



**Università degli Studi di Padova**

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN  
INGEGNERIA DEI MATERIALI**

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

**STUDIO DELL'EFFETTO DI TECNICHE DI LUBROREFRIGERAZIONE SULLE  
LAVORAZIONI PER ASPORTAZIONE DI TRUCIOLO DI MATERIALI  
POLIMERICI**

Relatrice: Prof.ssa Stefania Bruschi

Correlatore: Ing. Rachele Bertolini

Laureando: Alessandro Adami

Matricola: 1162770

Anno Accademico 2018/2019



# Indice

<b>Introduzione.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Lavorazione alle macchine utensili.....</b>	<b>3</b>
<i>1.1. Lavorazioni per asportazione di truciolo.....</i>	<i>3</i>
<i>1.1.1. Tornitura cilindrica.....</i>	<i>3</i>
<i>1.2. Lavorabilità.....</i>	<i>6</i>
<b>2. Materiali polimerici.....</b>	<b>9</b>
<i>2.1. Comportamento viscoelastico.....</i>	<i>9</i>
<i>2.2. Materiali utilizzati.....</i>	<i>15</i>
<i>2.2.1. PA6.....</i>	<i>15</i>
<i>2.2.2. UHMWPE.....</i>	<i>17</i>
<b>3. Preparazione campioni.....</b>	<b>23</b>
<b>4. Tipologie di lavorazioni esaminate.....</b>	<b>27</b>
<i>4.1. Lubrificata.....</i>	<i>27</i>
<i>4.2. Lubrificazione minimale (MQL).....</i>	<i>28</i>
<i>4.3. Criogenica.....</i>	<i>29</i>
<i>4.3.1. Ugello singolo.....</i>	<i>30</i>
<i>4.3.2. Ugello doppio.....</i>	<i>31</i>
<b>5. Procedura sperimentale.....</b>	<b>33</b>
<i>5.1. Caratterizzazione del materiale vergine.....</i>	<i>33</i>
<i>5.1.1. Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR)...</i>	<i>33</i>
<i>5.1.2. Calorimetria a scansione differenziale (DSC).....</i>	<i>35</i>
<i>5.1.3. Analisi termogravimetrica (TGA).....</i>	<i>40</i>
<i>5.1.4. Diffrazione a raggi X (XRD).....</i>	<i>41</i>
<i>5.1.5. Prove di durezza.....</i>	<i>44</i>

5.2. <i>Analisi di lavorabilità dopo tornitura</i> .....	46
5.2.1. <i>Rilevamenti con termocamera</i> .....	46
5.2.2. <i>Calorimetria a scansione differenziale (DSC)</i> .....	48
5.2.3. <i>Prove di durezza</i> .....	48
5.2.4. <i>Diffrazione a raggi X (XRD)</i> .....	48
5.2.5. <i>Profilometro ottico</i> .....	48
5.2.6. <i>Microscopio a scansione elettronica (SEM)</i> .....	52
5.2.7. <i>Stereomicroscopio</i> .....	56
<b>6. Risultati ottenuti</b> .....	<b>59</b>
6.1. <i>Caratterizzazione del materiale vergine</i> .....	59
6.1.1. <i>FTIR del materiale vergine</i> .....	59
6.1.2. <i>DSC del materiale vergine</i> .....	61
6.1.3. <i>TGA del materiale vergine</i> .....	63
6.1.4. <i>XRD del materiale vergine</i> .....	63
6.1.5. <i>Prove di durezza del materiale vergine</i> .....	65
6.2. <i>Analisi di lavorabilità dopo tornitura dei campioni lavorati</i> .....	66
6.2.1. <i>Rilevamenti con termocamera durante le lavorazioni</i> .....	67
6.2.2. <i>DSC dei campioni lavorati</i> .....	71
6.2.3. <i>Prove di durezza dei campioni lavorati</i> .....	76
6.2.4. <i>XRD dei campioni lavorati</i> .....	77
6.2.5. <i>Finitura superficiale dei campioni lavorati</i> .....	78
6.2.6. <i>Difetti dei campioni lavorati</i> .....	82
6.2.7. <i>Morfologia del truciolo dei campioni lavorati</i> .....	84
<b>7. Conclusioni</b> .....	<b>87</b>
<b>Bibliografia</b> .....	<b>89</b>

## **Introduzione**

L'automatizzazione progressiva dei processi produttivi industriali diviene sempre più efficace ed efficiente permettendo volumi produttivi elevati, basso costo e buona qualità media del prodotto finito. Non sempre però i volumi produttivi richiesti giustificano i costi inerenti alla progettazione dello stampo e alla sua messa in opera, perché richiesta grande variabilità in forma e dimensioni dei pezzi prodotti. Le lavorazioni per asportazioni di truciolo risultano essere competitive per volumi medio-bassi di produzione, con grande attenzione quindi alla personalizzazione del prodotto e, oltre al costo di acquisto iniziale del macchinario, non richiedono altre spese di produzione elevate. L'utilizzo di questa tipologia di lavorazione è largamente diffusa nel campo dei metalli, anche se negli ultimi tempi si cercano alternative ai fluidi di taglio tradizionali il cui smaltimento grava non poco sulla redditività delle lavorazioni, ma per quanto riguarda i polimeri non viene industrialmente utilizzata. I problemi principali riguardano le caratteristiche viscoelastiche tipiche dei polimeri quali: scarso coefficiente di scambio termico, bassa temperatura di fusione, basso modulo elastico, reattività con i liquidi da taglio tradizionali. L'insieme di queste caratteristiche, comuni nella gran parte dei polimeri, porta a problemi durante la lavorazione per la propensione di essi alla formazione di un truciolo continuo che causa, con il progredire della lavorazione, variazioni dimensionali e difetti superficiali interferendo, aggrovigliandosi su se stesso, sull'utensile in uso e sul pezzo, con la lavorazione. Non risulta possibile, a fronte di ciò, automatizzare tali lavorazioni che necessitano della presenza di un operatore in sede per la rimozione dei trucioli a intervalli regolari e frequenti, gravando sui costi produttivi e sulla sicurezza del personale. In questo progetto si è cercato di far fronte a tali problematiche introducendo tecniche innovative di lavorazione come la lubrificazione minimale e il raffreddamento criogenico. Tali metodologie permettono, come specificato poi, da una parte il risparmio di lubrificante e un'ambiente lavorativo più salubre per l'operatore e dall'altra l'abbassamento della temperatura della superficie in cui viene effettuato il taglio ed un efficiente asportazione del calore generato, comportando un aumento del modulo elastico e di rigidità del pezzo in lavorazione, portandolo le caratteristiche viscoelastiche dei materiali polimerici verso quelle plastiche tipiche dei metalli. È stato effettuato un confronto tra le varie tipologie di lavorazioni utilizzate per 2 materiali termoplastici diversi: una PA6 di interesse industriale e un UHMWPE di interesse biomedicale. Attraverso l'utilizzo di tutte le tecnologie attuali presenti nel dipartimento sono stati effettuati

dei test per comprendere l'incidenza delle varie tecnologie sulla lavorabilità e qualità superficiale del pezzo.

# 1. Lavorazione alle macchine utensili

## 1.1. Lavorazioni per asportazione di truciolo

Le lavorazioni per asportazione di truciolo comprendono tutti quei processi nei quali il componente desiderato è ottenuto per asportazione di materiale da un semilavorato di geometria più semplice ovvero: tornitura, barenatura, alesatura, foratura, fresatura, brocciatura, maschiatura/filiettatura, rettifica, levigatura e smussatura. Risulta quindi evidente che la comprensione dei fenomeni principali riscontrati durante la prova possa portare ad un'evoluzione industriale non indifferente. Non potendo in tale sede procedere per dei test per ogni tipologia di lavorazione ci siamo concentrati sulla tornitura: anch'essa però contiene una vastità di lavorazioni al suo interno abbastanza ampie come visibile in Figura 1.1.

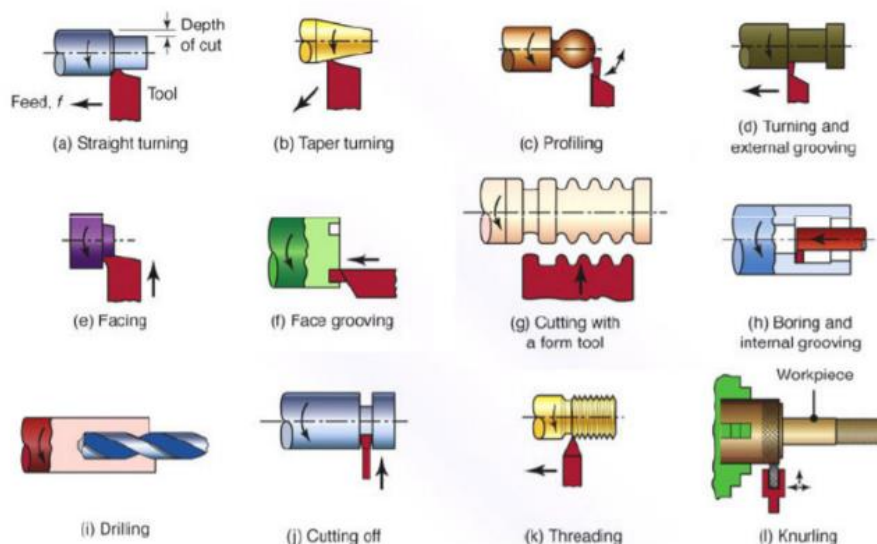
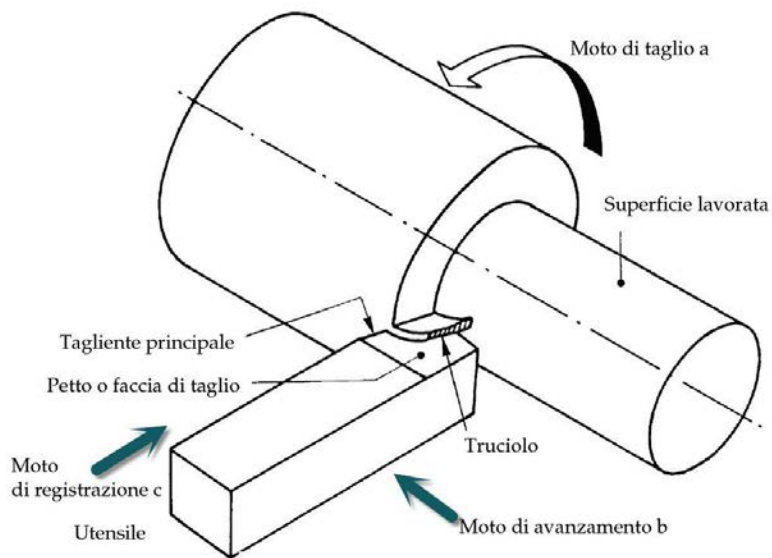


Figura 1.1 Esempi di lavorazioni eseguibili con un tornio.

Per limitare il più possibile le variabili da prendere in considerazione la lavorazione meccanica scelta è stata la più semplice possibile: la tornitura cilindrica.

### 1.1.1. Tornitura cilindrica

La tornitura risulta essere una delle lavorazioni principalmente utilizzate nell'industria metalmeccanica. I pezzi prodotti con i processi primari di formatura richiedono spesso ulteriori lavorazioni per raggiungere le tolleranze dimensionali e la finitura superficiale richiesti, per questo motivo si utilizzano lavorazioni come la tornitura.



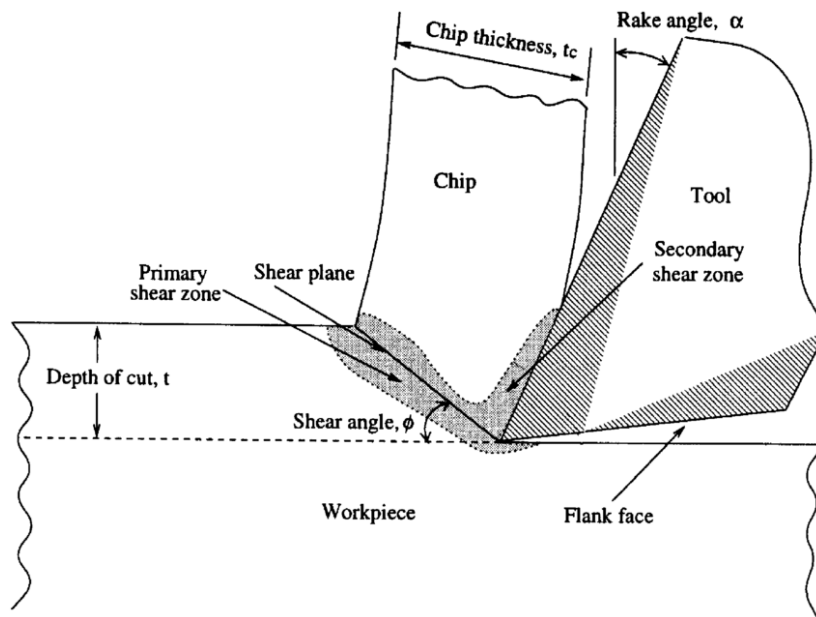
*Figura 1.2 Rappresentazione schematica della tornitura cilindrica.*

I parametri principali di questa tipologia di lavorazione sono 3:

- a) Moto o velocità di taglio: movimento rotatorio posseduto dal pezzo, trasmesso tramite il mandrino.
- b) Moto di avanzamento: movimento in direzione longitudinale proprio dell'utensile.
- c) Moto di registrazione o profondità di passata: movimento in direzione trasversale che stabilisce l'entità di materiale che verrà asportato durante la lavorazione dall'utensile.

Tale lavorazione consente quindi l'asportazione di materiale mediante formazione di truciolo, il meccanismo avviene secondo il modello di taglio ortogonale.





*Figura 1.3 Schematizzazione della formazione del truciolo durante il processo di taglio.*

L'utensile, realizzato con materiale più duro di quello da lavorare, scorre aderente al pezzo (posto in rotazione da un mandrino con velocità periferica  $V_c$ ) e ne provoca la deformazione plastica nella porzione di materiale a cui va incontro fino ad asportarla, il processo è fortemente esotermico a causa degli attriti interni ed esterni generati.

Nel primo caso il calore è dovuto allo scorrimento degli atomi lungo piani reticolari con elevata deformazione del truciolo: lo scorrimento è massimo nel caso della formazione di un truciolo continuo mentre è minimo nel caso di truciolo segmentato o discontinuo. Nel caso di attrito esterno il calore è prodotto per lo scorrimento del truciolo contro la faccia dell'utensile: anche in questo caso il truciolo fluente sviluppa maggior calore di quello segmentato o di quello discontinuo. Risulta quindi evidente che l'effetto refrigerante di un fluido da taglio tende ad asportare il calore prodotto dall'attrito interno, mentre l'effetto lubrificante tende a ridurre quello esterno.

Si ritiene che il calore prodotto venga ripartito nel seguente modo: 75% nel truciolo, 20% nel pezzo e il 5% nell'utensile. Il calore sviluppato dipende principalmente dalla velocità di taglio (aumenta secondo il cubo della velocità), dalla sezione del truciolo e dalle caratteristiche meccaniche e strutturali del materiale in lavorazione. La distribuzione delle temperature è variabile in funzioni di molto fattori (forma utensile, angoli ecc.), la temperatura massima dipende dai parametri di processo e dall'interazione pezzo-utensile. I gradienti termici che

scaturiscono dalla lavorazione possono influenzare la struttura del polimero in lavorazione e provocare una variazione nelle proprietà di quest'ultimo.

Nel processo le principali variabili indipendenti sono:

- tipo di utensile e sue condizioni;
- forma dell'utensile, finitura superficiale e suo grado di affilatura;
- materiale del pezzo, sue condizioni, temperatura a cui avviene la lavorazione;
- parametri di taglio: velocità, avanzamento e profondità di passata;
- tipo di fluidi lubrorefrigeranti se utilizzati;
- caratteristiche della macchina utensile (rigidezza e smorzamento);
- porta utensile e attrezzature di fissaggio.

Le variabili dipendenti sono:

- tipologia di truciolo prodotto;
- forza richiesta ed energia dissipata nel processo di taglio;
- innalzamento della temperatura del pezzo, del truciolo e dell'utensile;
- usura, scheggiatura e rottura dell'utensile;
- finitura e integrità superficiale del pezzo dopo lavorazione.

## *1.2. Lavorabilità*

La lavorabilità per definizione è l'attitudine di un materiale a essere modificato nelle sue caratteristiche meccaniche e nella sua forma per mezzo di varie operazioni.

La lavorabilità di un materiale generico è di solito definita in termini di quattro fattori:

1. vita dell'utensile;
2. finitura superficiale e integrità superficiale della parte lavorata;
3. forza e potenza richiesta;

#### 4. livello di difficoltà nel controllo del truciolo.

Pertanto, una buona lavorabilità significa una buona finitura e integrità superficiale, durata dell'utensile, bassi attrito e potenza. Mentre per quanto riguarda il controllo del truciolo, un truciolo continuo può interferire tornando nella zona di taglio creando difetti, aumento di temperatura e una superficie lavorata irregolare. Nella lavorazione industriale di materiali polimerici sono principalmente 3 caratteristiche a determinare una soddisfacente lavorabilità: la rugosità superficiale, la qualità superficiale e la truciolabilità.

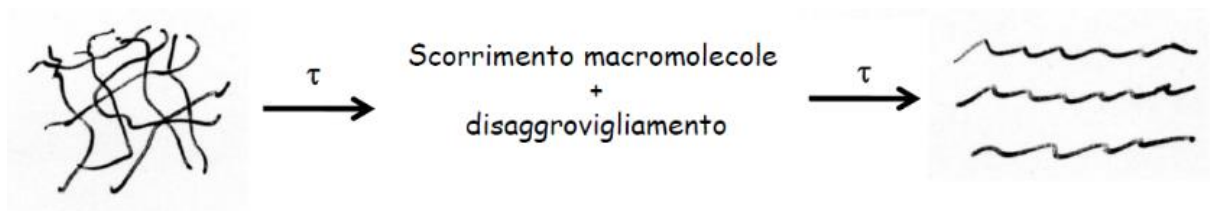


## 2. Materiali polimerici

In questo studio è stato valutato il comportamento di due materiali plastici, dotati di due  $T_g$  molto diverse: una superiore alla temperatura ambiente ed una molto inferiore, sottoposti a lavorazione per asportazione di truciolo per mezzo di un tornio a controllo numerico. Il tutto è preceduto da un breve cenno teorico al comportamento viscoelastico caratteristico dei polimeri, necessario a comprenderne le caratteristiche durante lo studio.

### 2.1. Comportamento viscoelastico

Un materiale polimerico sottoposto a uno sforzo di taglio, dopo una deformazione istantanea iniziale, continua ad allungarsi nel tempo. Questo fenomeno si chiama creep o scorrimento viscoso. Lo scorrimento viscoso è causato dal riassetto delle macromolecole che costituiscono il materiale, indotto dall'applicazione del carico.



*Figura 2.1 Schema rappresentativo dello scorrimento viscoso in un polimero soggetto a sforzo di taglio.*

Si genera una forza di reazione alla sollecitazione crescente all'aumentare del tempo di applicazione di quest'ultima. La deformazione viscosa procede sempre più lentamente, fino a cessare quando la reazione interna eguaglia la forza esterna.

Quando lo sforzo viene rimosso, le molecole tendono a tornare all'assetto iniziale e la deformazione viscosa, nel tempo, viene recuperata in modo elastico. I solidi polimerici sono quindi viscosi, perché "scorrono", ma sono anche elastici, perché recuperano totalmente la deformazione. Questa proprietà, intermedia tra i due stati limite, si chiama viscoelasticità.

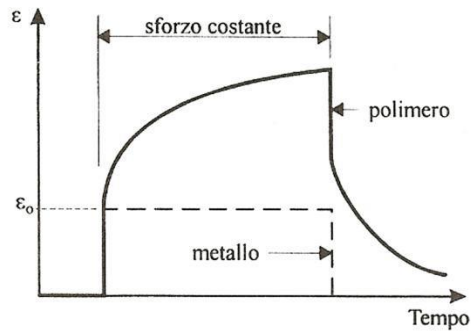


Figura 2.2 Comportamento di un materiale polimerico in seguito all'applicazione di uno sforzo costante.

Il comportamento viscoelastico dei polimeri si manifesta anche tramite il rilassamento. Se si impone una deformazione a un provino di materiale plastico, si osserva che la forza necessaria per mantenere tale deformazione diminuisce nel tempo.

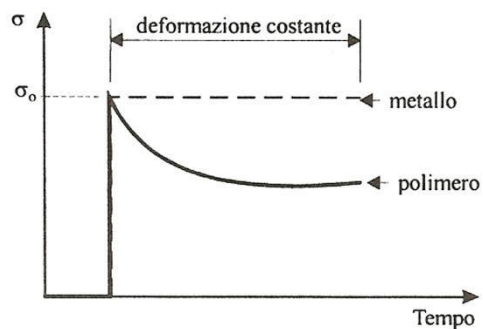


Figura 2.3 Comportamento di un materiale polimerico sottoposto a deformazione costante.

Per studiare il comportamento dei materiali viscoelastici si ricorre a modelli meccanici costituiti da un insieme di molle e di pistoni disposti in serie e in parallelo gli uni con gli altri.

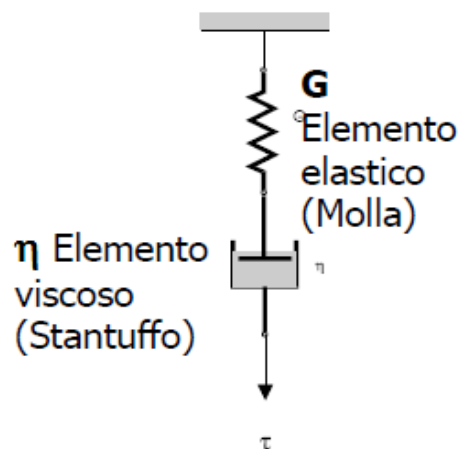
Le molle rappresentano il comportamento elastico puro proprio dei solidi hookiani, in cui l'intera deformazione che si produce istantaneamente all'atto dell'applicazione del carico, non cresce nel tempo se il materiale resta caricato, e si annulla completamente ed istantaneamente togliendo il carico applicato. Il comportamento viscoso (newtoniano) di un materiale è rappresentato da un pistone a scarsa tenuta che sotto sforzo scorre in un cilindro in modo irreversibile (stantuffo).

Si avrà una deformazione che aumenta linearmente col tempo di applicazione del carico, ma che non è reversibile togliendo la sollecitazione applicata: si ottiene una deformazione permanente, la cui entità è inversamente proporzionale alla viscosità del materiale (dell'olio, nell'analogia meccanica) che è a sua volta fortemente dipendente dalla temperatura. I polimeri

molto spesso assumono un comportamento che è combinazione dei casi estremi ideali che può essere esemplificato tramite i modelli di Maxwell e Voigt. Sommando l'effetto dei due modelli semplici si ottiene un modello a quattro elementi: il modello più completo per descrivere il concetto di viscoelasticità.

### 1) Modello di Maxwell

Il modello di Maxwell è formato da un elemento elastico e da un elemento viscoso connessi in serie.



*Figura 2.4 Modello di Maxwell.*

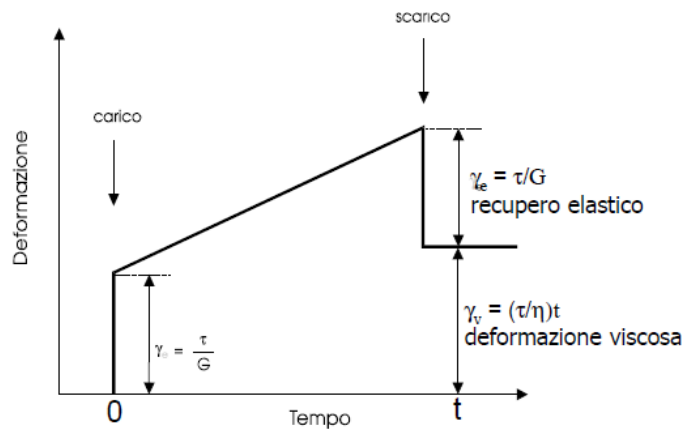
Applicando una forza  $F$  costante, questa determina uno sforzo di taglio  $\eta_0$ , al quale sono soggetti sia l'elemento elastico che quello viscoso:

$$\eta_0 = \eta_e = \eta_v$$

La deformazione totale è invece la somma della deformazione elastica e della deformazione viscosa:

$$\gamma_{TOT} = \gamma_e + \gamma_v$$

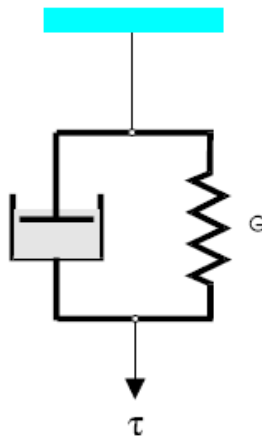
In un diagramma deformazione-tempo con sforzo applicato costante si ha una deformazione elastica istantanea, seguita da una deformazione crescente linearmente nel tempo: togliendo ad un certo istante il carico si recupera istantaneamente ed integralmente solo la deformazione elastica, mentre quella viscosa non è recuperabile.



*Figura 2.5* Variazione della deformazione con il tempo per un materiale che soddisfa il modello di Maxwell.

## 2) Modello di Kelvin-Voigt

Questo modello rappresenta il comportamento di un materiale viscoelastico, la sua risposta ad una sollecitazione applicata è elastica e quindi totalmente recuperabile, ma ritardata: la deformazione non si produce istantaneamente, ma progressivamente nel tempo. La risposta elastica del materiale si manifesta con un ritardo dovuto all'attrito viscoso presente nel materiale stesso. Il modello consiste di una molla e uno stantuffo collegati in parallelo.



*Figura 2.6* Modello di Kelvin-Voigt.

Con l'applicazione di un carico la risposta elastica della molla è ritardata dall'elemento viscoso (il fluido nello stantuffo).



Se, dopo un certo tempo, viene tolta la sollecitazione, la deformazione raggiunta in quel momento è totalmente recuperabile, ma in un tempo infinito. In pratica si considera il valore del tempo di ritardo: se questo è piccolo, il recupero ha luogo in tempi finiti.

Il modello di Kelvin-Voigt illustra il comportamento viscoelastico di solidi amorfi, quali ad esempio i polimeri termoplastici in determinati campi di temperatura.

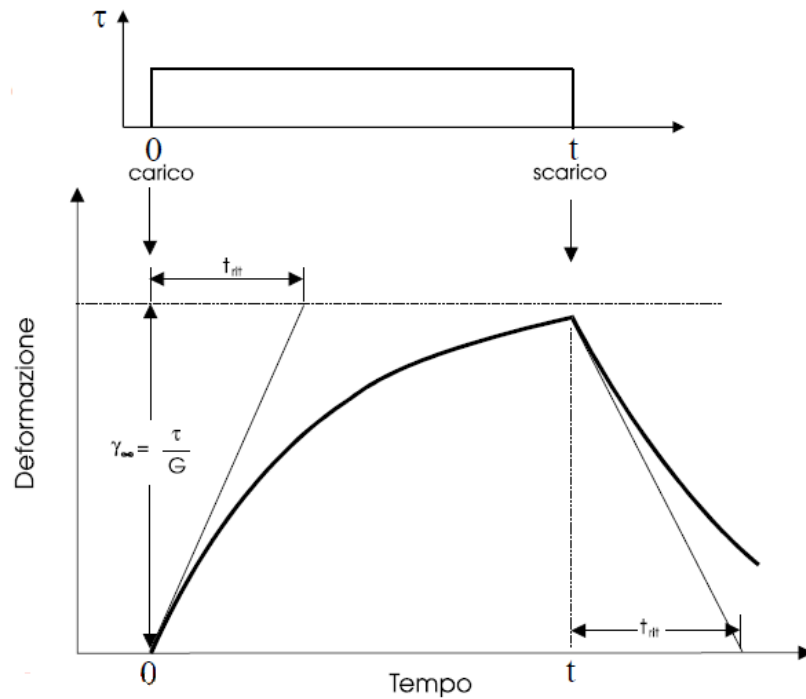
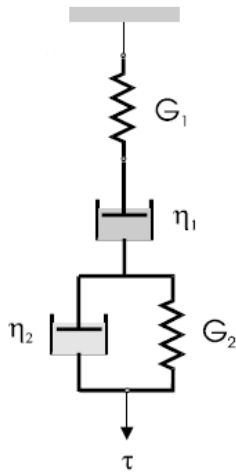


Figura 2.7 Deformazione elastica ritardata secondo il modello di Kelvin-Voigt.

### 3) Modello a quattro elementi

Il modello, formato appunto da quattro elementi, è soggetto ad uno sforzo costante  $\eta_0$ .

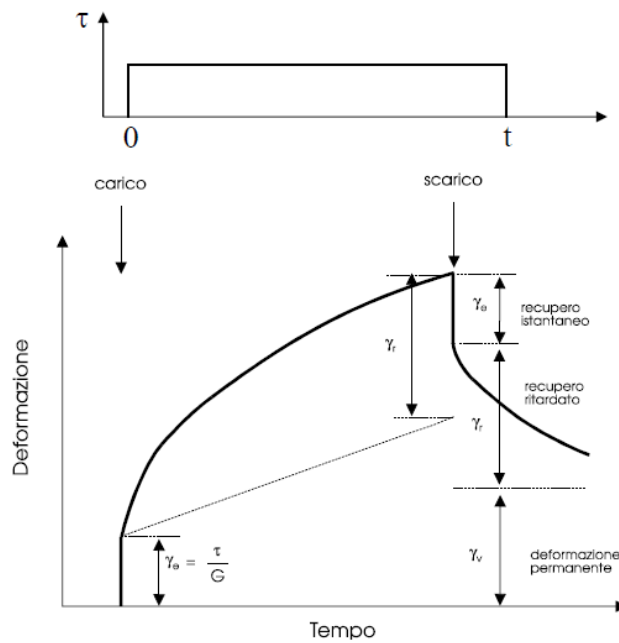


*Figura 2.8 Modello a quattro elementi.*

In questo caso la deformazione totale è data dalla somma di una deformazione elastica ritardata (viscoelastica) e di una deformazione viscosa:

$$\gamma_{tot} = \gamma_r + \gamma_e + \gamma_v$$

Togliendo il carico si recupera istantaneamente la deformazione elastica e, nel tempo, quella elastica ritardata. Quella viscosa non è recuperabile.



*Figura 2.9 Deformazione in un modello a quattro elementi.*

## 2.2. Materiali utilizzati

### 2.2.1. Nylon 6

La Poliammide 6 deriva dal monomero ad anello chiuso caprolattame il quale ha 6 atomi di carbonio e, durante la polimerizzazione, scaldando il caprolattame a circa 250°C con il 5-10% di acqua, l'anello viene aperto.

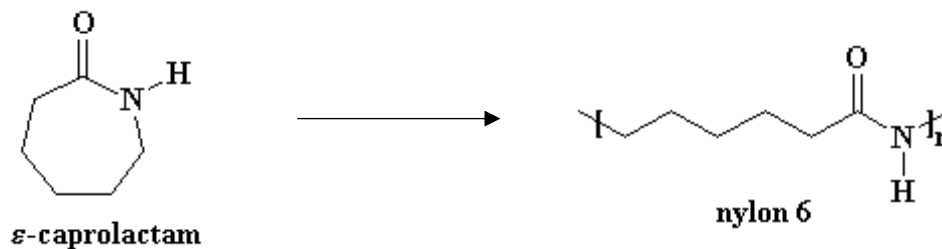
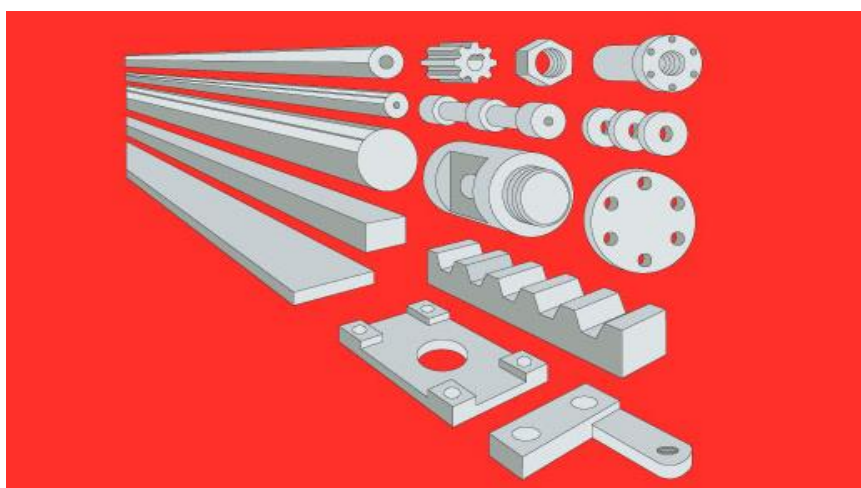


Figura 2.10 Apertura anello del monomero caprolattame durante la polimerizzazione.

È un polimero parzialmente cristallino che dispone di ottime caratteristiche meccaniche e resistenza all'usura; ha inoltre una buona resistenza agli agenti atmosferici e all'invecchiamento. È resistente agli urti, alla fatica e alle basse temperature. Buona la resistenza chimica ai composti organici e inorganici, scarsa verso gli acidi.

È igroscopico (in misura leggermente superiore al PA66), quindi non è indicato per applicazioni che comportino il contatto con l'acqua o quando si vogliono mantenere tolleranze impegnative soprattutto in ambienti umidi. Secco è duro e fragile, umido è resistente all'urto e malleabile, la lavorazione per mezzo delle normali macchine utensili è facile ma difficilmente sono utilizzabili macchine automatiche (torni automatici) per l'eccessiva elasticità dei trucioli.

Il PA6 è lento a cristallizzare e ciò causa numerosi problemi se il tempo di raffreddamento del pezzo durante il processo produttivo è troppo breve perché tenderà a cristallizzare in magazzino, creando distorsioni dimensionali e stati tensionali. Essendo un materiale economico ed avendo delle buone caratteristiche di base è largamente utilizzato nell'industria meccanica.



*Figura 2.11* Rappresentazione di organi meccanici ottenuti da semilavorati in PA6.

Le caratteristiche tecniche principali vengono riassunte nella seguente tabella:

<b>Density* (kg/m<sup>3</sup>)</b>	*1,14e3-1,16e3
<b>Young's modulus (GPa)</b>	1,58-1,97
<b>Yield strength (elastic limit) (MPa)</b>	51,2-63,8
<b>Tensile strength (MPa)</b>	*64,7-79,1
<b>Elongation (% strain)</b>	61,5-88,5
<b>Elongation at yield (% strain)</b>	*5,58-10,6
<b>Hardness - Shore D</b>	* 87-93
<b>Flexural strength (modulus of rupture) (MPa)</b>	54-66
<b>Fatigue strength at 10<sup>7</sup> cycles (MPa)</b>	* 27,3-30,2
<b>Melting point (°C)</b>	227-238
<b>Glass temperature (°C)</b>	44-56
<b>Maximum service temperature (°C)</b>	90-130
<b>Minimum service temperature (°C)</b>	-64--54
<b>Thermal conductivity (W/m.°C)</b>	*0,294-0,306
<b>Specific heat capacity (J/kg.°C)</b>	1,4e3-1,5e3
<b>Water absorption @ 24 hrs (%)</b>	0,8-1,3
<b>Water absorption @ sat (%)</b>	5,2-6,8
<b>Humidity absorption @ sat (%)</b>	1,9-2,5

*Tabella 2.1* Principali caratteristiche del PA6 estratta dal software CES EduPack.

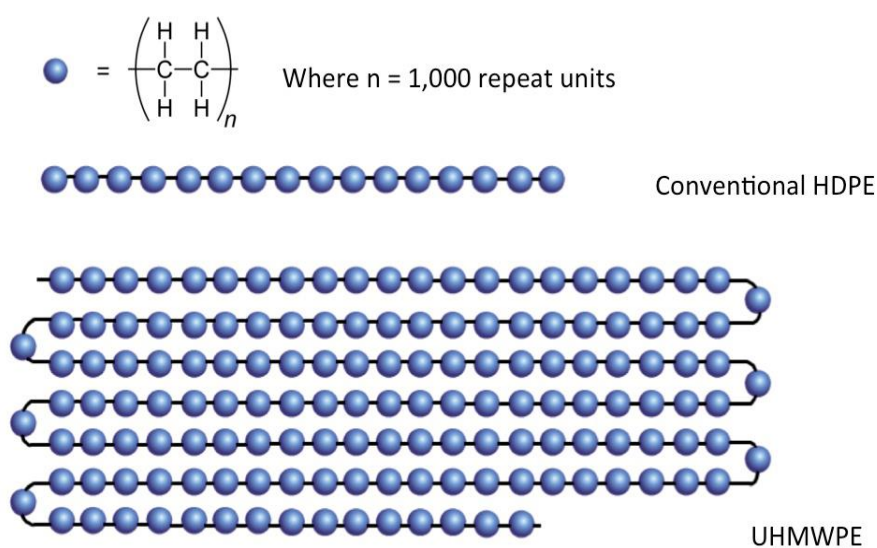
Viene utilizzato per la fabbricazione di:

- ingranaggi
- camme
- pulegge
- guide antiusura
- pezzi meccanici in genere
- cuscinetti
- supporti
- ruote filettate

### 2.2.1. UHMWPE

Il polietilene è il polimero termoplastico più comune, ottenuto per poliaddizione, maggiormente prodotto nel mondo per la sua versatilità e per i suoi molteplici utilizzi.

Il monomero da cui si ottiene il polietilene è l'etene  $H_2C=CH_2$  che è il più semplice degli alcheni ottenuto dall'industria petrolchimica per pirolisi degli idrocarburi o per disidratazione dell'etanolo. L'UHMWPE è prodotto per polimerizzazione per coordinazione da etilene, idrogeno e tetracloruro di titanio(catalizzatore), ad una pressione di 4-6bar e una temperatura di 66-80°C. Si ottiene una polvere fine.

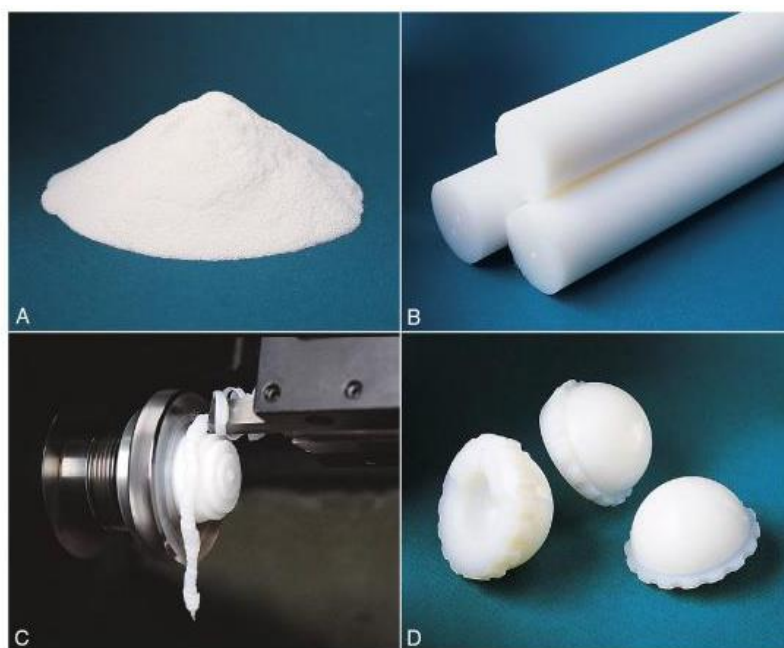


*Figura 2.12* Confronto in termini di peso molecolare della catena polimerica tra HDPE e UHMWPE

I manufatti spesso devono essere prodotti per sinterizzazione ad alta temperatura e pressione in quanto estrusione e iniezione non danno buoni risultati a causa dell'elevata viscosità dovuta al suo elevatissimo peso molecolare. Da qui la necessità di lavorare i sinterizzati con metodi per asportazione di truciolo, partendo da un bulk di forma semplice e grezza.

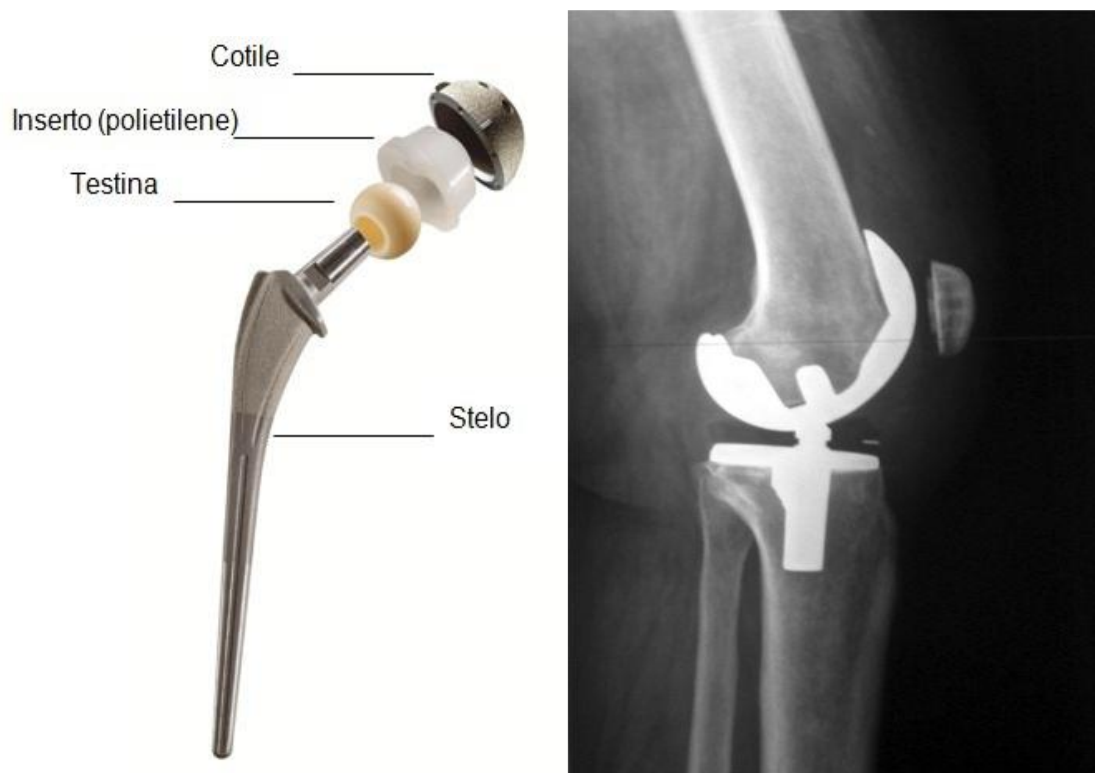


*Figura 2.13* Produzione di una barra di UHMWPE a partire da polvere tramite formatura isostatica a caldo.



*Figura 2.14* Ciclo completo per la produzione di un manufatto in UHMWPE: A) polvere di partenza B) semilavorato di forma semplice C) lavorazione del semilavorato D) ottenimento manufatto finito.

Il polietilene ad altissimo peso molecolare UHMWPE è un termoplastico parzialmente cristallino e viene utilizzato per realizzare le superfici di scorrimento delle protesi articolari, come le protesi d'anca e di ginocchio, perché presenta ottime proprietà antiattrito, eccezionale resistenza alle forze impulsive, buona resistenza alla fatica meccanica e buona biocompatibilità.



*Figura 2.15 Esempi di applicazione di inserti in UHMWPE nella protesi d'anca (a sinistra) e in quella al ginocchio (a destra).*

La percentuale di cristallinità per l'utilizzo in ortopedia è solitamente tra il 45 ed il 55%. Il valore relativamente basso della cristallinità è dovuto alla difficoltà delle macromolecole ad organizzarsi nei cristalliti durante il processo di raffreddamento a causa della loro lunghezza (altissimo peso molecolare) e dalla conseguente alta viscosità. La cristallinità non è correlabile alla massa molecolare del polimero, ma è in relazione alla densità: nella fase cristallina le macromolecole, impaccate nei cristalliti, occupano uno spazio minore rispetto a quelle presenti nella fase amorfa. La proprietà chimiche, fisiche e meccaniche dipendono dunque sia dalla cristallinità che dalla massa molecolare. Il peso molecolare varia tra  $2 \cdot 10^6$ .

Essendo tuttavia soggetto a usura abrasiva e usura ossidativa che portano alla degradazione del materiale polimerico si preferisce stabilizzarlo con vitamina E per evitare l'ossidazione.

L'usura da fatica superficiale che si verifica tra due superfici che rotolano l'una sull'altra mentre sono sottoposte a carichi meccanici può innescare una cricca da fatica che determina il distacco di particelle. Nei materiali parzialmente cristallini come il UHMWPE la cricca non può innescarsi come nei materiali metallici, totalmente cristallini. Perciò anche la scelta dei materiali per realizzare tesina e cotile diventa un punto cruciale in quanto in loro accoppiamento li sottopone ad usura abrasiva che può causare una formazione di detriti di UHMWPE, responsabili del fallimento protesico.

Il UHMWPE ha una alta velocità di cristallizzazione e conserva la resistenza all'urto anche a bassissime temperature (-200°C) ma ha una bassa temperatura di fusione (130°C).

Data la difficoltà nella lavorazione tradizionale risulta essere un materiale abbastanza costoso il cui impiego deve essere giustificato dal valore aggiunto che esso può conferire. Trova quindi applicazione in settori di nicchia quali:

- Macchinari a contatto con alimenti
- Applicazioni elettriche
- Componentistica nelle industrie chimiche
- Componenti a contatto prolungato con acqua
- Industria biomedicale

Le caratteristiche tecniche principali vengono riassunte nella seguente tabella:

<b>Density* (kg/m<sup>3</sup>)</b>	931-949 (932)
<b>Young's modulus (GPa)</b>	*0,894-0,963
<b>Yield strength (elastic limit) (MPa)</b>	21,4-27,6 (22,9)
<b>Tensile strength (MPa)</b>	38,6-48,3 (56)
<b>Elongation (% strain)</b>	350-525 (391)
<b>Elongation at yield (% strain)</b>	11-20
<b>Hardness - Shore D</b>	58-67
<b>Flexural strength (modulus of rupture) (MPa)</b>	*54-67,6
<b>Fatigue strength at 10<sup>7</sup> cycles (MPa)</b>	*15,2-19,8
<b>Melting point (°C)</b>	125-138



<b>Glass temperature (°C)</b>	-125--90
<b>Maximum service temperature (°C)</b>	*80-110
<b>Minimum service temperature (°C)</b>	<-200
<b>Thermal conductivity (W/m.°C)</b>	*0,19-0,197
<b>Specific heat capacity (J/kg.°C)</b>	1,75e3-1,81e3
<b>Water absorption @ 24 hrs (%)</b>	0,005-0,01
<b>Water absorption @ sat (%)</b>	/
<b>Humidity absorption @ sat (%)</b>	/

*Tabella 2.2 Principali caratteristiche del UHMWPE estratta dal software CES EduPack.*



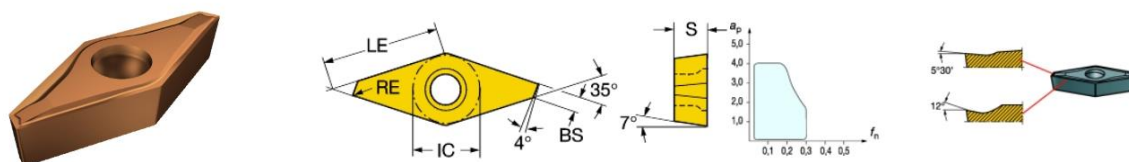
### 3. Preparazione campioni

I campioni sono stati ricavati da barre tonde piene di diverso diametro, che sono state lavorate in tornio a controllo numerico Mori Seiki NL 1500™ CNC.



*Figura 3.1* Tornio Mori Seiki NL 1500™ CNC utilizzato nello studio.

Il diametro di partenza delle barre da lavorare è di 40mm che, per ogni provino lavorato secondo parametri di processo diversi, è stato portato a 35mm tramite un'operazione di sgrossatura. La lunghezza dei campioni è stata mantenuta fissa e pari a 5mm. Un utensile VCEX 11 03 01L-F 1125 prodotto da Sandvik Coromant™. È caratterizzato da un raggio di punta di 0,1 mm al fine di avere un tagliente affilato.



## Specifiche dei prodotti

Livello 1 di classificazione del materiale (TMC1ISO) <b>P M N S</b>	Misura e forma dell'inserto (CUTINTSIZESHAPE) <b>VC1103</b>
Diametro del cerchio inscritto (IC) <b>6,35 mm</b>	Codice della forma dell'inserto (SC) <b>V</b>
Lunghezza effettiva del tagliente (LE) <b>10,971 mm</b>	Raggio di punta (RE) <b>0,1 mm</b>
Proprietà tagliente raschiante (WEP) <b>true</b>	Angolo d'attacco principale (KRINS) <b>93 deg</b>
Versione (HAND) <b>L</b>	Qualità (GRADE) <b>1125</b>
Substrato (SUBSTRATE) <b>HC</b>	Rivestimento (COATING) <b>PVD TIALN+ALCR2O3</b>
Spessore dell'inserto (S) <b>3,175 mm</b>	Angolo di spoglia inferiore principale (AN) <b>7 deg</b>
Peso dell'articolo (WT) <b>0,003 kg</b>	Sensor embedded property (SEP) <b>0</b>
Stato ciclo di vita (LCS) <b>Introdotta</b>	ID pacchetto di introduzione (RELEASEPACK) <b>08.2</b>

## Valori iniziali

<b>M</b>	ap 1 mm(0.05-4) fn 0.1 mm/r(0.01-0.3) vc 205 m/min(205-125)	<b>S</b>	ap 1 mm(0.05-3) fn 0.07 mm/r(0.01-0.21) vc 31 m/min(31-31)
<b>N</b>	ap 1 mm(0.05-4) fn 0.1 mm/r(0.01-0.3) vc 580 m/min(720-70)		

*Figura 3.2 Scheda dell'utensile utilizzato presa dal sito [www.sandvik.coromant.com](http://www.sandvik.coromant.com).*

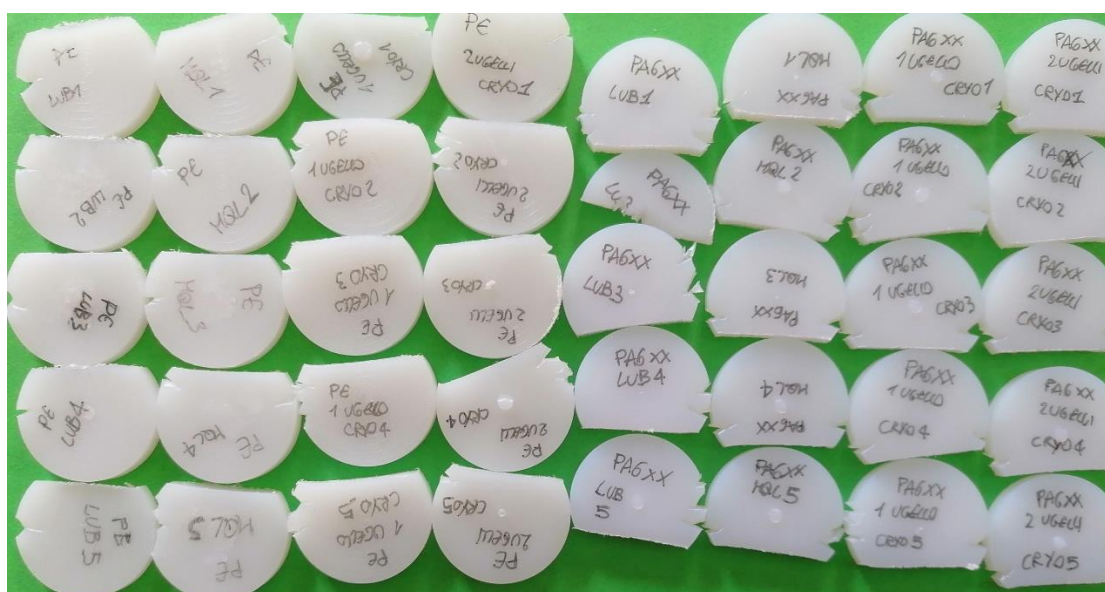
Al fine di evitare l'influenza dell'usura dell'utensile, con uno nuovo ad ogni tipologia di lavorazione differente. La campagna prova è stata svolta con i seguenti parametri di processo, riassunti in tabella:

Test ID	Velocità di taglio (m/min)	Profondità di passata (mm)	Avanzamento (mm/rot)
1	50	0,25	0,1
2	100	0,25	0,1
3	200	0,25	0,1
4	200	0,5	0,1
5	200	1	0,1

*Tabella 3.1 Parametri di processo utilizzati nello studio.*

Si sono voluti analizzare i risultati ottenuti variando in primo luogo la velocità di taglio per poi passare a variare la profondità di passata. È stata mantenuta una velocità di taglio elevata per questa seconda voce per poter dare dei dati riferiti a velocità produttive che potrebbero risultare interessanti ad una futura applicazione industriale.

Assieme ai campioni sono stati conservati ed esaminati anche i relativi trucioli ottenuti dalla lavorazione, in modo da poter valutare l'azione del processo lubrorefrigerante anche su di essi.



*Figura 3.3 Campioni alla fine della procedura di analisi di lavorabilità.*

Prima di sottoporre i campioni ai vari test è stato effettuato un lavaggio in acetone in una vasca ad ultrasuoni S30 prodotta da Elma™ per eliminare tracce che potrebbero falsare i risultati.



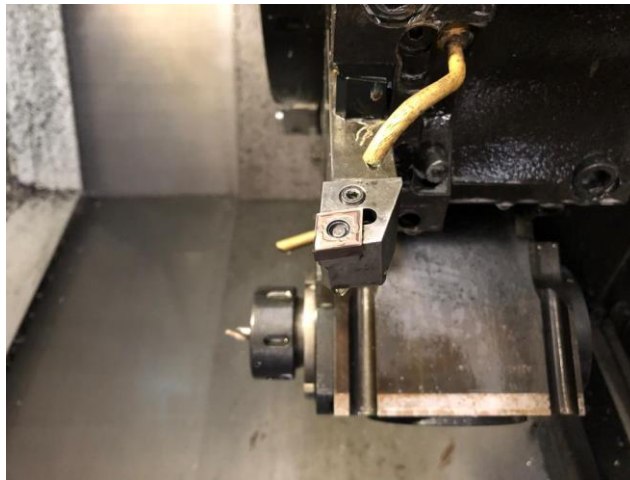
*Figura 3.4 Pulitrice da ultrasuoni S30 utilizzata prima di effettuare la caratterizzazione e le analisi di lavorabilità.*

## 4. Tipologie di lavorazioni esaminate

Sono state utilizzate per lo studio 3 tecniche differenti di lubrorefrigerazione al fine di avere una panoramica esaustiva sul comportamento assunto dai materiali polimerici al variare di esse. L'introduzione di queste tecniche è necessaria per aumentare la qualità superficiale del pezzo, diminuire la formazione di bave, ed evitare il surriscaldamento del pezzo che potrebbe raggiungere la sua temperatura di fusione data la scarsa conducibilità termica dei polimeri, rendendone impossibile la lavorazione.

### 4.1. Lavorazione tradizionale o lubrificata

In questa lavorazione una grossa quantità di fluido da taglio emulsionato (5-10% olio ed il restante acqua) ASTRO-CUT HD XBP prodotto da MONROE è spruzzata da un ugello sulla superficie interessata dal taglio.



*Figura 4.1 Ugello per la lavorazione lubrificata.*

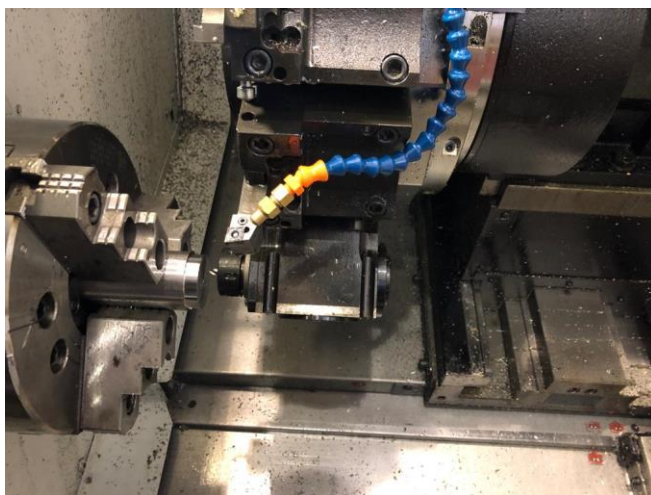
Vi è una riduzione della frizione che riduce a sua volta il calore generato ed aiuta a dissiparlo, permettendo un aumento delle velocità di taglio consentite, aumentando la vita utile dell'utensile, garantendo una buona finitura superficiale e il rispetto delle tolleranze richieste. L'utilizzo dei fluidi da taglio permette un incremento produttivo, contribuiscono a ridurre i difetti superficiali e rispettando le specifiche dimensionali. Il loro costo elevato ed il loro smaltimento problematico, sommati ai rischi per gli operatori causati dai vapori provocati durante la lavorazione stanno contribuendo a spingere le industrie verso tecnologie più sicure e sostenibili.

<b>Nome</b>	ASTRO CUT HD XBP
<b>Aspetto fisico concentrato</b>	Liquido ambrato
<b>Aspetto fisico diluito</b>	Liquido ambrato traslucido
<b>Film residuo</b>	Morbido, fluido
<b>pH @ 20:1</b>	9.3 ± 0.2
<b>Peso Specifico 60°F</b>	1.01± 0.03
<b>Libbre/Gallone</b>	8.43 ± 0.1
<b>Cloro totale, % in peso</b>	3 – 5% max
<b>Flash point</b>	Nessuno

*Tabella 4.1 Caratteristiche olio da taglio dal sito produttore [www.monroefluid.com](http://www.monroefluid.com).*

#### 4.2. Lubrificazione minimale (MQL)

MQL si riferisce ad un aerosol composto da aria compressa e una piccola parte di lubrificante/refrigerante che, trasportato da un ugello, investe la zona di taglio.



*Figura 4.2 Ugello coassiale con relativo sistema MiQueL da 1l.*

Il sistema utilizzato è MiQueL BASE con capacità di un litro. L'impianto è alimentato mediante aria compressa, per questo deve essere connesso alla rete mantenendo una pressione impostata su 7 bar. Il mescolamento tra aria compressa e olio avviene in uscita dall'ugello coassiale, prossima alla zona di lavorazione. Tale sistema utilizza un olio vegetale Accu-Lube LB-2000 con portate pari a 0,3 cc/min, esso è un fluido da taglio, a base vegetale, indicato per le lavorazioni generiche. È biodegradabile, non è tossico ed è prodotto da fonti rinnovabili. Vi è quindi un risparmio di lubrificante rispetto alla lavorazione tradizionale che comporta costi minori e minor impatto ambientale, una minor usura dell'utensile, l'ottenimento di truciolo meno inquinato e una qualità superficiale maggiore.



<b>Produttore</b>	Accu-Lube
<b>Nome</b>	LB 2000
<b>Aspetto fisico</b>	fluido verde acqua
<b>Densità (kg/m<sup>3</sup>)</b>	920
<b>Viscosità a 40 °C (mm<sup>2</sup>/s)</b>	37 cSt
<b>Flash Point</b>	608°F (320°C)
<b>Pour Point</b>	-4°F (-20°C)
<b>Solfuri</b>	assenti
<b>Cloro</b>	assente
<b>Siliconi</b>	assenti
<b>Olio minerale</b>	0%
<b>Solubilità in acqua</b>	insolubile

*Tabella 1.2 Caratteristiche olio lubrificante LB 2000 da sito produttore [www.accu-lube.com](http://www.accu-lube.com).*

### 4.3. Lavorazione criogenica

Il raffreddamento criogenico usa azoto liquido (-196°C) spazzato tra la faccia dell'utensile e la superficie in lavorazione. L'utilizzo, in questo caso, di azoto liquido risulta un'alternativa ecologica e priva di tossicità che rende il processo sostenibile, mentre assorbe il calore generato e agisce da lubrificante data la sua pressione di uscita. Nella maggior parte degli studi recenti ci si è basati sull'effetto delle forze di taglio, che hanno evidenziato un aumento dovuto all'aumento marcato del modulo elastico del polimero a temperature inferiori alla Tg.

Al fine di valutare contenere la variazione di temperatura, la prova è stata effettuata in un primo momento con un doppio ugello, per poi passare ad uno singolo che comporta una portata di azoto sulla superficie di lavorazione dimezzata.

È stata calcolata quindi la capacità di raffreddamento data da

$$\dot{Q} = \dot{m}Q \quad (1)$$

partendo da 4 parametri fondamentali del processo lubrorefrigerativo:

- a) Differenza di pressione tra l'azoto presente in bombola e quello nell'ambiente  $\Delta P=15$  bar

- b) Area del singolo ugello  $A=6,36 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$
- c) Densità dell'azoto liquido  $\rho=808,5 \text{ kg/m}^3$
- d) Capacità raffreddante dell'azoto liquido  $\Delta H=465.61 \text{ kJ/kg}$

Per i fluidi incompressibili come il LN2, la portata ponderale  $\dot{m}$  è il prodotto di densità e portata volumetrica

$$\dot{m} = \dot{q} \rho \text{ [kg/s]} \quad (2)$$

dove

$$\dot{q} = A v_c \text{ [m}^3\text{/s]} \quad (3), \quad v_c^2 = \frac{2(P_{in}-P_{out})}{\rho} \text{ [m}^2\text{/s}^2] \quad (4)$$

Sostituendo nella (2) la (3) e la (4) e successivamente la (2) nella (1) ottengo:

$$\dot{Q} = q \rho (\Delta H) = A \sqrt{2 \Delta p} \rho (\Delta H) \text{ [kW]}$$

Svolgendo i calcoli ottengo i valori riassunti in tabella:

Numero ugelli	$\dot{m}$ (kg/s)	$\dot{Q}$ (kW)
1	0,0302	13,33
2	0,0305	26,66

*Tabella 4.3 Portata massiva e capacità di raffreddamento con 1 e 2 ugelli.*



*Figura 4.3 Foto del doppio ugello da cui fuoriesce azoto liquido.*

#### 4.3.1. Ugello singolo

Il supporto, come la configurazione dell'utensile sono essenzialmente gli stessi in entrambe le prove, ma in questo caso uno dei due ugelli è stato asportato e il canale di alimentazione tappato con uno stagnatore.



*Figura 4.4 Ugello singolo utilizzato.*

#### *4.3.2. Ugello doppio*

In questo caso entrambi gli ugelli in rame apportano il gas refrigerante nella zona di lavorazione, fornendo il massimo raffreddamento per questo tipo di tecnologia.



*Figura 4.5 Ugello doppio utilizzato.*



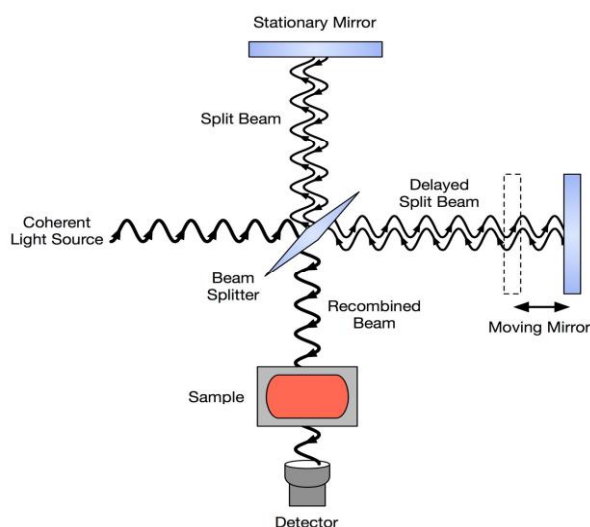
## 5. Procedura sperimentale

In questo capitolo si riassumono le analisi effettuate sui provini lavorati al fine di caratterizzarli ed eseguire un confronto quantitativo e qualitativo dei risultati ottenuti mediante il processo di taglio. Le seguenti apparecchiature sono presenti nel laboratorio TE.SI. di Rovigo, dove è stato svolto lo studio. Nella prima parte è presentata la procedura per la caratterizzazione del materiale vergine e nella seconda parte vi è la procedura di analisi della lavorabilità dopo tornitura.

### 5.1. Caratterizzazione del materiale vergine

#### 5.1.1. Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR)

La spettroscopia IR a trasformata di Fourier o FT-IR, viene realizzata utilizzando un interferometro, che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. La scansione è possibile grazie a uno specchio mobile che spostandosi introduce una differenza di cammino ottico, che origina una interferenza costruttiva o distruttiva con il raggio riflesso da uno specchio fisso. In questo modo si ottiene un interferogramma che mostra la rappresentazione dell'intensità nel dominio del tempo. Applicando la trasformata di Fourier si ottiene lo spettro infrarosso, ovvero la rappresentazione dell'intensità nel dominio della frequenza.



*Figura 5.1* Schema del funzionamento del FT-IR.

Lo strumento in uso è prodotto dalla Jasco (FT/IR 4200) e misura la quantità di radiazione assorbita dal campione, a determinate lunghezze d'onda, rispetto a quella incidente e così si è in grado poi di individuare la molecola. Nello spettro IR possiamo distinguere due zone:

1) *zona dei gruppi funzionali*: si estende da 3800 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  e comprende bande dovute sia a stiramenti che a deformazioni di gruppi funzionali (es. legami N-H, O-H, C-H, C=C, C=O, ecc.),

2) *zona delle impronte digitali (fingerprint)*: da 1300 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , deve il suo nome alla presenza di bande caratteristiche di ciascuna molecola perché originate da vibrazioni dell'intero scheletro molecolare.

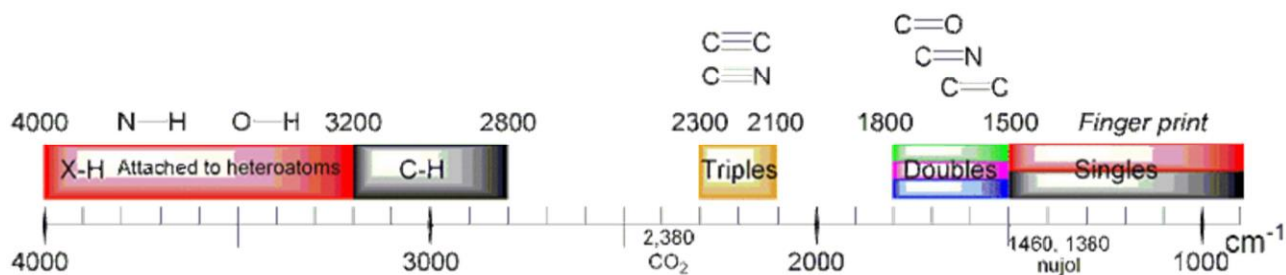


Figura 5.2 Esempi della tipologia di legami eccitati in base al numero d'onda.

Il grafico che viene prodotto presenta in ascissa la frequenza, espressa in numero d'onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), e in ordinata l'assorbanza.

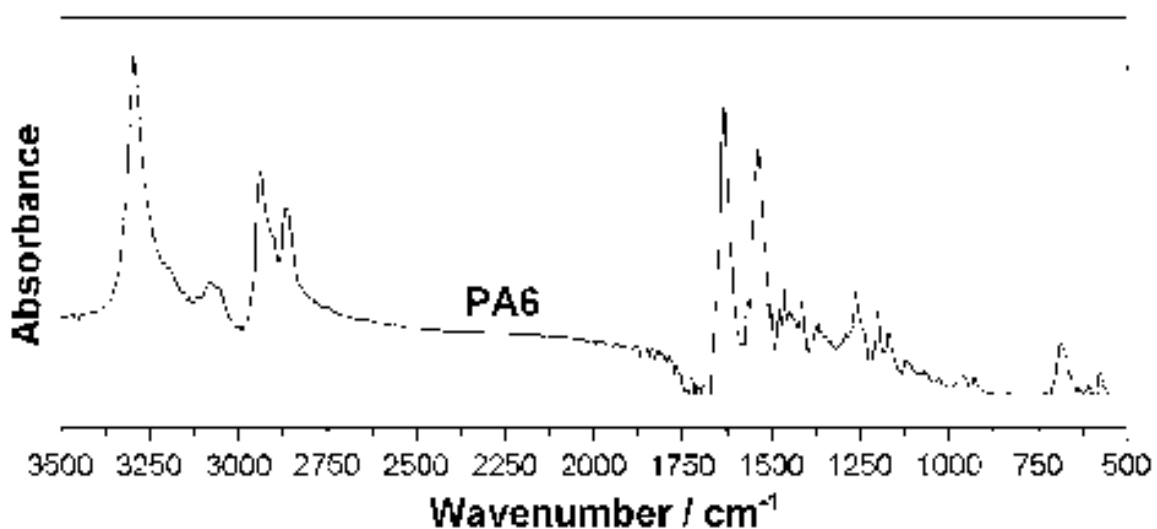


Figura 5.3 Spettro ottenuto tramite esame FT-IR di una PA6.

L'analisi FTIR ha molti vantaggi: è altamente specifica dal punto di vista qualitativo, è non distruttiva, e soprattutto è molto veloce.

Lo spettro infrarosso di un polimero permette di risalire a molte informazioni quali:

- Definire la classe di polimero
- Valutare se è un composto puro o una miscela di più polimeri
- Valutare la presenza e tipologia di cariche inorganiche
- Valutare i plastificanti
- Valutare le differenze tra i vari lotti della stessa materia prima
- Quantificare la composizione di una miscela di polimeri
- Calcolare la quantità di eventuali additivi

Nel caso applicativo è nostro interesse effettuare il test sui materiali vergine da usare come elemento caratterizzante, in modo da conoscere la composizione del materiale di base e le sue caratteristiche. Il campione è stato ottenuto da scaglie asportate dalle barre vergini.

La tecnica è stata utilizzata assieme alla analisi DSC per avere una caratterizzazione soddisfacente dei materiali in uso.

### *5.1.2. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)*

La calorimetria a scansione differenziale, o DSC, è una tecnica di indagine termica in cui viene misurata, in funzione della temperatura del campione, la differenza tra i flussi del materiale immesso e quello del riferimento mentre entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura.



*Figura 5.4 DSC Q200 TA utilizzata (a sinistra) e dettaglio della piattaforma termoelettrica dove vengono inseriti i campion (a destra).*

L'apparecchio utilizzato è una DSC a flusso di calore Q200 TA Instruments, il calore fluisce nel campione e nel riferimento attraverso una piattaforma termoelettrica riscaldata elettricamente. Lo strumento funziona in base alla relazione che lega il flusso di calore  $dQ$  alla variazione di temperatura  $dT$  secondo la legge termica equivalente a quella di Ohm:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dT}{R}$$

dove  $R$  è la resistenza elettrica del disco termoelettrico. La differenza tra i flussi di calore del campione e del riferimento viene misurata dalle termocoppie poste sotto i campioni. Il flusso di calore differenziale è direttamente proporzionale alla differenza tra i segnali in uscita dalle termocoppie. I parametri rilevabili da questa tecnica termica sono gli intervalli di temperatura in cui avvengono le trasformazioni di fase nel materiale. Quelli utili rispetto allo studio da effettuare sono essenzialmente 3: la temperatura (o meglio intervallo) di transizione vetrosa  $T_g$ , la temperatura di fusione  $T_m$  e la temperatura di cristallizzazione  $T_c$ .



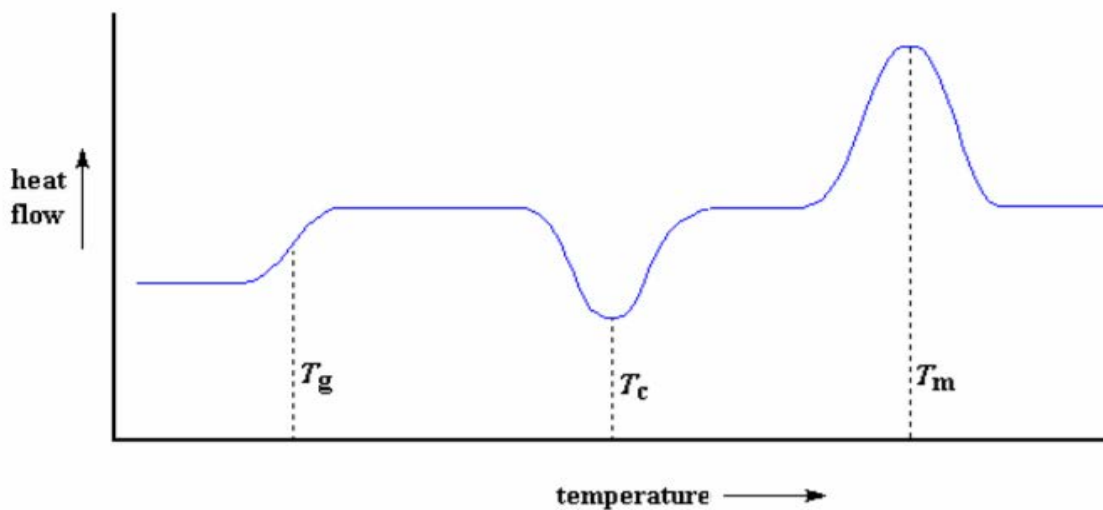


Figura 5.5 Tipologia di grafico derivante dall'analisi tramite DSC.

Quando il polimero tende a formare delle strutture ordinate(cristalliti) si ha una cessione di calore da parte del materiale (cristallizzazione) che si evidenzia con una diminuzione del flusso di calore, oltre una certa temperatura l'agitazione molecolare è tale da vincere le forze di coesione nei cristalliti. Questi si rompono (fondono) assorbendo calore (fusione). Si osserva un aumento del flusso di calore come nella figura precedente.

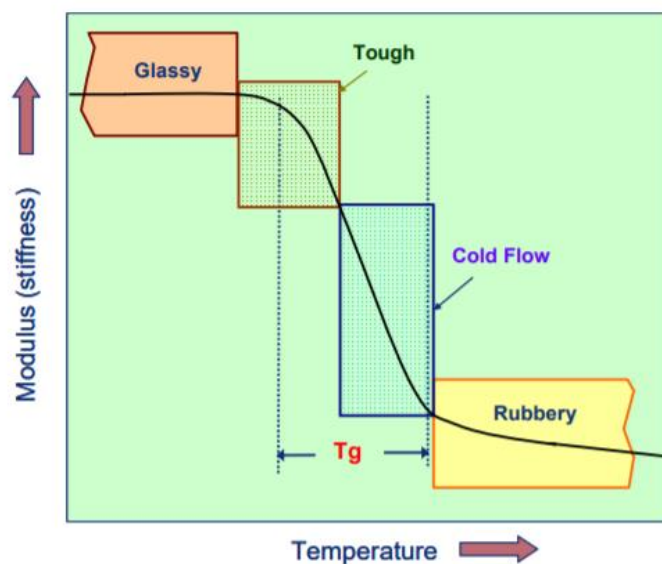


Figura 5.6 Andamento del modulo elastico al variare della temperatura vicino alla  $T_g$ .

I polimeri contengono sempre una certa percentuale di fase amorfa che ne determina l'incapacità di individuarne il punto di fusione specifico, ma presentano un netto cambiamento nel loro comportamento meccanico all'interno di un certo intervallo di temperatura. I polimeri assumono caratteristiche di durezza, rigidità e fragilità a basse temperature mentre sono gommosi e coriacei a temperature elevate.

Questo cambiamento di caratteristiche avviene nell'intervallo di transizione vetrosa  $T_g$ : si usa il termine "vetroso" perché i vetri, che sono solidi amorfi, si comportano allo stesso modo.

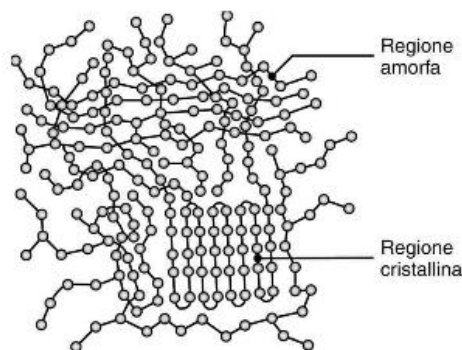
La temperatura di transizione vetrosa varia da polimero a polimero: per esempio la temperatura ambiente è maggiore di  $T_g$  per alcuni polimeri e minore per altri. L'ampiezza di tale intervallo aumenta all'aumentare della fase amorfa presente nella struttura polimerica.

Integrando i picchi di fusione e cristallizzazione è possibile calcolarsi le rispettive entalpie per un confronto, successivamente dividendo l'entalpia di fusione per l'entalpia di fusione del campione per l'entalpia di fusione di un cristallo perfetto privo di difetti è possibile ricavarne la percentuale di cristallinità, in formula:

$$\%_{cristallinit\grave{a}} = \frac{\Delta H_{campione}^m}{\Delta H_{cristallo\ perfetto}^m}$$

Con  $\Delta H_{cristallo\ perfetto, PA6}^m = 230 \frac{J}{g}$  e  $\Delta H_{cristallo\ perfetto, UHMWPE}^m = 290 \frac{J}{g}$

Un certo grado di cristallinità, in un polimero, sta a significare che un certo numero di catene polimeriche possiedono un ordine a lungo raggio a differenza delle regioni amorse. Le regioni cristalline nei polimeri vengono denominate cristalliti e sono individuabili come in Figura 5.7 tramite XRD.



**Figura 5.7** Schematizzazione raffigurante la disposizione della fase amorfa e di quella cristallina in un polimero.

Attraverso il controllo della velocità di solidificazione durante il raffreddamento, è possibile conferire ai polimeri un certo grado di cristallinità, sebbene un polimero non possa mai essere cristallino al 100%.

All'aumentare della cristallinità i polimeri diventano in generale più rigidi, più duri, meno duttili, più densi, meno gommosi e più resistenti ai solventi e al calore. Anche le proprietà ottiche dei polimeri sono influenzate dalla cristallinità: l'opacità, infatti, è causata dalla riflessione della luce nelle interfacce tra le regioni cristalline e quelle amorfe e poiché l'indice di rifrazione è proporzionale alla densità, a una maggiore differenza di densità tra fasi amorfe e cristalline corrisponde un'opacità del polimero più elevata. Quindi i polimeri amorfi risulteranno spesso trasparenti, non assorbendo la luce visibile, mentre in quelli semicristallini l'opacità tende a crescere con l'aumentare della fase cristallina. Questi ultimi potrebbero comunque risultare trasparenti se le dimensioni della fase dispersa fossero inferiori alla lunghezza d'onda incidente.

Per effettuare il test è necessario asportare una piccola porzione superficiale del provino lavorato, pesarla accuratamente (5-10mg, non di massa eccessiva per non distorcere il segnale calorimetrico) e sigillarla all'interno dell'apposito portacampione ermetico, collocarla sopra alla relativa termocoppia in atmosfera inerte, al 100% di azoto, al fine di evitare ogni possibilità di fenomeni ossidativi che potrebbero falsare la rivelazione dei fenomeni transitori, ed avviare il ciclo di riscaldamento/raffreddamento precedentemente compilato. L'esame ha una durata variabile a seconda dei range di temperatura scelti e dalle quantità di processi eseguiti nel ciclo.

Il ciclo riscaldamento/raffreddamento/riscaldamento eseguito sui materiali vergine usati come riferimento è il seguente:

<b>N° step</b>	<b>Descrizione</b>
<b>1</b>	Partenza da T standard macchina (40°C)
<b>2</b>	Isoterma per 5min
<b>3</b>	Riscaldamento da 35 a 250°C a 10°C/min
<b>4</b>	Isoterma per 5 min
<b>5</b>	Raffreddamento da 250 a -100°C a 5°C/min
<b>6</b>	Isoterma per 5 min
<b>7</b>	Riscaldamento da -100 a 250°C a 10°C/min

*Tabella 5.1 Step del ciclo DSC eseguito sui materiali vergine.*

### 5.1.3. Analisi termogravimetrica (TGA)

Con l'analisi termogravimetrica si può monitorare la variazione di massa di un campione in funzione della temperatura o del tempo. Si ottiene quindi un termogramma o curva di decomposizione termica che fornisce l'andamento del peso del campione all'aumentare della temperatura. Con riferimento ai materiali polimerici, le informazioni ottenibili con la termogravimetria possono essere molteplici:

- stabilità termica
- stabilità termo-ossidativa
- composizione in sistemi multicomponente
- stabilità in atmosfere corrosive o reattive
- determinazione del contenuto di sostanze bassobollenti (residui di monomero, solventi o umidità)

Eventuali modificazioni chimiche o strutturali che non comportano variazioni di massa (ad es. modificazioni di fase senza passaggio allo stato gassoso) non sono evidenziabili dall'analisi TGA, così come non sono ottenibili informazioni dirette sui prodotti di degradazione e quindi sui meccanismi di quest'ultima. Entrambi questi limiti possono essere eventualmente superati con l'accoppiamento dello strumento con altre tecniche quali la DSC o FT-IR prima citati. Lo strumento consiste in una fornace con possibilità di controllo dell'atmosfera, una bilancia con un portacampioni, un dispositivo di controllo e modulazione della temperatura.



*Figura 5.8 TGA modello Q600 TA Instruments utilizzata.*

Il software registra le variazioni di peso del campione: la perdita di peso misurata dalla bilancia viene compensata dall'unità modulare elettrica, nella quale è situata una bobina magnetica: questa è percorsa da corrente e genera una forza repulsiva che riporta la scala della bilancia allo zero. L'assorbimento di corrente necessario per modulare la scala è proporzionale alla variazione gravimetrica del campione che viene graficato come in Figura 5.9:

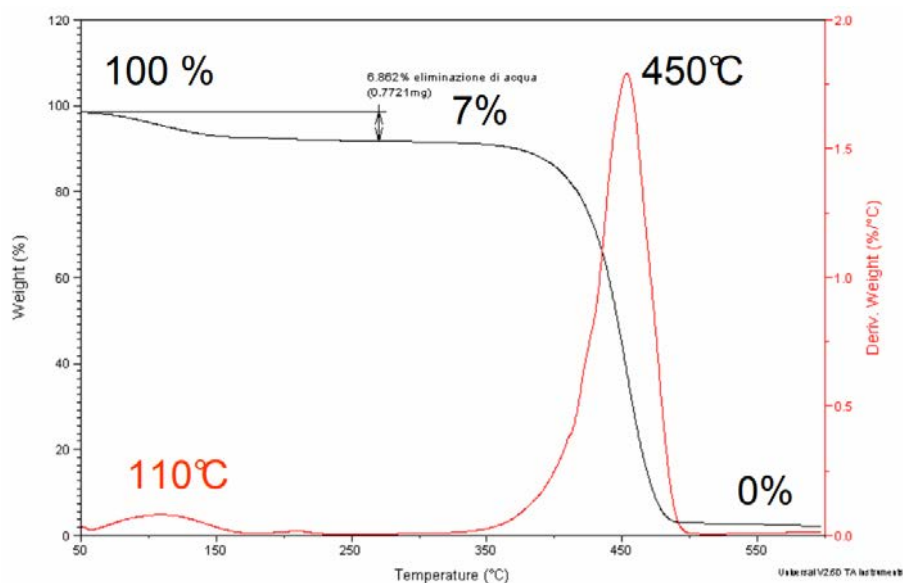


Figura 5.9 Grafico dato da TGA che evidenzia la percentuale di umidità contenuta nel Nylon.

#### 5.1.4. Diffrazione a raggi X (XRD)

I raggi X sono onde elettromagnetiche della stessa natura della luce visibile ma con lunghezza d'onda molto più piccola.

La lunghezza d'onda convenzionale della radiazione X è compresa tra 0.1 e 10 Å ed a questo intervallo di lunghezze d'onda corrispondono fotoni di energia compresa tra  $10^3$  e  $10^5$  eV.

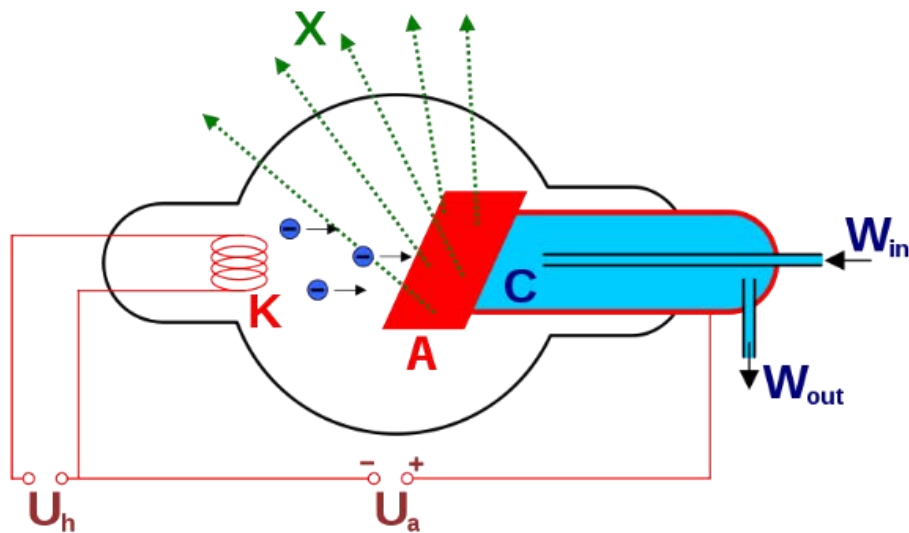


Figura 5.10 Rappresentazione di un tubo radiogeno per la produzione di raggi X.

Il fatto che la lunghezza d'onda dei raggi X sia confrontabile con la spaziatura degli atomi in un reticolo cristallino, dà origine a fenomeni di diffrazione, il cui studio può rivelarsi molto fruttuoso.

La generazione di questi raggi X avviene attraverso un tubo radiogeno che consiste in un'ampolla di vetro sottovuoto spinto, che contiene un catodo e un anodo ad alta tensione. Il catodo, a sua volta è composto dal filamento riscaldatore (formato in genere da lega, in rame oppure altri metalli a basso numero atomico, è alimentato a bassa tensione) e dal catodo vero e proprio collegato al circuito ad alta tensione. L'anodo invece, situato al polo opposto dell'ampolla, è costituito da un disco (piattello) di metallo pesante (ad elevato numero atomico, come le leghe di tungsteno e molibdeno per i tubi diagnostici tradizionali, che può essere fisso oppure rotante (quest'ultimo tipo permette di disperdere meglio le temperature che si formano su di esso, che sono sull'ordine dei 2000 °C).

Il tubo radiogeno è contenuto a sua volta in una guaina metallica (generalmente di alluminio, con schermature di piombo) riempita di olio dielettrico: l'olio consente sia di dissipare il calore generato dal tubo in funzione, che di garantire l'isolamento elettrico tra i contatti esterni di anodo e catodo. L'olio viene poi raffreddato, a seconda della potenza del tubo, con aria o tramite un circuito ad acqua. Scopo della guaina è di protezione meccanica e conduzione di calore. La parte del tubo da dove escono i raggi X è detta finestra e non è schermata dalla guaina metallica: vi sono invece dei filtri in rame o in alluminio di spessore adatto a filtrare i raggi X in modo che le energie più basse (inutili alla formazione dell'immagine diagnostica) vengano filtrate

secondo le norme di legge. La radiazione X viene poi fatta passare per monocromatori o filtri in modo da rendere la radiazione monocromatica.

Come prima anticipato in fatto che la lunghezza d'onda dei raggi X sia confrontabile con la spaziatura degli atomi in un reticolo cristallino, dà origine a fenomeni di diffrazione, i quali possono essere studiati per la determinazione della struttura fine di materiali cristallini. Tale misura viene effettuata dai diffrattometri di raggi X che danno lo spettro di diffrazione con un listato contenente posizione angolare e intensità dei diversi picchi che si riferiscono ai piani cristallini del campione.

La diffrazione è l'interferenza che subisce la radiazione elettromagnetica che diffonde da un oggetto posto sul cammino della radiazione. Sappiamo che un reticolo cristallino è fatto da un accatastamento di piani reticolari: la diffrazione è quindi assimilabile ad una semplice riflessione da parte dei piani reticolari. Tuttavia, i raggi X riescono a penetrare anche dentro il reticolo, per cui ci sono raggi diffusi anche da piani reticolari interni.

La diffrazione può essere descritta in più modi. Un esempio ne è la legge di Bragg che descrive il fenomeno della diffrazione come segue:

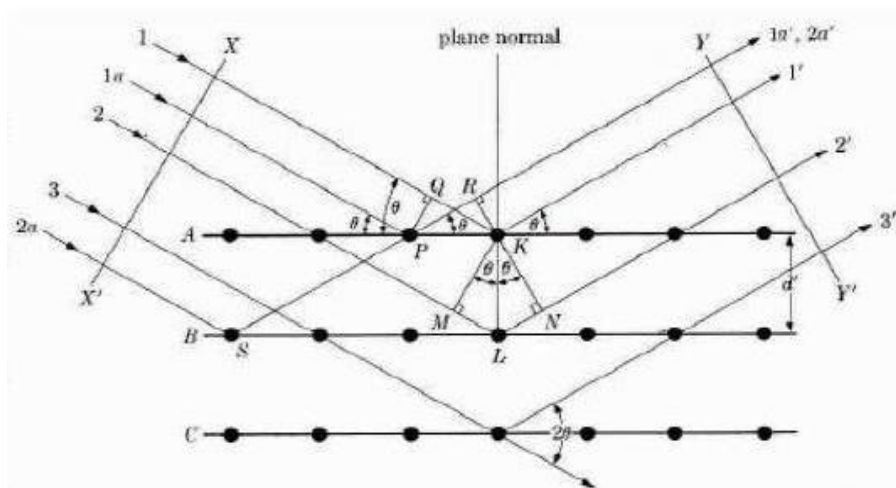


Figura 5.11 Schema volto alla comprensione della legge di Bragg.

La differenza di cammino tra i raggi 1 e 2 è:

$$MN + LN = 2d' \sin\theta$$

Se questa differenza è un multiplo intero di  $\lambda$ , cioè

$$n\lambda = 2d'\sin\theta$$

LEGGE DI BRAGG

Si avrà un rafforzamento mutuo nelle intensità dei raggi riflessi nella direzione  $\theta$ .

Lo strumento utilizzato è un diffrattometro Philips X'Pert Pro con geometria parafoalizzante Bragg Brentano.

Le Informazioni ottenibili dalla diffrazione dei raggi x sono:

1) Posizione dei picchi:

- Distanze interplanari (equazione di Bragg)
- Sistema cristallino
- Dimensione cella cristallografica
- Analisi qualitativa

2) Intensità dei picchi

- Intensità di una fase (fattore di struttura)
- Analisi strutturale
- Intensità di più fasi
- Analisi quantitativa (con/senza standard)

3) Larghezza dei picchi

- Dimensione dei cristalli
- Deformazione dei cristalli

4) Rumore di fondo

- Dipende dalle interazioni casuali della radiazione con l'aria, diffrattometro, ecc.

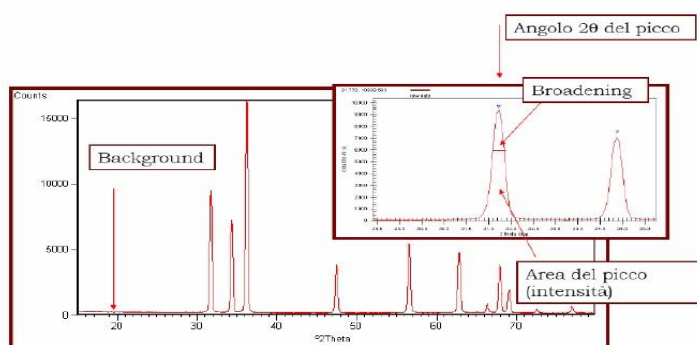


Figura 5.12 Spettro fornito dall'analisi XRD.

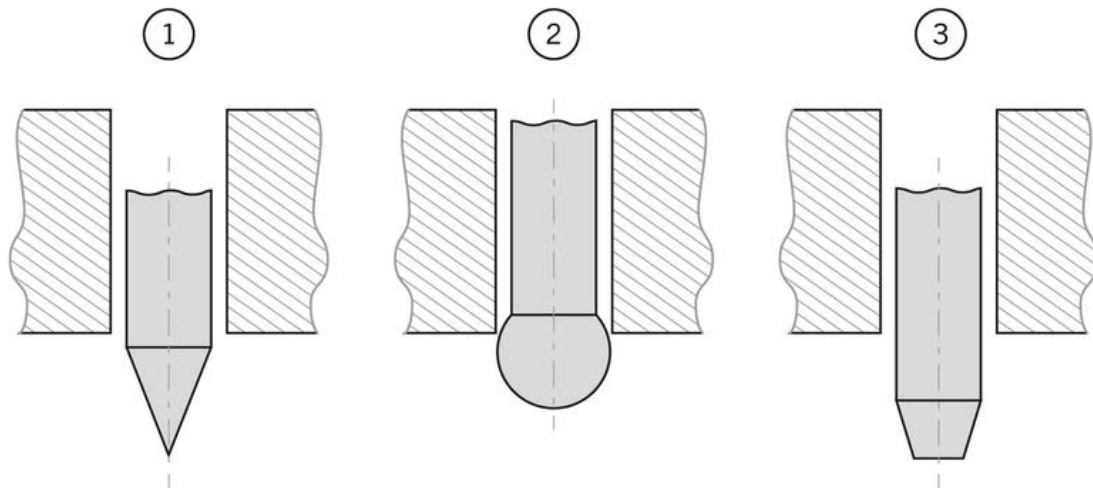
### 5.1.5. Prove di durezza



Per valutare se la lavorazione effettuata porta a dei vantaggi nelle proprietà meccaniche del campione si è effettuato un test di durezza. Esso misura la resistenza alla penetrazione di un materiale tramite penetratore a molla con forza pre-tarata. Vi sono diverse tarature delle molle e diverse forme di penetratore in base alla tipologia di materiale da utilizzare. Per i materiali plastici duri si utilizza la tipologia Shore D.



*Figura 5.13 Durometro Shore D utilizzato.*



*Figura 5.14 Rappresentazione dei principali tipi di penetratori per le prove di durezza Shore: 1) Shore D, 2) Shore E, 3) Shore A.*

La prova si effettua su di un campione di materiale piano in cui si preme, mantenendo durometro e superficie paralleli tra loro, la punta dello strumento nel materiale da misurare. Si rileva la misura ottenuta in due diversi tempi: dopo 3s di applicazione della forza premente

sullo e dopo 15 secondi. All'aumentare del tempo di applicazione vi sarà generalmente una diminuzione dei valori riscontrati dovuti al comportamento viscoelastico del polimero. Per ogni campione di PA6 sono state effettuate delle misure superficiali in modo da poter valutare l'eventuale effetto sulle caratteristiche meccaniche del suo comportamento igroscopico.

Anche per quanto riguarda l'UHMWPE le misure di durezza sono state effettuate solo superficialmente, in quanto principalmente interessati alle proprietà superficiali antiusura.

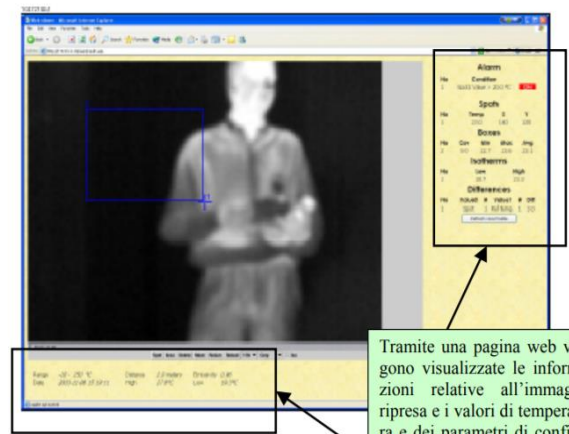
Tuttavia, tale prova può assumere carattere meramente comparativo e non assoluto, non avendo una superficie sufficientemente piana da garantire dei rilevamenti privi di errore.

## *5.2. Analisi di lavorabilità dopo tornitura*

### *5.2.1. Rilevamenti con termocamera*

Durante la lavorazione vi è, come discusso precedentemente a causa del processo di asportazione, un incremento di temperatura del pezzo. Per riuscire a quantificare la temperatura a cui arriva il materiale in lavorazione sono state effettuate delle riprese con una termocamera FLIR A40 durante l'esecuzione del taglio. La termocamera è un dispositivo senza contatto che rileva l'energia a infrarossi (calore) e la converte in un segnale elettronico, che viene poi elaborato per produrre un'immagine termica su un monitor ed eseguire calcoli di temperatura sulla zona prescelta. Il calore rilevato da una termocamera può essere quantificato o misurato con estrema precisione, consentendo di monitorare non solo le prestazioni termiche, ma anche di identificare e valutare la gravità relativa dei problemi dovuti al calore come la formazione eccessiva di matasse di truciolo che influenzano la qualità della lavorazione. Per effettuare tali misurazioni è necessario conoscere l'emissività del materiale di cui si vuole conoscere la temperatura, essendo che la temperatura del materiale è proporzionale alla radiazione emessa, e le condizioni ambientali in cui la misura viene eseguita. Vi sono delle tabelle contenenti tali valori che nel caso dei materiali plastici possiamo ritenere valido un valore di emissività pari a circa 0,84. Essendo un materiale ad elevata emissività essa non dipende in modo stretto dalla temperatura, cosa contraria per i materiali metallici che avendo una bassa emissività e in essi, specialmente se lucidi, essa risulta molto variabile con la temperatura.

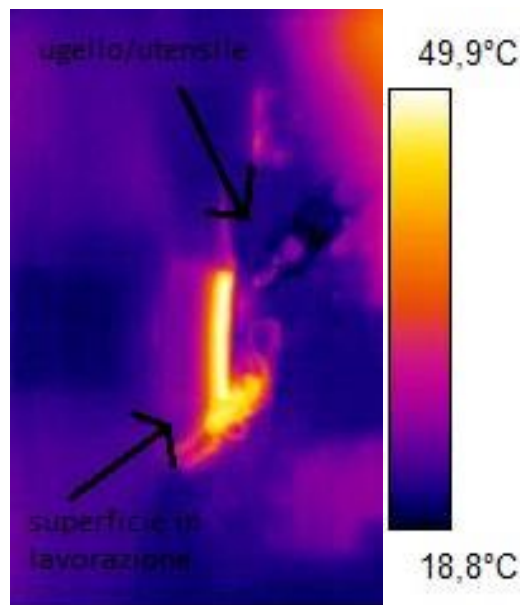
Per ogni campione sono state effettuate 3 riprese: una ad inizio lavorazione, una a metà ed una alla fine.



Tramite una pagina web vengono visualizzate le informazioni relative all'immagine ripresa e i valori di temperatura e dei parametri di configurazione degli eventuali spot selezionati.



**Figura 5.15** Termocamera A40 utilizzata e interfaccia grafica del software ThermoCAM Researcher Pro 2.10 utilizzata per compiere le misurazioni.



**Figura 5.16** Fotogramma estratto da riprese con termocamera durante la lavorazione con MQL.

### 5.2.2. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La procedura è la stessa descritta precedentemente nella parte di caratterizzazione. Il ciclo eseguito consiste solamente in un riscaldamento/raffreddamento, viene a mancare il successivo riscaldamento che annullerebbe gli effetti delle lavorazioni eseguite. Il ciclo eseguito sui campioni lavorati per ricavare i dati per il confronto è espresso in tabella:

N° step	Descrizione
1	Raggiungere la temperatura di 35°C
2	Isoterma per 3min
3	Riscaldamento da 35 a 260°C(PA6) e 170°C(UHMWPE) a 10°C/min
4	Isoterma per 3 min
5	Raffreddamento da 260 a 35°C a 10°C/min
6	Isoterma per 3 min

*Tabella 5.2 Step del ciclo DSC eseguito sui campioni lavorati.*

### 5.2.3. Prove di durezza

La procedura è la stessa descritta nel paragrafo precedente.

### 5.2.4. Diffrazione a raggi X (XRD)

L'esame è svolto in maniera analoga alle modalità scelte per i materiali vergini, sono stati scelti i provini con una maggior differenza di cristallinità dal polimero di partenza, in modo da poter valutare eventuali differenze nella fase cristallina attribuibili alla lavorazione.

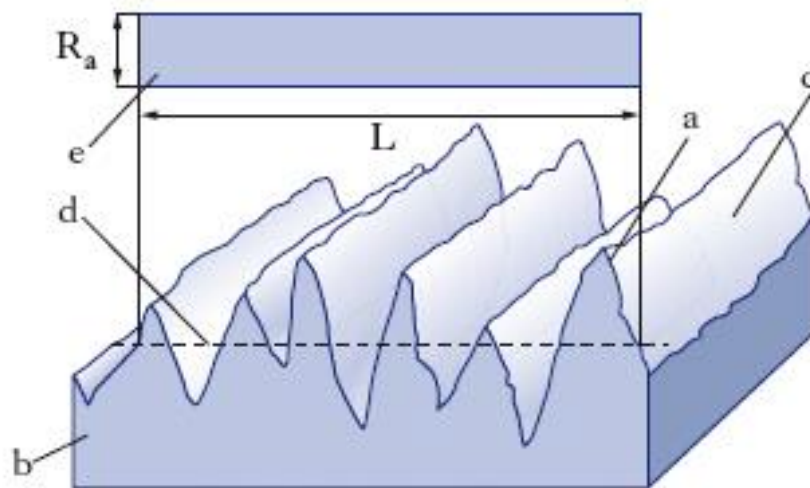
### 5.2.5. Profilometro ottico

La qualità superficiale del campione lavorato è stata valutata con delle misure di rugosità attraverso un profilometro ottico, uno strumento capace di fornire per l'appunto una scansione tridimensionale della superficie analizzata.

La rugosità è l'insieme delle irregolarità superficiali con passo relativamente piccolo, dovute al processo di lavorazione di un pezzo meccanico, alla disomogeneità del materiale e all'eventuale

presenza di vibrazioni. La rugosità ha notevole influenza sulla durata e sulla resistenza alla fatica e alla corrosione degli organi meccanici, nonché sulle condizioni di lubrificazione tra le superfici.

Analizzando la figura, mentre il profilo ideale di un pezzo è la linea rappresentata sul disegno, intersezione del piano di rilievo o di sezione con la superficie del pezzo, il profilo reale del pezzo (indicato con “a” in figura) è quello risultante dalla lavorazione (intersezione del piano di rilievo “b” con la superficie reale “c” del pezzo); quest’ultimo è caratterizzato da un andamento più o meno regolare con una successione di creste e di valli di piccola ampiezza.



*Figura 5.17 Schema per descrivere un profilo di rugosità.*

Facendo riferimento a una lunghezza base  $L$ , scelta in modo che la valutazione della rugosità non sia influenzata da altri tipi di irregolarità, è possibile definire una linea media  $d$  che divide idealmente il profilo reale rilevato con un rugosimetro, in modo che la superficie complessiva delimitata dalle creste sia equivalente alla superficie complessiva delimitata dalle valli. Il valore della rugosità viene espresso mediante il parametro  $R_a$  definito come la media aritmetica dei valori assoluti delle deviazioni del profilo reale dalla linea media, in un tratto di lunghezza base  $L$ , cioè in formule:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx$$

in cui  $y$  è la quota rispetto alla linea media;  $R_a$ , come indicato in figura, è l'altezza del rettangolo “e” di area equivalente.

Il parametro rilevato dallo strumento è  $S_a$ , una estensione di  $R_a$  alla superficie: essa esprime la differenza in altezza di ogni punto comparata alla media aritmetica della superficie. In formule si ottiene:

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x,y)| dx dy$$

L'apparecchiatura utilizzata è un profilometro senza contatto Sensofar S Neox che, non entrando in contatto con il campione in alcun modo, non ne altera la superficie.



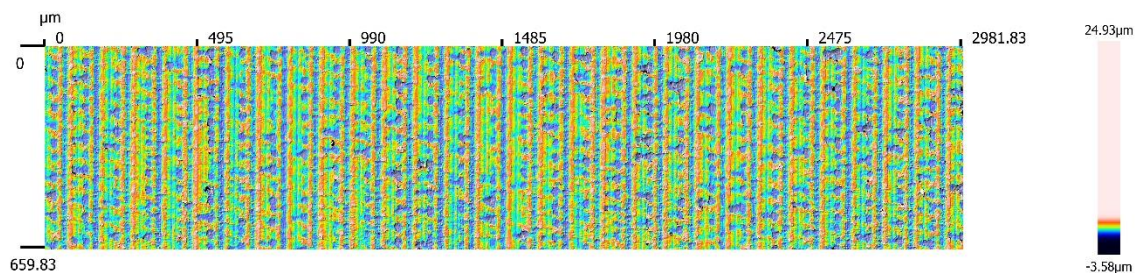
*Figura 5.18* Postazione con profilometro Sensofar S Neox completa.

Il profilometro utilizza un fascio luminoso che andrà ad investire punto per punto la superficie in esame andando a ricostruire, a fine scansione, l'area di interesse.

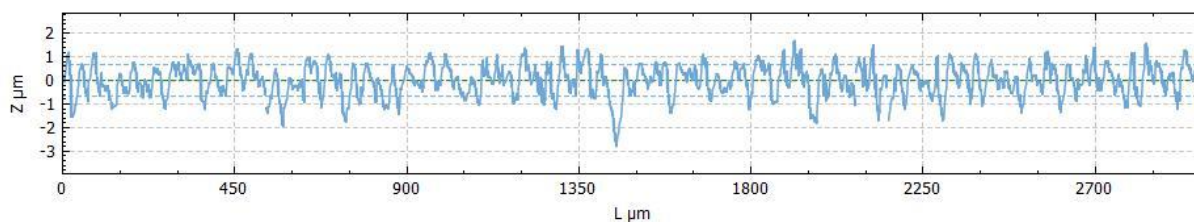
Il profilometro utilizza un fascio luminoso che, investendo punto per punto la superficie in esame, è capace di ricostruire l'area di interesse, a fine scansione, generando un'immagine tridimensionale di essa. Il campione è fissato tramite morsa in modo che la superficie lavorata risulti orizzontale al piano movente della macchina, successivamente si procede con una messa a fuoco del campione con l'adeguato ingrandimento(20X), si imposta l'area che si vuole scansionare e la profondità in cui l'apparecchiatura rileverà la rugosità e si procede con l'acquisizione. Attesi i tempi macchina il software fornisce una serie di dati e una profilometria

3D, che è possibile ottimizzare con apposite funzioni correttive in base alla tipologia di superficie in esame.

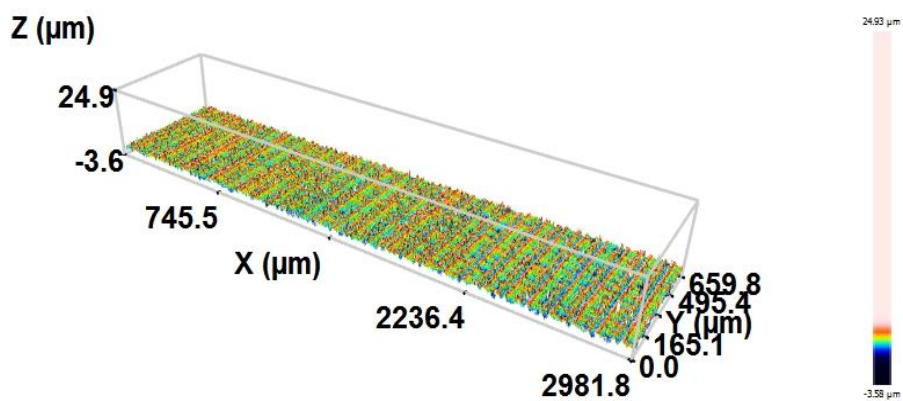
Sono state effettuate 3 misurazioni in zone differenti del provino e tali dati sono stati mediati e elaborati in un foglio Excel, al fine di agevolare il confronto.



**Figura 5.19** Immagine planare della rugosità superficiale di un campione di PA6, lavorazione criogenica, 1ugello, ID test:3.



**Figura 5.20** Profilo di rugosità longitudinale di un campione di PA6, lavorazione criogenica, 1ugello, ID test:3.



**Figura 5.21** Immagine 3D della rugosità superficiale di un campione di PA6, lavorazione criogenica, 1ugello, ID test:3.

### 5.2.6. Microscopio a scansione elettronica (SEM)

L'analisi al SEM risulta essere una tecnica qualitativa di indagine volta a fornire un'immagine della superficie ad alte risoluzioni ed elevati ingrandimenti grazie alla lunghezza d'onda della radiazione incidente, inversamente proporzionale al potere di risoluzione. Il microscopio elettronico a scansione utilizzato è un FEI Quanta 450 SEM.



*Figura 5.22 SEM FEI Quanta 450 utilizzato per rilevare i difetti superficiali.*

Esso utilizza come fonte di radiazione un fascio di elettroni ed è detto a scansione in quanto il fascio di elettroni non va ad esaminare un unico punto del campione ma andrà a scansionare riga dopo riga una determinata area. Il fascio di elettroni è generato da un filamento incandescente in tungsteno per effetto termoelettronico e viene concentrato passando attraverso una combinazione di obiettivi e aperture. Grazie ad un'elevata tensione fornita, tra i 200 V e 30 kV, gli elettroni sono fortemente accelerati. All'interno della macchina si crea il vuoto con una pompa per favorire la propagazione del fascio di elettroni. A causa dell'interazione tra fascio e campione si generano quindi elettroni secondari che vengono raccolti da un rivelatore e commutati in impulsi elettrici elaborati dal software che li tramuta in immagini.





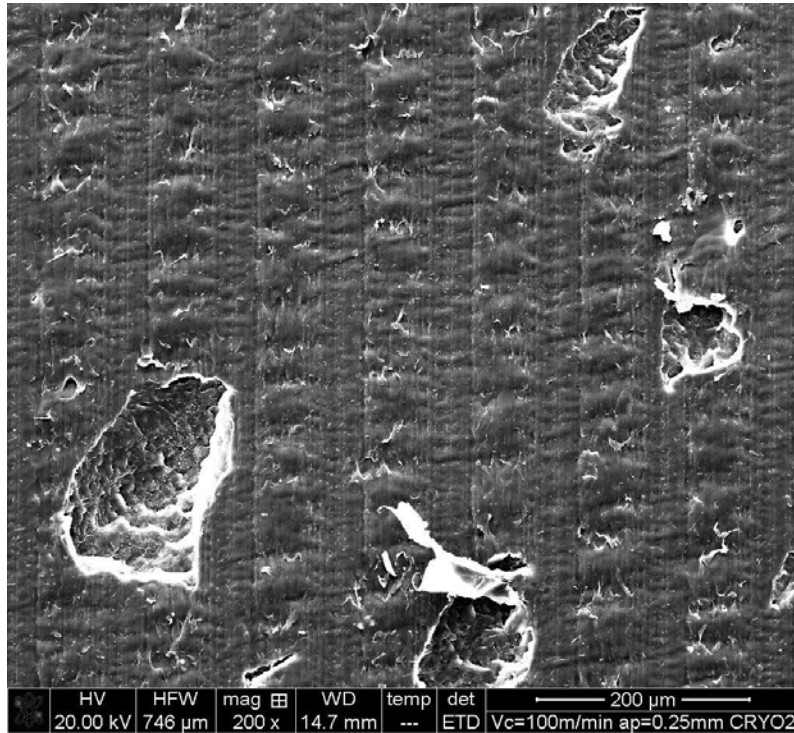
*Figura 5.23 Dispositivo per il rivestimento a freddo di materiali non conduttivi.*

I campioni, essendo in materiale polimerico e non conduttivo, devono essere rivestiti superficialmente con una polvere di platino/oro in modo da risultare superficialmente conduttivi e rilevabili al SEM. Dopo accurata pulizia vanno quindi inseriti in dispositivo per il rivestimento a freddo prodotta da Denton Vacuum.

Per fissare i campioni alle apposite basi, che poi verranno inserite all'interno della camera del SEM, si utilizza un adesivo chiamato Carbon Tape. Essendo i campioni di materiali polimerico è necessario collegare la superficie rivestita con le basi utilizzando del nastro conduttivo, creando così un collegamento fisico e garantendone la messa a terra. Ogni posizione nella camera del SEM è numerata in modo da avere dei riferimenti sul campione in esame anche quando la camera stagna risulta chiusa. Dopo una corretta messa a fuoco sono state raccolte un 3 immagini con 3 differenti zoom (800X, 200X, 100X) per ogni campione, al fine di confrontare le varie superfici utilizzando gli stessi criteri di base.

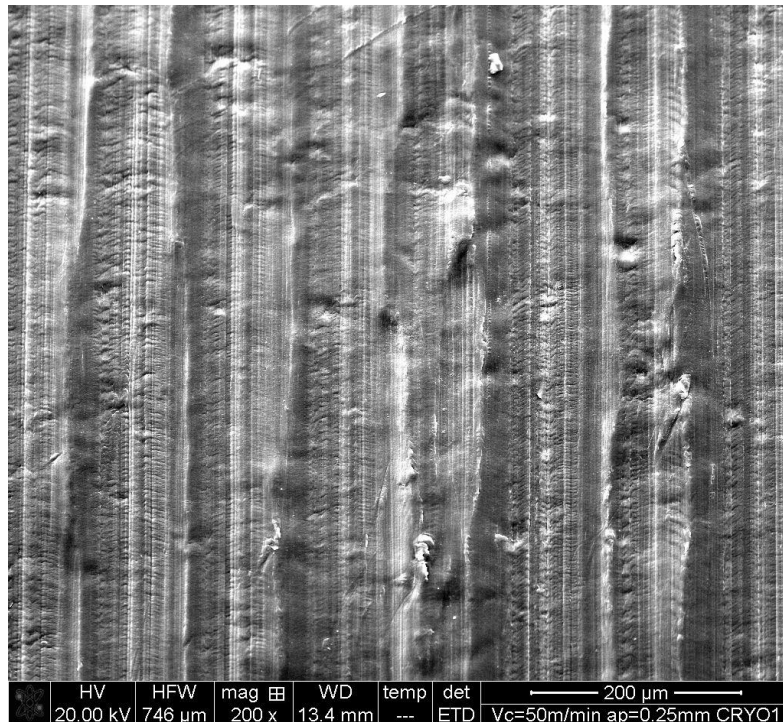
I difetti superficiali individuabili nelle varie lavorazioni sono principalmente 4:

1) presenza di strappi superficiali



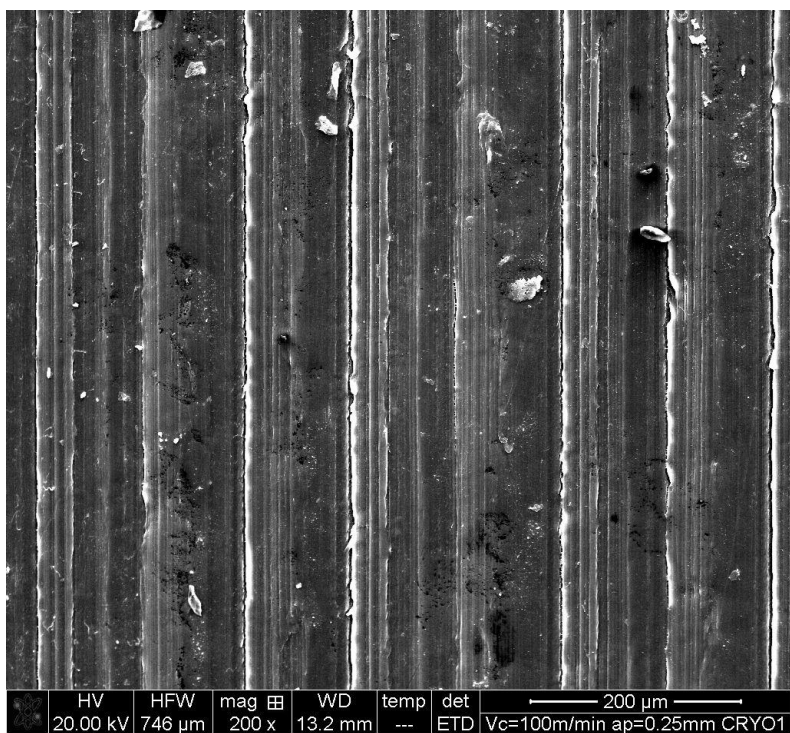
*Figura 5.24 Immagine al SEM di strappi superficiali in PA6 lavorato in condizioni criogeniche.*

2) feed marks irregolari



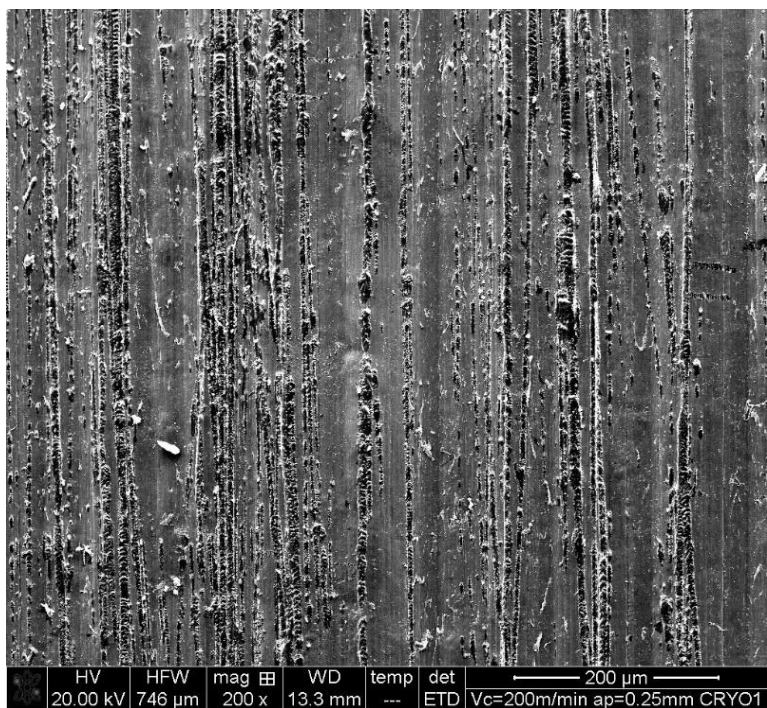
*Figura 5.25 Immagine al SEM di feed marks irregolari in UHMWPE nella lavorazione criogenica.*

3) presenza di detriti superficiali



*Figura 5.26 Immagine al SEM della presenza di detriti in superficie dopo la lavorazione criogenica del UHMWPE.*

4) presenza di graffi superficiali



*Figura 5.27 Immagine al SEM della presenza di graffi superficiali dopo la lavorazione criogenica del UHMWPE*

### 5.2.7. *Stereomicroscopio*

Il microscopio stereoscopico utilizzato è uno Zeiss Stemi 2000-c ed è un tipo di microscopio ottico progettato per produrre una visione stereoscopica di un oggetto. Questo risultato è possibile attraverso due percorsi ottici separati presenti nel microscopio, diversamente allineati tra loro, entrambi terminanti con due obiettivi e due oculari. Vengono fornite all'occhio destro e all'occhio sinistro immagini diversamente angolate, dando una sensazione di tridimensionalità.

Diversamente dai microscopi composti, in un microscopio stereoscopico solitamente si osserva la luce riflessa dal campione, non la luce trasmessa. L'utilizzo della luce riflessa dall'oggetto, consente l'esame di campioni troppo spessi o altrimenti opachi per la microscopia tramite microscopi a trasmissione.

Qualità importanti sono la grande distanza di lavoro e la profondità di campo, inversamente correlate al potere risolutivo: maggiore è il potere risolutivo, cioè, più piccola è la distanza alla quale due punti adiacenti si possono distinguere, minore è la profondità di campo e la distanza di lavoro.

Nei microscopi stereoscopici sono prevalenti due tipi di sistemi d'ingrandimento. Uno è detto ad ingrandimento fisso, nel quale l'ingrandimento è ottenuto con l'accoppiamento di due obiettivi ad ingrandimento non variabile. L'altro è ad ingrandimento variabile, in grado di fornire una variazione continua dell'ingrandimento all'interno di un intervallo prefissato. I sistemi ad ingrandimento variabile possono raggiungere un ulteriore ingrandimento tramite l'uso di obiettivi ausiliari che accrescono l'ingrandimento complessivo mediante un coefficiente impostato. Inoltre, l'ingrandimento totale in entrambi i sistemi ad ingrandimento fisso e variabile può venire variato cambiando oculari.

Classificare la tipologia di truciolo ottenuto a seconda delle caratteristiche di taglio è di notevole importanza per capire quanto il trattamento ha giovato o meno al risultato finale. Per avere una visione nitida di cosa succede al truciolo asportato e soggetto a tecniche di lubrorefrigerazione sono stati analizzati al microscopio ottico.



*Figura 5.28 Stereomicroscopio utilizzato per la caratterizzazione dei trucioli.*

Il campione da analizzare è pulito mediante una soluzione detergente da eventuali residui e posto tra due vetrini da laboratorio, in modo da essere messo a fuoco correttamente essendo piano e quindi fornire una buona qualità dell'immagine. La classificazione del truciolo avviene assegnando ad esso, in base all'analisi al microscopio, una delle seguenti 3 classi:

1) **Truciolo continuo**



*Figura 5.29 Truciolo continuo di PA6.*

2) Truciolo segmentato



*Figura 5.30* Truciolo segmentato di PA6.

3) Truciolo discontinuo (polvere)



*Figura 5.31* Truciolo discontinuo (polvere) di PA6.

## 6. Risultati ottenuti

Nel seguente capitolo verranno descritti e discussi i risultati ottenuti. Verranno illustrati prima quelli riguardanti la caratterizzazione dei polimeri vergine, successivamente quelli riguardanti le lavorazioni effettuate. I risultati verranno divisi per materiale, per ogni sezione prima verranno analizzati i risultati ottenuti per la PA6 e poi quelli ottenuti per l'UHMWPE.

### 6.1. Caratterizzazione del materiale vergine

#### 6.1.1. FTIR del materiale vergine

Le analisi svolte nei materiali di partenza hanno permesso di individuare i gruppi funzionali che li compongono e di conseguenza le proprietà che essi possono conferirgli.

##### a. PA6

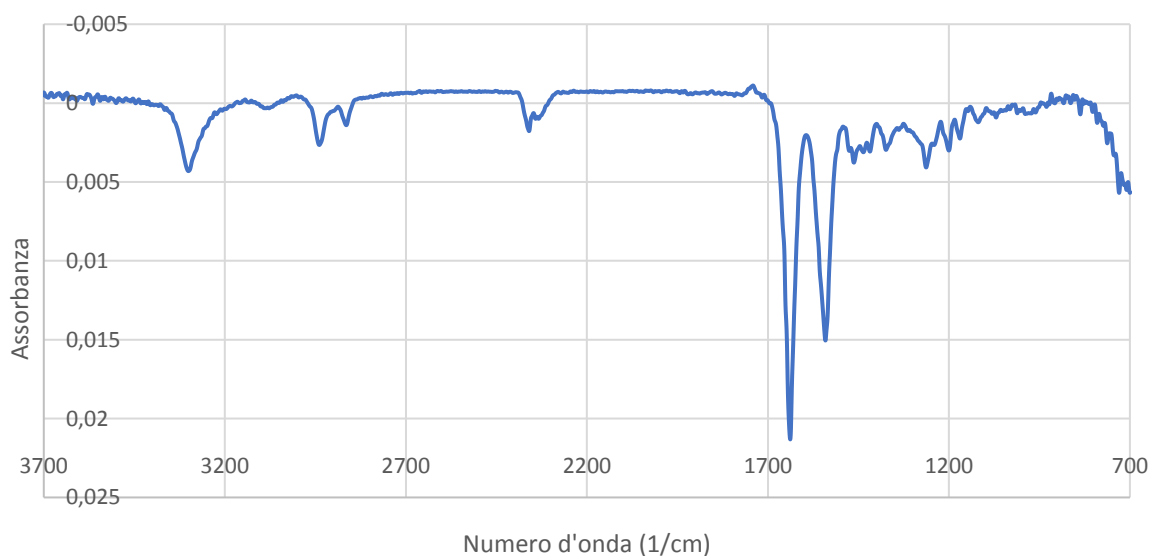


Figura 6.1 Spettro IR del PA6 vergine.

Numero d'onda del picco (1/cm)	Gruppi funzionali interessati
687	Bend NH, bend C=O
1199	Bend CH <sub>2</sub>
1274	Bend NH, stretch C-N
1381	Bend CH <sub>2</sub>
1464	Bend CH <sub>2</sub>
1542	Bend NH, stretch C-N
1640	Stretch C=O
2868	Stretch CH

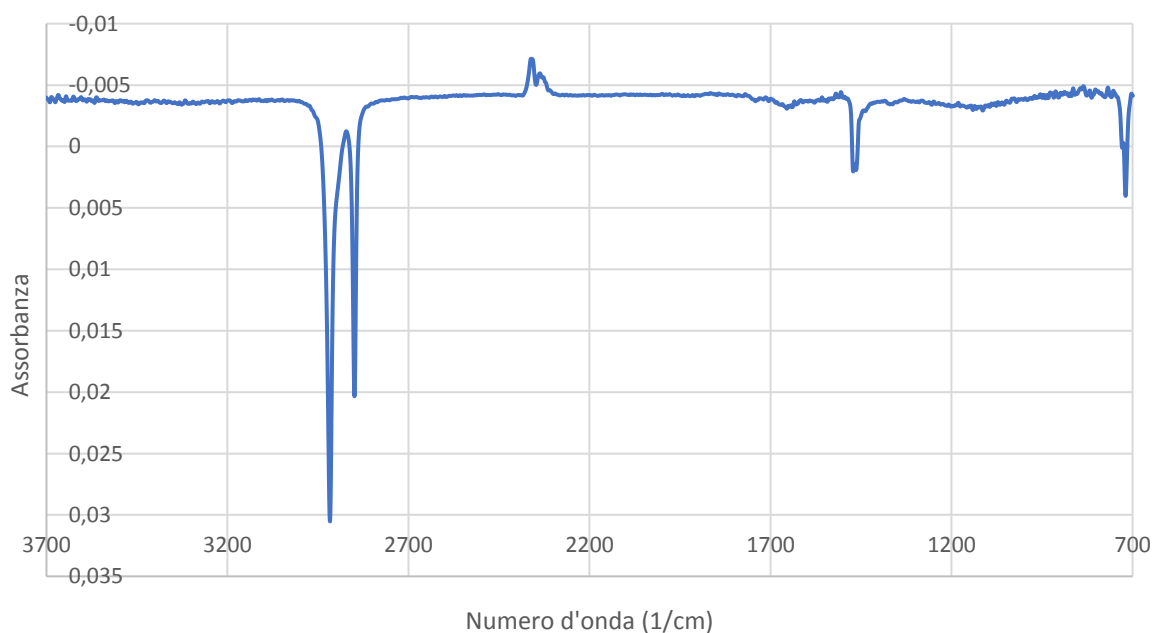
<b>2943</b>	Stretch CH
<b>3306</b>	Stretch N-H (secondary amide)

*Tabella 6.1 Valori picchi e relativi legami eccitati.*

Dallo spettro ottenuto è possibile ricondursi facilmente alla famiglia delle ammine, confrontandolo con quelli in letteratura non emergono spettri caratteristici di eventuali impurezze dovute alla modalità di produzione. Tuttavia, tale spettro è sufficiente da individuare l'appartenenza alla famiglia delle poliammidi ma non per conoscerne la tipologia precisa. Per questa motivazione è necessaria un'analisi DSC complementare.

La presenza di un picco tra 2200-2700  $\text{cm}^{-1}$  è dovuta all'interferenza data dalla  $\text{CO}_2$  atmosferica nella procedura di analisi.

### *b. UHMWPE*



*Figura 6.2 Spettro IR del UHMWPE vergine.*

<b>Numero d'onda del picco (1/cm)</b>	<b>Gruppi funzionali interessati</b>
<b>720</b>	Rock $\text{CH}_2$
<b>1470</b>	Bend $\text{CH}_2$
<b>2850</b>	Stretch CH
<b>2915</b>	Stretch CH

*Tabella 6.2 Valori picchi e relativi legami eccitati.*



Anche in questo caso è immediato il riscontro, dati i picchi dovuti al legame CH, con la struttura tipica del polietilene, sottocategoria delle poliolefine. Non si notano picchi dovuti alla presenza di impurezze. Il segnale risulta molto chiaro e facilmente interpretabile.

La presenza di un picco tra 2200-2700  $\text{cm}^{-1}$  è dovuta all'interferenza data dalla  $\text{CO}_2$  atmosferica nella procedura di analisi.

### 6.1.2. DSC del materiale vergine

#### a. PA6

Il ciclo composto da riscaldamento/raffreddamento/riscaldamento è applicato al materiale vergine al fine di eliminare l'influenza delle lavorazioni precedenti fornisce il seguente grafico:

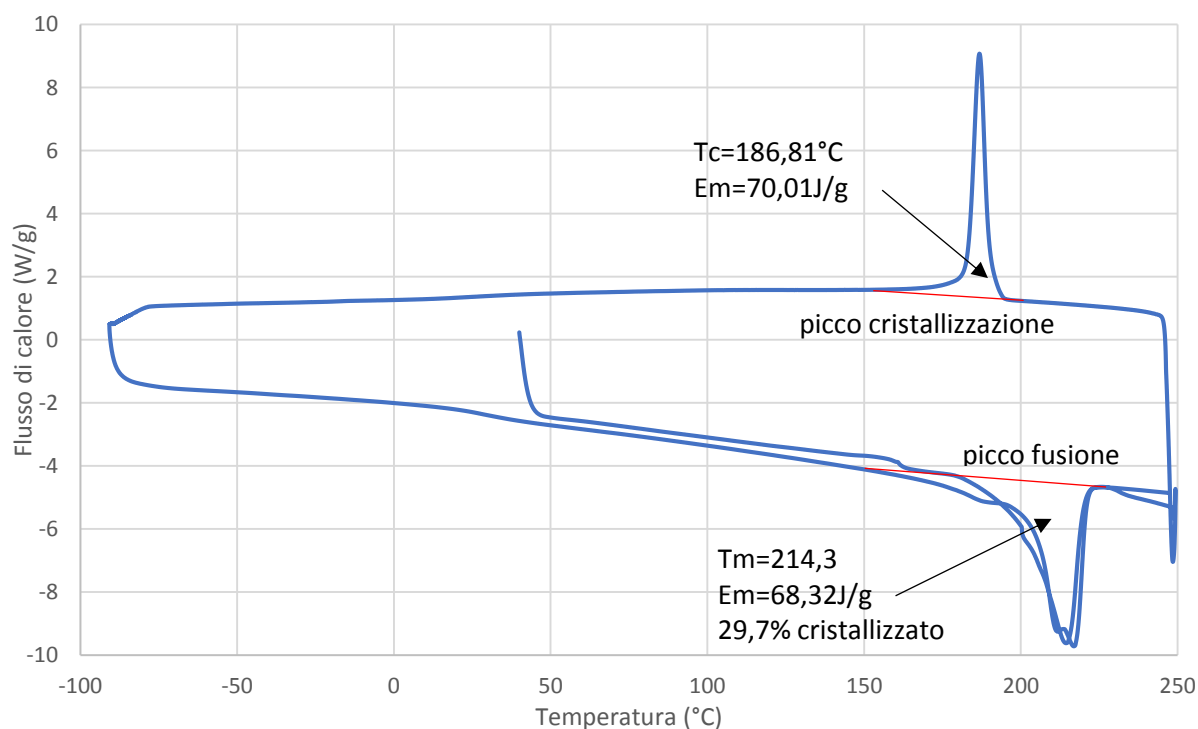


Figura 6.3 Rappresentazione grafica del ciclo termico eseguito tramite DSC con il PA6 vergine.

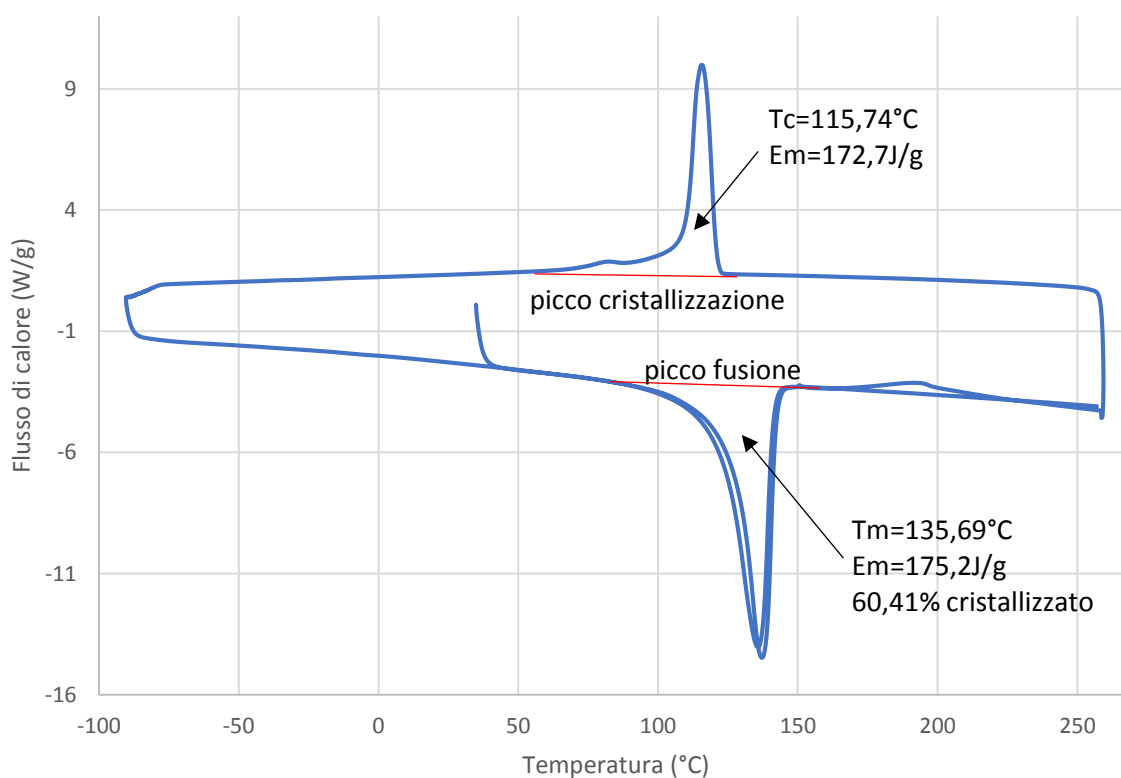
Nel primo ciclo di riscaldamento sono evidenti distorsioni se confrontato con il secondo, esse sono indice di una struttura cristallina disomogenea, impurezze nel materiale di partenza o precedenti stati tensionati. Il valore del picco di fusione e la relativa entalpia per ricavarne la cristallinità sono riferiti al secondo ciclo di riscaldamento. Nel primo ciclo vi è la formazione di un secondo picco, dopo quello di cristallizzazione, probabilmente dovuto alla presenza di impurezze nel materiale vergine. La temperatura di fusione rilevata risulta essere inferiore a quella tabulata, può essere sintomo della presenza di un additivo nel materiale vergine. La zona

interessata dalla presenza della  $T_g$  non è chiara e la rilevazione di essa verrà fatta con metodologie complementari.

### *b. UHMWPE*

Dal grafico in Figura 6.4 è visibile lo stesso andamento tra i due picchi di fusione consecutivi, indice della buona qualità e purezza del materiale di partenza. Non si riscontra la presenza di ulteriori picchi che potrebbero manifestarsi in caso di disomogeneità della struttura cristallina, presenza di impurezze o stati tensionali nel materiale di partenza.

La temperatura di fusione è nel range fornito nel database iniziale. Le energie di fusione e cristallizzazione sono simili: tutta la fase cristallina che fonde ricristallizza successivamente nei tempi predisposti. non è possibile l'individuazione della  $T_g$  che avviene a temperature inferiori del limite macchina.



*Figura 6.4* Rappresentazione grafica del ciclo termico eseguito tramite DSC con il UHMWPE vergine.

### 6.1.3. TGA del materiale vergine

#### a. PA6

Dal grafico seguente si evince un assorbimento di umidità superiore al 4% in peso, le temperature calcolate al 90% e 50% di perdita di massa del campione risultano conformi a quelle presenti in letteratura. Il residuo ad alte temperature è prossimo allo zero, non vi sono evidenti alterazioni del polimero di base.

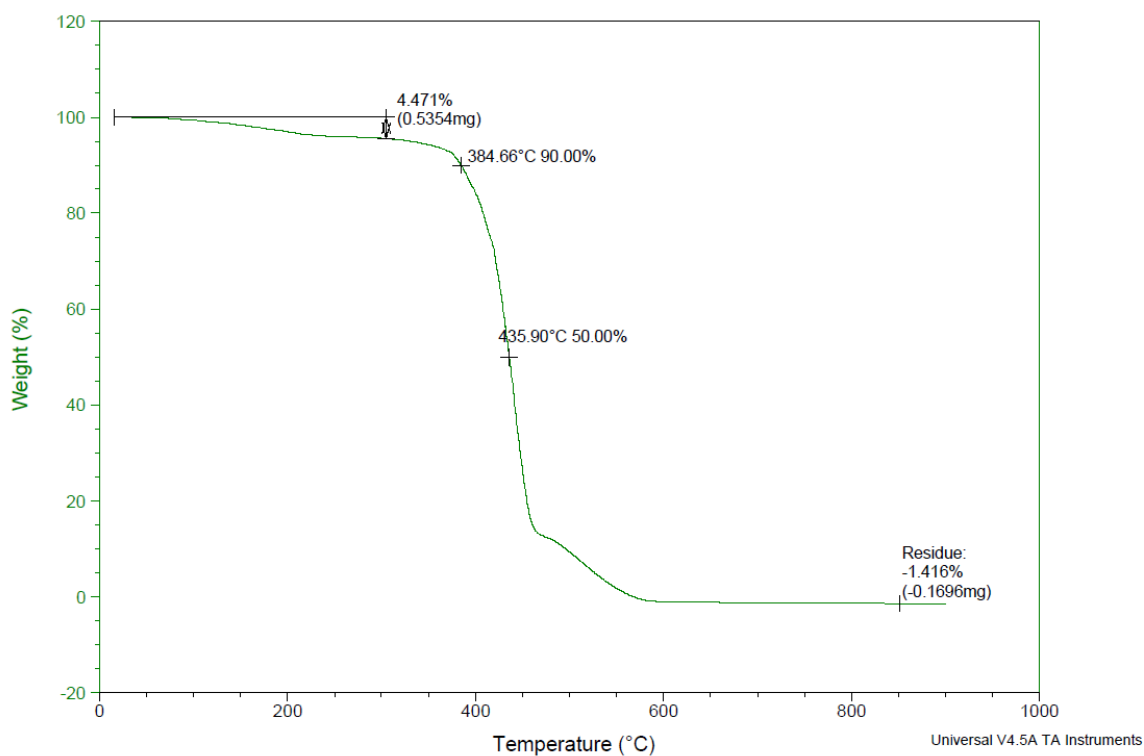


Figura 6.5 Grafico estrapolato dall'analisi TGA sul PA6 vergine.

#### b. UHMWPE

Data la chiarezza dei risultati degli altri esami caratterizzanti il materiale di partenza la prova non è stata effettuata sul UHMWPE.

### 6.1.4. XRD del materiale vergine

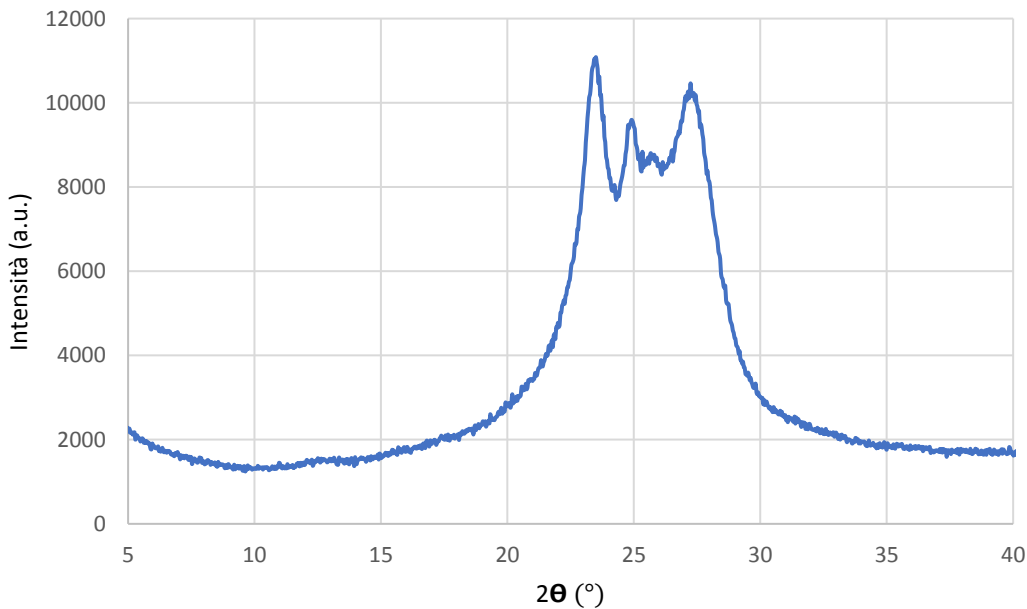
#### a. PA6

La dimensione media dei domini cristallini viene indagata tramite analisi XRD, utilizzando la formula di Scherrer:

$$D = \frac{\lambda \cdot K}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Dove  $D$  indica il diametro medio dei cristalliti,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $K$  è il fattore di forma,  $\beta$  (rad) indica l'ampiezza a metà altezza del picco e  $\theta$  (rad) è definito come  $2\theta_{max}$  (rad) in cui  $2\theta_{max}$  (rad) corrisponde alla posizione del picco.

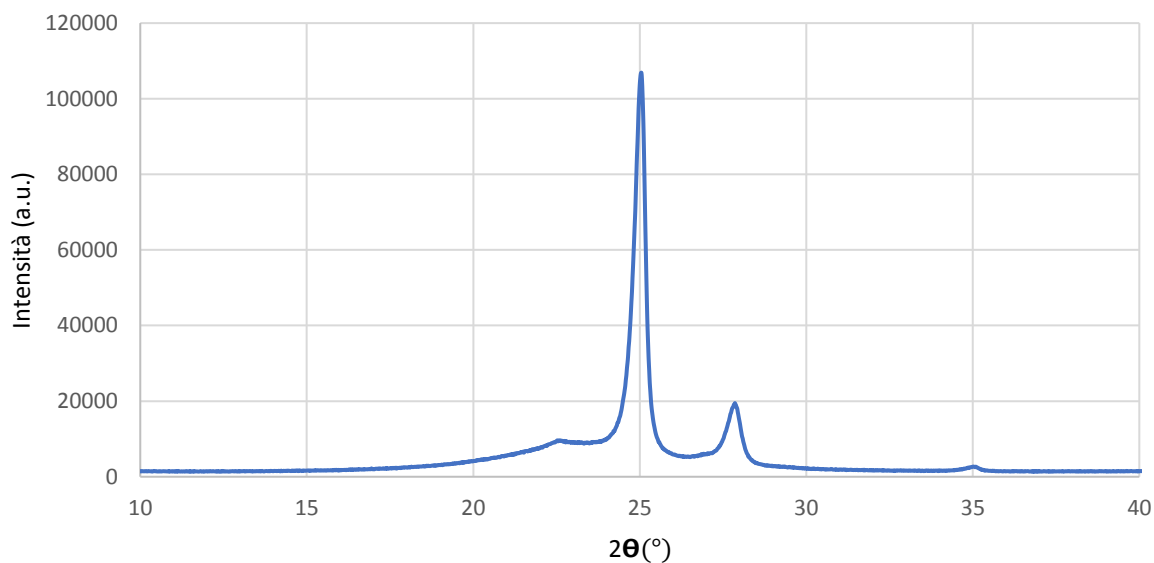
Nelle macromolecole son presenti almeno due fasi cristalline: i primi due picchi sono determinati dalla fase  $\alpha$  (dimensione media cristalliti 15nm), termodinamicamente più stabile, mentre il terzo è imputabile alla fase  $\gamma$  (dimensione media cristalliti 7nm). A circa  $26^\circ$  sembra esserci un ulteriore picco, probabilmente dovuto ad una fase metastabile tra le due, non ben identificabile.



*Figura 6.6 Pattern del PA6 vergine ottenuto da esame XRD.*

### *b. UHMWPE*

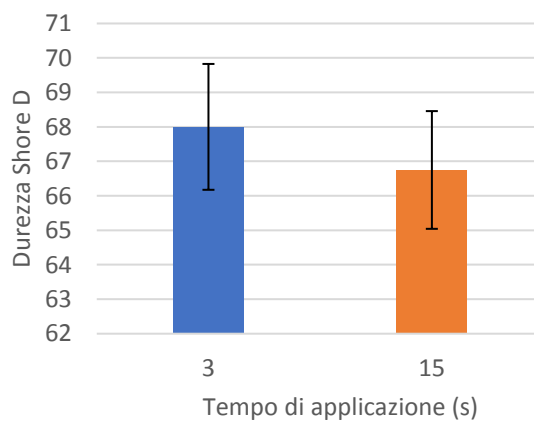
Per il materiale biomedicale si notano chiaramente i due picchi dovuti alla struttura ortorombica che assume la fase cristallina. La dimensione media dei cristalliti è di 20nm.



**Figura 6.7** Pattern del UHMWPE vergine ottenuto da esame XRD.

### 6.1.5. Prove di durezza del materiale vergine

#### a. PA6



**Figura 6.8** Valori di durezza del PA6 vergine dopo 3s e dopo 15s.

La durezza superficiale del PA6 vergine risulta notevolmente inferiore dei valori tabulati precedentemente. Tale valore potrebbe essere dato dall'utilizzo di plasticizzanti durante la produzione del polimero o ad ulteriori impurità/additivi che possono facilitare lo scorrimento delle macromolecole.

## b. UHMWPE

Dalla Figura 6.9 si possono vedere i valori medi delle prove di durezza effettuate sulla superficie del materiale e si nota che rientrano nel range del database. Vi è un calo della durezza all'aumentare del tempo di applicazione dell'indentatore causato dal comportamento viscoelastico tipico dei materiali polimerici.

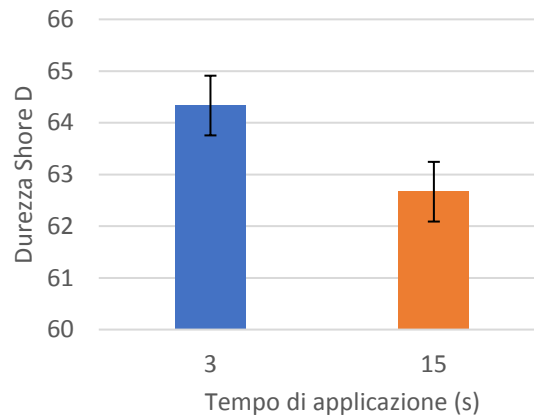


Figura 6.9 Valore di durezza del UHMWPE vergine dopo 3s e dopo 15s.

## 6.2. Analisi lavorabilità dopo tornitura dei campioni lavorati

In questo capitolo verranno discussi i risultati ottenuti dai campioni che hanno subito una determinata lavorazione in particolari ID Test.

Al fine di descrivere in modo sintetico e chiaro tali parametri si adotta una nomenclatura così definita:

- i. Sigla iniziale in lettere che indica la tipologia di lavorazione effettuata:
  - LUB=lavorazione lubrificata
  - MQL=lavorazione con lubrificazione minimale
  - CRYO=lavorazione criogenica
- ii. Numero consecutivo alla sigla indicante i parametri di lavorazione come in tabella:

Test ID	Velocità di taglio (m/min)	Profondità di passata (mm)	Avanzamento (mm/rot)
1	50	0,25	0,1
2	100	0,25	0,1

<b>3</b>	200	0,25	0,1
<b>4</b>	200	0,5	0,1
<b>5</b>	200	1	0,1

*Tabella 6.3 Parametri di processo utilizzati nello studio.*

iii. Ulteriore numero, separato da un punto, nelle lavorazioni criogeniche per specificare i due diversi casi:

1: Lavorazione criogenica mediante 1 ugello

2: Lavorazione criogenica mediante 2 ugelli

### *6.2.1. Rilevamenti con termocamera durante le lavorazioni*

#### *a. PA6*

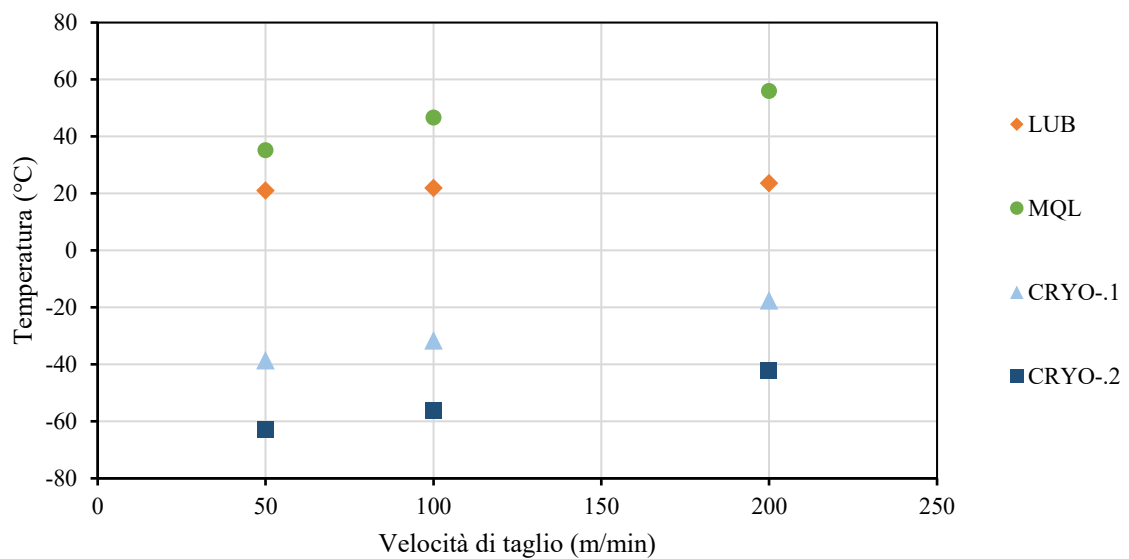
La tabella seguente riassume la media delle temperature riscontrate sulla superficie lavorata a inizio, metà e fine lavorazione.

<b>PA6</b>	<b>T a inizio lavorazione</b>	<b>T a metà lavorazione</b>	<b>T a fine lavorazione</b>	<b>T inferiore alla Tg</b>
<b>LUB1</b>	20,9	21,5	21,1	no
<b>LUB2</b>	19,8	20,6	21,9	no
<b>LUB3</b>	20,9	20,2	23,6	no
<b>LUB4</b>	20	20,7	27	no
<b>LUB5</b>	21,6	21,8	41,1	no
<b>MQL1</b>	39	29,1	35,2	no
<b>MQL2</b>	40	44,7	46,7	no
<b>MQL3</b>	38	37,1	56	no
<b>MQL4</b>	44,2	39,4	61,9	no
<b>MQL5</b>	53,9	35	69,6	no
<b>CRYO1.1</b>	-39,5	-43	-38,5	si
<b>CRT02.1</b>	-30	-40,5	-31,5	si
<b>CRYO3.1</b>	-18	-34,3	-17,5	si

<b>CRYO4.1</b>	3,4	-17,7	5	si
<b>CRYO5.1</b>	22,5	-5	12,4	no
<b>CRYO1.2</b>	-43	-43	-43	si
<b>CRYO2.2</b>	-43	-43	-43	si
<b>CRYO3.2</b>	-42	-43	-43	si
<b>CRYO4.2</b>	-37,8	-43	-43	si
<b>CRYO5.2</b>	-24,1	-43	-43	si

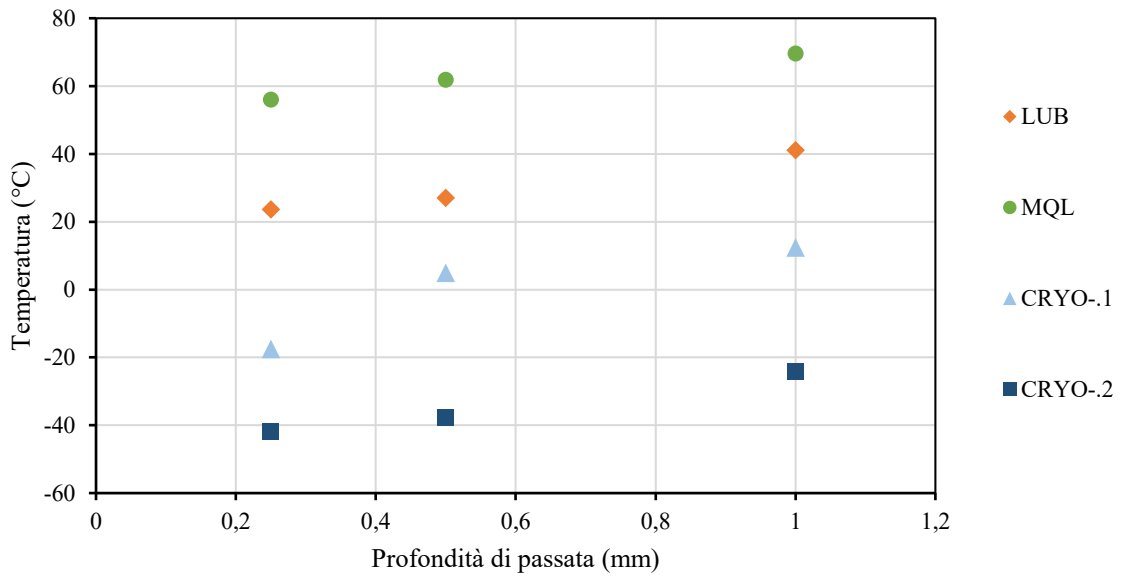
*Tabella 6.4 Temperature rilevate durante le lavorazioni del PA6.*

Tali distribuzioni delle temperature permettono di ottenere, interpolando i valori, dei trend medi di temperatura per ogni tipologia di lavorazione al crescere delle velocità di taglio e della profondità di passata come segue:



*Figura 6.10 Andamento della temperatura nelle lavorazioni effettuate nel PA6 all'aumentare della velocità di taglio.*





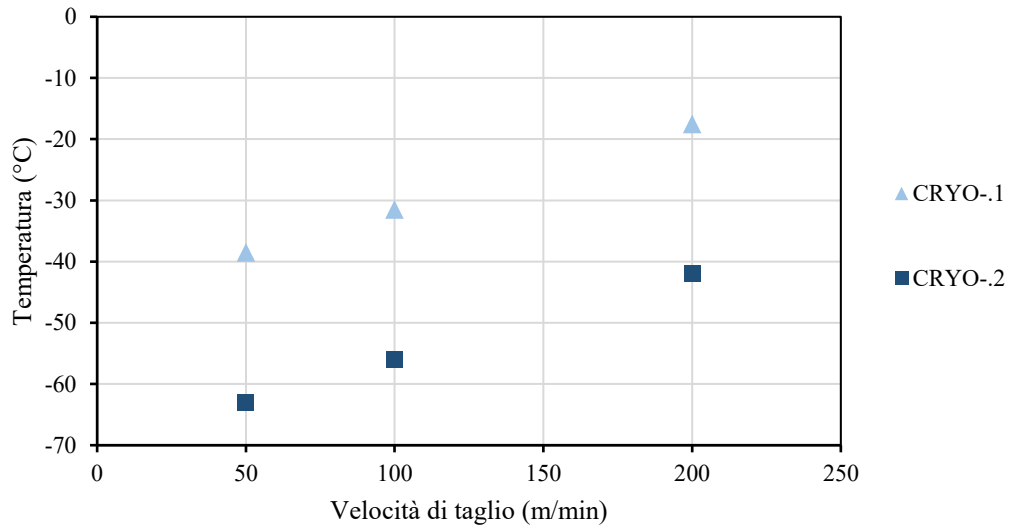
*Figura 6.11 Andamento della temperatura nelle lavorazioni effettuate nel PA6 all'aumentare della profondità di passata.*

*b. UHMWPE*

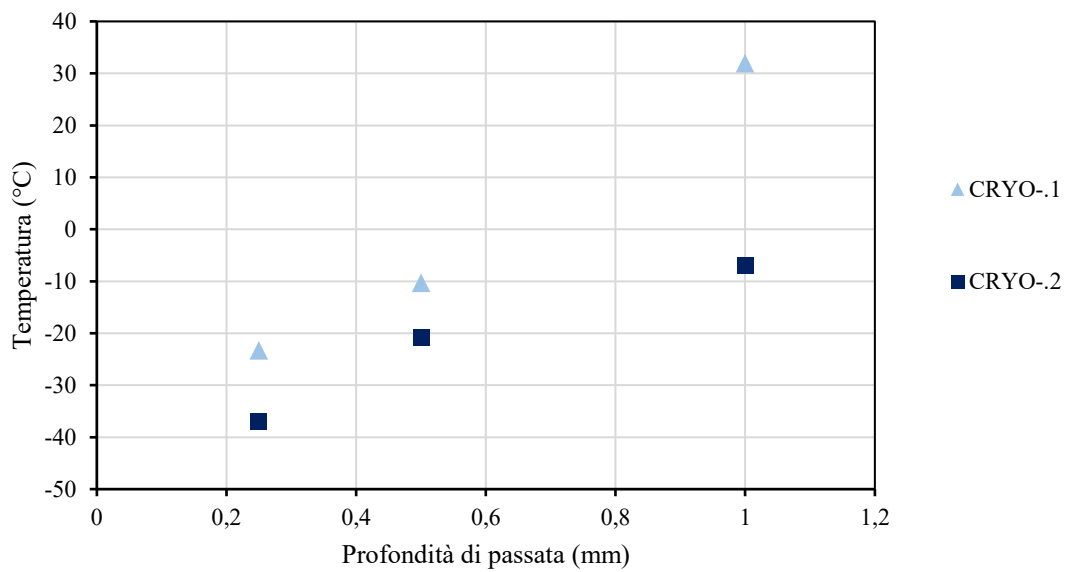
UHMWPE	T a inizio lavorazione	T a metà lavorazione	T a fine lavorazione
<b>CRYO1.1</b>	-22,5	-24,3	-23,3
<b>CRTO2.1</b>	-2,1	-1,7	-10,3
<b>CRYO3.1</b>	15	25,7	36
<b>CRYO4.1</b>	15,7	11,7	27,4
<b>CRYO5.1</b>	10	15	33
<b>CRYO1.2</b>	-37	-43	-43
<b>CRYO2.2</b>	-38,7	-43	-43
<b>CRYO3.2</b>	-37	-43	-43
<b>CRYO4.2</b>	-20,8	-43	-43
<b>CRYO5.2</b>	-12,6	-41,3	-43

*Tabella 6.5 Temperature rilevate durante le lavorazioni criogeniche del UHMWPE.*

Si evince dalla Tabella 6.5 che la Tg del UHMWPE non viene raggiunta in nessun caso. La temperatura cresce al crescere della gravosità dei parametri di taglio fino a superare quella ambiente come nel caso CRYO5.1, l'utilizzo di 2 ugelli limita questo aumento di temperatura.



**Figura 6.12** Andamento della temperatura nelle lavorazioni criogeniche effettuate nel UHMWPE all'aumentare della velocità di taglio.



**Figura 6.13** Andamento della temperatura nelle lavorazioni criogeniche effettuate nel UHMWPE all'aumentare della profondità di passata.

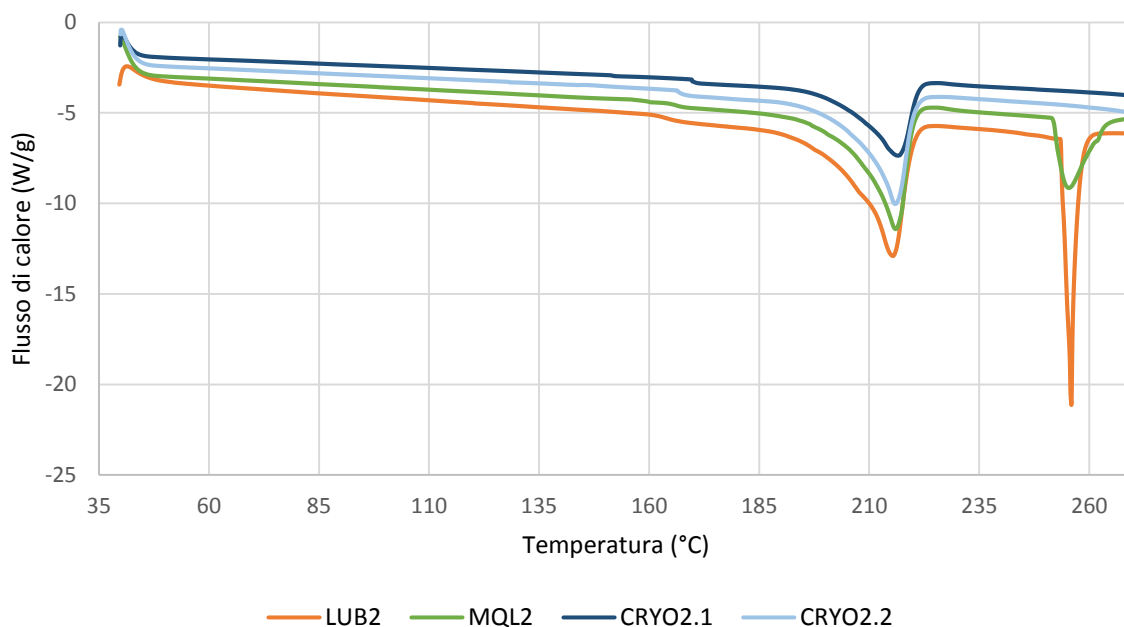
## 6.2.2. DSC dei campioni lavorati

### a. PA6

Campione in esame	T <sub>c</sub> (°C)	E <sub>c</sub> (W/g)	T <sub>m</sub> (°C)	E <sub>m</sub> (W/g)	X <sub>c</sub> (%)	ΔX <sub>c</sub> (%)
LUB1	183±2	65±1	219±5	75±7	33	10
LUB2	183±2	62±3	218±5	74±6	32	9
LUB3	182±3	62±2	216±1	68±1	30	-1
LUB4	185±1	66±1	215±1	70±1	30	2
LUB5	184±2	65±1	214±3	68±5	30	0
MQL1	184±2	67±1	215±1	74±2	32	8
MQL2	184±3	67±1	215±1	68±1	30	-1
MQL3	183±3	64±2	218±3	74±8	32	9
MQL4	183±3	62±3	216±1	72±4	31	6
MQL5	184±2	66±1	216±1	73±4	32	7
CRYO1.1	181±3	63±3	214±2	70±7	30	2
CRYO2.1	184±1	63±2	212±4	76±7	33	11
CRYO3.1	184±1	65±1	213±2	70±7	31	3
CRYO4.1	184±3	65±1	214±2	73±7	32	7
CRYO5.1	184±3	65±1	215±3	70±3	30	2
CRYO1.2	184±2	67±1	215±1	72±3	31	6
CRYO2.2	184±2	66±1	217±4	73±5	32	6
CRYO3.2	184±2	65±1	214±2	70±3	30	2
CRYO4.2	185±1	66±2	215±1	70±1	30	2
CRYO5.2	184±2	68±1	215±1	73±2	32	7

**Tabella 6.6** Dati estrapolati dalla DSC di campioni lavorati di PA6: temperatura di fusione (T<sub>m</sub>), entalpia di fusione (E<sub>m</sub>), temperatura di cristallizzazione (T<sub>c</sub>), entalpia di cristallizzazione (E<sub>c</sub>), percentuale di fase cristallina (X<sub>c</sub>), differenza percentuale con la cristallinità del materiale vergine (ΔX<sub>c</sub>).

Dalla Tabella 6.6 si nota la grande variabilità nella variazione di cristallinità tra provini lavorati e il materiale vergine. Il calcolo dei valori esposti in tabella è stato effettuato sul primo picco di fusione presente. In media il valore di cristallinità è aumentato del 5% ma vi sono stati anche casi in cui tale valore non ha subito variazioni. In particolar modo i campioni lavorati con tecnologia MQL hanno mostrato, in media, valori di cristallinità più elevati: tale incremento di cristallinità potrebbe essere dovuto alle temperature durante la tornitura (picchi di 70°C) che hanno facilitato il riassetto ordinato del materiale lavorato, dando luogo a ulteriori cristalliti superficiali. Nella Figura 6.14 è possibile avere un ingrandimento del tratto in riscaldamento effettuato nelle diverse lavorazioni per lo l'ID Test=2.



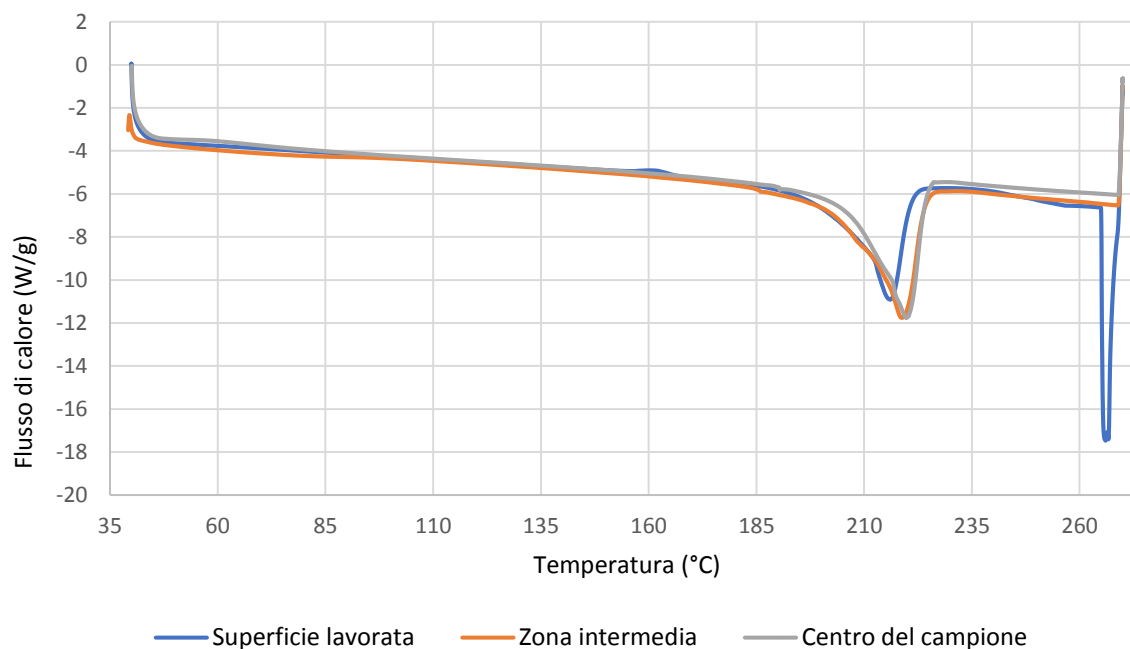
*Figura 6.14 Rampe in riscaldamento per le diverse lavorazioni con ID Test=2.*

Si nota la presenza di un secondo picco marcato nei campioni lavorati in condizioni lubrificate e MQL, probabilmente dovuto all'igroscopicità caratteristica della PA6, che può essere dovuto all'assorbimento del liquido di taglio da parte del polimero in fase di lavorazione. Il picco secondario risulta assente nei campioni lavorati con tecnologia criogenica, motivo rafforzante per la veridicità dell'ipotesi precedente.

Data la polarità del polimero trattato si è voluto effettuare ulteriori analisi termiche al variare della distanza dalla superficie lavorata ed il grafico seguente.

Si nota la presenza del doppio picco solamente sulla superficie lavorata, ciò testimonia che vi è stato un fenomeno dovuto ad un impurezza venuta a contatto con il polimero e legatasi ad

esso durante la lavorazione. Vi è un calo di cristallinità al crescere della distanza dalla superficie lavorata, dovuto al processo di produzione della barra vergine (estrusione).



*Figura 6.15* Rampa di riscaldamento eseguita sul campione LUB2 in direzione radiale.

Zona in esame	T <sub>m</sub> (°C)	Em(W/g)	X <sub>c</sub> (%)	ΔX <sub>c</sub> (%)
<b>Superficie lavorata</b>	216,07	69,75	30,3	2,1
<b>Zona intermedia</b>	218,74	67,87	29,5	-0,7
<b>Centro</b>	219,79	66,1	28,7	-3,2

*Tabella 6.7* Valori ricavati durante la DSC del campione LUB2 in direzione radiale.

### *b. UHMWPE*

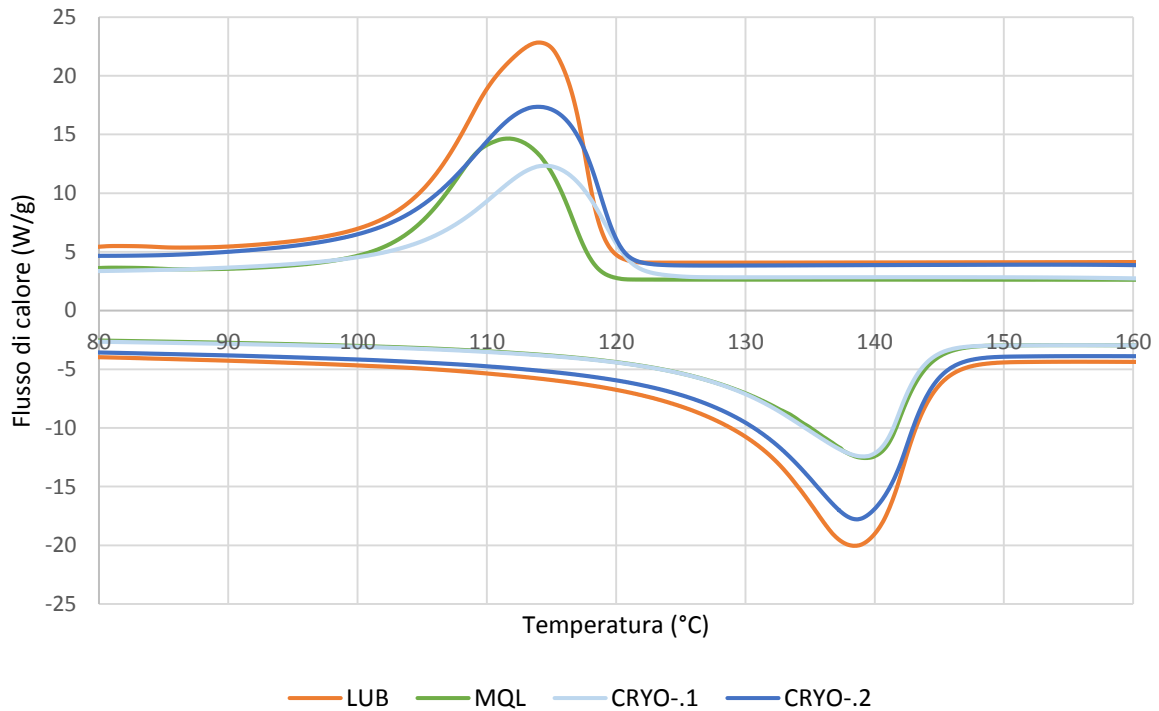
Campione in esame	T <sub>c</sub> (°C)	Ec(W/g)	T <sub>m</sub> (°C)	Em(W/g)	X <sub>c</sub> (%)	ΔX <sub>c</sub> (%)
<b>LUB1</b>	114±1	133±3	139±1	153±3	53	-13
<b>LUB2</b>	113±2	161±2	140±1	156±2	54	-11
<b>LUB3</b>	114±1	155±3	138±2	155±1	53	-11
<b>LUB4</b>	110±1	162±1	140±1	151±3	52	-14
<b>LUB5</b>	111±1	155±3	139±2	154±3	53	-12
<b>MQL1</b>	111±1	155±2	139±1	155±1	53	-12

<b>MQL2</b>	112±2	161±2	138±1	155±3	53	-11
<b>MQL3</b>	112±2	160±1	139±1	152±2	52	-13
<b>MQL4</b>	116±2	143±3	136±3	155±1	53	-12
<b>MQL5</b>	113±3	149±3	138±2	151±2	52	-14
<b>CRYO1.1</b>	110±1	158±1	139±2	156±1	54	-11
<b>CRYO2.1</b>	115±2	139±2	137±2	154±2	53	-12
<b>CRYO3.1</b>	115±1	143±3	139±3	154±3	53	-12
<b>CRYO4.1</b>	115±1	144±2	137±3	153±3	53	-13
<b>CRYO5.1</b>	115±2	144±1	138±3	152±2	53	-13
<b>CRYO1.2</b>	114±2	141±3	138±2	157±1	54	-11
<b>CRYO2.2</b>	115±3	144±2	137±3	156±1	54	-11
<b>CRYO3.2</b>	114±3	141±3	139±1	152±3	52	-13
<b>CRYO4.2</b>	114,33	143	137,94	154,9	53,4	-12
<b>CRYO5.2</b>	114,21	143,63	138,32	153,5	52,9	-12

*Tabella 6.8* Dati estrapolati dalla DSC di campioni lavorati di PA6: temperatura di fusione ( $T_m$ ), entalpia di fusione ( $E_m$ ), temperatura di cristallizzazione ( $T_c$ ), entalpia di cristallizzazione ( $E_c$ ), percentuale di fase cristallina ( $X_c$ ), differenza percentuale con la cristallinità del materiale vergine ( $\Delta X_c$ ).

Dalla Tabella 6.8 si nota un calo di cristallinità generale rispetto al materiale nelle condizioni di partenza, che assume valori molto simili nelle diverse condizioni di lavorazione.

In media la diminuzione di cristallinità si attesta ad un valore prossimo al 12% per tutte le diverse condizioni. Temperatura di cristallizzazione e temperatura di fusione non mostrano variazioni significative. Le energie di fusione e cristallizzazione non subiscono variazioni rilevanti: non è possibile discriminare una lavorazione sulla base dei dati in tabella. La lavorazione causa un calo di cristallinità indipendentemente dalla tipologia di lavorazione. Inoltre, la lavorazione meccanica di questo materiale non comporta variazioni nella conformazione del grafico ottenuto tramite calorimetria come si può vedere dal grafico.

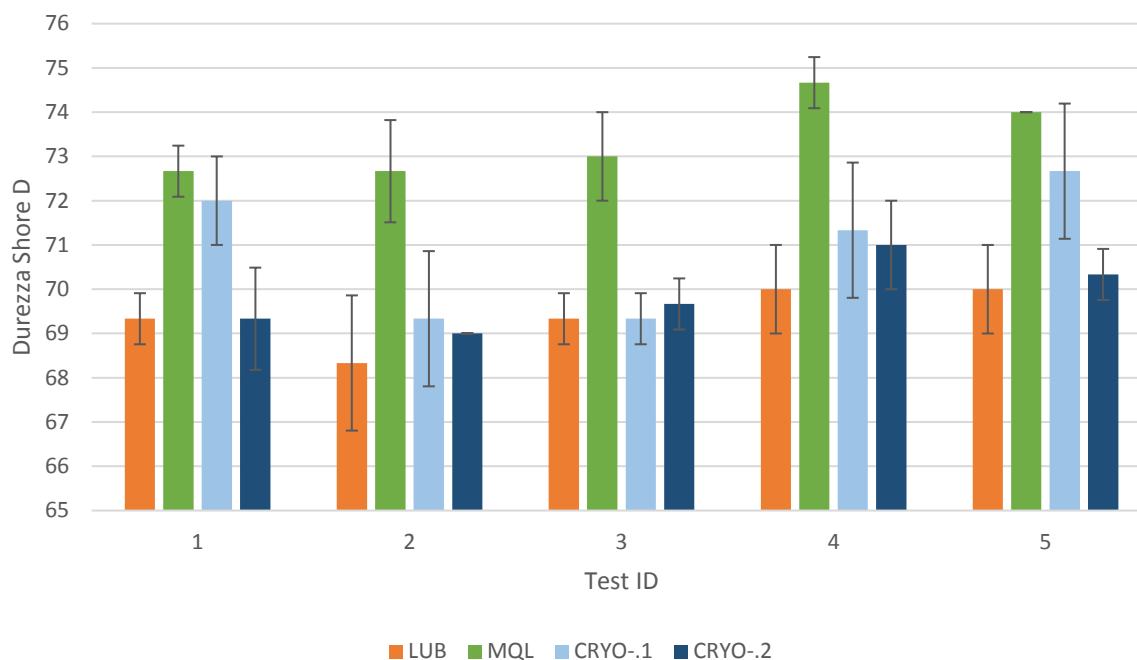


*Figura 6.16* Ingrandimento dei picchi dati dalla DSC delle differenti modalità di lavorazione con ID Test=3.

Nel grafico precedente è possibile notare graficamente la maggior cristallinità ottenuta tramite la lavorazione tradizionale, tale maggiorazione tuttavia risulta evidente solamente grazie all'ingrandimento e non supera l'1% del valore totale. In accordo con quanto detto precedentemente le lavorazioni effettuate comportano un calo di cristallinità simile, la differenza riscontrata tra le varie lavorazioni non risulta ingegneristicamente rilevante. La temperatura durante la lavorazione meccanica è stata in ogni caso ampiamente sotto la Tg del materiale, che non ha portato a differenze significative nei dati estrapolati da questa tipologia di analisi termica.

### 6.2.3. Prove di durezza dei campioni lavorati

#### a. PA6



**Figura 6.17** Durezza superficiale per ogni tipologia di lavorazione e per ogni ID Test nel PA6.

Dalla Figura 6.17 si osserva la durezza al variare delle varie lavorazioni utilizzate e del ID Test. È immediato il riscontro di un valore di durezza in ogni ID Test per la lavorazione MQL, dovuto alle temperature raggiunte durante il processo di taglio che permette maggiore mobilità alle macromolecole, predisponendole ad una configurazione maggiormente ordinata, come confermato anche dalle analisi DSC. Per quanto riguarda le altre lavorazioni i valori risultano leggermente superiori a quelli riscontrati nel vergine, indice che la deformazione plastica durante la lavorazione ha orientato e tensionato le macromolecole, ma non ingegneristicamente rilevanti.

#### b. UHMWPE

Dal grafico seguente si può osservare la variazione di durezza in corrispondenza della superficie per ogni campione lavorato. La tecnologia criogenica con 2 ugelli produce una superficie con



una durezza comparabile a quella lavorata in modo tradizionale. La differenza dei valori di cristallinità rilevati tra le varie lavorazioni non è sufficientemente alta da ripercuotersi in valori di durezza diversi.

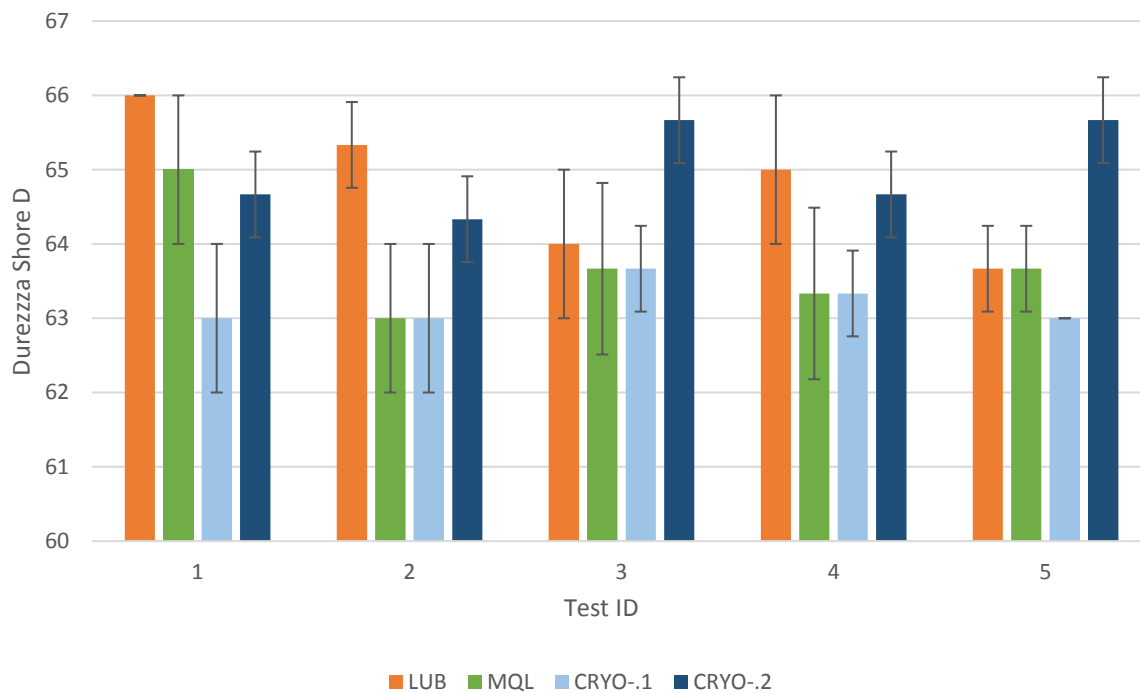


Figura 6.18 Durezza superficiale per ogni tipologia di lavorazione e per ogni ID Test nel UHMWPE.

#### 6.2.4. XRD dei campioni lavorati

##### a. PA6

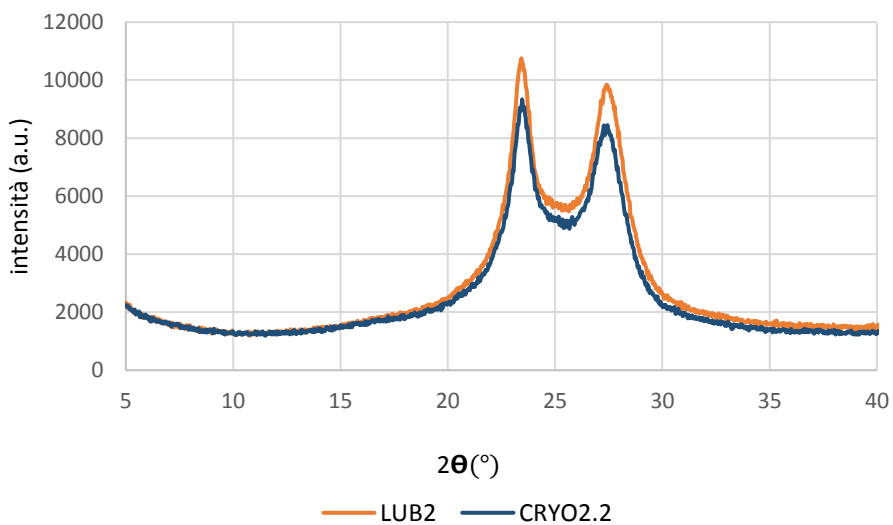
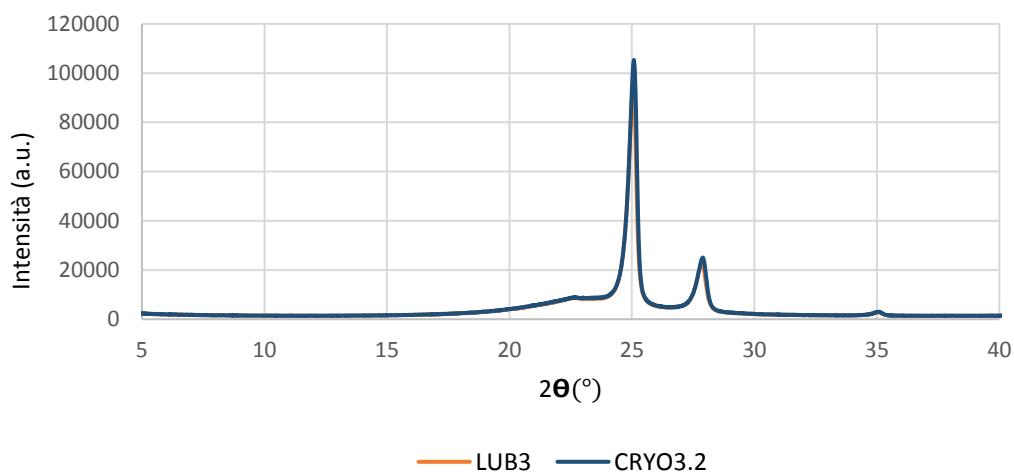


Figura 6.19 Pattern del Test ID=2 del campione lubrificato del criogenico ottenuto da esame XRD.

Dalla Figura 6.19 si può notare che la fase metastabile scompare e rimangono i picchi caratteristici della fase  $\alpha$  e  $\gamma$ . La dimensione media dei cristalliti scende a 8nm e 5nm rispettivamente.

### *b. UHMWPE*



*Figura 6.20 Pattern del Test ID=3 del campione lubrificato del criogenico ottenuto da esame XRD.*

Dalla Figura 6.20 si nota la perfetta sovrapposizione dei grafici che ne determina l'invarianza delle caratteristiche misurate.

## *6.2.5. Finitura superficiale dei campioni lavorati*

### *a. PA6*

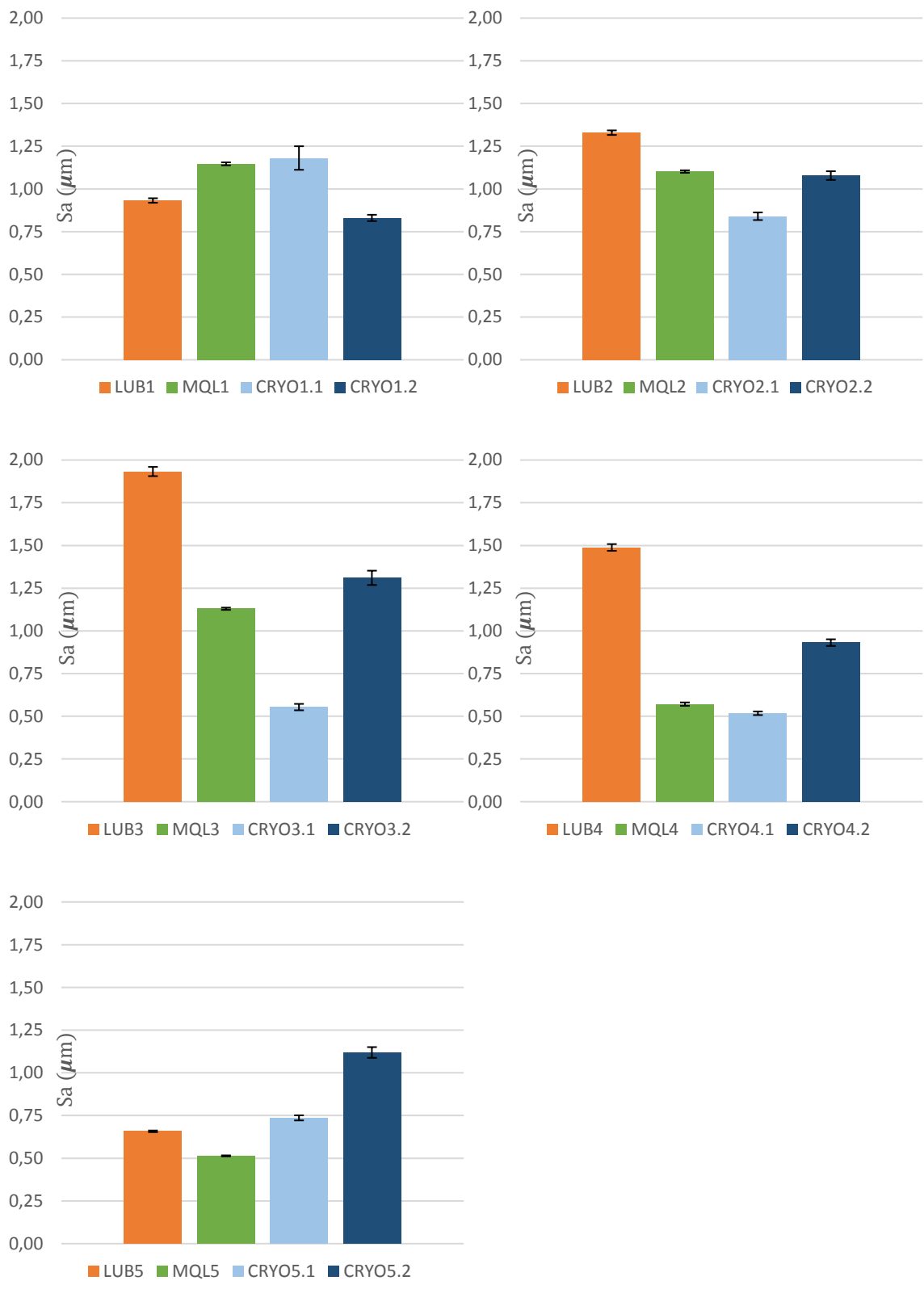


Figura 6.21 Misure di rugosità per ID Test del PA6.

In Figura 6.21 sono espressi i valori medi di Sa al variare del Test ID, la lavorazione criogenica permette di ottenere minor rugosità in quasi tutte le condizioni di processo: per Test ID=1 il miglior valore si riscontra utilizzando 2 ugelli mentre per Test ID=2,3,4 il valore migliore si riscontra utilizzando 1 ugello. Il caso presente in ID test=1 può essere dovuto alla minor velocità di taglio che permette al polimero in asportazione più tempo per il movimento, se non sufficientemente raffreddato. Per quanto riguarda la rugosità degli ID Test=2,3,4 risulta migliore con 1 ugello rispetto che con 2 perché, visto la velocità di taglio sostenuta, con un raffreddamento eccessivo andrei ad infragilire la superficie in maniera deleteria, pregiudicandone il valore di rugosità ottenuto. La lavorazione con ID Test=5, la più gravosa, non ha permesso un sufficiente raffreddamento che avrebbe potuto migliorare la rugosità superficiale: risulta migliore la tecnologia MQL in questo caso, non riuscendo a superare il limite inferiore della Tg del materiale durante la lavorazione.

#### *b. UHMWPE*

In Figura 6.22 sono riportati i valori medi di Sa al variare delle condizioni di taglio. La lavorazione criogenica a 2 ugelli garantisce l'ottenimento della minor rugosità superficiale in quasi tutte le condizioni di processo. Difatti permette di avere una riduzione di rugosità fino al 84% nel caso del Test ID=3. La diminuzione di temperatura causa un graduale irrigidimento del materiale dovuto all'avvicinamento alla sua Tg che, grazie alla minor contributo della deformazione elastica durante la lavorazione, subisce un taglio più accurato. Nel Test ID=5, ovvero quello corrispondente ai parametri di tagli più gravosi, l'eccessivo sviluppo di calore nella lavorazione non permette di avere una temperatura superficiale sufficientemente bassa da tramutare il comportamento viscoelastico del polimero in un comportamento rigido, pregiudicandone il valore di rugosità.

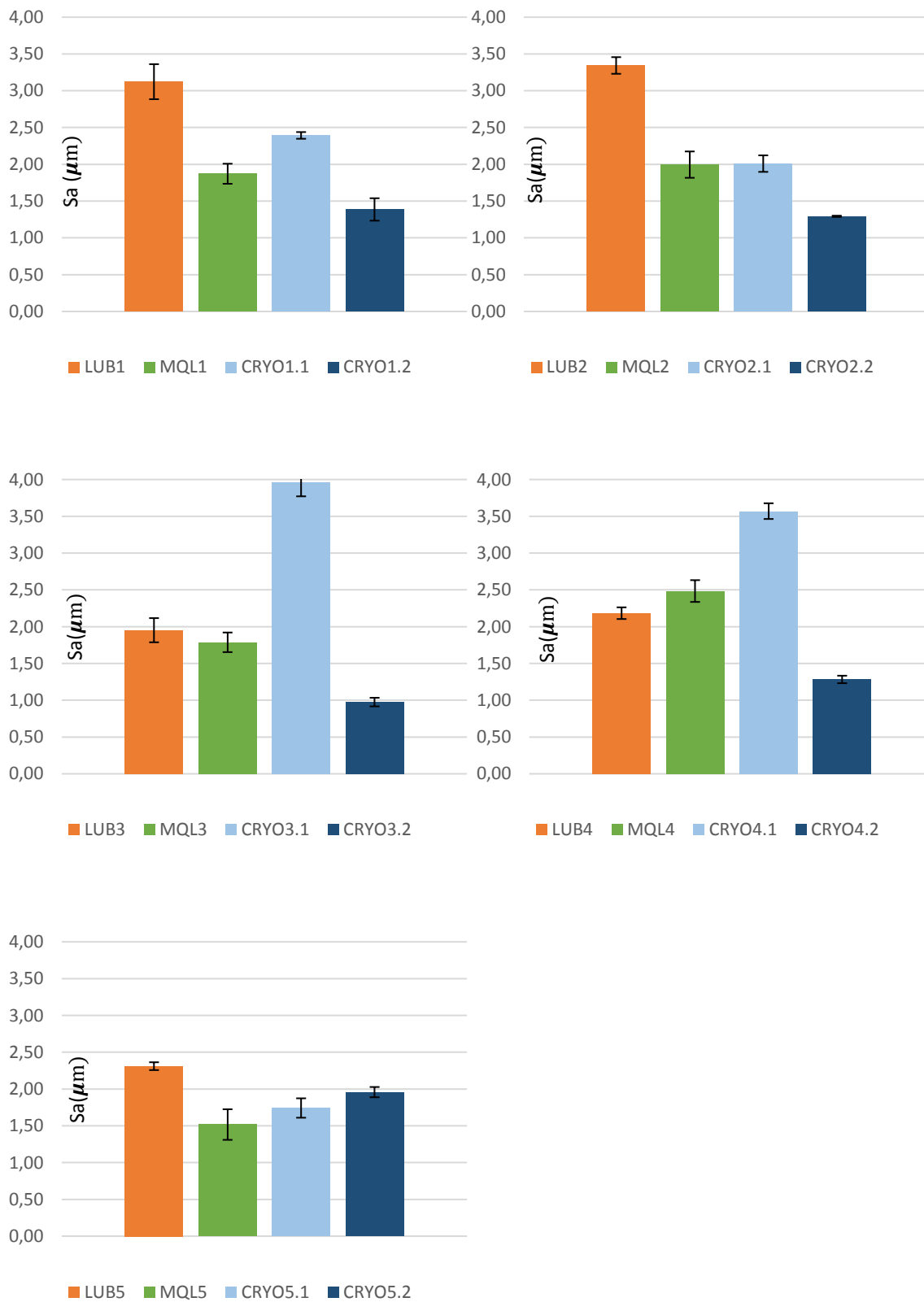


Figura 6.22 Misure di rugosità per ID Test del UHMWPE.

## 6.2.6. Difetti dei campioni lavorati

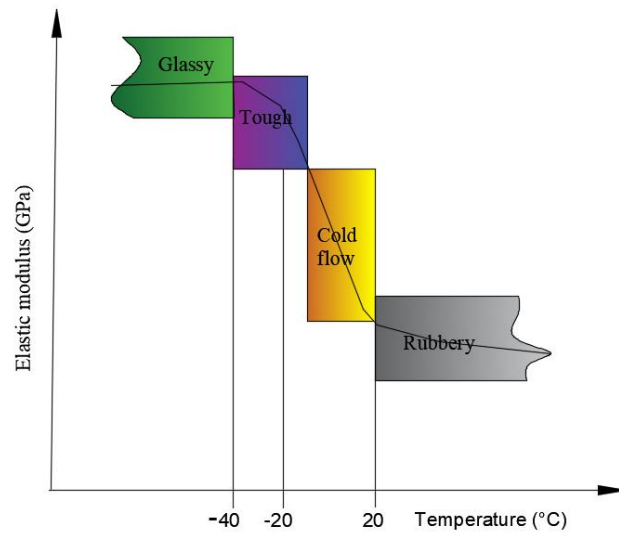
### a. PA6

Campione in esame	TIPOLOGIA DIFETTI				Valutazione finale
	feed marks irregolari	strappi superficiali	presenza detriti in superficie	graffi superficiali	
LUB1	0	0	4	0	1
LUB2	0	0	2	0	0,5
LUB3	0	0	3	0	0,75
LUB4	0	0	2	0	0,5
LUB5	0	0	2	0	0,5
MQL1	1	0	8	0	2,25
MQL2	0	0	3	0	0,75
MQL3	0	0	5	0	1,25
MQL4	1	0	3	0	1
MQL5	1	0	2	0	0,75
CRYO1.1	0	7	2	0	2,25
CRYO2.1	0	4	2	0	1,5
CRYO3.1	0	1	1	0	0,5
CRYO4.1	0	1	4	0	1,25
CRYO5.1	0	0	2	0	0,5
CRYO1.2	0	8	3	0	3,75
CRYO2.2	0	10	3	0	4,25
CRYO3.2	0	5	3	0	2
CRYO4.2	0	3	2	0	1,25
CRYO5.2	0	0	1	0	0,25

Tabella 6.9 Incidenza dei difetti sulla qualità superficiale nel PA6.

La presenza di eventuali difetti superficiali è stata eseguita caratterizzando la tipologia di difetti al SEM ed è riassunta nella Tabella 6.9 dove in base all'incidenza di una tipologia di difetto superficiale è associato un numero che varia da 0 (nessuna incidenza) a 10 (superficie compromessa dal difetto).

Si evince la gran quantità di strappi superficiali dovuti alla tecnologia criogenica a basse velocità di taglio, ciò potrebbe essere dovuto ad un eccessivo infragilimento della superficie che subisce in alcuni punti una frattura fragile e non un taglio ottimale. Un altro difetto superficiale è dovuto alla presenza di detriti ma tale difetto non può essere usato come discriminante principale perché presente in ogni tipologia di lavorazione effettuata. Dalle prove effettuate, confrontando le misure di rugosità superficiale con le immagini al SEM è stato individuato un range ottimale per ottenere la qualità superficiale migliore ed è riassunto nella figura seguente:



*Figura 6.23 Range di temperatura ottimale per la lavorazione per asportazione di truciolo del PA6.*

Tale range è rispettato nei casi intermedi (Test ID=2,3,4) della lavorazione criogenica con 1 ugello, infatti dimostrano rugosità minore e pochi difetti superficiali rispetto alle altre lavorazioni.

### *b. UHMWPE*

I valori di rugosità, riportati nei grafici precedenti, non permettono di valutare l'eventuale presenza di difetti superficiali. Di conseguenza le superfici sono state analizzate al SEM ed i difetti sono stati classificati sulla base della procedura successivamente descritta. Le analisi della superficie al SEM hanno fornito un riscontro qualitativo della superficie lavorata riassunto nella Tabella 6.10, dove in base all'incidenza di una tipologia di difetto superficiale è associato un numero che varia da 0 (nessuna incidenza) a 10 (superficie compromessa dal difetto).

Campione in esame	TIPOLOGIA DIFETTI				Valutazione finale
	feed marks irregolari	strappi superficiali	presenza detriti in superficie	graffi superficiali	
LUB1	0	0	4	0	<b>1</b>
LUB2	2	0	1	0	<b>0,75</b>
LUB3	2	0	4	0	<b>1,5</b>
LUB4	1	0	3	0	<b>0,25</b>
LUB5	0	0	2	0	<b>0,5</b>
MQL1	1	0	5	0	<b>1,5</b>
MQL2	4	0	5	0	<b>2,5</b>
MQL3	1	0	2	0	<b>0,75</b>
MQL4	7	0	4	0	<b>2,75</b>

<b>MQL5</b>	0	0	1	0	<b>0,25</b>
<b>CRYO1.1</b>	8	2	1	1	<b>4</b>
<b>CRYO2.1</b>	0	0	7	2	<b>2,25</b>
<b>CRYO3.1</b>	2	1	4	6	<b>3,25</b>
<b>CRYO4.1</b>	8	0	2	0	<b>2,5</b>
<b>CRYO5.1</b>	2	0	2	0	<b>0,25</b>
<b>CRYO1.2</b>	6	2	3	6	<b>4,25</b>
<b>CRYO2.2</b>	2	2	2	9	<b>3,75</b>
<b>CRYO3.2</b>	2	2	1	6	<b>2,75</b>
<b>CRYO4.2</b>	1	1	0	7	<b>2,25</b>
<b>CRYO5.2</b>	0	0	5	0	<b>1,25</b>

*Tabella 6.10 Incidenza dei difetti sulla qualità superficiale nel UHMWPE.*

La lavorazione criogenica comporta in molti casi la formazione di feed marks irregolari, dovuti al comportamento viscoelastico del polimero in lavorazione, sintomo che il polimero durante il taglio ha il tempo di deformarsi e non vi è asportazione netta. Al contrario, a seguito della lavorazione criogenica sono spesso presenti graffi superficiali che ne pregiudicano la qualità superficiale.

### *6.2.7. Morfologia del truciolo dei campioni lavorati*

#### *a. PA6*

La tabella seguente riassume le varie tipologie di truciolo durante le varie lavorazioni del PA. Il truciolo resta sempre continuo per la lavorazione lubrificata e quella MQL, non raggiungendo il limite inferiore di Tg del materiale. Per quanto riguarda la lavorazione criogenica si può notare la formazione di truciolo discontinuo per le basse velocità di taglio e le basse profondità di passata: il materiale asportato è in quantità minima ed il truciolo ha uno spessore ridotto, caratteristiche che permettono alla tecnologia criogenica un raffreddamento sufficiente a infragilirlo fino a provocarne la rottura in maniera continua. Al crescere della gravosità dei parametri di taglio tale capacità viene meno: in un primo momento si ha la formazione di una struttura segmentata senza ritorno elastico che facilita la rimozione manuale, in un secondo momento, con il progressivo aumento del ID Test si ha il ritorno al truciolo continuo, dovuto a un insufficiente raffreddamento.

<b>Campione</b>	<b>Tipologia truciolo</b>
<b>LUB1</b>	continuo
<b>LUB2</b>	continuo



LUB3	continuo
LUB4	continuo
LUB5	continuo
MQL1	continuo
MQL2	continuo
MQL3	continuo
MQL4	continuo
MQL5	continuo
CRYO1.1	discontinuo
CRT02.1	segmentato
CRYO3.1	segmentato
CRYO4.1	continuo
CRYO5.1	continuo
CRYO1.2	discontinuo
CRYO2.2	discontinuo
CRYO3.2	segmentato
CRYO4.2	segmentato
CRYO5.2	segmentato

Tabella 6.11 Tipologia di truciolo ottenuta per ogni lavorazione del PA6.

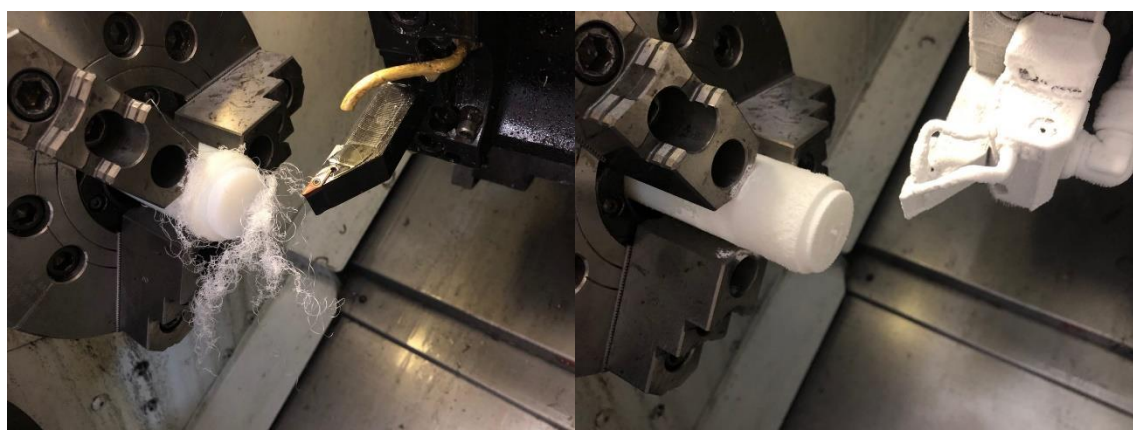


Figura 6.24 Confronto tra tornitura tradizionale (a sinistra) e criogenica (a destra) nel Test ID=2.

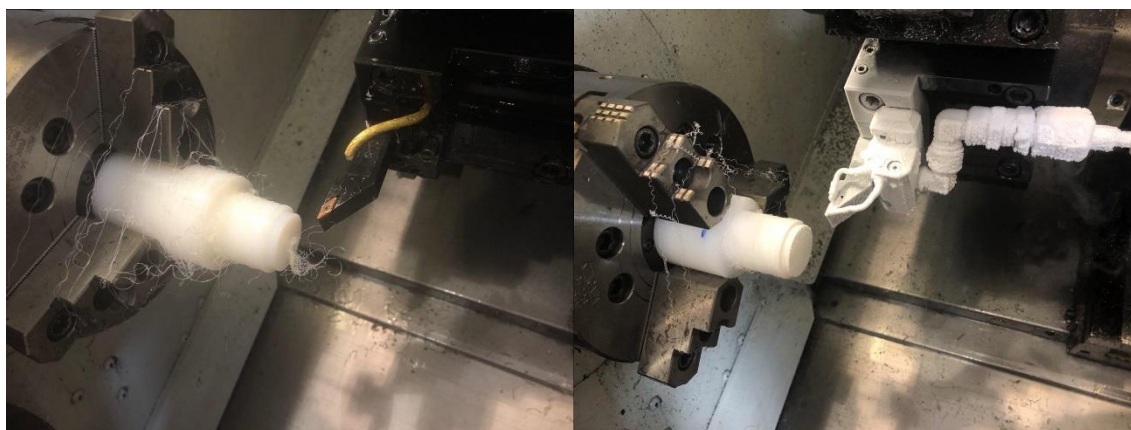
*b. UHMWPE*

Campione	Tipologia truciolo
LUB1	continuo
LUB2	continuo
LUB3	continuo
LUB4	continuo
LUB5	continuo
MQL1	continuo

<b>MQL2</b>	continuo
<b>MQL3</b>	continuo
<b>MQL4</b>	continuo
<b>MQL5</b>	continuo
<b>CRYO1.1</b>	continuo
<b>CRTO2.1</b>	continuo
<b>CRYO3.1</b>	continuo
<b>CRYO4.1</b>	continuo
<b>CRYO5.1</b>	continuo
<b>CRYO1.2</b>	continuo
<b>CRYO2.2</b>	continuo
<b>CRYO3.2</b>	continuo
<b>CRYO4.2</b>	continuo
<b>CRYO5.2</b>	continuo

*Tabella 6.12 Tipologia di truciolo ottenuta per ogni lavorazione del UHMWPE.*

Come mostrato in Tabella 6.12 in nessuna delle lavorazioni effettuate abbiamo riscontrato buona truciolabilità. Alla fine di ogni lavorazione è stato necessario rimuovere la matassa di truciolo continuo creatasi come in figura attorno all'utensile e al pezzo. Questo fenomeno è dovuto al fatto che la temperatura raggiunta nella lavorazione criogenico a 2 ugelli non è sufficientemente bassa da superare la Tg del materiale lavorato.



*Figura 6.25 Confronto tra tornitura tradizionale (a sinistra) e criogenica (a destra) nel Test ID=2.*

## 7. Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è valutato l'effetto di diverse condizioni di lubrorefrigerazione sull'integrità superficiale di componenti polimerici. I materiali oggetto di studio sono stati una poliammide e un polietilene.

Si riassumono di seguito le principali conclusioni del lavoro svolto, suddivisi per materiale:

### PA6

- La lavorazione criogenica del PA6 ha permesso la rottura del truciolo in sede di lavorazione, eliminando il problema operativo più rilevante nella tornitura dei materiali polimerici. Tuttavia, l'utilizzo di tale tecnologia ha comportato la formazione di strappi superficiali che riducono la qualità del pezzo prodotto.
- Ottimi risultati di rugosità superficiali sono stati raggiunti con la tecnologia criogenica: si ha avuto un miglioramento fino al 105% rispetto alla lavorazione con tecnologia MQL.
- La truciolabilità e la qualità superficiale non sono direttamente correlati, non è possibile, secondo lo studio effettuato, ottenere una buona truciolabilità ed una buona qualità superficiale simultaneamente. Tuttavia, è stato individuato il range di temperatura ottimale ai fini dell'ottenimento di un prodotto con migliorate caratteristiche di finitura superficiale, in termini di densità di difetti e rugosità superficiale.
- Aumenti significativi di cristallinità sono state osservate nei campioni lavorati con tecnologia MQL: la temperatura raggiunta durante la lavorazione ha facilitato il raggiungimento di uno stato ordinato da parte delle macromolecole presenti in superficie che hanno a loro volta provocato un aumento del valore di durezza superficiale. Tale durezza può aumentare la resistenza ad usura del pezzo meccanico ma compromettere il comportamento in caso d'urto.

### UHMWPE

- La rugosità superficiale nel UHMWPE migliora fino al 84% utilizzando un raffreddamento criogenico a 2 ugelli. Si sottolinea che la rugosità superficiale rappresenta un parametro essenziale per la realizzazione di inserti articolari; una sua

diminuzione limita la mobilitazione della protesi dovuta all' attrito e ne riduce l'usura in vita di esercizio.

- La cristallinità viene ridotta del 12% rispetto alla condizione iniziale a seguito della lavorazione meccanica. Ciò è imputabile alle deformazioni indotte che creano asimmetria tra le forze molecolari superficiali, determinandone il decremento di cristallinità.
- La tornitura criogenica elimina l'esposizione della superficie ai lubrorefrigeranti da taglio, generando così una superficie completamente pulita. Di conseguenza, i costi per la sterilizzazione del manufatto finito vengono notevolmente abbassati, unitamente ad un aumento della produttività.
- Considerando la variabilità sperimentale, la durezza superficiale non ha mostrato variazioni significativamente rilevanti. Tuttavia, l'utilizzo di temperature estremamente basse durante il taglio comporta la formazione di dei graffi superficiali che inficiano la qualità superficiale.

## Bibliografia

- [1] M. D. N. S. V.S. Sharma, «Cooling techniques improved productivity in turning» *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 49, pp. 435-453, 2009.
- [2] R. P. D. Green, *Perry's chemical engineers' handbook*, Mc Grow-Hill Education, 2007.
- [3] D. B. Christian Machai, «Machining of beta-titanium-alloy Ti-10V-2Fe-3Al under cryogenic conditions: Cooling with carbon dioxide snow,» *Journal of Materials Processing Technology*, 2011.
- [4] «NIST Chemistry WebBook» [Online]. Available: <https://www.nist.gov/chemistry/>.
- [5] M. P. K. B. Dilip Jerold, «The influence of cryogenics coolant in machining of Ti-6Al4V» *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 135, 2013.
- [6] M. R. Q. Y. S. Debnath, «Environmental friendly cutting fluids and cooling techniques in machining: a review» *Journal of Cleaner Production* 83, pp. 33-47, 2014.
- [7] S. Bruschi, *Dispense del corso di Tecnologia meccanica*, università di Padova, 2018.
- [8] Matthias Putz, Martin Dix, Mike Neubert, Torsten Schmidt, «Mechanism of Cutting Elastomers with Cryogenic Cooling» *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 2016.
- [9] V.G. Dhokia, S.T.Newman, P.Crabtree, M.P.Ansell, «A process control system for cryogenic CNC elastomer machining», *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 2011.
- [10] E.Benedicto, D. Carou, E.M. Rubio, «Technical, Economic and Environmental Review of the Lubrication/Cooling Systems used in Machining Processes», *Advances in Material & Processing Technologies Conference*, 2017.
- [11] G. Varga, S. Ravai-Nagy, F. Szigeti, «Examination of surface roughness of holes of plastic parts drilled under cryogenic cooling conditions», *XXIII International Conference on Manufacturing (Manufacturing 2018)*.
- [12] Yasuhiro Kakinuma, Sinya Kidani, Tojiro Aoyama, «Ultra-precision cryogenic machining of viscoelastic polymers», *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 2012.
- [13] Barry Aldwell, Jimmy O'Mahony, Garret E. O'Donnell, «The effect of workpiece cooling on the machining of biomedical grade polymers», *9th CIRP Conference on Intelligent Computation in Manufacturing Engineering - CIRP ICME '14*.

- [14] S. Sartori , A. Ghiotti and S. Bruschi, «Temperature effects on the Ti6Al4V machinability using cooled gaseous nitrogen in semi-finishing turning».
- [15] Paolo Baldissera and Cristiana Delprete, «Current and Potential Applications of Cryogenic Treated Polymers», Chapter 12, 2013.
- [16] Andrea Gatto, Giovanni Villani, Alfredo Secciani, «Produzione metalmeccanica», Vol 1-2-3, Cappelli Editore, 2011.
- [17] Carlo di Bello, Andrea Bagno, «Biomateriali, dalla scienza dei materiali alle applicazioni cliniche», Pàtron Editore, 2016.
- [18] Michael Miranda-Giraldo, David Serje-Martínez, Jovanny Pacheco-Bolívar & Jorge Bris-Cabrera, «Burr formation and control for polymers micro-milling: A case study with vortex tube cooling», Universidad del Norte, Barranquilla-Colombia, 2017.
- [19] M. Modesti, Dispense del corso di Processi di trasformazione e Riciclo delle materie plastiche, Università di Padova, 2018.
- [20] F. Franchin «La protesi d'anca di primo impianto», Springer, 2003.