



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI
MATERIALI**

(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Materiali)

**STUDIO DEL PROCESSO PRODUTTIVO DI MATERIALI
COMPOSITI PER IL SETTORE AUTOMOBILISTICO. MESSA
A PUNTO DELLA STRUMENTAZIONE E DEI METODI PER IL
CONTROLLO QUALITÀ NELLA PRODUZIONE DI
MATERIALI COMPOSITI**

Relatore: Prof. Amedeo Maddalena

Laureando: ALBERTO CONTE

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

Riassunto

In questa tesi è stato condotto un processo di ricerca e controllo qualità delle materie prime e dei processi di lavorazione e produzione di materiali compositi nel settore automobilistico. Dopo una prima fase di messa a punto dei metodi di caratterizzazione si è passato allo studio delle materie prime osservando come tutti i vari studi e parametri potessero essere utili per valutare le proprietà dei pezzi e i loro cicli di lavorazione.

I metodi di caratterizzazione usati, sono stati le prove meccaniche sui pezzi finite o sulle miscele e resine indurite. Per quanto riguarda la materie prime inoltre sono state condotte prove di reattività e viscosità sulla resina e sulla miscela usata in produzione. Di pari passo a queste operazioni condotte periodicamente se ne sono inserite altre di studi sul processo produttivo.

Indice

INTRODUZIONE.....	1
CAPITOLO 1 – MATERIE PRIME.....	3
1.1 MATRICE A BASE TERMOINDURENTE.....	3
1.1.1 Resina poliestere a base ortoftalica.....	3
1.1.2 Resina epossidica.....	4
1.2 AGENTI RETICOLANTI.....	5
1.2.1 Acetil acetone perossido.....	5
1.2.2 Ottoato di cobalto.....	5
1.2.3 Terz-butil-catecolo.....	6
1.3 MATERIALI DI RINFORZO, RIEMPITIVI, COLORANTI.....	6
1.3.1 Unifilo.....	7
1.3.2 Carbonato di calcio.....	7
1.3.3 Gelcoat.....	8
CAPITOLO 2 – CICLO DI LAVORAZIONE.....	10
2.1 PREPARAZIONE MATERIE PRIME.....	10
2.1.1 Miscela di reazione.....	10
2.1.2 Accelerazione del gelcoat.....	11
2.1.3 Strati di mat unifilo.....	11
2.1.4 Impianto di iniezione miscela e spruzzatura gelcoat.....	11
2.2 ORDINE DELLE OPERAZIONI E CONDIZIONI OPERATIVE.....	12
2.2.1 Tecnologia RTM a stampo aperto.....	12
2.2.1.1 Presse.....	13
2.2.1.2 Stampi.....	13
2.2.2 Produzione del pezzo.....	13
2.2.2.1 Spruzzatura gelcoat.....	13
2.2.2.2 Vestizione stampo.....	14
2.2.2.3 Distribuzione della miscela.....	14
2.2.2.4 Lavorazioni di finitura.....	15

CAPITOLO 3 – SISTEMA DI CONTROLLO QUALITA'	17
3.1 NORME ISO 9000.....	17
3.1.1 Norma ISO 9001.....	18
3.2 PRODUZIONE E ANALISI DEL PRODOTTO.....	19
3.2.1 Capitolo 7: Realizzazione del prodotto.....	19
3.2.1.1 Determinazione parametri di processo.....	19
3.2.2 Capitolo 8: Misurazioni, analisi e miglioramento.....	21
3.2.2.1 Metodi di controllo prodotti.....	22
CAPITOLO 4 – PROVE CHIMICO-FISICHE E MECCANICHE	27
4.1. PROVE CHIMICO-FISICHE.....	27
4.1.1 Prove reattività.....	27
4.1.1.1. Resina, Miscela, Gelcoat.....	27
4.1.2 Prove di viscosità.....	30
4.1.2.1. Resina, Gelcoat, Miscela.....	30
4.2. PROVE MECCANICHE.....	34
4.2.1 Prove a trazione, flessione, urto Izod, durezza Barcol.....	34
4.2.1.1. Confronto con i requisiti clienti.....	34
4.2.1.2. Effetto di cariche e rinforzi	35
CONCLUSIONI.....	40
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	43
DEDICHE E RINGRAZIAMENTI.....	46

Introduzione

Nel corso di questi anni, sta assumendo una sempre maggiore importanza all'interno delle ditte che operano nel settore industriale e dei materiali compositi, la presenza di un reparto di controllo qualità che vada dalle materie prime utilizzate passando per il processo produttivo, fino al prodotto finito. La ditta Trucker Subforniture Material s.r.l si inserisce perfettamente in tale contesto, in quanto sorta dopo la cessazione delle attività della precedente ditta Fasern-Lander di Vigonza, che era una grossa produttrice di manufatti in vetroresina a livello nazionale. In tale ditta il processo di controllo qualità era presente e ben organizzato con due laboratori di prove meccaniche e chimiche sulle materie prime e sui prodotti finiti, ma anche riguardo al processo di produzione sulla base di quanto stabilito dalla normativa ISO 9000.

La ditta Trucker nasce nel 2008 come filiazione della ditta Fasern. I manufatti stampati sono costituiti principalmente da resina poliestere o epossidica rinforzate con fibre di vetro, carbonio, kevlar. Nella fase di stampaggio sono presenti 6 presse che vanno da 200 a 750 tons. Tali presse sono idonee allo stampaggio con varie tecnologie quali: RTM a compressione, VARTM, VARI, wet -molding, stampaggio a compressione di SMC e BMC. Di tutte queste, al momento quelle sfruttate sono la RTM a compressione a stampo aperto e la SMC. Come tipologia di prodotti la ditta opera nel settore *automotive* e ferroviario. Tra i clienti spicca la IVECO per la quale la ditta Trucker produce la quasi totalità dei tetti in vetroresina presenti nei veicoli industriali IVECO. La ditta Trucker dispone di un sistema interno di qualità consolidato e modellato sulla base delle esigenze dei clienti principali. Tuttavia molte ditte che commissionano lavori richiedono la certificazione ufficiale a livello europeo. Questa tesi ha lo scopo di chiarire come il tirocinio condotto presso tale ditta dal sottoscritto, sia stato un inizio di questo processo di certificazione secondo normativa ISO 9000 . Il tirocinio si è indirizzato ad avviare tale certificazione sulla base di uno studio delle materie prime e del processo produttivo della ditta. La tesi si sviluppa in quattro parti:

1 CAPITOLO: Descrizione delle materie prime utilizzate nella produzione della vetroresina;

2 CAPITOLO: Studio del processo produttivo e alcune sue particolarità.

3 CAPITOLO: Spiegazione dei fondamenti, delle regole e della valutazione che stanno alla base di un sistema di qualità ISO 9000

4 CAPITOLO: Studio delle proprietà chimiche e meccaniche delle materie prime e dei prodotti finiti e relazioni con il controllo qualità.

Capitolo 1

Materie Prime

Si riportano di seguito le materie prime utilizzate per produrre la vetroresina, e le loro proprietà. Viene descritta la loro composizione chimica e le loro caratteristiche fondamentali (tra le quali le proprietà meccaniche) ai fini della produzione, oltre che da un punto di vista economico e strutturale.

1.1 Matrice a base termoindurente

Nella strutturazione dei materiali compositi vi è sempre un materiale presente in maniera predominante sugli altri. Nel caso della vetroresina si tratta della resina termoindurente stessa. Essa una volta reticolata determina le caratteristiche strutturali del pezzo e le proprietà plastiche. La resina usata principalmente è una normale resina poliestere insatura a base ortoftalica. Tuttavia vi è anche la produzione di pezzi in resina epossidica, o di resina poliestere ma con caratteristiche di autoestinguenza.

1.1.1 Resina poliestere insatura a base ortoftalica

Le resine poliesteri sono sostanze liquide con una viscosità relativamente bassa, il cui aspetto varia a seconda dei tipi e degli additivi che contiene, dal limpido incolore al roseo leggermente opalescente. Le resine poliestere insature a differenza delle comuni resine poliestere hanno la caratteristica di essere termoindurenti. Questo è dovuto alla presenza nella catena di doppi legami in grado di dare luogo tramite una reazione radicalica al processo di reticolazione. In dipendenza del tipo di monomeri utilizzati la resina finale avrà varie proprietà meccaniche possibili. I monomeri del poliestere insaturo sono: anidride ftalica, anidride maleica o acido

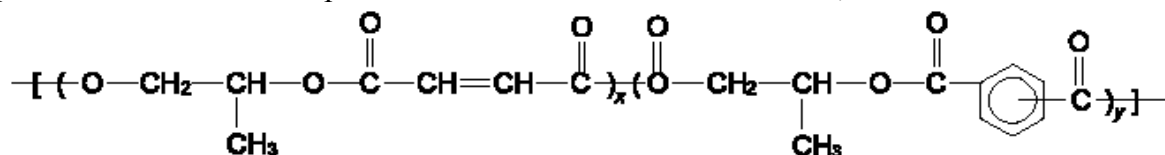


Figura 1.1 Formula di struttura di una generica resina poliestere insatura

fumarico, e glicole. La reazione del glicole (che può essere qualsiasi) con le anidridi e l'acido porta alla formazione del gruppo estere, mentre la presenza del doppio legame è da attribuire all'anidride maleica o all'acido fumarico. L'anidride ftalica conferisce rigidità alla catena polimerica. Tali resine sfruttano il fatto che il solvente è reattivo. Il solvente di cui si parla è lo

stirene, il quale all'atto della reticolazione partecipa alla formazione dei legami tra le varie catene poliestere. Nell'uso comune si viene ad avere un residuo secco del 60% circa. Tale parametro risulta essere importante, in quanto da esso dipendono le proprietà della resina. Infatti all'aumentare di quest'ultimo aumenta la viscosità della resina e quindi la lavorabilità. Questo parametro tuttavia è poco indicativo in quanto la miscela caricata con una notevole quantità di carbonato di calcio deve la sua viscosità soprattutto al tenore di carbonato di calcio e non al residuo secco. È la reattività intrinseca della resina che vede la dipendenza maggiore dalla concentrazione del residuo secco. Unito a ciò va anche legato il grado di insaturazione medio delle catene. Da tutti questi fattori pertanto vanno valutate le opportune quantità di resina, catalizzatore e accelerante nel momento stesso in cui si va in produzione, perché a ciò sono legati i tempi di ciclo, e le temperature degli stampi. Si utilizza una resina ad alta reattività.

1.1.2 Resina epossidica

Le resine epossidiche sono resine che possono essere liquide o quasi solide a seconda del DP ovvero della lunghezza delle catene. Esse prendono questo nome per la presenza di gruppi epossidici nella catena. Si può passare da un liquido a bassa viscosità per DP bassi, fino a un solido con transizione vetrosa per DP elevati creando le varie classi di resine epossidiche che trovano impiego in vari settori da rivestimenti, compositi, adesivi, settore elettronico. La classe che trova impiego nel settore dei materiali compositi sono le LER (liquid epoxy resin). Esse si ottengono principalmente dalla reazione tra epichloridrina e bisfenolo A.

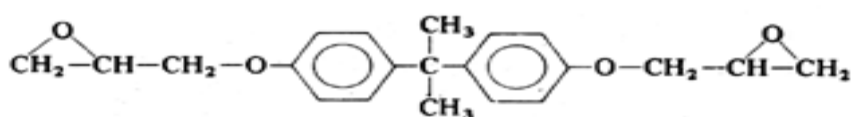


Figura 1.2 Formula di struttura di una resina epossidica

Si opera in eccesso di epichloridrina in modo da avere alle estremità della catena il gruppo funzionale epossidico. Questo fatto è importante per avere appunto successivamente la reticolazione. È logico pensare che tanto più il PM medio delle catene sarà basso tanto più elevato sarà il numero di gruppi epossidici liberi alle estremità della catena, incrementando quindi la reattività della resina. La reticolazione per la strutturazione del gruppo epossidico in se può essere fatta a mezzo di vari agenti reticolanti. Principalmente si usano: ammine primarie e secondarie, acidi carbossilici, anidridi organiche. Nella fattispecie viene usata l'anidride metildianica. Per tali resine similmente a quanto avviene nelle poliestere insature, può essere impiegato un solvente reattivo per ridurre la viscosità e rendere la resina più facilmente processabile. Il solvente in questo caso sono epossidi monofunzionali che quindi non possono

reticolare ma sono reattivi nei confronti della resina e quindi non rimangono segregati o non danno rigonfiamenti una volta terminata la reazione di reticolazione. Gli anelli aromatici del bisfenolo A conferiscono buone proprietà termiche e di resistenza meccanica anche ad alte temperature, mentre i gruppi idrossilici e quelli alifatici in catena forniscono rispettivamente proprietà adesive e flessibilità.

1.2 Agenti reticolanti

Come già accennato precedentemente, unitamente alla resina vi sono altri componenti che vanno a influenzare la reattività della resina. Quelli riportati di seguito sono quelli che vengono utilizzati specificatamente nel caso delle resine poliestere insature da parte della ditta. A tale categoria appartengono: accelerante, iniziatore e ritardante.

1.2.1 Acetil acetone perossido

Si tratta di un perossido organico, di nome commerciale Luperox K3. Esso svolge il compito di *iniziatore* nella reazione di reticolazione in quanto si tratta di una polimerizzazione radicalica vinilica con meccanismo a catena. Esso svolge un ruolo da iniziatore perché appunto partecipa alla reazione di iniziazione del processo radicalico, quindi si comporta da generatore di radicali.

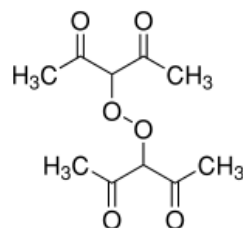


Figura 1.3 Formula di struttura dell'Acetil Acetone Perossido

È tra i più energici iniziatori di tipo perossidico, in quanto tende a decomporsi facilmente per dare due radicali acetil acetonici. Viene impiegato proprio a seguito della sua elevata reattività per produrre molti pezzi al giorno e quindi per favorire un'alta produttività. Da luogo a tempi di gelificazione e di delta corti che si prestano a lavorazioni veloci, assicurando un'ottima stabilità strutturale anche solo dopo 10 minuti dall'iniezione della miscela di reazione nello stampo.

1.2.2 Ottoato di cobalto

Si tratta di un sale di cobalto, utilizzato come *accelerante* nel corso della reticolazione. In particolare si utilizza una soluzione al 6% di cobalto. Sfrutta la caratteristica del cobalto di favorire la decomposizione del perossido usato per la catalisi. La coppia accelerante-iniziatore è una coppia redox dove il cobalto fa da specie riducente nei confronti del legame perossidico

dove causa la riduzione dell'ossigeno da -1 a -2. Il cobalto quindi fa da catalizzatore per la reazione di decomposizione del perossido organico, mentre invece fa da accelerante per la reazione di indurimento della resina, appunto perchè velocizza il tempo di gelo mentre non influisce più di tanto sul delta della reazione.

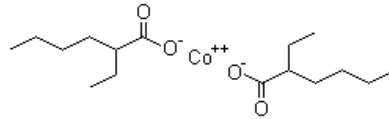


Figura 1.4 Formula di struttura dell'ottoato di cobalto

1.2.3 Terz-butil-catecolo

È un composto organico che ha la caratteristica di inibire la reazione di polimerizzazione della resina non catalizzata, mantenendola stabile a temperatura ambiente in condizioni di giacenza. Il meccanismo di azione del terz-butil-catecolo si basa sulla sua capacità di reagire con i radicali e impedire l'inizio della reazione di polimerizzazione.

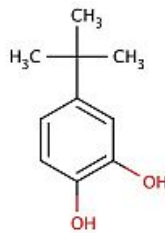


Figura 1.5 Formula di struttura del Terz-butil catecolo

Viene miscelato con la resina il carbonato e l'accelerante in modo da evitare un parziale inizio di polimerizzazione che renderebbe la miscela più difficilmente lavorabile. Ha un certo intervallo di temperatura nel quale può essere utilizzato. Al di sopra dei 40°C infatti cessa la sua capacità inibitoria. Questo infatti viene sfruttato in produzione in quanto gli stampi dei pezzi che vengono prodotti si trovano a una temperatura di minima di 45°C in modo da rendere inefficace il terz-butil-catecolo e quindi determinare una reattività non troppo lenta.

1.3 Materiali di rinforzo, riempitivi, coloranti

La vetroresina deve la sua caratteristica al fatto che unisce appunto le caratteristiche di leggerezza della resina con le caratteristiche di resistenza del vetro e delle cariche minerali in modo da risultare un'alternativa ai metalli ormai da molti anni nella produzione della carrozzeria delle autovetture.

1.3.1 Unifilo

È la fibra di rinforzo che viene utilizzata al momento nella totalità dei manufatti prodotti dalla ditta Trucker. Strutturalmente nel composito la fibra conferisce le proprietà di resistenza meccanica. Si tratta di una fibra in vetro di classe E al borosilicato, privo di alcali caratterizzato da buona resistenza chimica e come proprietà meccaniche un modulo elastico di 70GPa e un carico a rottura di 2400MPa, e di densità pari a 2,6g/cm³. La particolarità dell'Unifilo è legata proprio al fatto che si tratta di un rinforzo a fibre lunghe dove si ha un feltro di fili di vetro non tagliati disposti in modo casuale in strati multipli e tenuti assieme da un legante. Viene fabbricato con un appretto plastico (silano) ed un legante solido (poliestere in polvere a bassa solubilità in stirolo), che lo rendono compatibile con le resine poliesteri, vinilesteri, epossidiche e poliuretaniche. Viene utilizzato in varie grammature a partire da 200 g/m² fino a 1600 g/m². Fino ai 450 g/m² si definisce mat, per valori superiori stuoia. Può essere inoltre preformabile o meno. Questo è dovuto alla presenza di un legante in grado di fondere grazie all'aumento di temperatura e di adeguare la forma della fibra alla forma del pezzo. Può essere inserito direttamente nello stampo e adattato alla forma vista la sua facile deformabilità, oppure preformato precedentemente tramite della strumentazione che riproduce sulla fibra trami delle dime la forma dello stampo. L'Unifilo preformabile si presta molto bene alla produzione di pezzi dove vi sono parti in rilievo.

1.3.2 Carbonato di calcio

È la carica maggiormente utilizzata nei compositi particellari essendo caratterizzata da un costo molto basso. È contraddistinto dalle seguenti proprietà da scheda tecnica

Composizione chimica:

MgCO₃ 1,5 %
CaCO₃ 98 %
Fe₂O₃ 0,03 %
Insolubile in HCl < 0,3 %

Valori generali della materia prima:

Durezza (scala Mohs): 3
pH: 9
Densità: 2,93g/cm³
Modulo di Young: 20-30 GPa

Caratteristiche fisiche del prodotto:

Granulometria:

- Testa massima (d 98%) 30 μm
- Particelle inferiori a 2 μm 33 %
- Diametro statistico medio (d 50%) 4,0 μm

Si tratta di un carbonato di calcio di buona purezza, con particelle di piccole dimensioni che determinano un considerevole aumento della viscosità della resina all'atto della miscelazione. La sua bassa durezza consente di lavorare il manufatto alle macchine utensili senza che il carbonato causi l'usura degli utensili. Inoltre riduce i ritiri della resina durante l'indurimento e

da al manufatto una buona finitura estetica. Influenza pertanto il comportamento reologico della resina ed è quindi logico che deve avere un'ottima bagnabilità nei confronti della resina. Non vengono usate altre cariche a meno che non vengano richieste da specifica quale ad esempio caratteristiche ignifughe che richiederebbero l'uso di allumina o simili.

1.3.3 Gelcoat

Strutturalmente nei pezzi prodotti anche se non in tutti, è la pelle del manufatto, la parte più esterna, e dà la finitura estetica dei pezzi, svolgendo inoltre un ruolo di protezione da agenti esterni soprattutto atmosferici. Esso non è una resina poliestere insatura a base orto-isoftalica (con caratteristiche molto simili alla resina usata nei pezzi), la quale viene miscelata con un pigmento secondo richiesta, anche se si tende ad utilizzare un pigmento bianco nella maggior parte dei casi. Come nel caso della resina, viene premiscelato con dell'accelerante e successivamente unito al catalizzatore, immediatamente prima di essere steso sullo stampo. Non deve dar luogo a grossi ritiri. Il fatto che sia a base orto-isoftalica garantisce buone caratteristiche fisico-chimiche, buone proprietà meccaniche, resistenza agli agenti atmosferici, raggi U.V. ecc. Inoltre impartisce ottima impermeabilità alla vetroresina. Il fatto che resina e gelcoat siano della stessa classe, garantisce un'ottima interfaccia tra i due e una buona stabilità strutturale. Il gelcoat possiede inoltre, una proprietà legata alla sua modalità di applicazione e alla sua lavorazione, e questa proprietà è data dalla presenza di un agente tixotropico. Esso rende il gelcoat non newtoniano, per cui la viscosità di quest'ultimo, risulta essere dipendente dalla velocità della deformazione che il fluido subisce e dal tempo. In particolare all'aumentare della sollecitazione la viscosità diminuisce. L'agente tixotropico quindi conferisce alta viscosità statica, e una relativamente bassa viscosità dinamica. Questo permette di poter spruzzare il gelcoat sullo stampo (bassa η_D) e averlo praticamente statico e fermo una volta sullo stampo (alta η_S). Un parametro utile a poter valutare ciò, è l'indice tixotropico:

$$\text{indice tixotropico} = \frac{\eta_S}{\eta_D}$$

L'agente tixotropico usato è silice colloidale. Viene usata silice colloidale, perchè in grado di creare legami a idrogeno. Questi legami, essendo direzionali danno luogo al fatto che se vengono rotti, necessitano di un certo tempo prima di riformarsi. Pertanto con il procedere della deformazione all'aumentare del tempo di applicazione dello sforzo, aumentano i legami rotti e diminuisce quindi progressivamente la viscosità. Analogamente, all'aumentare della velocità di deformazione, i legami a parità di tempo si romperanno in quantità maggiore determinando una diminuzione più veloce della viscosità.

Capitolo 2

Ciclo di lavorazione

Verranno di seguito riportate le varie operazioni che portano alla produzione del manufatti finiti. Si tratta di operazioni che sono comuni a tutti i pezzi che la ditta produce tramite la tecnologia RTM a stampo aperto. La miscela di stampaggio è comune a tutti pezzi attualmente prodotti; si vedono invece variare le catalisi in funzione della dimensione del pezzo e le quantità di fibra e di tipologia di fibra di vetro.

2.1 Preparazione materie prime

2.1.1 Miscela di reazione

La miscela di reazione è costituita da: *resina, carbonato di calcio, accelerante, inibitore*. Le quantità utilizzate sono quelle derivanti dalle specifiche tecniche richieste dal cliente, che prevedono determinate quantità di ogni componente per arrivare alle proprietà meccaniche finali richieste.

Massa miscela in produzione	% m/m Resina	% m/m Carbonato di calcio	%V/m (l/kg) Accelerante	% V/m (l/kg) Ritardante
400 Kg	62,5	37	0,16	0,06

Tabella 2.1 Formulazione per la preparazione della miscela

Questa formulazione determina le proprietà finali del pezzo e i tempi di stampaggio. I tempi di stampaggio come già detto in precedenza, dipendono dalla reattività della resina. L'effetto dell'accelerante, verrà discusso più avanti nel capitolo sullo studio delle proprietà delle materie prime e del prodotto finito. È importante tuttavia, l'ordine nel quale viene eseguita la miscelazione dei componenti. Come prima cosa si introducono i 250 kg di resina in un serbatoio dotato di agitatore interno; a questi viene poi aggiunto il carbonato e si lascia il tutto in agitazione fino a che le particelle di carbonato non sono ben distribuite nella resina. Da misure in laboratorio, la viscosità della miscela a questo punto è passata dai 270cP della resina a 450cP. A questo punto si introducono l'accelerante e il ritardante. Da alcuni problemi riscontrati in produzione infatti ci si è accorti che le operazioni di miscelazione, se non vengono eseguite in tale ordine, ma miscelando contemporaneamente tutti e quattro i componenti, si viene ad avere un adsorbimento eterogeneo da parte del carbonato di calcio nei

confronti dell'ottoato di cobalto introdotto come soluzione liquida. Questo effetto è tanto più marcato, tanto più le particelle di carbonato di calcio sono grosse, e pertanto si verifica all'inizio della miscelazione. Tale adsorbimento, determina una volta avvenuta la distribuzione della resina, la creazione di zone nel pezzo con diversa catalisi, e questo può portare alla formazione di difetti superficiali.

2.1.2 Accelerazione del gelcoat

Il gelcoat risulta essere già preaccelerato con l'ottoato di cobalto. Tuttavia tale quantità di cobalto non garantisce tempi di gelo sufficientemente corti, per cui si aggiunge una quantità suppletiva di accelerante, che viene poi lasciata a miscelare con il gelcoat per una mezz'ora in sala miscelazione.

2.1.3 Strati di mat unifilo

Vista la facile maneggevolezza di tale tipo di rinforzo in fibra di vetro, per velocizzare le operazioni, e vista la relativa semplicità della forma dei pezzi, si cerca dove possibile, di ottenere dei kit di fibra unifilo già tagliati e pronti per essere posizionati sullo stampo. L'operazione viene svolta dall'operatore, nei tempi morti della produzione e in particolare durante la pressatura. L'operazione consiste nel tagliare un certo numero di strati di fibra (in funzione della grammatura e delle specifiche del manufatto) delle dimensioni del pezzo per poi successivamente combinarli tra loro.

2.1.4 Impianto di iniezione miscela e spruzzatura gelcoat

Una volta che la miscela e il gelcoat sono stati miscelati per almeno una mezz'ora in sala resine vengono portati al sistema che tramite delle pompe volumetriche a pistoncini permette di depositare la resina e di spruzzare il gelcoat. Unitamente a questi componenti vengono logicamente introdotti i rispettivi catalizzatori, i quali hanno delle pompe di dimensioni minori loro dedicati. Per la miscela si ha una pistola con un ampio diametro esterno che pre-miscela al suo interno miscela e catalizzatore, mentre per quanto riguarda il gelcoat, la miscelazione avviene al di fuori della pistola in quanto i due spruzzi di gelcoat e catalizzatore si intersecano tra loro in uscita dalla pistola, avendo ciascuno un ugello dedicato. Nel caso della miscela, non appena termina la deposizione, si ha un lavaggio con acetone che asporta i residui di miscela all'interno della pistola, per non avere ostruzioni della pistola. Per il gelcoat invece essendo la miscelazione in aria non si pone questo problema.

2.2 Ordine delle operazioni e condizioni operative

2.2.1 Tecnologia RTM a stampo aperto

L'acronimo RTM sta ad indicare la tecnica *Resin transfer molding*. In tale tecnica si prevede l'iniezione della miscela all'interno di uno stampo chiuso dopo la deposizione di gelcoat e fibre di rinforzo. Tuttavia la tecnologia adottata dalla ditta, è una variante del classico RTM. Infatti la resina non viene iniettata nello stampo dopo che esso è stato chiuso ma precedentemente. Il motivo di ciò è per abbreviare di molto i tempi di stampaggio. Nella classica tecnologia RTM dopo una eventuale fase di stesura del gelcoat sullo stampo, si viene ad avere la vestizione dello stampo ossia l'applicazione delle fibre di rinforzo con un opportuna disposizione geometrica in funzione della forma e delle proprietà che si vogliono conferire al pezzo. È a questo punto che si viene ad avere la variante nella tecnologia a stampo aperto. Con lo stampo ancora aperto infatti, l'operatore inietta la resina sullo stampo. Questo permette di avere una uniforme disposizione iniziale della resina, la quale però viene anche depositata secondo ben precisi schemi in modo da avere successivamente durante la chiusura dello stampo e la fase di pressatura, lo scorrimento uniforme e contemporaneo in tutte le direzioni da parte della miscela. Potrebbe sembrare che tale variante non sia molto influente. Tuttavia tramite questo accorgimento di depositare la resina precedentemente alla chiusura dello stampo, si possono apportare alcune variazioni significative al processo.

Nell'iniezione a stampo chiuso deve essere lasciato il tempo alla resina di poter riempire completamente lo stampo prima di iniziare ad indurire, considerando che si ha un avanzamento del fronte di miscela, a partire dal punto di iniezione interna. Tuttavia la miscela è in grado di scorrere solo in condizioni di pre-gelo. Questo implica pertanto che la resina sia catalizzata e accelerata in modo da avere tempi di indurimento piuttosto lunghi nell'ordine dei 1200-1500 secondi. Questo si genera usando la coppia catalizzatore-accelerante: metiletilcheton perossido-ottoato di cobalto. L'accelerante è lo stesso usato nella tecnologia a stampo aperto, mentre il perossido è molto meno reattivo del K3(acetil acetone perossido), proprio per avere tempi di gelificazione più lunghi nella tecnologia a stampo chiuso. Come appare chiaro quindi tutto ciò porta a una produzione più lenta che si attesta a una capacità di 1-2 pezzi/h nella RTM a stampo chiuso contro i 5-6 pezzi/h in quella a stampo aperto. Questo senza andare ad intaccare la qualità dei pezzi prodotti nello stampo aperto. Non vi è dubbio che l'RTM a stampo chiuso dia proprietà meccaniche migliori, anche se non di molto, e minori emissioni di stirene con un conseguente minore impatto ambientale. Tuttavia rispettando le norme di sicurezza nell'RTM a stampo aperto, si possono raggiungere condizioni di basso impatto ambientale e con opportuni accorgimenti ottenere proprietà meccaniche praticamente uguali tra le due tecnologie.

2.2.1.1 Presse

Vengono usate presse oleodinamiche a colonna. Permettono di ottenere una pressione quasi costante su tutto il pezzo, e quindi di non avere una grossa variazione degli spessori del pezzo. La forza di tali presse va dalle 200 tons alle 750 tons. Esse sono controllate da un sistema elettronico, che permette di avere una pressione controllata durante tutta la fase di pressatura, tramite un sistema di ricompensazione della pressione. Possono essere guidate in automatico impostando un dato ciclo di lavoro o in manuale.

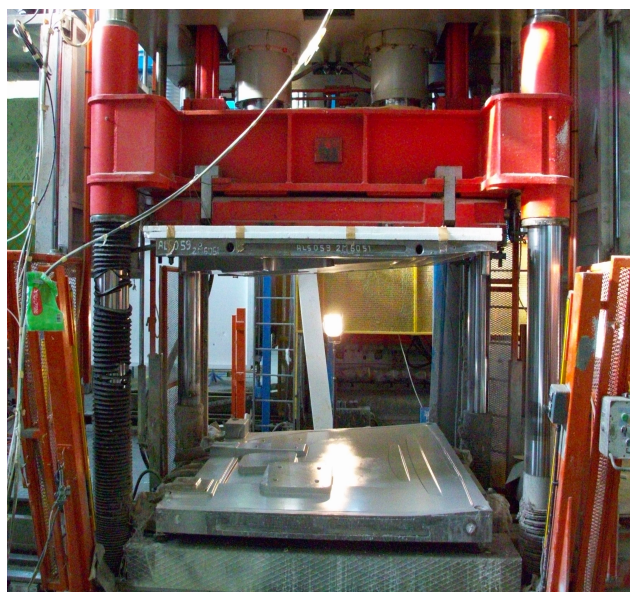


Figura 2.2 Pressa Cannon usata per pezzi di medio-grandi dimensioni

2.2.1.1 Stampi

Gli stampi sono dotati di un sistema di riscaldamento li pone ad una T di circa 50°C. A questa T infatti si annulla l'effetto di inibizione del terz-butil-catecolo e la miscela ha tempi di processo adeguatamente corti.

2.2.2 Produzione del pezzo

2.2.2.1 Spruzzatura Gelcoat

Nella quasi totalità dei pezzi attualmente prodotti dalla ditta, si esegue la fase di spruzzatura del gelcoat. Tale procedura avviene tramite l'ausilio di una pistola a pressione, la cui portata viene regolata da una pompa a pistone volumetrica. La quantità di gelcoat steso varia in funzione delle dimensioni del pezzo, tuttavia in genere si stende uno strato che abbia uno spessore compreso tra i 300 e i 500 µm. Si tratta di un'operazione manuale condotta dall'operatore che deve stendere in maniera più uniforme possibile il gelcoat.



Figura 2.3 Stampo di un tetto per camion su cui è stato applicato il gelcoat

2.2.2.2 Vestizione stampo

In questo passaggio avviene la deposizione della fibra di rinforzo. Come già detto al momento l'unica fibra utilizzata è il mat UNIFILO. Gli strati che possono venire stesi, fissata la quantità di vetro prevista da distinta, variano in funzione della grammatura e delle dimensioni del pezzo. Sugli strati di vetro inoltre possono essere effettuati dei tagli per permettere una migliore scorrevolezza della resina tra gli strati e una più facile formatura del vetro durante l'indurimento. In questa fase vengono introdotte eventuali parti strutturali previste da specifiche



Figura 2.4 Sempre lo stesso stampo sul quale sono stati applicati gli strati di mat unifilo e un inserto in poliuretano espanso

2.2.2.3 Distribuzione della miscela

Come già detto tale operazione viene eseguita a stampo aperto. La miscela viene disposta secondo uno schema ben preciso, che consente di avere con la pressatura, una distribuzione uniforme della miscela. Tutto ciò porta quindi a valutare per un ciascun pezzo in funzione della sua forma: dimensione, tipo di fibra di rinforzo, potenza della pressa, per determinare un metodo di stesura della miscela. Per un pezzo di forma rettangolare anche di grandi dimensioni la distribuzione della pasta, può essere come in figura 2.5, questo e la pressa è molto potente e la fibra non è preformabile; se invece non si ha una grande potenza e la fibra è preformabile, allora si preferisce una distribuzione della miscela, uniforme su tutto lo stampo. Nel primo caso infatti si ha una successiva migrazione della resina dalle zone di deposizione alle zone vuote dello stampo, e se la fibra non è sufficientemente apprettata, essa viene deformata dalla resina stessa, con la probabile formazione di increspature di forma ondulata sulla superficie del pezzo.

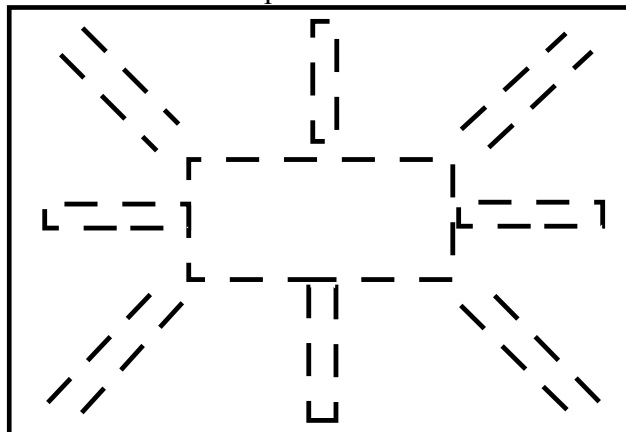


Figura 2.5: schema di deposizione della miscela



Figura 2.6: operazione di deposizione della miscela

È importante precisare che l'operazione di iniezione deve essere condotta il più velocemente possibile, in quanto la miscela come esce dalla pistola, è già catalizzata per cui deve essere pressata quanto prima.

2.2.2.4 Lavorazioni di finitura

Una volta stampato il pezzo deve essere rifinito. La rifinitura, inizia con una semplice carteggiatura della superficie laterale del pezzo, che è quella dove si accumula lo sfrido prodotto dalla miscela che è fuoriuscita dallo stampo; tale miscela inoltre nel fuoriuscire porta con sé una piccola parte di fibra di vetro. I pezzi a questo punto se non vi sono altre necessità potrebbero, essere pronti per essere inviati al cliente. Tuttavia un pezzo può avere dei difetti superficiali o rotture, può venire quindi verniciato o stuccato a seconda del tipo di difetto. Se invece in un pezzo sono presenti parti che possono essere rimosse si passa all'operazione di taglio. Il caso più diffuso tra i pezzi prodotti è quello che prevede il taglio di botole dal pezzo che possono o essere scartate, o venire riutilizzate successivamente in operazioni di assemblaggio. Un altro caso invece si ha quando da uno stesso pezzo stampato, si possono avere più versioni a seguito di varie sagomature possibili. Le operazioni di taglio vengono condotte tramite dei robot di taglio a 3 e 5 assi. Essi prevedono che il pezzo venga posizionato su delle guide di taglio, e successivamente il programma di taglio guida i vari utensili della macchina che effettuano la sagomatura del pezzo desiderato, e la formazione di fori o altre lavorazioni secondo necessità. I programmi di taglio vengono scritti da personale specializzato.

Capitolo 3

Sistema di Controllo Qualità

La gestione della qualità è rappresentata da tutte le attività svolte all'interno di una realtà produttiva, e dal personale impegnato al conseguimento degli obiettivi della politica della qualità.

3.1 Norme ISO 9000

La normativa a cui si fa riferimento per il sistema di controllo qualità è la serie di norme ISO 9000. In essa, vengono riportate le varie fasi e procedure, che portano una ditta a potersi dotare di un sistema di controllo qualità. Tale procedura si struttura in 4 norme tra loro collegate. Esse sono:

1. ISO 9000: descrive i fondamenti dei sistemi di gestione per la qualità e ne specifica la terminologia;
2. ISO 9001: specifica i requisiti di un modello di sistema di gestione per la qualità, da utilizzarsi quando un'organizzazione debba dimostrare la propria capacità a fornire prodotti che soddisfino i requisiti dei clienti. Essa può essere utilizzata per uso interno, per scopi contrattuali e di certificazione;
3. ISO 9004: Essa fornisce delle linee guida che tengono conto sia dell'efficacia sia dell'efficienza dei sistemi di gestione per la qualità. Lo scopo della presente norma è il miglioramento continuo delle prestazioni dell'organizzazione e la soddisfazione dei clienti e delle altre parti interessate.

L'aspetto centrale che viene continuamente ribadito nello sviluppo di tali norme è il *cliente*. Riportando alcune frasi dell'introduzione nella norma ISO 9000 si chiarisce tale concetto:

“I sistemi di gestione per la qualità possono aiutare le organizzazioni ad accrescere le soddisfazioni dei clienti. I clienti richiedono prodotti con caratteristiche in grado di soddisfare le loro esigenze ed aspettative. Tali esigenze ed aspettative sono espresse in specifiche di prodotto che, nel loro complesso, costituiscono i cosiddetti requisiti del cliente.”

E ancora: *“L'approccio suggerito dai sistemi di gestione per la qualità incoraggia le organizzazioni ad analizzare i requisiti del cliente, a definire processi che contribuiscono ad ottenere un prodotto accettabile per il cliente ed a tenere questi processi sotto controllo.”*

Prima di proseguire è bene però dare 3 definizioni, che spesso vengono date per scontate ma

che vengono ben chiarite dalla norma ISO 9000:

Organizzazione: Insieme di persone e di mezzi, con definite responsabilità, autorità ed interrelazioni. Verrà usato indifferentemente il termine ditta al posto di organizzazione.

Cliente: Organizzazione o persona che riceve un prodotto

Fornitore: Organizzazione o persona che fornisce un prodotto

3.1.1 Norma ISO 9001

La norma ISO 9001 è la norma che sta al centro del sistema di controllo qualità e fa da linea base in tutte le procedure da seguire. Tale norma si struttura in 8 capitoli:

- | | |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1) <i>Scopo e campo di applicazione</i> | 5) <i>Responsabilità della direzione</i> |
| 2) <i>Riferimenti normativi</i> | 6) <i>Gestione delle risorse</i> |
| 3) <i>Termini e definizioni</i> | 7) <i>Realizzazione del prodotto</i> |
| 4) <i>Sistema di gestione per la qualità</i> | 8) <i>Misurazione analisi e miglioramento</i> |

I primi 3 capitoli danno un chiarimento sulla scrittura della norma precisando termini e definizioni.

Nel capitolo 4 vengono chiariti i requisiti relativi alla produzione e alla documentazione correlata al sistema di controllo qualità. Si pone come base quindi la stesura di un *manuale della qualità* che sia strutturato sulla base delle linee guida della norma, ovvero ispirandosi alla modalità stessa di come è scritta la norma. Il manuale non è altro che il documento che descrive come si svolge il controllo qualità nella ditta, in tutti i suoi aspetti che siano di documentazione o relativi al processo produttivo stesso.

Il capitolo 5 si rivolge alla direzione e al suo compito di tenere sempre sotto controllo il processo di controllo qualità focalizzando le sue attenzioni sui clienti. Il capitolo 6 si riferisce alle persone adibite a redigere il manuale di controllo qualità e incaricate di seguire quindi tutto il controllo qualità complessivo ma anche ai locali di lavoro che devono essere idonei e a norma.

I capitoli 7 e 8 infine sono i due capitoli incentrati sulla produzione e sui prodotti finiti. Sono i capitoli sui quali si è basato in definitiva il programma della tesi e verranno spiegati nel dettaglio nei paragrafi successivi.

3.2 Produzione e analisi del prodotto

3.2.1 Capitolo 7: Realizzazione del prodotto

La realizzazione del prodotto è un processo che vede varie fasi. Come prima cosa la ditta pianifica e sviluppa i processi richiesti per la realizzazione del prodotto, determinando le varie operazioni e i parametri di processo, che intervengono nel ciclo di produzione descritto nel capitolo precedente. E' fondamentale a tal proposito quindi, un contatto diretto con il cliente. Questi dovrà fornire i requisiti che il prodotto dovrà soddisfare, e sarà poi compito della ditta verificare periodicamente il grado di soddisfazione del cliente per il servizio ricevuto. E' importante precisare che la ditta, riceve la commissione di un prodotto per il quale è già stato eseguito uno sviluppo e una progettazione, che permettono quindi di avere una base da cui partire. Tale voce che prende il nome di *Progettazione e sviluppo*, non dovrà essere presa in considerazione. A questo punto si devono considerare le materie prime che stanno alla base del pezzo. I fornitori della ditta, saranno tenuti per loro conto a rispettare le stesse regole che valgono nel rapporto ditta-clienti. Pertanto dovranno fornire delle materie prime che soddisfino continuamente ai requisiti. Come ultimo punto da considerare per la produzione è che tutta la strumentazione necessaria ad effettuare le lavorazioni deve essere tarata correttamente, come anche la strumentazione di laboratorio.

3.2.1.1. Determinazione parametri di processo

Dopo aver visto il ciclo di produzione del pezzo, si devono individuare i parametri e le grandezze, che intervengono in tutto il ciclo, in modo da poter eseguire la pianificazione e lo sviluppo della produzione. Come prima cosa la qualità del pezzo deve essere indipendente dall'operatore che lo produce. Pertanto il metodo di produzione deve essere uguale e sempre lo stesso. Per garantire ciò quindi si sono riviste le *istruzioni operative* che descrivono tutto il processo di produzione. Esse prevedono le quantità di ogni materiale quali: la quantità di miscela, di vetro, e di gelcoat. Oltre a ciò, anche le modalità di come tali materie prime devono essere applicate per cui: spruzzatura del gelcoat, modalità di stesura della fibra di rinforzo e schema di iniezione della miscela di reazione. Tutti questi parametri devono essere ben descritti nelle istruzioni operative. Ma per poter giungere a definire tutto ciò, è prima necessario sapere come le proprietà delle materie prime intervengono e che importanza hanno nel ciclo produttivo. Ci si riferisce in particolare al gelcoat e alla miscela. Queste due sostanze infatti hanno un metodo di applicazione che dipende dalla loro capacità di essere lavorate come fluidi allo stato liquido. Unitamente alla loro lavorabilità è importante conoscere la loro reattività dalla quale dipendono in gran parte i tempi di produzione dei pezzi.

1. Per poter definire la loro lavorabilità ci si basa su un parametro facilmente determinabile che è la *viscosità*. Essa può essere definita come la resistenza interna di un fluido quando obbligato a scorrere se sottoposto a sforzi. La viscosità viene determinata tramite un viscosimetro che prevede l'immersione di una rotante nel campione considerato. Nel nostro caso gelcoat e miscela sono sottoposti a sforzi dati dalla pressione. Come è logico pensare più la loro viscosità è bassa più essi saranno facilmente lavorabili. Nel caso del gelcoat come già detto dovremo anche considerare la sua viscosità statica una volta messo sullo stampo data la sua natura tixotropica.

2. Per poter definire i tempi di produzione invece è utile conoscere la reattività della miscela e del gelcoat. A tale proposito si esegue un prova di reattività. Anche tale prova è di facile esecuzione, e si basa su un metodo interno della ditta al quale è stata apportata una modifica nel corso del tirocinio, e simile quello dei fornitori della resina. Scelta un'opportuna catalisi che corrisponda ai tempi di produzione, per l'indurimento della specie in considerazione si utilizzano un registratore tempo contro temperatura che usa una termocoppia come rivelatore, unitamente ad un viscosimetro dinamico. Il campione introdotto in opportuno contenitore, viene catalizzato e ben miscelato, e si fa partire un cronometro. A questo punto si introduce la rotante del viscosimetro nella specie catalizzata e si aziona il viscosimetro. Si osserva progressivamente con il passare del tempo un aumento della viscosità, dovuto alle reticolazioni tra le catene che si stanno creando. A un certo tempo, definito tempo di gelo (t_g), si nota un aumento repentino della viscosità segno del passaggio della sostanza dalla condizione di liquido a quella di gel. Si blocca il cronometro e si sostituisce la rotante con la termocoppia collegata e si fa partire la registrazione. Si lascia proseguire la registrazione, fino a quando raggiunta la temperatura massima, si attende una lieve diminuzione di temperatura. Il tempo corrispondente alla massima temperatura viene definito delta (Δ) della reazione. E' pari quindi alla differenza tra il tempo assoluto di picco e il tempo di gelo. Il tempo di picco assoluto (t_p) sarà quindi pari alla somma: $(t_p) = (t_g) + (\Delta)$. La temperatura a questo tempo è la temperatura di picco (T_p).

Questi parametri appena introdotti, hanno una loro importanza ai fini della produzione:

- ^ t_g : esso indica il tempo che la miscela ha a disposizione per scorrere nello stampo in quanto dopo tale tempo l'elevata viscosità non lo permetterà; per il gelcoat invece esso è il tempo minimo dopo il quale, può essere stesa la fibra di rinforzo sullo stampo, senza che questo determini spostamenti del gelcoat spruzzato;

- ▲ t_p : esso definisce il tempo dopo il quale la miscela è completamente indurita, quindi il tempo dopo il quale il pezzo può essere estratto dallo stampo. Non viene determinato invece nel caso del gelcoat. Il parametro che si riferisce alla reattività della resina o della miscela, è invece il delta di reazione.
- ▲ T_p : essa rappresenta la temperatura che la resina raggiungerà all'interno dello stampo al punto di massima reticolazione, quindi dopo che la reazione si è in pratica conclusa. Si dovrà avere l'accortezza di riuscire a disperdere il calore di tale reazione perchè essendo T_p prossima ai 200°C, il pezzo potrebbe avere problemi.

Come ultimo punto da considerare per la produzione è che tutta la strumentazione necessaria ad effettuare queste prove appena descritte e tutte le lavorazioni necessarie, deve essere tarata correttamente. Di conseguenza tutti i dispositivi di monitoraggio e misurazione quali: i manometri collegati alle presse, le bilance per le masse di vetro resina e miscela, le termocoppie su stampo e in laboratorio, il viscosimetro, devono essere periodicamente tarati.

3.2.2 Capitolo 8: Misurazioni, analisi e miglioramento

Viene ribadito ancora una volta come il cliente sia la centralità del sistema di controllo qualità. Proprio per questo si deve effettuare un controllo periodico della soddisfazione del cliente, riguardo al servizio svolto nei suoi confronti. L'obiettivo quindi è far sì che non pervengano al cliente prodotti con difetti strutturali o superficiali. Questi prodotti vengono definiti *non conformità*. Tutto ciò viene effettuato tramite verifiche ispettive interne e un continuo monitoraggio dei processi e dei prodotti. Si tratta quindi di una verifica periodica di quanto svolto nella fase iniziale di produzione, descritta nel capitolo 7 della norma ISO 9001. Lo scopo interno all'azienda logicamente è quello di non avere prodotti non conformi. Vi sono varie fasi successive, che consentono di individuare le non conformità ed impedirne una loro consegna al cliente. Da tutti questi controlli periodici, la ditta raccoglierà un insieme di dati che permettano di dimostrare l'adeguatezza e l'efficacia del sistema di gestione per la qualità. In questo modo si potranno dare informazioni in merito a:

- a) soddisfazione del cliente
- b) conformità ai requisiti del prodotto
- c) caratteristiche ed andamento dei processi e dei prodotti
- d) fornitori

Da questi dati si potranno successivamente intraprendere azioni correttive o preventive che portino ad un miglioramento continuo della ditta. E' proprio questo infatti, il fine ultimo del sistema di gestione per la qualità.

3.2.2.1 Metodi di controllo prodotti

Un primo controllo delle non conformità, viene eseguito sulle materie prime, ponendo la ditta nella condizione di cliente dei fornitori. In particolare tale controllo viene eseguito su resina e gelcoat. Per essi vengono determinate, la reattività e la viscosità con i metodi già descritti. Si confrontano quindi tali dati, con quelli del fornitore, in modo da verificare quanto da egli dichiarato. Sulla base di ciò, si ha un controllo periodico della qualità delle materie prime, e da una comunicazione continua con il fornitore, unita a una valutazione dei dati, la ditta può valutare la proprio soddisfazione dei servizi ricevuti e sulla base di ciò fare opportune considerazioni commerciali.

Per quanto riguarda invece il prodotto finito, vi sono varie fasi che permettono l'individuazione delle non conformità. La maggior parte dei controlli si basa sull'osservazione visiva, da parte dell'operatore che produce il pezzo. Ovvero, viste le tempistiche di processo e la sua stessa modalità di esecuzione, il lavoro è svolto in modo tale, che l'operatore, possa valutare la finitura del pezzo. Non appena il pezzo esce dallo stampo, è cura dell'operatore individuare eventuali difetti visivi, dovuti ad esempio ad una stesura della resina errata che porta ad un non completo riempimento del pezzo; oppure la mancata aderenza in alcune zone del gelcoat; ed ancora la formazione di bolle o di cavità sul gelcoat; o come ultimo, la presenza di cricche o di difetti non solo estetici, tutto ciò riferito ad un pezzo correttamente eseguito sulla base di quanto stabilito dai requisiti del cliente. Da questa prima serie di osservazioni, si ha una separazione dei pezzi che possono già essere lavorati e indirizzati al cliente, da quelli che invece da una condizione di non conformità, dovranno poi essere valutati. Tale valutazione permetterà di capire per ogni singolo pezzo, quale sia dal punto di vista economico, la soluzione più corretta. In definitiva, se si sono avuti dei problemi sul gelcoat, si potrà valutare un'eventuale verniciatura. Se invece si presentano delle cricche o delle fratture, converrà passare ad uno scarto effettivo del pezzo. I controlli fin qui descritti si riferiscono, ai parametri estetici e di funzionalità stessa.

Per poter valutare invece le prestazioni intrinseche del pezzo, quali le proprietà meccaniche, tali parametri, non potranno essere eseguiti su ogni singolo pezzo, perchè si tratta di controlli distruttivi. Questi controlli prevedono l'esecuzione di prove meccaniche di vario tipo. Nel dettaglio quelle prese in considerazione nel corso del tirocinio sono state: *prove a trazione, prove a flessione, urto Izod, durezza Barcoll.*

Le prove a trazione e a flessione sono state condotte tramite un dinamometro Adamel Lhomargy Dy30. Tale dinamometro presenta una cella di carico di 20 KN. E' un dinamometro multifunzione, in grado di eseguire prove a trazione, compressione, flessione a 3 e 5 punti.

Prove a trazione: eseguite sulla base della norma UNI EN 61:1978 e volte a determinare il comportamento a trazione dei materiali. I provini sono stati ricavati dal pezzo tale e quale, tramite l'uso di un disco circolare diamantato, e successivamente lavorati tramite le guide standard, con una fresa di precisione. L'attenzione è stata quella di avere una sezione il più costante possibile. I provini erano quelli classici a forma di osso di cane. In questo modo, quasi tutta la deformazione coinvolge la zona più stretta del campione, lontana dagli afferraggi. Questa caratteristica risulta molto importante al fine di ottenere risultati riproducibili. Dopo la fase di lavorazione dei provini, essi sono stati lasciati per 24 ore a T_{amb} e successivamente per 2 ore a 100°C in modo da rilassare eventuali tensioni indotte dalle lavorazioni. La prova è stata condotta usando della carta vetrata per avvolgere le estremità dei provini che venivano fissate ai morsetti. Le condizioni operative e le dimensioni dei provini vengono riportate in tabella e in figura, precisando che T è variabile in quanto funzione dello spessore del pezzo. La distanza D è pari alla distanza tra i morsetti, L_0 è la lunghezza del provino e L è la lunghezza del tratto centrale, mentre W è la sua larghezza nel tratto di concentrazione dello sforzo.

Velocità di estensione	W_0	W	L	D	L_0	T
2mm/min	22 mm	9mm	65mm	115mm	150mm	Variabile

Tabella 3.1: Condizioni di prova e dimensioni del provino

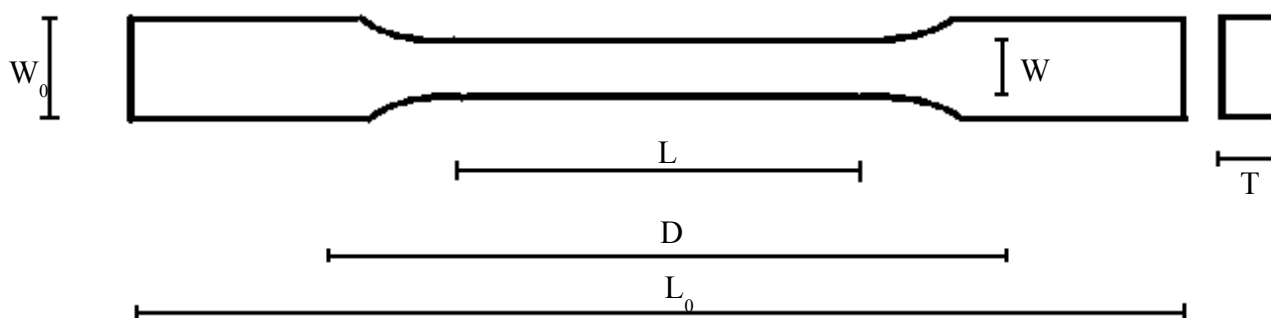


Figura 3.1: Rappresentazione del provino per prove a trazione

I dati di spessore e larghezza al centro del provino, misurati con un calibro ventesimale, sono stati inseriti come parametro per il calcolo dell'area efficace. Analoga procedura per prove a flessione e di urto Izod. Nel caso delle prove condotte con il dinamometro e l'urto Izod inoltre tali dati sono elaborati in automatico dal processore che gestisce i due strumenti.

Prove a flessione: eseguite sulla base della norma UNI EN ISO 14125:2011 secondo il metodo a 3 punti, permettono di determinar il comportamento a flessione del materiale. Per le modalità di preparazione dei provini valgono le stesse considerazioni viste per la prova a trazione. E' importante che la lunghezza del provino sia tale da garantire una prova ripetibile, con un fissaggio stabile agli appoggi laterali. Inoltre la lunghezza deve essere almeno pari a un valore di 20T. Vengono riportati nella tabella seguente le condizioni di prova, le dimensioni dei provini e la modalità di posizionamento dei provini:

Velocità di deformazione	L_0	L	W	T
2,1 mm/min	85 mm	60 mm	15 mm	variabile

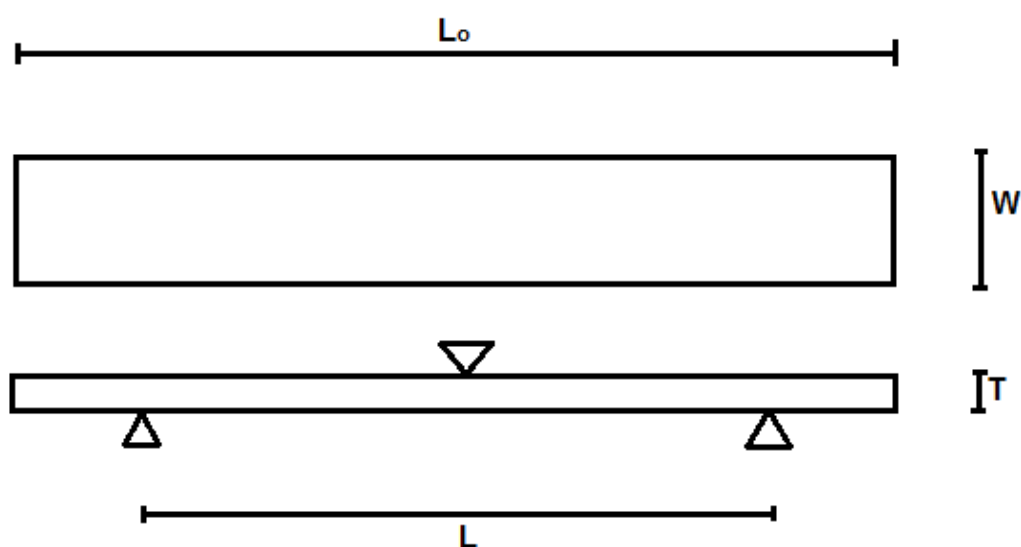


Figura 3.2: Schema e posizionamento provino nell prova a flessione

Urto Izod: eseguite sulla base della norma ASTM D256 e UNI EN ISO 180:2009. Con tale prova si determina la resilienza, ovvero l'energia assorbita a seguito di un carico impulsivo. Per la preparazione dei provini vale quanto appena visto per le prove a flessione e trazione. Si deve precisare che operando con materiali quali: resine termoindurenti, gelcoat e vetroresina, che una volta induriti presentano una elevata fragilità, si è preferito non eseguire tale prova con l'intaglio. L'intaglio infatti viene introdotto per quei materiali che tendono ad assorbire grandi quantità di energia all'atto dell'impatto. Inoltre nell'esecuzione dell'intaglio stesso si introducevano cricche che non rendevano affidabile la misura. La larghezza W è stata misurata accuratamente tramite l'uso del calibro affinché fosse costante su tutto il provino. La prova è stata condotta tramite un pendolo CEAST 9000. La mazza era quella per prova Izod alla quale era associata una certa energia di impatto. Per assicurare un fissaggio dei provini alla morsa, che fosse ripetibile per ogni prova, si è utilizzata una chiave dinamometrica, che imprimesse un momento di serraggio costante.

Si riportano in tabella i parametri della prova:

Energia	Torque di serraggio	W	T	L
15J	3Kg/m	12,7mm	Variabile con il pezzo	60mm

Tabella 3.3: Condizioni di prova e dimensioni del provino

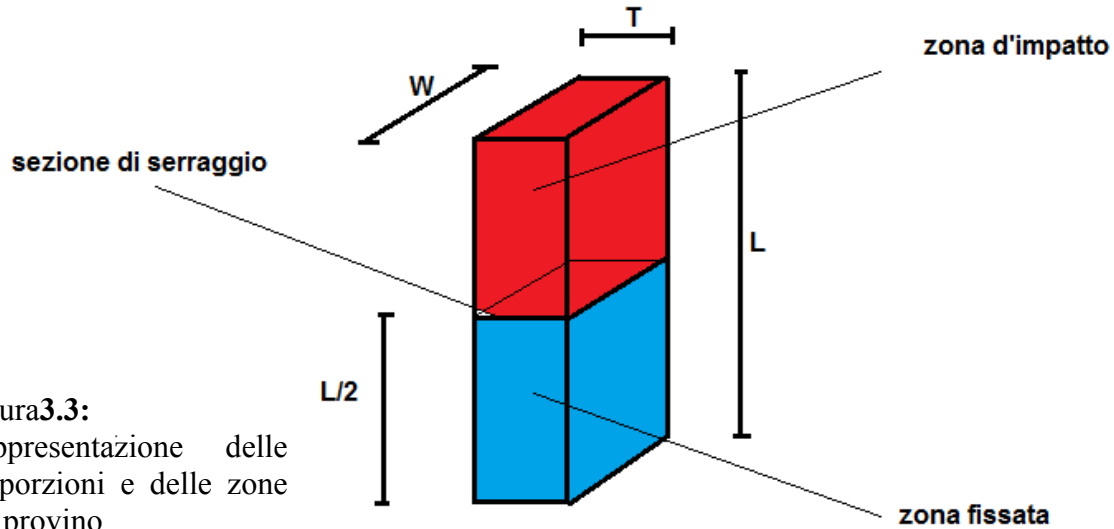


Figura 3.3:
Rappresentazione delle
proporzioni e delle zone
del provino

Durezza Barcoll: eseguite sulla base della norma ASTM D 2583 e UNI EN 59:1977. Il valore di durezza secondo il test di durezza Barcol si ottiene misurando la resistenza alla penetrazione di un ago in acciaio, spinto da una molla. Questo test è utilizzato per determinare la durezza di materiali plastici con o senza fibre di rinforzo. I campioni da testare devono avere uno spessore di almeno 1.5 mm e una larghezza tale da permettere una distanza minima di 3 mm in ogni direzione dalla punta del penetratore fino al bordo del campione da esaminare. Una pressione uniforme viene quindi applicata al campione finché l'indicatore raggiunge un massimo. La superficie su cui viene rivelata la durezza deve essere possibilmente piana ed esente da fibre in superficie che possano alterare la prova. La profondità della penetrazione viene convertita in numeri assoluti Barcol.



Figura 3.4: Durometro Barcol

Capitolo 4

Prove chimico-fisiche e meccaniche

Al fine di certificare i requisiti dei manufatti, sono necessarie come già detto nel controllo qualità, dei metodi che permettano di poter determinare le proprietà chimiche e meccaniche dei pezzi prodotti. Dopo la descrizione dei metodi descritti nella seconda parte del capitolo precedente, si passa all'analisi dei risultati ottenuti. Si potrà vedere l'effetto di accelerante e catalizzatore sulla reattività della resina e quello delle cariche e della fibra di vetro sulle proprietà meccaniche l'effetto.

4.1 Prove chimico-fisiche

Queste prove hanno il compito di determinare le proprietà intrinseche di reattività di resina e gelcoat. Tali prove hanno una relazione diretta con il ciclo di produzione in quanto dalla reattività dipende il tempo di pressatura e stampaggio, oltre al tempo che bisogna attendere dopo la spruzzatura del gelcoat per poter procedere alla vestizione dello stampo.

4.1.1 Prove di reattività

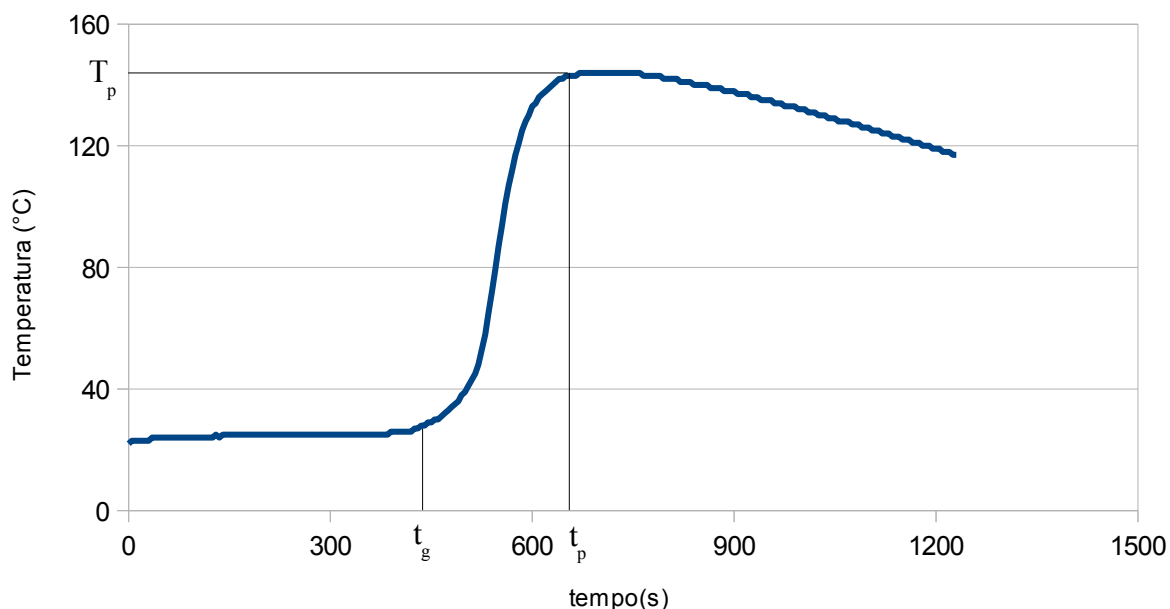
Si tratta di una tecnica che serve a determinare tre parametri importanti nel processo di reticolazione della resina, miscela o del gelcoat. Questi tre parametri come già detto sono: il tempo di gelo t_g , il tempo di picco t_p , e la temperatura di picco T_p . La catalisi per una prova varia in funzione del tipo di informazione che se ne vuole ricavare. Se serve a determinare i tempi di processo, la catalisi sarà la stessa di quella utilizzata in produzione; nel caso in cui si tratti di un controllo qualità sulla resina o sul gelcoat forniti, si effettueranno le prove usando la catalisi indicata dal fornitore.

4.1.1.1 Resina, Miscela, Gelcoat

Per l'esecuzione delle prove di cui vengono riportati i dati, si sono pesati 100 g di campione nel caso di prove per resine e miscele. Per il gelcoat invece 200g di campione per avere una migliore comparazione, con le metodologie dei fornitori. Era importante per assicurare la riproducibilità e il confronto delle prove, usare sempre lo stesso contenitore e lo stesso tipo di termocoppia. Si è usato come contenitore un becker in polipropilene da 100ml. La termocoppia era di tipo J e con una sonda di sezione pari ad 1 mm. Si riporta di seguito il grafico che si

ottiene da una prova di reattività. E' un grafico che mostra l'andamento della temperatura in funzione del tempo. Vengono mostrati per via grafica i tempi di gelo e di picco.

I tempi che vengono riportati sono quelli assoluti. Viene anche riportata la temperatura di



picco. Definite le modalità di determinazione delle grandezze della reazione, possiamo fare quindi delle considerazioni sull'effetto di accelerante e di iniziatore, sui tempi di reazione, al variare delle loro quantità. Verrà mostrato tale effetto sia per la resina che per la miscela, variando prima la quantità di accelerante ottoato di cobalto, e successivamente quella di iniziatore K3. Per la miscela di reazione tale studio è stato eseguito in funzione della quantità di iniziatore. Questo perchè la composizione della miscela e la rispettiva quantità di accelerante, è in pratica una costante per il processo. Per la resina la temperatura iniziale è pari 25°C, mentre per la miscela si parte da una temperatura iniziale di 41°C, cioè ad una temperatura superiore alla T di disattivazione del terz-butyl-catecolo. Il registratore usato per le misure, ha una sensibilità di 5s per il tempo e di 1°C per la temperatura. La bilancia tecnica utilizzata la sensibilità è di 0,01g.

	m resina = 100g			m resina = 100g		
	m iniz. = 2,00g			m accel. = 0,5g		
	m accelerante (g)			m iniz. (g)		
	0,30	0,50	0,70	1,00	1,50	2,00
t_g (s)	290	190	155	330	234	185
t_p (s)	485	380	345	570	430	375
Δ (s)	195	190	190	240	195	190
T_{max} (°C)	191	190	191	184	187	191

Come si può osservare, l'iniziatore mostra il suo effetto su entrambi sia sul tempo di gelo che sul delta di reazione, mentre l'accelerante influenza unicamente il tempo di gelo. Questo si può

spiegare con il fatto che il iniziatore, interviene nella reazione stessa di reticolazione, e quindi in tutti i suoi passaggi. All'aumentare della sua quantità diminuiscono tutti i tempi di reazione, anche se si può osservare che non si può forzare in maniera eccessiva la quantità di K3, in quanto verrà favorita la reazione di terminazione dei radicali. Se si plottasse quindi per molti valori tale andamento si osserverebbe un minimo nei tempi per una certa quantità di K3. Analogamente si può spiegare l'effetto del K3 sulla temperatura di picco.

L'accelerante, invece influenza unicamente la velocità di decomposizione del K3, per cui il suo effetto si osserva solo sul tempo di gelo che si accorcia. Al tempo di gelo infatti la gran parte di iniziatore si presenta in forma radicalica per cui in pratica cessa l'azione del iniziatore, il quale non interviene nella reazione di reticolazione della resina. Si sarebbe potuto effettuare un analogo studio per il gelcoat, tuttavia essendo della stessa natura chimica della resina, presenterà un comportamento analogo.

Mostriamo ora i dati ottenuti nel caso dello studio per la miscela di reazione. Le proporzioni per la miscela sono quelle viste nel capitolo del processo di produzione, e si riporta unicamente il contenuto % di accelerante.

	m miscela = 100g		% accelerante = 0,06 %	
	m iniziatore (g)			
	0,80	1,00	1,20	1,40
t_g (s)	370	355	345	335
t_p (s)	615	625	635	645
Δ (s)	245	270	290	310
T_{max} (°C)	152	154	156	156

Si precisa intanto che la massa di K3 aggiunta è direttamente correlabile, con la quantità aggiunta in produzione dal sistema di pompaggio stesso. Infatti in tale sistema si regola la % di iniziatore da aggiungere in funzione della quantità di miscela. Tale percentuale varia da 0,8 a 1,6%. Essendo in questo caso la massa della prova pari a 100g, allora si ha una corrispondenza diretta tra i termini in % delle quantità usate in produzione e le masse usate nelle prove. Quello che si può osservare è un comportamento diverso da quanto osservato in precedenza per la resina. Com'è logico aspettarsi il tempo di gelo diminuisce all'aumentare della quantità di iniziatore. Il comportamento opposto si osserva invece per il delta di reazione. Si deve fare un'osservazione per spiegare ciò. Il carbonato di calcio aggiunto, effettua una diluizione della resina nella miscela. Di conseguenza la reattività della miscela sarà minore di quella della resina, portando ad avere temperature di picco minori. Unito a ciò si deve considerare che se si usa la stessa quantità di K3 usata nel caso della sola resina, l'iniziatore, sarà nelle condizioni di

saturazione, e pertanto già oltre il punto di minimo a cui si è accennato. Si tratta di una condizione imposta dagli strumenti di produzione. Questo effetto è in parte anche voluto, perchè si vuole sfruttare un rallentamento della reattività, indotto dall'eccesso di iniziatore, poichè per tempi di reazione troppo corti, il calore generato dalla reazione fortemente esotermica, potrebbe non venire dissipato abbastanza velocemente, e questo darebbe luogo a forti stress termici, con probabile formazione di cricche sul pezzo.

4.1.2 Prove di viscosità

Analogamente alla prova di reattività, anche questa prova serve a determinare dei parametri di processo, ed in particolare la pressione da utilizzare sia per lo spruzzo del gelcoat, che per l'iniezione della resina.

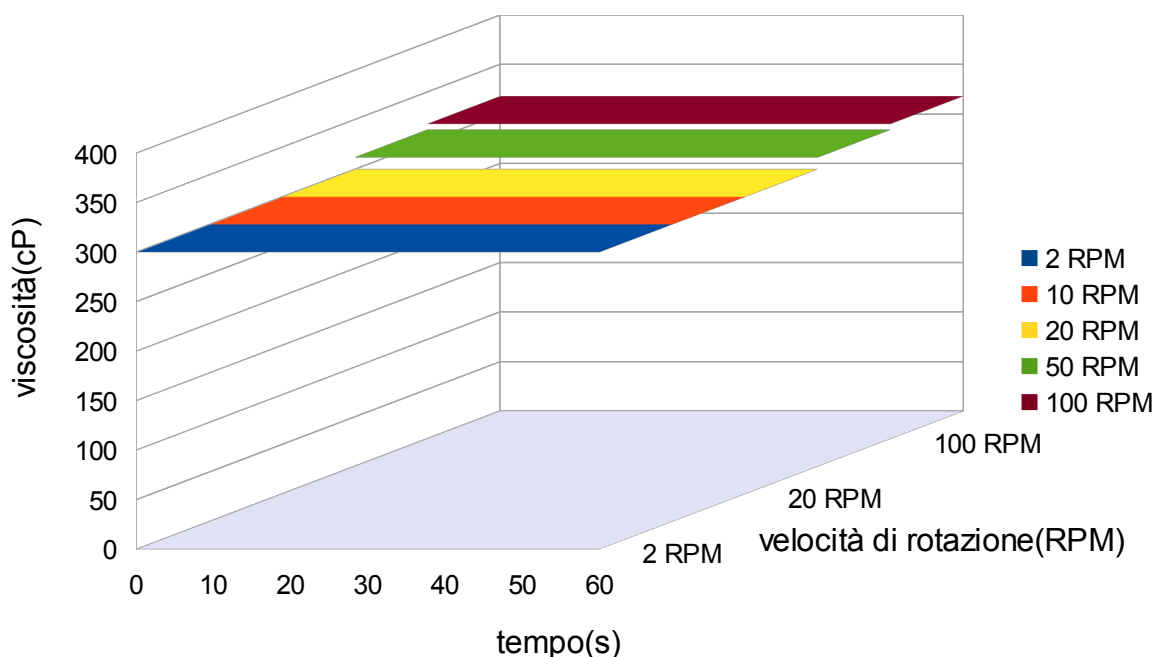
4.1.2.1 Resina, Gelcoat, Miscela

Gli studi effettuati sulla qualità di resina e gelcoat, sono stati eseguiti fondamentalmente per verificare, la natura newtoniana della resina, e la natura tissotropica del gelcoat. Unitamente a ciò si è anche studiato l'andamento della viscosità della miscela in funzione del temperatura.

Mostriamo la prima serie di misure condotte studiando l'andamento della viscosità della resina in funzione del tempo; per il gelcoat invece si è studiato l'andamento temporale della viscosità in funzione dello sforzo. Essendo il viscosimetro di tipo Brookfield, lo sforzo è collegato sia con il tipo di rotante utilizzata, che con la velocità di rotazione della rotante.

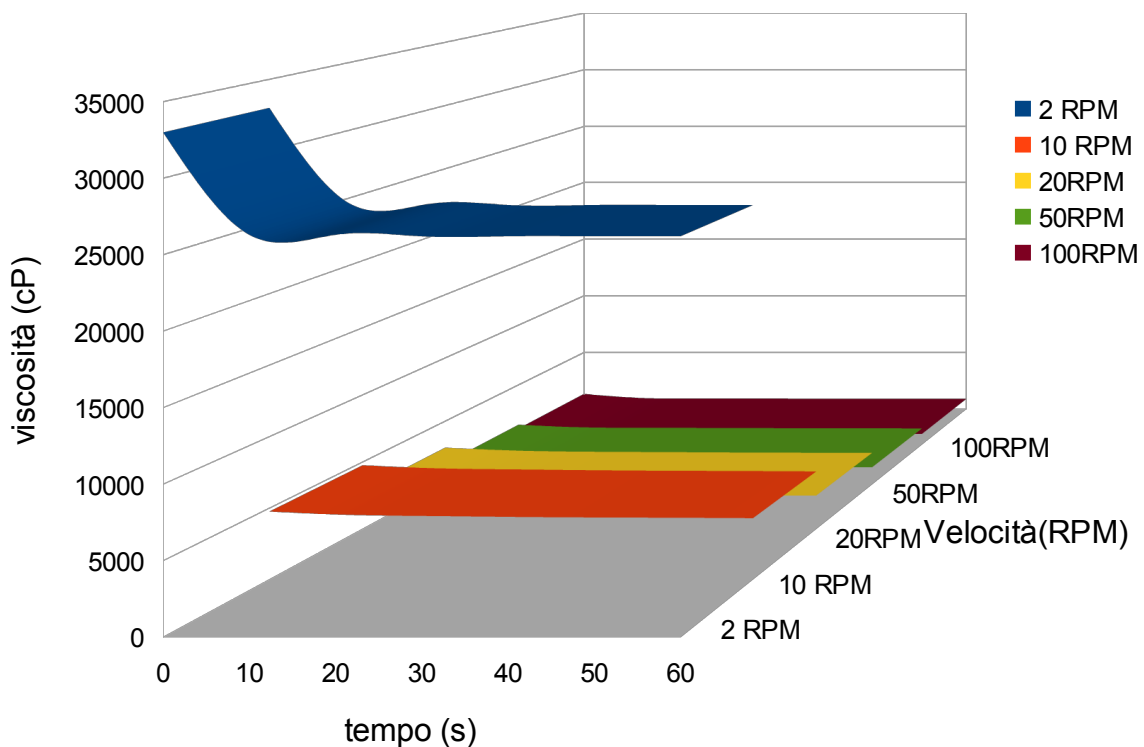
Per lo studio della viscosità della resina le condizioni di lavoro erano: $T = 25,5^{\circ}\text{C}$, rotante n°04.

Viene mostrato il grafico dei dati ottenuti:



Si ha una verifica immediata della natura newtoniana della resina utilizzata, confermata

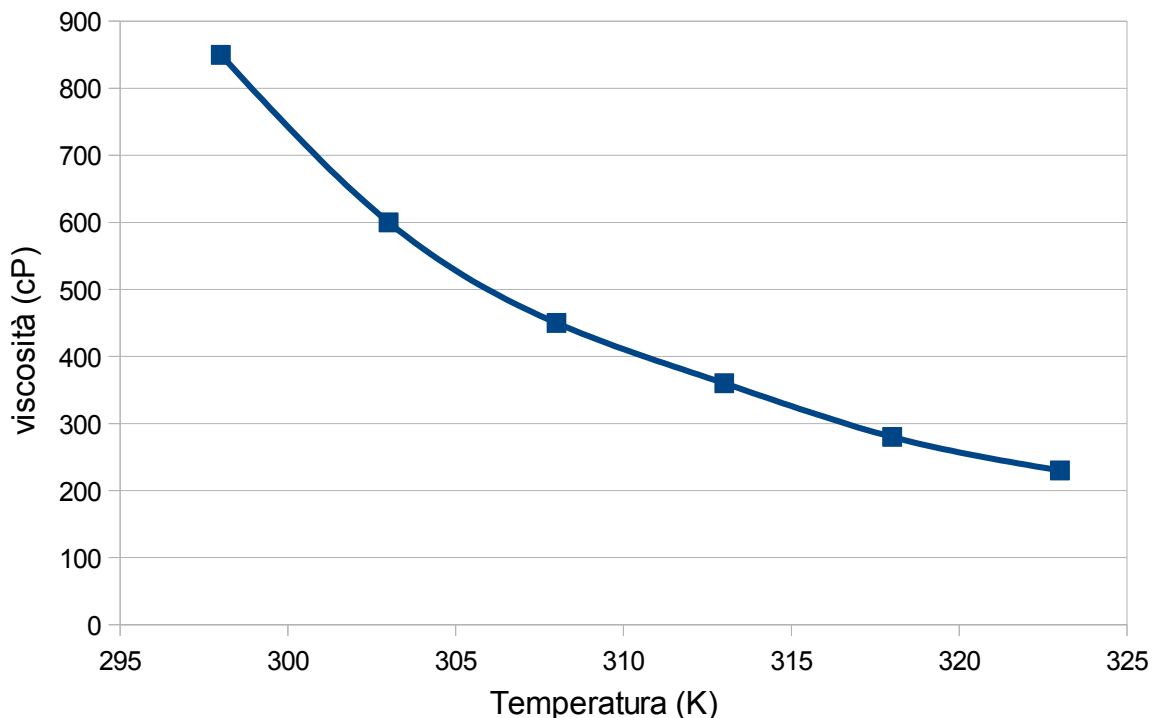
innanzitutto dall'indipendenza dal tempo per ogni velocità considerata; il leggero aumento di viscosità all'aumentare della velocità è pari a 18cP, e si tratta di un valore estremamente basso, da attribuite in primo luogo al fatto che all'aumentare della velocità di rotazione aumenta la sensibilità del viscosimetro; in secondo luogo tale minima variazione può essere dovuta anche a una variazione di temperatura. La conferma della natura newtoniana, è anche indice della qualità della resina, in quanto non presenta impurezze al suo interno, ma soprattutto impurezze dovute ad altre resine, perchè miscele di resine hanno comportamento non newtoniano. Nel caso delle misure condotte per il gelcoat si operava a $T = 25^{\circ}\text{C}$ sempre tramite l'uso della rotante n° 4. Si ottiene anche in questo caso un andamento parametrico con la velocità.



La natura non newtoniana del gelcoat, trova conferma nel fatto che all'aumentare della velocità di rotazione e quindi dello sforzo di taglio applicato la viscosità diminuisce. Ulteriore conferma si ha dal fatto che a parità di sforzo applicato, anche all'aumentare del tempo la viscosità diminuisce. Per definire la tissotropia del gelcoat si determina l'indice tissotropico. Dal metodo interno all'azienda esso si calcola come rapporto tra la viscosità della prova a 10RPM e la viscosità a 50RPM. Dopo un tempo di 60 secondi si ottiene un valore pari a 3,17. La determinazione e la verifica dell'indice tissotropico è direttamente correlabile, alla lavorabilità del gelcoat, e più questo rapporto è alto più il gelcoat sarà adatto ad applicazioni di tipo spruzzo su stampo, nel quale esso sarà molto statico, grazie all'elevata viscosità a bassi sforzi. Bisogna comunque precisare che la definizione di indice di tissotropia varia a seconda delle metodiche. Nel controllo qualità per avere un confronto con i dati dei fornitori, vi è stato un

contatto diretto con i fornitori di resina e gelcoat per poter ottenere le loro metodiche, in modo da poter eseguire comparazioni immediate.

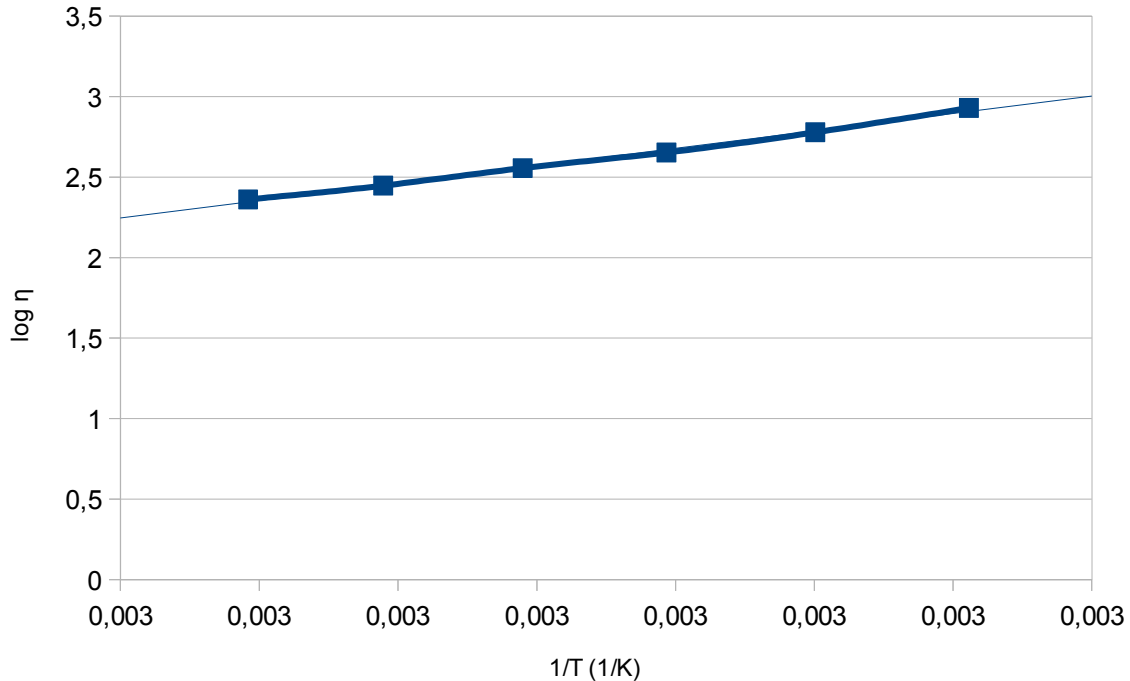
Riportiamo infine lo studio effettuato per la miscela. Appurato comportamento newtoniano della resina, questo si può estendere anche alla miscela, in quanto il carbonato di calcio causerà un aumento della viscosità, ma senza intervenire sui legami chimici tra le catene e mantenendo la miscela newtoniana. Questo non vale per tutte le cariche, come si è visto con il gelcoat. Il carbonato comunque, andrà ad inserirsi tra le catene polimeriche, rendendole meno libere di scorrere tra loro allo stato liquido. All'aumentare del tenore di carbonato si avrà proporzionalmente un aumento della viscosità. Ai fini della produzione, si ha pertanto l'interesse di determinare la lavorabilità e quindi l'andamento della viscosità con la temperatura, dovendo essere la composizione costante. Gli studi effettuati portano a determinare il seguente andamento per la viscosità della miscela effettiva usata in produzione, e quindi già miscelata con accelerante e inibitore; le misurazioni sono state condotte usando nuovamente la rotante n°4; la misura ad ogni T si è rilevata dopo aver lasciato la resina in bagnomaria per 30 minuti a quella data T. Di seguito si vede il grafico dati:



Per poter meglio descrivere i dati ottenuti, dopo aver calcolato il logaritmo di T e viscosità per ogni misurazione, si mettono nuovamente in grafico i valori ottenuti, ponendo in ascissa $\log(T)$ e in ordinata $\log(\eta)$. Questo perchè la viscosità essendo un processo termicamente attivato, deve seguire una legge tipo Arrhenius: $\eta(T) = Ae^{E/RT}$ (1)

Effettuando il logaritmo su tale equazione di ottiene: $\log(\eta(T)) = \log(A) + \frac{E}{RT}$ (2) che non è

altro che l'equazione di una retta di coeff. angolare E/R . In questo caso ci interessa verificare che l'andamento dei dati trovati sia esponenziale; per fare ciò è sufficiente vedere se il grafico del logaritmo è descritto da una legge lineare con in ascissa $1/T$ e in ordinata $\log(\eta)$.



L'andamento è quello mostrato. La relazione lineare che meglio approssima tramite il metodo ai minimi quadrati, ha equazione:

$$\log(\eta) = 2164,81 T + 4,36 \quad \text{e un } R^2 = 0,99.$$

Questo allora fa capire che questo andamento è effettivamente lineare. Ma allora di conseguenza i dati originari, seguono una legge di tipo Arrhenius, per cui le misurazioni sono state condotte in maniera precisa. Questo allora ci porta a valutare, che a T ambiente, che è la temperatura alla quale la miscela viene iniettata nello stampo, vista la viscosità relativamente elevata, dovremo applicare una pressione idrostatica tale per cui, la miscela possa scorrere velocemente nei tubi collegati al sistema di distribuzione. Questo si ottiene per una pressione di 3MPa. Una volta distribuita nello stampo, la miscela, vista l'alta area di scambio termico, si porterà rapidamente a T prossime a quelle degli stampi, pari a 50°C circa. A queste T si avrà come detto la cessazione dell'effetto inibitorio del TC10. Unitamente a ciò però si osserva una drastica riduzione della viscosità, per cui la miscela sotto l'effetto anche dell'elevata P delle presse, sarà in grado, di dare un ottimo riempimento dello stampo anche nelle cavità; tuttavia una migliore scorrevolezza della resina da un minor rischio, di aver spostamento delle fibre a seguito del passaggio della miscela. E questo fenomeno è tanto più importante, tanto più il manufatto preveda l'uso di fibre orientate. Nel nostro caso essendo il mat UNIFILO casualmente orientato, si può comunque evitare l'accumulo di fibre in particolari zone.

4.2 Prove meccaniche

Queste prove sono alla base dei requisiti strutturali che il pezzo deve possedere. Esse non sono altro che la conferma se il pezzo è stato eseguito nella maniera corretta. Per cui esse sono in pratica l'ultimo controllo che viene fatto sui pezzi, prima che essi vengano inviati al cliente. Questo studio condotto sul prodotto finito, è stato fatto sia per determinarne le proprietà che per verificare la corrispondenza con le specifiche del cliente; inoltre si sono determinate le proprietà di resina e miscela di reazione indurite, in modo da mostrare il tipo di variazioni indotte alla resina, da parte della carica prima, e della fibra poi.

4.2.1 Prove a trazione, flessione, urto Izod, durezza Barcol

Per tutti i dati ottenuti dalle prove, che verranno riportati di seguito, si dovrà considerare che sono ottenuti come la media aritmetica di una serie di 6 misurazioni, per ogni tipologia di prova. Questo vuol dire che nel caso delle prove di trazione, flessione e urto Izod sono stati ricavati 6 provini per prova e sottoposti alle lavorazioni necessarie, affinché potessero essere analizzati. Per la prova di durezza Barcol invece non era necessario avere provini, ma solo superfici lisce e pulite del campione da analizzare. Sono stati presi anche in questo caso 6 diversi valori in 6 diversi punti della superficie, con l'accortezza nel caso della vetroresina, di non far penetrare l'ago in un punto in cui vi fosse una fibra di vetro in superficie che avrebbe dato un valore molto maggiore di quello reale. Si precisa che per lo studio nel caso di resina e miscela, i provini sono stati ottenuti facendo reticolare resina e miscela, in opportune guide; una volta avvenuta la reticolazione, si sono ricavati i provini grezzi e poi lavorati. Per la reticolazione le proporzioni usate, nel caso della miscela sono state quelle di produzione, mentre per la resina si sono utilizzate proporzioni pari a: 100g di resina/2g di acetil acetone perossido/0,5g di ottoato di cobalto.

4.2.1.1 Confronto con i requisiti dei clienti

Si tratta del controllo qualità finale, che permette di determinare se il pezzo possiede le caratteristiche meccaniche richieste dal produttore. Questo controllo, viene richiesto periodicamente. Il pezzo su cui si è eseguita la , prevede una composizione massiva riportata in tabella.

Peso manufatto	10,0 ± 0,2 Kg
Peso miscela manufatto	5,2 ± 0,1 Kg
Peso gelcoat	1,0 ± 0,1 Kg
Peso inserto in poliuretano	1,4 Kg

Per questi valori è stato eseguito un controllo delle quantità usate, e nel caso di valori fuori distinta, si sono apportate modifiche alla produzione, introducendo delle variazioni nelle

istruzioni di lavoro. Si tratta comunque di un controllo di facile esecuzione.

Nella seguente tabella invece, vengono confrontati i dati di proprietà meccaniche richieste dalle specifiche del cliente, con quelli sperimentalmente ottenuti per il pezzo considerato.

<i>Descrizione Caratteristiche</i>	<i>Normativa</i>	<i>U.M.</i>	<i>Valori minimi da specifica</i>	<i>Valori pezzo prodotto</i>
Resistenza a Trazione	UNI EN 61	Mpa	70	82,2
Modulo a Trazione	UNI EN 61	MPa	6500	7941
Resistenza a Flessione	UNI EN 63	MPa	100	159
Modulo a Flessione	UNI EN 63	MPa	7000	8449
Resilienza Izod Con Intaglio	ASTM D 256	KJ/m ²	40	51,5
Durezza Barcoll	UNI EN 59	Gradi Barcoll	45	49

Dalle prove risulta quindi che tutti valori richiesti dalla specifica del cliente sono soddisfatti. Viste tutte le verifiche eseguite, si può allora assumere, che il pezzo soddisfa tutti i requisiti, e può essere inviato al cliente. Queste considerazioni valgono, sempre considerando il fatto che questi controlli devono essere eseguiti periodicamente

4.2.1.2 Effetto di cariche e rinforzi

Come descritto in tutto questo lavoro, si esegue questo studio per valutare l'effetto che inducono sulle proprietà meccaniche della resina, la presenza di carbonato prima, e di carbonato più vetro poi. Si precisa che per nel caso di resina e miscela il confronto può essere fatto senza problemi, in quanto l'indurimento è stato condotto in condizioni praticamente uguali; ovvero l'indurimento è avvenuto unicamente in aria. Per i provini di vetroresina invece, l'indurimento è avvenuto anche tramite l'uso delle presse. Per cui i provini in vetroresina risultano essere più compatti rispetto a quelli di resina e miscela; questo non da grosse variazioni dimensionali, quanto invece una migliore interfaccia nel caso della vetroresina. Un confronto potrà essere fatto comunque in maniera qualitativa, visto il vistoso incremento delle proprietà meccaniche. Per uno studio più approfondito, si rimanda quindi a tecniche di preparazione di provini di resina e miscela più accurate. Prima di proseguire nell'analisi dei dati, si vuole fare una precisazione sulla miscela come materiale indurito. La miscela non è altro che un composito particellare; le particelle di CaCO₃, risultano essere ben disperse, grazie alla lunga miscelazione con la resina, e data la loro dimensione micrometrica, danno diversi effetti sulle proprietà della matrice. Il manufatto invece, sarà un composito a fibre lunghe,

orientate casualmente nel piano.

Si riportano di seguito, i valori di frazione di volume di CaCO_3 (V_P) nella sola miscela, e di frazione volumetrica di CaCO_3 e fibre di vetro (V_F) nel manufatto considerato.

Miscela di reazione		Manufatto	
V_P	19,2%	V_P	15,8
V_F	///////	V_F	17,8

Da questi valori si potrà quindi fare un'analisi più accurata dell'effetto di carica e fibra sulle proprietà ottenute. Tutti gli studi condotti sulle proprietà di resina, miscela e manufatto vengono riportati di seguito, e disposti in modo da avere un immediato confronto.

	Unità di misura	Resina	Miscela	Manufatto
E a trazione	MPa	1937	4440	7941
σ di rottura a trazione	MPa	49,34	40,71	82,2
$\epsilon\%$ di rottura a trazione	////	2,60	0,99	1,63
E a flessione	MPa	2972	3191	8449
σ di rottura a flessione	MPa	109,66	66,95	158,55
ϵ di rottura a flessione	mm	5,63	4,54	4,00
Resilienza	J/m ²	8609	14454	97425
Resistenza all'urto Izod	J/m	108	180	1205

Analizzando i dati si possono fare le seguenti considerazioni:

1. Nel nostro caso l'introduzione di una carica avente un modulo E maggiore di quello della matrice, comporta logicamente un incremento del modulo E del composito che se ne ottiene, perchè avremo un E medio anche per piccole aggiunte di circa, comunque maggiore di quello della matrice. Da questo allora si giustifica anche l'aumento della resilienza. Infatti essendo la resilienza, l'energia assorbita da un materiale a seguito di un carico impulsivo, l'energia che verrà assorbita sarà quella in campo elastico. Il parametro che contraddistingue il campo elastico è proprio il modulo E, e l'area sottesa alla curva sforzo-deformazione nel campo elastico, rappresenta l'energia assorbita. Un aumento del modulo E causa un aumento dell'area sottesa e quindi un incremento

dell'energia che può essere assorbita a seguito di un urto impulsivo. L'introduzione del CaCO_3 come riempitivo, comporta pertanto un incremento delle caratteristiche elastiche del composito particellare che si ottiene. Per contro, come si può osservare i vari parametri legati alle proprietà plastiche, vedono una loro diminuzione a seguito dell'introduzione della carica. Bisogna precisare, che all'atto della produzione del manufatto, ma anche per la produzione dei provini usati, la carica non viene trattata con dei compatibilizzanti nei confronti della matrice. Per cui l'interfaccia che si viene a creare, non è particolarmente forte. Pertanto nel sottoporre ad uno sforzo la miscela indurita, il difetto di tale materiale, starà proprio nella debole interfaccia, perchè essa si romperà per bassi sforzi; questo comporta quindi il distacco della carica dalla matrice, creando dei fori all'interno della matrice, riempiti con la carica ma che non hanno un legame con la carica stessa. Questi fori faranno quindi da intensificatori dello sforzo, e questo comporta un carico a rottura minore di quello della matrice. Avvenendo prima quindi la rottura, anche la deformazione associata sarà minore di quella della resina. Nel complesso vengono incrementate le proprietà di elasticità, ma peggiorate quelle di plasticità e duttilità. Questo duplice aspetto, fa capire come la carica non venga aggiunta per migliorare le caratteristiche del pezzo, ma solo per diminuirne i costi.

2. Vediamo ora l'effetto che introduce la presenza della fibra, in aggiunta a quello della carica. Innanzitutto essendo il modulo di Young della fibra, molto maggiore di quello della matrice si avrà un incremento di gran lunga superiore, di quello dovuto alla semplice carica. E' bene far notare che tale incremento è contenuto tuttavia nel nostro caso, essendo il manufatto creato, a base di fibre lunghe, ma disposte casualmente nel piano. Per dare una valutazione dell'effettivo modulo E , potremo assumere il materiale come un laminato angle ply con frazione volumetriche per ogni angolo tutte uguali tra loro. Essendo il materiale random si considererà una certa serie di angoli. L'aspetto forte però, si osserva nel caso della resilienza del materiale. Se dovessimo fare una proporzione rispetto all'incremento del modulo di Young, in base a quanto spiegato per la carica, ci aspetteremmo in questo caso una resilienza di circa 32KJ/m^2 , ovvero 4 volte quella della matrice essendo il modulo del manufatto circa 4 volte quello della matrice. In realtà, si trova un valore che è ben maggiore a quello prevedibile da questo semplice ragionamento. Le fibre infatti a differenza del carbonato, sono ricoperte di uno strato di legante a base di resina poliestere. Quindi all'atto della reticolazione, l'energia di interfaccia che verrà a crearsi in questo caso, sarà molto maggiore di quella del carbonato di calcio. Ora la fibra di vetro ha un allungamento a rottura, maggiore di

quello della miscela. Per cui come si osserva la rottura del manufatto avverrà per ϵ maggiori. Il comportamento fino a rottura verrà quindi determinato dalle proprietà della fibra. Ma allora la rottura della miscela indurita, avviene prima della rottura della fibra. Si verrà ad avere da questo, la formazione sulla matrice di fratture multiple, equi distanziate tra loro e in numero molto elevato. Queste fratture determinano un forte incremento di superficie, segno che l'energia di deformazione viene convertita in energia superficiale. Questo unito ai fattori fino a qui descritti rende il materiale tenace, con alti valori di resilienza associata. La fibra in definitiva incrementa sia le proprietà elastiche che quelle resistenziali. Tuttavia non incrementa le proprietà plastiche del materiale, ma semplicemente amplifica il campo di elasticità del materiale, giustificando quindi sia il maggiore modulo elastico che la maggiore resilienza.

Conclusioni

Nell'analisi del controllo qualità da avviarsi all'interno della ditta Trucker si sono mostrati i vari aspetti necessari alla ditta per potersi dotare di questo controllo. Questo perchè il controllo qualità è un biglietto da visita che permette alle ditte in generale, di certificare il loro lavoro. L'attenzione di tale studio però è stata concentrata sul prodotto finito e sulla sua produzione. Il sistema di controllo qualità è normato sulla base delle norme della serie ISO9000 descritte a grandi linee nella prima parte del capitolo 3. L'obiettivo di tali norme è quello di mirare alla soddisfazione da parte dei clienti riguardo al servizio ricevuto.

Lo scopo del tirocinio prevedeva una prima fase di studio del controllo qualità, e una fase di messa in atto di esso. Questo secondo punto si è sviluppato, mettendo in funzione tutte le metodiche di controllo sul prodotto e sulle materie prime. I laboratori che permettono ciò sono due: un laboratorio di prove chimico-fisiche e un laboratorio di prove meccaniche. Le prove chimico-fisiche ovvero di reattività e viscosità di resina e gelcoat, sono state da prima studiate sulla base delle metodiche presenti nella precedente ditta Fasern-Lander. Successivamente tramite l'aiuto di un ex dipendente della ditta, e il dialogo con i fornitori, tali metodiche sono state rimesse in opera, apportando in alcuni casi delle variazioni che permettessero un miglior confronto con i dati dei fornitori. Il contatto con i fornitori è uno dei vari aspetti importanti messi in rilievo dal sistema di controllo qualità. Analoga procedura si è eseguita per le prove meccaniche ovvero: prove a trazione, prove a flessione, prove di urto Izod e di durezza Barcol. La strumentazione che permette l'esecuzione di tali prove, è stata quindi controllata e di nuovo i metodi di esecuzione delle prove sono stati ristudiati, rapportandoli alle nuove edizioni delle norme internazionali, a cui questi metodi si riferiscono.

Dopo questa fase di riavvio dei laboratori, si è passati quindi allo studio effettivo del processo di produzione, delle materie prime e del prodotto finito. Nella produzione dei manufatti, grande importanza riveste la documentazione che descrive tutte le varie fasi. Si sono quindi riviste le istruzioni operative per ogni singolo manufatto, e sono state scritte le istruzioni operative nel caso di prodotti commissionati alla ditta nel corso del tirocinio. Per dare quindi un'idea dell'insieme di tutte queste operazioni, si sono descritte nel capitolo 2, la varie fasi in ordine temporale che concorrono alla produzione del pezzo, partendo dalla preparazione dei materie prime; unitamente a ciò si è descritto il tipo di tecnologia adottata dalla ditta ovvero l'RTM a stampo aperto.

Per lo studio delle materie prime e del prodotto finito sono necessari dei metodi per poterli valutare. E questi metodi sono proprio quelli descritti nella seconda parte del capitolo 3.

I risultati ottenuti sono stati poi valutati ed elaborati nel capitolo 4. Gli studi condotti hanno permesso di valutare l'effetto degli agenti reticolanti quali iniziatori ed acceleranti sulle tempistiche di processo, tramite prove di reattività; valutare la lavorabilità di resina e gelcoat in funzione delle temperature e delle pressioni di lavoro tramite prove di viscosità. Per il prodotto finito, tramite le prove meccaniche in conclusione di tutti gli studi effettuati, si sono verificate le corrispondenze con le specifiche dei clienti, ma anche l'effetto di cariche e fibre di rinforzo sulle proprietà della resina di base; questo ha permesso di mettere in luce i principali aspetti che portano alla realizzazione di parti di carrozzerie in vetroresina.

Riferimenti bibliografici

La presente tesi è disponibile a titolo di consultazione, presso la biblioteca di Ingegneria dell'Università di Padova, questo grazie alla disponibilità della ditta, dove ho condotto il tirocinio.

Le descrizioni correlate alle proprietà della materie prime sono ricavate in gran parte, dalle schede tecniche dei fornitori. Per questioni di privacy perciò, non possono essere riportati i nomi dei fornitori della ditta Trucker.

Norma UNI EN ISO 9000:2005

Sistemi di gestione per la qualità - Fondamenti e vocabolario

ICS :[01.040.03] [03.120.10]

Commissioni Tecniche :[GESTIONE PER LA QUALITÀ E TECNICHE DI SUPPORTO]

Aree Tematiche:[QUALITA', CONFORMITA' E METROLOGIA]

Norma UNI EN ISO 9001:2008

Sistemi di gestione per la qualità - Requisiti

ICS :[03.120.10]

Commissioni Tecniche :[GESTIONE PER LA QUALITÀ E TECNICHE DI SUPPORTO]

Aree Tematiche :[QUALITA', CONFORMITA' E METROLOGIA]

UNI EN ISO 9004:2009

Gestire un'organizzazione per il successo durevole - L'approccio della gestione per la qualità

ICS :[03.120.10]

Commissioni Tecniche :[GESTIONE PER LA QUALITÀ E TECNICHE DI SUPPORTO]

Aree Tematiche :[QUALITA', CONFORMITA' E METROLOGIA]

Norma UNI EN 61:1978

Materie plastiche rinforzate con fibre di vetro. Determinazione delle caratteristiche a trazione.

ICS :[83.120]

Commissioni Tecniche :[UNIPLAST]

Aree Tematiche :[MATERIALI DI BASE E TECNOLOGIE APPLICATE]

Norma UNI EN ISO 14125:2011

Compositi plastici rinforzati con fibre - Determinazione delle proprietà a flessione

ICS :[83.120]

Commissioni Tecniche :[UNIPLAST]

Aree Tematiche :[MATERIALI DI BASE E TECNOLOGIE APPLICATE]

Norma UNI EN ISO 180:2009

Materie plastiche - Determinazione della resistenza all'urto Izod

ICS :[83.080.01]

Commissioni Tecniche :[UNIPLAST]

Aree Tematiche :[MATERIALI DI BASE E TECNOLOGIE APPLICATE]

Norma UNI EN 59:1977

Materie plastiche rinforzate con fibre di vetro. Determinazione della durezza mediante durometro Barcol.

ICS :[83.120]

Commissioni Tecniche :[UNIPLAST]

Aree Tematiche :[MATERIALI DI BASE E TECNOLOGIE APPLICATE]

Dediche e Ringraziamenti

Ringrazio la ditta Trucker presso la quale ho condotto il tirocinio. Mi sono sentito accolto e ho sempre trovato grande disponibilità da parte di tutti nei miei confronti. In particolare voglio ringraziare il mio tutor Aldo Spiazzi, e i colleghi Franco, Gianluca, Lucio e Massimo con i quali ho instaurato un'ottima amicizia. Voglio anche ringraziare Carlo per avermi aiutato nelle prime fasi del tirocinio e avermi insegnato come gestire i laboratori.

Ringrazio il prof. Amedeo Maddalena per avermi seguito con attenzione e disponibilità durante tutto il periodo di tirocinio, e anche per i suoi preziosi consigli.

Tutti i miei compagni di università che con la loro simpatia e originalità, rendono le mie giornate a Padova momenti trascorsi con piacere in compagnia.

Ringrazio per la forte amicizia che mi lega a loro Alberto, Andrea ed Elia, compagni di chiacchiere, di scherzi e che mi accettano e sopportano per quello che sono.

Dedico questa tesi ai miei cari nonni Giuseppe e Romilda, scomparsi da poco, che mi hanno sempre dimostrato grande affetto e che mi hanno sempre fatto sentire speciale.

Ringrazio i miei cugini Gianluca e Pierluigi che sono come dei fratelli, e che mi hanno aiutato numerose volte in questi anni di università. Così come i miei zii Lucia e Luigi sui quali posso sempre contare.

E per ultimi, ma non meno importanti, ringrazio di cuore i miei genitori Antonella e Antonio, perchè senza il loro amore e il loro continuo sostegno, oggi non sarei l'uomo che sono, e non avrei raggiunto questo importante traguardo della mia vita.