rispetto

al pezzo creando una forma conica; c) contornatura: l'utensile segue un contorno sagomato; d) tornitura di forma (formatura): l'utensile impartisce la propria forma al pezzo mediante un moto radiale; e) smussatura: si usa lo spigolo tagliente per eliminare l'angolo sul bordo; f) troncatura: serve per tagliare un'estremità; g) filettatura; h) barenatura: l'utensileria avanza linearmente sul diametro interno di un foro preesistente; i) foratura: si fa avanzare una punta forare le pezze rotazione; j) godronatura: usata per produrre zigrinatura sulla superficie del pezzo.

Il movimento relativo tra pezzo ed utensile è scomponibile in due movimenti: un movimento primario detto di taglio, ed un movimento secondario detto di avanzamento[15]. Il moto di taglio, rotatorio, genera il truciolo; il moto di avanzamento, longitudinale, determina lo spessore del truciolo.

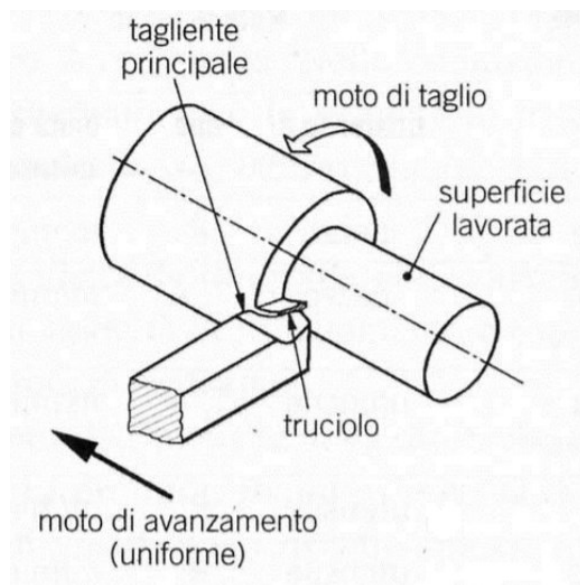


Figura 4.3 – Lavorazione di tornitura: scomposizione del movimento relativo tra pezzo e utensile in due moti principali, il moto di taglio ed il moto di avanzamento.

Il moto primario di rotazione viene descritto dalla velocità di taglio V espressa in m/min, velocità del moto relativo tra utensile e pezzo; il moto secondario col parametro f , avanzamento, espresso in mm/giro, che indica la distanza percorsa dall'utensile lungo la direzione di avanzamento in ogni passata. Infine, viene fatto riferimento allo spessore di materiale che viene rimosso, misurato perpendicolarmente all'avanzamento, col parametro A_p , profondità di passata, espressa in mm.

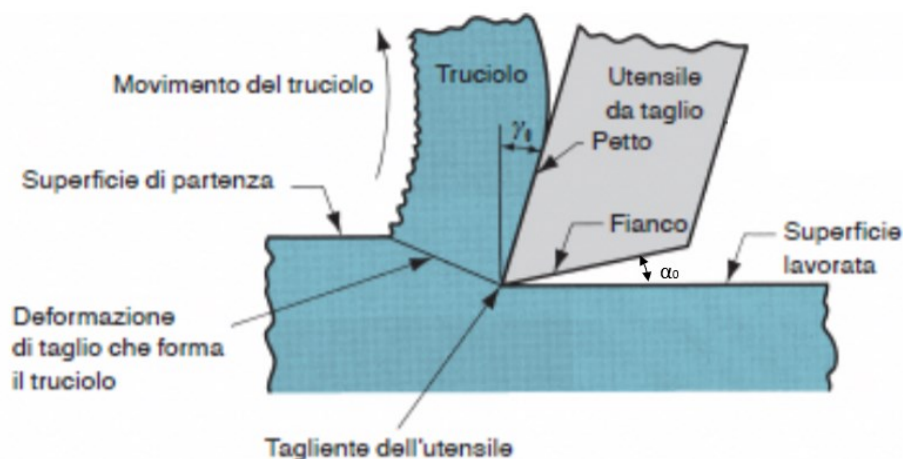


Figura 4.4 – Angolo di spoglia superiore e angolo di spoglia inferiore per un utensile da taglio.

Un utensile da taglio ha uno o più taglienti ed è realizzato con un materiale più duro del materiale di lavoro. Il tagliente serve a separare il truciolo dal materiale di lavoro come mostrato in Figura 4.4. Collegate al tagliente, ci sono due superfici dell'utensile: il petto ed il fianco. Il petto dell'utensile, che dirige il flusso del truciolo appena formato, è orientato ad un certo angolo chiamato angolo di spoglia superiore, γ_0 . Si misura rispetto ad un piano perpendicolare alla superficie di lavoro. Il fianco dell'utensile fornisce uno spazio libero tra l'utensile e la nuova superficie di lavoro, proteggendo così la superficie dall'abrasione, che degraderebbe la finitura. Questa superficie del fianco è orientata di un certo angolo chiamato angolo di spoglia inferiore α_0 .

4.2 Fluidi refrigeranti

I fluidi lubrorefrigeranti, o fluidi da taglio, sono ampiamente usati nelle lavorazioni per asportazione di truciolo con l'obiettivo di:

- raffreddare la zona di taglio, riducendo quindi la temperatura e le possibili distorsioni del pezzo;
- ridurre attrito e usura, aumentando quindi la durata dell'utensile e migliorando la finitura superficiale del pezzo;
- ridurre le forze e le energie in gioco;
- proteggere la superficie appena lavorata da possibili attacchi corrosivi.

Ne esistono quattro tipologie principali, comunemente utilizzati nelle lavorazioni per asportazione, quali: oli, emulsioni, fluidi semisintetici e fluidi sintetici. La scelta di un opportuno fluido da taglio dipende dagli effetti che questo può avere sul materiale del pezzo (corrosione, tensocorrosione, macchie), dai componenti della macchina utensile, dagli effetti di natura biologica e ambientale, dalla possibilità di riciclo e smaltimento. I fluidi lubrorefrigeranti possono presentare problemi di natura biologica e ambientale, dal momento che richiedono un opportuno riciclo e smaltimento, aumentando anche i costi dell'operazione di asportazione. Si stima che i costi relativi ai fluidi lubrorefrigeranti siano circa il 7-17% dei costi di lavorazione[16]. Per questi motivi, le lavorazioni per asportazione a secco, che non prevedono l'utilizzo di refrigeranti o lubrificanti, stanno acquisendo sempre maggiore importanza. Anche se lavorare a secco può portare a temperature più elevate e un'usura dell'utensile più rapida, alcuni materiali e rivestimenti per utensili garantiscono all'utensile una durata accettabile.

Nell'ottica della riduzione o eliminazione dell'impatto ambientale provocato dai fluidi lubrorefrigeranti, una più recente tecnologia prevede l'utilizzo di azoto liquido, LN_2 . L'azoto liquido viene iniettato ad una temperatura di circa $-200^\circ C$ mediante ugelli di piccolo diametro all'interfaccia utensile-pezzo, riducendone quindi la temperatura. Come risultato, la durezza dell'utensile, e quindi la sua durata, risultano migliorate, permettendo velocità di taglio più elevate. Inoltre, i trucioli diventano più fragili e quindi più facilmente asportabili dalla zona di taglio.

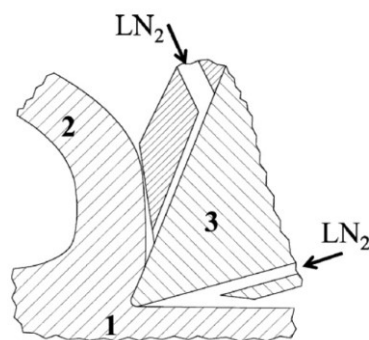


Figura 4.5 – Sistema di raffreddamento per le operazioni di tornitura in cui vengono utilizzati due getti di fluido criogenico indirizzati sulle due facce principali del tagliente. 1-superficie tornita; 2-truciolo; 3-utensile di taglio (Hong 1999).

Dal momento che non si utilizzano fluidi e che l'azoto liquido semplicemente evapora senza nessun tipo di inquinamento, i trucioli possono essere più facilmente

riciclati, riducendo quindi il costo totale della lavorazione e contribuendo a limitare gli effetti negativi sull'ambiente rendendola così una tecnologia eco-compatibile. In aggiunta la morfologia superficiale lavorata in criogenico risulta migliorata in quanto vengono ridotti i difetti lasciati dalla lavorazione, così come aumenta la durezza, grazie all'efficace controllo della temperatura di taglio.

4.3 Lavorazioni di asportazione di truciolo per i materiali polimerici

La lavorazione dei polimeri sta diventando sempre più comune nella produzione di componenti sia quando è necessario ottenere una precisione dimensionale superiore a quella ottenibile con le tecniche di stampaggio, sia quando la produzione su piccola scala non giustifica i costi di impianto per stampi di grandi dimensioni. Secondo Carr e Feger[17] i fattori che influenzano la qualità di un componente lavorato possono essere suddivisi in tre gruppi:

- nel primo gruppo, le dimensioni della forma del prodotto sono controllate dal macchinario e da fattori ambientali come ad esempio la rettilineità della slitta nel tornio, la stabilità della temperatura e le vibrazioni della macchina durante la lavorazione;
- nella seconda categoria, i parametri di processo quali la velocità di taglio e di avanzamento, che sono parametri dipendenti dal tempo, la profondità di passata e la geometria del tagliente;
- le proprietà fisiche e chimiche del materiale lavorato, infine, possono avere un'influenza sulla finitura superficiale e precisione dimensionale di un prodotto.

Spesso, questa terza categoria risulta meno importante rispetto agli altri due, ma non nel caso dei materiali polimerici. Carr e Feger sostengono che le proprietà del materiale polimerico siano fattori cruciali nel determinare la dimensione del prodotto e la qualità della finitura superficiale. Queste proprietà includono la temperatura di transizione vetrosa, la temperatura di fusione, il peso molecolare, la viscosità ed il tempo di rilassamento.

Kobayashi [18] ha ampiamente studiato l'effetto dei fattori della seconda categoria, quelli cioè legati al processo di taglio, per valutarne l'effetto sulla finitura superficiale e sul tipo di truciolo ottenibile. Kobayashi afferma che le condizioni di taglio ottime vadano valutate per ogni polimero singolarmente. Nel suo lavoro pone grande enfasi sulla descrizione della morfologia dei trucioli ottenibili, sostenendo che questa sia la chiave per identificare la lavorabilità del polimero e la rugosità superficiale ottenibile. Egli identifica due macrocategorie di truciolo ottenibili: truciolo continuo e discontinuo. I trucioli continui vengono successivamente suddivisi in tipo *curl*, *flow* e *shear*, mentre quelli discontinui in *simple shear*, *complex* or *crack types*. Kobayashi, d'accordo con la scoperta di Alauddin [19], ha inoltre rilevato che la geometria dello strumento influenza il tipo di truciolo, l'intensità e la direzione delle forze di taglio.

La formazione di trucioli e la finitura superficiale sono correlate alla geometria dell'utensile. L'angolo di spoglia superiore, γ_0 , ha un effetto importante sul tipo di truciolo e quindi sulla qualità della superficie del pezzo da lavorare. Utilizzando un utensile con un angolo di spoglia negativo si ottiene una forza risultante, nel punto di taglio, verso il basso che può portare in corrispondenza di punti di difettosità all'estensione di crepe verso il basso nella maggior parte del materiale [19].

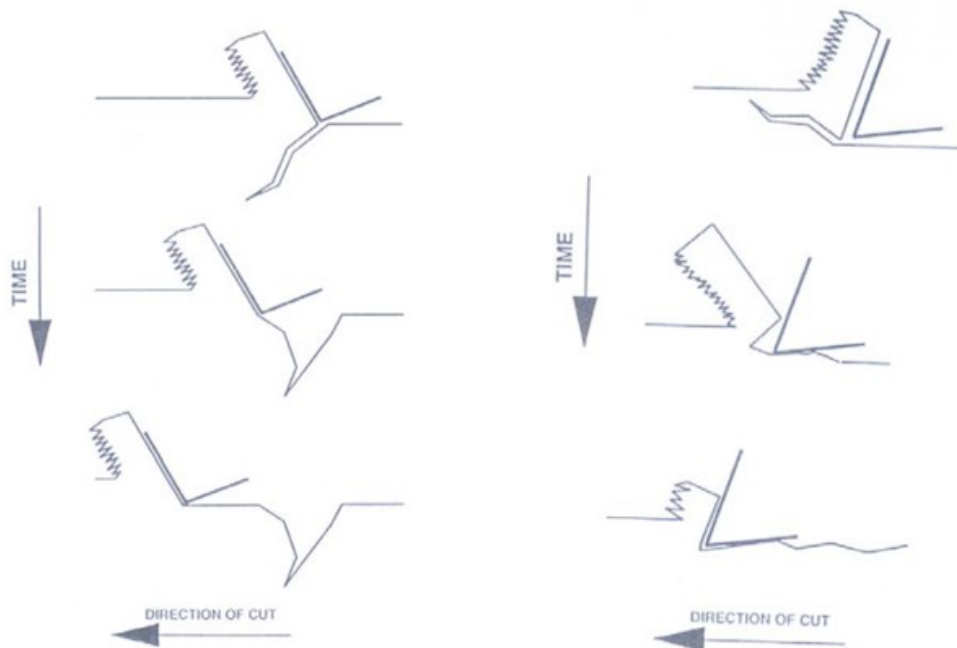


Figura 4.6 - Superficie ottenuta con un angolo di spoglia superiore negativo, a sinistra, e con un angolo di spoglia superiore positivo, a destra (Carr e Feger, 1993).

All'aumentare dell'angolo di spoglia da negativo a positivo, come indicato in Figura 4.6, le forze di taglio normali vengono ridotte e la forza risultante in lavorazione cambia verso, dal basso verso l'alto, portando così ad una finitura superficiale migliore.

Pertanto, in generale, se un utensile con angolo di spoglia superiore negativo dovesse essere utilizzato ci sarebbe una grande forza risultante verso il basso, che potrebbe portare a crepe che si estendono verso il basso nella maggior parte del materiale. Kobayashi definisce un angolo di taglio critico come l'angolo di inclinazione che porta ad una forza normale sull'utensile nulla. Si considera che all'angolo di taglio critico la direzione della forza di taglio risultante coincida con la direzione di taglio. Questo porta al minimo della deformazione della superficie lavorata. Kobayashi afferma che l'angolo di spoglia superiore critico dipende dal polimero, dalla profondità di taglio e dalla velocità di taglio, e che dunque debba essere determinato sperimentalmente per ogni plastica utilizzata e per ogni set di taglio.

Un polimero reagisce ad un disturbo applicato comportandosi in maniera viscoelastica. Questo comportamento può essere dunque descritto nel tempo o nella finestra di temperatura a cui avviene la risposta del materiale. Nella finestra di tempo la temperatura è mantenuta costante. A una data temperatura ogni polimero ha un tempo di risposta fisso che è correlato alla somma dei suoi movimenti vibrazionali, rotazionali e traslazionali. Questo tempo caratteristico è definito come un tempo di rilassamento. Se il disturbo si verifica in un arco di tempo inferiore a quello del tempo di rilassamento, la risposta sarà elastica e il polimero si comporterà come un solido. Se il disturbo viene applicato molto più lentamente del tempo di rilassamento, la risposta sarà in campo di deformazione plastica. Il materiale si comporterà in maniera più vicina al comportamento del liquido e per rispondere alla sollecitazione farà scorrere le proprie macromolecole tra di loro. Per tempi intermedi il polimero presenta entrambi i tipi di comportamento, ha dunque una risposta viscoelastica. Da questa semplice descrizione ne consegue che diminuire la velocità con cui si applica un disturbo dà al polimero più tempo per rilassarsi. In questo caso, il polimero apparirà più morbido e duttile.

Dall'altro lato, un aumento di temperatura aumenterà i movimenti vibrazionali, rotazionali e traslazionali in un polimero, diminuendo così il tempo necessario per

rispondere a un disturbo in un dato modo. In altre parole, il tempo di rilassamento diminuisce con l'aumento della temperatura. Ancora una volta, questo può essere pensato come un cambiamento nella durezza, con il polimero che diventa più morbido e più duttile con l'aumento della temperatura [17].

Combinando questi due aspetti, possiamo affermare che un polimero sarà più in grado di rispondere a un disturbo se il disturbo viene applicato più lentamente (ad una data temperatura) o se temperatura viene aumentata (in un periodo di tempo determinato).

Per quanto concerne la temperatura, l'idea condivisa è che le migliori prestazioni di lavorazione e finitura superficiale ottimale per la lavorazione dei polimeri si verificano all'interno di una piccola finestra di temperatura intorno alla regione di transizione vetrosa, detta "*Cold Flow Region*" [17][20] indicata in Figura 4.4. Lavorare intorno alla temperatura di transizione vetrosa può migliorare notevolmente la qualità della superficie nel lavorazione di polimeri, in alcuni casi consentendo di effettuare lavorazioni su materiali che non sono lavorabili a temperatura ambiente. Come i polimeri vengono raffreddati al di sotto della loro T_g , la loro rigidità aumenta drasticamente, ciò risulta in lavorazioni che danno una superficie scabra, con sbavature di materiale. A temperature ancora più basse, il comportamento del materiale è estremamente fragile, il polimero entra in regime vetroso e la lavorazione è caratterizzata da micro scheggiature e possibile frattura della superficie del pezzo. Viceversa, la lavorazione nel campo gommoso è caratterizzata da notevoli strappi, ondulazioni nel materiale e nuovamente una finitura superficiale non buona.

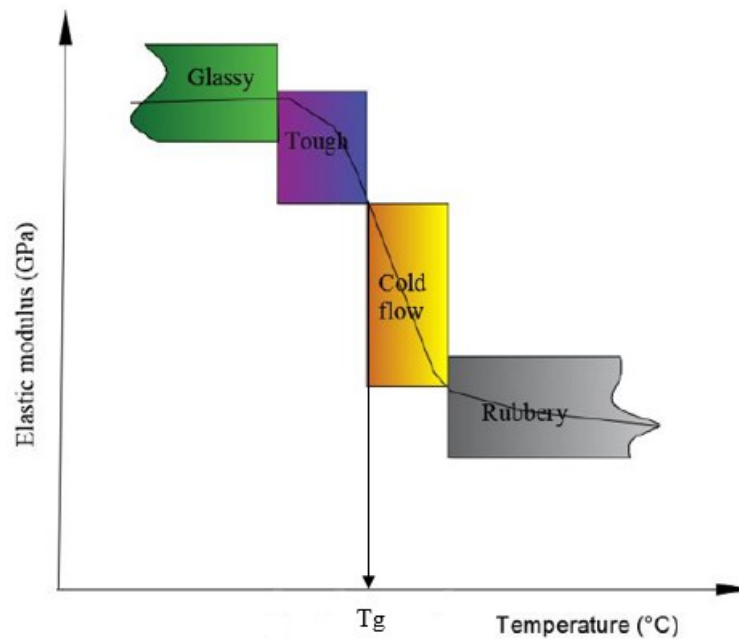


Figura 4.7 – Individuazione dei quattro regimi di lavoro in base all'andamento del modulo elastico in funzione della temperatura.

Vengono dunque individuate quattro zone di lavorazione in base alla temperatura raggiunta in lavorazione:

1. regione *Glassy*: la finitura superficiale non è buona, la frattura del materiale avviene in modo fragile;
2. regione *Tough* e
3. regione di *Cold Flow*: regioni intermedie in cui le superfici ottenute sono relativamente lisce;
4. regione *Rubbery*: superfici ruvide e strappate in cui la frattura è di tipo duttile.

Solitamente nelle lavorazioni per asportazione di truciolo su materiali polimerici, l'applicazione principale del raffreddamento criogenico è quella di congelare il materiale in lavorazione per migliorarne la lavorabilità[21]. Ciò è da attribuirsi al caratteristico cambiamento da comportamento duttile, nello stato gommoso, a comportamento fragile, nel campo vetroso, per i polimeri che presentano una temperatura di transizione vetrosa molto bassa o addirittura inferiore agli zero gradi centigradi. L'uso di temperature criogeniche consente di ridurre la duttilità e allungamento del materiale polimerico, dandogli la capacità di sopportare le forze di lavorazione senza deformazioni. Dhokia *et al.*[22] sono riusciti a lavorare per

fresatura un elastomero morbido, l'etilene-vinilacetato (EVA, $T_g = -44^\circ\text{C}$), mediante congelamento del materiale con LN_2 , potendo scolpire delle soles di scarpe, trovando così una soluzione alternativa al costoso e lungo processo di stampaggio ad iniezione tradizionale. Per la difficoltà nella lavorazione di alcuni polimeri, data la loro elevata aderenza ed elasticità, Kakinuma *et al.*[23] hanno progettato un dispositivo per congelare pezzi di polidimetilsilossano (PDMS, $T_g = -123^\circ\text{C}$) per la produzione chip micro-fluidici. Questi chip sono normalmente prodotti per fotolitografia e microstampaggio, mediante congelamento criogenico del materiale e successiva lavorazione, i micro-chip possono essere prodotti con un processo di micro-fresatura. Riguardo alla lavorazione criogenica di PDMS, Mishima *et al.*[24] hanno osservato che le imprecisioni dimensionali possono essere compensate considerando la riduzione termica del materiale. Putz *et al.*[25] hanno studiato l'effetto della lavorazione criogenica sulla gomma NBR ($T_g = -40^\circ\text{C}$) confrontandola con la lavorazione a secco. L'esame dei trucioli prodotti ha evidenziato una differenza significativa tra il taglio a secco e il taglio criogenico. Mentre in condizioni di secco i trucioli sono continui, come un nastro, con la tornitura criogenica è possibile avere una deformazione inferiore del materiale che permette di ottenere dei trucioli spezzettati, con dunque un miglioramento della qualità superficiale e della lavorabilità del pezzo. Aldwell *et al.* [26] hanno raffreddato il Polietilene ad Alto Peso Molecolare (UHMWPE, $T_g = -125^\circ\text{C}$), immergendolo, prima della lavorazione, in azoto liquido per 24 ore. Hanno scoperto che il preraffreddamento del pezzo a temperature criogeniche aumenta la rigidità del pezzo e migliora la qualità della superficie; tuttavia, i miglioramenti sono stati inferiori rispetto a quelli apportati dai parametri di taglio come la velocità di taglio e la profondità di passata. Ghosh *et al.* [27] hanno valutato l'effetto delle condizioni di raffreddamento durante la lavorazione di un copolimero a base acrilica, caratterizzato da una temperatura di transizione vetrosa nell'intervallo tra -20 C e 20 C . Valutando la finitura superficiale, in termini di rugosità e ondulazione, hanno constatato che, quando il materiale viene lavorato intorno alla regione di transizione vetrosa, si formano superfici molto ondulate, a causa del gradiente termico tra la parte della superficie fredda e l'interno caldo che ha indotto un movimento da sotto la superficie. Durante la lavorazione a temperature inferiori a quelle dell'intervallo

di transizione vetrosa, l'ondulazione viene completamente eliminata e la rugosità della superficie migliora del 40%.

La temperatura criogenica riduce la duttilità e la percentuale di allungamento del materiale, permettendogli così di resistere alle forze di taglio senza un'ampia deformazione. Con l'utilizzo di un lubrificante criogenico non solo si raffredda la zona di taglio, ma possono anche cambiare le proprietà del materiale del pezzo in lavorazione o dell'utensile di taglio. Generalmente, la durezza, modulo di elasticità e la resistenza dei materiali aumentano alle temperature criogeniche. Tuttavia, l'effetto delle temperature criogeniche su le proprietà fisiche, la tenacità alla frattura e la duttilità non è coerente per tutti i materiali (Zhao e Hong, 1992). Pertanto, lo studio del comportamento materiale alle temperature criogeniche risulta un aspetto importante per definire il raffreddamento adatto per la lavorazione da eseguire.

In questo lavoro sono considerati due polimeri con valori di T_g estremamente diverse: UHMWPE che ha una T_g di -125°C e PEEK la cui T_g si attesta sui 150°C . In tal modo viene studiato il comportamento a temperature criogeniche per un polimero la cui T_g è ben superiore alla temperatura ambiente, aspetto che non era ancora stato preso in considerazione nel *machining* dei materiali polimerici.

5 Operazioni di tornitura

Per procedere con lo studio della rugosità e della morfologia superficiale, sono state tornite barre estruse, aventi un diametro di 40mm. Ciascuna lavorazione viene effettuata per una lunghezza di 5mm, successivamente la barra viene tagliata per troncatura per ricavarne il campione da analizzare. Le lavorazioni sono state effettuate con un tornio a controllo numerico Mori Seiki NL 1500TM CNC.



Figura 5.1 – *Tornio a controllo numerico Mori Seiki NL 1500TM CNC situato nel laboratorio Te.Si. di Rovigo.*

I parametri di taglio per la campagna di lavorazione sono stati scelti sulla base delle linee guida suggerite dall'azienda Ensinger Plastics (“Machining recommendation for Semi-Finished Engineering Plastics”) [28]. Sia per il PEEK che per l’UHMWPE i parametri consigliati sono i medesimi, pertanto è stata effettuata la seguente campagna di taglio per entrambi i materiali:

Tabella 5.1 – *Campagna sperimentale effettuata.*

| <i>Lavorazione</i> | <i>V (m/min)</i> | <i>f (mm/giro)</i> | <i>Ap (mm)</i> |
|--------------------|------------------|--------------------|----------------|
| 1 | 200 | 0.1 | 0.25 |
| 2 | 300 | 0.1 | 0.25 |
| 3 | 400 | 0.1 | 0.25 |
| 1 | 200 | 0.05 | 0.25 |
| 2 | 300 | 0.05 | 0.25 |
| 3 | 400 | 0.05 | 0.25 |
| 1 | 200 | 0.01 | 0.25 |
| 2 | 300 | 0.01 | 0.25 |
| 3 | 400 | 0.01 | 0.25 |

Dove V è la velocità di taglio espressa in m/min, f è l'avanzamento dell'utensile espresso in mm/giro, ed Ap è la profondità di passata misurata in mm.

Inizialmente le barre estruse sono state sottoposte prima ad una lavorazione di sgrossatura, poi alla lavorazione con i parametri di interesse: una lavorazione di finitura per la quale si fissa una profondità di passata Ap di 0.25mm. I parametri che invece vengono fatti variare sono la velocità di taglio e l'avanzamento. Ciascuna campagna di taglio viene realizzata prima con una lavorazione a secco, indicata con la sigla **Secco**, a seguito con una lavorazione lubrificata in modo tradizionale con una miscela di acqua e olio minerale che viene direttamente indirizzata sul tagliente, alla quale corrisponde la sigla **Lub**, ed infine utilizzando azoto liquido (LN₂) come lubrificante, lavorazione indicata con la sigla **Crio**. Il set up per il raffreddamento criogenico è costituito da due ugelli in rame che spruzzano azoto liquido contemporaneamente sia sul petto che sul fianco dell'utensile di taglio. La lavorazione a secco è utilizzata per la lavorazione di materiali in campo biomedicale, in quanto evita la contaminazione della superficie da fluidi per la lavorazione dei metalli. Il raffreddamento criogenico è scelto come approccio alternativo. Infatti, il lubrificante criogenico lascia la superficie completamente pulita esattamente come nelle condizioni di secco, e allo stesso tempo riduce l'aumento di temperatura all'interfaccia utensile-pezzo.

In primo luogo, sono state effettuate lavorazioni con tre diversi utensili con angoli di spoglia rispettivamente di zero, sei e dieci gradi, per scegliere il tagliente da utilizzare durante le prove sperimentali. Queste lavorazioni sono state effettuate per il PEEK. Gli utensili con angoli di spoglia di sei o dieci gradi non hanno portato a risultati soddisfacenti: i valori di rugosità superficiale Sa erano maggiori di $1.5\mu\text{m}$ e dunque maggiori di quelle ottenibili con un angolo di spoglia di zero gradi. Inoltre, grazie alle immagini catturate al SEM è stato possibile osservare che per un angolo di sei gradi erano presenti molti crateri di fusione, mentre nel caso di un angolo di dieci gradi, i residui di materiale lasciati dalla lavorazione andavano a coprire interamente la superficie sulla quale non era possibile individuare i segni di lavorazione.

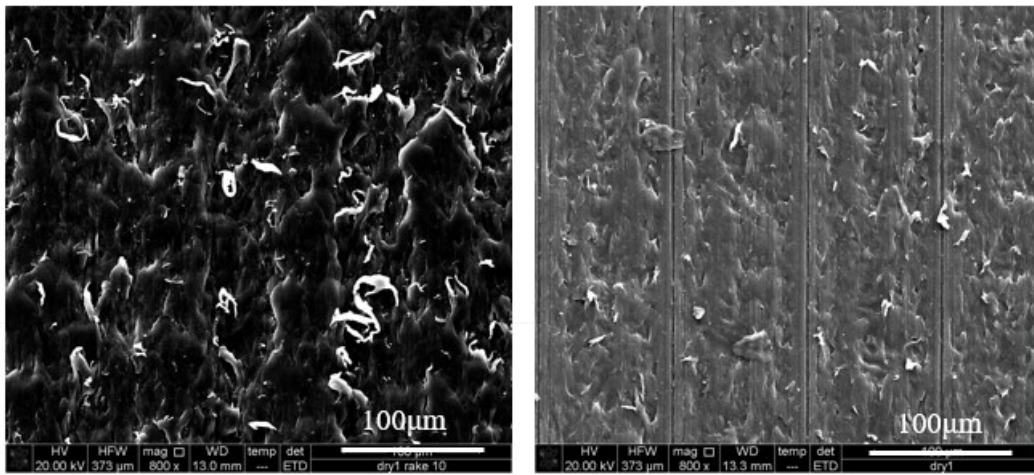


Figura 5.2 Immagini al SEM per campioni in PEEK lavorati a secco con $V=200\text{m/min}$, $f=0,1\text{mm/ giro}$ e $\gamma_0=10^\circ$, a sinistra, $\gamma_0=0^\circ$, a destra.

Le superfici lavorate con un angolo di zero gradi invece si presentavano più regolari in quanto era possibile riconoscere i *feedmarks*, i segni della lavorazione di tornitura, e la presenza di residui di materiale sulla superficie veniva drasticamente diminuita. La differenza tra le due lavorazioni è osservabile in Figura 5.2.

Le lavorazioni di tornitura pertanto sono state eseguite con un tagliente VCEX 11 03 01L-F 1125 prodotto da Sandvick Coromant™, con angolo di spoglia superiore di 0° e raggio di punta di 0.1mm , mostrato in Figura 5.3.

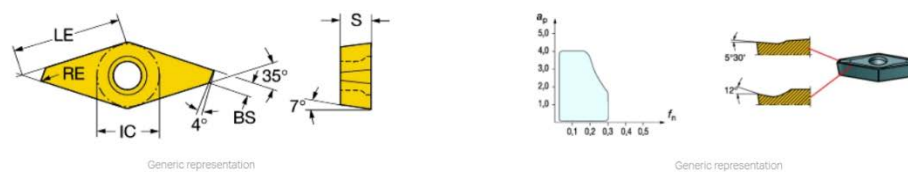


Figura 5.3 - Utensile VCEX 11 03 01L-F 1125 utilizzato per la campagna di taglio.

Durante le operazioni di tornitura è stata rilevata la temperatura nella zona di taglio con una termocoppia incamiciata di tipo K. Quest'ultima è stata posizionata in un foro all'interno dell'utensile di taglio, come mostrato in Figura 5.4, per registrare la temperatura durante la lavorazione. Il foro è stato realizzato mediante elettroerosione, con un diametro di 0.6 mm e lontano 1 mm dal tagliente. Per raccogliere ed elaborare il segnale termico è stato utilizzato il software LabVIEW™.

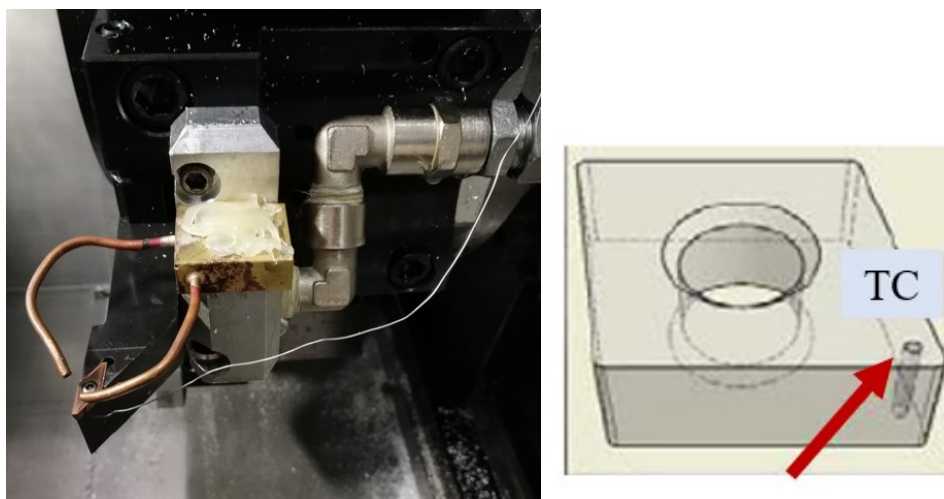


Figura 5.4 – Strumentazione utilizzata per la tornitura criogenica, a destra, foro sull'utensile di taglio per l'alloggiamento della termocoppia, a sinistra.

6 Prove di caratterizzazione e studio della morfologia superficiale

Vengono qui descritte le operazioni di misura o rilevazione di immagini sui campioni lavorati.

6.1 DSC

La calorimetria differenziale a scansione, nota anche con la sigla DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), è la principale tecnica di analisi termica utilizzabile per caratterizzare molti tipi di materiali tra cui i polimeri.

Questa tecnica consiste nel ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. In particolare la DSC si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e quello di riferimento. La macchina viene predisposta mettendo sugli alloggiamenti due crogioli identici (detti coppelline) scelti in modo da resistere alle temperature di prova senza interagire con il campione in esame. Uno dei due crogioli rimarrà vuoto in quanto servirà come riferimento per la misura differenziale. Le coppelline porta campione devono essere chiuse ermeticamente per evitare la fuoriuscita di materiale all'interno della fornace. Tramite l'unità di controllo si chiude ermeticamente la fornace in modo da isolare l'ambiente di prova dall'esterno. Una volta inserito il programma termico, solitamente una rampa lineare di temperatura, all'interno della fornace contenente il materiale da analizzare viene creata un'atmosfera inerte con un flusso continuo ed uniforme di N₂. Una volta iniziata la prova, il calore ceduto dalla fornace riscalda sia il campione che il provino di riferimento in egual modo.



Figura 6.1 - DSC Q200 TA utilizzata (a sinistra) e dettaglio della piattaforma termoelettrica dove vengono inseriti i campion (a destra).

Durante tutto l'arco dell'esperimento un sistema di termocoppie raccoglie i dati di temperatura e li invia ad un elaboratore che mediante un apposito software li elabora per generare l'uscita per l'utente. Una volta terminata la prova il sistema di raffreddamento permette all'operatore di aprire la macchina e rimuovere i crogioli. L'apparecchio utilizzato in questo lavoro di tesi è una DSC a flusso di calore Q200 TA Instruments mostrato in Figura 6.1.

I parametri rilevabili da questa tecnica termica sono gli intervalli di temperatura in cui avvengono le trasformazioni di fase nel materiale. Quelli utili rispetto allo studio da effettuare sono essenzialmente due: la temperatura di transizione vetrosa T_g e la temperatura di fusione T_m . Queste due temperature possono essere individuate sulla curva ottenuta dall'analisi della DSC. In particolare, supponendo di avere sull'asse delle ascisse la temperatura e su quello delle ordinate il flusso di calore, quando si osserva un picco endotermico i cristalli del polimero fondono e le molecole si riarrangiano in una configurazione randomica. In corrispondenza del punto minimo della curva viene individuata la temperatura di fusione T_m .

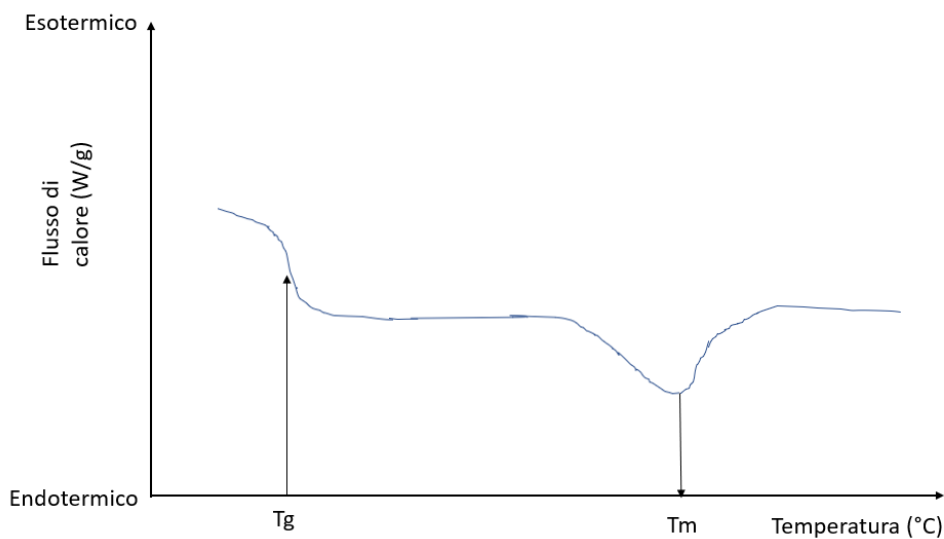


Figura 6.2 - Esempio di curva DSC

Come si osserva in Figura 6.2, dalla DSC possono essere rilevati anche cambi di pendenza della curva. Questi cambiamenti si riferiscono ad una variazione nel calore specifico ΔC_p che, se si manifesta, si ha in corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa T_g . L'ampiezza di tale intervallo aumenta all'aumentare della fase amorfa presente nella struttura polimerica.

Integrando i picchi di fusione è possibile ottenere il valore di entalpia di fusione del campione ΔH_m , che rapportata a quello dell'entalpia di fusione che si avrebbe se il polimero fosse completamente cristallino, fornisce la percentuale di cristallinità presente nel polimero in esame.

$$\%_{cristallinit\grave{a}} = \Delta H_m / \Delta H_{cristallo\ perfetto} \quad (6.1)$$

Per UHMWPE si ha $\Delta H_{cristallo\ perfetto}(UHMWPE) = 290 \text{ J/g}$, mentre nel caso del PEEK $\Delta H_{cristallo\ perfetto}(PEEK) = 130 \text{ J/g}$.

Per effettuare il test è necessario asportare una piccola porzione superficiale del provino lavorato, pesarla accuratamente (il campione deve avere una massa tra i 5÷10mg per non distorcere il segnale calorimetrico) e sigillarla all'interno dell'apposito portacampione ermetico, impostare il ciclo o la rampa di riscaldamento, ed avviare la prova. L'esame ha una durata variabile a seconda dei range di temperatura scelti e dalle quantità di processi eseguiti nel ciclo.

Su UHMWPE, non lavorato, è stata prima eseguita una rampa di riscaldamento da 40°C fino a 260°C con un incremento di 10°C/min, seguito da un raffreddamento fino a -100°C con una velocità di 5°C/min.

La figura 6.3 mostra la curva ottenuta, da questa è possibile riconoscere la temperatura di fusione a 138°C e la temperatura di ricristallizzazione T_c a 115°C. Le energie di fusione e cristallizzazione coincidono: tutta la fase cristallina che fonde ricristallizza successivamente nei tempi predisposti. In base al valore di entalpia di fusione, è stato calcolato che la cristallinità del materiale non lavorato è pari al 51%. Non è invece possibile individuare la T_g in quanto si colloca ad una temperatura inferiore al limite della macchina.

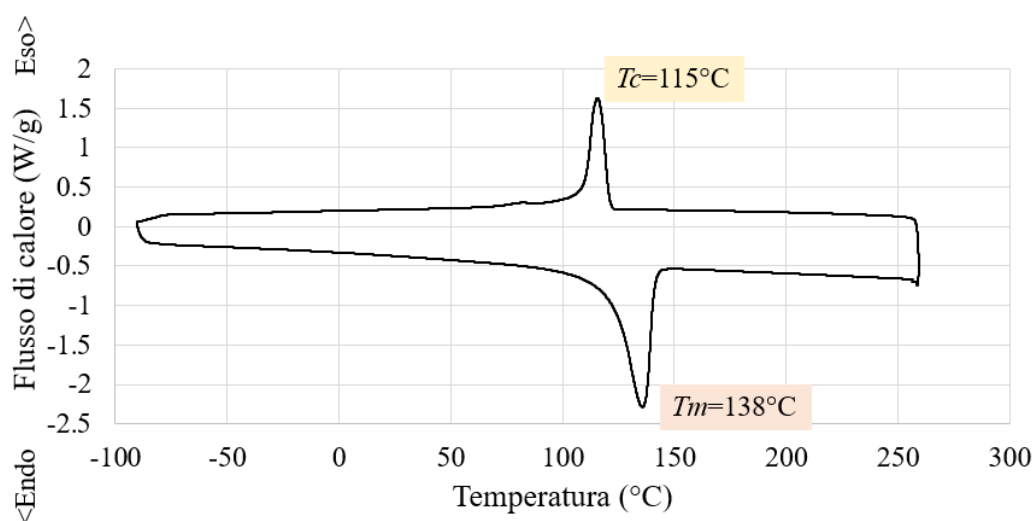


Figura 6.3 – DSC di UHMWPE non lavorato.

Sulla base dell'entalpia di fusione è stato osservato che il materiale non lavorato presenta un grado di cristallinità del 51%.

Per quanto riguarda il PEEK, l'analisi della DSC viene condotta con una rampa di riscaldamento di 10°C/min partendo dalla temperatura di 40°C fino a 360°C. La DSC del PEEK non lavorato mostra due picchi endotermici di fusione, a conferma del fatto che barra venga sottoposta a ricottura dopo essere stata estrusa. L'azienda produttrice dichiara di sottoporre il materiale estruso ad un processo di ricottura in cui svengono raggiunti i 221°C circa e con un tempo di mantenimento di quattro ore. La ricottura causa un piccolo picco di fusione nell'intorno della temperatura a cui viene effettuato il trattamento termico. Si osserva infatti un piccolo picco di fusione in corrispondenza di circa 218°C, temperatura vicina a quella del processo

di ricottura effettuato da Ensinger Plastics[28]. In aggiunta, anche il secondo picco, con temperatura inferiore rispetto a quella di fusione ($T_m=344^\circ\text{C}$ circa), viene indotto dal processo di ricottura a cui è sottoposto il materiale.

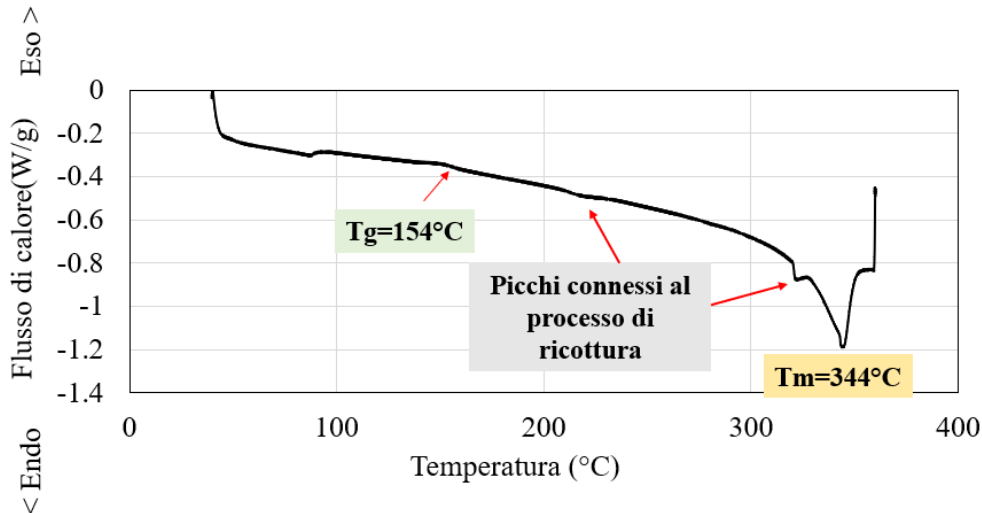


Figura 6.4 – DSC del PEEK non lavorato.

Il processo di ricottura viene condotto con l'obiettivo di trasformare la maggior quantità possibile di parte amorfa in parte cristallina senza pregiudicare la forma del componente, ed in secondo luogo per eliminare eventuali difetti nei cristalli formati durante il raffreddamento nello stampo o post estrusione. L'aumento di perfezione che avviene durante il trattamento termico è seguito anche da una crescita aggiuntiva di cristalli che avviene più facilmente quando i tempi di ricottura sono elevati. Quando un pezzo ricotto viene riscaldato, il calore di fusione proveniente da questa nuova popolazione di cristalli può essere osservato come un picco di fusione aggiuntivo[29]. Ecco che infatti nella DSC del materiale non lavorato compaiono due picchi di fusione: uno profondo a circa 344°C ed uno secondario, decisamente meno esteso, a circa 321°C .

Sulla base dell'entalpia di fusione è stato osservato che il materiale non lavorato ha un grado di cristallinità del 29%.

6.2 Durezza

Per valutare l'effetto della lavorazione sulle proprietà meccaniche del materiale è stato effettuato un test di durezza. Con questo è possibile misurare la resistenza di un materiale alla penetrazione tramite penetratore a molla con forza pre-tarata. Vi

sono diverse tarature delle molle e diverse forme di penetratore in base alla tipologia di materiale da utilizzare.



Figura 6.5 - Durometro Shore D utilizzato.

Per i materiali plastici duri solitamente si utilizza la tipologia Shore D. La prova si effettua su di un campione di materiale tornito in cui si preme, mantenendo durometro e superficie paralleli tra loro, la punta dello strumento nel materiale da misurare. Ogni misurazione viene ripetuta tre volte e se ne determina il valore medio dei risultati ottenuti. Per ogni campione la misura è stata effettuata in superficie in modo da poter valutare l'eventuale effetto sulle caratteristiche meccaniche indotto dalla lavorazione. Tuttavia, tale prova può assumere carattere meramente comparativo e non assoluto, non avendo una superficie sufficientemente piana da garantire dei rilevamenti privi di errore.

6.3 Profilometro

Una volta torniti seguendo la campagna di taglio descritta nel Cap.4, i provini sono stati analizzati con un profilometro ottico per poterne studiare la rugosità superficiale. Il profilometro ottico misura la rugosità di una superficie senza il diretto contatto, bensì sfruttando un fascio luminoso che investe punto per punto la superficie in esame andando a ricostruire l'area di interesse come un'immagine 3D. In questo lavoro è stato utilizzato un profilometro Sensofar S Neox.



Figura 6.6 - *Profilometro Sensofar S Neox*

Prima di procedere con le operazioni di misura, viene effettuato un lavaggio in acetone in una vasca ad ultrasuoni S30 Elma™, per eliminare tracce di polvere o residui di materiale che potrebbero falsare la morfologia superficiale. Successivamente il campione viene fissato con una morsa in modo che la superficie lavorata risulti parallela al piano movente della macchina, successivamente si procede con una messa a fuoco della superficie, si imposta l'area che si vuole scansionare e la profondità in cui l'apparecchiatura rileverà la rugosità, per poi procedere con l'acquisizione. Per ogni campione sono state effettuate tre acquisizioni su tre zone differenti del provino, dalle profilometrie ricostruite sono stati dunque estrapolati i valori dei parametri di rugosità di interesse calcolandone valor medio e deviazione standard.

6.3.1 Parametri di rugosità

Il controllo della superficie è un'attività ampiamente diffusa nel mondo industriale, questo perché la superficie è l'elemento attraverso cui un componente o dispositivo interagisce con l'ambiente, o con la superficie di un altro componente al quale è accoppiato. La topografia della superficie e, naturalmente le caratteristiche del materiale di un prodotto, possono influenzare il modo in cui due parti scorrono, come i fluidi interagiscono con il prodotto o ancora proprio come appare alla vista e al tatto. La necessità di controllare, e quindi, misurare le caratteristiche della superficie diventa sempre più importante mentre ci spostiamo in un mondo miniaturizzato. Le caratteristiche della superficie possono diventare le

caratteristiche funzionali dominanti di una parte e possono diventare un elemento cruciale rispetto anche alla dimensione complessiva di un oggetto[30].

In questo lavoro è stato scelto di analizzare la superficie con parametri di area e di volume. Questo perché un'analisi della topografia dell'area superficiale fornisce informazioni di carattere funzionali della stessa, cosa che, ad esempio, nella protesì all'anca risulta un elemento fondamentale perché coppa acetabolare e testa femorale sono accoppiate tra di loro. In aggiunta una misurazione dell'area avrà più significatività statistica di una misurazione del profilo, semplicemente perché ci sono più punti noti, le topografie che si osservano col profilometro sono una rappresentazione quanto più vicina possibile alla superficie reale. La superficie dell'inserito in materiale plastico viene studiata per ridurre i fenomeni erosivi nell'accoppiamento, di qui la necessità di indagare anche i parametri di volume e di ondulazione. I parametri rilevati sono stati valutati secondo la ISO25178-2:2012 “*Geometric Product Specifications (GPS) – Surface texture: areal*”.

6.3.1.1 Parametri di altezza.

Per lo studio della superficie sono stati scelti i parametri di altezza quali S_a , S_p , S_v . Il primo serve per avere un'indicazione generale di come si presenta la morfologia superficiale, gli ultimi due invece sono stati considerati per valutare la presenza di difetti lasciati dalla lavorazione di tornitura.

Il parametro S_a viene definito come la media aritmetica del valore assoluto degli scostamenti dalla linea media del profilo:

$$S_a = \frac{1}{A} \int \int_A |z(x, y)| dx dy \quad (6.1)$$

Il parametro S_p rappresenta l'altezza massima del picco, ovvero l'altezza del punto più alto della superficie, invece S_v rappresenta la valle di profondità massima, cioè l'altezza del punto più basso della superficie. I parametri di altezza massima devono essere usati con cautela poiché sono sensibili a picchi e fosse isolati che potrebbero non essere significativi. D'altra parte, questi parametri possono essere collegati a condizioni insolite come un picco acuto o una bava sulla superficie che può essere indicativa di materiale scadente o scarsa lavorazione.

6.3.1.2 Parametri relativi alla funzione.

I parametri Spk , Svk , derivano tutti dalla *Material Ratio Curve*, MRC. La distribuzione delle altezze può venir rappresentata come un istogramma delle altezze che si riscontrano sulla superficie e che quantificano il numero di punti, della superficie, che si trovano a quella data altezza. La MRC è la curva cumulativa di questa distribuzione e viene descritta a partire dal punto più alto della superficie, dove la curva vale 0%, fino al punto più basso della superficie, dove la curva raggiunge il 100% della superficie in esame.

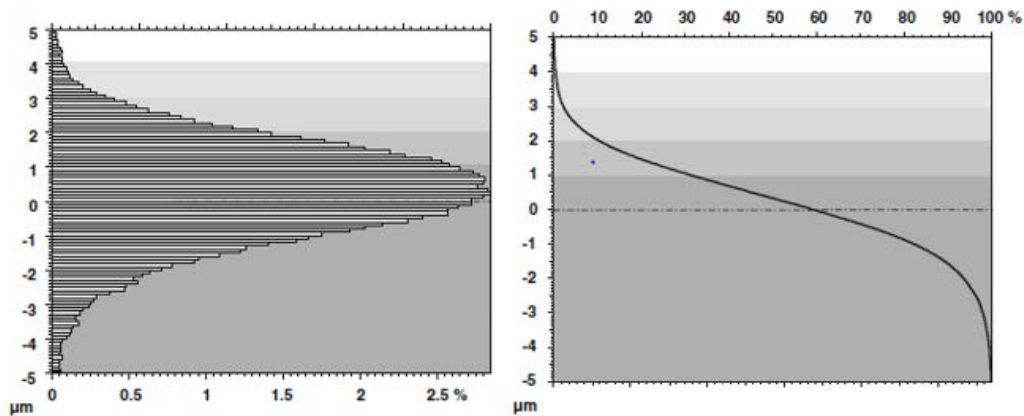


Figura 6.7 - Istogramma delle altezze (sinistra) e Material Ratio Curve (destra).

Scegliendo dunque una certa altezza c nella distribuzione delle altezze, è possibile conoscere la quantità di materiale, in percentuale, che si trova a quell'altezza.

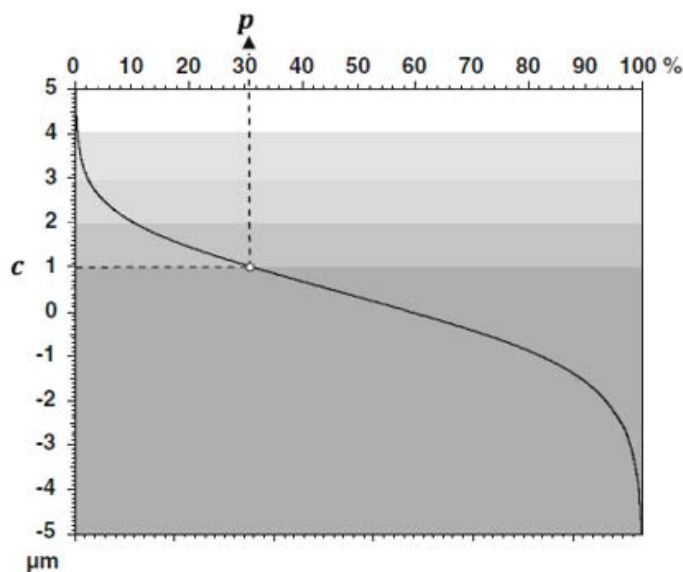


Figura 6.8 - $Smr(c)$ è il rapporto di materiale p in corrispondenza di una sezione di altezza c .

Smr è l'areal material ratio a cui corrisponde il rapporto di materiale a quella specifica altezza c rispetto a tutta l'area considerata, e viene espresso in percentuale. Una volta determinato il *Core Roughness Depth*, S_k , misura della rugosità *core* che rileva la distanza picco-valle della superficie, dove però i picchi e le valli predominanti sono rimossi, si possono considerare S_{pk} , altezza del picco ridotta, che è una misura dell'altezza del picco sopra la rugosità del nucleo, ed S_{vk} , la profondità della valle ridotta, che è una misura della profondità della valle al di sotto della rugosità del nucleo. Un S_{pk} grande implica una superficie composta da picchi elevati che forniscono una piccola area di contatto iniziale e quindi punti di elevata sollecitazione di contatto quando la superficie viene a contatto con un altro componente accoppiato. Pertanto S_{pk} può rappresentare l'altezza nominale del materiale che può essere rimosso durante un'operazione iniziale in un accoppiamento. Coerentemente con S_{pk} , S_k rappresenta la rugosità del nucleo della superficie su cui un carico può essere distribuito dopo che la superficie è stata usurata. S_{vk} è una misura della profondità della valle al di sotto della rugosità del nucleo e può essere correlata alla ritenzione del lubrificante e all'intrappolamento dei detriti.

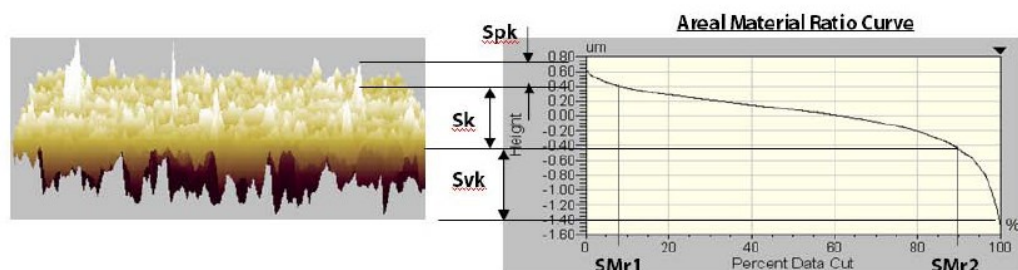


Figura 6.9 – Rappresentazione dei parametri S_{pk} , S_{vk} ed S_k (*Michigan Metrology Surface Texture Parameters Glossary*)[31].

6.3.1.3 Skewness e Kurtosis

Riguardo alla presenza di possibili difetti lasciati dalla lavorazione di tornitura, sono stati considerati due parametri fondamentali per lo studio di questo scenario, quali il parametro di *skewness*, o parametro di asimmetria, Ssk , e *kurtosis*, o curtosi, Sku .

$$Ssk = \frac{1}{Sq^3} \frac{1}{A} \int \int_A z^3(x, y) dx dy \quad (6.2)$$

Questo parametro può essere positivo, negativo o nullo ed è privo di unità poiché è normalizzato sul cubo del parametro Sq. Il parametro Ssk descrive la distribuzione delle altezze della topografia in questione. Per una superficie con una distribuzione dell'altezza casuale (o gaussiana) che ha topografia simmetrica, l'asimmetria, cioè la misura della simmetria del profilo rispetto al linea media è zero, $Ssk=0$. Questo parametro non è in grado di distinguere se i picchi del profilo sono distribuiti uniformemente sopra o sotto il piano medio ed è fortemente influenzato da picchi o valli isolate. Ad esempio, una superficie porosa, sinterizzata o in ghisa avrà un valore elevato di asimmetria. Una buona superficie portante dovrebbe avere un valore di Ssk negativo, indicante dunque la presenza di un numero ridotto di picchi che potrebbero usurarsi via rapidamente e valli relativamente profonde per trattenere le tracce di lubrificante. Superfici con un'asimmetria positiva, $Ssk>0$, come le superfici tornite, hanno punte alte che sporgono sopra la linea media. Il parametro Sku fornisce una misura della distribuzione dei picchi sulla superficie, misura l'acutezza del profilo. Anch'esso è un parametro adimensionale in quanto è rapportato alla quarta potenza del parametro Sq.

$$Sku = \frac{1}{Sq^4} \frac{1}{A} \int \int_A z^4(x, y) dx dy \quad (6.3)$$

La curtosi assume sempre un valore strettamente positivo. Una superficie con una distribuzione gaussiana dei picchi di altezza ha un valore di Sku pari a tre. A differenza di Ssk, l'uso di questo parametro non solo rileva se il profilo ha picchi che sono distribuiti uniformemente, bensì fornisce anche una misura della spigolosità dell'area. Una superficie appuntita avrà un alto valore di curtosi e una superficie irregolare avrà un basso valore della curtosi.

Ricordiamo che il parametro Sq viene definito come in formula

$$Sq = \sqrt{\frac{1}{A} \int \int_A z(x, y) dx dy} \quad (6.4)$$

e corrisponde alla deviazione standard.

6.3.1.4 Waviness

I parametri di rugosità che misurano la *waviness*, ondulazione, vengono qui considerati in quanto, nel caso della protesi all'anca, durante il primo periodo di utilizzo della protesi, o periodo di assestamento, i tassi di usura volumetrici sono

significativamente superiori ai tassi di usura volumetrici a lungo termine, quelli cioè stazionari. Questo è probabilmente associato alla rimozione dei difetti di ondulatione lasciati dal processo di lavorazione delle parti finite.

Con lo stesso significato dei parametri visti finora, per questa sezione sono stati scelti i parametri Wa , per avere un'idea della morfologia generale, Wp e Wsk , per poter monitorare la presenza di difetti di ondulatione che potrebbero essere rimossi durante il periodo iniziale di utilizzo della protesi[32].

6.3.1.5 Parametri di volume.

Avendo l'obiettivo di studiare la superficie nell'accoppiamento tra due parti, come succede per l'insero della coppa acetabolare, sono stati inclusi anche tre parametri di volume nella caratterizzazione della superficie. In particolare sono stati scelti i parametri Vmp , *Peak Material Volume*, Vmc , *Core Material Volume*, e Vvc , *Core Void Volume*.

Il volume del materiale di picco, parametro Vmp , indica il volume del materiale calcolato in corrispondenza del livello $mr1 = 10\%$

$$Vmp = Vm(mr1) \quad (6.5)$$

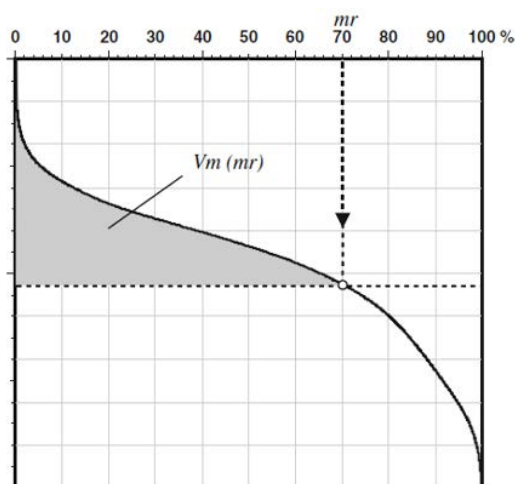


Figura 6.10 - Volume di materiale sopra una sezione di altezza definita da un rapporto di materiale mr .

Il rapporto $mr1$ può essere modificato a seconda delle applicazioni e sarà sempre specificato insieme al valore di Vmp . Il parametro Vmp può essere utilizzato per lo stesso scopo del parametro Spk , per caratterizzare il volume di materiale che è probabile che venga rimosso durante il primo utilizzo di un componente.

Il volume materiale di base, V_{mc} , viene definito come la differenza tra due volumi di materiale calcolati a due altezze predefinite:

$$V_{mc} = V_m(mr_2) - V_m(mr_1) \quad (6.6)$$

dove $mr_2=80\%$ e $mr_1=10\%$ e sono presi come valori predefiniti. Il parametro V_{mc} rappresenta la parte di superficie che nel contatto con un'altra parte, non interagisce con l'altra superficie in contatto e quindi non ha nemmeno alcun ruolo nella lubrificazione tra le due parti.

Il volume vuoto del nucleo, V_{vc} , dà indicazioni circa il volume dei vuoti centrali e viene calcolato come la differenza di volume dei vuoti tra i livelli mr_1 e mr_2

$$V_{vc} = V_v(mr_1) - V_v(mr_2) \quad (6.7)$$

dove $mr_2=80\%$ e $mr_1=10\%$ sono presi come valori predefiniti.

In conclusione, nel caso di un componente meccanico, dopo diverse ore di funzionamento, i picchi superficiali più alti vengono tagliati o deformati plasticamente, il parametro V_{mp} caratterizza il volume di materiale dei picchi che vengono rimossi durante il contatto tra due superfici, le particelle di materiale usurato vengono catturate dalle valli più profonde così che il comportamento della superficie possa essere descritto meglio da V_{mc} e V_{vc} .

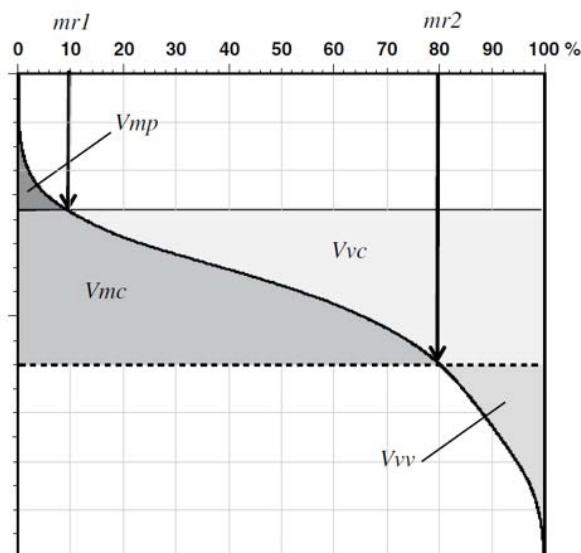


Figura 6.11 - Definizione dei parametri di volume sulla material ratio curve.

6.4 Microscopio a scansione elettronica

Il microscopio a scansione elettronica, indicato con l'acronimo SEM, consente di acquisire immagini ad alta risoluzione ed ingrandimento di una data superficie. Nel nostro caso, grazie alle immagini acquisibili al SEM è possibile studiare la morfologia delle superfici tornite e poterle paragonare per valutare l'effetto della variazione di avanzamento e velocità di taglio.

Questo strumento utilizza un fascio di elettroni come fonte di radiazione, il quale investe non unico punto, bensì va a scansionare l'intera superficie di interesse. Il fascio di elettroni viene generato per effetto termoionico da un filamento incandescente in tungsteno per poi passare attraverso una serie di lenti elettromagnetiche e aperture che lo rendono prima concentrato, poi deflesso in modo da permettere la scansione di aree del campione. Le lenti consistono semplicemente in una bobina di fili all'interno di poli magnetici metallici. Quando la corrente passa attraverso la spirale, viene generato un campo magnetico. Gli elettroni vengono respinti dalla superficie investita dal fascio per generare l'immagine.



Figura 6.12 – Microscopio elettronico a scansione FEI Quanta 450 SEM, a destra, macchina Denton Vacuum, dispositivo per il rivestimento a freddo di materiali non conduttivi, a sinistra,.

Questi elettroni sono catturati da uno speciale rilevatore e convertiti in impulsi elettrici che vengono inviati ad uno schermo dove viene eseguita simultaneamente una scansione analogica. Il risultato è un'immagine in bianco e nero ad elevata risoluzione. L'intero fascio di elettroni deve essere sotto vuoto. Come ogni altro componente del microscopio elettronico, la sorgente di elettroni è sigillata

all'interno di una camera, per preservare il vuoto e proteggerla da contaminazioni, vibrazioni o rumore. L'assenza di un vuoto adeguato nella colonna comporta la presenza di altri atomi e molecole, la cui interazione con gli elettroni fa sì che il fascio devii e si riduca conseguentemente la qualità d'immagine. L'analisi al SEM risulta essere una tecnica qualitativa di indagine volta a fornire un'immagine della superficie ad alte risoluzioni ed elevati ingrandimenti grazie alla lunghezza d'onda della radiazione incidente, inversamente proporzionale al potere di risoluzione. In questo lavoro è stato utilizzato un microscopio FEI™ QUANTA 450, Figura 6.10, con un fascio di elettroni secondari (SE).

Prima di essere analizzati al SEM, i campioni, essendo in materiale polimerico, sono stati rivestiti superficialmente per *sputtering* con una polvere di platino/oro in modo da risultare superficialmente conduttivi e dunque osservabili al SEM. I campioni sono dunque inseriti in una macchina Denton Vacuum come quella di Figura 6.12.

I campioni vengono inseriti nel SEM grazie all'ausilio di porta campioni ai quali viene precedentemente attaccato un pezzetto di adesivo Carbon Tape. Inoltre, per creare un collegamento fisico che garantisca la messa a terra, una piccola parte della superficie del campione da esaminare viene collegata con la base del porta campione tramite del nastro conduttivo in rame. Dopo una corretta messa a fuoco sono state raccolte immagini della superficie con tre ingrandimenti, 100X, 200X, 800X, e dei trucioli ottenuti da ciascuna lavorazione con un ingrandimento di 500X.

6.5 Prove di trazione

Le prove di trazione sono state condotte a diverse temperature secondo i dati registrati dalla termocoppia in fase di tornitura. Le prove di trazione sono state effettuate con un dinamometro idraulico MTS TM -322, con carico massimo di 50 kN e corsa massima di 150 mm. Il campo termico è stato applicato per mezzo di una camera climatica MTS-651 che permette di controllare la temperatura interna in un intervallo compreso tra -130°C e 315°C. Le temperature sotto lo zero sono raggiunte utilizzando azoto liquido, LN₂, fornito da un serbatoio esterno, mentre il calore per raggiungere temperature superiori a quella ambiente viene fornito

mediante resistenze elettriche. La Figura 6.13 mostra un'immagine della strumentazione utilizzata per la prova.

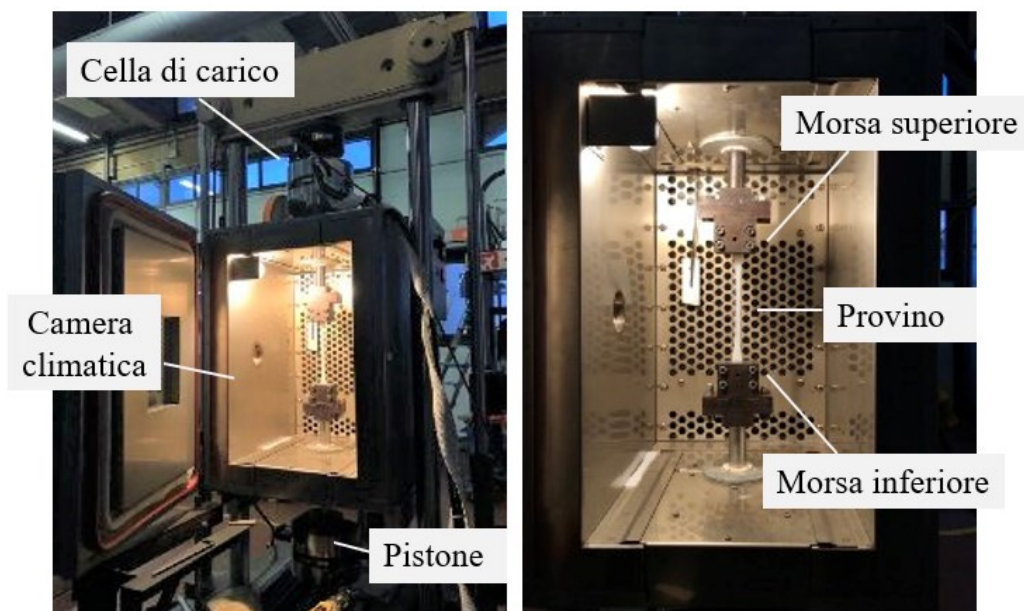


Figura 6.13 – Set up per la prova di trazione a diverse temperature.

Il campione è fissato meccanicamente alle morse superiori e inferiori, che sono collegate rispettivamente alla cella di carico del dinamometro e al pistone idraulico. Sia il campione che le morse si trovano all'interno della camera climatica per garantire una distribuzione omogenea della temperatura lungo tutta la lunghezza del campione.

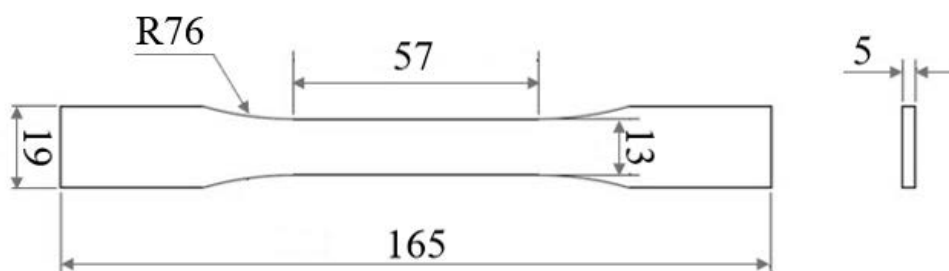


Figura 6.14 – Provino ad osso di cane, tipo I secondo la norma ASTM D638-14. Tutte le misure riportate sono espresse in mm.

I campioni di UHMWPE sono forniti da Orthoplastic, mentre quelli in PEEK sono stati ricavati per taglio laser da una lastra di spessore 5mm fornita da Ensinger Plastics. Per entrambi i materiali i provini utilizzati sono del tipo I riportato dalla

norma ASTM D638-14 “*Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*”[33] di cui è riportata una schematizzazione in Figura 6.14. Sempre seguendo le indicazioni della norma, è stata imposta una velocità di deformazione di 4.75 s^{-1} .

7 Discussione dei risultati ottenuti

7.1 DSC dei campioni in UHMWPE dopo tornitura

In Tabella 7.1 sono riportati i valori di cristallinità per i provini che sono stati lavorati con avanzamento pari a 0.1mm/giro. La cristallinità è diminuita per ogni tipo di lavorazione, a prescindere dalla velocità di taglio.

Tabella 7.1 – Valori di H_m , X_c e T_m per i provini lavorati con $f=0.1\text{mm/giro}$.

| <i>Condizioni di lubrificazione</i> | <i>V (m/min)</i> | <i>H_m (J/g)</i> | <i>X_c (%)</i> | <i>T_m (°C)</i> |
|-------------------------------------|------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Secco | 200 | 127 | 44 | 141 |
| Secco | 300 | 119 | 41 | 141 |
| Secco | 400 | 122 | 42 | 139 |
| Lubrificato | 200 | 120 | 42 | 141 |
| Lubrificato | 300 | 123 | 43 | 143 |
| Lubrificato | 400 | 127 | 44 | 142 |
| Criogenico | 200 | 130 | 45 | 139 |
| Criogenico | 300 | 126 | 43 | 139 |
| Criogenico | 400 | 129 | 44 | 138 |

Tra un tipo di lubrificazione e l'altra non si riscontrano differenze sostanziali, nonostante ciò, la lavorazione criogenica permette di ottenere un valore di cristallinità più alto delle altre due condizioni di lubrificazione per ogni velocità di taglio considerata (Figura 7.1). Questa evidenza potrebbe essere collegata alla temperatura: nella lavorazione criogenica vengono raggiunte temperature di taglio inferiori rispetto alle altre due condizioni, le macromolecole del polimero risultano essere più rigide, con meno possibilità di muoversi, scorrere le une tra le altre e riarrangiarsi. Aggiungendo l'azione meccanica di asportazione di materiale durante la tornitura, si potrebbe pensare che nel criogenico ci siano meno possibilità di rompere o di tagliare parte dei domini cristallini rispetto a quanto può accedere per le altre due condizioni di lubrificazione.

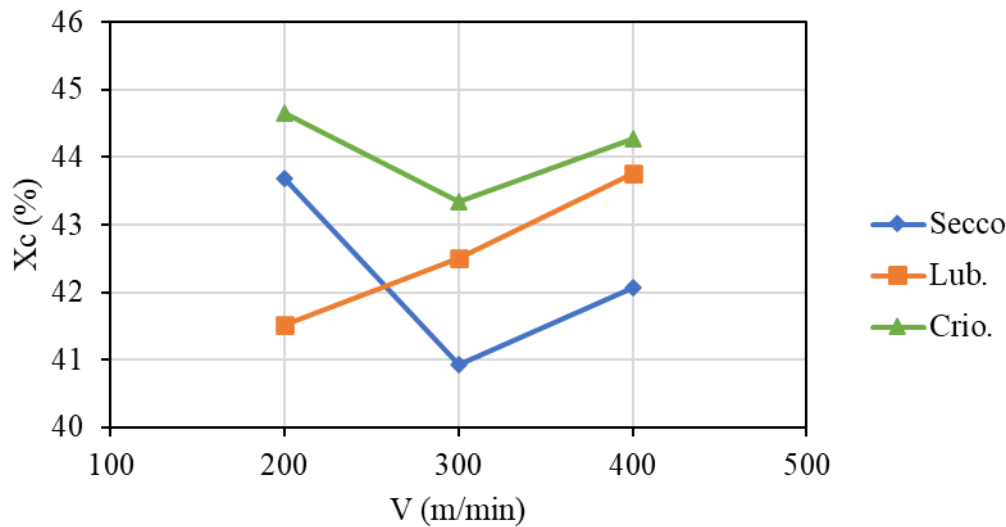


Figura 7.1 – Andamento del grado di cristallinità in funzione della velocità di taglio per i provini di UHMWPE lavorati con $f=0.1\text{mm/giro}$.

Riguardo la temperatura di fusione, non si rilevano scostamenti significativi dal valore del materiale non lavorato ($T_m=138^\circ\text{C}$).

7.2 DSC dei campioni in PEEK dopo tornitura

La tabella 7.2 riassume i dati relativi ai valori di T_m , T_g , H_m e X_c , risultanti dalla scansione DSC, per i campioni lavorati con un avanzamento di 0.1 mm/giro. Sia la temperatura di fusione che la temperatura di transizione vetrosa non sono influenzate dalla lavorazione, essendo inalterate rispetto al valore rilevato per il materiale non lavorato ($T_m=344^\circ\text{C}$).

Tabella 7.2 - Valori di H_m , X_c , T_g e T_m per i provini lavorati con $f=0.1\text{mm/giro}$.

| Condizioni di lubrificazione | V (m/min) | H_m (J/g) | X_c (%) | T_g ($^\circ\text{C}$) | T_m ($^\circ\text{C}$) |
|------------------------------|-----------|-------------|-----------|----------------------------|----------------------------|
| Secco | 200 | 30 | 23 | 154 | 344 |
| Secco | 300 | 29 | 22 | 155 | 343 |
| Secco | 400 | 28 | 22 | 157 | 343 |
| Lubrificato | 200 | 30 | 23 | 154 | 342 |
| Lubrificato | 300 | 31 | 24 | 157 | 343 |
| Lubrificato | 400 | 31 | 24 | 155 | 342 |
| Criogenico | 200 | 34 | 26 | 157 | 344 |
| Criogenico | 300 | 32 | 24 | 156 | 342 |
| Criogenico | 400 | 33 | 26 | 155 | 344 |

Come si osserva anche in Figura 7.2, il grado di cristallinità risulta leggermente influenzato dalle condizioni di lubrificazione, anche se per ogni condizione di taglio si osserva un calo di cristallinità rispetto al materiale non lavorato, per il quale si ha $X_c=29\%$. Tuttavia, il grado di cristallinità risulta più elevato quando il materiale viene lavorato col lubrificante criogenico: il raffreddamento criogenico permette la formazione di superfici meno amorfe. I cristalli di PEEK consistono di lamelle molto fini che in determinate condizioni possono organizzarsi in sferuliti più grandi[34]. La temperatura raggiunta durante il processo criogenico è molto più bassa di quella nelle altre due condizioni di lubrificazione, questo può portare ad una minore rottura dei domini cristallini.

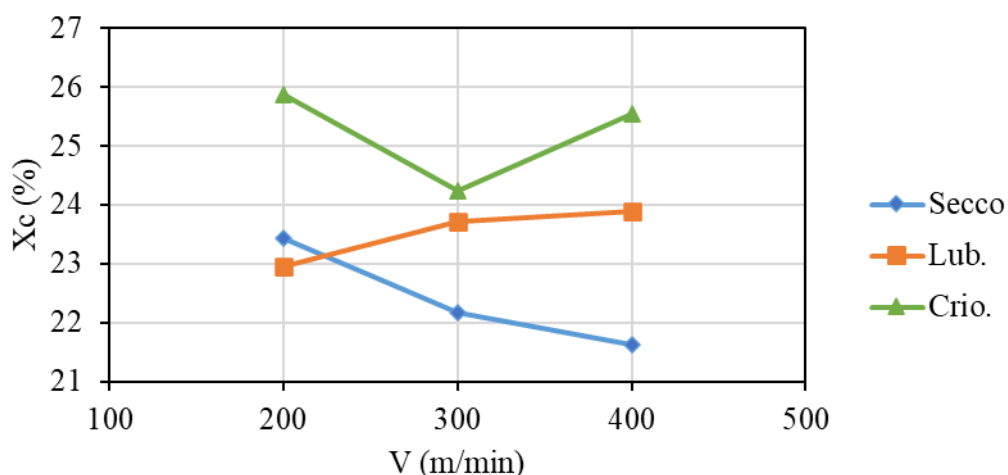


Figura 7.2 - Andamento del grado di cristallinità in funzione della velocità di taglio per i provini di PEEK lavorati con $f=0.1\text{mm/giro}$

7.3 Durezze dei campioni in UHMWPE dopo tornitura

In Figura 7.3 è riportato l'andamento della durezza in funzione della velocità di taglio. Si osserva come il raffreddamento criogenico consenta di ottenere superfici più dure di quelle lavorate a secco, per ogni velocità di taglio. L'incremento di durezza, fino al 9% per la massima velocità, potrebbe essere dovuto all'incremento di cristallinità. La percentuale di cristallinità è legata alle proprietà meccaniche: un aumento della cristallinità influisce positivamente sulle proprietà meccaniche del materiale, come la durezza.

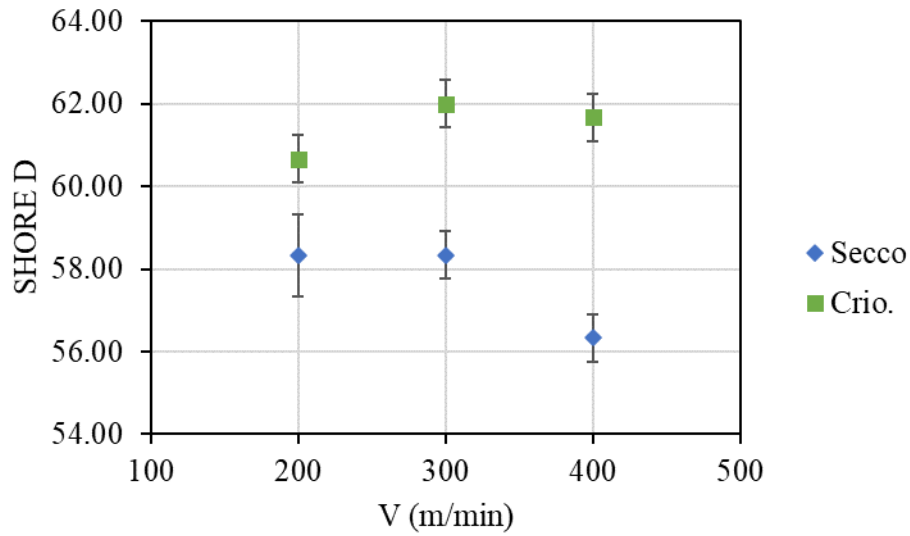


Figura 7.3 - Andamento della durezza in funzione della velocità di taglio V per campioni in UHMWPE lavorati con avanzamento pari a 0,1mm/giro.

7.4 Durezze dei campioni in PEEK dopo tornitura

La Figura 7.4 mostra la durezza in corrispondenza della superficie dei campioni lavorati con avanzamento di 0.1mm/giro. Confrontando il grafico di Figura 7.4 con quello di Figura 7.2, si può osservare come il grado di cristallinità e il valore di durezza non seguano sempre lo stesso andamento.

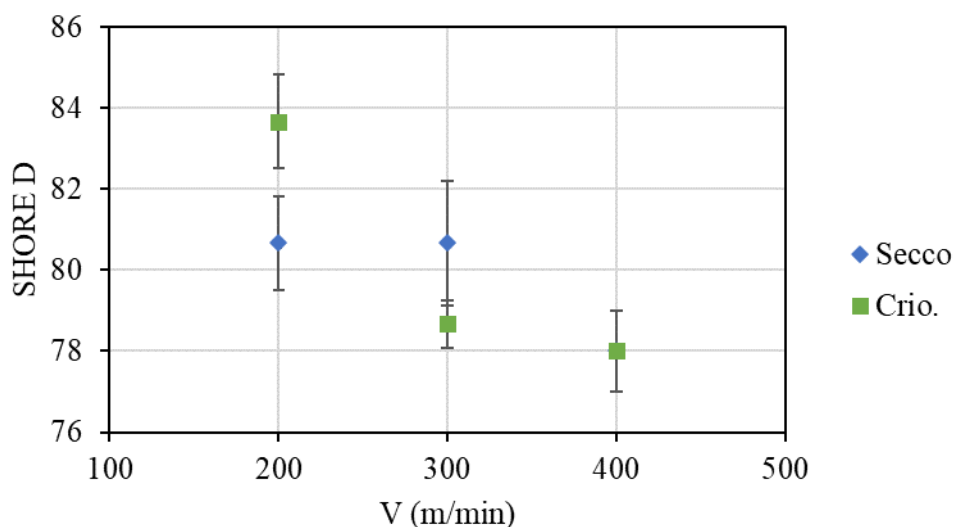


Figura 7.4 – Andamento della durezza in funzione della velocità di taglio V per campioni in PEEK lavorati con avanzamento pari a 0.1mm/giro .

Soltanto in corrispondenza della velocità di taglio più bassa, il raffreddamento criogenico contribuisce ad aumentare la durezza della superficie. Ciò può essere collegato alla percentuale di cristallinità, che influisce positivamente sulle proprietà meccaniche del materiale.

7.5 Rugosità dei campioni in UHMWPE dopo tornitura

Dal grafico di Figura 7.5 si può osservare che la lavorazione in criogenico consente di abbattere il valore di rugosità, rispetto a quello ottenibile con le altre due condizioni di lubrificazione, per tutte le condizioni di taglio proposte, eccetto che alla minima velocità di 200m/min e avanzamento pari a 0.05mm/giro . Considerando $f=0.1\text{mm/giro}$, Sa si riduce del 61% rispetto al valore ottenuto con la lavorazione a secco.

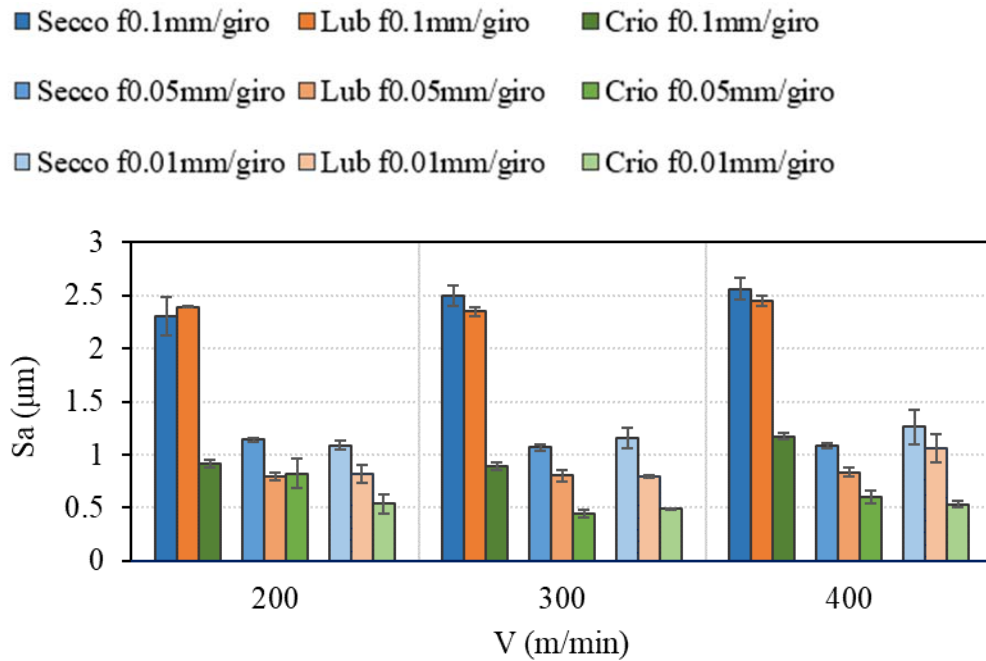


Figura 7.5 – Andamento del parametro S_a per i campioni in UHMWPE

Lavorare con avanzamenti bassi consente di ottenere finiture superficiali migliori, come ci si poteva facilmente aspettare, anche se l'avanzamento di 0.01m/giro non sempre garantisce una rugosità inferiore di quelle ottenibili con $f=0.05\text{mm/giro}$. Poiché lavorare con avanzamenti estremamente bassi comporta un aumento nel tempo di lavorazione, probabilmente lavorare UHMWPE in criogenico con un avanzamento di 0.1mm/giro risulta una strategia vincente nell'ottica di migliorare sia la rugosità superficiale che la produttività del processo di lavorazione.

Una volta impostato un certo avanzamento, S_a risulta debolmente influenzato dalla velocità di taglio: all'aumentare della velocità, a parità di f , la rugosità non subisce variazioni consistenti in nessuna condizione di lubrificazione.

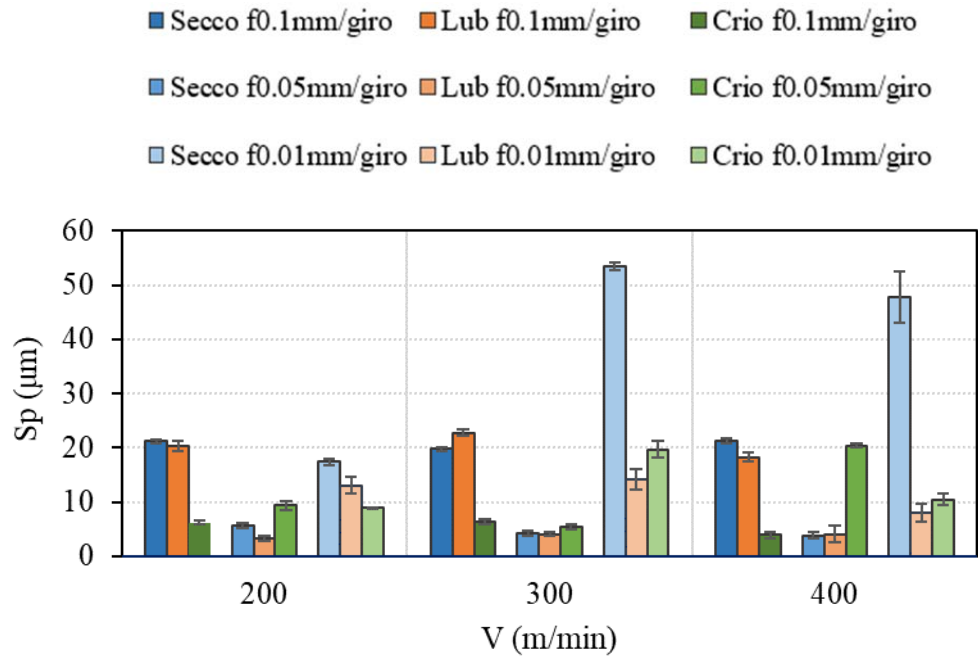


Figura 7.6 - Andamento del parametro S_p per i campioni in UHMWPE

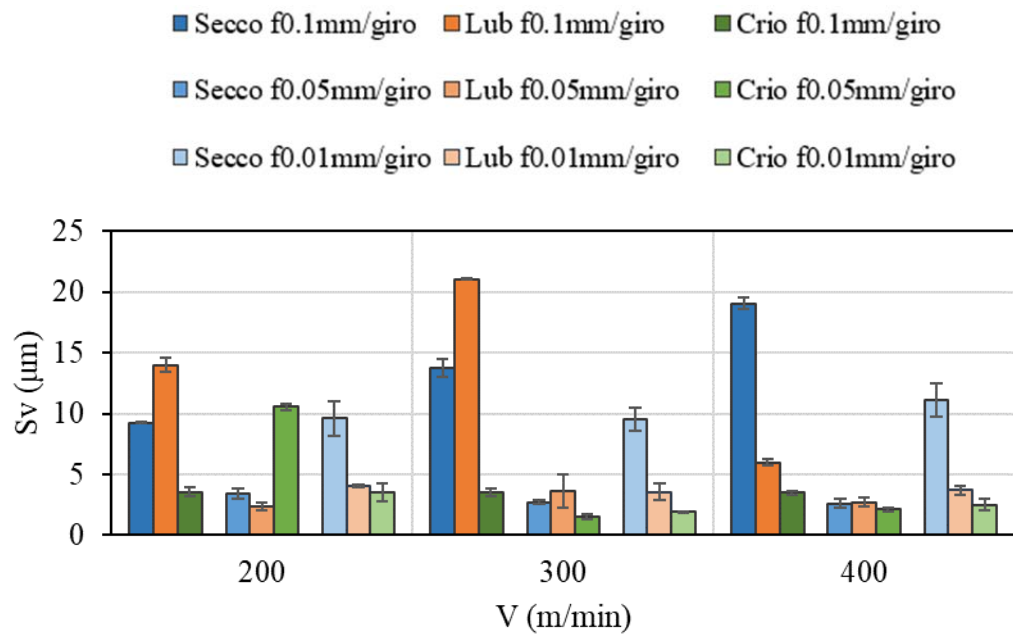


Figura 7.7 - Andamento del parametro S_v per i campioni in UHMWPE

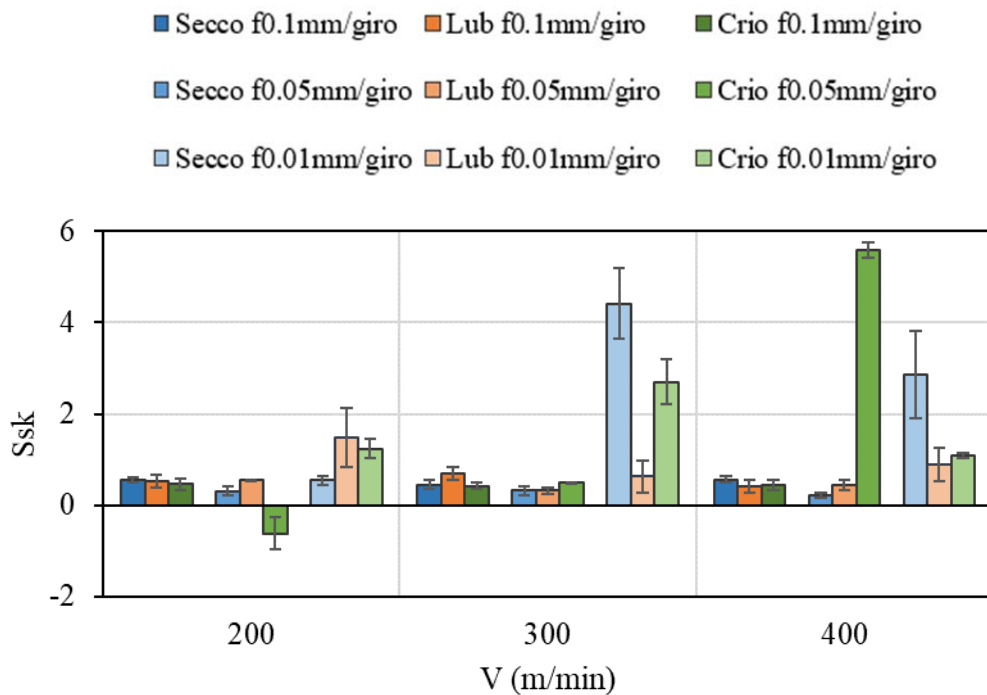


Figura 7.8 - Andamento del parametro S_{sk} per i campioni in UHMWPE

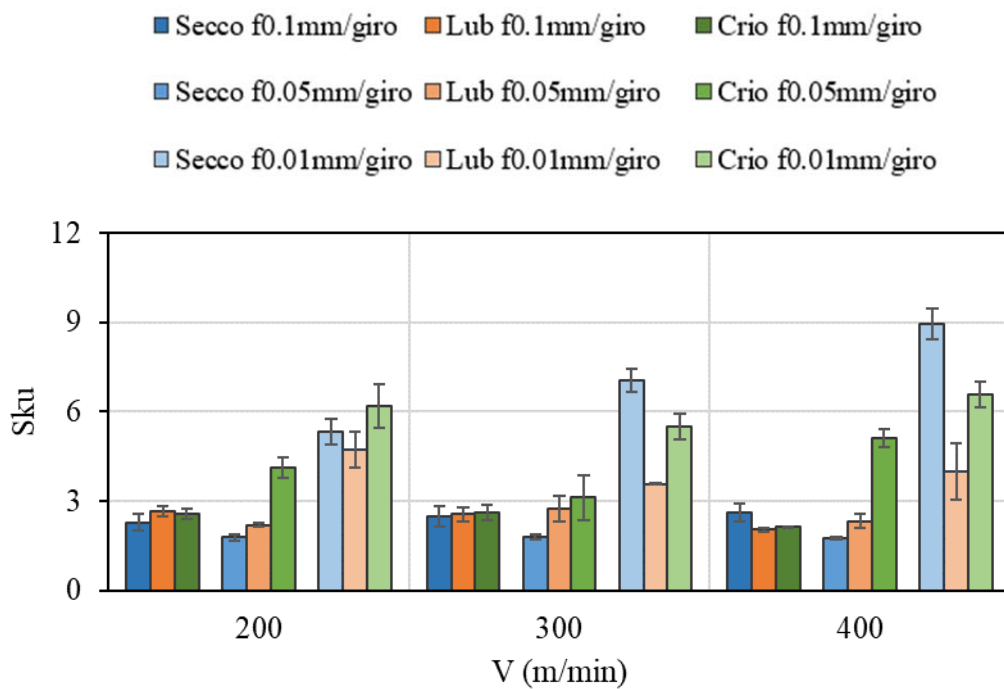


Figura 7.9 - Andamento del parametro S_{ku} per i campioni in UHMWPE

I grafici in Figura 7.6-7.7-7.8 e 7.9 consentono di valutare la difettosità della superficie. Il valore di S_{sk} risulta essere sempre positivo, segno che ogni lavorazione genera superfici in cui sono più prevalenti i picchi delle valli. L'eccezione riguarda la lavorazione criogenica per la minima velocità di taglio e

avanzamento di 0.05mm/giro: in questo caso la presenza di valli domina su quella di picchi.

Nelle lavorazioni con avanzamento di 0.1mm/giro il parametro Sk_u risulta sempre nell'intorno del valore di discriminine ($Sk_u=3$), per tanto le superfici mostrano una distribuzione casuale di difetti. Lavorare con avanzamenti inferiori porta ad alzare questo valore, soprattutto nel caso del criogenico, segno che le superfici sono estremamente spigolose e irregolari.

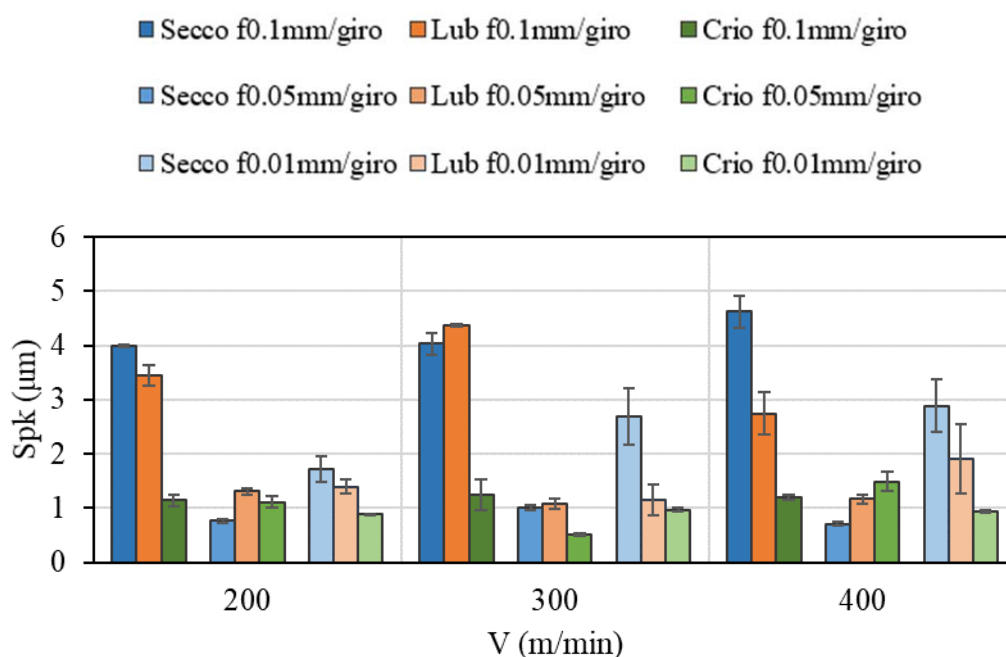


Figura 7.10 - Andamento del parametro Sp_k per i campioni in UHMWPE

Quando due elementi sono accoppiati i picchi presenti in superficie sono gli elementi che, nel contatto, vengono deformati e abrasi. Nel caso di avanzamento di 0.1mm/giro la lavorazione criogenica consente di diminuire notevolmente i picchi presenti in superficie rispetto alle altre due lavorazioni. Anche l'adozione di un feed pari a 0.05mm/giro permette una riduzione dei picchi con tutti i tipi di lubrificazione esaminati. In particolar modo se il materiale viene lavorato con una velocità intermedia di 300m/min è possibile ottenere il minor valore di Sp_k . Su questo aspetto l'utilizzo del lubrificante criogenico si rileva dunque un buon sostituto della lavorazione a secco per la tornitura di coppe acetabolari.

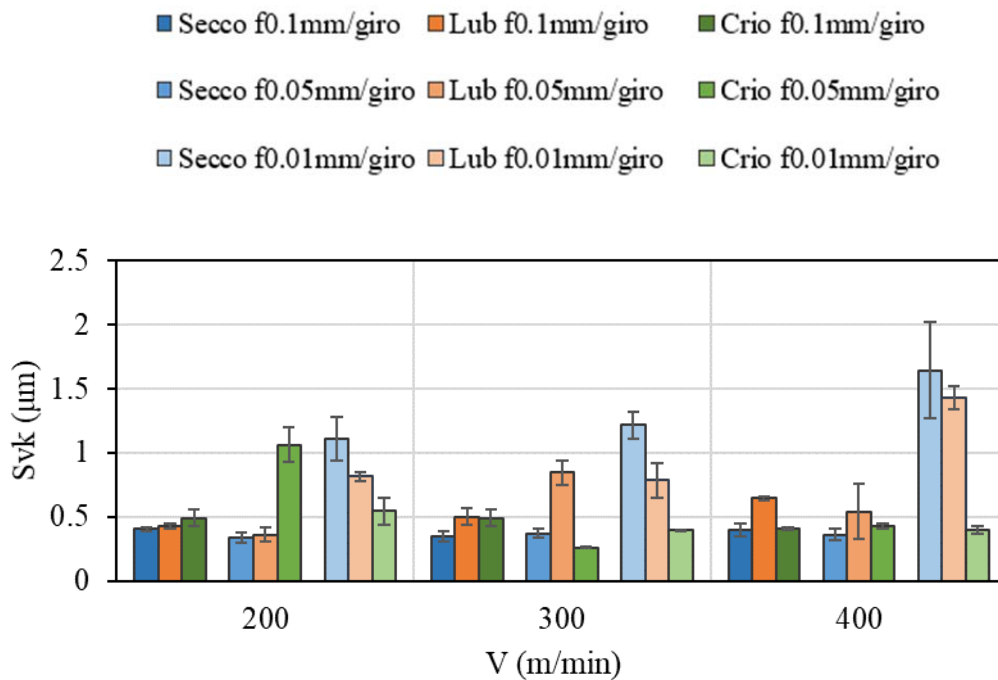
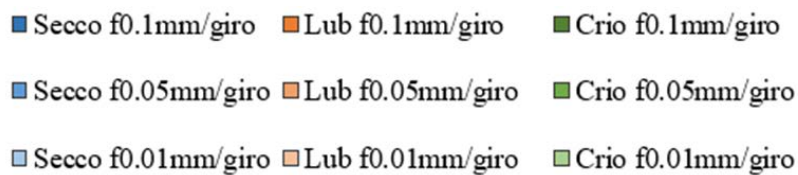


Figura 7.11 - Andamento del parametro Sv_k per i campioni in UHMWPE

Dal grafico di Figura 7.11 si deduce che il materiale risponde in maniera abbastanza uniforme alle diverse lavorazioni lasciando una presenza di valli non troppo profonde. La situazione peggiora nel caso di avanzamento minimo dove Sv_k aumenta notevolmente. Avere una presenza di valli profonde permette sì di trattenere i detriti di usura, ma allo stesso tempo può costituire un difetto da cui può partire una cricca. Per gli avanzamenti di 0.01mm/giro si ottiene sempre un valore di $Sku > 3$, si ha dunque una superficie spigolosa ed appuntita sia per quanto riguarda i picchi che le valli che possono per tanto risultare punti di fragilità del materiale.



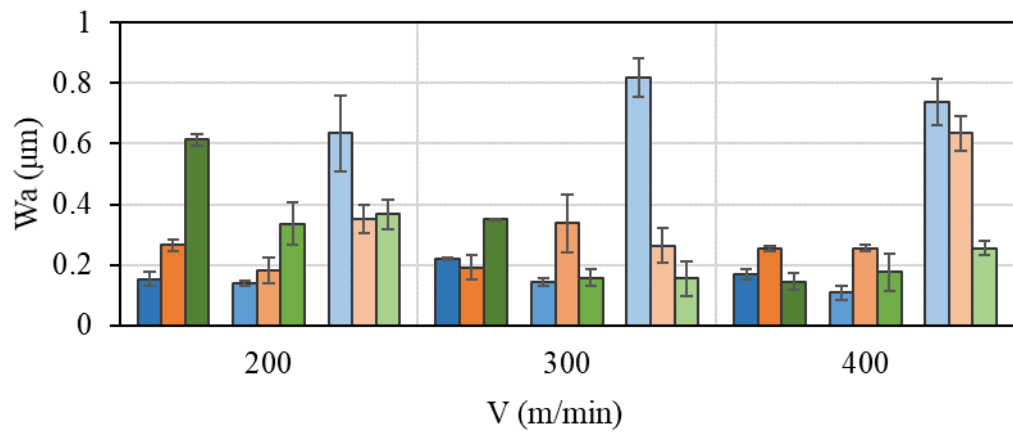


Figura 7.12 - Andamento del parametro W_a per i campioni in UHMWPE

- Secco f0.1mm/giro ■ Lub f0.1mm/giro ■ Crio f0.1mm/giro
- Secco f0.05mm/giro ■ Lub f0.05mm/giro ■ Crio f0.05mm/giro
- Secco f0.01mm/giro ■ Lub f0.01mm/giro ■ Crio f0.01mm/giro

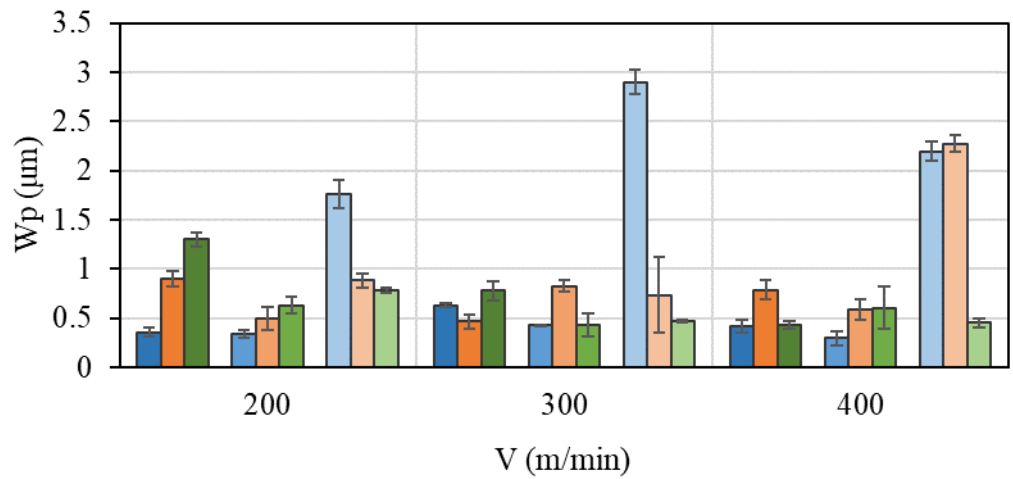


Figura 7.13 - Andamento del parametro W_p per i campioni in UHMWPE

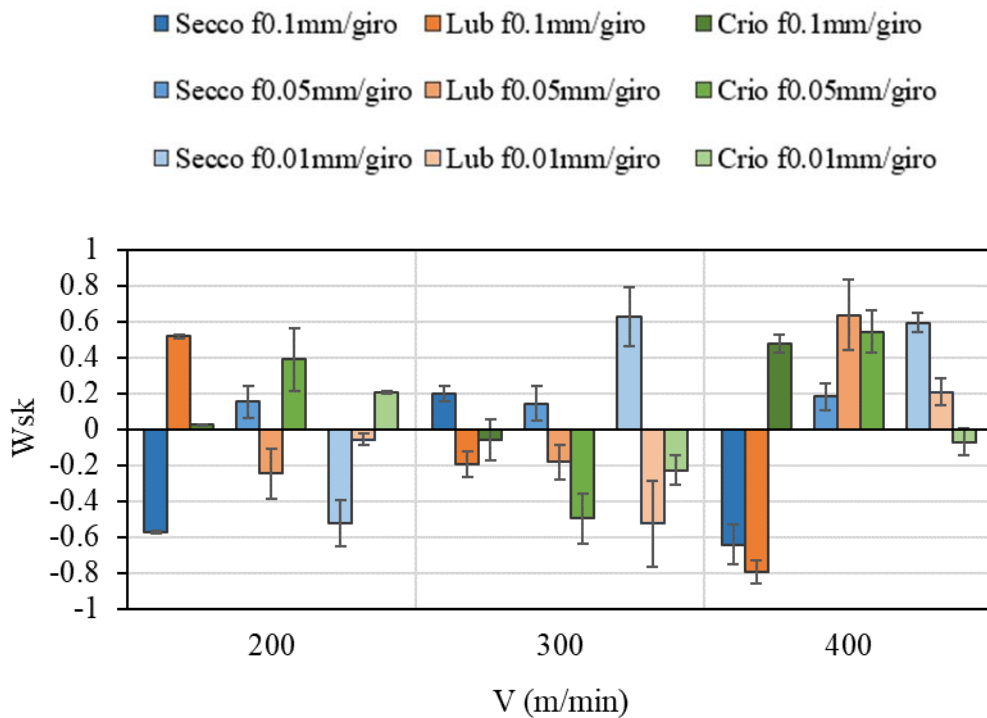


Figura 7.14 - Andamento del parametro Wsk per i campioni in UHMWPE

Nella protesi all'anca risulta necessario valutare i parametri di ondulazione dal momento che durante il primo periodo di utilizzo della protesi vengono rimossi i difetti di ondulazione lasciati dal processo di lavorazione. Purtroppo, anche se la lavorazione criogenica con avanzamento di 0.1 mm/giro consentirebbe di diminuire la rugosità (Sa) e allo stesso tempo aumentare la produttività riducendo i tempi di lavorazione, questa induce nella superficie un'ondulazione maggiore che nei casi delle altre due condizioni di lubrificazione, rilevata dai parametri Wa e Wp . Per poter ridurre l'ondulazione sarebbe necessario lavorare o con avanzamenti bassi come $f=0.01\text{mm/giro}$, oppure ricorrere a velocità di taglio alte come 400m/min . In entrambi questi casi si potrebbe ridurre anche il parametro Sa , a scapito però dei tempi di lavorazione che si allungerebbero.

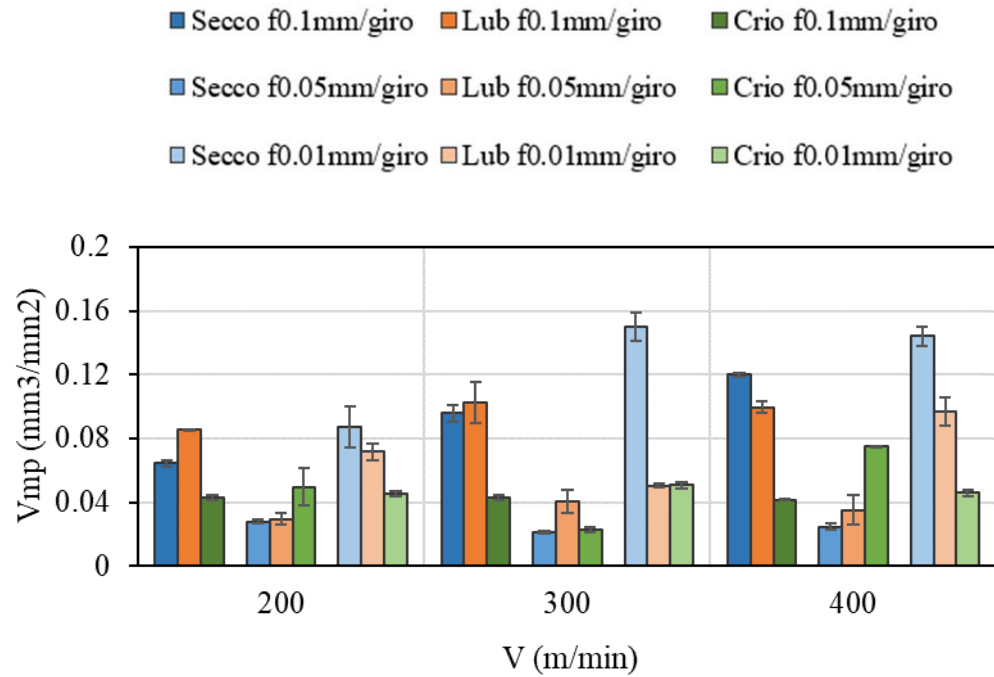


Figura 7.15 - Andamento del parametro V_{mp} per i campioni in UHMWPE

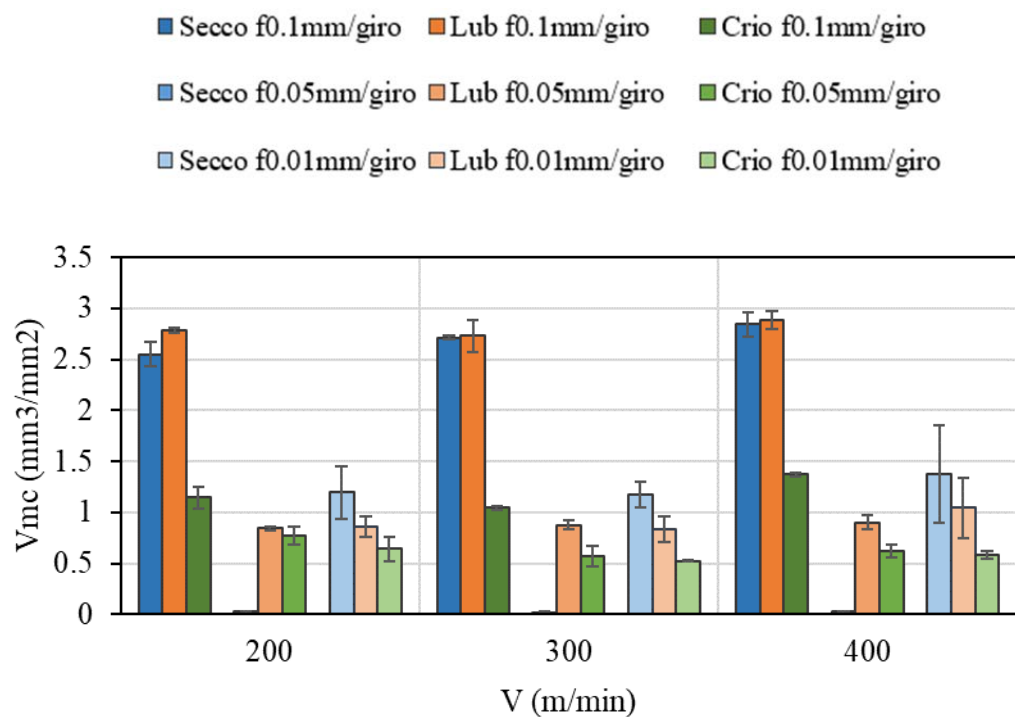


Figura 7.16 - Andamento del parametro V_{mc} per i campioni in UHMWPE

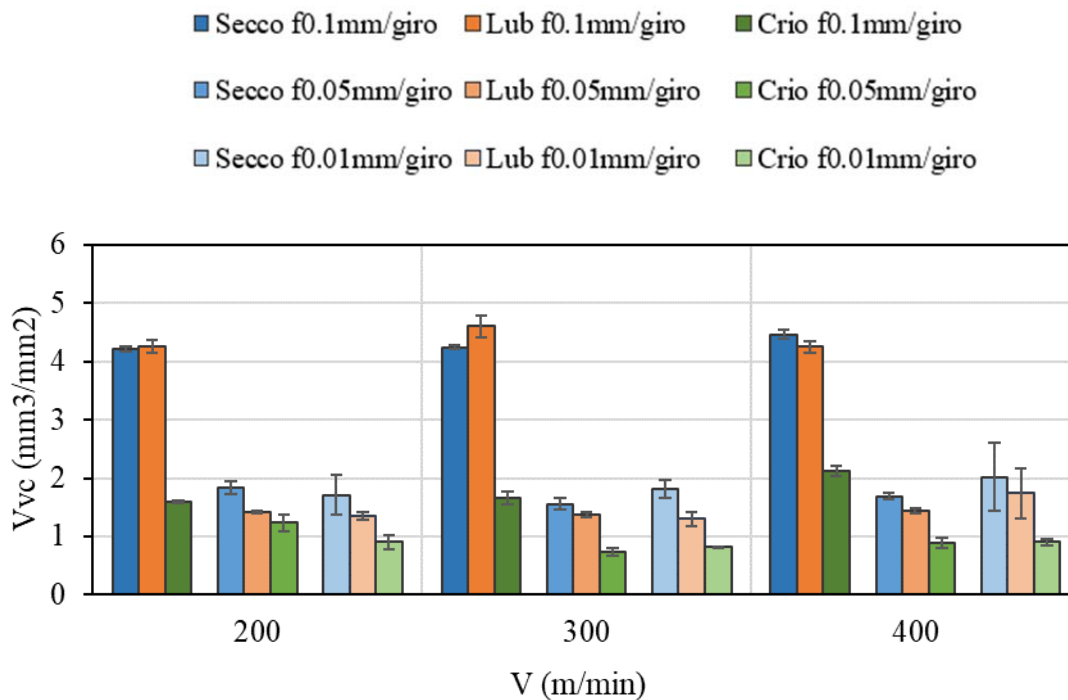


Figura 7.17 - Andamento del parametro V_{vc} per i campioni in UHMWPE

I parametri di volume riflettono gli andamenti di S_a , Spk e Sk_u . Il volume dei picchi abrasivi è molto basso nel caso della lavorazione criogenica con avanzamento di 0.1mm/giro, ma è possibile diminuirlo se si adotta un avanzamento inferiore, di 0.05mm/giro, ed una velocità intermedia, 300m/min, situazione che si presenta anche per il parametro Spk .

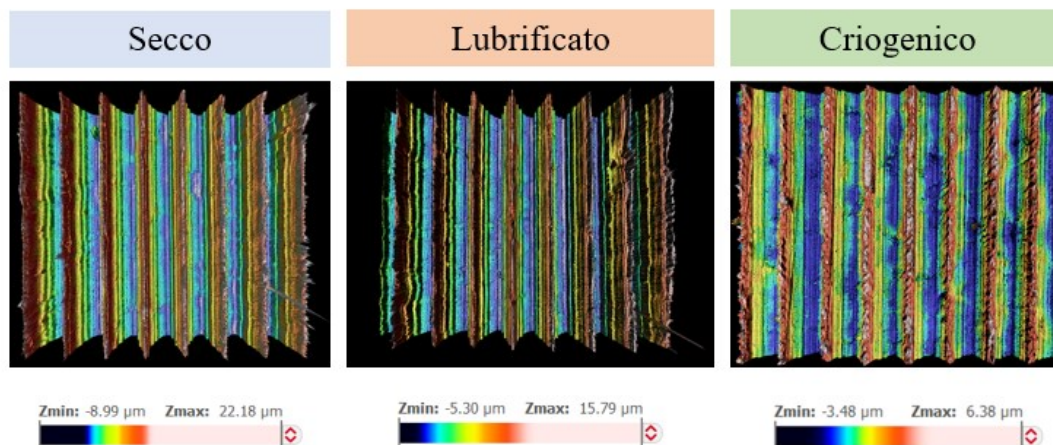


Figura 7.18 – Profilometrie per le superfici lavorate con $V=200m/min$ e $f=0.1mm/giro$

In Figura 7.18 sono riportate tre profilometrie, elaborate col software Sensoview™, per le lavorazioni con velocità minima ed avanzamento massimo. Le morfologie che si osservano confermano quanto visto per i parametri S_a e Spk . La Lavorazione

criogenica comporta una riduzione di Sa e questa riduzione è correlata anche con un calo dei picchi lasciati dalla lavorazione misurati dal parametro Spk . Con il lubrificante criogenico è possibile ridurre i picchi lasciati dalla lavorazione a secco. In Figura 7.19 sono riportate le immagini al SEM per i trucioli ottenuti dalle lavorazioni a velocità di 200m/min ed avanzamento massimo. Non è presente il truciolo della lavorazione criogenica in quanto non è stato possibile raccogliergli i frammenti a fine della lavorazione.

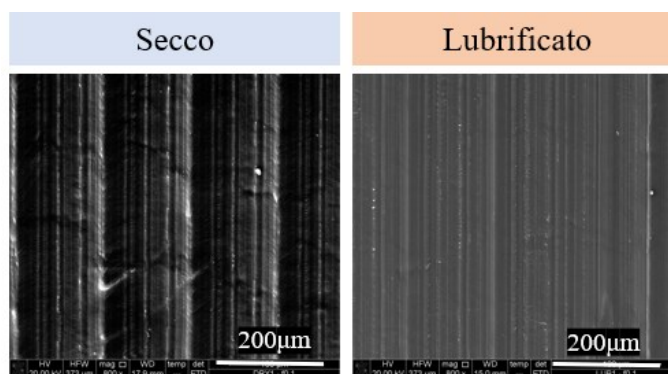


Figura 7.19 – Immagini al SEM per i trucioli ottenuti dalla lavorazione con $V=200\text{m/min}$ e $f=0.1\text{mm/giro}$

Tramite un'analisi ANOVA a due vie sono stati valutati l'effetto dell'avanzamento, della velocità di taglio e l'effetto combinato dei due, sui parametri di rugosità rilevati. In Tabella 7.3 sono riassunti i valori del p-value corrispondenti secondo la legenda:

| | |
|--|-----------------------|
| p-value > 0.05 | nessuna interazione - |
| $0.02 \leq \text{p-value} \leq 0.05$ | interazione debole * |
| p-value < 0.02 | interazione forte ** |

Tabella 7.3 - Tabella riassuntiva per i valori di p-value ottenuti con un'analisi Anova.

| | | Sa (μm) | Sp (μm) | Sv (μm) | Ssk | Sku | Spk (μm) | Svk (μm) | Wa (μm) | Wp (μm) | Wsk | Vmp (mm^3/mm^2) | Vmc (mm^3/mm^2) | Vvc (mm^3/mm^2) |
|-------|-----|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----|-----|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-----|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Secco | f | ** | - | ** | - | - | ** | ** | ** | ** | * | ** | ** | ** |
| | V | - | - | - | - | - | * | - | - | - | * | * | - | - |
| | f*V | - | - | * | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Lub. | f | ** | ** | ** | ** | - | ** | * | * | ** | - | ** | ** | ** |
| | V | - | - | - | ** | - | - | - | - | * | - | - | - | - |
| | f*V | - | - | - | ** | - | ** | - | - | ** | - | - | - | ** |
| Crio. | f | ** | ** | - | ** | * | ** | - | * | ** | - | ** | ** | ** |
| | V | ** | - | ** | ** | - | ** | - | ** | ** | * | ** | ** | ** |
| | f*V | ** | ** | ** | ** | - | ** | - | - | * | - | ** | ** | ** |

Nel caso del criogenico l'influenza di feed e velocità e la combinazione dei due risulta forte per la maggior parte dei parametri di rugosità studiati. In generale per tutte le condizioni di lubrificazione l'avanzamento risulta essere il fattore più incidente sulla morfologia superficiale.

7.6 Rugosità dei campioni in PEEK dopo tornitura

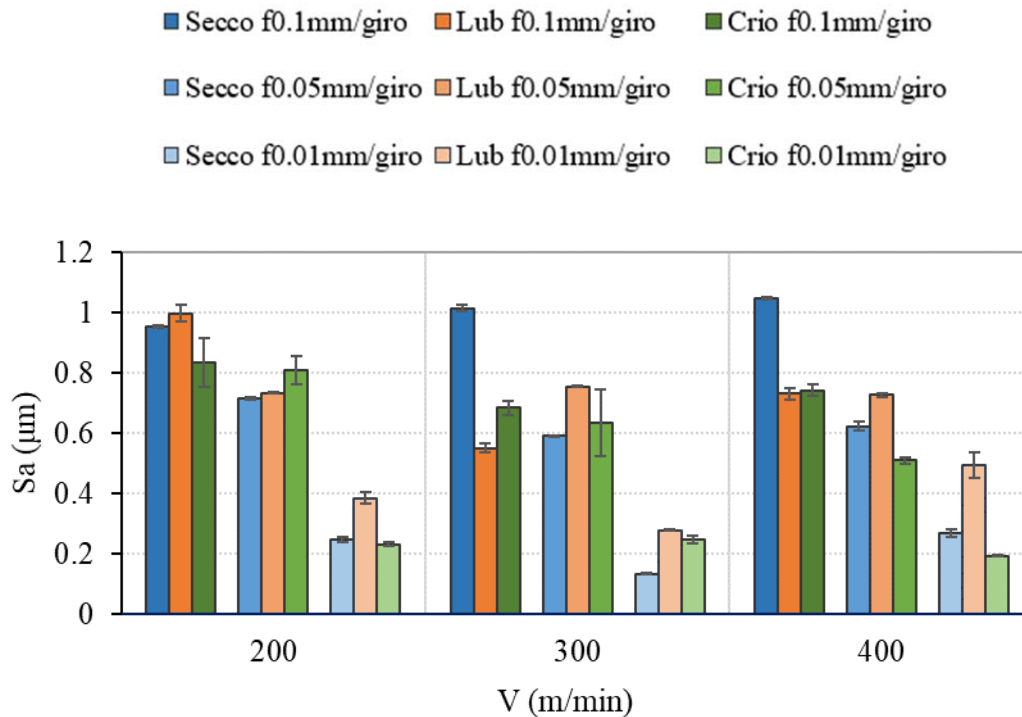


Figura 7.20 - Andamento del parametro S_a per i campioni in PEEK

In Figura 7.20 viene riportato l'andamento del parametro S_a in funzione del tipo di lavorazione, della velocità di taglio e dell'avanzamento. Non sempre l'utilizzo di un lubrificante porta ad un miglioramento della tessitura superficiale. Utilizzando il lubrificante tradizionale soltanto nel caso di avanzamento $f=0.1\text{mm/ giro}$ si rileva una diminuzione di rugosità rispetto agli altri tipi di lavorazione, mentre per gli altri due avanzamenti adottati, la situazione è opposta.

La lavorazione in criogenico dà ottimi risultati in termini di S_a nel momento in cui viene adoperata la massima velocità di taglio di 400m/min e questo vale per ogni avanzamento adottato. Negli altri casi, non è sempre rilevabile un miglioramento rispetto alle altre due condizioni di lubrificazione.

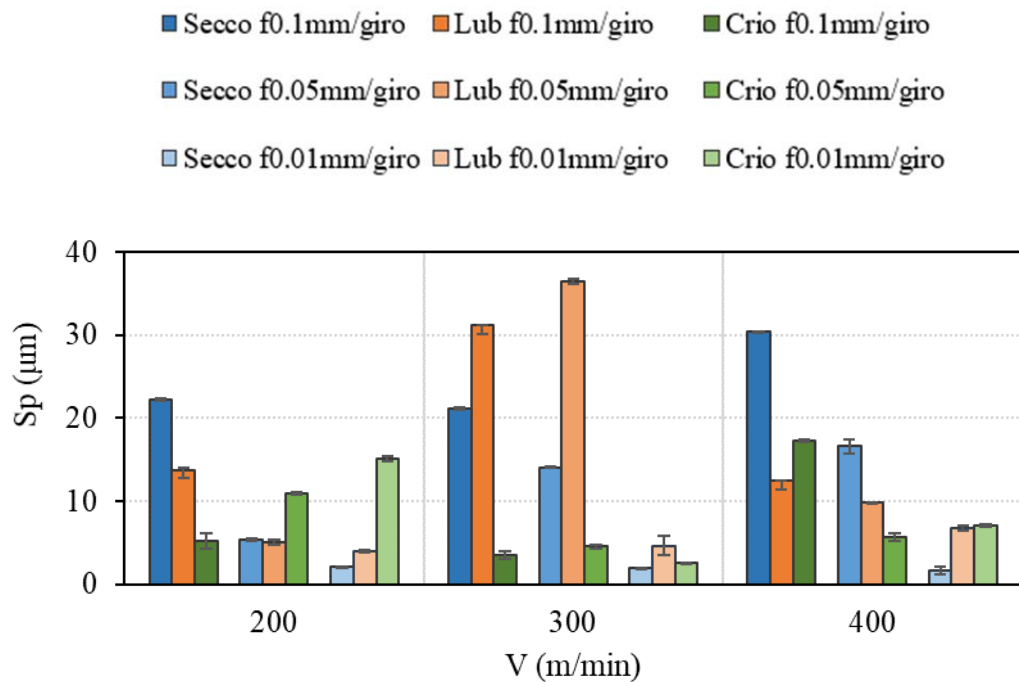


Figura 7.21 – Andamento del parametro S_p per i campioni in PEEK

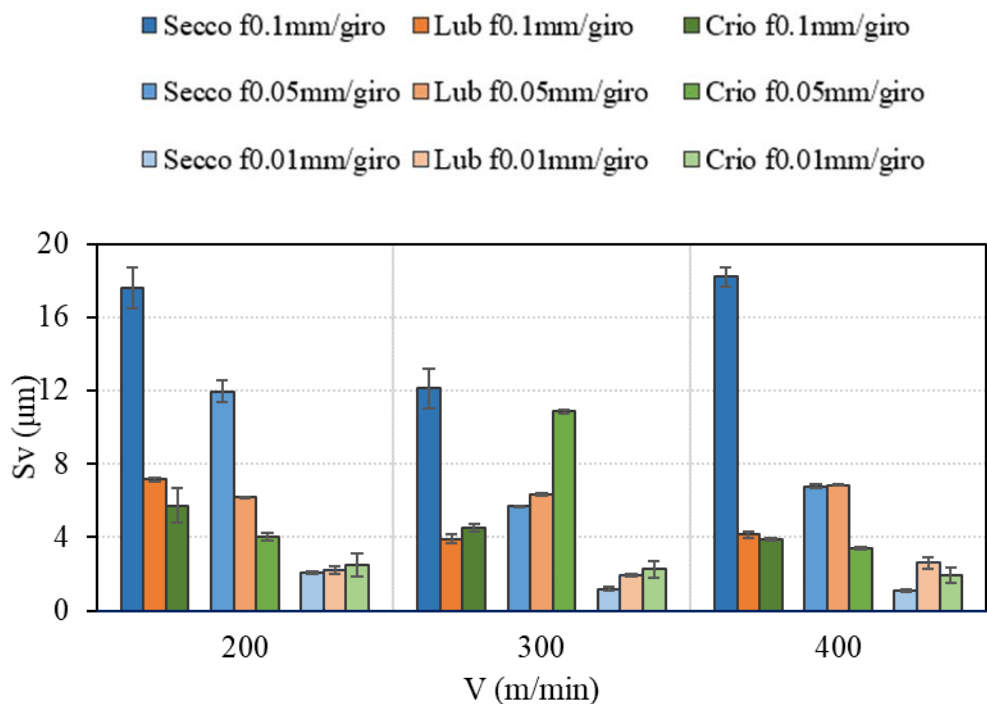


Figura 7.22 - Andamento del parametro S_v per i campioni in PEEK

I parametri S_p ed S_v sono solitamente utilizzati per rilevare eventuali difetti superficiali. Se considerati da soli, possono portare ad errori di valutazione in quanto indicano rispettivamente la massima altezza e la minima profondità rispetto alla linea media della superficie analizzata. Dal confronto di entrambi i grafici si

può osservare che nel caso della lavorazione a secco, con qualsiasi avanzamento, si rileva sia un alto valore di S_p che di S_v .

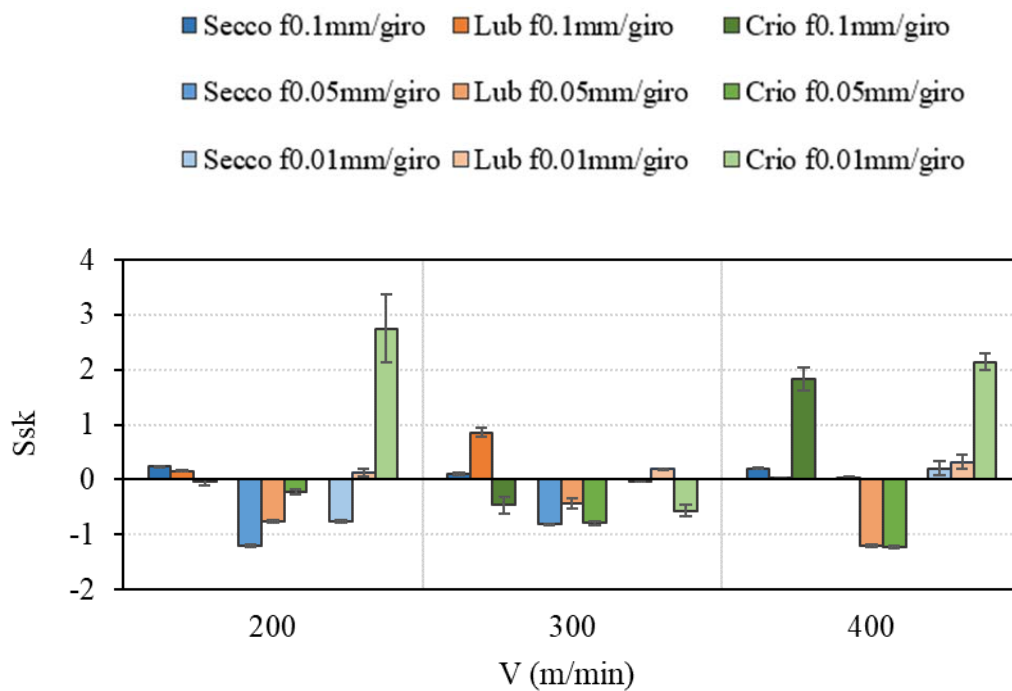


Figura 7.23 – Andamento del parametro S_{sk} per i campioni in PEEK

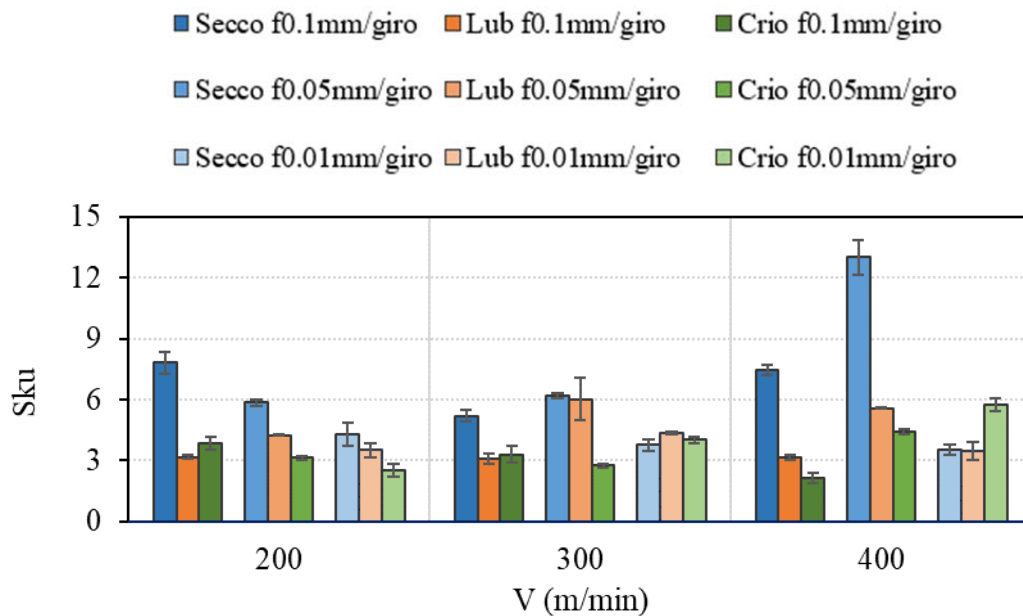


Figura 7.24 – Andamento del parametro S_{ku} per i campioni in PEEK

La maggior parte delle lavorazioni conduce ad un valore di S_{sk} all'incirca pari a zero o comunque inferiore all'unità, in valore assoluto, Figura 7.23. Questo è indice di superfici che hanno una topografia simmetrica con una distribuzione delle altezze

dei picchi casuale, o gaussiana. L'eccezione si osserva per la lavorazione criogenica: nelle condizioni di velocità di taglio minima, 200m/min e avanzamento di 0.01mm/giro, e nelle condizioni di massima velocità di taglio, 400m/min, indipendentemente dall'avanzamento adattato, il valore di Ssk risulta ben discostato dallo zero. Dunque le superfici presentano, nel caso $Ssk > 0$ punte alte che sporgono sopra la linea media, nel caso di $Ssk < 0$, picchi relativamente bassi ma valli profonde. Quest'ultima situazione è auspicabile nel caso in cui ci siano due superfici a contatto tra di loro: durante il loro movimento reciproco verrà abraso meno materiale e le valli profonde riusciranno a catturarne i detriti, così come il lubrificante.

Il parametro Sku fornisce una misura della distribuzione dei picchi sulla superficie, misura l'acutezza del profilo. La curtosi tende ad assumere un valore maggiore di tre nella stragrande maggioranza delle lavorazioni, indipendentemente dalla condizione di lubrificazione. La distribuzione dei picchi dunque non è uniforme nelle superfici lavorate, ed in aggiunta questi risultano essere picchi molto appuntiti. Lavorare in condizioni di lubrificazione tradizionale con avanzamento pari a 0.1mm/giro porta a superfici con $Sku=3$, quindi superfici dove la distribuzione dei difetti segue un andamento gaussiano per tutte le condizioni di velocità di taglio. La lavorazione in criogenico consente di ottenere un Sku circa di 3, che si dimostra un risultato molto buono, eccetto che in condizioni di avanzamento basso e velocità di taglio massima.

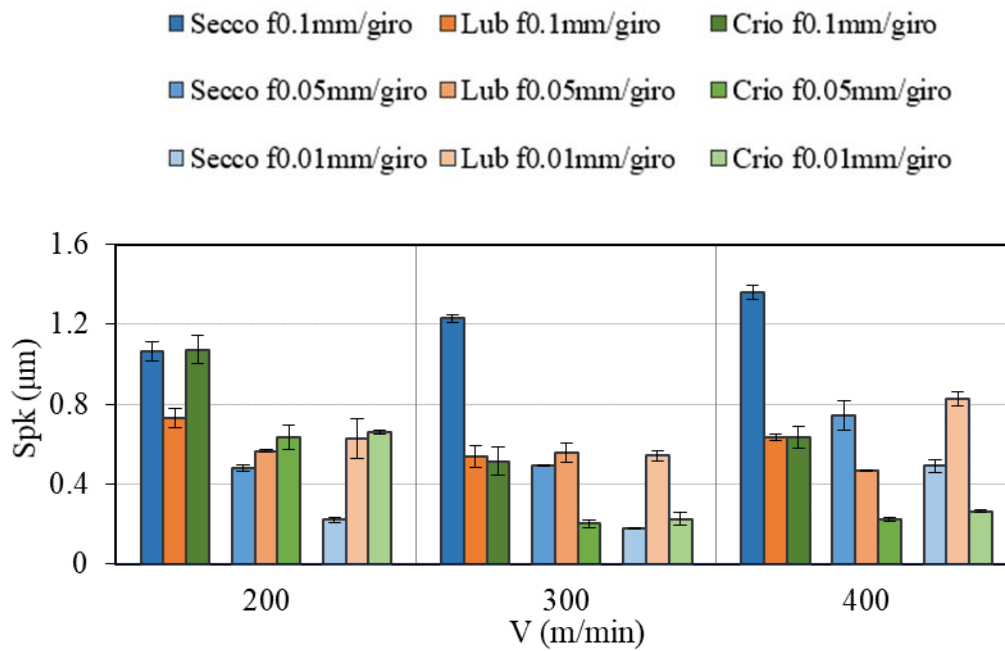


Figura 7.25 – Andamento del parametro Spk per i campioni in PEEK

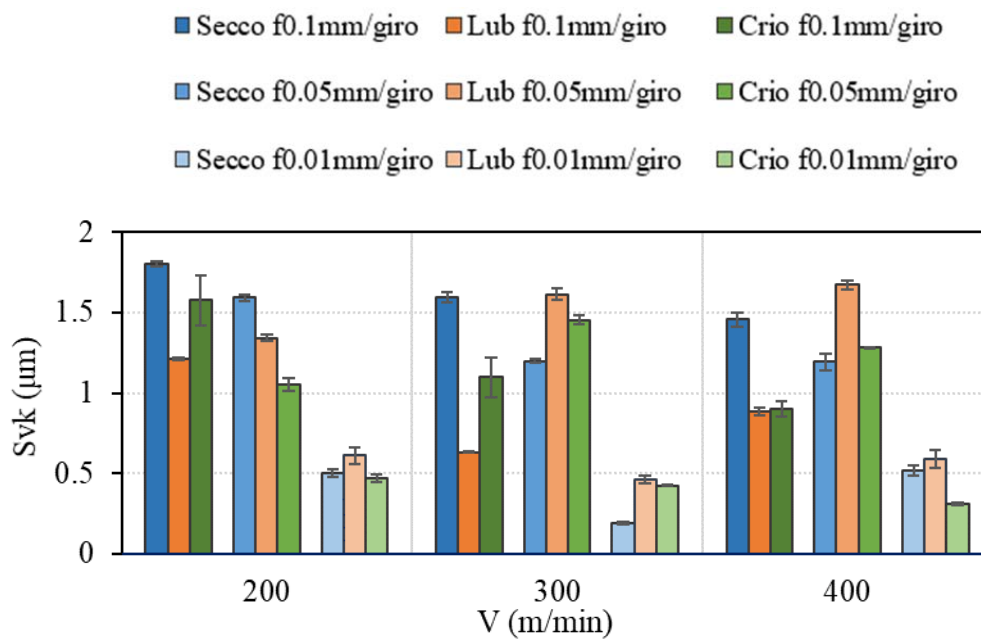


Figura 7.26 - Andamento del parametro Svk per i campioni in PEEK

La lavorazione in criogenico consente di ridurre nettamente il parametro Spk per tutti gli avanzamenti proposti, eccetto però se viene utilizzata una velocità di taglio di 200m/min. Per questa lavorazione aumentando la velocità di taglio è possibile diminuire l'altezza dei picchi superficiali. Lo stesso non accade per le valli: per il criogenico non sempre è possibile ottenere un valore di Svk inferiore rispetto alle altre due condizioni di lubrificazione. Da un lato questo può essere considerato un

vantaggio nel momento in cui le valli profonde riescono a trattenere il lubrificante o i detriti di materiale abraso, ma dall'altro possono considerarsi come un punto di fragilità del materiale per un eventuale innesco e propagazione di cricche. Il parametro Svk dovrebbe essere considerato a seconda dell'applicazione del pezzo finito.

La lavorazione a secco con avanzamento di 0.1mm/giro risulta sconsigliabile per ogni velocità di taglio in quanto connessa ai più alti valori di Spk o di Svk ottenibili nella campagna di taglio.

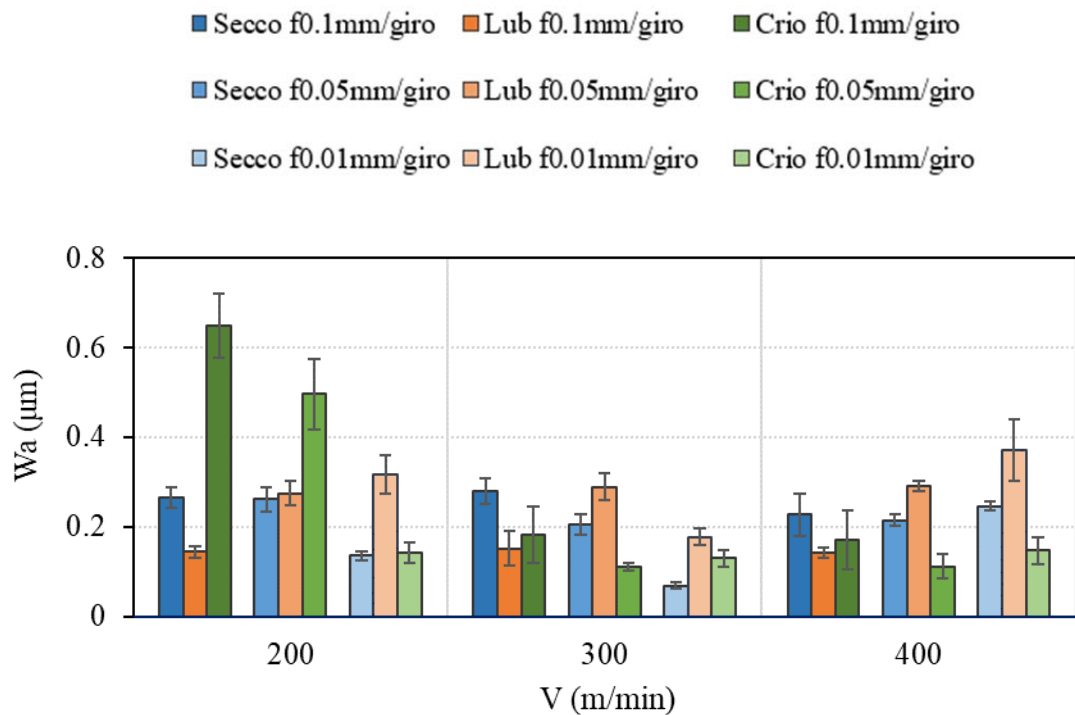


Figura 7.27 – Andamento del parametro Wa per i campioni in PEEK

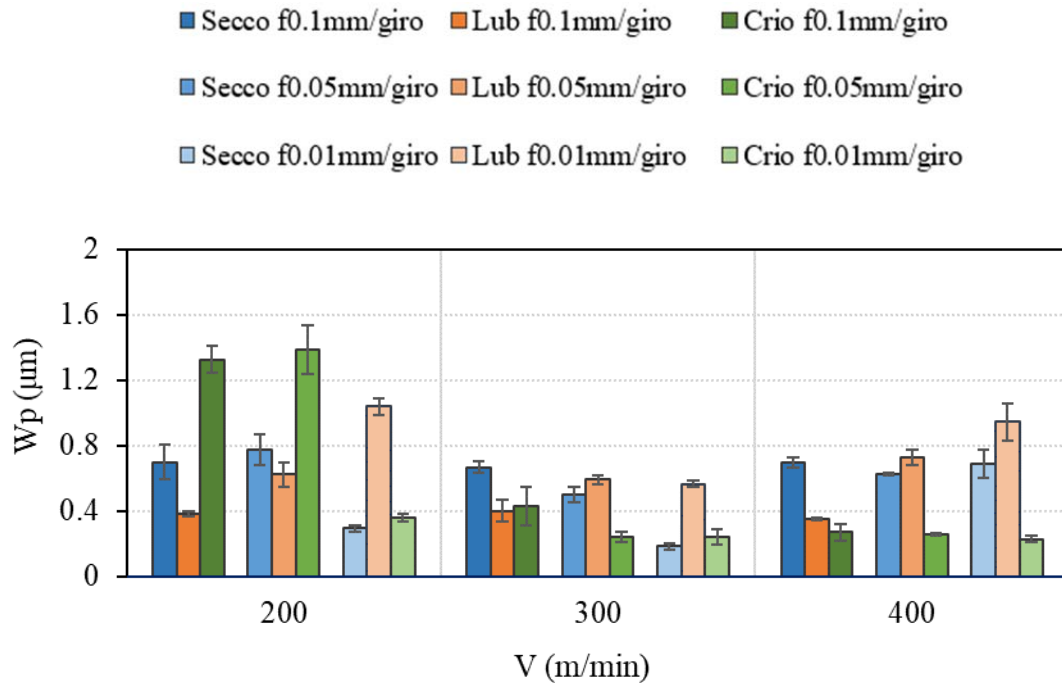


Figura 7.28 - Andamento del parametro W_p per i campioni in PEEK

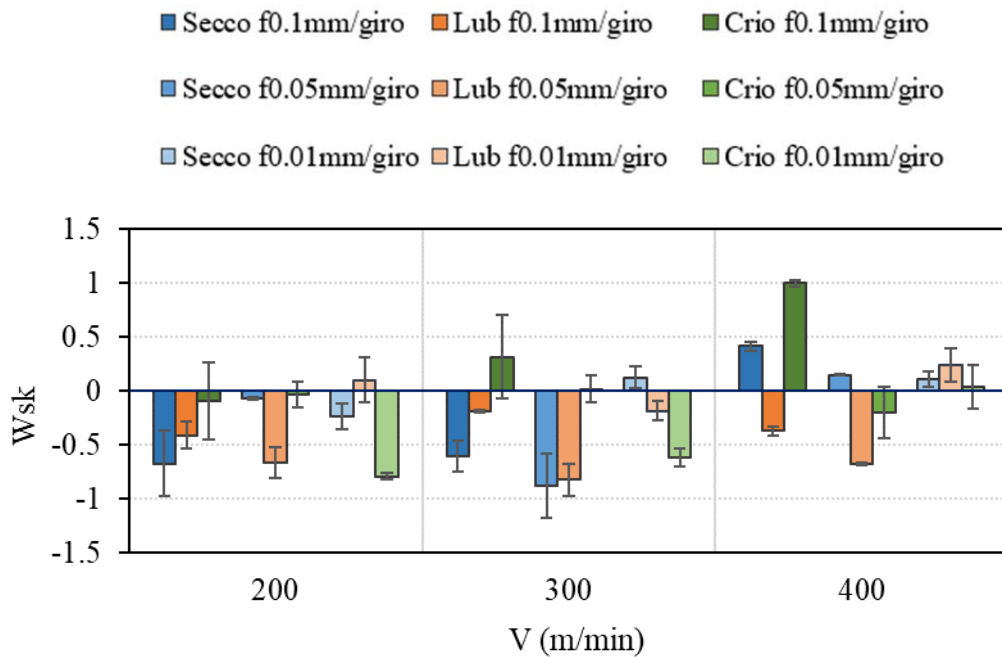


Figura 7.29 - Andamento del parametro W_{sk} per i campioni in PEEK

I parametri di ondulazione W_a e W_p mostrano che la lavorazione in criogenico per la minima velocità di taglio, a prescindere dall'avanzamento adottato, porta ad una superficie più modulata e per tanto più soggetta ad abrasione nel caso di un contatto tra due componenti. Per la massima velocità di taglio, invece si rivela una scelta

vincente in quanto abbatta notevolmente il valore del parametro W_p rispetto alle altre due condizioni di lubrificazione. I valori di W_{sk} oscillano nell'intervallo [1;-1], questo indica che in ogni tipo di lavorazione effettuata si ottengono sempre delle superfici normali, intese come gaussiane, nella distribuzione di difetti di ondulazione.

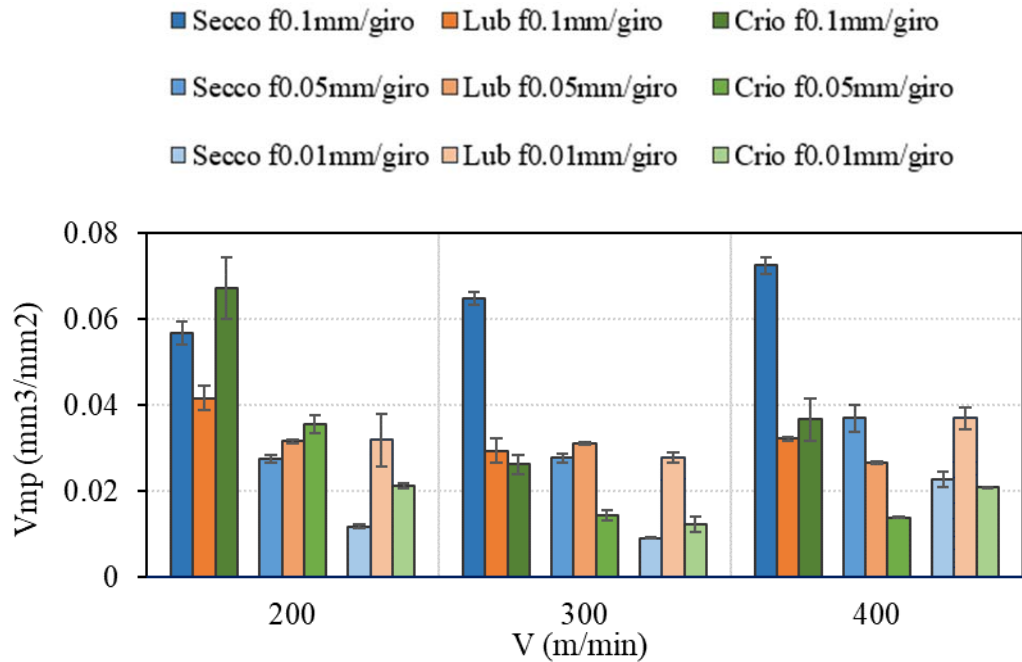


Figura 7.30 - Andamento del parametro V_{mp} per i campioni in PEEK

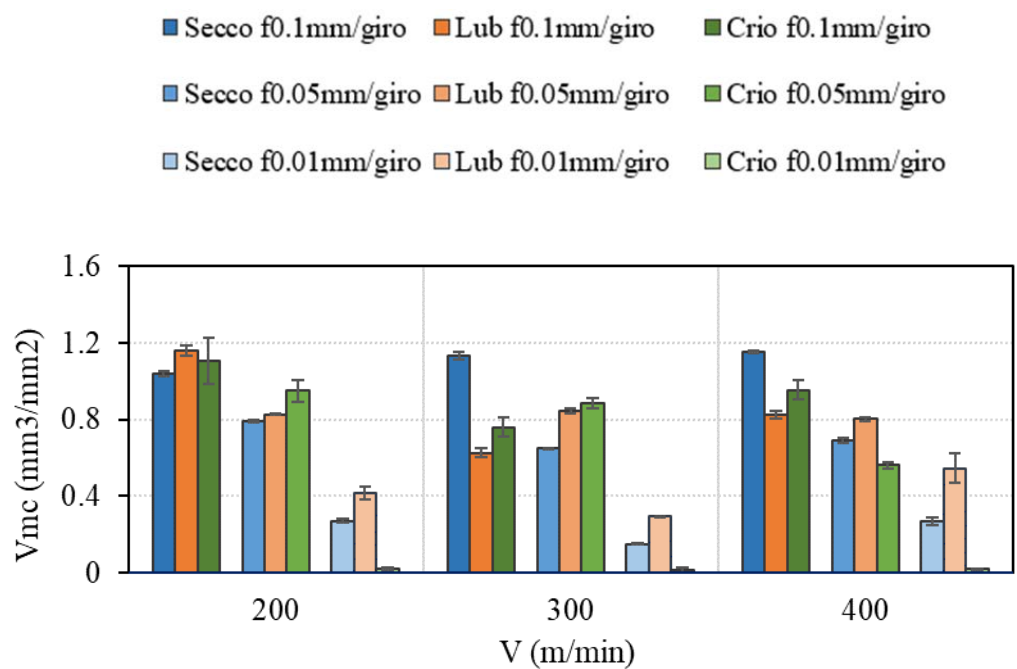


Figura 7.31 - Andamento del parametro V_{mc} per i campioni in PEEK

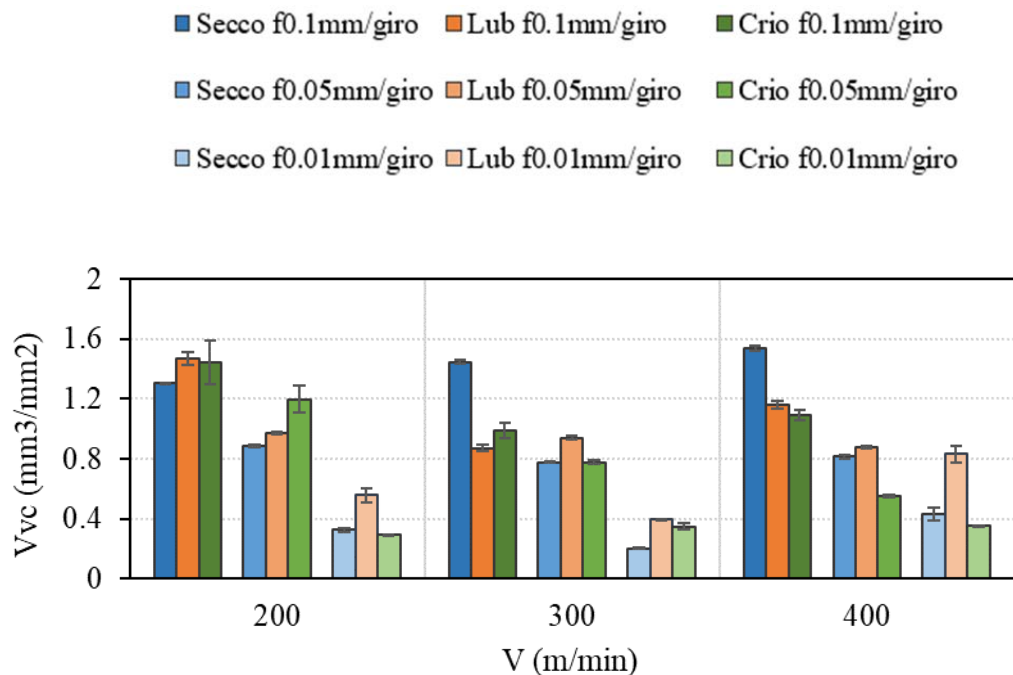


Figura 7.32 - Andamento del parametro V_{vc} per i campioni in PEEK

Come ci si poteva aspettare dai parametri Spk ed Svk , i volumi di picchi e valli sono alti nelle condizioni di secco con avanzamento di 0,1mm/giro, a prescindere dalla velocità utilizzata. Così come per il criogenico con avanzamento di 0,1mm/giro e velocità 200m/min, l'alto valore di V_{mp} poteva essere prevedibile visto l'alto valore sia di Spk che Wpk . Se si dovesse progettare un componente in PEEK destinato ad una struttura accoppiata, non converrebbe lavorare con alto avanzamento e bassa velocità di taglio.

Ciò che risalta nel grafico di V_{mc} è il bassissimo valore ottenibile con la lavorazione in criogenico per l'avanzamento più basso adottato, 0.01mm/giro. Il parametro V_{mc} rappresenta la parte di superficie che nel contatto con un'altra parte, non interagisce con l'altra superficie in contatto e quindi non ha nemmeno alcun ruolo nella lubrificazione tra le due parti. In questo caso ci si dovrebbe auspicare un alto valore di V_{mc} per avere una buona superficie portante, invece nel caso individuato ciò non accade: il valore di V_{mc} è pressoché nullo. Questo potrebbe essere collegato ad una superficie estremamente frastagliata con alti picchi e profonde valli nella quale il *core* risulta estremamente sottile e fine, dunque tanti picchi che si abraderanno, tante valli che non è detto riescano a catturarne i detriti proprio perché estremamente spigolose e frequenti come distribuzione. Tutto ciò potrebbe essere connesso con l'alto valore di Ssk , come all'alto valore di Sku , indici del fatto che la

distribuzione dei picchi non è uniforme nelle superfici e che questi risultano essere picchi molto appuntiti.

Le immagini catturate al SEM rispecchiano l'andamento dei parametri di rugosità visti finora. In Figura 7.33 sono riportate le morfologie superficiali per i campioni lavorati con $f=0.1$ mm/giro.

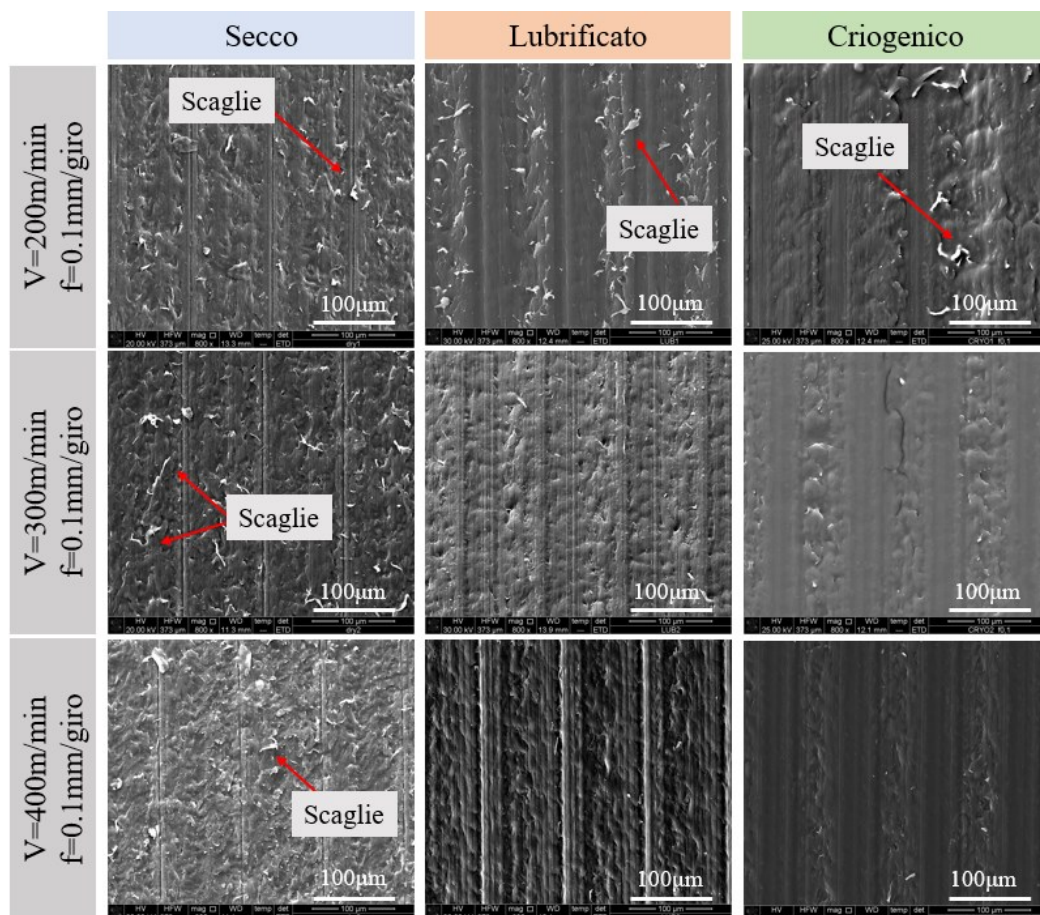


Figura 7.33 - Immagini al SEM per le superfici dei provini in PEEK lavorati con $f=0.1$ mm/giro

In condizioni di secco si rilevano dei difetti come scaglie che sono lasciate dal processo di lavorazione. L'aumento della velocità di taglio, aumenta il deterioramento della superficie dal momento che sono visibili molte più scaglie. Con l'utilizzo del lubrificante tradizionale, si osserva una netta diminuzione di scaglie e residui filamentosi, che però rimangono nel caso di velocità di taglio di 200m/min. Per le altre due velocità di taglio le superfici sono più pulite, ma più ruvide. Utilizzando il lubrificante criogenico, si ha una riduzione dei difetti superficiali, indipendentemente dalla velocità di taglio. Di fatto, sono visibili meno scaglie residue, meno marcate e anche una tessitura più liscia della superficie se confrontata con quelle ottenute con la lavorazione lubrificata tradizionalmente. Per

quest'ultima condizione di lubrificazione la rugosità superficiale diminuisce, rispetto alla lavorazione a secco, rispettivamente del 10.4%, 32.6% e 29.1% per le velocità di 200 m/min, 300 m/min e 400 m/min.

A prescindere dalla presenza o meno di difetti, tutte le superfici lavorate con avanzamento di 0.1mm/giro presentano dei segni di lavorazione regolari.

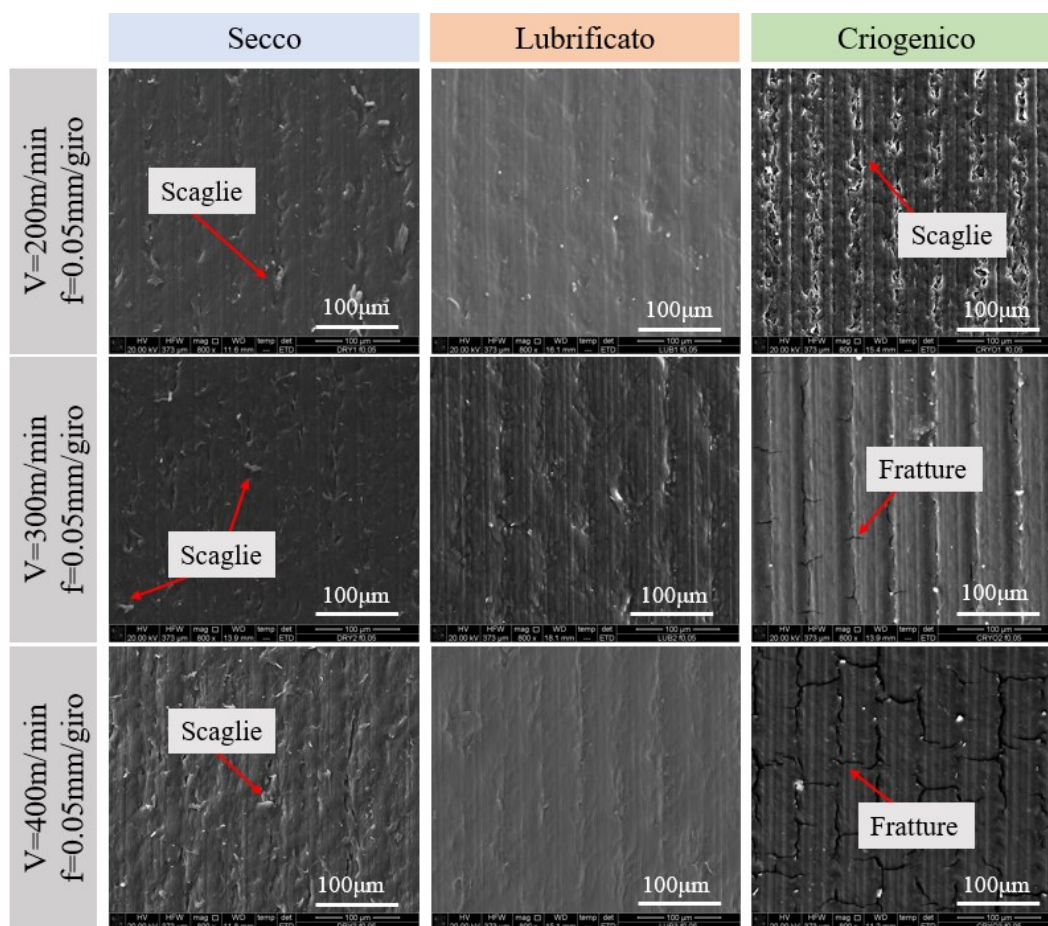


Figura 7.34 – Immagini al SEM per le superfici dei provini in PEEK lavorati con $f=0.05\text{mm/giro}$

Le superfici ottenute nel caso di avanzamento pari a 0.05mm/giro sono raccolte in Figura 7.34. Le differenze con il precedente avanzamento sono notevoli: in primo luogo si osserva una riduzione dei difetti superficiali lasciati dalla lavorazione a secco, anche se, come riscontrato precedentemente, all'aumentare della velocità di taglio peggiora la difettosità della superficie e dunque anche la sua rugosità. L'adozione del lubrificante tradizionale nelle lavorazioni ha portato all'assenza di scaglie, anche se non sempre i segni di lavorazione sono omogenei e lineari, specie nella lavorazione a 300m/min. La lavorazione criogenica ha invece peggiorato la tessitura superficiale nel caso della minima velocità di taglio: si osserva una più alta

concentrazione di difetti rispetto alla tornitura a secco, fatto che si riflette anche nei grafici di S_a , S_v ed S_p , dove i valori del criogenico superano quelli del secco. Aumentando la velocità di taglio, la superficie migliora per assenza di difetti e segni di lavorazione regolari, anche se appaiono linee di frattura su tutta la superficie. Queste linee sono collegate col raffreddamento criogenico e sono elementi indesiderabili perché possibili siti di innesco e propagazione per una cricca. Rispetto agli altri avanzamenti visti finora, l'utilizzo di $f=0.01\text{mm/giro}$ ha comportato una drastica diminuzione di difetti superficiali come scaglie, come si osserva in Figura 7.35. In condizioni di secco le superfici sono omogenee, con fiocchi residui minimi, anche se sono presenti degli avvallamenti incolonnati nella direzione dei segni di lavorazione che influenzano la rugosità della superficie. Tuttavia, l'incremento della velocità contribuisce a migliorare la finitura superficiale.

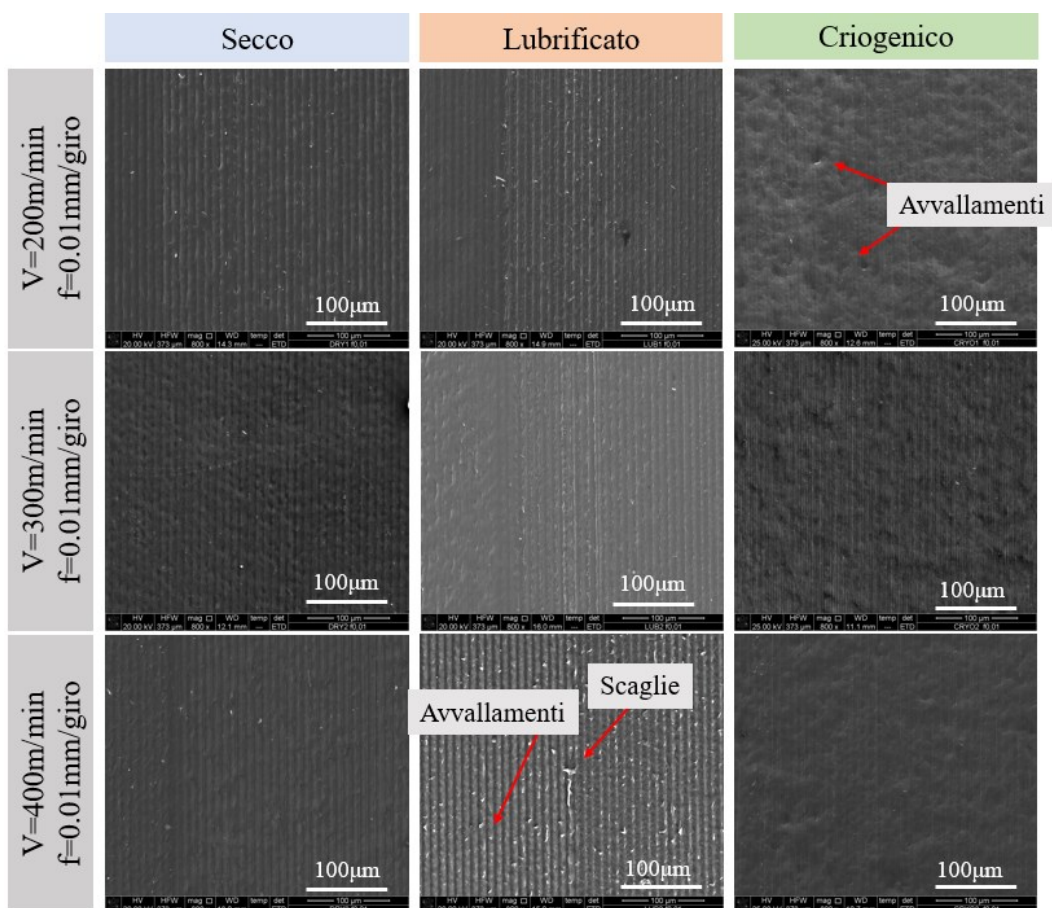


Figura 7.35 - Immagini al SEM per le superfici dei provini in PEEK lavorati con $f=0.01\text{mm/giro}$

Passando all'uso del lubrificante tradizionale, non si osservano nette differenze con le superfici ottenute nel caso del secco, eccetto che per la massima velocità di taglio

per la quale appaiono avvallamenti, più o meno larghi, che possono portare alla formazione di scaglie e che vanno ad inficiare sulla rugosità superficiale. Nel caso del raffreddamento criogenico, la presenza di fiocchi scompare, anche se la superficie appare disomogenea. Per la velocità di taglio di 300m/min il raffreddamento criogenico porta ad un incremento dell'82.8% della rugosità superficiale. Anche in questo caso, però, ad un incremento della velocità di taglio, corrisponde un miglioramento della morfologia superficiale.

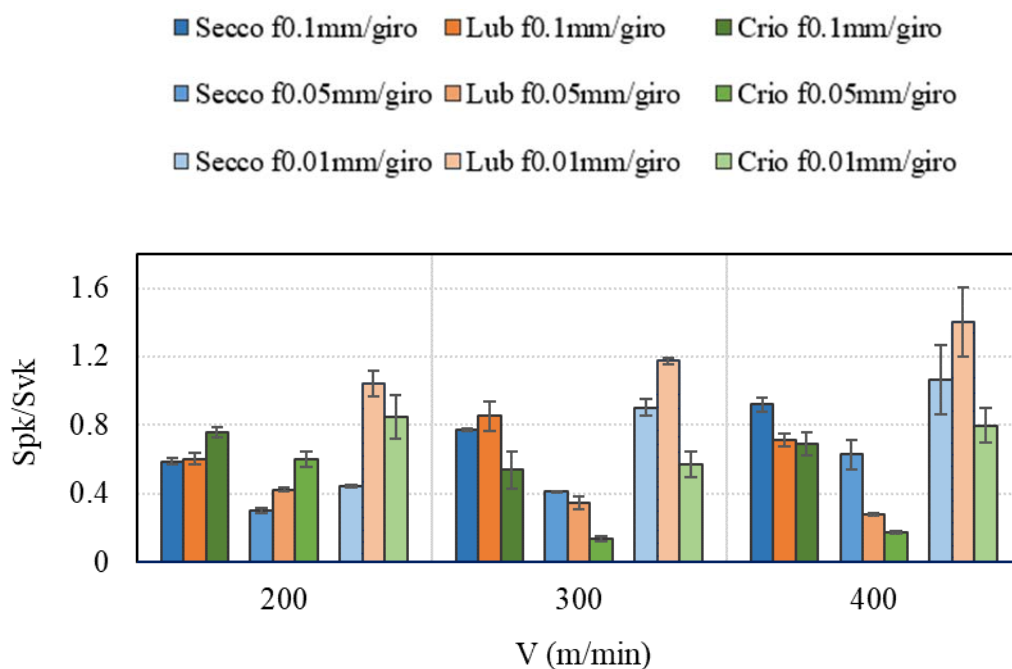


Figura 7.36 - Andamento del parametro Vvc per i campioni in PEEK

Il rapporto Spk/Svk è stato scelto come indicatore della qualità della lavorazione [5]. Pensando ad una protesi dove ci sono due superfici portanti, quando questo rapporto è basso significa che ci sono più valli profonde che picchi alti. Bassi picchi portano ad una diminuzione delle particelle di usura durante il contatto tra le due superfici. Ad eccezione della velocità di taglio più bassa, l'uso del raffreddamento criogenico porta al decremento di Spk/Svk . Ciò implica che, in generale, la tornitura criogenica è in grado di migliorare la qualità della superficie diminuendo la presenza di difetti indotti dal processo di lavorazione. L'effetto della velocità di taglio dipende dalle condizioni di raffreddamento applicate. In realtà, nel caso di condizioni di secco, un aumento di V , porta ad un aumento di Spk/Svk , indipendentemente dall'avanzamento adottato. In caso di condizioni criogeniche,

una minore velocità di taglio influisce negativamente sul rapporto Spk/Svk inducendone l'aumento.

Tramite un'analisi ANOVA a due vie sono stati valutati l'effetto dell'avanzamento, della velocità di taglio e l'effetto combinato dei due, sui parametri di rugosità rilevati. In Tabella 7.4 sono riassunti i valori del p-value corrispondenti secondo la legenda:

| | |
|--|-----------------------|
| p-value > 0.05 | nessuna interazione - |
| $0.02 \leq \text{p-value} \leq 0.05$ | interazione debole * |
| p-value < 0.02 | interazione forte ** |

Tabella 7.4 – Tabella riassuntiva per i valori di p-value ottenuti con un'analisi Anova.

| | | Sa (μm) | Sp (μm) | Sv (μm) | Ssk | Sku | Spk (μm) | Svk (μm) | Wa (μm) | Wp (μm) | Wsk | Vmp (mm^3/mm^2) | Vmc (mm^3/mm^2) | Vvc (mm^3/mm^2) |
|-------|-----|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----|-----|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-----|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Secco | f | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | - | ** | ** | ** |
| | V | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** |
| | f*V | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** |
| Lub. | f | ** | ** | ** | ** | ** | - | ** | ** | ** | ** | - | ** | ** |
| | V | ** | ** | ** | ** | ** | - | ** | - | ** | - | - | ** | ** |
| | f*V | ** | ** | ** | - | ** | - | ** | ** | ** | - | - | ** | ** |
| Crio. | f | ** | - | ** | * | - | ** | ** | ** | ** | - | ** | ** | ** |
| | V | ** | ** | ** | - | - | ** | - | ** | ** | * | ** | ** | ** |
| | f*V | * | ** | ** | * | - | - | ** | ** | ** | - | - | ** | ** |

A differenza di quanto visto per UHMWPE, le lavorazioni condotte sul PEEK risultano ampiamente influenzate sia dall'avanzamento che dalla velocità di taglio o dall'effetto combinato dei due.

Si può affermare che lavorare con l'avanzamento più elevato porta ad una migliore qualità della superficie. Questo potrebbe avere un impatto positivo sulla produttività in quanto la scelta di un elevato avanzamento permette di ridurre i tempi di lavorazione. Ad esempio, se una barra di 40mm deve essere lavorata per una lunghezza di circa 100mm con una velocità di taglio di 300m/min, quando si utilizza l'avanzamento 0.1mm/giro il tempo di lavoro è inferiore a 1 min, invece per 0.01mm/giro il tempo di lavoro aumenta fino a 4 min.

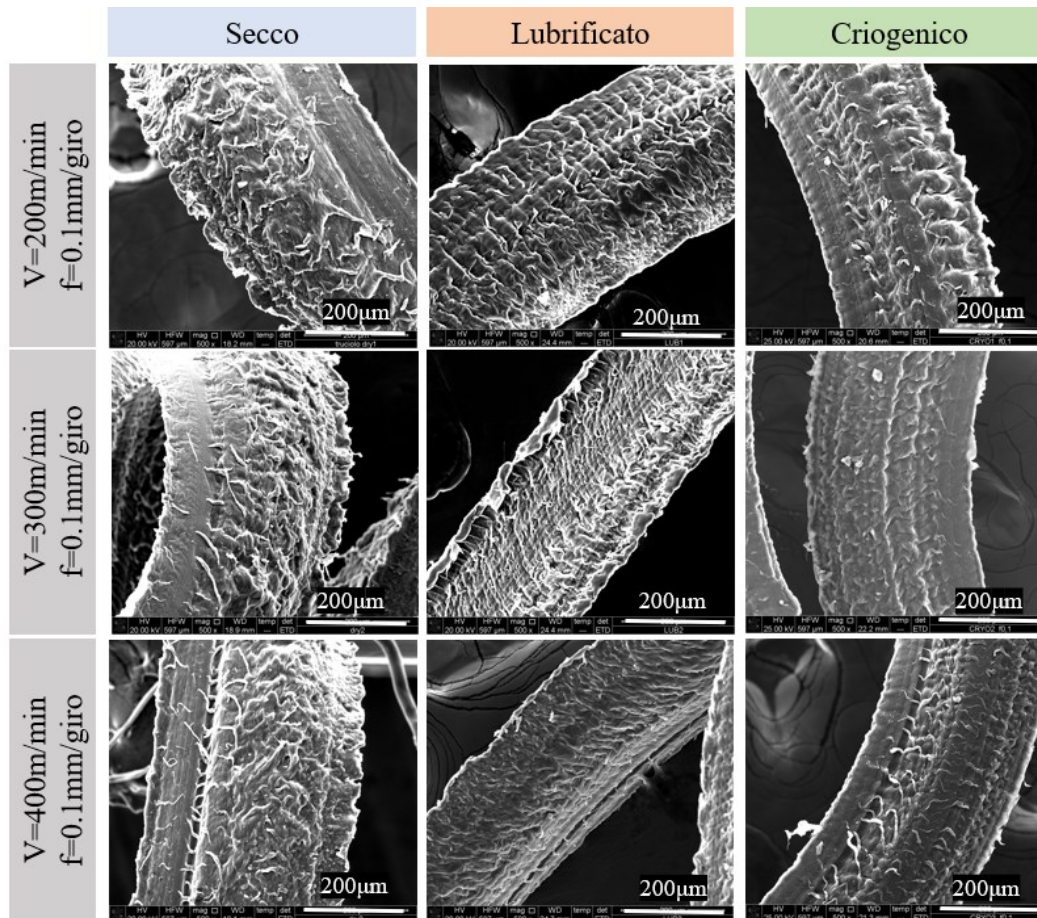


Figura 7.37- Immagini al SEM per i trucioli ottenuti dalle lavorazioni con avanzamento di 0.1mm/giro.

In Figura 7.37 sono raccolte le immagini al SEM per i trucioli ottenuti dalle lavorazioni con avanzamento pari a 0.1mm/giro. Per i trucioli è stato utilizzato un ingrandimento di 500X. I trucioli appaiono estremamente simili in tutte le condizioni di taglio. La lavorazione criogenica ha prodotto trucioli che risultano meno frastagliati di quelli nelle altre due condizioni di lubrificazione, questo fatto può essere collegato al valore di Sa che risulta più basso. In ogni truciolo sono osservabili dei residui filamentosi. Secondo Dohkia [35] questi residui sono bande di scorrimento adiabatiche che si manifestano quando i parametri di lavorazione non sono adeguati, o la temperatura di taglio tende ad aumentare durante la lavorazione. La presenza di queste bande incide negativamente sulla rugosità superficiale. Mentre nella lavorazione a secco sono ampiamente presenti, con l'utilizzo del criogenico si vanno a ridurre, infatti, alle lavorazioni a secco corrisponde un Sa maggiore che nel caso della lavorazione criogenica.

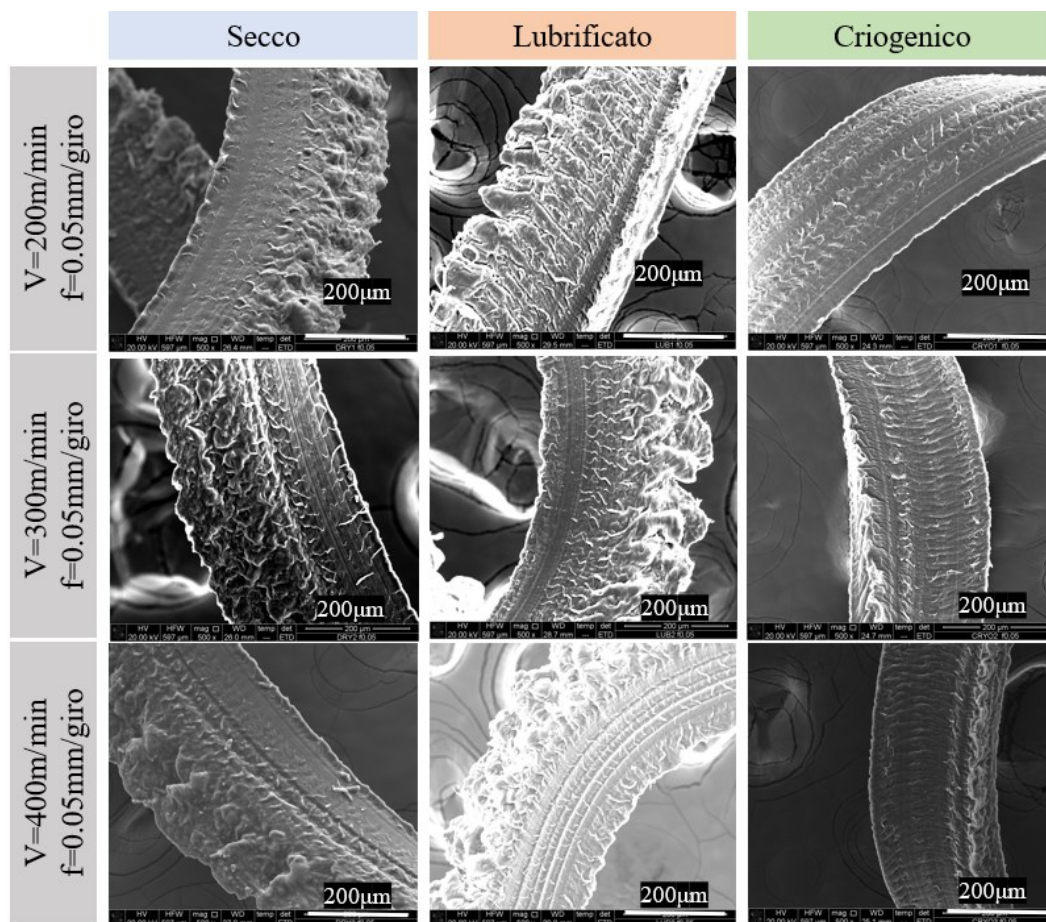


Figura 7.38 - Immagini al SEM per i trucioli ottenuti dalle lavorazioni con avanzamento di 0.05mm/giro.

Riducendo l'avanzamento a 0.05mm/giro (Figura 7.38) si osserva nuovamente la presenza dei filamenti residui, ed in aggiunta cambia la morfologia del truciolo che, per le lavorazioni a secco o lubrificate tende ad avere sia una parte continua che una segmentata. La porzione segmentata è ben evidente nella lavorazione lubrificata e potrebbe essere connessa ad una peggiore rugosità dal momento che il parametro S_a risulta sempre superiore alle altre due condizioni. L'adozione del fluido criogenico porta a trucioli continui in cui, come nel caso della velocità di 300m/min, la parte segmentata è appena accennata. Il valore di S_a per la lavorazione criogenica risulta effettivamente migliorato.

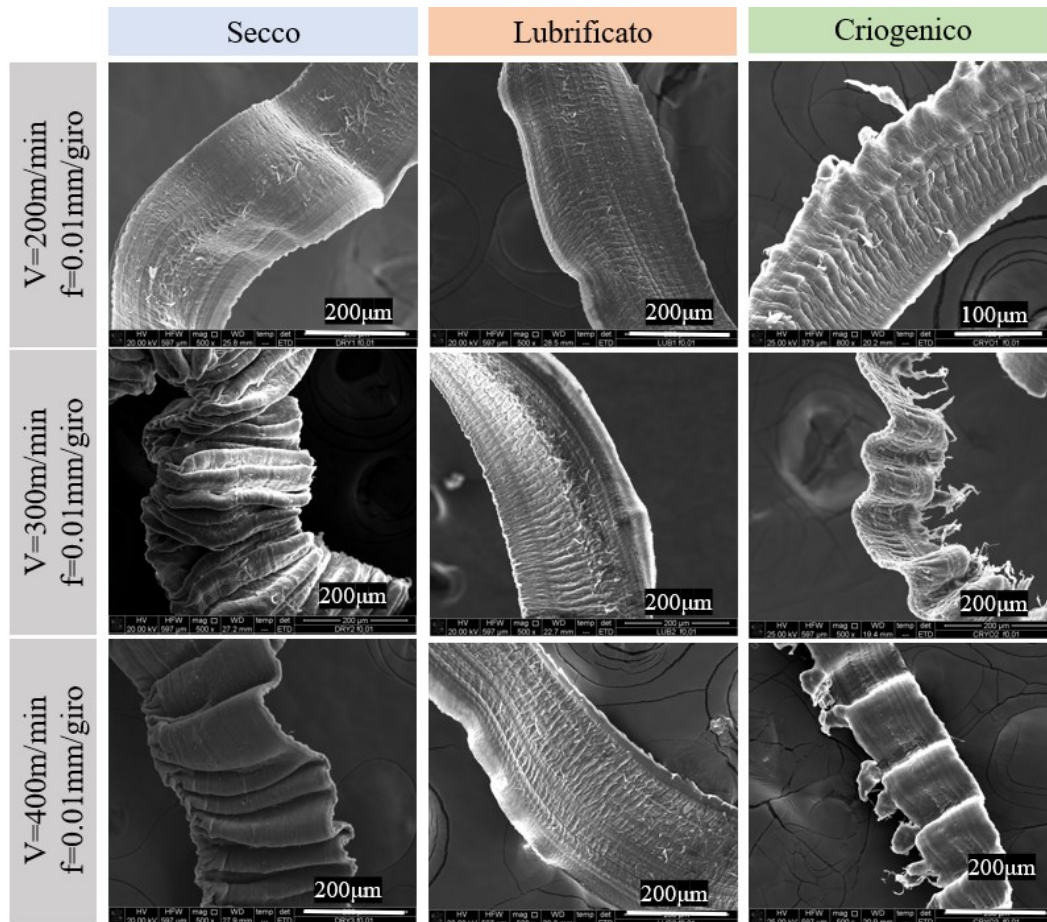


Figura 7.39 - Immagini al SEM per i trucioli ottenuti dalle lavorazioni con avanzamento di 0.01mm/giro.

In Figura 7.39 sono riportate invece le immagini nel caso di avanzamento minimo, 0.01mm/giro. In questo caso la morfologia del truciolo è nuovamente cambiata rispetto agli altri due avanzamenti. Il lubrificato porta a trucioli continui in ogni condizione di velocità, mentre per le altre due lavorazioni si osserva questa morfologia solo nel caso di 200m/min. All'aumentare della velocità, sia il secco che il criogenico danno un truciolo che si ripiega su se stesso.

7.7 Temperature registrate in lavorazione

7.7.1 UHMWPE

Per la rilevazione delle temperature sono state effettuate quattro passate di lavorazione a due diverse velocità, 200m/min e 400m/min, per un solo avanzamento, $f=0.1$ mm/giro.

Le temperature registrate in lavorazione sono mostrate in Tabella 7.5.

Tabella 7.5 – Temperature massima, minima e media per lavorazioni a secco e criogeniche di UHMWPE condotte con $f=0.1\text{mm/giro}$.

| Lavorazione | $T_{max} (^{\circ}\text{C})$ | $T_{min} (^{\circ}\text{C})$ | $T_{media} (^{\circ}\text{C})$ |
|-----------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Secco V200m/min | 75 | 36 | 56 |
| Secco V400m/min | 90 | 30 | 60 |
| Crio. V200m/min | -26 | -75 | -51 |
| Crio. V400m/min | 19 | -68 | -43 |

7.7.2 PEEK

Per la rilevazione delle temperature sono state effettuate quattro passate di lavorazione a due diverse velocità, 200m/min e 400m/min, per un solo avanzamento, $f=0.1\text{mm/giro}$.

Le temperature registrate in lavorazione sono espone in Tabella 7.6.

Tabella 7.6 - Temperature massima, minima e media per lavorazioni a secco e criogeniche di PEEK condotte con $f=0.1\text{mm/giro}$.

| Lavorazione | $T_{max} (^{\circ}\text{C})$ | $T_{min} (^{\circ}\text{C})$ | $T_{media} (^{\circ}\text{C})$ |
|-----------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Secco V200m/min | 76 | 33 | 55 |
| Secco V400m/min | 62 | 34 | 48 |
| Crio. V200m/min | -21 | -87 | -54 |
| Crio. V400m/min | -36 | -91 | -64 |

7.8 Prove di trazione UHMWPE

Le lavorazioni effettuate su UHMWPE sono avvenute sempre ad una temperatura superiore a quella di transizione vetrosa ($T_g = -125^{\circ}\text{C}$), dunque il polimero ha lavorato in regime gommoso. In queste condizioni la finitura superficiale che si può ottenere non è buona, ed il materiale si rompe principalmente in maniera duttile. In Figura 7.40 sono riportate le curve sforzo-deformazione ingegneristiche derivate dalle prove di trazione condotte a diverse temperature: diminuendo la temperatura è possibile aumentare il modulo elastico, E , ed il carico di snervamento, σ_y , mentre viene diminuito l'allungamento a rottura, ϵ_r , del materiale.

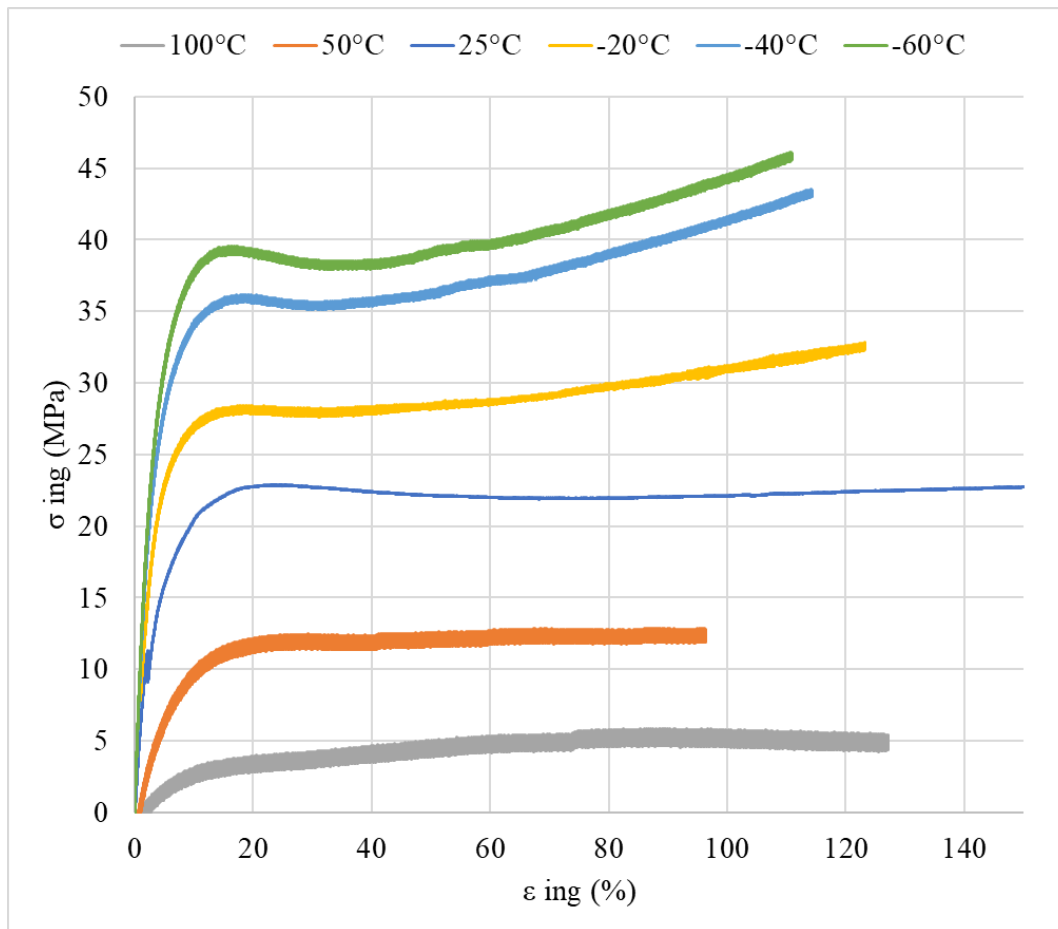


Figura 7.40 – Curve sforzo-deformazione ingegneristiche per le prove di trazione su UHMWPE condotte a differenti temperature.

I valori di E e σ_y in relazione alla temperatura sono riportati in Tabella 7.7. Risulta necessario spiegare l'assenza dei dati di allungamento a rottura. UHMWPE è un polimero che presenta un altissimo valore di allungamento a rottura a temperatura ambiente, circa del 400%. Durante la prova di trazione condotta a temperatura ambiente, la prova è stata interrotta ben prima della rottura. Lo stesso è accaduto anche per le altre prove di trazione a temperature diverse da quelle ambiente per un limite fisico di extracorsa nell'utilizzo della camera climatica.

Tabella 7.7 – Dati di E e σ_y estrapolati dalle curve sforzo-deformazione per UHMWPE.

| T ($^{\circ}\text{C}$) | E (GPa) | σ_y (MPa) |
|----------------------------|-----------|------------------|
| 100 | 0.071 | 8 |
| 50 | 0.259 | 12 |
| 25 | 0.623 | 23 |
| -20 | 0.871 | 29 |
| -40 | 1.066 | 36 |
| -60 | 1.169 | 39 |

Durante le lavorazioni a secco il materiale ha raggiunto la temperatura di 90°C mentre con il lubrificante criogenico è stato possibile abbassare notevolmente la temperatura di taglio fino ad un minimo di -75°C . Le superfici ottenute presentano delle rugosità differenti, in particolare il processo criogenico ha permesso di abbattere il parametro di rugosità Sa rispetto ai valori ottenuti nel caso di tornitura a secco. La spiegazione di ciò si può ritrovare proprio nel comportamento meccanico del materiale: quando UHMWPE viene lavorato per tornitura a secco, la temperatura di lavorazione in media è 56°C , il modulo elastico diminuisce rispetto al valore a temperatura ambiente, Figura 7.41, ma aumenta l'allungamento a rottura ed il materiale si deforma plasticamente ad un carico di snervamento molto basso (circa 12MPa). Questo permette di ottenere dei trucioli continui con delle superfici pulite. Allo stesso tempo però, l'utensile, asportando materiale, lascia dei picchi elevati. In condizioni criogeniche la bassa temperatura raggiunta permette di avere un irrigidimento del materiale, dovuto ad un aumento del modulo elastico di circa 87%, ed una diminuzione dell'allungamento a rottura. Di qui segue la presenza di picchi meno alti rispetto alla condizione a secco, aspetto misurato dal parametro Spk che diminuisce fino al 74% per la massima velocità di taglio, e la frammentazione del truciolo, segno che la lavorazione è effettivamente avvenuta in un regime più vicino a quello vetroso.

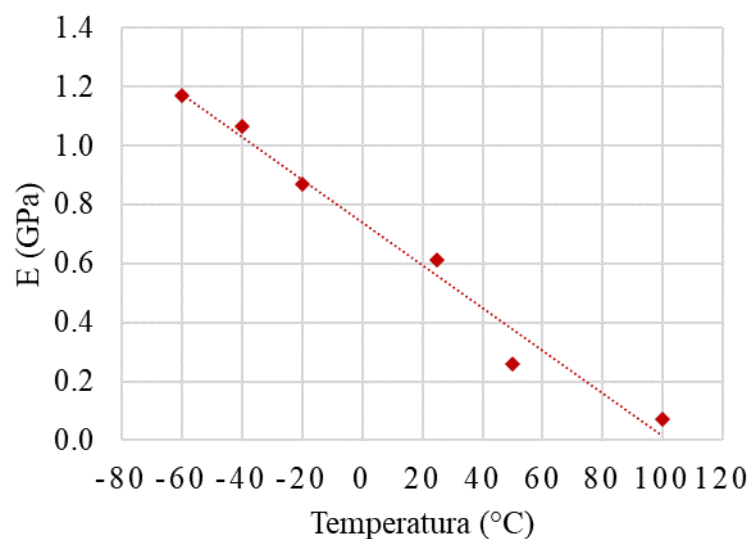


Figura 7.41 – Andamento del modulo elastico in funzione della temperatura a cui viene condotta la prova di trazione.

7.9 Prove di trazione PEEK

Nel caso del PEEK, le lavorazioni sono state condotte tutte sotto la transizione vetrosa, $T_g=154^\circ\text{C}$, per cui il polimero ha lavorato nel regime vetroso in ogni condizione di taglio. Secondo il modello di Carr e Feger[17], quando il polimero lavora a temperature inferiori alla T_g , la finitura superficiale ottenibile non è buona e la frattura avviene solitamente in maniera fragile. Dalle curve sforzo-deformazione di Figura7.42 si rileva che il materiale ha sempre mostrato lo snervamento.

Secondo Chen [36], l'aspetto di tutte le curve sforzo-deformazione vere è simile e possono essere suddivise in quattro fasi: stadio elastico (I), stadio di deformazione uniforme (II), stadio di strizione diffusa (III) e stadio di strizione localizzata (IV). Durante la fase I, lo stress aumenta linearmente con l'aumento della deformazione. Successivamente, nella fase II, si ha la formazione del collo di strizione a causa della nascita e della crescita di microvuoti e microcricche all'interno del materiale. Dato che la deformazione plastica risulta sensibile alla velocità di deformazione, la resistenza alla deformazione nella zona del collo aumenta e la deformazione locale rallenta. Poi la strizione coinvolge le sezioni con scarsa resistenza alla deformazione, diffondendosi continuamente, e richiedendo meno forza per deformare il campione (III). Aumentando la sollecitazione, il danno

all'interno del campione diventa sempre più grave, durante la fase IV, si verifica una strizione localizzata che induce una rapida caduta dello sforzo.

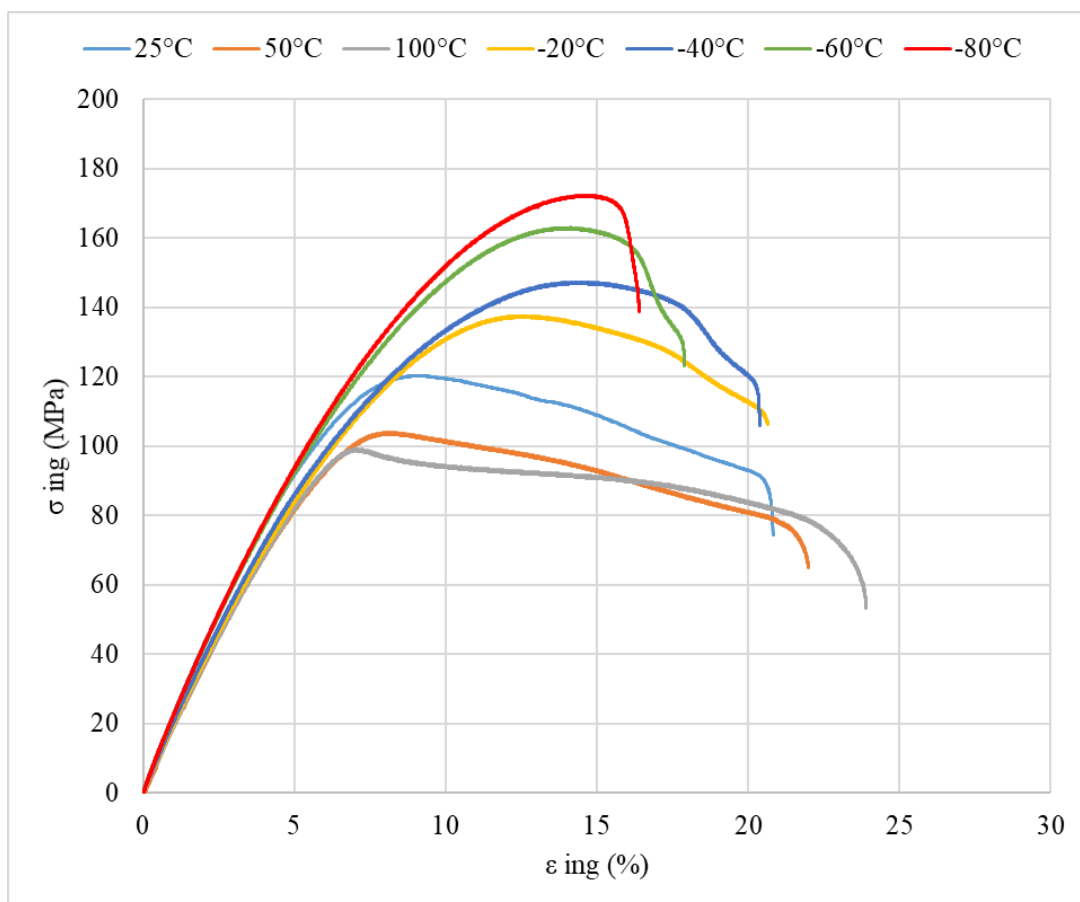


Figura 7.42 - Curve sforzo-deformazione ingegneristiche per le prove di trazione su PEEK condotte a differenti temperature.

Le superfici tornite mostrano dei residui filamentosi. Secondo Ding, Zhamg ed He[37], questi residui sono le fibrille dei microvuoti che si deformano per scorrimento a taglio, si stirano e successivamente si rompono staccandosi.

Questo comportamento si osserva in maniera accentuata nelle condizioni di lavorazioni a secco, dove le temperature raggiunte sono state di massimo 60°C circa. In questa situazione il modulo elastico del materiale diminuisce di circa il 3%, mentre l'allungamento a rottura aumenta significativamente. La lunghezza della fase III diminuisce notevolmente con la riduzione della temperatura: ad esempio, a 50 °C, l'allungamento a rottura aumenta del 6% rispetto al valore della temperatura ambiente. Questo comportamento del materiale spiega la forte presenza di scaglie sulla superficie che provengono dalla deformazione plastica delle fibrille dei microvuoti della fase II.

Nelle lavorazioni in criogenico, la temperatura scende di 60°C sotto lo zero, in media, il modulo elastico aumenta del 15%, rispetto al valore a temperatura ambiente, e l'allungamento a rottura diminuisce del 13%, dunque le fibrille dei microvuoti difficilmente subiscono un forte stiro con conseguente riduzione di difetto lasciati dalla lavorazione. Mentre il taglio a secco viene effettuato in regime duttile, nel caso criogenico la lavorazione avviene quasi in regime di fragilità.

Tabella 7.8 - Dati di E e σ_y ed ϵ_r estrapolati dalle curve sforzo-deformazione per PEEK.

| T (°C) | E (GPa) | σ_y (MPa) | ϵ_r (%) |
|----------|-----------|------------------|------------------|
| 50 | 4.0 | 103 | 22.0 |
| 25 | 4.1 | 120 | 20.8 |
| -20 | 4.3 | 137 | 20.6 |
| -40 | 4.5 | 147 | 20.4 |
| -60 | 4.7 | 163 | 18.0 |
| -80 | 4.9 | 171 | 16.4 |

L'aumento della temperatura aumenta i movimenti vibrazionali, rotazionali e traslazionali in un polimero, diminuendo così il tempo necessario per rispondere a un disturbo applicato: il tempo di rilassamento diminuisce con l'aumento della temperatura. Ciò significa che la rottura dei domini cristallini è più facile quando si lavora in condizioni di secco, portando alla formazione di superfici più morbide.

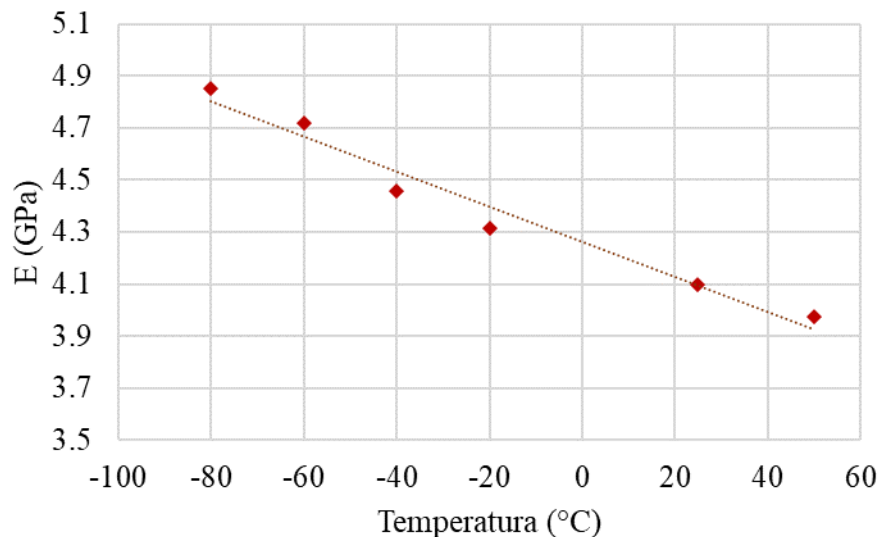


Figura 7.43 – Andamento del modulo elastico in funzione della temperatura a cui viene condotta la prova di trazione.

8 Conclusioni

Nel presente lavoro è stato valutato l'utilizzo del raffreddamento criogenico come alternativa alla lavorazione a secco per polimeri di uso biomedicale quali UHMWPE e PEEK. Anche se la lubrificazione tradizionale non viene utilizzata in campo biomedico, ne sono stati valutati gli effetti sulla rugosità superficiale per scopi industriali. Sono state eseguite prove di tornitura a tre diversi avanzamenti quali 0.1mm/giro, 0.05mm/giro e 0.01mm/giro, per ciascuno dei quali sono state adottate tre velocità di taglio, quali 200m/min, 300m/min, 400m/min. Durante il processo la temperatura di taglio è stata misurata tramite una termocoppia inserita nell'utensile di taglio e, sulla base di questi dati, sono state effettuate prove di trazione in diversi regimi di temperatura.

Abbiamo osservato che la lavorazione di tornitura induce sempre un calo di cristallinità a prescindere dalla condizione di lubrificazione. Con la lavorazione criogenica questa diminuzione è inferiore rispetto alle altre condizioni, questo è un aspetto positivo perché la cristallinità del materiale influenza le proprietà meccaniche dello stesso. Inoltre, l'utilizzo del lubrificante criogenico ha consentito di migliorare la rugosità superficiale grazie al controllo, e diminuzione, della temperatura nella zona di taglio.

Nel caso di UHMWPE viene ridotto il parametro Sa , diminuzione collegata alla rottura del truciolo durante la lavorazione. La lavorazione criogenica permette inoltre di ridurre i picchi lasciati dalla lavorazione e questo si riflette in un calo del parametro Spk passando dalla lavorazione a secco a quella criogenica. Le superfici ottenute hanno una distribuzione omogena di picchi e di valli e ciò è evidenziato dall'analisi dei parametri Ssk e Sku . D'altro canto, l'ondulazione spesso viene aumentata dalla lavorazione criogenica: il parametro Wa si attenua solo quando vengono adottate velocità di taglio elevate o avanzamenti molto bassi. Questo è un aspetto di cui tenere conto in fase di progettazione, specie per la protesi all'anca, dal momento che i difetti di ondulazione corrispondono alle prime porzioni di materiale abraso nella coppa acetabolare.

A fronte di tutti i parametri considerati, le condizioni di taglio ottimali si hanno per l'avanzamento di 0.1mm/giro. Come conferma dall'analisi ANOVA, la rugosità non risulta influenzata dalla velocità di taglio adottata.

Come accade per la cristallinità, si osserva una maggiore durezza delle superfici lavorate con la tecnologia criogenica.

Per PEEK, per un avanzamento di 0.1mm/giro, il raffreddamento criogenico consente di ottenere superfici in cui sono presenti meno difetti rispetto alla lavorazione a secco o lubrificata. Questo fatto si riscontra nel decremento del parametro Spk/Svk scelto come indice di difettosità della superficie lavorata. Nel caso di massimo avanzamento è possibile ottenere un forte calo del parametro Sa rispetto alle altre condizioni di lavorazione, indipendentemente dalla velocità di taglio adottata. L'aumento di velocità comporta un aumento di rugosità nella lavorazione a secco, mentre per il criogenico l'andamento è opposto. Le superfici ottenute hanno una distribuzione pressoché omogenea di picchi e di valli, eccetto nel caso delle alte velocità di taglio, e ciò è evidenziato dall'analisi dei parametri Ssk e Sku . L'ondulazione non sempre viene migliorata nel caso del criogenico, tranne nel caso di alte velocità di taglio.

Le condizioni ottimali di taglio riguardano $f=0.1$ mm/giro.

Riguardo la durezza, per il criogenico le superfici risultano più dure solamente nel caso di velocità di 200m/min e questo potrebbe essere indice del fatto che per questo materiale le proprietà meccaniche non siano esclusivamente dipendenti dal grado di cristallinità.

In sintesi, questo lavoro porta a concludere che la lavorazione di finitura con lubrificante criogenico per UHMWPE e PEEK è una valida alternativa alla lavorazione a secco dal momento che, con l'adozione di un avanzamento alto e alte velocità di taglio, è possibile ottenere un miglioramento della integrità superficiale.

9 Riferimenti bibliografici

- [1] M. Torre, E. Carrani, I. Luzi, S. Ceccarelli, and P. Laricchiuta, *Report Annuale 2018*. 2018.
- [2] M. A. Schmidt, “Surface texture and micromechanics of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) orthopaedic implant bearings.pdf,” 2001.
- [3] J. P. Davim, *Biotribology*. Wiley, 2010.
- [4] F. Falez, F. La Cava, and G. Panegrossi, “Femoral prosthetic heads and their significance in polyethylene wear,” *Int. Orthop.*, vol. 24, no. 3, pp. 126–129, 2000, doi: 10.1007/s002640000129.
- [5] S. Affatato, G. Bersaglia, J. Yin, F. Traina, A. Toni, and M. Viceconti, “The predictive power of surface profile parameters on the amount of wear measured in vitro on metal-on-polyethylene artificial hip joints,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part H J. Eng. Med.*, vol. 220, no. 3, pp. 457–464, 2006, doi: 10.1243/09544119JEIM95.
- [6] BSI, “BSI Standards Publication Implants for surgery — Partial and total hip joint prostheses Part 2 : Articulating surfaces made of metallic , ceramic and plastics materials,” 2016.
- [7] T. Values, T. Hip, and P. Materials, “Standard Specification for Total Hip Joint Prosthesis and Hip Endoprosthesis Bearing Surfaces Made of Metallic , Ceramic , and Polymeric,” *Components*, no. June, pp. 1–5, 2005, doi: 10.1520/F2033-05.2.
- [8] J. Benezech, B. Garlenq, and G. Larroque, “Flexible stabilisation of the degenerative lumbar spine using PEEK rods,” *Adv. Orthop.*, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/7369409.
- [9] W. R. Walsh, M. H. Pelletier, N. Bertollo, C. Christou, and C. Tan, “Does PEEK/HA Enhance Bone Formation Compared With PEEK in a Sheep Cervical Fusion Model?,” *Clin. Orthop. Relat. Res.*, vol. 474, no. 11, pp. 2364–2372, 2016, doi: 10.1007/s11999-016-4994-x.

- [10] E. B. G. Scarinci, *Introduzione ai materiali polimerici*. 2006.
- [11] G. Erhard, *Designing with plastics*. 2006.
- [12] Carlo Di Bello-Andrea Bagno, *Biomateriali dalla scienza dei materiali alle applicazioni cliniche*. 2016.
- [13] S. M. Kurtz, *The UHMWPE handbook. Ultra High Molecular Weight Polyethylene in total joint replacement*. 2004.
- [14] S. M. Kurtz, *An Overview of PEEK Biomaterials*. Elsevier Inc., 2012.
- [15] M. Groover, *Principles of Modern Manufacturing*. Wiley, 2013.
- [16] S. R. S. Serope Kalpakjian, *Tecnologia Meccanica*. 2014.
- [17] J. W. Carr and C. Feger, "Ultraprecision machining of polymers," *Precis. Eng.*, vol. 15, no. 4, pp. 221–237, 1993, doi: 10.1016/0141-6359(93)90105-J.
- [18] Y. Patel, "The Machining of Polymers I knew I ' d get there,," no. September, 2008.
- [19] M. S. J. Alauddin, M., Coudhury, A., Baradie, M. A., and Shmi, "Plastics and their machining: a review.," *J. Mater. Process. Technol.* 54(1-4), 40-46., 1995.
- [20] R. Bertolini, A. Ghiotti, and S. Bruschi, "Machinability Of Polyamide 6 Under Cryogenic Cooling Conditions," *Procedia Manuf.*, vol. 48, pp. 419–427, 2020, doi: 10.1016/j.promfg.2020.05.064.
- [21] I. S. Jawahir *et al.*, "Cryogenic manufacturing processes," *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 65, no. 2, pp. 713–736, 2016, doi: 10.1016/j.cirp.2016.06.007.
- [22] A. M. (2010) Dhokia VG, Newman ST, Crabtree P, "A Methodology for the Determination of Foamed Polymer Contraction Rates as a Result of Cryogenic CNC Machining.," *Robot. Comput. Manuf.* 26(6)665–670., 2010.
- [23] Y. Kakinuma, N. Yasuda, and T. Aoyama, "Micromachining of Soft Polymer Material applying Cryogenic Cooling *," vol. 2, no. 4, pp. 560–569,

- 2008, doi: 10.1299/jamdsm.2.560.
- [24] A. T. (2010) Mishima K, Kakinuma Y, “Pre-Deformation-Assisted Cryogenic Micromachining for Fabrication of Three-dimensional Unique Micro Channels.,” *J. Adv. Mech. Des. Syst. Manuf.* 4(5)936–947, 2010.
- [25] M. Putz, M. Dix, M. Neubert, and T. Schmidt, “Mechanism of Cutting Elastomers with Cryogenic Cooling,” *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 65, no. 1, pp. 73–76, 2016, doi: 10.1016/j.cirp.2016.04.075.
- [26] B. Aldwell, J. O’Mahony, and G. E. O’Donnell, “The effect of workpiece cooling on the machining of biomedical grade polymers,” *Procedia CIRP*, vol. 33, pp. 305–310, 2015, doi: 10.1016/j.procir.2015.06.058.
- [27] M. T. Ghosh R, Knopf JA, Gibson DJ, “Cryogenic Machining of Polymeric Biomaterials: An Intraocular Lens Case Study,” *Med. Device Mater. IV Proc. Mater. & Processes Med. Devices Conf. 2008 1–11.*, 2008.
- [28] Curbell Plastics, “Machining Recommendations for Semi-Finished Engineering Plastics Content,” 2017, [Online]. Available: https://www.ensinger-inc.com/downloads/lit_brochures/Machining_Recommendations.pdf.
- [29] B. B. Sauer, W. G. Kampert, E. Neal Blanchard, S. A. Threefoot, and B. S. Hsiao, “Temperature modulated DSC studies of melting and recrystallization in polymers exhibiting multiple endotherms,” *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 3, pp. 1099–1108, 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00258-X.
- [30] R. Leach, *Characterisation of areal surface texture*, vol. 9783642364. 2013.
- [31] Michigan Metrology, “Surface Texture Parameters Glossary,” pp. 1–102, 2014.
- [32] A. P. D. Elfick, S. L. Smith, S. M. Green, and A. Unsworth, “The quantitative assessment of UHMWPE wear debris produced in hip simulator testing: The influence of head material and roughness, motion and loading,” *Wear*, vol. 249, no. 5–6, pp. 517–527, 2001, doi: 10.1016/S0043-1648(01)00589-0.
- [33] P. Materials, E. I. Materials, P. Matrix, C. Materials, and P. Specimens,

“Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics 1,” no. January 2004, pp. 1–15, 2006, doi: 10.1520/D0638-14.1.

- [34] Y. Pylayeva-Gupta, “基因的改变NIH Public Access,” *Bone*, vol. 23, no. 1, pp. 1–7, 2011, doi: 10.1038/jid.2014.371.
- [35] V. G. Dhoki, S. T. Newman, P. Crabtree, and M. P. Ansell, “Adiabatic shear band formation as a result of cryogenic CNC machining of elastomers,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part B J. Eng. Manuf.*, vol. 225, no. 9, pp. 1482–1492, 2011, doi: 10.1177/0954405411415318.
- [36] F. Chen, H. Ou, S. Gatea, and H. Long, “Hot tensile fracture characteristics and constitutive modelling of polyether-ether-ketone (PEEK),” *Polym. Test.*, vol. 63, pp. 168–179, 2017, doi: 10.1016/j.polymertesting.2017.07.032.
- [37] H. Ding, Y. Zhang, and Z. He, “Fracture failure mechanisms of long single PA6 fibers,” *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 7, pp. 1–11, 2017, doi: 10.3390/polym9070243.