

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

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

**VALUTAZIONE, SCREENING E CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DI POLIMERI  
APPLICATI A NUCLEI MOBILI ELETTROMAGNETICI DESTINATI A CONTROLLI  
MULTIFUNZIONALI PER APPARECCHI DOMESTICI A GAS**

*Relatore: Prof.ssa Giovanna Brusatin*

*Correlatore: Ing. Marco Croin*

*Ing. Marco Scopesi*

*Laureanda: GIULIA NOVENTA*

ANNO ACCADEMICO 2012-2013







# Indice

<b>INTRODUZIONE.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1-COMPONENTE OGGETTO DI STUDIO .....</b>	<b>3</b>
1.1 VALVOLA MULTIFUNZIONALE SIGMA .....	3
1.1.1 Funzionamento .....	4
1.1.2 Elettrovalvola EV1 EV2 .....	5
1.2 PROBLEMA DI RESISTENZA AD USURA NUCLEO MOBILE EV1 .....	6
1.3 CONDIZIONI OPERATIVE NUCLEO MOBILE EV1 .....	7
1.3.1 Condizioni di stoccaggio .....	7
1.3.1.1 Temperatura .....	7
1.3.1.2 Umidità .....	7
1.3.2 Condizioni di esercizio.....	8
1.3.2.1 Sigma PS .....	8
1.3.2.2 Sigma DC .....	8
<b>CAPITOLO 2-SELEZIONE DEL MATERIALE .....</b>	<b>9</b>
2.1 CRITICITÀ POLIMERO DI UTILIZZO .....	9
2.1.1 Resistenza a basse temperature .....	9
2.1.1.1 Coefficiente di dilatazione termica .....	9
2.1.1.2 Sostituzione rondella Cu – Be (Sigma DC) .....	10
2.1.2 Compatibilità con umidità .....	11
2.1.3 Permanenza prolungata ad elevate temperature .....	11
2.1.3.1 Fusione/decomposizione .....	11
2.1.3.2 Resistenza chimica-compatibilità .....	11
2.1.3.3 Instabilità dimensionale termica .....	12
2.1.4 Carico costante di compressione a 120°C.....	14
2.1.5 Usura .....	15
2.1.6 Processo di costampaggio ad iniezione.....	15
2.2 SELEZIONE PRELIMINARE DEL POLIMERO .....	16
2.2.1 Selezione tramite software CES .....	16
2.2.1.1 Parametri discriminanti .....	16
2.2.1.2 Selezione grafica .....	18
2.2.2 Soluzioni presenti in letteratura.....	22
<b>CAPITOLO 3-MATERIALI TESTATI .....</b>	<b>25</b>
3.1 PBT (POLIBUTILENTEREFTALATO) .....	25
3.1.1 Generalità su poliesteri alifatici-aromatici .....	25

3.1.2	Proprietà .....	26
3.1.3	Tipi commerciali e applicazioni .....	26
3.2	PA66 (NYLON) .....	27
3.2.1	Generalità sulle poliammidi .....	27
3.2.2	Proprietà .....	28
3.2.3	Tipi commerciali e applicazioni .....	30
3.3	POM (POLIOSSIMETILENE) .....	30
3.3.1	Generalità sulle resine acetaliche .....	30
3.3.2	Proprietà .....	30
3.3.3	Tipi commerciali e applicazioni .....	31
3.4	PEI (POLIETERIMMIDE) .....	32
3.4.1	Generalità sulle poliimmidi .....	32
3.4.2	Proprietà .....	32
3.4.3	Tipi commerciali e applicazioni .....	33
3.5	PC (POLICARBONATO) .....	34
3.5.1	Generalità sui policarbonati .....	34
3.5.1	Proprietà .....	34
3.5.2	Tipi commerciali e applicazioni .....	35
3.6	PPS (POLIFENILENSOLFURO) .....	35
3.6.1	Generalità sui polisolfuri aromatici .....	35
3.6.2	Proprietà .....	35
3.6.3	Tipi commerciali e applicazioni .....	36
3.7	LC (POLIMERI LIQUIDO-CRISTALLINI) .....	37
3.7.1	Generalità sui poliarilati .....	37
3.7.2	Proprietà .....	38
3.7.3	Tipi commerciali e applicazioni .....	39
<b>CAPITOLO 4</b>	<b>PROCEDURA SPERIMENTALE .....</b>	<b>41</b>
4.1	MORFOLOGIA CAMPIONI .....	41
4.2	PIANO PROVE .....	42
4.2.1	Test di compatibilità .....	42
4.2.1.1	Compatibilità con olio lubrificante .....	43
4.2.1.2	Compatibilità con gas .....	43
4.2.1.3	Compatibilità con umidità .....	44
4.2.2	Test con campioni completi: nucleo mobile costampato .....	44
4.2.2.1	Resistenza alle basse temperature .....	44
4.2.2.2	Resistenza ad usura (sigma DC) .....	45
4.2.2.3	Resistenza al creep per sigma DC (sostituzione rondella CU-BE con polimero) .....	48

<b>CAPITOLO 5-RISULTATI .....</b>	<b>51</b>
5.1 TEST DI COMPATIBILITÀ.....	51
5.1.1 <i>Compatibilità con olio lubrificante</i> .....	52
5.1.1.1 test 15 giorni a 120°C .....	52
5.1.1.2 test 22 giorni a 150°C .....	52
5.1.2 <i>Compatibilità con gas</i> .....	56
5.1.2.1 test in condizioni di flusso.....	56
5.1.2.2 test in n-Pentano .....	56
5.1.3 <i>Compatibilità con umidità</i> .....	57
5.2 TEST CON CAMPIONI COMPLETI: NUCLEO MOBILE COSTAMPATO .....	57
5.2.1 <i>Resistenza alle basse temperature</i> .....	57
5.2.2 <i>Resistenza ad usura (sigma DC)</i> .....	57
5.2.2.1 Test completo .....	57
5.2.2.2 Invecchiamento termico e usura .....	59
5.2.2.3 Usura a basse temperature.....	62
5.2.3 <i>Test per sostituzione rondella Cu-Be (Sigma DC)</i> .....	64
5.2.3.1 Incollaggio polimero-acciaio .....	64
5.2.3.2 Creep polimero .....	64
<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>67</b>
<b>SVILUPPI FUTURI.....</b>	<b>71</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....</b>	<b>73</b>



# Introduzione

Lo studio qui presentato è stato svolto all'interno del reparto Ricerca e Sviluppo dell'azienda padovana Sit La Precisa, appartenente al gruppo SIT.

SIT si occupa dello sviluppo e produzione di componenti e sistemi per il controllo, la regolazione e la sicurezza negli apparecchi a gas. I principali campi di applicazione comprendono: apparecchi per il riscaldamento domestico, impianti di cottura industriale, motori alimentati a gas, elettrodomestici. L'azienda fornisce nel mercato un'ampia gamma di prodotti tra cui: controlli meccanici, controlli elettronici, sensori, ventilatori per il riscaldamento, kit scarico fumi, ventilatori per cappe, sistemi innovativi integrati di combustione.

L'interesse di questo lavoro di tesi ricade su una particolare categoria di controlli meccanici, nello specifico si tratta di valvole multifunzionali per apparecchi domestici a gas. (<sup>1</sup>)

Il presente studio riguarda il nucleo mobile di un attuatore lineare elettromagnetico appartenente ad un'elettrovalvola di sicurezza; quest'ultima è comunemente inserita nelle valvole multifunzionali Sit. Nel componente citato è stato riscontrato un problema di usura, derivato dai ripetuti cicli di apertura/chiusura dell'elettrovalvola considerata. Per ridurre il fenomeno la soluzione tuttora adottata consiste in un trattamento superficiale di teflonatura del nucleo mobile.

Scopo di questa tesi è trovare una soluzione alternativa al rivestimento superficiale in Teflon che, per motivi aziendali, verrà sostituito. La tecnologia più consona all'applicazione richiesta risulta essere il costampaggio: utilizzando lo stampaggio ad iniezione è possibile, infatti, rivestire la superficie metallica del nucleo mobile con uno strato polimerico a spessore costante, e far fronte così al problema di usura. A questo punto diventa determinante la corretta selezione e validazione del materiale polimerico più adatto all'applicazione richiesta.

Nella prima parte della tesi verrà identificato, nel dettaglio, il componente oggetto di studio (Capitolo 1) e le condizioni operative a cui esso è sottoposto.

Le medesime condizioni dovranno essere sopportate dal polimero scelto per l'applicazione, e verranno pertanto tradotte in requisiti che guideranno nella selezione del materiale più adatto allo scopo (Capitolo 2). I possibili candidati saranno scelti in base alla valutazione delle caratteristiche dei singoli materiali, ricerca bibliografica e, non per ultima, la disponibilità del fornitore.

Nel terzo capitolo verranno presentati nel dettaglio i polimeri risultanti dalla selezione, destinati quindi alla successiva fase sperimentale.

Per verificare la resistenza del costampato alle condizioni di utilizzo, è stato elaborato uno specifico piano prove (Capitolo 3) a cui è seguita una campagna sperimentale mirata (Capitolo 4).

Nel quinto capitolo infine sono riportati i risultati, che faranno emergere i materiali più idonei all'applicazione richiesta.



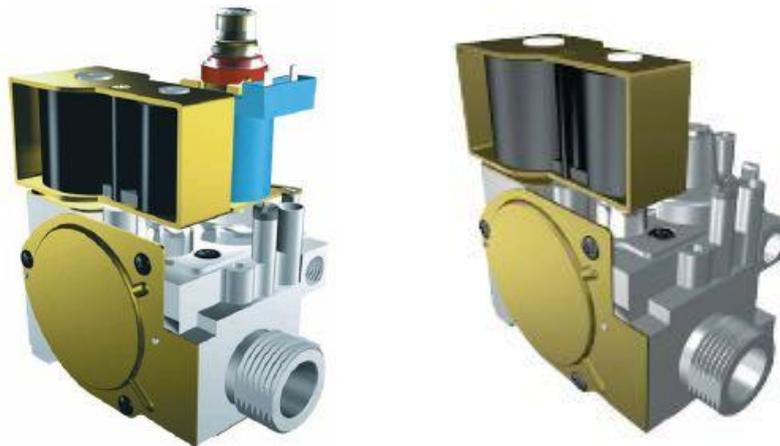
# Capitolo 1

## Componente oggetto di studio

Il presente lavoro di tesi si riferisce ad un componente coinvolto nell'azione di apertura/chiusura di valvole multifunzionali Sigma. Per comprenderne meglio le caratteristiche, in questo capitolo verrà discussa brevemente la funzione del componente stesso e le condizioni operative a cui è soggetto.

### 1.1 Valvola multifunzionale SIGMA

Il tema trattato in questa sede riguarda un componente normalmente inserito in dispositivi multifunzionali per apparecchi di combustione gas. In particolar modo l'interesse ricade in una specifica categoria di prodotti: Sigma 840-843-845-848, di cui un esempio è riportato in figura 1.1.



*Figura 1.1: valvola multifunzionale Sigma: a sinistra modello rappresentativo delle serie 840, 843, 845; a destra modello di Sigma 848*

I prodotti Sigma 840, 843 e 845 hanno applicazione in apparecchi domestici a gas quali:

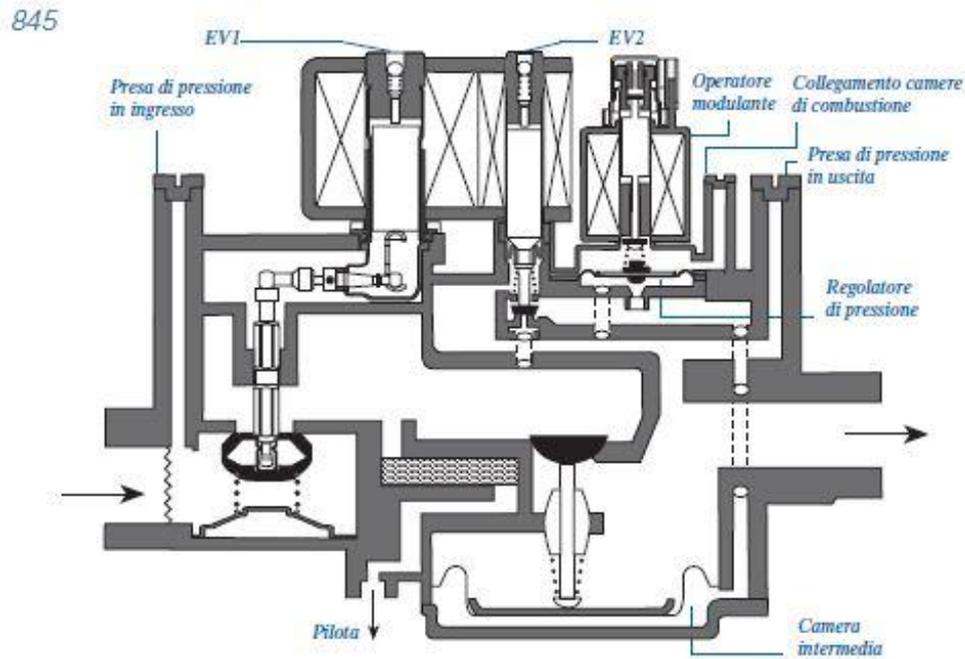
- Caldaie per riscaldamento;
- Caldaie combinate;
- Scaldabagni;
- Stufe.

I prodotti Sigma 848 consentono un controllo fine del rapporto aria/gas e sono tipicamente utilizzati nelle caldaie a condensazione. <sup>(1)</sup>

### 1.1.1 Funzionamento

In generale la serie Sigma è dotata di regolatore di pressione servoassistito e dispone di due elettrovalvole di sicurezza per il controllo del flusso di gas (figura 1.2):

- **EV1:** prima elettrovalvola, una volta alimentata elettricamente apre direttamente la via di gas agendo sul primo otturatore.
- **EV2:** seconda elettrovalvola, interviene sul circuito di servo-regolazione consentendo l'accesso del gas nella camera sottostante il secondo otturatore (camera intermedia).



*Figura 1.2: meccanismo di funzionamento serie Sigma 845*

Nel caso vi sia un'interruzione dell'alimentazione elettrica o di gas, la spinta delle molle di contrasto poste sugli otturatori garantisce la chiusura automatica delle vie di gas.

La regolazione della pressione avviene tramite un circuito di servo-regolazione.

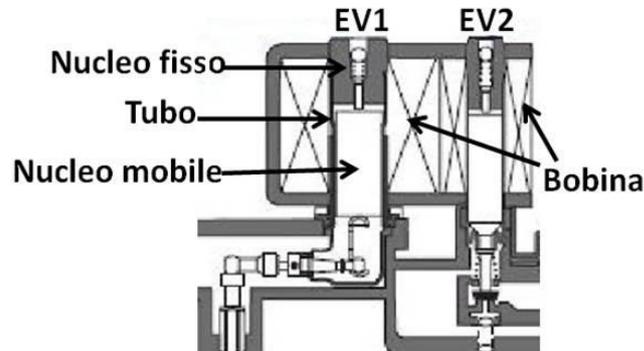
La pressione di uscita viene mantenuta costante al variare della portata e della pressione di ingresso al valore fissato dell'operatore modulante (per Sigma 843 e 845).

Quando la pressione in uscita diventa maggiore del valore richiesto la membrana del regolatore di pressione si solleva e di conseguenza la pressione nella camera intermedia diminuisce, in tal modo l'otturatore si abbassa riducendo la pressione di uscita al valore prefissato.

Similmente quando la pressione in uscita diminuisce la pressione della camera intermedia aumenta alzando l'otturatore e quindi aumentando la pressione in uscita.<sup>(1)</sup>

### 1.1.2 Elettrovalvola EV1 EV2

All' interno della valvola multifunzionale Sigma si verifica passaggio di gas qualora le elettrovalvole EV1 ed EV2 si trovino in posizione aperta; ciò si verifica per applicazione di una specifica tensione o corrente e corrisponde alla situazione in cui il nucleo mobile (ferro magnete) si trova a contatto con il nucleo fisso posto all' interno del tubo (figura 1.3).



*Figura 1.3: elettrovalvole EV1 EV2 serie Sigma*

L' apertura/chiusura dell' elettrovalvola è governata da un attuatore lineare elettromagnetico, composto da: un nucleo mobile, un nucleo fisso, un tubo e una bobina. Le bobine (una per EV1 ed una per EV2) generano la forza magnetomotrice necessaria all' azionamento e sono costituite da un avvolgimento di fili di rame con un numero prefissato di spire. Facendo passare una certa corrente all' interno dei conduttori, si genera un campo magnetico che porta in nucleo mobile a contatto con il nucleo fisso. Quando viene interrotta l' alimentazione invece, il nucleo mobile viene riportato nella posizione iniziale da una molla di contrasto.

Per quanto riguarda l' elettrovalvola EV1 si distinguono due tipologie di valvole Sigma:

- **Sigma DC:** il nucleo mobile di EV1 è immerso in olio, il complesso comprendente nucleo mobile, nucleo fisso, tubo, olio e piattello viene definito assieme EV1 (figura 1.4).
- **Sigma PS:** il nucleo mobile EV1 lavora a secco, si trova dunque a diretto contatto con il gas d'ingresso nella valvola.



*Figura 1.4: assieme EV1 valvola Sigma DC*

Il componente oggetto di studio nel presente lavoro di tesi è il nucleo mobile dell' assieme EV1 di Sigma PS e Sigma DC.<sup>(1)</sup>

## 1.2 Problema di resistenza ad usura nucleo mobile EV1

Il nucleo mobile EV1 scorre all' interno del tubo con un gioco permesso di circa 0,2mm, lo spostamento si compie quindi in direzione non perfettamente parallela all' asse di simmetria del nucleo (condizione ideale). Il componente in questione è garantito per un numero di cicli (apertura-chiusura) della valvola pari a  $10^6$ ; per ogni ciclo, il nucleo mobile compie una corsa di circa 6-8mm che in vita si può tramutare in una corsa totale di 6-8km. Da ciò è evidente come il materiale costituente il nucleo mobile EV1 sia soggetto a rilevanti fenomeni di usura, tali fenomeni interessano solo marginalmente il nucleo mobile EV2 in quanto le forze in gioco sono minori, così come la corsa complessiva che esso deve compiere.

Per il gruppo EV1 il problema di usura è stato risolto applicando al nucleo mobile un trattamento superficiale di teflonatura (figura 1.5), operazione che consente di portare il coefficiente di attrito dinamico acciaio-acciaio da circa 0,57 a 0,04 (teflon-acciaio).

Il trattamento si è dimostrato efficace ma allo stesso tempo costoso, motivazione che ha spinto verso la ricerca di nuove soluzioni più economiche.



*Figura 1.5: nucleo mobile teflonato EV1 per valvola Sigma DC*

La teflonatura può essere sostituita da un' operazione di costampaggio del nucleo mobile con polimero. I torniti in acciaio costituenti il corpo del nucleo vengono forniti da Sit mentre lo stampo e l' intera operazione viene gestita da un fornitore esterno.

Sono state valutate due possibili geometrie per il componente (figura 1.6), per semplicità verranno richiamate nel testo con i seguenti nominativi:

- **Boccola:** il polimero riveste il tornito in acciaio similmente ad una boccola, estendendosi per gran parte della sua lunghezza
- **Due fascette:** prevede l' iniezione del polimero in due zone separate, la geometria è tale da concentrare il materiale nelle zone di maggior usura del nucleo.



*Figura 1.6: geometria nucleo mobile EV1 costampato Sigma DC: a sinistra a due fascette, a destra simil boccola*

Un problema secondario nella realizzazione del costampato riguarda la sostituzione di un componente posto alla sommità del nucleo mobile avente la funzione di traferro, nello specifico si tratta di una rondella in Cu-Be presente in valvole Sigma DC, che viene tuttora aggiunta al nucleo teflonato mediante operazioni secondarie. La geometria del componente finale costampato dovrà quindi prevedere, nella zona superiore del nucleo mobile deputata alla rondella, uno spessore di polimero di circa 0,2mm (figura 1.7). E' necessario che tale spessore rimanga costante per l'intera vita del componente, si tratta dunque di una zona critica; qualora l'utilizzo del polimero si rivelasse inefficace sarà possibile tornare alla rondella Cu-Be apportando alcune modifiche allo stampo pilota.



*Figura 1.7: nucleo mobile EV1: a sinistra teflonato con rondella Cu-Be in sommità, a destra costampato simil boccia (rondella sostituita dal polimero)*

Scopo del presente lavoro di tesi sarà quindi quello di trovare il polimero più adatto per le applicazioni appena descritte, considerando una serie di condizioni operative a cui il componente può essere sottoposto.

### **1.3 Condizioni operative nucleo mobile EV1**

Come già discusso, l'obiettivo principale è la ricerca di un polimero adatto al costampaggio del nucleo mobile EV1 che risolva i problemi di usura dello stesso. Per svolgere tale funzione il polimero dovrà prima resistere ad una serie di condizioni a cui il componente è soggetto in fase di utilizzo e di stoccaggio.

#### **1.3.1 Condizioni di stoccaggio**

##### **1.3.1.1 Temperatura**

Il nucleo mobile può essere staccato entro un intervallo di temperature che va da un massimo di 70°C ad un minimo di -40°C

##### **1.3.1.2 Umidità**

Il componente in fase di stoccaggio può trovarsi a contatto con una certa percentuale di umidità non stimabile. Solo per Sigma DC nella fase di stoccaggio in valvola, il nucleo mobile sarà isolato dall'ambiente esterno, in quanto inserito nell'assieme EV1 immerso in olio.

### 1.3.2 Condizioni di esercizio

E' necessario osservare, in via preliminare che le temperature all' interno della valvola sono variabili a seconda delle zone considerate, esse dipendono dalla potenza, tensione di alimentazione, tipologia di gas e temperatura ambiente. In via approssimativa, data una temperatura ambiente esterna alla valvola, si considera per il componente in esame una temperatura di circa 50°C superiore.

#### 1.3.2.1 Sigma PS

- In esercizio il nucleo mobile, scorrendo all' interno del tubo, è soggetto ad un certo grado di usura, per specifica aziendale deve subire  $10^6$  cicli di apertura-chiusura in valvola a contatto con gas a circa 70°C di temperatura ambiente.
- Il componente per una stima di vita di 15 anni sarà a contatto con gas di 1<sup>a</sup> 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> famiglia (in generale miscele di metano, idrogeno, azoto, propano, butano) ad una temperatura massima in continuo di 120°C, e minima di -10°C.

#### 1.3.2.2 Sigma DC

- Il nucleo mobile deve subire  $10^6$  cicli di apertura-chiusura in valvola a contatto con olio a circa 70°C di temperatura ambiente.
- Il componente per una stima di vita di 15 anni sarà a contatto con olio ad una temperatura massima in continuo di 120°C, e minima di -10°C.
- In caso di sostituzione rondella Cu-Be: l' elettrovalvola può rimanere in posizione aperta anche per anni; nell' arco di questo tempo lo spessore di polimero di 0,2mm dovrà subire un carico costante a compressione di circa 0,23 MPa dovuto all'attrazione elettromagnetica del nucleo fisso. Tale condizione dovrà essere sopportata ad una temperatura di 120°C senza causare nel tempo riduzioni di spessore.

# Capitolo 2

## Selezione del materiale

Le condizioni operative a cui è soggetto il componente di interesse potrebbero risultare problematiche se applicate ad un materiale polimerico. Nella prima parte del capitolo verranno elencate le principali criticità a cui il materiale potrebbe andare incontro. Queste si tradurranno poi in requisiti che il polimero dovrà soddisfare per risultare adatto all'applicazione prevista.

### 2.1 Criticità polimero di utilizzo

#### 2.1.1 Resistenza a basse temperature

Il componente è soggetto ad una temperatura minima di stoccaggio di  $-40^{\circ}\text{C}$ , mentre in esercizio può raggiungere  $-10^{\circ}\text{C}$  (§ 1.3.1-1.3.2).

##### 2.1.1.1 Coefficiente di dilatazione termica

Considerato un componente di lunghezza  $l_0$ , una variazione di temperatura di  $\Delta T$  ( $T_{\text{finale}} - T_{\text{iniziale}}$ ) si traduce in una dilatazione (se  $\Delta T > 0$ ) o contrazione (se  $\Delta T < 0$ )  $\Delta l = l_0 \alpha \Delta T$  con  $\alpha$  coefficiente di dilatazione termica lineare. Nel caso in cui la deformazione sia impedita si genera uno stato di tensione; il caso più semplice è rappresentato da componenti aventi sviluppo monodimensionale lungo una direzione dell'asse  $z$ . La deformazione impedita è pari a:

$$\varepsilon_{z,TERMICA} = \alpha \Delta T$$

secondo la legge di Hooke:

$$\varepsilon_{z,MECCANICA} = \sigma / E$$

$$\varepsilon_{z,TOTALE} = \varepsilon_{z,MECCANICA} + \varepsilon_{z,TERMICA} = 0 \Rightarrow \sigma / E + \alpha \Delta T = 0 \Rightarrow \sigma = -\alpha E \Delta T$$

Per un elemento bidimensionale la formula diventa:

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma = \frac{-\alpha E \Delta T}{1 - \mu}$$

Mentre in caso tridimensionale vale:

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \sigma = \frac{-\alpha E \Delta T}{1 - 2\mu}$$

con  $\mu$  = modulo di Poisson. <sup>(2)</sup>

Il coefficiente di dilatazione termica lineare dell'acciaio costituente il nucleo mobile è di circa  $10\mu/^\circ\text{C}$ , valore molto più basso rispetto al rispettivo del polimero (circa  $100\mu/^\circ\text{C}$ ); tale differenza costituisce un problema per il fatto che i due materiali sono tra loro vincolati, quindi non liberi di deformarsi in alcune direzioni. L'effetto maggiore sarà risentito a basse temperature: il polimero tenderà a contrarsi molto di più di quanto sia possibile per l'acciaio, ciò determinerà uno stato tensionale di compressione nell'acciaio e di trazione (più gravoso) nel polimero. La condizione appena descritta potrebbe portare al raggiungimento del limite di snervamento o di rottura del polimero a tale temperatura, che a sua volta causerebbe insorgenza di cricche nel materiale.

Per quanto riguarda lo stato tensionale, è possibile, per il caso in esame fare riferimento ad un modello semplificato e calcolare indicativamente la tensione di trazione a cui può essere sottoposto il polimero a seguito di un calo di temperatura. Si considera la condizione peggiore corrispondente ad un raffreddamento da  $70^\circ\text{C}$  a  $-40^\circ\text{C}$  per un  $\Delta T \cong -110$ .

Verrà fatto riferimento alla formula per il calcolo della tensione in caso bidimensionale, in quanto si avvicina maggiormente alla situazione in esame.

Si considerano come caratteristiche meccaniche dei valori medi indicativi per un materiale polimerico generico, il modulo di Young ( $E$ ), Poisson ( $\mu$ ) e coefficiente di dilatazione termica ( $\alpha$ ), verranno, in via approssimativa, considerati costanti al variare della temperatura:

$$\mu \cong 0.3, E \cong 3\text{GPa}, \alpha \cong 100\mu/^\circ\text{C}$$

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma = \frac{-\alpha E \Delta T}{1 - \mu} = \left(100 * 10^{-6} * 3 * 10^9 * 110\right) / (1 - 0.3) = 47\text{MPa}$$

Si valuti che in media un materiale polimerico ha valori di tensione di snervamento superiori a  $50\text{MPa}$ , quindi, teoricamente, non vi sono problemi per quanto riguarda la rottura del materiale. E' necessario però ricordare che si è fatto riferimento ad un modello semplificato, e che vi sono polimeri per cui  $47\text{MPa}$  possono risultare un valore critico.

### 2.1.1.2 Sostituzione rondella Cu – Be (Sigma DC)

Se la temperatura di lavoro è molto inferiore alla temperatura di transizione vetrosa del polimero ( $T_g$ ) del polimero il comportamento di quest'ultimo risulta essere più fragile. Il componente in esercizio, è sottoposto a continui urti determinati dall'attrazione del nucleo mobile verso il nucleo fisso in concomitanza con l'apertura della valvola. La sollecitazione è

concentrata su uno spessore di materiale polimerico di circa 0,2 mm e può quindi esser tale da portare a rottura fragile dello strato considerato.

### **2.1.2 Compatibilità con umidità**

In fase di stoccaggio il polimero costampato potrebbe assorbire una certa percentuale di umidità rigonfiandosi; la deformazione può diventare tale da occupare il gioco presente tra nucleo mobile e tubo, causando così il grippaggio del componente in esercizio.

### **2.1.3 Permanenza prolungata ad elevate temperature**

In esercizio il componente è soggetto ad una temperatura massima in continuo di 120°C, a contatto con olio per Sigma DC e contatto con gas per Sigma PS.

Si parla di invecchiamento termico quando il processo di degrado del polimero avviene nel tempo, esso comporta un deterioramento delle proprietà del polimero stesso. Il deterioramento può riguardare proprietà meccaniche, fisiche (perdita di colore o ingiallimento) o chimiche, queste a loro volta possono costituire caratteristiche funzionali o meno del componente considerato. Si parla in generale di invecchiamento fisico, se dovuto a fenomeni reversibili, chimico se irreversibile, in questo caso si può verificare rottura dei legami all'interno della molecola o parziale reticolazione.

I principali effetti del processo di invecchiamento applicato al caso in esame, sono qui riportati.

#### **2.1.3.1 Fusione/decomposizione**

La permanenza ad elevate temperature può causare, nei casi più drastici, fusione di polimeri termoplastici o decomposizione nel caso di termoindurenti, condizione in ambedue i casi inaccettabile.

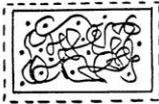
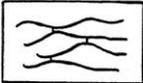
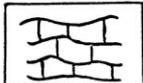
#### **2.1.3.2 Resistenza chimica-compatibilità**

Il contatto prolungato del polimero con un liquido o gas può causare un rigonfiamento del materiale, tale fenomeno si può presentare in Sigma DC per immersione del componente in olio siliconico ed in Sigma PS per contatto con gas di 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup> famiglia.

Nel rigonfiamento il liquido o il solvente, diffonde e viene assorbito all'interno del polimero; tale fenomeno forza la separazione tra le macromolecole costituenti il materiale, allontanandole reciprocamente e provocando l'espansione del polimero. La deformazione così generata per l'intera vita del materiale, essendo il componente in costante contatto con l'ambiente descritto. L'aumentata separazione tra le catene molecolari, inoltre, fa sì che il polimero diventi più tenero e duttile. La stabilità in presenza di solventi, per quanto riguarda il polimero, dipende dalla sua struttura e dalla forza dei legami intermolecolari (figura 2.1); la

resistenza al rigonfiamento aumenta quindi per polimeri termoplastici cristallini o termoindurenti (grazie alla reticolazione).

Il fenomeno di rigonfiamento può essere accelerato dall'azione della temperatura di utilizzo, causando potenzialmente grippaggio del componente.<sup>(2,3)</sup>

Termoplastici amorf rigonfiamento facile ev. solubile	
Termoplastici cristallini rigonfiamento difficile poco solubile	
Elastomeri rigonfiamento facile non solubile	
Termoindurenti rigonfiamento difficile non solubile	

**Figura 2.1:** resistenza dei polimeri a rigonfiamento<sup>(3)</sup>

### 2.1.3.3 Instabilità dimensionale termica.

L'elevata temperatura genera deformazioni nel polimero proporzionali al coefficiente di dilatazione termica. Tali deformazioni diventano inaccettabili se si verifica grippaggio del nucleo mobile all'interno del tubo. L'espansione termica di un materiale polimerico può essere ridotta tramite aggiunta di fibre di vetro o carbonio.<sup>(2)</sup>

Nel caso in esame si può utilizzare un modello semplificato per calcolare, in via approssimativa il coefficiente di dilatazione massimo permesso.

Si consideri un singolo elemento polimerico monodimensionale, di lunghezza pari al diametro esterno del nucleo mobile costampato, l'aumento limite in lunghezza sarà pari al gioco concesso tra nucleo e tubo (0.2mm). Se ne ricava dunque la deformazione massima consentita:

$$\varepsilon_z = (10.2 - 10) / 10 = 0.02mm$$

La dilatazione del materiale si verifica con aumento di temperatura, la condizione peggiore si può presentare da -10°C a 120°C, si considera quindi un  $\Delta T \cong 130$ , da cui si può ricavare l' $\alpha$  limite concesso:

$$\varepsilon_{z,TERMICA} = \alpha \Delta T \Rightarrow \alpha = \varepsilon_{z,TERMICA} / \Delta T = 0.02 / 130 = 154 \mu / ^\circ C$$

Si tratta ovviamente di un valore indicativo, che viene considerato costante al variare della temperatura (nella realtà varia).

I polimeri ad elevata temperatura possono inoltre rammollire e deformarsi sensibilmente sotto carico. La stabilità termica di un polimero dipende, in generale, dalla struttura molecolare e dalla tipologia di legami presenti: la resistenza termica di un termoindurente o di un termoplastico ad elevata cristallinità è molto più elevata rispetto ad un polimero termoplastico amorfo.

In letteratura vengono indicate alcune temperature che definiscono il regime di temperatura entro cui la deformabilità di un materiale polimerico è ridotta (figura 2.2):

**Temperatura di rammollimento:** temperatura alla quale un ago di Vicat (punzone con estremità piatta ed area di  $1\text{mm}^2$ ) sottoposto ad un determinato carico (10N per procedimento A, 50N per procedimento B) penetra di 1 mm all'interno del campione.

**Temperatura di distorsione (HDT):** viene valutata controllando l'abbassamento in mezzeria di un campione sottoposto a flessione (allungamento fibre in trazione dello 0.2%) sotto carichi predefiniti (1.85MPa per procedimento A, 0.46MPa per B, 8MPa per C) e sempre in immersione.

Data la severità della prova, la temperatura di distorsione costituisce normalmente un limite di temperatura inferiore rispetto a quella di rammollimento.<sup>(2)</sup>

**Indice termico relativo (RTI):** (o Temperatura di utilizzo in continuo) definito come la temperatura che può essere sopportata da un materiale per 100.000 ore, in aria, con un calo massimo del 50% di una determinata proprietà. Il valore di RTI può essere utilizzato, come linea guida conservativa, come massima temperatura di utilizzo in continuo. Molte applicazioni hanno requisiti di durata inferiore, per cui sulle schede tecniche dei singoli prodotti sono spesso riportati i valori relativi alle 5.000 e 10.000 ore. E' descritta dalle seguenti normative: UL 746B, ASTM D 3045.<sup>(4)</sup>

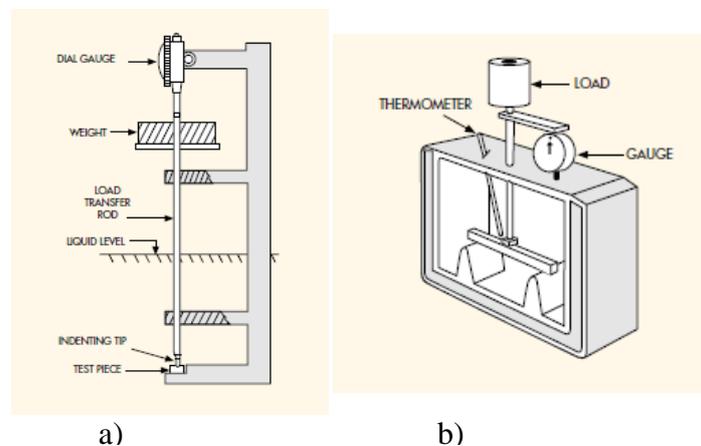
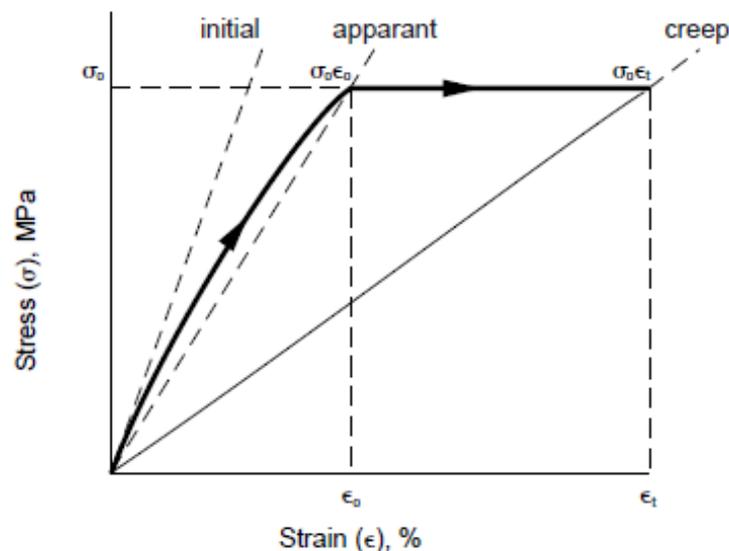


Figura 2.2: set sperimentale per misurazione di a) Temperatura di rammollimento, b) Temperatura di distorsione <sup>(5)</sup>

### 2.1.4 Carico costante di compressione a 120°C

Il materiale polimerico, in una zona di spessore 0.2 mm subisce per tempo prolungato un carico costante di 0,23MPa a circa 120°C, tale condizione determina problemi di creep.

Si definisce Creep il fenomeno di lenta e continua deformazione nel tempo del materiale sottoposto ad uno sforzo costante, per i polimeri si può manifestare anche a temperatura ambiente. Caratterizza i polimeri termoplastici, in quanto materiali aventi tipico comportamento viscoelastico, l'entità del processo è trascurabile per temperature al di sotto della transizione vetrosa ( $T_g$ ) mentre aumenta più vi è discostamento (in positivo) da tale temperatura. Una volta tolta la sollecitazione, i materiali polimerici sono in grado di recuperare interamente la deformazione causata: vi è recupero istantaneo della componente elastica e in tempi spesso molto lunghi viene recuperata la componente elastica ritardata. La resistenza al creep aumenta notevolmente in polimeri termoplastici cristallini, o se caricati con particelle vetrose (<sup>2</sup>).



**Figura 2.3:** curva di creep, il modulo  $E_c$  è rappresentato dalla pendenza della retta che parte dall'origine e interseca la tensione nel punto  $\sigma_0 \epsilon_t$ . (<sup>6</sup>)

Per definire il fenomeno viene comunemente utilizzato il modulo di creep ( $E_c$ ), definito come rapporto tra lo sforzo  $\sigma_0$  (costante) applicato e la deformazione unitaria  $\epsilon_t$  dopo un determinato tempo e ad una temperatura fissata:  $E_c = \sigma_0 / \epsilon_t$ .

Il creep si può verificare con carico di trazione, compressione o flessione. La condizione più gravosa si ottiene con sforzo costante di trazione, per tale motivo i dati reperibili in letteratura si riferiscono a questo caso. Per carichi costanti inferiori, almeno di 1/3 rispetto al carico di rottura a trazione, il modulo di creep a compressione, trazione e flessione può essere approssimativamente considerato lo stesso. (<sup>6</sup>)

La resistenza a creep di un materiale polimerico può essere migliorata con aggiunta di cariche, nello specifico si utilizzano fibre di carbonio o fibre di vetro (più economiche).

### *2.1.5 Usura*

Lo scorrimento del nucleo mobile all' interno del tubo può causare l' usura del polimero, fenomeno coadiuvato dall' elevata temperatura di esercizio. L' usura a sua volta, dissipa calore per attrito, aumentando localmente la temperatura nella zona interessata e causando problematiche precedentemente descritte.

Il fenomeno è minore al diminuire del coefficiente di attrito acciaio-polimero; in presenza di condizioni di lubrificazione (Sigma DC) l' attrito è ulteriormente ridotto, il caso più critico si presenta per scorrimento a secco del nucleo mobile, condizione che si verifica in Sigma PS.

Per applicazioni ad usura vengono normalmente utilizzati termoplastici con struttura semicristallina, questi possono essere modificati tramite aggiunta di additivi, per migliorare la resistenza ad usura si possono utilizzare cariche di grafite, disolfuro di molibdeno, gesso e particelle di vetro, mentre PTFE e HDPE agiscono in condizioni di attrito adesivo. La resistenza ad usura di un polimero aumenta, inoltre, all' aumentare della sua durezza.<sup>(7)</sup>

### *2.1.6 Processo di costampaggio ad iniezione*

La criticità risiede nel processo stesso di formatura del polimero. I polimeri termoidurenti hanno spesso caratteristiche di resistenza ad elevata temperatura migliori rispetto ai termoplastici, tuttavia questi ultimi presentano maggior processabilità e pertanto risultano spesso preferiti. Nel caso in questione per il processo di costampaggio ad iniezione è necessario l' utilizzo di un polimero termoplastico.<sup>(2)</sup>

## 2.2 Selezione preliminare del polimero

La selezione del materiale polimerico più adatto allo scopo è stata effettuata in più fasi. Inizialmente, in base alle criticità individuate, è stata fatta una prima selezione mediante utilizzo del software CES (EduPack 2010), i risultati ottenuti sono stati confrontati con le informazioni presenti in letteratura. L'ultima ma più cospicua selezione è stata effettuata dal fornitore, in base alla disponibilità di materiali presente al momento.

### 2.2.1 Selezione tramite software CES

#### 2.2.1.1 Parametri discriminanti

Il software consente l'inserimento di alcuni parametri, scelti come requisiti fondamentali ai quali il materiale deve sottostare.

- **Materiale:** polimero
- **Tipologia:** termoplastico, amorfo o semi-cristallino
- **Prezzo:** in questa fase non è un fattore discriminante dato che il risparmio in termini economici è legato essenzialmente al diverso processo di formatura del componente (costampaggio al posto di un trattamento superficiale). Il prezzo dunque non sarà inserito come requisito, sarà tuttavia considerato in una selezione successiva.
- **Carica:** sono stati presi in considerazione esclusivamente materiali non caricati o con fibra vetro in percentuale massima del 30%. In questa prima selezione, infatti, l'attenzione ricade caratteristiche di stabilità termica del polimero, aumentate da percentuali di fibra di carbonio o vetro; quest'ultima, essendo più economica, è preferita. L'aggiunta di particelle atte a migliorare la resistenza ad usura del materiale potrà essere considerata in un secondo momento, con qualsiasi polimero che risulti idoneo all'applicazione.

L'effetto, in generale dell'aggiunta di additivi, è riportato sinteticamente in tabella 2.1.<sup>(7)</sup>

**Tabella 2.1** : additivi, cariche ed effetti desiderati. <sup>(7)</sup>

Additives	Desired effect	Disadvantages
Glass fibers, carbon fibers	Increase in compressive strength, reduction of creep, hence higher static loading. Reduction of thermal expansion. Better resistance to wear	Increased wear, especially in paired material due to glass fibers in polar matrices. Anisotropic shrinkage
Graphite, molybdenum disulfide	Like glass fibers. Slight improvement in thermal conductivity, improved wear resistance	Reduced toughness. No significant improvement in sliding friction
Chalk, glass beads, particulate fillers	Increased compressive strength, isotropic shrinkage, improved wear, especially in nonpolar matrices	Reduced toughness
PTFE, HDPE	"Solid lubricant" in polar (glass fiber reinforced) polymeric materials, prevention of stick-slip	Acts only under adhesive friction conditions
Low molecular weight lubricants	Reduction of friction in polar matrices, prevention of stick-slip	Acts only under adhesive friction conditions

- **Proprietà termiche:** in base ai dati disponibili sono stati indicati i seguenti parametri.

**HDT a 0,45MPa** (metodo B): per la temperatura di distorsione termica è stato considerato un limite minimo di 120°C.

**Temperatura massima di esercizio:** massima temperatura alla quale il materiale può essere usato per lungo tempo (circa 60000h) senza problemi significativi, come ossidazione, modificazioni chimiche, eccessivo creep, o altre proprietà primarie per le quali il materiale è comunemente usato. Si tratta di un valore non identificato da un test universale e fa spesso riferimento alle raccomandazioni del produttore. Per tali motivi è importante sottolineare che esso fornisce soltanto un valore indicativo.<sup>(8)</sup>

Per tale temperatura è stato posto un limite minimo di 97°C.

**Temperatura minima di servizio:** minima temperatura alla quale il materiale può essere utilizzato senza diventare troppo fragile (in comparazione con la sua fragilità a temperatura ambiente). Anche in questo caso non esiste un test universale per la misura di tale valore, è spesso riportato in base alle raccomandazioni dei produttori, per i polimeri corrisponde alla temperatura di transizione duttile-fragile qualora il materiale venga portato a temperature inferiori a quella ambiente, fa solitamente riferimento ad ASTM D746 ISO 812 e 974. <sup>(8)</sup>

Per tale temperatura è stato considerato un limite massimo di -40°C.

**Coefficiente di espansione termica:** è stato indicato un limite massimo di 150 $\mu$ strain/°C.

- **Assorbimento di acqua a 24h:** aumento di peso rilevato dopo immersione del campione in acqua distillata per 24h a 23°C (ISO 62). E' stato imposto un aumento massimo in peso dell' 1%.<sup>(8)</sup>
- **Compatibilità con liquidi/gas:** per mancanza di dati non è stato possibile selezionare in base al comportamento del materiale ad elevate temperature in presenza di olio silconico e gas di 1<sup>a</sup> 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> famiglia. Tuttavia è da considerare che il contatto con olio non dovrebbe causare rilevanti problemi, la presenza di gas in temperatura potrebbe invece costituire un limite più gravoso per il polimero. In entrambi i casi si rendono necessari test sperimentali alle temperature di esercizio.
- **Processo:** costampaggio ad iniezione, da valutare separatamente alla selezione.

### 2.2.1.2 Selezione grafica

Per la selezione è stato utilizzato il livello 3 del database CES EduPack2010. Inserendo i parametri appena elencati si ottiene una prima selezione, rappresentata nel grafico di figura 2.4.

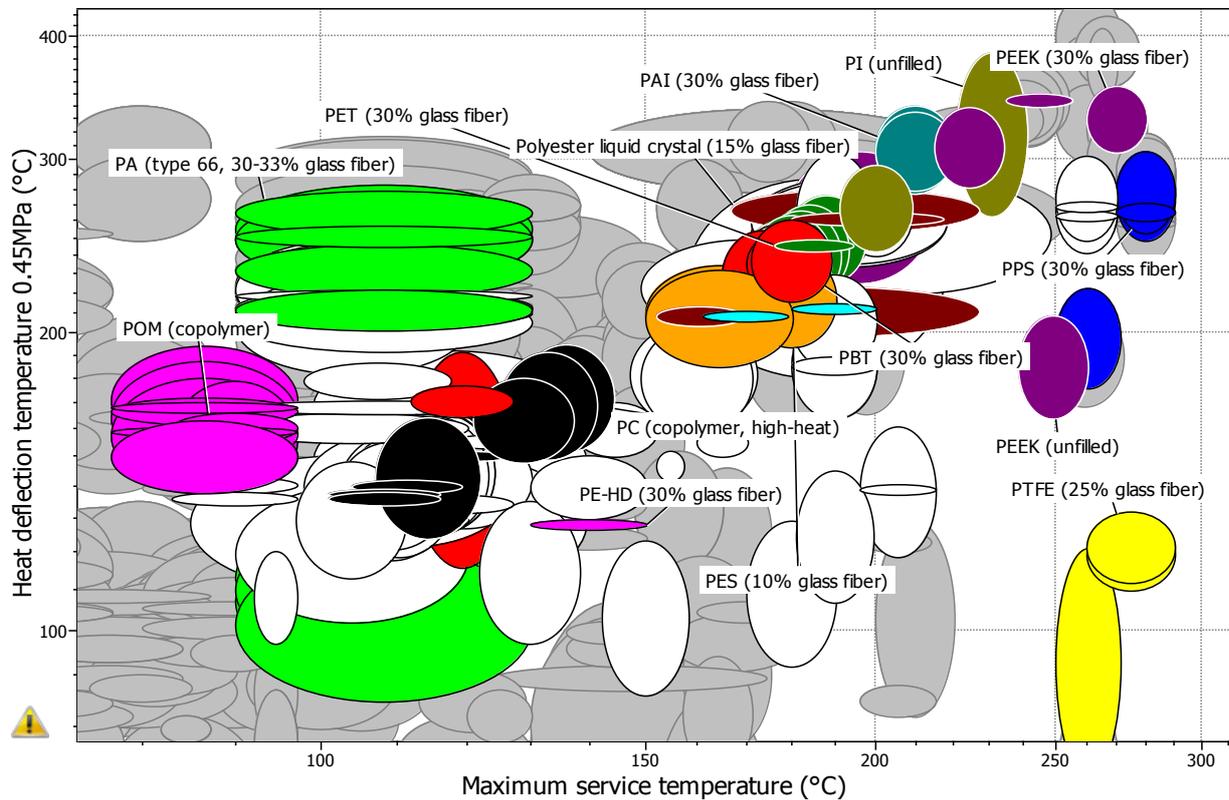


Figura 2.4: prima selezione polimero per costampaggio nucleo mobile EVI

I principali polimeri che rispettano i requisiti richiesti possono essere raggruppati in famiglie:

- **Resine acetaliche:** POM (Poliossimetilene) in forma di copolimero o omopolimero
- **Polietilene-alta densità:** PE-HD, esclusivamente in versione caricata con 30% fibra vetro
- **Poliammidi:** PA66 (Nylon), PA6
- **Policarbonati:** PC
- **Polietersulfone:** PES
- **Poliesteri alifatici-aromatici:** PET (Polietilentereftalato), PBT (Polibutilentereftalato)
- **Polieterchetoni:** PEEK, PEK
- **Poliarilati:** tra i quali vi sono i polimeri liquido-cristallini (Polyester liquid cristal)
- **Poliimmidi:** PI, PEI (Polieterimmide), PAI (Poliammideimmide), quest' ultima è meno comune
- **Polisolfuri aromatici:** PPS (Polifenilensolfuro)

I seguenti polimeri rispettano i limiti posti ma incompatibili con la tecnologia produttiva adottata di costampaggio ad iniezione, pertanto non verranno più considerati nei passaggi successivi:

- **Politetrafluoroetilene:** PTFE, a causa dell' elevata viscosità del fuso, non è processabile per iniezione e altre tecniche comunemente utilizzate per i termoplastici; sono invece utilizzate: stampaggio per compressione (compression molding), sinterizzazione e ram extrusion (estrusione con pistone). <sup>(8)</sup>
- **Polisolfoni:** PSU, per lo stampaggio ad iniezione sono richieste pressioni molto elevate e temperature anche superiori ai 300°C, la tecnologia di formatura più comune è l' estrusione. <sup>(8,9)</sup>

Come si può notare dal grafico, le resine acetaliche (POM) e il polietilene (PE-HD) hanno temperatura massima di servizio e HDT nettamente inferiori rispetto agli altri materiali. Per il POM la temperatura massima di servizio in continuo non supera i 100°C anche se, come precedentemente osservato, si tratta di un valore puramente indicativo. Un valore più aderente a realtà è fornito dalla temperatura di distorsione termica che nel caso considerato si aggira tra i 150-200°C.

I materiali aventi maggior resistenza alle elevate temperature sono situati in alto a destra, i range di utilizzo sono ampiamente superiori all' intervallo termico di utilizzo reale.

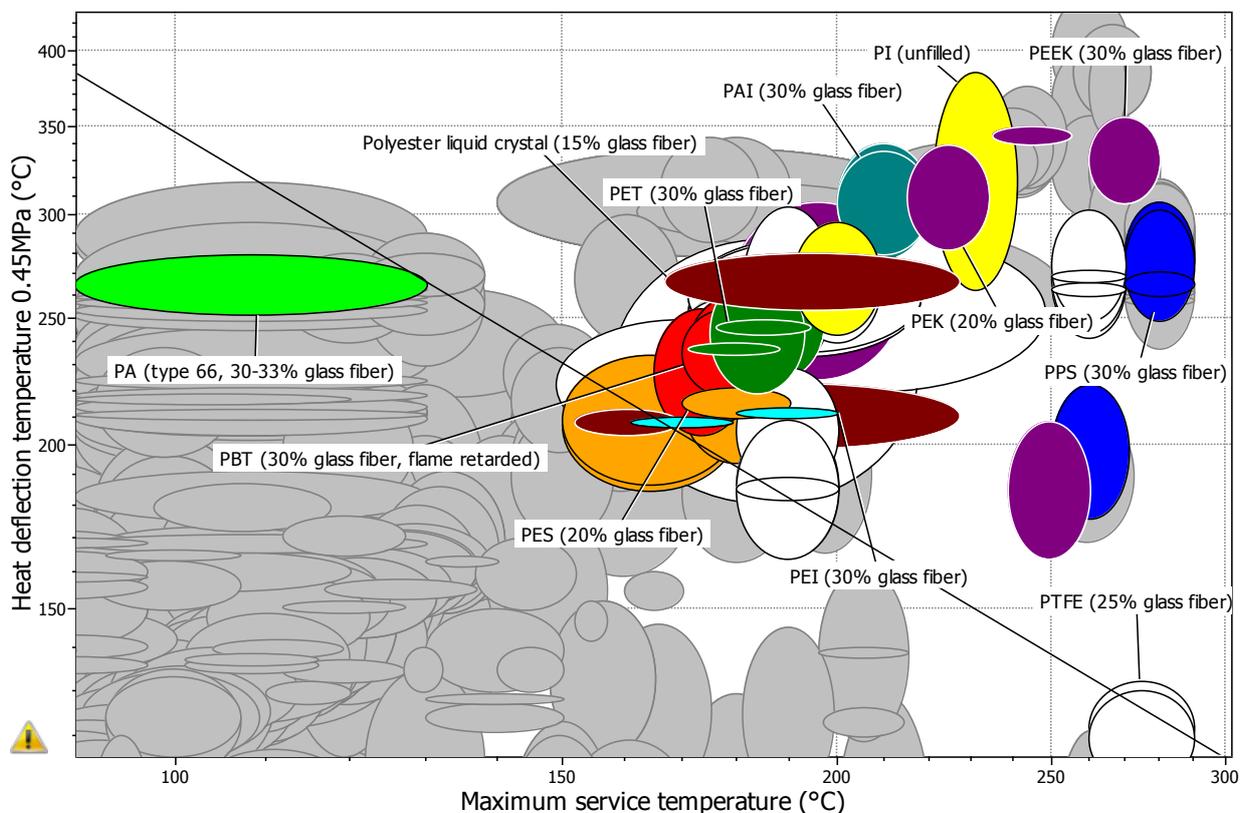
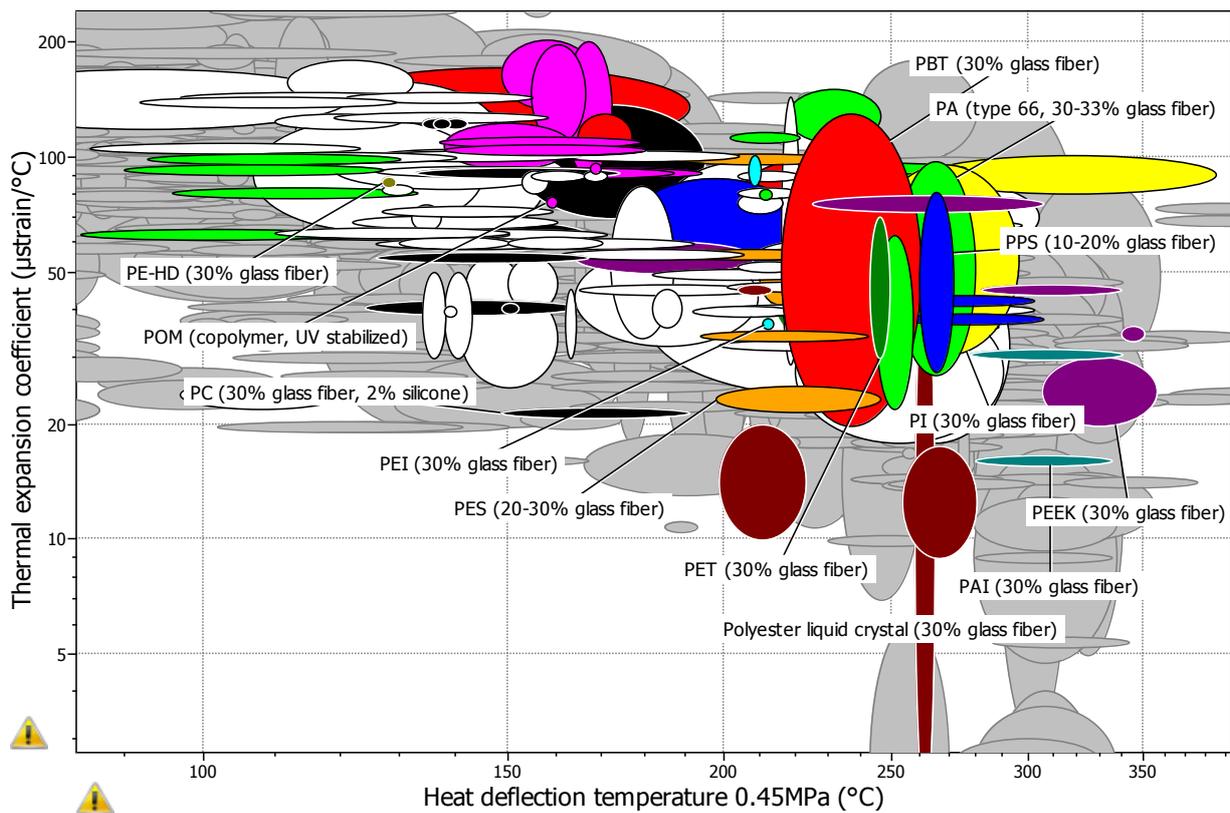


Figura 2.5: selezione polimero per utilizzi ad alte temperature

Nel grafico precedente è stata tracciata una linea di selezione di pendenza -1 in modo da considerare in egual modo l' effetto delle due temperature. I risultati della selezione ad alte temperature si possono osservare nel grafico di figura 2.5. I materiali più performanti, in questo caso, risultano essere nell' ordine:

PEEK, PPS, Poliimmidi (PI, PAI, PEI), Polimeri a cristalli liquidi, Poliesteri (PET, PBT), PES e infine le Poliammidi (tra le quali PA66), la maggior parte caricati con 20-30 FV.

PEEK, PPS e PI possono essere utilizzati in continuo a temperature elevatissime (soprattutto i primi due), circa tra i 250 e 300°C, valori notevolmente distanti dai 120°C massimi di utilizzo, tuttavia tali materiali possono dare maggior garanzia nell' impiego a lungo termine, fattore molto importante per l' applicazione richiesta.



**Figura 2.6:** selezione polimero in base al coefficiente di dilatazione termica

Il grafico di figura 2.6 fa riferimento al coefficiente di dilatazione termica. Ad elevate temperature maggiore è tale valore e più aumenta il rischio di grippaggio del componente, mentre per temperature basse più  $\alpha$  è elevato e più si discosta dal coefficiente di dilatazione dell' acciaio, con conseguente possibile cedimento del polimero. I materiali migliori in questo caso sono disposti nel grafico in basso a destra. Nell' ordine i più prestanti sono:

Poliestere a cristalli liquidi (con 30% FV), PEEK (con 30% FV), PES (20-30% FV), PPS (con 10-20-30% FV), Poliesteri con 30% FV (PBT, PET), PA66 (30% FV), Poliimmidi con 30% FV (PI, PEI).

In realtà per Poliesteri, PA66 e poliimmidi i dati sono molto dispersi, quindi da considerarsi meno attendibili.

Anche in questo caso i materiali migliori sono caricati fibra vetro.

Le resine acetaliche, oltre ad aver minore HDT, hanno coefficiente di dilatazione termica nettamente superiore: circa  $100\mu\text{strain}/^\circ\text{C}$  rispetto i circa  $20\mu\text{strain}/^\circ\text{C}$  medi dei materiali più prestanti.

Un ultima considerazione può esser fatta in base al costo: considerando per le proprietà termiche esclusivamente la HDT e facendo riferimento al prezzo in euro per unità di volume ( $\text{Euro}/\text{m}^3$ ) del materiale, si ottiene il grafico di figura 2.7.

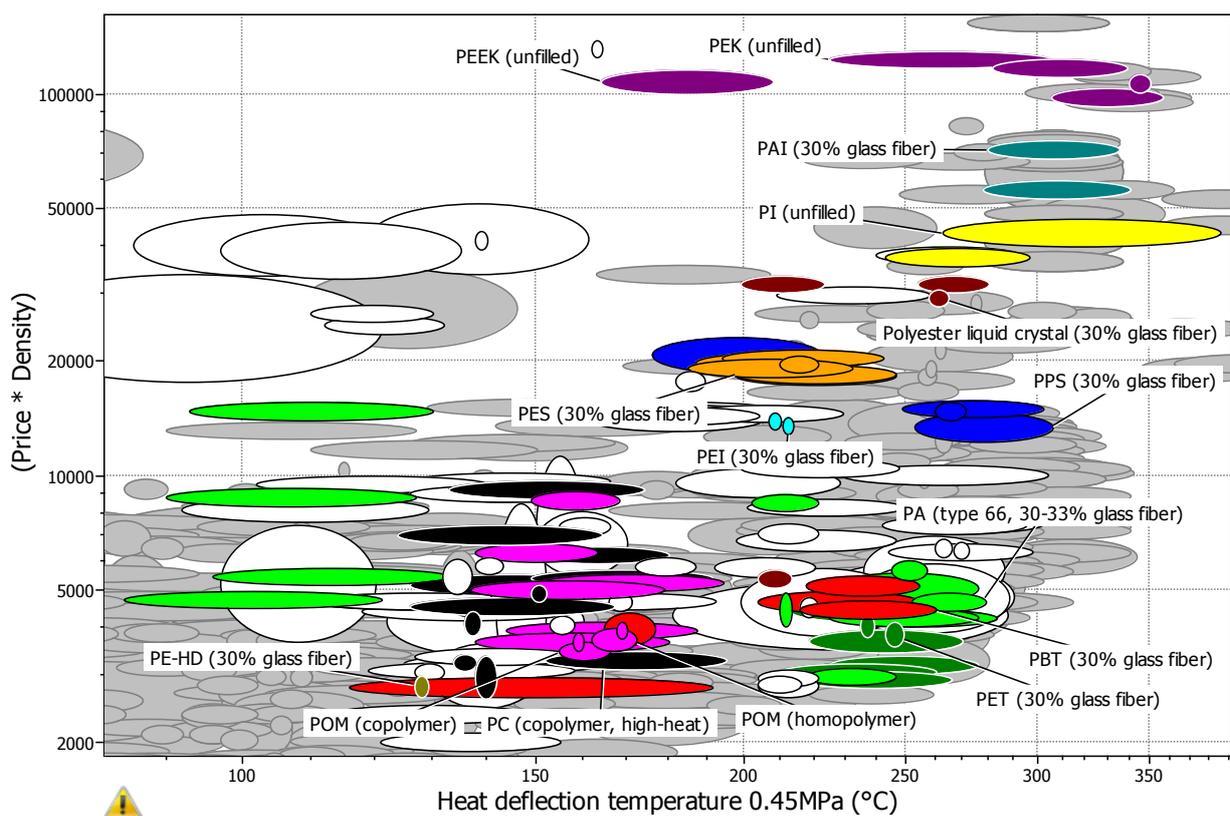


Figura 2.7: selezione polimero in base al prezzo per unità di volume  $\text{euro}/\text{m}^3$

Tra i polimeri più costosi si trovano: Polieterchetoni (PEEK, PEK), PAI e PI, pur presentando eccellente resistenza alle alte temperature hanno un costo ingiustificato per l' applicazione considerata. Il PEK costa attorno ai  $100,000\text{euro}/\text{m}^3$  ( $100\text{euro}/\text{kg}$ ), mentre il PBT, circa a parità di HDT viene sui  $4,000\text{ euro}/\text{m}^3$  ( $3\text{euro}/\text{kg}$ ).

I materiali più economici, aventi elevata HDT sono situati in basso a destra:

PET, PBT, PA66, PPS (anche se per costo maggiore), tutti con 30% di fibra vetro.

### 2.2.2 Soluzioni presenti in letteratura

I materiali comunemente utilizzati per applicazioni antiusura sono:

**PE-HD:** ha buona resistenza all'urto, peso specifico basso, alta resistenza ad usura, nessun assorbimento di umidità, coefficiente di attrito molto ridotto (0,2 su acciaio) e prezzo contenuto.

Può essere utilizzato per la costruzione di particolari meccanici con buona resistenza all'urto e scorrevolezza, cuscinetti o guide di scorrimento.

Il suo utilizzo è limitato ad una temperatura massima in continuo di circa 90°C.

**POM:** ha ottima durezza, resistenza ad oli e ai solventi, elevata stabilità dimensionale, proprietà autolubrificanti, basso coefficiente d'attrito (0,35 su acciaio) e buona resistenza all'abrasione.

Viene utilizzato per ingranaggi con bassi moduli, ruote per scorrimenti, cuscinetti, pezzi di precisione aventi basse tolleranze di progetto, guide.

La temperatura massima di utilizzo in continuo può arrivare a 75-100°C.

**PET:** ridotto coefficiente di attrito (0,25 su acciaio), elevata durezza, ottima stabilità dimensionale ad alte temperature e in presenza di umidità.

Utilizzato per costruzione di boccole, guide di scorrimento, slitte e pezzi meccanici in generale ove venga richiesta una stretta tolleranza elevata durezza e stabilità.

Ha limitato impiego in articoli che prevedono lo stampaggio ad iniezione, le limitate applicazioni di questo tipo prevedono l'uso di gradi additivati di nucleanti e/o l'impiego di stampi riscaldati. Per tali motivi, nel campo dello stampaggio ad iniezione è molto più utilizzato il PBT.

**PBT:** caratteristiche molto simili al PET, basso coefficiente di attrito (0,33 su acciaio), particolarmente adatto per lo stampaggio ad iniezione. Se opportunamente caricato può consentire impieghi a temperature di circa 200°C.

Utilizzato per cuscinetti a scorrimento per i quali è richiesta elevata stabilità dimensionale.

**PA66, PA6:** alta resistenza ad usura, materiale autolubrificante con basso coefficiente di attrito (0,35-0,4), elevata resistenza ad usura. Il PA66 presenta maggior rigidità.

Indicato per costruzione di ruote dentate, ingranaggi e guide antiusura.

È un materiale altamente igroscopico, nei suoi gradi non rinforzati può assorbire acqua anche a valori superiori al 10%, tali da modificare significativamente le dimensioni del manufatto. L'assorbimento d'acqua provoca inoltre un calo di resistenza al creep, durezza e rigidità.

**PES:** resistenza ad elevate temperature, elevatissima stabilità dimensionale, coefficiente di attrito su acciaio pari a circa 0,4, ottima resistenza chimica.

Utilizzato per pezzi ad alte prestazioni sia a basse che ad alte temperature come cuscinetti, ingranaggi di precisione.

Ha costi molto elevati rispetto la media dei tecnopolimeri.

**PEI:** resistente ad elevate temperature, elevata resistenza meccanica, coefficiente di attrito di 0,42, elevatissima stabilità dimensionale..

Si utilizza per pezzi ad alte prestazioni sia a basse che ad alte temperature come cuscinetti, ingranaggi di precisione ecc.

Costo superiore rispetto la media dei tecnopolimeri e resistenza all' urto non elevata.

**PTFE:** elevata resistenza chimica a temperature molto alte, (fino 230°C), bassissimo coefficiente d' attrito (0,1 su acciaio).

Ha però scarse proprietà meccaniche, può essere utilizzato per cuscinetti ma a patto che siano soggetti a basso carico.

Non è compatibile con il processo di stampaggio ad iniezione.

**PEEK:** elevate caratteristiche meccaniche e termiche fino a 240°C, resistente a creep ed usura, coefficiente d' attrito basso (0,25), basso coefficiente di dilatazione termica, buona resistenza chimica e all' abrasione.

I componenti ottenuti hanno alta resistenza ad usura e sono autolubrificanti. È utilizzato per particolari di alte prestazioni sia a basse che alte temperature come: ingranaggi, boccole, nell'industria aeronautica, aerospaziale, è inoltre impiegato nel settore chimico, biomedicale e petrolifero.

Costo molto elevato.

**PPS:** ha elevata resistenza e rigidità, discreta resistenza all' urto, alta resistenza a creep e a fatica, elevata stabilità dimensionale, adatto per operare in continuo a lungo termine a circa 220° C, ha un coefficiente di dilatazione termica lineare molto basso.

Utilizzato in componenti per il settore veicoli, per i quali sono richiesti elevata rigidità e resistenza chimica a elevata temperatura, applicazioni per cui sia necessario basso attrito e resistenza ad usura. <sup>(7,8,10,11)</sup>

In conclusione, escludendo i materiali più costosi, i polimeri più adatti all'applicazione richiesta, possono essere:

POM (anche se la temperatura di utilizzo è al limite), PBT, PA66, PEI, PPS.



# Capitolo 3

## Materiali testati

Nel presente capitolo sono descritte, nel dettaglio, le caratteristiche dei diversi materiali testati. I polimeri selezionati per la parte sperimentale (tabella 3.1) sono il risultato delle considerazioni effettuate al capitolo 2 e della disponibilità del fornitore. Non tutti i materiali qui indicati sono stati sottoposti all'intero set sperimentale, tale argomento verrà maggiormente approfondito al capitolo 4.

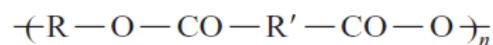
*Tabella 3.1: polimeri testati*

<b>PBT</b>	Ultradur B4500
	Ultradur B4300G4 PBT+20%FV
	Ultradur B4300G6 PBT+30%FV
<b>PA66</b>	Zytel 103HSL PA66
	Zytel 70G30HSL PA66+30%FV
	Zytel 101L PA66
<b>POM</b>	Delrin 500 POM omopolimero
	Hostaform C 13021 POM copolimero
<b>PEI</b>	Ultem 1000 PEI
<b>PC</b>	Policarbonato
<b>PPS</b>	Ryton
<b>LC</b>	Vectra

### 3.1 PBT (Polibutilentereftalato)

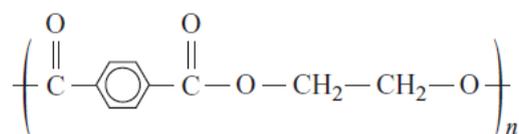
#### 3.1.1 Generalità su poliesteri alifatici-aromatici

I poliesteri sono polimeri caratterizzati dalla presenza di gruppi estere,  $-O-CO-$ , legati a gruppi alchilici o arilici. Una formula generale per poliesteri bifunzionali è:

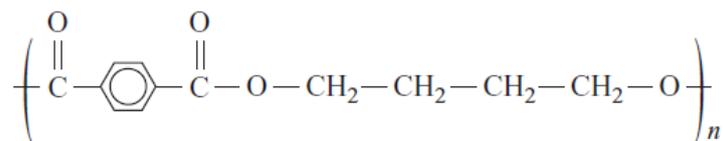


R ed R' possono essere gruppi alifatici o aromatici. I poliesteri alifatici-aromatici più importanti sono PET (polietilentereftalato) e PBT (polibutilentereftalato), per i quali R è un gruppo alifatico ed R' un gruppo aromatico.

La struttura molecolare del PET è rappresentabile con la formula sotto indicata:



Per quanto riguarda il PBT, la struttura molecolare è:



Appartenenti alla categoria considerata (oltre PET e PBT) sono di recente interesse commerciale: PPT (polipropilentereftalato), PCIT (poli1,4-cicloesandimetilenisotereftalato), PEN (polietilennaftenato).

### 3.1.2 Proprietà

Il PET è un polimero semicristallino caratterizzato da un ottimo rapporto proprietà/costo, da buone proprietà meccaniche, ottime proprietà elettriche e buona resistenza ai solventi. Presenta inoltre un basso assorbimento di umidità, caratteristica che conferisce stabilità dimensionale e mantenimento delle proprietà anche in ambienti umidi. E' teoricamente lavorabile con ogni applicazione ma in realtà l' utilizzo nello stampaggio ad iniezione è limitato e prevede l' utilizzo di nucleanti o stampi riscaldati, viene però largamente utilizzato in produzione di fibre, film e bottiglie (tipico utilizzo è quello di contenitori per uso alimentare).

Il PBT ha  $T_g$  di 45°C e temperatura di fusione di 232°C. La sua struttura molecolare, resistenza ai solventi, caratteristiche meccaniche e principali transizioni termiche sono simili a quelle del PET. A differenza di quest' ultimo il costo è più elevato e i campi di applicazione sono differenti. Grazie alla sua elevata velocità di cristallizzazione il PBT è particolarmente adatto per lo stampaggio ad iniezione, mentre il costo e alcune caratteristiche reologiche ne limitano l' uso in tecnologie come filature, soffiatura di bottiglie ecc., tipiche del PET.

Il PBT può essere rinforzato con fibre, aumentando le sue caratteristiche meccaniche, ma in particolar modo aumentandone la resistenza ad elevata temperatura; l' HDT ad 1,8MPa si avvicina molto alla temperatura di fusione del polimero, consentendo impieghi a temperature superiori ai 200°C.

Può essere prodotto in miscela con PC (Policarbonato), il polimero così costituito trova applicazioni interessanti nel settore automobilistico (paraurti).

In tabella 3.2 sono riportate le principali proprietà dei materiali testati.

### 3.1.3 Tipi commerciali e applicazioni

Il PBT è commercializzato con una serie di marchi assai superiori a quelli previsti per il PET. Per le tecnologie di stampaggio ad iniezione sono in commercio circa 500 marchi diversi, tra cui, i più importanti sono: Arnite (DSM), Bergadur (PolyOne), Celanex (Ticona), Celestran (Ticona), Vandar (Ticona), Pocan (Bayer), Raditer (Radici), Crastin (DuPont), Lumax e Lupox (LG Chemicals), Ultradur (BASF), Vestodur (Degussa AG). (9)

Tabella 3.2: principali caratteristiche dei PBT testati (<sup>12</sup>)

Nome commerciale	<i>Ultradur B4500</i>	<i>Ultradur B4300G4</i>	<i>Ultradur B4300G6</i>
Carica (%)	0	20% fibra vetro	30% fibra vetro
Densità (Kg/m <sup>3</sup> )	1300	1450	1530
E (GPa)	2.5	7	9.8
$\sigma$ unitario a rottura (MPa)	-	115	137
$\xi$ a rottura (%)	-	3.5	3
$\sigma$ unitario di snervamento (MPa)	55	-	-
$\xi$ a snervamento (%)	3.7	-	-
T <sub>m</sub> (°C)	223	223	223
HDT a 1,8MPa (°C)	65	205	215
HDT a 0,45MPa (°C)	165	220	220
$\alpha_{\text{lineare}}$ ( $\mu\text{strain}/^\circ\text{C}$ )	145	35	25
Assorbimento d'acqua (%)	0.5	0.4	0.4
Assorbimento di umidità (%)	0.3	0.2	0.2
Esempi di utilizzo	tubi e profili a parete sottile	parti tecniche rigide e dimensionalmente stabili: maniglie per auto, alloggiamenti per piccoli motori elettrici, porta fari	parti tecniche rigide e dimensionalmente stabili: supporto per tergicristalli, schede per circuiti stampati
Compatibilità con grassi e lubrificanti	compatibile anche ad elevate temperature		

Le applicazioni del PBT sono generalmente legate alla produzione di piccoli oggetti, come alloggiamenti di piccoli elettrodomestici, giranti, cuscinetti, boccole, ruote dentate, componenti per il settore automobilistico (esterni e parti sotto cofano) ed elettrico. (<sup>9,8,12</sup>)

## 3.2 PA66 (Nylon)

### 3.2.1 Generalità sulle poliammidi

Le poliammidi (PA) sono caratterizzate dalla presenza in catena principale di gruppi ammidici – CO – NH –, possono essere rappresentate con due diverse formule.

PA di tipo A:  $\text{-(NH-CO-R)-}$

PA di tipo AB:  $\text{-(NH-R-NH-CO-R'-CO)-}$

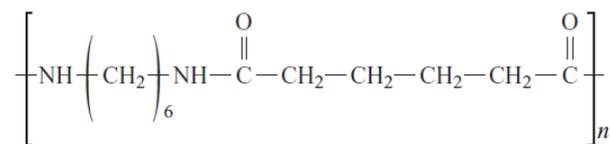
In cui R e/o R' possono essere gruppi alifatici o aromatici.

Le poliammidi in generale sono polimeri semicristallini aventi un elevato grado di cristallinità, sono caratterizzate da una temperatura di fusione generalmente superiore ai 200°C e buon rapporto proprietà/costo.

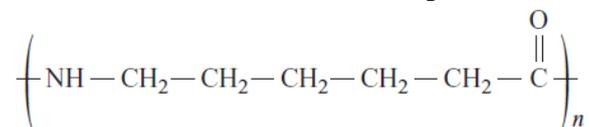
Il limite principale di questi polimeri è rappresentato dalla loro sensibilità all'acqua, tale da determinare scarsa stabilità dimensionale (soprattutto per PA non rinforzate), e nei casi peggiori degradazione idrolitica alle alte temperature e in presenza di acidi.

Le **poliammidi alifatiche** sono più comunemente conosciute con il nome di Nylon e si dividono in due grandi classi:

- **PA di tipo AB:** derivano dalla condensazione di diammine e diacidi, di rilevanza industriale sono le PA6,6, PA4,6 e PA6,10 (i numeri indicano rispettivamente il numero di atomi di carbonio nella diammina e nel diacido di partenza). La struttura molecolare della più diffusa PA6,6 è:



- **PA di tipo A:** derivano dalla polimerizzazione di aminoacidi o lattami, di rilevanza industriale sono le PA6, PA11 e PA12 (il numero indica gli atomi di carbonio del monomero di partenza). La struttura molecolare della più diffusa PA6 è:



Le **poliammidi aromatiche** (o arammidi) sono generalmente impiegate nella produzione di fibre aventi elevata resistenza a trazione, elevato modulo elastico ed eccezionale resistenza al calore e alla fiamma. Le PA parzialmente aromatiche presentano in genere migliore stabilità dimensionale e mantenimento delle proprietà meccaniche a temperature più elevate rispetto alle alifatiche.

### 3.2.2 Proprietà

Rispetto agli altri polimeri semicristallini, i manufatti in poliammide mantengono un'elevata stabilità dimensionale anche a temperature prossime alla fusione ed hanno coefficienti di dilatazione termica lineare più bassi rispetto ai comuni polimeri.

Nelle PA rinforzate con fibra vetro o poliammidi aromatiche, la stabilità ad elevata temperatura aumenta ulteriormente.

Le poliammidi alifatiche sono ampiamente utilizzate nell'industria automobilistica, grazie alla loro elevata resistenza a lungo termine ad oli lubrificanti, idrocarburi, solventi e detergenti: le caratteristiche di resistenza a flessione ed impatto rimangono costanti dopo contatto per tempi lunghi a 120°C.

Come già accennato, il principale problema delle poliammidi è legato all'assorbimento di acqua: nei gradi non rinforzati può arrivare anche a valori superiori al 10%. Il fenomeno si presenta, in diversa entità, sia per immersione diretta in un mezzo acquoso, sia per

esposizione ad atmosfera con elevata umidità relativa, è inoltre funzione della durata, temperatura di esposizione, grado e spessore del manufatto. Il componente può assorbire una quantità di acqua tale da modificarne sensibilmente le dimensioni: per PA6 e PA66 per 1% in massa di acqua assorbita si verifica un aumento in volume dello 0.9% e un aumento medio in lunghezza dello 0.2-0.3%. La stabilità dimensionale è garantita per i gradi rinforzati con fibra vetro e minerali, o per le PA parzialmente aromatiche.

Oltre a variazioni dimensionali, l'assorbimento d'acqua causa: aumento della resistenza ad impatto, aumento dell'allungamento a rottura, diminuzione di resistenza a creep, durezza e rigidità.

Aggiungendo alle poliammidi una certa percentuale di fibra vetro si ottiene un miglioramento sensibile delle proprietà di resistenza a trazione, resistenza a creep, rigidità e resistenza ad impatto. Modulo elastico a flessione, resistenza ad abrasione e durezza vengono invece incrementate tramite aggiunta di silici fini disperse, che funzionando da agenti nucleanti, operano un controllo sulla cristallinità del polimero.

In tabella 3.3 sono riportate le principali proprietà dei materiali testati, i valori si riferiscono al materiale secco.

*Tabella 3.3: principali caratteristiche delle PA66 testate (<sup>12</sup>)*

Nome commerciale	Zytel 101L	Zytel 103HSL	Zytel 70G30HSL
Carica (%)	0	con lubrificante	30% fibra vetro
Densità (Kg/m <sup>3</sup> )	1140	1150	1370
E (GPa)	3	3.1	10
$\sigma$ unitario a rottura (MPa)	-	-	200
$\xi$ a rottura (%)	-	-	3
$\sigma$ unitario di snervamento (MPa)	82	85	-
$\xi$ a snervamento (%)	4.5	4.5	-
T <sub>m</sub> (°C)	263	263	263
T <sub>g</sub> (°C)	60	60	80
HDT a 1,8MPa (°C)	70	70	250
HDT a 0,45MPa (°C)	200	200	260
$\alpha_{\text{lineare}}$ ( $\mu\text{strain}/^\circ\text{C}$ )	100	100	-
Assorbimento d'acqua (%)	8.5	8.5	6
Assorbimento di umidità (%)	2.6	2.6	1.9
Esempi di utilizzo	parti con pareti di spessore medio/elevato, componenti meccanici, connettori, elementi di fissaggio	per parti sottoposte ad alevate temperature di servizio e carichi, come ingranaggi, bobine, cuscinetti	parti meccaniche, custodie, componenti per bobine
Compatibilità con grassi e oli lubrificanti	non influenzano le caratteristiche del polimero		

### 3.2.3 Tipi commerciali e applicazioni

La poliammide più diffusa nel mercato è la PA6, che occupa circa il 60% in volume di tutte le PA utilizzate, la percentuale rimanente è occupata per la maggior parte da PA66.

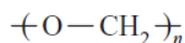
In commercio esiste una vasta gamma di poliammidi, tra cui: Akulon (PA6, PA6,6; DSM), Durethan (PA6, PA6,6; Bayer), Celstran (PA6, PA6,6; Ticona), Radilon (PA6,6; Radici Plastics), Stanyl (PA4,6; DSM), Rilsan (PA12; Atofina), Capron (PA6, PA6,6; BASF), Technyl (PA6, PA6,6; Rhodia), Minlon e Zytel (PA6, PA6,6; DuPont), Amodel (PA6,6; Solvay), Bergamid (PA6, PA6,6; PolyOne).

Le principali applicazioni delle poliammidi alifatiche riguardano: guaine per l'isolamento elettrico, superfici e manufatti a elevata brillantezza, parti meccaniche operanti in ambienti ricchi di liquidi e di vapori organici ( idrocarburi e agenti chimici), scatole a ingranaggi, cavi, ecc. <sup>(9, 8, 12)</sup>

## 3.3 POM (Poliossimetilene)

### 3.3.1 Generalità sulle resine acetaliche

Le resine acetaliche comprendono un insieme di polimeri e copolimeri derivanti dalla formaldeide, aventi in catena prevalentemente unità costitutive del tipo



**Omopolimero:** il polimero deriva dalla ripetizione di tale unità costitutiva, è costituito da un peso molecolare abbastanza elevato e da proprietà meccaniche accettabili.

**Copolimero:** il POM con gruppi terminali  $\text{-OCH}_2\text{-OH}$  presenta forte tendenza alla degradazione termica per depolimerizzazione. Con la copolimerizzazione il problema è stato superato. Il POM stabilizzato è un polimero altamente cristallino con interessanti proprietà meccaniche, basso coefficiente di attrito, stabilità dimensionale, buona resistenza chimica e facilità ad essere stampato anche in forme complesse o con tolleranze ristrette.

### 3.3.2 Proprietà

Il POM è un polimero altamente cristallino, con grado di cristallinità che può arrivare (in peso) anche all' 80% per gli omopolimeri, il valore si riduce progressivamente fino a raggiungere il 60% per i copolimeri.

La temperatura di deflessione sotto carico ad 1.8MPa è relativamente elevata: 136°C per omopolimeri e 110°C per copolimeri. L' elevata cristallinità conferisce al polimero una buona resistenza chimica rispetto alla maggior parte dei solventi organici, tuttavia in presenza di acidi forti ed ambienti alcalini la resistenza è scarsa..

Le resine acetaliche presentano buone caratteristiche meccaniche (modulo elastico, resistenza) anche nei materiali non rinforzati, discreta tenacità, buona resistenza a creep e a fatica (anche in presenza di acqua e di alcuni solventi). Modulo elastico e resistenza, per i copolimeri, sono leggermente inferiori, mentre aumenta la tenacità.

In generale per l' utilizzo di questi polimeri è segnalata una temperatura massima continua di 75-100°C, nel caso in cui siano importanti le proprietà meccaniche (105°C per impieghi che coinvolgono proprietà elettriche).

Un pregio che contraddistingue le resine acetaliche è il basso coefficiente di attrito, misurato rispetto altri polimeri o metalli.

La tabella 3.4 mostra le principali proprietà che caratterizzano i materiali testati.

*Tabella 3.4: principali caratteristiche delle resine acetaliche testate <sup>(12)</sup>*

Nome commerciale	<i>Delrin 500</i>	<i>Hostaform C 13021</i>
Carica (%)	0	0
Densità (Kg/m <sup>3</sup> )	1420	1410
E (GPa)	3.1	2.9
$\sigma$ unitario a rottura (MPa)	-	-
$\xi$ a rottura (%)	-	-
$\sigma$ unitario di snervamento (MPa)	70	65
$\xi$ a snervamento (%)	14	9
T <sub>m</sub> (°C)	178	166
HDT a 1,8MPa (°C)	90	106
HDT a 0,45MPa (°C)	160	-
Temp. di rammollimento Vicat (50°C/h 50N)	160	151
$\alpha_{\text{lineare}}$ ( $\mu\text{strain}/^\circ\text{C}$ )	110	110
Assorbimento d'acqua (%)	1	0.6
Assorbimento di umidità (%)	0.3	0.2
Esempi di utilizzo	per ingranaggi o superfici soggette a scorrimento	per applicazioni automotive, ingegneria di precisione, industria elettrica ed elettronica
Compatibilità con grassi e oli lubrificanti	resistente	

### 3.3.3 Tipi commerciali e applicazioni

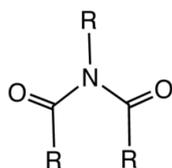
Le resine acetaliche sono commercializzate con almeno 700 diverse formulazioni, i nomi più conosciuti sono: Delrin (DuPont), Celcon (Ticona), Ultraform (BASF), Alcom (Albis Plastics), Tenac (Ashai Chemical), Kepital (Network Polymers), Edgetek-AT (PolyOne), Pomalux (Westlake Plastics), Latilub (LATI), RTP (RTP Company).

I principali utilizzi di questi polimeri sono: in campo automobilistico (dove è sfruttata la resistenza chimica per le diverse sostanze presenti nel vano motore), articoli per impianti idraulici, cuscinetti e parti di macchinari ove siano richieste strette tolleranze, proprietà autolubrificanti e buona resistenza ad usura e fatica; componenti elettronici, dispositivi elettrici, alloggiamenti per piccoli elettrodomestici, apparecchiature da ufficio, valvole, ventole, ecc. (<sup>9, 8, 12</sup>)

### 3.4 PEI (Polieterimmide)

#### 3.4.1 Generalità sulle poliimmidi

Le poliimmidi rappresentano una famiglia di polimeri aventi stabilità termica elevatissima, possono infatti essere utilizzati a lungo termine anche oltre i 250°C. A seconda delle formulazioni si possono ottenere PI termoindurenti (come PBI, Polibenzimidazolo) o termoplastiche (come PAI Poliammideimmide, PEI Polieterimmide). Tali polimeri sono caratterizzati dalla presenza del gruppo immidico, rappresentato nella formula sottostante:



Tramite processi di polimerizzazione si ottengono le poliimmidi, che, a seconda della macromolecola, possono avere due forme: lineare, se gli atomi del gruppo immidico fanno parte di una catena lineare; eterociclica se il gruppo immidico fa parte di una unità ciclica nella catena polimerica.



Facendo riferimento alle sole poliimmidi termoplastiche, le più diffuse in commercio sono quelle aromatiche eterocicliche, rappresentate ad esempio dai PEI (polimero termoplastico amorfo).

#### 3.4.2 Proprietà

Le poliimmidi derivate da acidi tetracarbossilici (o di anidridi) aromatici e diammine aromatiche sono caratterizzate da una stabilità termica molto elevata. Possiedono inoltre proprietà autoestinguenti e in caso di combustione presentano basse emissioni di fumi. La temperatura di transizione vetrosa varia entro un ampio intervallo, in quanto fortemente influenzata dalla struttura molecolare e quindi dal tipo di monomeri utilizzati per la sintesi. Le

PI presentano buona stabilità idrolitica in ambienti acquosi neutri ed acidi, mentre non resistono a soluzioni acquose di basi forti soprattutto a temperature elevate. Le PEI sono caratterizzate da una discreta solubilità in diversi solventi come idrocarburi alogenati, fenoli, N,N-dimetilformammide e dimetilacetammide.

In generale le poliidrammidi hanno eccellenti proprietà meccaniche anche ad elevate temperature, risultano pertanto ideali alla sostituzione di alcuni materiali (vetri e metalli) in particolari applicazioni.

Per quanto riguarda la lavorabilità, le polipiromellitidammidi aromatiche non sono trattabili allo stato fuso, al contrario, le PEI aromatiche sono lavorate con una certa facilità utilizzando le comuni tecniche di trasformazione come lo stampaggio ad iniezione, a compressione ed estrusione.

Nello specifico, il materiale utilizzato nella parte sperimentale è il PEI Ultem 1000, le cui principali caratteristiche sono riportate in tabella 3.5.

*Tabella 3.5: principali caratteristiche dalla poliammide PEI testata<sup>(13)</sup>*

Nome commerciale	<i>Ultem 1000</i>
Densità (Kg/m <sup>3</sup> )	1270
E (GPa)	3.58
$\sigma$ unitario a rottura (MPa)	-
$\xi$ a rottura (%)	60
$\sigma$ unitario di snervamento (MPa)	110
$\xi$ a snervamento (%)	7
T <sub>m</sub> (°C)	-
T <sub>g</sub> (°C)	215
HDT a 1,8MPa (°C)	201
HDT a 0,45MPa (°C)	210
Temp. di rammollimento Vicat (50°C/h 50N)	218
$\alpha_{lineare}$ ( $\mu$ strain/°C)	55.8
Assorbimento d'acqua (%)	0.25
Esempi di utilizzo	in forni a microonde, settore medicale, elettrico/elettronico, industria automobilistica ed aeronautica

### 3.4.3 Tipi commerciali e applicazioni

Le formulazioni commercialmente disponibili per le PI sono elevatissime e dovute all' elevato numero di monomeri disponibili, alcuni dei nomi commerciali più conosciuti sono: Vespel, Kapton, Pyralin (DuPont), Aurum (Mitsui), Upilex, Upimol (UBE), Solimide (Degussa).

Il loro principale impiego è nei trasporti e nell' industria aerospaziale.

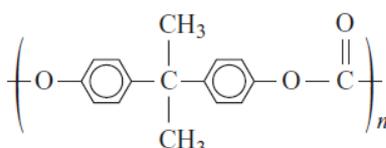
Per le PEI i nomi commerciali più diffusi sono: Ultem (General Electric), Semitron (Quadrant), Tempalux (Westlake Plastics).

Vista l'ottima resistenza alla fiamma, le buone caratteristiche elettriche e meccaniche, il PEI è molto impiegato nel settore elettrico e per la componentistica di forni a microonde, carburatori e freni. <sup>(9,8)</sup>

### 3.5 PC (Policarbonato)

#### 3.5.1 Generalità sui policarbonati

Si tratta di poliesteri lineari dell'acido carbonico con composti diidrossilici alifatici o aromatici. Tra questi il polimero che ha trovato commercialmente maggior applicazione è il policarbonato del bisfenolo A (BPA-PC), avente struttura molecolare:



#### 3.5.1 Proprietà

Il PC è un polimero termoplastico amorfo, ma con temperatura di transizione vetrosa elevata per la sua categoria (circa 150°), tuttavia rimane duttile fino a circa -10°C. Anche la temperatura di deflessione sotto carico è abbastanza elevata, circa 130°C.

Per quanto riguarda la compatibilità chimica, il PC è resistente agli acidi e alle basi acquose (basso assorbimento di acqua) ma presenta scarsa resistenza verso solventi, in particolare modo è solubile nel cloruro di metile e altri solventi alogenati oltre che in tetraidrofurano, diossano, piridina e cresolo.

Il PC viene generalmente utilizzato senza riempitivi, presenta modulo elastico di circa 2-3GPa, resistenza a rottura di 55-70 MPa e allungamento a rottura tra 10 E 130%. La sua caratteristica più importante è l'elevata resistenza all'urto.

In tabella 3.6 sono elencate le principali caratteristiche del PC testato.

*Tabella 3.6: principali caratteristiche del policarbonato<sup>(8)</sup>*

Densità (Kg/m <sup>3</sup> )	1190-1210
E (GPa)	2.32-2.44
σ unitario a rottura (MPa)	62.7-72.4
σ unitario di snervamento (MPa)	59.1-65.2
T <sub>g</sub> (°C)	142-158
HDT a 1,8MPa (°C)	121-132
HDT a 0,45MPa (°C)	138-142
α <sub>lineare</sub> (μstrain/°C)	120-125
Assorbimento d'acqua (%)	0.135-0.165

### 3.5.2 Tipi commerciali e applicazioni

I nomi commerciali più diffusi per BPA-PC sono: Lexan (General Electric), Macrolon (Bayer), Caliber (Dow), Panlite (Teijin), Iupilon (Mitsubishi).

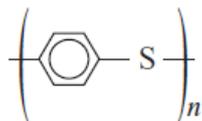
Le caratteristiche principali del PC sono la resistenza ad impatto, trasparenza, resistenza a combustione e proprietà meccaniche elevate in un ampio intervallo di temperature. Da ciò ne deriva il suo utilizzo in applicazioni sostitutive del vetro come finestrini di aerei, treni, autovetture e alcuni edifici.

Altre applicazioni tipiche del PC sono: nel campo della sicurezza per laminati antiproiettile con vetro e caschi, nell'industria automobilistica, per imballaggi, applicazioni mediche in cui sia richiesta sterilizzazione ecc. <sup>(9, 8)</sup>

## 3.6 PPS (Polifenilensolfuro)

### 3.6.1 Generalità sui polisolfuri aromatici

Il rappresentante più importante di questa famiglia è il PPS, polimero termoplastico semicristallino caratterizzato da elevate proprietà meccaniche anche a temperature piuttosto alte, notevole resistenza chimica e capacità di autoestinzione. La struttura molecolare del polimero può essere rappresentata come:



### 3.6.2 Proprietà

Il PPS ha elevata stabilità termica, caratteristica che ne garantisce l'impiego strutturale anche ad elevate temperature, la sua temperatura di distorsione termica (a 1.8MPa) è di 260-270°C. Ha scarsa tendenza a subire fenomeni degradativi ad opera del calore, risulta quindi adatto ad utilizzi prolungati nel tempo ad elevate temperature. L'indice di temperatura UL definito in 10 anni, è pari a 220°C, temperatura alla quale l'utilizzo del polimero è garantito in continuo comportando una riduzione delle sue proprietà inferiore al 50%.

La resistenza chimica del PPS è eccellente, cala solo ad elevate temperature a contatto con alcuni solventi organici, acidi forti, e agenti ossidanti aggressivi.

Presenta elevata resistenza alla fiamma senza dover ricorrere ad additivi, per il suo comportamento viene classificato come materiale autoestinguente.

Il polimero ha inoltre ottime proprietà elettriche, può essere in particolar modo impiegato per isolamento elettrico.

Il PPS presenta relativamente bassa temperatura di transizione vetrosa, pari a 85°C, aspetto vantaggioso in quanto consente una facile cristallizzazione a 120-130°C nella produzione di componenti tramite stampaggio ad iniezione. La percentuale di cristallinità raggiunta è in genere elevata (65%) ma è destinata a calare se il polimero è sottoposto a riscaldamenti prolungati a temperature vicino a  $T_m$  (285), in tal caso il PPS può diventare anche completamente amorfo.

Per quanto riguarda le caratteristiche meccaniche, il polimero considerato presenta elevata resistenza e rigidità, discreta resistenza all'urto, elevata resistenza a creep e a fatica. Proprietà che aumentano ulteriormente se al materiale vengono aggiunte fibre o cariche rinforzanti.

In tabella 3.7 sono presentate le principali caratteristiche del PPS utilizzato nella presente trattazione.

*Tabella 3.7: principali caratteristiche del PPS testato<sup>(13)</sup>*

<b>Nome commerciale</b>	<b>Ryton R-4-220</b>
<b>Carica (%)</b>	40% fibra vetro
<b>Densità (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	1650
<b>E (GPa)</b>	15
<b><math>\sigma</math> unitario a rottura (MPa)</b>	145
<b><math>\xi</math> a rottura (%)</b>	1.1
<b><math>\sigma</math> unitario di snervamento (MPa)</b>	145
<b><math>T_m</math> (°C)</b>	285
<b><math>T_g</math> (°C)</b>	88
<b>HDT a 1,8MPa (°C)</b>	>260
<b>HDT a 0,45MPa (°C)</b>	-
<b>UL temperature index (°C)</b>	200-220
<b><math>\alpha_{\text{lineare}} \text{ perpend. (}\mu\text{strain/}^\circ\text{C)}</math></b>	40
<b>Assorbimento d'acqua (%)</b>	0.05
<b>Esempi di utilizzo</b>	iniettori, pompe, cuscinetti, collettori, pistoni, ingranaggi

### 3.6.3 Tipi commerciali e applicazioni

Le formulazioni commerciali presenti per il PPS sono numerose, alcuni tra i nomi più conosciuti sono: Ryton (Chevron-Phillips), Fortron (Ticona), Radel R (Solvay), Tedur (Albis Plastics), Supec (GE Plastics), Edgetek (PolyOne), ComAlloy (A. Shulman), Larton (LATI), RTP (RTP Company), TS (Toyobo).

Il PPS, per le sue caratteristiche di elevata resistenza, proprietà elettriche, e stabilità ad elevate temperature, viene utilizzato in molte applicazioni elettroniche e automobilistiche. E' ad esempio utilizzato in dispositivi elettrici, bobine, alloggiamenti di lampade, componenti per veicoli (pompe, scambiatori di calore, valvole, collettori ad alta pressione, ecc.), apparecchiature da ufficio, componenti per cui sia richiesta resistenza meccanica e alla

fiamma, applicazioni per le quali sia necessaria resistenza ad usura ed un basso coefficiente di attrito. <sup>(9,8)</sup>

### 3.7 LC (Polimeri liquido-cristallini)

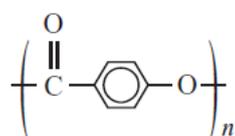
#### 3.7.1 Generalità sui poliarilati

Si tratta di poliesteri completamente aromatici, in genere preparati a partire da acidi dicarbossilici aromatici e fenoli.

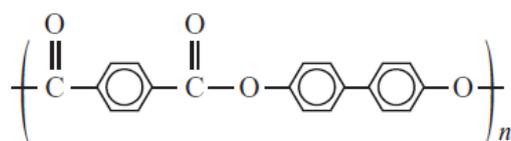
La famiglia dei poliarilati è molto numerosa, a causa dell'elevato numero di monomeri utilizzabili.

Tale classe di polimeri include:

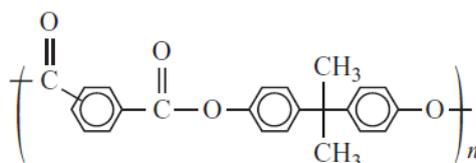
**Polimeri liquido-cristallini (LC)**, altamente orientabili, come il poliestere dell'acido *p*-idrossibenzoico, la cui formula molecolare può essere rappresentata come:



**Polimeri semicristallini ad alta e media cristallinità**, come quelli derivanti da diacidi e fenoli simmetrici, come l'acido tereftalico e il 4-4'-difenolo:



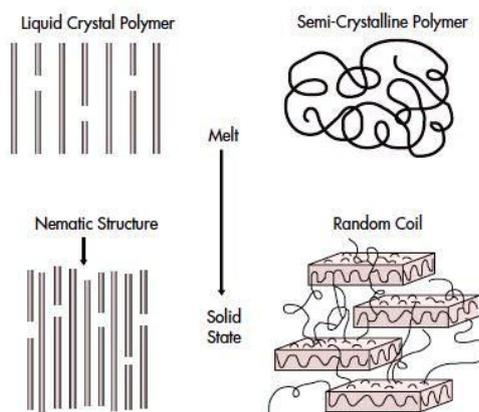
**Polimeri completamente amorfi**, come quello derivato dalla polimerizzazione del bisfenolo A con una miscela di acidi iso- e tereftalico, componente commercialmente più significativo per la famiglia dei poliarilati; la sua struttura molecolare è rappresentata dalla seguente formula:



### 3.7.2 Proprietà

I poliarilati, in generale, presentano buone o ottime proprietà termiche e meccaniche.

I polimeri liquido-cristallini sono caratterizzati, allo stato fuso, da intervalli di temperatura entro i quali presentano proprietà intermedie allo stato di solido cristallino e di liquido (stato liquido cristallino). In tale condizione, i poliesteri LC hanno una struttura caratterizzata da catene polimeriche allineate per azione degli sforzi di taglio normalmente presenti in fase di fabbricazione (in processi di trasformazione per termoplastici). Tale stato ordinato viene mantenuto anche una volta che il materiale si è solidificato, ed è responsabile della forte anisotropia che caratterizza questi polimeri (figura 3.1). A causa del comportamento anisotropo, la resistenza meccanica in direzione perpendicolare all'orientazione delle catene è più bassa rispetto a quella misurata in direzione longitudinale.



**Figura 3.1:** schematizzazione sulle differenze strutturali tra polimeri a cristalli liquidi e polimeri semi-cristallini convenzionali (<sup>14</sup>)

Per i poliesteri LC la temperatura di distorsione termica è molto elevata, e consente l'uso del materiale a temperature anche superiori ai 200°C.

Tali polimeri presentano inoltre basso coefficiente di dilatazione termica, buona resistenza alla fiamma e alle radiazioni, basso assorbimento d'acqua, buona resistenza ai solventi organici, ma bassa verso acidi e basi forti.

Un'altra particolarità che li contraddistingue è la loro bassa viscosità allo stato fuso, caratteristica che in fase di produzione, consente al materiale di riempire con facilità anche stampi con cavità lunghe e sottili.

In tabella 3.8 sono elencate le principali proprietà del poliestere LC utilizzato nella parte sperimentale.

**Tabella 3.8:** principali caratteristiche del polimero LC testato<sup>(12)</sup>

Nome commerciale	Vectra
Carica (%)	0
Densità (Kg/m <sup>3</sup> )	1400
E (GPa)	10.6
$\sigma$ unitario a rottura (MPa)	182
$\xi$ a rottura (%)	3.4
T <sub>m</sub> (°C)	280
T <sub>g</sub> (°C)	
HDT a 1,8MPa (°C)	187
HDT a 0,45MPa (°C)	-
Temp. di rammollimento Vicat (50°C/h 50N)	145
$\alpha_{\text{lineare perpend.}}$ ( $\mu\text{strain}/^\circ\text{C}$ )	38
Assorbimento d'acqua (%)	-
Assorbimento di umidità (%)	0.0
Compatibilità con grassi e oli lubrificanti	resiste anche a temperature elevate (testato a 200°C per 30gg)

### 3.7.3 Tipi commerciali e applicazioni

I polimeri a cristalli liquidi sono commercializzati con i seguenti nomi: Vectra (Ticona) e Xydar (Solvay).

Tali materiali vengono fin ora utilizzati per la fabbricazione di schede e componenti per elettronica, connettori elettrici, componenti nei dispositivi ottici, in fibre ottiche, nei motori e dispositivi medicali. <sup>(9, 12)</sup>



# Capitolo 4

## Procedura sperimentale

Nella prima parte del capitolo verranno indicate le diverse tipologie e quantità di campioni utilizzati per le prove sperimentali, a seguire verrà presentato nel dettaglio il piano prove eseguito.

Quest' ultimo è stato formulato con lo scopo di stabilire l'efficacia della sostituzione del nucleo mobile teflonato con il costampato ed evidenziare differenze e principali criticità dei vari polimeri candidati al costampaggio. All' interno del piano prove, i test di compatibilità si riferiscono sia al caso di Sigma PS (contatto con gas) sia a Sigma DC (contatto con olio), mentre le altre prove sono state eseguite esclusivamente per Sigma DC. Non è stato possibile eseguire test mirati per Sigma PS in quanto, al momento, non è ancora disponibile lo stampo pilota per i rispettivi nuclei mobili costampati EV1.

### 4.1 Morfologia campioni

Per le prove effettuate sono stati utilizzati campioni di diversa tipologia.

- **Provini ricavati da materozze:** tali campioni sono stati utilizzati per le prove di compatibilità. Questa scelta ha consentito l'inizio dei test preliminari senza dover attendere la messa a punto dello stampo per l'operazione di costampaggio.

Le materozze sono state opportunamente modificate in modo da ottenere campioni tra loro confrontabili. Tramite tornitura si sono ottenuti cilindri di circa 15mm di altezza e 3mm di diametro (massimo), un esempio è mostrato in figura 4.1. Si consideri che il materiale di partenza proviene da scarti di lavorazione, esso presenterà quindi difetti come porosità e sezioni non uniformi. Per tale motivo, nella fase di tornitura, sono state riscontrate diverse difficoltà, che hanno portato all' ottenimento finale di campioni non uniformi. I cilindri presentano diametro non perfettamente costante nella lunghezza e si riscontra, in alcuni casi, la presenza di porosità.



*Figura 4.1: esempio provini ricavati da materozza*

- **Nuclei mobili costampati:** per i test successivi sono stati utilizzati direttamente campioni completi costituiti dal nucleo mobile costampato con il polimero di interesse (figura 4.2). La geometria testata è quella simil-boccola descritta nel §1.2. Per un solo materiale (Delrin 500) è stata testata la geometria a due fascette; non avendo a disposizione lo stampo pilota i campioni a due fascette in Delrin 500 sono stati ricavati tornendo il polimero ed inserendo i vari pezzi ad incastro.

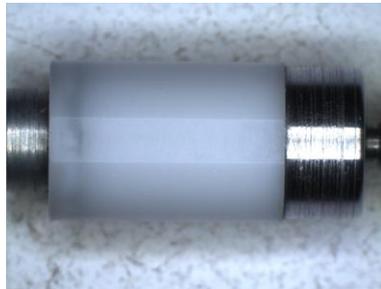


Figura 4.2: esempio di nucleo mobile costampato

## 4.2 Piano prove

### 4.2.1 Test di compatibilità

I quantitativi di campioni utilizzati per ogni prova sono mostrati in tabella 4.1.

Tabella 4.1 : quantitativo campioni utilizzati nelle diverse prove di compatibilità

		N° campioni per prova			
		olio	gas		umidità
			linea gas	n-pentano	
<b>PBT</b>	Ultradur B4300G4 PBT+20%FV	6	6	3	3
	Ultradur B4300G6 PBT+30%FV	6	6	3	3
<b>PA66</b>	Zytel 103HSL PA66	4	5	3	3
	Zytel 70G30HSL PA66+30%FV	6	6	3	3
	Zytel 101L PA66	4	4	3	3
<b>POM</b>	Delrin 500 POM omopolimero	4	5	3	3
	Hostaform 13021 POM copolimero	4	5	3	3
<b>PEI</b>	Ultem 1000 PEI	8	8	6	6
<b>PC</b>	Policarbonato	3	3	3	3
<b>PPS</b>	Ryton	3	3	3	3

#### 4.2.1.1 Compatibilità con olio lubrificante (per sigma DC)

La prova è stata eseguita con riferimento alla norma UNI EN ISO 175, applicando opportuni adattamenti. Sono stati effettuati due diversi esperimenti:

- **Test 15 giorni in olio silconico a 120°C:** i campioni sono stati immersi in olio silconico, posti in forno a 120°C e lasciati stazionare per 15 giorni. Prima della prova, ad una settimana e al termine delle due settimane conclusive, per ogni campione sono state rilevate: massa, altezza e diametro massimo. Tale prova non è stata effettuata per Policarbonato e Ryton. Tali materiali sono arrivati in tempi diversi e sono stati direttamente sottoposti alla prova più aggressiva a 150°C.
- **Test 22 giorni in olio silconico a 150°C:** non rilevando significative variazioni dimensionali al termine delle due settimane di prova in olio a 120°C, i campioni sono stati ulteriormente posti in forno a 150°C per 22 giorni. Al termine del tempo di prova sono state rilevate: massa, altezza e diametro massimo per ogni provino. Per Policarbonato e Ryton è stata eseguita esclusivamente questa prova. Il test è stato effettuato anche su 9 campioni di nuclei mobili costampati con: Ultradur B4500 (3 pezzi), Hostaform 13021 POM (3pezzi), Zytel 101L (3 pezzi) e Vectra (3 pezzi).

#### 4.2.1.2 Compatibilità con gas (per sigma PS)

Per testare la compatibilità del polimero a contatto con gas di 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> famiglia, in termini di aumento di volume, sono state eseguite due prove distinte:

- **Test in condizioni di flusso:** i campioni di diverso materiale sono stati divisi in contenitori con maglia metallica, ognuno è stato poi inserito in un contatore, quest'ultimo collegato in linea gas. La durata del test è stata di 73 giorni, al termine ed inizio dei quali sono state ricavate massa, altezza e diametro massimo di ogni campione.
- **Test in relazione ad EN 549 (per gomme):** la normativa indicata, con riferimento ad ISO 1817, prevede l'invecchiamento del provino in n-Pentano (liquido a temperatura ambiente) per 72 ore a 23°C, seguito da 168 ore di essiccamento a 40°C. La norma è però riferita a materiali elastomerici, per applicarla al caso dei polimeri sono state apportate alcune modifiche.

I campioni sono stati immersi in n-Pentano a 23°C per 20 giorni. A fine prova, inizio e dopo un tempo trascorso di 10 giorni i provini sono stati pesati e misurati in diametro e altezza. Il fluido di utilizzo è molto volatile, pertanto la prova è stata interamente effettuata sotto cappa, per lo stesso motivo ogni misurazione è stata eseguita immediatamente dopo estrazione del campione.

#### 4.2.1.3 Compatibilità con umidità

Per valutare l'effetto dell'umidità in condizioni di stoccaggio i campioni sono stati inseriti in apposita cella climatica e hanno subito diversi cicli di temperatura-umidità così costituiti:

- 40°C al 93% di umidità per 12h
- 23°C al 83% di umidità per 12h
- rampa di salita/discesa 15 min
- durata: 15 giorni

Al termine ed inizio del tempo di prova sono state rilevate: massa, altezza e diametro massimo per ogni provino.

#### 4.2.2 Test con campioni completi: nucleo mobile costampato

I quantitativi di campioni utilizzati per ogni prova sono mostrati in tabella 4.2.

*Tabella 4.2: quantitativo campioni costampati utilizzati nelle diverse prove effettuate*

		N° campioni per prova								
		Resistenza basse temperature		Resistenza ad usura		Invecchiamento termico accelerato-usura			per sostituzione rondella Cu-Be	
		temperatura stoccaggio -40°C	2 10 <sup>5</sup> cicli -8°C	10 <sup>6</sup> cicli +65°C con sensori	invecchiamento 120°C	usura 10 <sup>6</sup> cicli +65°C	2 10 <sup>5</sup> cicli -8°C	incollaggio	creep	
<b>PA66</b>	Zytel 101L PA66	5	2	3	3	3	2	2	2	
<b>POM</b>	Delrin 500 POM simil boccola due fascette	8	2	2	-	-	-	-	-	
	Hostaform 13021 POM copolimero	5	-	-	3	-	-	-	-	
<b>PBT</b>	Ultradur B4500	5	2	4	3	3	2	2	2	
<b>LC</b>	Vectra	3	2	3	3	3	2	2	2	

##### 4.2.2.1 Resistenza alle basse temperature (statica)

E' stata eseguita una prova con il fine di simulare le peggiori condizioni di stoccaggio a cui il componente può essere sottoposto. Come già discusso al § 2.1.1.1, un abbassamento di temperatura elevato può generare uno stato tensionale di trazione nel polimero, che potrebbe causare la rottura dello stesso. Tale condizione è possibile se il nucleo mobile costampato viene stoccato alla minima temperatura di -40°C.

La prova è stata eseguita ponendo i campioni in cella climatica a -40°C per 15 giorni. A termine prova, sui pezzi è stato effettuato un controllo visivo e con microscopio ottico in modo da escludere l'eventuale presenza di cricche nel polimero.

#### 4.2.2.2 Resistenza ad usura (sigma DC)

Il nucleo mobile EV1, scorrendo all' interno del tubo, è soggetto a fenomeni di usura (§2.1.5). Per verificare la resistenza del polimero a tale condizione si sono rese necessarie prove dirette in valvole.

Come campioni sono stati utilizzati nuclei mobili costampati inseriti in assieme EV1 1130002 e montati in valvola Sigma 848 31V DC; per le prove il gruppo EV2 è stato bloccato in posizione aperta inserendo uno spessore nel piatto di chiusura laterale.

Il test è stato effettuato con ausilio di sensori di movimento, per monitorare nel tempo la corretta apertura-chiusura della valvola.

All' assieme EV1 è stata collegata un' asta rigida e fatta passare all' esterno della valvola tramite un foro applicato sul fondo. L' asta interagisce con il sensore dando l'informazione di valvola aperta o chiusa, a seconda che il nucleo mobile venga attratto verso il nucleo fisso o respinto (figura 4.?).

Il sensore HOA096X/097X della Honeywell utilizzato è rappresentato in figura 4.3: consiste in un diodo emettitore di infrarossi posto di fronte ad un rivelatore; viene rilevato un cambiamento ogni volta che un oggetto opaco passa attraverso la fessura presente tra emettitore e rivelatore. In questo caso l' oggetto opaco è costituito dall' asta rigida collegata all' assieme EV1. Il sensore è garantito per una temperatura di utilizzo in continuo tra +70°C e -10°C. <sup>(15)</sup>



*Figura 4.3: sensore ad infrarossi utilizzato per test di usura, a destra lo stesso montato in valvola*

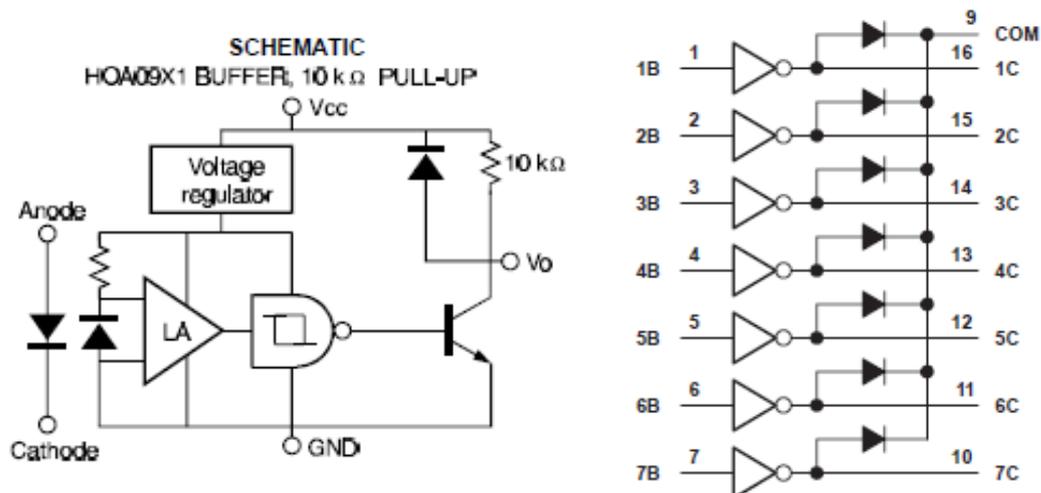
L' acquisizione dei dati è stata effettuata mediante utilizzo di una scheda National e la creazione di un programma labview adatto allo scopo.

L' attrezzatura sperimentale costruita è rappresentata in figura 4.4, essa consente l' utilizzo in contemporanea di 14 valvole, su ognuna è stato montato un sensore. Per far fronte a tale numero di campioni sono state create due schede elettroniche, ognuna in grado di controllare contemporaneamente 7 valvole e rispettivi sensori.

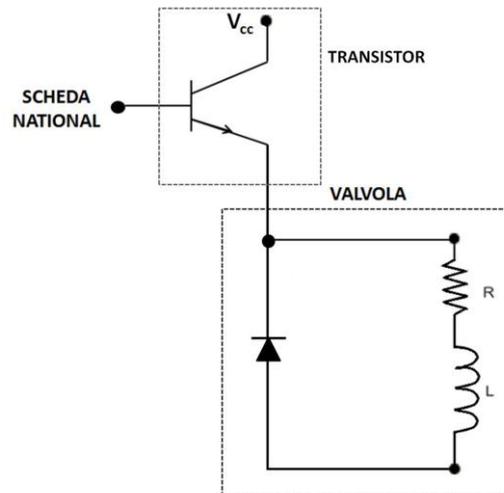


**Figura 4.4:** setting sperimentale per test di usura, a sinistra collegamenti uscenti dalla cella climatica, a destra le 14 valvole all' interno della cella

Per effettuare i dovuti collegamenti elettronici, catodo e anodo dei diversi sensori applicati alle valvole sono stati collegati in parallelo (cavi gialli e arancioni in figura 5.4?) e vi è stata applicata una tensione di circa 5V. Ogni sensore è stato a sua volta collegato con la scheda National in modo da garantirne l' acquisizione del segnale. Alle valvole, anche esse collegate alla scheda, è stata applicata una tensione di circa 30V. Per lo svolgimento della prova sono dunque stati utilizzati due circuiti separati, rappresentati in figura 4.5. In figura 4.6 è schematizzato il collegamento presente una singola uscita del transistor, scheda National e valvola (una di 7 per ogni scheda elettronica).



**Figura 4.5:** a sinistra circuito elettrico del sensore di posizione, a destra circuito relativo al transistor



**Figura 4.6:** schematizzazione circuito elettrico tra scheda National, transistor (singola uscita, una di 7 totali per scheda elettronica) e la singola valvola (una di 7 per ciascuna scheda elettronica)

La procedura sperimentale seguita per i test di resistenza ad usura comprende tre diverse prove:

- **Test completo:** le valvole, opportunamente collegate, sono state poste in cella climatica a 65°C costanti e sono state fatte ciclare per  $10^6$  volte. Ogni ciclo, della durata impostata di 1s, è costituito da un apertura-chiusura.

Ad inizio, fine prova e a step intermedi di  $2 \times 10^5$  cicli le valvole sono state caratterizzate, rilevando per ogni assieme EV1 la tensione di apertura e chiusura. Per tale misura è stato utilizzato un apposito banco di prova controllato da programma labview; per escludere l'influenza della valvola, ogni acquisizione è stata effettuata con il medesimo corpo valvola, variando di volta in volta assieme e bobine di interesse.

Nella valutazione dei valori di tensione raccolti è stato fatto riferimento alla specifica aziendale, la quale prevede una tensione massima di apertura di 20,5 Volt e una tensione minima di chiusura pari a 5 Volt.

Per non danneggiare i sensori è stata impostata una temperatura di cella di 65°C, anche se la valvola è garantita fino a 70°C. Si consideri che il riscaldamento del nucleo mobile avviene principalmente ad opera delle bobine e di fenomeni di dissipazione di energia per attrito, pertanto la diminuzione di temperatura ambiente di 5°C non influenza sensibilmente la prova.

- **Invecchiamento termico accelerato e usura:** i prototipi montati in assieme EV1 sono stati fatti stazionare in forno a 120°C per 32 giorni; a termine prova sono stati montati in valvola e sottoposti a  $10^6$  cicli ad usura. Ad inizio, fine prova e a step intermedi di  $2 \times 10^5$  cicli, per ogni assieme EV1 è stata rilevata la tensione di apertura e chiusura.

- **Usura a basse temperature:** la prova di resistenza ad usura è stata ripetuta ad una temperatura di  $-8^{\circ}\text{C}$  per  $2 \times 10^5$  cicli.

I campioni utilizzati avevano già subito un milione di cicli, per ogni materiale (ad eccezione della Delrin) sono stati scelti due nuclei provenienti dal test di usura completo e due provenienti dal test di invecchiamento termico accelerato ed usura.

Ad inizio, fine prova e a step intermedi di  $5 \times 10^4$  cicli, per ogni assieme EV1 è stata rilevata la tensione di apertura e chiusura. Il tempo impostato per ogni ciclo è di 5 secondi (2s per la fase di apertura e 3s per la chiusura), superiore a quello utilizzato nella precedente prova, in modo da evitare un eccessivo riscaldamento del polimero per attrito.

La valvola è garantita a  $-10^{\circ}\text{C}$ , la temperatura ambiente raggiunta in tale prova è stata volutamente più elevata, in modo da non compromettere il sensore.

#### 4.2.2.3 Resistenza al creep per sigma DC (sostituzione rondella Cu-Be con polimero)

La prova di resistenza a creep per il polimero riguarda esclusivamente il caso in cui la rondella Cu-Be venga sostituita dal materiale costampato (§ 1.2). A tal proposito sono state eseguite due prove distinte:

- **Incollaggio polimero-acciaio:** un problema correlato al creep è dato dalla possibilità di incollaggio del polimero sostituente la rondella all'acciaio del nucleo fisso. Tale situazione si potrebbe verificare a seguito dello stazionamento della valvola in posizione aperta ad elevate temperature.

La prova è stata eseguita in valvola 848 31V DC applicando una tensione di 31V al gruppo EV1 in modo da tenerlo in posizione aperta, esercitando così una forza di compressione costante di circa 8N nella zona in cui il polimero sostituisce la rondella Cu-Be. Le valvole sono state poste in cella climatica per 4 giorni, al termine dei quali è stato valutato l'eventuale incollaggio polimero-acciaio. Come mostrato in figura 4.7, le valvole sono state collegate tra loro in parallelo e alimentate con una certa portata d'aria; a termine prova, una volta tolta la tensione applicata, è stato misurato l'intervallo di tempo entro il quale la portata d'aria in uscita diventava nulla. Per eseguire la prova il gruppo EV2 è stato bloccato in posizione aperta.

Per le valvole considerate, la specifica aziendale prevede che, per una pressione in ingresso di 45mbar il tempo di chiusura sia inferiore o uguale ad un secondo.

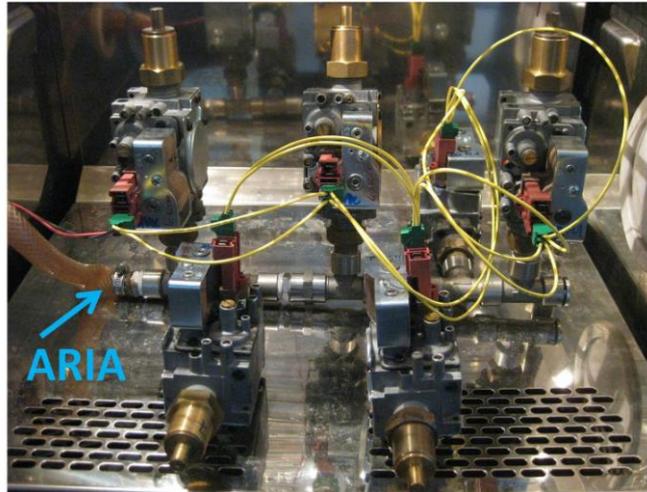


Figura 4.7: prova di incollaggio per sostituzione rondella Cu-Be con polimero

- **Creep polimero:** quando la valvola è in posizione aperta, il nucleo mobile esercita sul nucleo fisso una forza di attrazione elettromagnetica pari ad una di compressione di circa 8N. Tale forza si distribuisce in un'area ristretta occupata dal materiale polimerico, il quale subirà una tensione costante di 0.23MPa. Lo spessore di polimero interessato è pari a 0.2mm ( $\pm 0.05$ mm) e considerata la sua funzione di traferro, tale valore può scendere al massimo fino a 0.13, il che comporta una deformazione limite consentita del 13%.

Per i materiali sottoposti a tale prova non sono presenti in letteratura, dati sufficienti per poter effettuare una stima del comportamento del polimero per la durata di vita del componente. Per Ultradur B4500 le curve di creep sono ottenute anche a  $10^5$  ore ma limitate a  $60^\circ\text{C}$ , temperatura pari a circa la metà della reale massima di utilizzo; per Zytel 101L sono presenti dati a  $90^\circ\text{C}$  ma i tempi di prova sono limitati a  $10^4$  ore, e un'extrapolazione a  $10^5$  avrebbe scarso significato; per il Vectra non sono disponibili dati di resistenza a creep. È stata quindi eseguita una prova puramente comparativa, considerando che da letteratura il materiale con minor resistenza a creep è l'Ultradur B4500.

I diversi assiemi EV1 con nuclei costampati con i materiali di interesse sono stati posti in valvole 848 31V DC, queste ultime sono rimaste in posizione aperta per 7 giorni ad una temperatura di  $90^\circ\text{C}$ . Per far ciò, le valvole sono state collegate tra loro in parallelo e alimentate da una tensione costante di 31Volt. Al termine della prova si è proceduto con la rilevazione delle tensioni di apertura/chiusura. In caso di eccessivo assottigliamento dello strato di polimero la tensione di chiusura subirebbe un brusco calo perché l'attrazione tra nucleo mobile e fisso, in assenza di traferro, sarebbe elevatissima.



# Capitolo 5

## Risultati

Nella prima parte del capitolo verranno presentati i risultati relativi alle prove di compatibilità, effettuate con campioni provenienti da materozze (§ 4.1); nella seconda parte sono riportati i risultati delle prove ottenute con campioni completi di nucleo mobile costampato con il polimero di interesse (§ 4.1).

### 5.1 Test di compatibilità

Per ogni prova è stato valutato un aumento percentuale in volume del campione; il diametro è stato considerato costante lungo il pezzo e pari al diametro maggiore misurato per il campione.

Nell' assieme EV1 il gioco presente tra tubo e nucleo mobile costampato è, a seconda della tolleranza compreso tra 0,05mm e 0,19mm. Un aumento di volume del polimero tale da saturare il gioco permesso, causerebbe grippaggio del nucleo mobile con conseguente blocco dell' elettrovalvola.

Nel migliore dei casi, con tolleranza massima, l' aumento di volume critico  $\Delta V\%$  è pari a 20,2%, mentre nel caso di minima tolleranza si raggiunge grippaggio per aumento percentuale in volume del 5,3%.

Ponendosi nel caso peggiore, per ogni prova di compatibilità dovrà quindi essere:

$$\Delta V\%_{\text{campione}} < 5,3\%$$

Considerando, come già discusso (§ 4.1), i limiti della prova legati a variazioni geometriche e difetti dei campioni utilizzati, i dati raccolti avranno solo valore indicativo fungendo, in caso, da spia d' allarme per prove successive.

Nei risultati non sono stati inseriti i dati riferiti alla massa dei campioni in quanto non significativi.

### 5.1.1 Compatibilità con olio lubrificante (per sigma DC)

#### 5.1.1.1 test 15 giorni a 120°C

Per i campioni considerati non si rilevano variazioni di volume sensibili, i risultati ottenuti sono presentati in tabella 5.1.

*Tabella 5.1: variazione di volume percentuale di campioni posti in olio siliconico a 120°C per 7 e 15 giorni*

	OLIO 120°C								
	PBT		PA66			POM		PEI	
	Ultradur B4300G4 PBT+20%FV	Ultradur B4300G6 PBT+30%FV	Zytel 103HSL PA66	Zytel 70G30HSL PA66+30%FV	Zytel 101L PA66	Delrin 500 POM omopolimero	Hostaform 13021 POM copolimero	Ultem 1000 PEI	
7gg $\Delta V\%$	1.2	1.7	1.0	0.4	0.4	-0.1	1.0	0.0	
15gg $\Delta V\%$	1.3	1.8	1.0	0.0	-0.3	-0.1	1.0	0.4	

I risultati negativi indicano una contrazione di volume, ma sono più facilmente riconducibili ad errori di misura e alla non uniformità dei campioni iniziali.

Le variazioni di volume sono, in ogni caso, nettamente inferiori al valore critico di grippaggio, si è quindi proceduto con una prova più aggressiva a 150°C.

#### 5.1.1.2 test 22 giorni a 150°C

Per quanto riguarda i campioni provenienti da materozza, i risultati in termini di aumento percentuale in volume sono riportati in tabella 5.2.

*Tabella 5.2: variazione di volume percentuale di campioni posti in olio siliconico a 150°C per 22 giorni*

	OLIO 150°C									
	PBT		PA66			POM		PEI	PC	PPS
	Ultradur B4300G4 PBT+20%FV	Ultradur B4300G6 PBT+30%FV	Zytel 103HSL PA66	Zytel 70G30HSL PA66+30%FV	Zytel 101L PA66	Delrin 500 POM omopolimero	Hostaform 13021 POM copolimero	Ultem 1000 PEI	PC	Ryton
22gg $\Delta V\%$	-0.5	-0.7	-0.3	0.0	-1.4	-15.8	X	0.2	10.1	1.0

I campioni di PBT, PA66, PEI e PPS non presentano variazioni volumetriche sensibili.

Il Policarbonato, invece, non supera la prova, essendo l' aumento di volume superiore al limite minimo di 5,3% , tale valore in realtà è solo indicativo, in quanto il materiale ha subito deformazioni significative che ne hanno variato sensibilmente la geometria. Nella foto in tabella 5.3 si può osservare la distorsione dei campioni in PC: i pezzi presentano curvature e variazioni sensibili di altezza e diametro.

Tabella 5.3: campioni prima e dopo stazionamento in olio a 150°C

		prima	dopo
PBT	Ultradur B4300G4 PBT+20%FV		
	Ultradur B4300G6 PBT+30%FV		
PA66	Zytel 103HSL PA66		
	Zytel 70G30HSL PA66+30%FV		
	Zytel 101L PA66		
POM	Delrin 500 POM omopolimero		
	Hostaform 13021 POM copolimero		
PEI	Ultem 1000 PEI		
PC	PC		
PPS	Ryton		

I campioni di Hostaform 13021 non superano il test, risultando quasi completamente degradati al termine dei 22 giorni di prova (figura in tabella 5.4). Tale condizione è inaccettabile, i pezzi residui potrebbero infatti rallentare o bloccare lo scorrimento del nucleo mobile impedendo così la corretta chiusura della valvola.

La prova con Delrin 500 dà come risultato una variazione in volume del -15.8%, tale valore indica una perdita di materiale conseguente ad un degrado dello stesso, il tutto è confermato dal calo di peso misurato (tabella 5.4).

Nei campioni di Zytel 103HSL e Zytel 101L PA66 si osserva (figura in tabella 5.3) un forte degrado fisico manifestatosi con variazione di colore, il degrado non risulta però causare problematiche funzionali. Mostrano variazione di colorazione, anche se di minore entità, i campioni di Ultradur B4300G4 e Delrin 500 POM. Nei polimeri di colore già scuro (Ultradur B4300G6, Zytel 70G30HSL, Ryton) questa tipologia di degrado fisico non può essere osservata.

*Tabella 5.4: variazioni dimensionale e massa di Delrin 500 dopo stazionamento in olio a 150°C*

	<b>diametro (mm)</b>	<b>altezza (mm)</b>	<b>massa (g)</b>
prima del test	2.97	15.00	0.15
dopo 22gg	2.80	14.29	0.11
<b>22gg Δ</b>	-0.18	-0.71	0.04

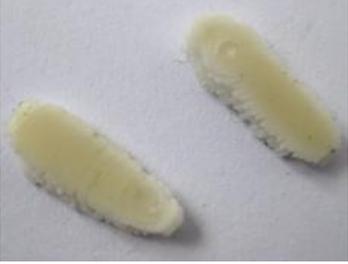
Per quanto riguarda i prototipi di nuclei mobili costampati (sottoposti allo stesso test), non si osservano a fine prova variazioni rilevanti nel diametro esterno, dato confermato dalla precedente prova con campioni cilindrici.

Anche in questo caso i campioni di Hostaform non superano la prova, al termine del tempo previsto si osservano solo alcuni residui di materiale (figura in tabella 5.5).

I campioni di Zytel 101L non subiscono variazioni dimensionali ma presentano una perdita di materiale nella zona superiore, deputata alla sostituzione della rondella Cu-Be. Tale condizione non è accettabile; oltre al danno provocato dai pezzi dispersi si aggiungerebbe una riduzione nello spessore del traferro che comprometterebbe la chiusura della valvola.

Nei campioni si osservano le stesse tipologie di degrado fisico riscontrate per i provini in forma cilindrica.

*Tabella 5.5: campioni completi (nuclei mobili costampati) prima e dopo stazionamento in olio a 150°C*

	<b>prima</b>	<b>dopo</b>
<b>Ultradur B4500</b>		
<b>Hostaform 13021</b>		
<b>Zytel 101L</b>		
<b>Vectra</b>		

## 5.1.2 Compatibilità con gas (per sigma PS)

### 5.1.2.1 test in condizioni di flusso

La prova non evidenzia variazioni dimensionali significative nei campioni. I risultati sono riportati in tabella 5.6.

*Tabella 5.6: variazione di volume percentuale di campioni posti in linea gas*

	GAS condizioni di flusso								
	PBT		PA66			POM		PEI	
	Ultradur B4300G4 PBT+20%FV	Ultradur B4300G6 PBT+30%FV	Zytel 103HSL PA66	Zytel 70G30HSL PA66+30%FV	Zytel 101L PA66	Delrin 500 POM omopolimero	Hostaform 13021 POM copolimero	Ultem 1000 PEI	
72gg $\Delta V\%$	0.7	1.0	2.3	0.7	2.0	-0.2	0.5	0.3	

I campioni non subiscono deformazioni rilevanti osservabili a fine prova; non si può però escludere la presenza di deformazioni in campo elastico, recuperate al momento dell'estrazione dal gas. Le variazioni dimensionali potrebbero inoltre verificarsi per tempi di prova molto più lunghi, in quanto il test è stato eseguito in condizioni non peggiorative ma bensì molto simili a quelle abituali di esercizio.

### 5.1.2.2 test in n-Pentano

Anche in questo caso i campioni non subiscono deformazioni significative, i dati sono raccolti in tabella 5.7.

*Tabella 5.7: variazione di volume percentuale di campioni posti in n-Pentano*

	n-PENTANO									
	PBT		PA66			POM		PEI	PC	PPS
	Ultradur B4300G4 PBT+20%FV	Ultradur B4300G6 PBT+30%FV	Zytel 103HSL PA66	Zytel 70G30HSL PA66+30%FV	Zytel 101L PA66	Delrin 500 POM omopolimero	Hostaform 13021 POM copolimero	Ultem 1000 PEI	PC	Ryton
12gg $\Delta V\%$	0.3	-0.2	-0.46	-0.75	-0.9	0.7	0.3	0.6	-0.2	0.5
20gg $\Delta V\%$	0.0	0.1	-0.9	-0.4	0.3	0.0	0.2	1.1	0.2	1.4

La prova, molto aggressiva per le gomme (con soli 3 giorni di prova), non sembra avere effetti per i campioni polimerici. I valori riscontrati, infatti, sono nettamente inferiori al limite massimo del 5,3%.

### 5.1.3 Compatibilità con umidità

I risultati ottenuti dalla prova sono presentati in tabella 5.8.

*Tabella 5.8: prova in umidità, risultati in termini di variazione volumetrica percentuale*

	UMIDITA'							
	PBT		PA66			POM		PEI
	Ultradur B4300G4 PBT+20%FV	Ultradur B4300G6 PBT+30%FV	Zytel 103HSL PA66	Zytel 70G30HSL PA66+30%FV	Zytel 101L PA66	Delrin 500 POM omopolimero	Hostaform 13021 POM copolimero	Ultem 1000 PEI
7gg $\Delta V\%$	0.8	1.5	5.0	4.6	4.9	0.8	2.0	0.7
15gg $\Delta V\%$	1.5	1.6	5.5	4.9	7.3	0.7	1.4	0.7

Gli unici campioni a presentare aumento di volume critico sono quelli in PA66, le deformazioni sono molto più accentuate per i non caricati Zytel 103 HSL e Zytel 101L, in particolar modo per quest' ultimo. A 15 giorni da inizio prova, l' aumento percentuale in volume è compreso tra 5,5% e 7,3%, superiore al limite del 5,3%. Per tali materiali sarà quindi necessaria una particolare attenzione alle condizioni di stoccaggio, e per ridurre il problema fare esclusivamente riferimento a Zytel caricato con fibra vetro, almeno al 30%.

## 5.2 Test con campioni completi: nucleo mobile costampato

### 5.2.1 Resistenza alle basse temperature

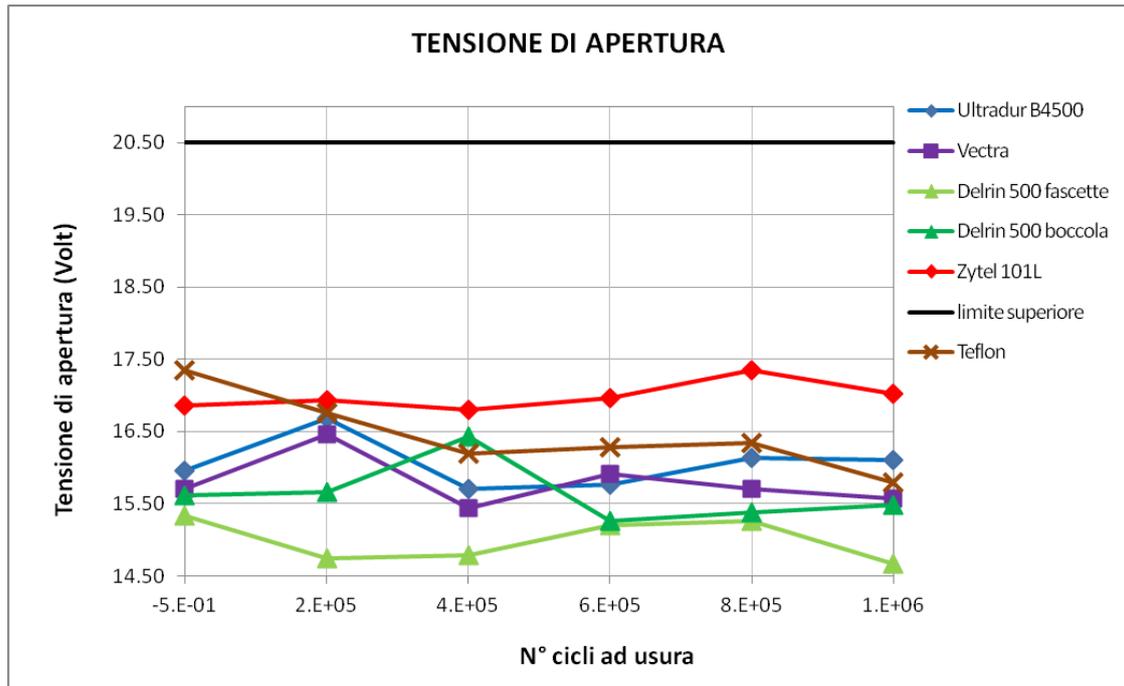
I campioni, posti in cella climatica a  $-40^{\circ}\text{C}$ , non presentano cricche o disuniformità superficiali. La differenza di coefficiente di dilatazione termica tra polimero e acciaio non sembra risultare un problema a basse temperature.

### 5.2.2 Resistenza ad usura (sigma DC)

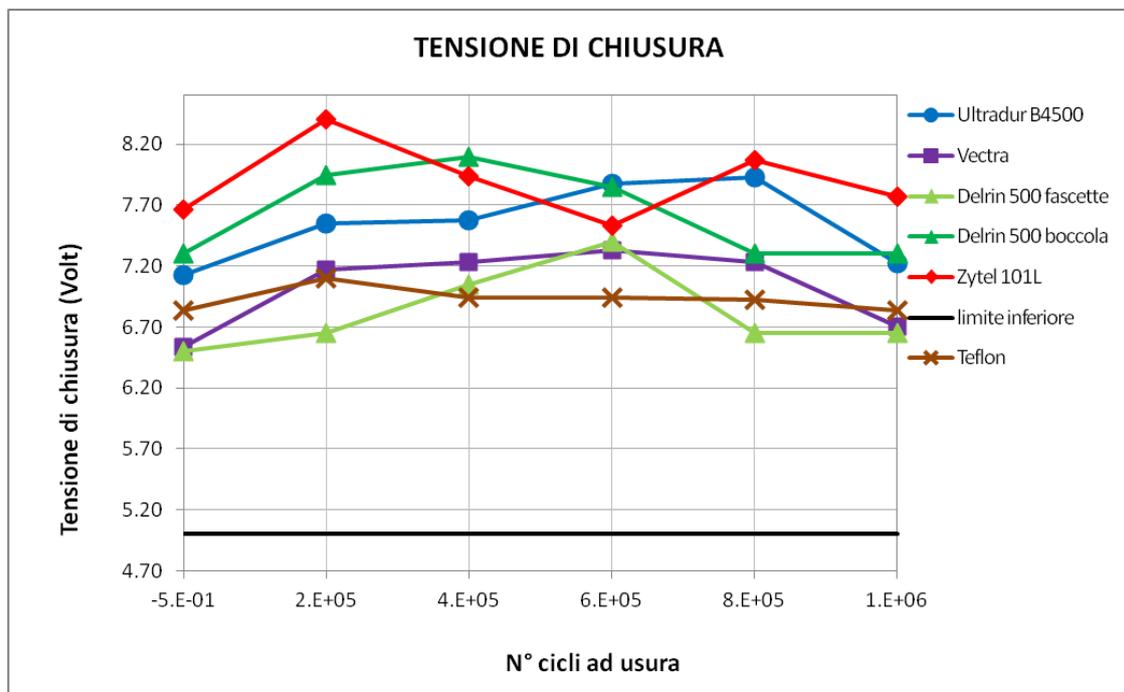
#### 5.2.2.1 Test completo

In nessuno dei cicli  $10^6$  cicli ad usura effettuati è stato riscontrato un blocco dell' elettrovalvola; non si sono dunque verificate deformazioni (considerando anche quelle elastiche) tali da causare il grippaggio del nucleo mobile all' interno del tubo.

Per ogni materiale considerato la tensione di apertura e chiusura risulta entro gli standard previsti da specifica, i risultati ottenuti sono osservabili nel grafico di figura 5.1 e 5.2, dove sono riportati i valori medi per ogni materiale analizzato.



*Figura 5.1: tensione di apertura gruppo EVI ogni 200000 cicli per i diversi materiali analizzati*



*Figura 5.2: tensione di chiusura gruppo EVI ogni 200000 cicli per i diversi materiali analizzati*

Per tale prova l' aspettativa era che i dati di tensione aumentassero al crescere del numero di cicli eseguito. Questo a causa dell' usura del polimero che potrebbe portare a modificazioni nella superficie dello stesso, tali da aumentare complessivamente il coefficiente d' attrito; in

tal caso la forza elettromagnetica richiesta per l' attrazione del nucleo mobile al nucleo fisso sarebbe stata più elevata.

Al contrario di quanto previsto, all' aumentare del numero di cicli ad usura, non si osserva alcuna tendenza nei dati di tensione di apertura-chiusura dell' elettrovalvola.

Le tensioni misurate sono paragonabili a quelle riscontrate per i nuclei mobili teflonati, soluzione attualmente in uso; i dati in questo caso si riferiscono ad un set di 8 valvole (848 31V DC) precedentemente sottoposte a cicli ad usura a 60°C.

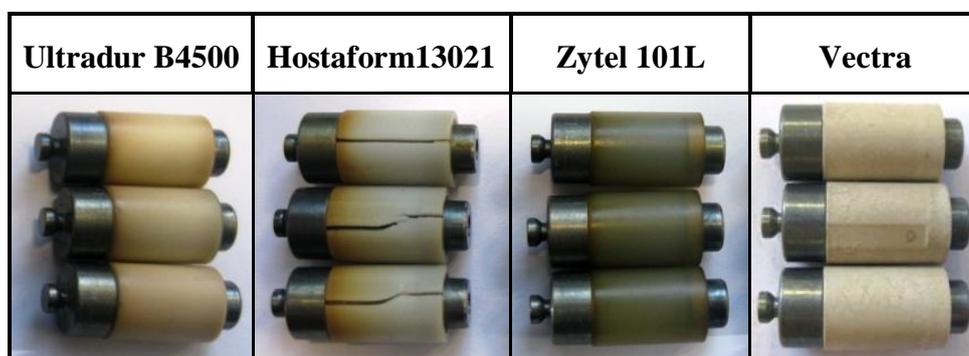
A fine prova, nei nuclei mobili costampati si osserva un parziale degrado fisico rappresentato da una leggera variazione di colore, in particolar modo in una zona circolare terminale al nucleo. Probabilmente in tale regione (corrispondente alla parte alta del tubo) le temperature raggiunte sono superiori, è quindi possibile quindi che il materiale polimerico si dilati trovandosi a contatto con il tubo; per effetto dello strisciamento e della temperatura la superficie viene levigata apparendo così più lucida e liscia (figura 5.3).



*Figura 5.3: nuclei mobile costampati dopo test di usura 10<sup>6</sup> cicli a 65°C*

#### 5.2.2.2 Invecchiamento termico e usura

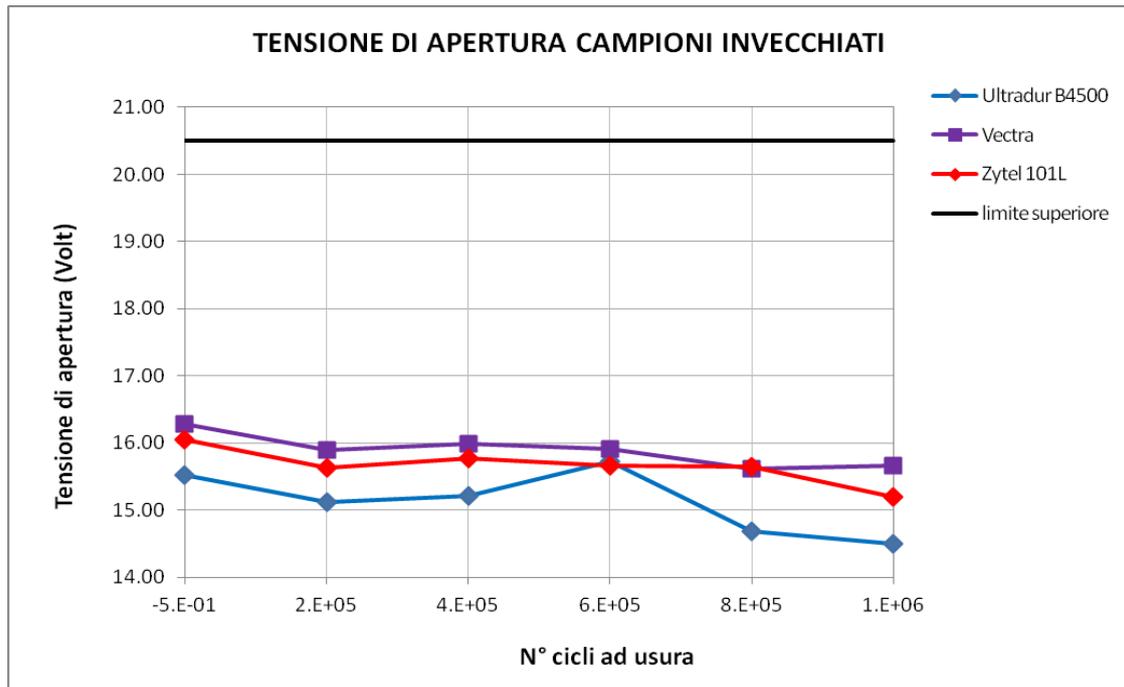
I campioni dopo invecchiamento a 120°C si presentano come mostrato in figura 5.4.



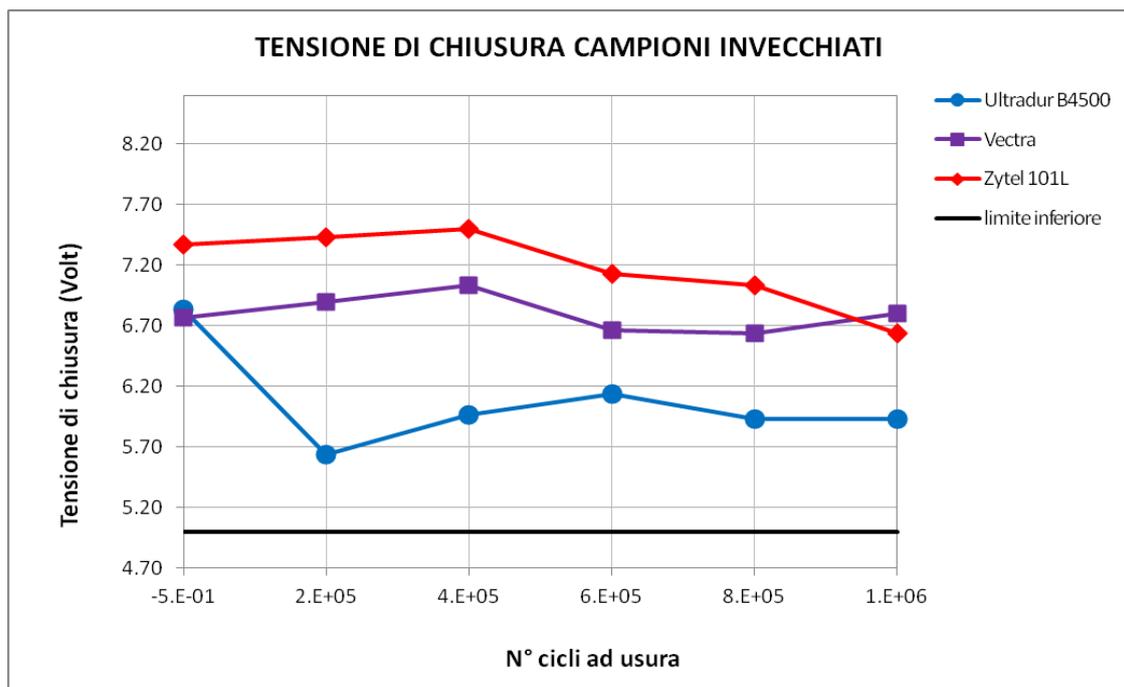
*Figura 5.4: nuclei mobile costampati dopo invecchiamento 32 giorni in olio a 120°C*

Il nucleo mobile costampato con Hostaform presenta una cricca longitudinale al proprio asse probabilmente generata da fenomeni di dilatazione termica e assorbimento d'olio. Tale

risultato non è accettabile per la funzione che il componente deve svolgere, il polimero Hostaform quindi non supera la prova e non verrà considerato nei test successivi.



*Figura 5.5: tensione di chiusura gruppo EVI ogni  $0.2 \times 10^6$  cicli, campioni precedentemente invecchiati*



*Figura 5.6: tensione di chiusura gruppo EVI ogni  $0.2 \times 10^6$  cicli per i diversi materiali analizzati*

I campioni di Ultradur, Zytel e Vectra sono stati successivamente sottoposti a test di usura a  $10^6$  cicli, i cui risultati in termini di tensione di apertura e chiusura medi, sono riportati nei grafici di figura 5.5 e 5.6.

I campioni rientrano nei limiti previsti da specifica, tuttavia per quanto riguarda i nuclei con Ultradur, essi mostrano tensioni di chiusura molto vicine al valore limite. I dati rappresentati fanno riferimento a valori medi, nel caso dell'Ultradur nei singoli dati si riscontrano tensioni di chiusura anche leggermente inferiori ai 5Volt ammessi come osservabile in tabella 5.9.

**Tabella 5.9:** tensione di chiusura nucleo mobile Ultradur B4500 dopo cicli ad usura a 65°C

	TENSIONE CHIUSURA Ultradur B4500 (V)					
	tempo zero	dopo $0.2 \times 10^6$ cicli a 65°C	dopo $0.4 \times 10^6$ cicli a 65°C	dopo $0.6 \times 10^6$ cicli a 65°C	dopo $0.8 \times 10^6$ cicli a 65°C	dopo $1 \times 10^6$ cicli a 65°C
campione 1	6.5	7.3	7.7	8.1	7.8	7.5
campione 2	7	4.7	4.6	4.6	4.4	4.8
campione 3	7	4.9	5.6	5.7	5.6	5.5
<b>MEDIA</b>	6.83	5.63	5.97	6.13	5.93	5.93

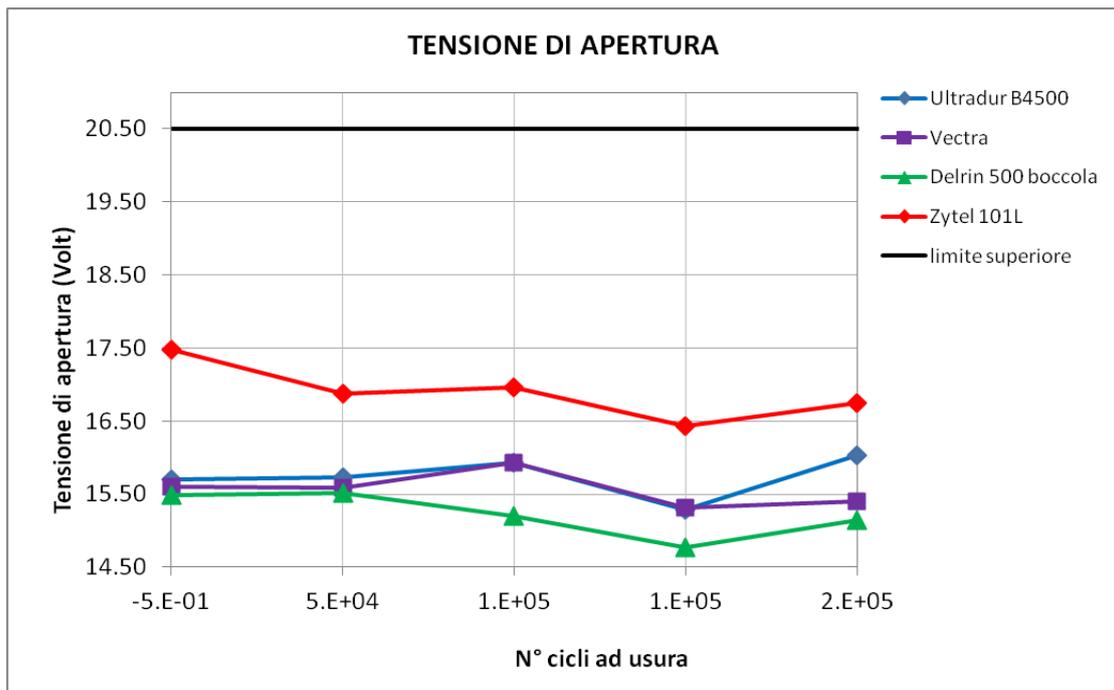
### 5.2.2.3 Usura a basse temperature

Si ricorda (§ 4.2.2.2) che i campioni utilizzati per tale test provengono dalle precedenti prove, hanno dunque già subito  $10^6$  cicli ad usura a 65°C, e in alcuni casi anche invecchiamento a 120°C. Per la presente prova, i campioni, sono stati fatti ciclare a -8°C.

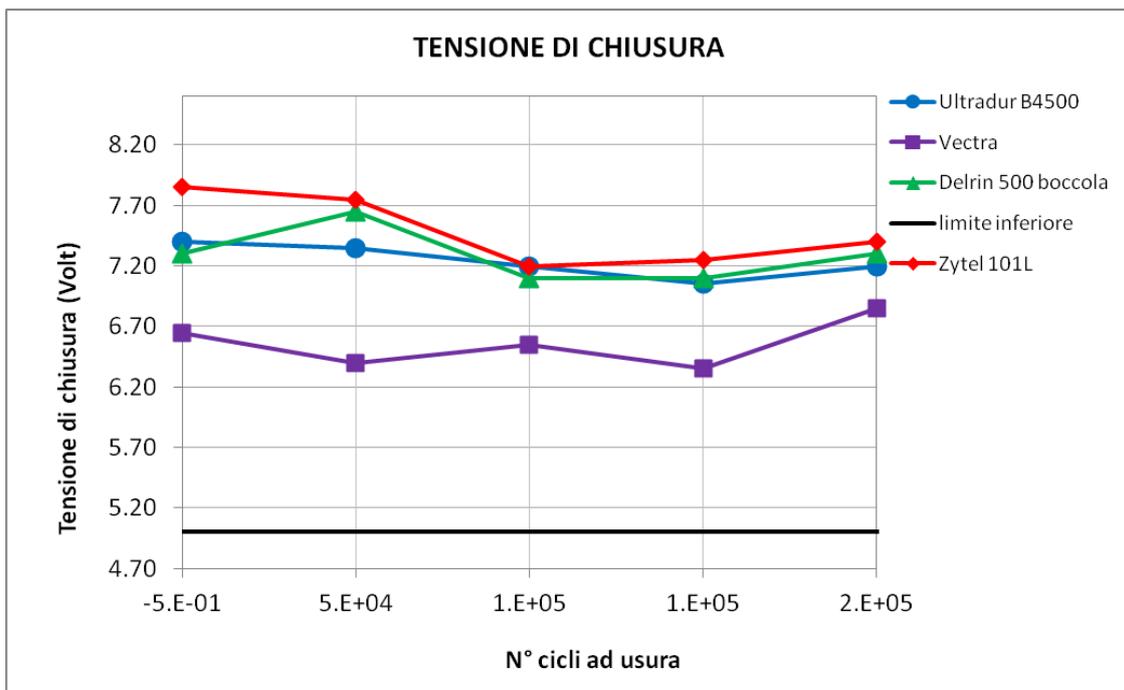
**Campioni già sottoposti a  $10^6$  cicli a 65°C:** i risultati dei cicli ad usura a -8°C sono presentati nei grafici di figura 5.7 e 5.8 in termini di tensione di apertura-chiusura medi.

Sia i valori di tensione di apertura, sia quelli di chiusura rientrano nei limiti stabiliti da specifica aziendale.

Come nei casi precedenti all' aumentare del numero di cicli ad usura, non si osserva alcuna tendenza nei dati di tensione dell' elettrovalvola

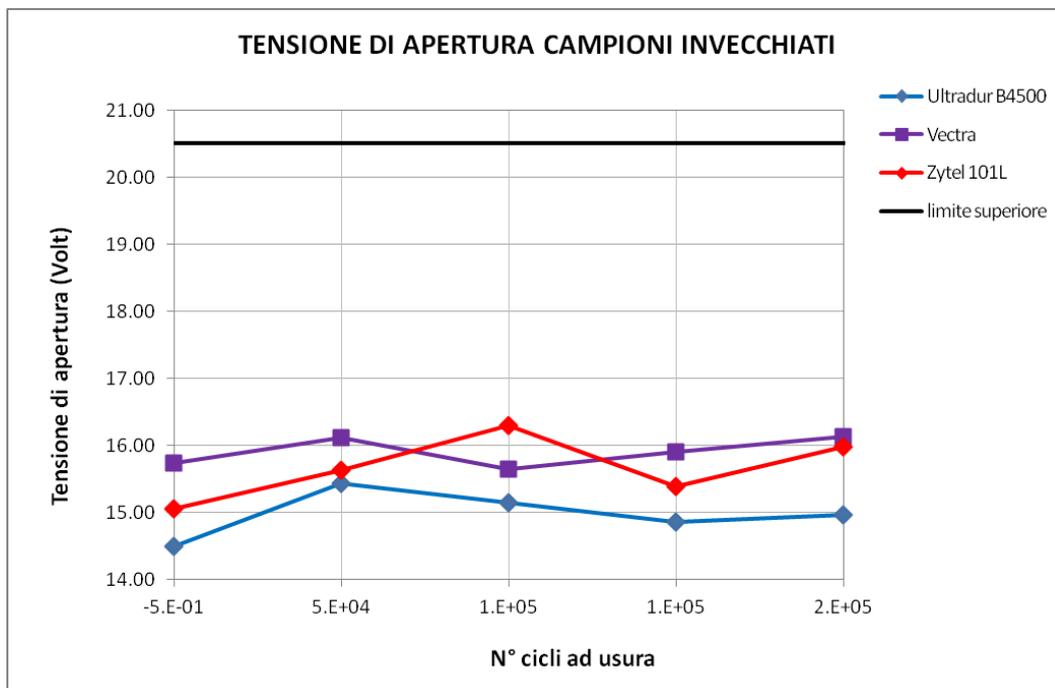


*Figura 5.7: tensione di apertura gruppo EVI ogni  $0.2 \times 10^6$  cicli, a  $-8^\circ\text{C}$ , su campioni già sottoposti a  $10^6$  a  $65^\circ\text{C}$*

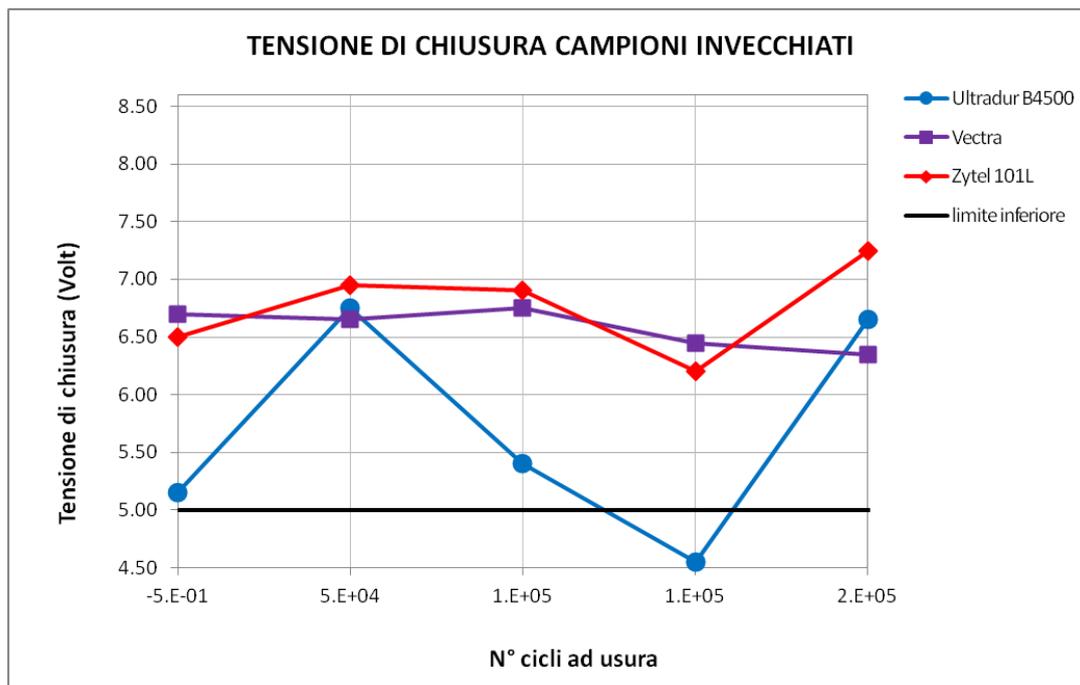


*Figura 5.8: tensione di chiusura gruppo EVI ogni  $0.2 \times 10^6$  cicli, a  $-8^\circ\text{C}$ , su campioni già sottoposti a  $10^6$  a  $65^\circ\text{C}$*

**Campioni già sottoposti ad invecchiamento a 120°C e 10<sup>6</sup> cicli a 65°C:** i risultati dei cicli ad usura a -8°C sono presentati nei grafici di figura 5.9 e 5.10 in termini di tensione di apertura-chiusura medi. I valori di tensione di apertura rientrano nei limiti stabiliti da specifica aziendale.



**Figura 5.9:** tensione di apertura gruppo EV1 ogni  $0.2 \times 10^6$  cicli, a -8°C su campioni invecchiati e già sottoposti a  $10^6$  a 65°C



**Figura 5.10:** tensione di chiusura gruppo EV1 ogni  $0.2 \times 10^6$  cicli, a -8°C su campioni invecchiati e già sottoposti a  $10^6$  a 65°C

Come si può osservare dal grafico di figura 5.10, le tensioni di apertura di Vectra e Zytel 101L rientrano nei limiti previsti, mentre l' Ultradur B4500 presenta valori inferiori alla soglia limite ammessa. In realtà i dati rappresentano i valori medi riscontrati in due campioni, in tabella 5.10 sono mostrati i risultati nel dettaglio.

**Tabella 5.10:** tensione di chiusura nucleo mobile Ultradur B4500 invecchiato dopo  $10^6$  cicli a  $65^{\circ}\text{C}$  e successivi cicli ad usura a  $-8^{\circ}\text{C}$

	<b>TENSIONE CHIUSURA Ultradur B4500 invecchiato (V)</b>				
	tempo zero	dopo $0.2 \times 10^6$ cicli a $65^{\circ}\text{C}$	dopo $0.4 \times 10^6$ cicli a $65^{\circ}\text{C}$	dopo $0.6 \times 10^6$ cicli a $65^{\circ}\text{C}$	dopo $0.8 \times 10^6$ cicli a $65^{\circ}\text{C}$
campione 1	4.8	7.4	5	3.7	6.3
campione 2	5.5	6.1	5.8	5.4	7
<b>MEDIA</b>	5.15	6.75	5.40	4.55	6.65

Solo uno dei due campioni ('campione 1') di Ultradur testati presenta criticità per quanto riguarda la tensione di chiusura, e si tratta dello stesso nucleo mobile indicato in tabella 5.9 come 'campione 2'.

Analizzando il costampato a fine prova non si rilevano danneggiamenti nel polimero tali da giustificare una tensione di chiusura così bassa, si è osservato però un piccolo difetto nella guarnizione costituente l' assieme EV1 che potrebbe essere la causa del fenomeno.

### 5.2.3 Test per sostituzione rondella Cu-Be( $\sigma$ DC)

#### 5.2.3.1 Incollaggio polimero-acciaio

Nei materiali analizzati non sono stato riscontrati casi di adesione polimero-acciaio in corrispondenza della zona costampata sostitutiva della rondella Cu-Be. Con pressione in ingresso di 45mbar, togliendo la tensione di alimentazione si verifica chiusura immediata dell' elettrovalvola, rispettando quindi i requisiti aziendali richiesti.

#### 5.2.3.2 Creep polimero

I campioni sono stati mantenuti in valvola in posizione aperta per 7 giorni ad una temperatura ambiente di  $90^{\circ}\text{C}$ . Finita la prova sono state analizzate le tensioni di apertura e chiusura, con particolare attenzione per quella di chiusura. In caso di eccessivo assottigliamento dello strato polimerico deputato alla sostituzione della rondella Cu-Be, si creerebbe una condizione di traferro zero. Tale situazione porterebbe ad una forza elettromagnetica, tra nucleo mobile e nucleo fisso, talmente elevata da impedirne la separazione, come conseguenza la tensione di chiusura rilevata sarebbe molto bassa ed inferiore al limite di 5Volt previsto da specifica aziendale

**Tabella 5.11:** risultati tensioni di apertura chiusura dei nuclei mobili costampati dopo prova creep

	TENSIONE DI APERTURA (V)			TENSIONE DI CHIUSURA (V)		
	Ultradur B4500	Vectra	Zytel 101L	Ultradur B4500	Vectra	Zytel 101L
campione 1	18.05	15.88	15.35	8.00	7.40	7.30
campione 2	18.95	16.46	16.25	8.00	7.30	7.70
<b>MEDIA</b>	18.50	16.17	15.80	8.00	7.35	7.50

I risultati ottenuti dalla prova sono raccolti in tabella 5.11. Sia i valori di tensione di apertura, sia quelli riferiti a chiusura, si mantengono entro gli standard previsti, tuttavia per quanto riguarda i nuclei costampati con Ultradur B4500, i valori in apertura sono più alti rispetto quelli riscontrati nelle precedenti prove e superano di circa 2V quelli di Vectra e Zytel.

Per quanto riguarda la tensione di chiusura, al contrario di quanto previsto, i valori si mantengono costanti se confrontati con le precedenti prove, e nel caso dell' Ultradur B4500 aumentano leggermente.



# Conclusioni

I risultati ottenuti nelle diverse prove sono riportati schematicamente nella tabella sottostante:

			MATERIALI													
			PBT			PA66			POM	PEI	PC	PPS	LC			
			Ultradur B4500	Ultradur B4300G4 PBT+20%FV	Ultradur B4300G6 PBT+30%FV	Zytel 103HSL PA66	Zytel 70G30HSL PA66+30%FV	Zytel 101L PA66	Delrin 500 POM omopolimero	Hostaform C 13021 POM copolimero	Ultem 1000 PEI	Polycarbonato	Ryton	Vectra		
PROVE	Compatibilità	Olio	15gg a 120°C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	
			22gg a 150°C	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✗	✓	✗	✓	-	
		Gas	73gg in linea gas	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-
			20gg in n-pentano	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-
		Umidità	15gg cicli umidità	-	✓	✓	✗	✓	✗	✓	✓	✓	✓	-	-	-
	Test con nuclei mobili costampati	Resistenza basse temperature	temperatura stoccaggio -40°C	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓
		Resistenza ad usura	2 10 <sup>5</sup> cicli a -8°C	✓	-	-	-	-	✓	✓	-	-	-	-	-	✓
			10 <sup>6</sup> cicli a +65°C	✓	-	-	-	-	✓	✓	-	-	-	-	-	✓
		Invecchiamento termico accelerato-usura	invecchiamento 32gg a 120°C	✓	-	-	-	-	✓	-	✗	-	-	-	-	✓
			usura 10 <sup>6</sup> cicli +65°C	✓	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	✓
			2 10 <sup>5</sup> cicli -8°C	✓	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	✓
		per sostituzione rondella Cu-Be	incollaggio	✓	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	✓
	creep		✓	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	✓	

Prima di discutere nel dettaglio il comportamento per ogni materiale sono necessarie alcune osservazioni preliminari.

- Le prove di maggior importanza, relative all'utilizzo di campioni completi, sono state eseguite con nuclei mobili costampati con materiali non caricati, coscienti del fatto che la stabilità termica aumenta notevolmente con aggiunte anche del 20% in fibra vetro.
- Le prove effettuate per la compatibilità con gas non evidenziano risultati significativi, i materiali considerati non sembrano esserne influenzati in alcun modo. Tuttavia per averne la certezza sarà

opportuno attenderne il test in valvola con campioni completi (nucleo mobile costampato con il polimero di interesse).

- Le prove di resistenza ad usura sono state effettuate esclusivamente per valvole Sigma DC, nelle quali il nucleo mobile è a contatto con olio lubrificante. Tale condizione è di gran lunga più vantaggiosa rispetto al caso della Sigma PS nella quale il nucleo lavora a secco. In questa tipologia di valvola si potrebbe pertanto manifestare un usura del materiale polimerico molto più marcata di quanto osservato.
- Le prove di creep nel caso di sostituzione della rondella Cu-Be con il polimero costampato hanno valore puramente comparativo tra i diversi materiali testati. Non è stato possibile effettuare stime precise per la mancanza di dati a lungo termine e/o ad elevate temperature per i polimeri citati.
- Per le prove di resistenza ad usura è stato possibile utilizzare un numero di campioni limitato per ogni materiale (tre per ogni specifico test) .

Date le precedenti premesse, per ogni polimero testato è possibile trarre le seguenti conclusioni:

**PBT:** i materiali testati superano le prove di compatibilità. Per quanto riguarda i test di resistenza ad usura, un campione (su tre totali) di Ultradur B4500 invecchiato a 120°C per 32 giorni presenta dopo  $10^6$  cicli a 65°C una tensione di chiusura molto bassa, leggermente inferiore a quella limite ammessa. La situazione, per lo stesso nucleo, peggiora dopo ulteriori  $2 \cdot 10^4$  cicli a -8°C.

Il risultato potrebbe essere legato ad un difetto dell'assieme EV1 nato in fase di assemblaggio, ma i campioni analizzati sono in numero insufficiente per dare una risposta certa. Nel complesso le prove eseguite non hanno evidenziato problemi significativi, ma per una migliore stabilità termica e sicurezza è opportuno l'utilizzo di Ultradur caricato fibra vetro (come il B4300G4 o il B4300G6).

**PA66:** il materiale non caricato (Zytel 101L) supera le prove in valvola ma presenta problemi per quanto riguarda i test di compatibilità. Non supera il test di compatibilità in olio a 150°C, presentando evidenti segnali di degrado che potrebbero, a lungo termine comprometterne la funzionalità in valvola, in particolar modo si esclude per lo Zytel 101L il polimero costampato in sostituzione della rondella Cu-Be. Un'altra importante problematica riguarda la compatibilità con umidità: sia Zytel 101L che Zytel 103HSL assorbono durante il test un quantitativo di acqua tale da poter causare grippaggio in valvola (per rigonfiamento del polimero). Tale tendenza diminuisce per lo Zytel 70G30HSL (con 30% FV) mentre aumenta la stabilità termica. Si raccomanda dunque l'utilizzo di poliammidi caricate ed una particolare attenzione va rivolta alle condizioni di umidità in fase di stoccaggio.

**POM:** il copolimero Hostaform non può essere utilizzato per l'applicazione richiesta a causa di importanti fenomeni di degrado riscontrati alle temperature massime di esercizio a contatto con olio lubrificante. Il polimero Delrin 500 supera le prove ma presenta notevole perdita di materiale nel test a 150°C, facendo sorgere dubbi per quanto riguarda il suo utilizzo prolungato nel tempo.

**PEI:** sono state eseguite esclusivamente prove di compatibilità, con esiti positivi, ma mancano dati di resistenza ad usura, ricavabili dai test in valvola. Si tratta comunque di una soluzione valida, utilizzata in applicazioni simili a quella di interesse, garantisce resistenza e stabilità dimensionale a lungo termine per temperature elevate (circa 200°C).

**PC:** non è adatto all' applicazione desiderata, mostra marcata instabilità dimensionale nel test di compatibilità in olio a 150°C.

**PPS:** per il Ryton sono disponibili esclusivamente test di compatibilità, aventi esito positivo. Il polimero inoltre è già utilizzato, con altra funzione, all' interno delle valvole considerate; da dati di letteratura presenta stabilità dimensionale a lungo termine (10 anni) a temperature di utilizzo in continuo attorno ai 200°C.

**LC:** il Vectra dai test effettuati risulta un ottimo candidato per l' applicazione richiesta, presenta elevata stabilità dimensionale ad alte temperature. Tuttavia in letteratura non sono reperibili informazioni riguardanti in suo utilizzo in applicazioni antiusura, che siano cuscinetti, boccole e simili. La ragione è probabilmente legata all' intrinseca fragilità del materiale, che però non è stata evidenziata nei test effettuati.

Riassumendo, dai test effettuati i materiali più idonei risultano essere:

- ✓ **Ultradur:** è preferibile l' utilizzo delle versioni caricate con fibra vetro come il B4300G4 o B4300G6.
- ✓ **Zytel 70G30HSL:** pur non essendo stato testato in valvola presenta maggiore stabilità termica e minore assorbimento di umidità. Se utilizzato potrebbe però richiedere accorgimenti particolari per le condizioni di stoccaggio.
- ✓ **Vectra:** facendo ulteriori accertamenti per quanto riguarda la possibilità di subire urti in fase di stoccaggio o montaggio del componente.
- ✓ **Ultem 1000:** necessarie successive prove in valvola.
- ✓ **Ryton:** necessarie successive prove in valvola.



# Sviluppi futuri

A completamento del lavoro fino ad ora esposto vi è l'approfondimento del comportamento ad usura dei materiali polimerici a secco, in assenza di olio lubrificante, così da testare il comportamento dei nuclei mobili costampati per quanto riguarda l'utilizzo in valvole multifunzionali Sigma PS.

I risultati ottenuti, essendo riferiti a condizioni di usura più drastiche rispetto ai casi qui considerati, potranno fornire valide indicazioni anche per l' utilizzo in Sigma DC.

Per quanto riguarda l'applicazione dei nuclei mobili EV1 in valvole Sigma DC può essere interessante proseguire con le prove in valvola per i materiali polimerici risultati positivi ai test di compatibilità. Si fa riferimento ai campioni di:

- ✓ **Ultem 1000**
- ✓ **Ryton**

Nel caso i risultati ottenuti non siano soddisfacenti è possibile ricorrere ad altri polimeri citati in §2.2.1 e §2.2.2; questi presentano un costo maggiore rispetto la media dei tecnopolimeri ma garantiscono prestazioni elevate a lungo termine, a temperature anche superiori ai 200°C. Per tale motivo il loro utilizzo è più diffuso in applicazioni in cui siano richieste elevate proprietà meccaniche a temperature maggiori rispetto ai 120°C massimi riscontrabili per i nuclei mobili considerati.

I polimeri di interesse possono essere i seguenti:

- ✓ **PEEK:** mantiene elevate caratteristiche meccaniche e stabilità dimensionale fino a 240°C, è resistente a creep ed usura, basso coefficiente di dilatazione termica. E' autolubrificante, presenta quindi attrito basso basso coefficiente di attrito (0,25), ha buona resistenza chimica e all'abrasione. E' notevolmente utilizzato in applicazioni antiusura (ingranaggi, boccole), nell'industria aeronautica, aerospaziale, nel settore chimico, biomedicale e petrolifero. Il costo però è elevato, attorno i 100euro/kg.
- ✓ **PES:** è caratterizzato da resistenza ed elevatissima stabilità dimensionale a temperature che possono superare i 200°C, ha coefficiente di attrito su acciaio pari a circa 0,4 ed ottima resistenza chimica. Viene utilizzato per pezzi ad alte prestazioni sia a basse che ad alte temperature come cuscinetti ed ingranaggi di precisione. Il prezzo è indicativamente di 20euro/kg.



# Riferimenti bibliografici

1. Materiale di proprietà di Sit La Precisa.
2. G. Scarinci, E. Bernardo (2006). *Introduzione ai materiali polimerici*. Libreria Progetto.
3. Prof. Dr. Bernhard Elsener (2005/2006). *Degrado dei materiali non metallici 1-materiali polimerici*. Università di Cagliari – Facoltà di Ingegneria.
4. <http://www.solvayplastics.com/sites/solvayplastics>
5. <http://www.polymerhouse.com/datasheets/Designing%20with%20Plastics%20-%20Ticona.pdf>
6. [http://plastics.dupont.com/plastics/pdf/europe/design/L12565\\_4.pdf](http://plastics.dupont.com/plastics/pdf/europe/design/L12565_4.pdf)
7. Gunter Erhard (2006). *Designing with Plastics*. Hanser Gardner Pubns. p. 517
8. Database CES EduPack 2010
9. Francesco Pilati, Massimo Messori, Paola Fabbri, Maurizio Toselli. *Enciclopedia degli idrocarburi, volume ii / raffinazione e petrolchimica, Engineering plastics*.
10. <http://www.tecno-plastic.it/pdf/Binder1.pdf>
11. <http://www.omniplastica.it>
12. <http://www.campusplastics.com>
13. <http://www.matweb.com>
14. <http://www.hipolymers.com.ar/pdfs/vectra/diseno/Vectra%20brochure.pdf>
15. <http://media.digikey.com/pdf/Data%20Sheets/Honeywell%20Sensing%20&%20Control%20PDFs/HOA096X-HOA097X.pdf>

