



i Quaderni della Camera



CAMERA DI COMMERCIO
INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA
VENEZIA



Iniezione di materie plastiche: metodi di valutazione di materiali per stampi

Marghera - Venezia - Martedì 26 settembre 2006



UNIONE EUROPEA



REGIONE DEL VENETO

5



Supplemento al nr. 4/2006 di "Giornale Economico"
Poste Italiane Spa
Sped. in Abb. Postale - 70% DR CB VE

Finito di stampare: novembre 2006
Produzioni Media Brokers s.r.l.
Progetto grafico: Elena Pietrogrande



Iniezione di materie plastiche: metodi di valutazione di materiali per stampi

Marghera - Venezia - Martedì 26 settembre 2006



CAMERA DI COMMERCIO
INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA
VENEZIA





Indice

Q5

pagina

5

Introduzione **Dott. Roberto Crosta**
*Camera di Commercio
di Venezia*

pagina

7

Intervento **Prof. Franco Bonollo**
Università di Padova

pagina

22

Domanda dal pubblico

pagina

22

Risposta **Prof. Franco Bonollo**

pagina

23

Intervento **Prof. Giancarlo Battaglin**
Università di Venezia

pagina

36

Intervento **Prof. Alvisè Benedetti**
Università di Venezia

pagina

37

Domanda dal pubblico

pagina

38

Intervento **Dott. Marco Scapin**
Venezia Tecnologie

pagina

47

Intervento **Dott. Bernardo Molinas**
Venezia Tecnologie

pagina

58

Conclusioni

pagina

59

Bibliografia

pagina

60

Sitografia



Buongiorno a tutti. Grazie di essere intervenuti a questo workshop che chiude il progetto STAMPI realizzato dalla Camera di Commercio di Venezia in collaborazione con le università di Padova e di Venezia e con Venezia Tecnologie. Si parla spesso di innovazione tecnologica e la Camera di Commercio di Venezia ha inteso, con questa iniziativa finanziata su fondi DOCUP, dare un segnale concreto di come si possano realizzare progetti vicini alle imprese. Per la verità questa sensibilità la Camera di Commercio di Venezia l'ha maturata nel corso degli anni perché ha creduto e crede nell'importante tema del trasferimento tecnologico. Più che di innovazione, che a volte è concetto difficile da far comprendere alle nostre piccole e medie imprese, il concetto guida deve essere quello del trasferimento tecnologico, di come cioè le imprese, in particolare quelle medio piccole, possano accedere alle innovazioni non solo elaborandole al proprio interno, ma soprattutto entrando in contatto con centri qualificati italiani o esteri che possano dare risposta alle loro esigenze. In tale ottica diviene importante rilevare il fabbisogno di innovazione delle imprese. Questo può e deve essere un compito della Camera di Commercio che ha attivato tre ricerche "on field" sulla questione e che alla conclusione di esse avrà intervistato ed investigato su oltre 350 imprese, non portandogli innovazione, ma rilevando loro quali siano le loro esigenze su questo tema. Spetterà poi ai centri di ricerche, alle Associazioni di Categoria, alle singole imprese attivarsi per dare risposte concrete a quanto rilevato. Una di queste ricerche sta per essere realizzata con Venezia Tecnologie, un'altra lo sarà con l'Università di Venezia l'altra è stata realizzata da una società che a livello nazionale aiuta l'Unioncamere su questi temi e il progetto è stato chiuso con un convegno lo scorso 27 gennaio. E' dunque in questo spirito che nasce il progetto STAMPI, su un tema, quello dello stampaggio delle materie plastiche, caro a tutto il sistema economico veneto, non solo a quello veneziano, ma come dimostrano le presenze di oggi, che trova ampia risonanza anche fuori della nostra Regione. I diversi partner coinvolti nel nostro progetto hanno avuto dei ruoli differenti, la Camera di Commercio ha avuto un ruolo prettamente amministrativo, noi ovviamente non siamo tecnici dell'innovazione, siamo soggetti che mettono in moto risorse per sviluppare innovazione quindi abbiamo mirato alla parte amministrativa e come oggi ad attività di disseminazione per l'organizzazione di questo convegno. Venezia Tecnologie invece ha progettato e realizzato una apparecchiatura, una macchina di iniezione più uno stampo modello adatta a verificare le condizioni ottimali di processo di un polimero di lega di alluminio per stampi e di

Introduzione

Dott. Roberto Crosta

Camera di Commercio di Venezia





Q5

altri materiali. Le due università che a noi ha fatto molto piacere avere assieme, devo dire che è stata una bellissima esperienza averle assieme perché in tempi dove a volte ci raccontano che le università fanno fatica a dialogare tra di loro noi abbiamo trovato invece delle università che hanno dialogato tra di loro e hanno dialogato con noi nel progetto e credo che anche questo sia un valore aggiunto del territorio e avere dei poli universitari importanti e attenti a queste esigenze l'università di Ca' Foscari in particolare il laboratorio di scienze e tecnologia dei materiali ha sviluppato dei rivestimenti protettivi, poi ce lo spiegheranno meglio, a base di nitruri di cromo e di titanio da applicare alle leghe di alluminio così da elevare le prestazioni.

Mentre l'università di Padova nella fattispecie il dipartimento di tecniche e gestione di sistemi industriali ha individuato le leghe tradizionali e innovative da impiegare come stampi ed inserti nello stampo modello e sulle quali poi andare a condurre le campagne di produzione pilota per poi verificarne in laboratorio anche l'eventuale usura e il degrado ed ha successivamente impostato anche una banca dati su questa questione.

Nell'attività di progettazione giusto per far capire che non è stata solo teorica ma ha avuto anche degli aspetti pratici che poi è la novità del progetto perché avete visto che anche alla conclusione della giornata di oggi c'è la possibilità di avere dei colloqui individuali, questo è un aspetto credo importante per un imprenditore potersi confrontare, sono state coinvolte due imprese, la impresa Poletti srl e l'impresa Polplastic spa che hanno collaborato nella progettazione e nella fornitura dello stampo ma anche nell'esecuzione delle prove industriali, quindi non è solo un progetto teorico ma anche dei risultati di natura pratica.

Cos'è che si vuole raggiungere con questo lavoro di ricerca? Qual è l'obiettivo che c'era in testa quando si è partiti con questa catena di partner e devo dire che con soddisfazione credo abbiamo anche ottenuto il lavoro di ricerca e di diffusione sviluppato dai partner ha l'obiettivo di offrire appunto alle piccole e medie imprese del settore dello stampaggio delle materie plastiche strumenti appunto validanti che siano in grado di orientare le scelte operative e produttive, in questo senso ripeto la questione dei colloqui di oggi per un primo approccio, approccio che poi non è che si esaurisce oggi nel senso che la disponibilità a disseminare i risultati, a parlarne assieme, a mettere in contatto le imprese con chi poi fa operativamente i colloqui oppure ad organizzare altre iniziative di disseminazioni da parte di Camera di Commercio di Venezia c'è oggi, c'è anche domani e c'è dopodomani, questo deve essere chiaro.

Una cosa importante e mi avvio alla conclusione, è che nella cartellina troverete un questionario che vi prego di



compilare dove siete chiamati ad esprimere la valutazione sul convegno e anche a dare un contributo per indirizzare meglio eventuali, ulteriori iniziative nel senso che questo progetto noi non lo viviamo come l'unico progetto ma siamo anche attenti alle esigenze delle imprese per poterne implementare degli altri soprattutto nella nuova stagione della progettazione comunitaria che si aprirà nel corso dell'anno prossimo dove anche nell'ambito del settimo programma quadro sulla ricerca ed innovazione i temi di avere ricerche applicate diventeranno sempre più importanti.

Infine la presentazione dei risultati alle imprese di oggi viene fatta da un gruppo di docenti e degli addetti dei funzionari di Venezia Tecnologie che ci faranno entrare nel campo. In particolare il professor Franco Bonollo che sta qui alla mia sinistra e che avrà l'onore di aprire le danze, ci illustrerà una relazione in tema di stampi in materiali innovativi per l'iniezione di materie plastiche. Avremo poi un contributo dall'università di Venezia con i professori Alvisè Benedetti e Giancarlo Battaglin che ci parleranno del miglioramento della caratteristica superficiale dei materiali per stampi mediante applicazione di film protettivi. Per arrivare poi in conclusione ad una applicazione più pratica con Bernardo Molinas e Marco Scapin di Venezia Tecnologie che ci intratterranno sul sistema per la valutazione sperimentale del comportamento di materiali per stampi per l'iniezione di polimeri termoplastici.

Non mi dilungo oltre perché non voglio sottrarre né tempo ai relatori, tanto meno ai successivi colloqui e cedo subito la parola al professor Bonollo che ringrazio come tutti gli altri relatori per la disponibilità alla giornata odierna.

Questa relazione affronta il tema degli stampi e dei materiali innovativi per l'iniezione di materie plastiche. Si cercherà, in sostanza, di illustrare le linee guida che hanno portato alla scelta di ben precisi materiali nell'ambito del "Progetto Stampi".

In questo intervento si parlerà inizialmente dei requisiti di un materiale per stampi injection moulding dal punto di vista tecnologico, produttivo e di mercato, e di come dallo stampo tradizionale in acciaio si stia "transitando" verso uno stampo innovativo in lega di alluminio. Con alcuni esempi, verranno illustrati gli impieghi delle leghe di alluminio come materiale per stampi per injection moulding, per poi individuare le linee guida e i materiali impiegati nell'ambito del "Progetto Stampi". Infine, verrà presentato il database sviluppato durante il progetto, nel quale sono implementate le informazioni relative ai materiali studiati, ma che è aperto anche all'inserimento di dati riferiti a processi di tipo industriale.

Intervento

Prof. Franco Bonollo

*Università di Padova,
sede di Vicenza*

*Dipartimento di Tecnica
e Gestione dei Sistemi
Industriali*



I requisiti di un materiale per gli stampi injection moulding



Q5

In qualsiasi applicazione ingegneristica nella quale sia richiesta la scelta di un materiale adeguato, vi sono due modi di procedere:

- l'approccio "conservativo": per produrre un certo manufatto, come ad esempio uno stampo, si utilizza il materiale che è subito disponibile, con caratteristiche che appaiano adeguate, il materiale si è sempre adoperato per fare componenti simili; molto spesso il processo di scelta di un materiale si riduce semplicemente all'utilizzo della prima opzione disponibile, senza valutare analiticamente aspetti positivi e negativi;
- l'approccio "logico": si parte dall'elenco dei requisiti del componente da realizzare, si individuano alcuni materiali potenzialmente candidati a soddisfare tali requisiti, e fra questi si sceglie il più adatto, tenendo conto dei processi produttivi e della compatibilità esistente tra materiale e processo produttivo; alla fine si individua in maniera sistematica il materiale ottimale in termini di prestazioni e di costi.

I requisiti per materiale per stampi injection moulding sono molteplici. Tra questi vi sono indubbiamente:

- il costo;
- la densità;
- le caratteristiche meccaniche (resistenza a trazione, modulo elastico, tenacità, comportamento a fatica);
- le caratteristiche di espansione termica e di resistenza agli shock termici, la resistenza all'usura e alla corrosione;
- la lavorabilità alla macchina utensile;
- l'attitudine ad eventuali processi di finitura superficiale, anche mediante rivestimento;
- la garanzia del time to market (poter passare da un prototipo ad una realizzazione industriale nei tempi minimi possibili, in modo da avere un vantaggio competitivo nei confronti della concorrenza).

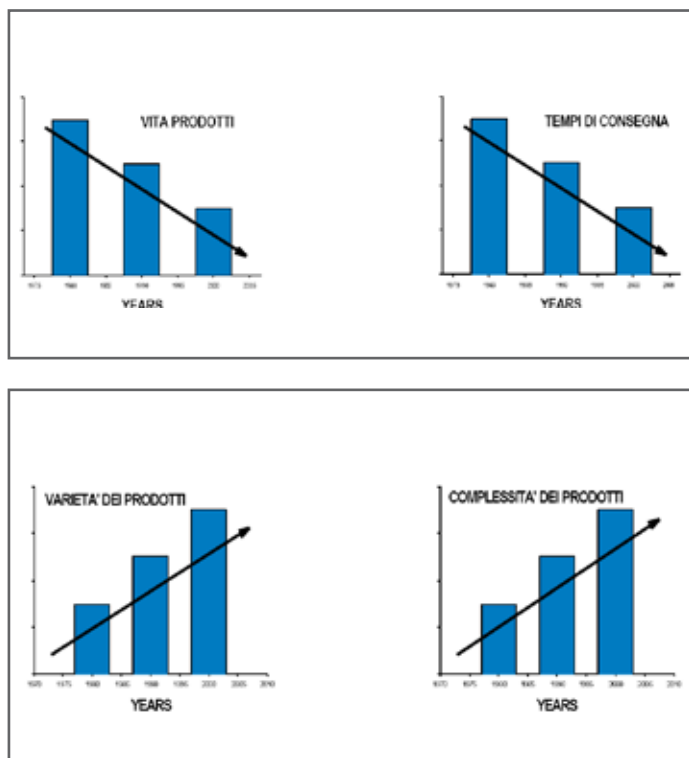
***Dallo stampo in acciaio
allo stampo in lega
d'alluminio***

Il processo di scelta dei materiali, d'altro canto, non può svincolarsi dalle innovazioni introdotte nell'ambito dell'injection moulding, riconducibili al crescente impiego di materiali termoplastici in vari settori applicativi (elettrodomestici, motociclo, automobilistico). Negli ultimi anni, se da un lato sono aumentate la varietà dei prodotti e la loro complessità, dall'altro si è assistito ad una contrazione sia dei tempi di consegna che della "vita media" del prodotto (Figura 1).



**Componenti ottenuti per injection moulding:
andamento della varietà, della complessità, della vita
dei prodotti e dei tempi di consegna dal 1980 al 2005**

Figura 1



Questo implica che il materiale tradizionale per stampi, l'acciaio, non è necessariamente l'unica soluzione da poter adottare. Lo stampo injection moulding in acciaio certamente consente la produzione di milioni di pezzi; è però evidente che, se la vita dei prodotti è in progressiva diminuzione, molto spesso non sono più necessari milioni di pezzi, ma soltanto alcune centinaia di migliaia. Una delle conseguenze è, ad esempio, che la resistenza all'usura, pur importante, non è più così strategica come qualche tempo fa. In pratica possono essere valutati materiali alternativi all'acciaio, e tra questi sono emerse con prepotenza le leghe di alluminio, vantaggiosamente utilizzate nell'ambito degli stampi injection moulding.

Le caratteristiche più interessanti di questi materiali sono



Q5

sicuramente

- la bassa densità (circa un terzo rispetto all'acciaio), con notevoli vantaggi in termini di movimentazione dello stampo,
- gli elevati valori di conducibilità termica ed elettrica,
- la buona resistenza alla corrosione,
- un accettabile comportamento meccanico da parte di leghe opportunamente selezionate,
- un'ottima lavorabilità alle macchine utensile.

Sono diverse le famiglie di leghe di alluminio correntemente impiegate per realizzare stampi per injection molding. La Tabella 1 ne riporta alcune, evidenziando la codifica internazionale (basata sulle normative della Aluminium Association, AA) e la relativa composizione.

Composizione delle principali leghe di alluminio per stampi per injection moulding

Tabella 1

Famiglia	Lega	Composizione chimica								
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Altri
5xxx	5083	0,4	0,4	0,1	0,4/1	4/4,9				
6xxx	6061	0,4/0,8	0,7	0,15/0,4	0,15	0,8/1,2	0,35			
	6082	0,7/1,3	0,5	0,1	0,4	0,6/1,2	0,25		0,1	
2xxx	2017	0,2/0,8	0,7	3,5/4,5	0,4/1	0,4/0,8	0,10	0,25	0,15	
	2219	0,3	0,4	5,8/6,8	0,2/0,4	0,1		0,1		
7xxx	7075	0,4	0,5	1,2/2	0,3	2,1/2,9	0,18/0,28	5,1/6,1	0,2	
	7022	0,5	0,5	0,5/1	0,1/0,4	2,6/3,7	0,1/0,3	4,3/5,2		Ti+Zr=0,2
7xxx II generazione	7010	0,12	0,15	1,5/2	0,1	2,1/2,6	0,05	5,7/6,7		0,11/0,17
	7050	0,2	0,3	1,5/2,6	0,15	1,8/2,6	0,1	5,7		Zr 0,1/0,25
	7150	<0,15	<0,15	2,6	0,15	2,6	0,10	5,7		0,25

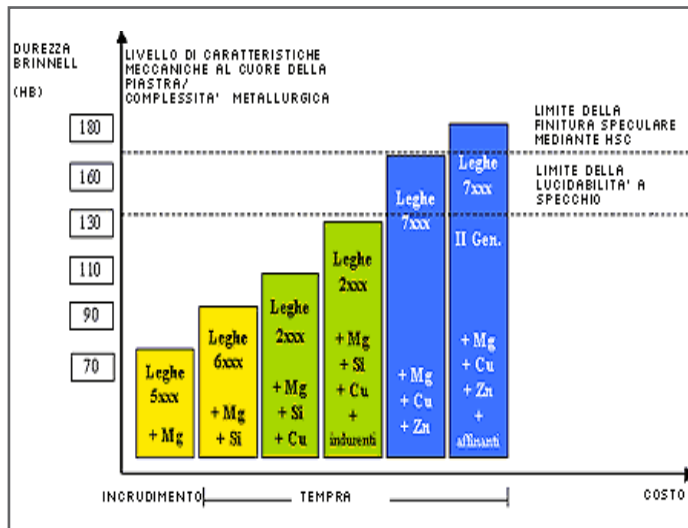
La Figura 2 mette invece a confronto la durezza e, più in generale, le caratteristiche meccaniche di tali leghe. Si nota come vi sia la disponibilità di una ampia gamma di leghe, con valori di durezza da 70 a 180 HB e con una complessità metallurgica via via crescente, tale da permettere un opportuno “dosaggio” degli alliganti, per massimizzare il comportamento meccanico, garantire la costanza delle caratteristiche lungo lo spessore dello stampo, migliorare il comportamento alla lucidatura meccanica e così via.



La scelta di una particolare lega sarà evidentemente riconducibile ai requisiti specifici dello stampo (e del relativo manufatto iniettato) che si intende produrre.

Caratteristiche meccaniche di leghe di alluminio per stampi per injection moulding

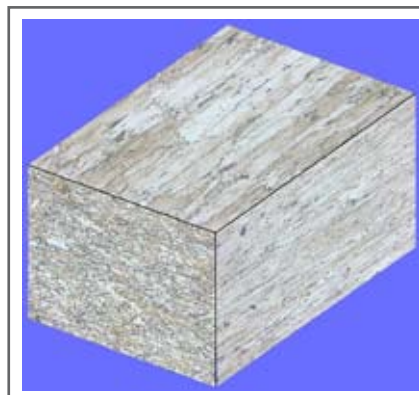
Figura 2



Si riporta in Figura 3 la tipica microstruttura di una lega AA7022, caratterizzata da carichi di rottura superiori a 500 MPa e da una durezza di 160 HB.

Microstruttura caratteristica di una lega AA7022

Figura 3



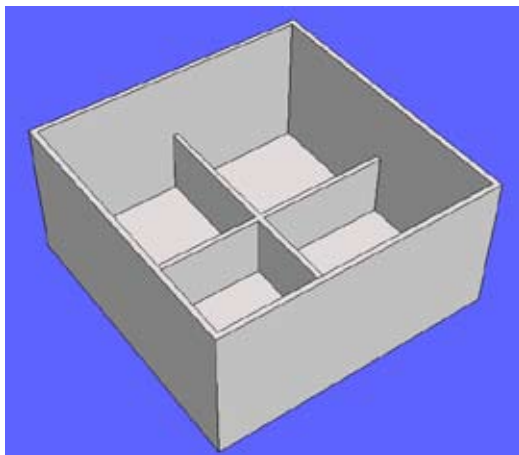


Q5

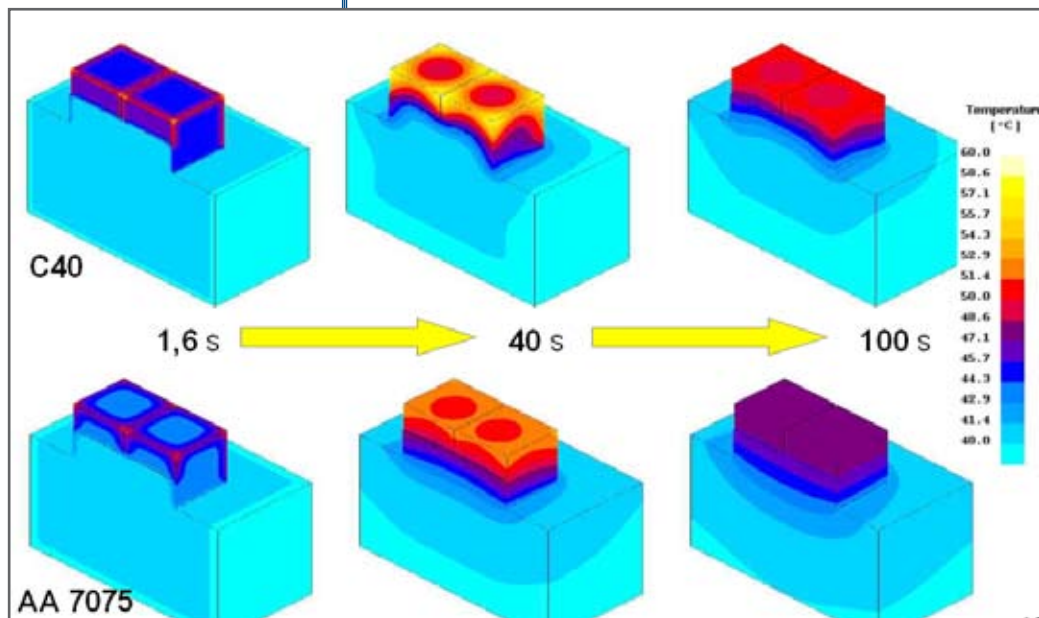
Geometria di riferimento (a), distribuzione delle temperature nel tempo (b) e diagramma di raffreddamento per uno stampo in acciaio C40 e per uno in lega AA7075 (c)

Figura 4

(a)

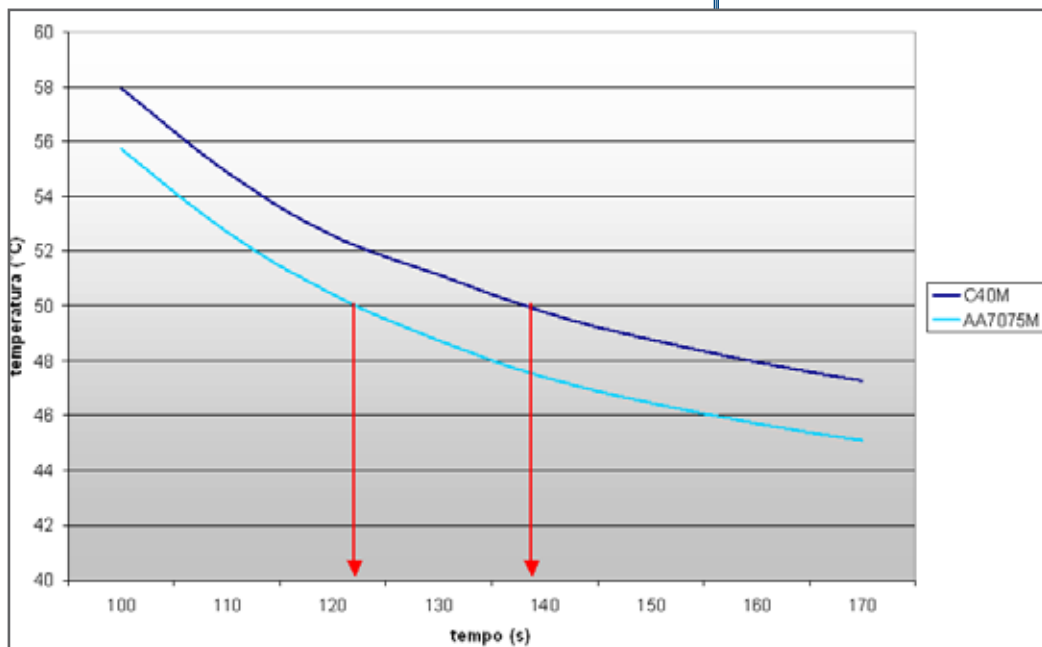


(b)





(c)



E' interessante introdurre qualche aspetto legato alla conducibilità termica, caratteristica che esprime la capacità di asportare il calore, e quindi di raffreddare velocemente il componente e di avere pertanto un tempo ciclo più breve. Un acciaio per stampi presenta tipicamente una conducibilità termica di $35 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, mentre una lega di alluminio può giungere a $140 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Questa differenza di conducibilità termica si traduce in uno specifico vantaggio tecnologico. Con riferimento alla geometria riportata in Figura 4a, si è effettuata una simulazione numerica del processo di iniezione di polipropilene e del successivo raffreddamento del materiale (Figura 4b), confrontando il regime termico indotto da uno stampo in acciaio e da uno in lega di alluminio (AA7075). Il decadimento della temperatura (da quella di iniezione a quella di estrazione) avviene in tempi del 13% inferiori lavorando con la lega di alluminio (Figura 4c). Altra caratteristica che è risultata vincente per le applicazioni delle leghe di alluminio nell'ambito degli stampi per injection moulding è sicuramente la lavorabilità alla macchina utensile. Evidentemente, a seconda del tipo di materiale,

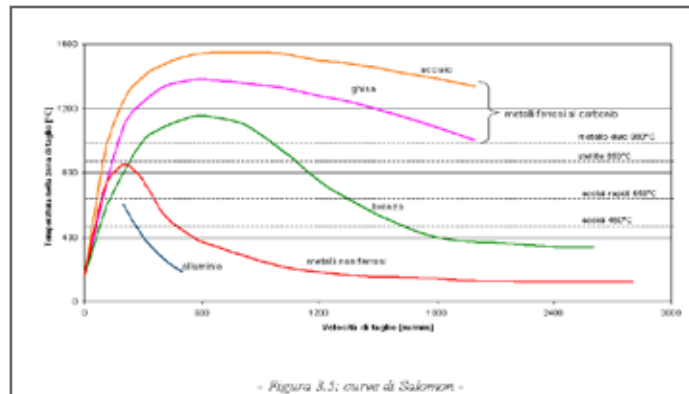


Q5

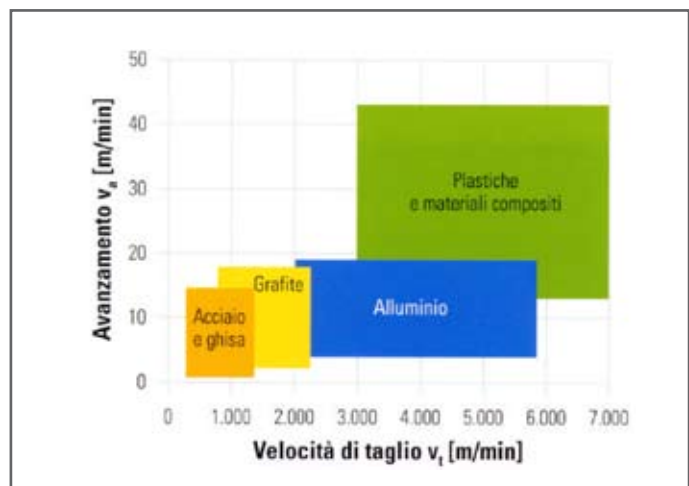
le condizioni e i parametri di lavorazione meccanica sono molto diversi. Ogni materiale presenta la tendenza, man mano che si incrementa la velocità di taglio, a subire un surriscaldamento significativo; oltrepassata però una velocità critica, la temperatura progressivamente si abbassa.

Diagramma di Salomon sulla lavorabilità dei materiali (a) e parametri caratteristici di lavorazione per alcuni materiali (b)

Figura 5
(a)



(b)





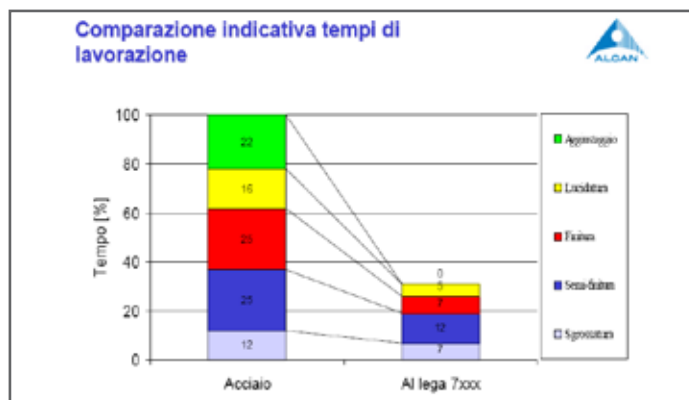
Questo comportamento è riportato nel diagramma di Salomon (Figura 5a). Il raffreddamento, nel caso dell'acciaio e della ghisa, avviene per velocità molto elevate ed è di entità relativa; il bronzo e molte leghe non ferrose, tra cui quelle a base alluminio, già per velocità di taglio relativamente limitate presentano un deciso e significativo raffreddamento della zona di taglio, permettendo condizioni di lavorazione particolarmente vantaggiose (Figura 5b), e quindi tempi di produzione stampo decisamente contenuti.

Sono stati messi a punto e applicati diversi test sperimentali per confrontare l'acciaio con l'alluminio e con altri materiali e per verificare le tempistiche di produzione dello stampo. Svistati studi evidenziano come il tempo impiegato per produrre uno stampo in alluminio equivalga a circa il 30%-35% di quello necessario per lo stampo in acciaio (Figura 6): lavorando correttamente la lega di alluminio vi è la possibilità di ridurre sostanzialmente tempi di sgrossatura, di semifinitura e di finitura. È evidente che in alcuni settori industriali poter ridurre il tempo di produzione stampo in maniera così significativa vuol dire di fatto acquisire rispetto alla concorrenza (soprattutto se si pensa a produzioni di tipo stagionale o molto influenzate dall'effetto "moda") un vantaggio competitivo notevole.



Confronto, in termini di tempo impiegato, tra la lavorazione di un blocco stampo in acciaio e in lega AA7XXX

Figura 6





Case histories: stampi in lega di alluminio per injection molding

Q5

E' possibile a questo punto passare in rassegna alcuni esempi significativi di stampi in lega di alluminio per injection moulding. La classificazione introdotta qualche anno fa da Vittoriano Wagner suddivide le leghe di alluminio per stampi secondo lo schema riportato in Tabella 2, che tiene conto sia delle serie produttive che del tipo di polimero da iniettare.

Criteri di scelta di leghe per stampi in funzione del materiale da iniettare e delle serie produttive

Tabella 2:

Tipo di produzione	Prototipi	Piccola serie	Media serie	Grande serie
Numero massimo di stampe Tipicamente	fino a 1.000 500	fino a 50.000 20.000	fino a 500.000 300.000	oltre 500.000 1.000.000
Plastica da stampare	Materiale per stampo: leghe Al ed Acciaio			
Termoplastici - Commodity (PP, PE, PET, PS, ASB, SAN)	5xxx	5xxx 2xxx (G)	2xxx 7xxx (G, V)	7xxx Acciaio (G)
Termoplastici - Tecnopolimeri (PC, PA-Nylon, POM-Noril)	5xxx	2xxx 7xxx (G, V)	7xxx Acciaio (G)	Acciaio
Termoplastici caricati (aggiunta di talco, fibra vetro)	2xxx	7xxx	7xxx + riporto	Acciaio
Termindurenti (Poliuretani)	5xxx	5xxx	5xxx 2xxx (G)	2xxx
Elastomeri (Gomme)	2xxx	2xxx	Acciaio	Acciaio
Compositi (SMC, BMC)	5xxx	5xxx + riporto	Acciaio	Acciaio

Note:

I processi si intendono realizzati con:

* Presse di ultima generazione (chiusura in bassa pressione e dosaggio controllato)

* Leghe per stampi selezionate (detensioanate, adatte a fotoincisione, saldatura, ecc.)

(G) = stampi di grandi dimensioni

(V) = stampi con parti in vista estetica

Polimeri di facile "iniettabilità" possono essere trattati in stampi realizzati in leghe della famiglia AA5XXX (o in lega AA6XXX); per stampi tecnici "high duty",



cioè in media e grande serie su quasi tutti i componenti termoplastici, si deve ricorrere all'impiego di leghe selezionate, AA7XXX o AA2XXX, che di fatto derivano dalla produzione aeronautica, che possono garantire un ottimo comportamento in termini di resistenza meccanica assoluta, anche a temperature relativamente elevate. Per la grande serie, cioè a partire dal mezzo milione di pezzi, il materiale da utilizzare è sicuramente l'acciaio. D'altra parte, non va trascurato il fatto che in molti settori la vita utile del manufatto finale si è via via ridotta, per cui le produzioni di milioni di pezzi stanno progressivamente diminuendo.

La Figura 7a illustra uno stampo in lega di alluminio per la produzione di un componente per poltrona odontoiatrica. Lo stampo in lega di alluminio viene a pesare 540 kg (rispetto ai 1540 kg dell'omologa versione in acciaio). Tenendo conto del diverso costo dei due materiali, per il blocco (da cui ricavare lo stampo) si spendono circa 4.000 euro nel caso dell'alluminio e 2.300 per l'acciaio. A questi, vanno aggiunti i costi di lavorazione alla macchina utensile. La medesima geometria può essere ottenuta in 50 ore lavorando con l'alluminio e in 150 ore lavorando con l'acciaio: questo significa un vantaggio di circa 7.000 euro per l'alluminio. Se poi si considerano i costi energetici associati al trasporto del materiale, alle potenze che servono per la lavorazione meccanica di sgrossatura, la movimentazione ecc., si può stimare un altro risparmio di circa 3.000 euro a vantaggio dell'alluminio. Il costo per lo stampo finito è di circa 15.000 euro per l'opzione alluminio e 24.000 per l'opzione acciaio. In Figura 7b è invece illustrato lo stampo per un componente di una attrezzatura per compostaggio. La geometria è piuttosto complessa, lo stampo è realizzato in lega AA7022 e pesa 3.500 kg, il materiale iniettato è polipropilene, il pezzo ottenuto pesa 3.400g. Si sono stimati un risparmio economico del 30-50% rispetto ad uno stampo analogo in acciaio e un risparmio del 50-60% nei tempi di costruzione.

Altri esempi significativi sono raccolti in Figura 7c (stampo per paraurti su serie medie), in Figura 7d (stampo per uno spoiler) e 7e (vaschetta raccogli condensa). Sono quindi ben documentati e ben articolati gli esempi di vantaggi associati alla "soluzione-alluminio" rispetto alla soluzione tradizionale in acciaio.



Q5

Esempi di stampi in lega di alluminio per injection moulding

Figura 7



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Linee guida per la scelta dei materiali impiegati per il "Progetto Stampi"

Sono state più sopra menzionate le caratteristiche che interessano per uno stampo injection moulding: costo, densità, comportamento meccanico, resistenza all'usura e a corrosione, time to market. È chiaro che non esiste un materiale, né tradizionale né innovativo, che rappresenti la soluzione ottimale per tutte queste caratteristiche. Di volta



in volta va ricercato il miglior compromesso fra i diversi materiali in grado di soddisfare adeguatamente i suddetti requisiti, in modo da scegliere l'opzione più vantaggiosa economicamente e/o dal punto di vista tecnologico. Queste considerazioni hanno portato ad individuare i vari materiali da esaminare nel "Progetto Stampi" (Figura 8):

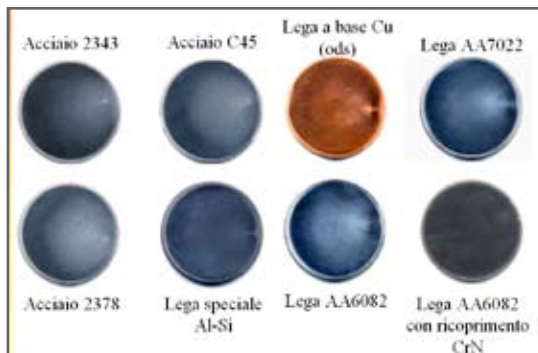
- l'acciaio C45, molto interessante per i costi limitati, la resistenza all'usura, la resistenza a caldo, di facile reperibilità,
- due acciai legati (DIN 1.2343 e DIN 1.2378), con superiori caratteristiche di durezza a temperatura ambiente e a caldo,
- due leghe di alluminio, una della famiglia 6XXX (quindi per le applicazioni convenzionali, facilmente reperibile, di costo relativamente contenuto, microdurezza: 108 HV_{0.05}) e una di derivazione aeronautica, della famiglia AA7XXX (ottimale in termini di comportamento meccanico a caldo, microdurezza: 170 HV_{0.05}), entrambe ovviamente con bassa densità, buona conducibilità termica, ottima lavorabilità alla macchina utensile,
- leghe di alluminio AA6XXX sottoposte a trattamenti di ricoprimento (illustrati nelle relazioni successive), allo scopo di incrementare la durezza superficiale (microdurezza: 146 HV_{0.05}), in particolare ad alta temperatura,
- leghe a base rame, in particolare leghe rame-berillio (ottimo comportamento meccanico, ottima resistenza a caldo, ottima conducibilità termica) e leghe innovative rafforzate per dispersione (ODS: Oxide Dispersion Strengthened), con una conducibilità termica prossima a quella del rame puro, però con caratteristiche meccaniche decisamente superiori e con microdurezza pari a 130 HV_{0.05},
- una lega speciale al 50% alluminio e al 50% silicio ottenuta per metallurgia delle polveri, con buona conducibilità termica, elevata durezza, elevata stabilità termica.



Q5

Materiali esaminati nel Progetto Stampi

Figura 8



In sostanza, le diverse tipologie di leghe e l'eventuale utilizzo di ricoprimenti hanno consentito di disporre di un gruppo piuttosto articolato di materiali, in grado di fornire comportamenti differenziati durante l'iniezione, come verrà illustrato nelle relazioni successive.

Database materiali per stampi per injection moulding

Se da un lato è fondamentale condurre sperimentazioni sui materiali per stampi, dall'altro non va sottovalutata l'importanza di una raccolta sistematica delle informazioni relative alle sperimentazioni stesse e alla pratica industriale. Spesso l'innovazione tecnologica non è tanto un problema di "creazione" o di "invenzione", quanto semplicemente di trasmissione delle informazioni. Si è ritenuto perciò fondamentale, nell'ambito del progetto, sviluppare uno strumento informatico che raccogliesse i parametri di processo adottati nella sperimentazione e le caratteristiche dei materiali, e che, soprattutto, fosse espandibile sulla base di informazioni di provenienza industriale. E' stato quindi realizzato un database (Figura 9), nel quale inserire le caratteristiche specifiche dei vari materiali metallici e di eventuali rivestimenti, delle materie plastiche utilizzate, dei processi e delle condizioni operative del processo di iniezione. Il database permette di visualizzare per categorie generali e/o in dettaglio le caratteristiche tecnologiche di interesse (densità, stato fisico, conducibilità termica ed elettrica, comportamento meccanico, espansione termica...) ed è strutturato sulla base di relazioni (è quindi possibile facilmente individuare ed accorpare materiali che presentano caratteristiche analoghe in termini di processo o di caratteristiche meccaniche o di impiego). E' immediata l'effettuazione di ricerche specifiche (ad



esempio materiali con durezza superiore ad un certo valore prefissato, o con costo inferiore ad un certo altro valore). Tutto ciò permette di raccogliere e selezionare queste informazioni, per poi gestirle in una più efficiente messa a punto di processi industriali. In altri termini, il database è attualmente finalizzato al progetto che si è sviluppato, ma in realtà è aperto ad ulteriori implementazioni, in modo tale da avere una casistica il più possibile completa dei materiali per stampi, dei materiali iniettati, delle condizioni di processo e dei comportamenti tecnologici ottenibili.

Database Materiali per stampi: alcune finestre di lavoro

Figura 9

The screenshot displays the 'Database Materiali per stampi' software interface, which is divided into several functional windows:

- Top Left:** A window titled 'Inserimento dati' (Data Entry) with a background image of a 3D printed part. It contains a 'Start - Arreva' button and a small logo.
- Top Right:** A window titled 'Ricerche' (Search) with buttons for 'Ricerca Materiali Metallici', 'Ricerca Materiali Plastici', and 'Ricerca Processi'.
- Middle Left:** A window titled 'Inserimento dati MATERIALE METALLICO' (Metallic Material Data Entry) containing a table with columns for material properties.
- Middle Right:** A window titled 'Inserimento dati MATERIALI PLASTICI' (Plastic Material Data Entry) containing a table with columns for material properties.
- Bottom Left:** A window titled 'ELENCO PROPRIETA' MECCANICHE' (Mechanical Properties List) displaying a list of materials with their mechanical properties.
- Bottom Right:** A window titled 'RISULTATO DELLA RICERCA' (Search Results) showing the results of a search, including material names, properties, and a 'Commento' (Comment) field.

Per i riferimenti bibliografici e siti internet di interesse vedere a pagina 60 e 61.



Domanda dal pubblico

Prof. F. Bonollo



Dott. R. Crosta

Q5

La nostra azienda stampa termoplastici e termoindurenti, avvalendoci di costruttori di stampi. Gli studi sugli stampi con queste nuove leghe di alluminio per quanto riguarda gli SMC a compressione o i BMC ad iniezione sono stati soltanto citati, oppure questo studio sta proseguendo? Grazie.

Si può fare un discorso di carattere generale. A livello italiano, Vittoriano Wagner è stato in Italia la persona che ha introdotto il concetto dello stampo in alluminio per materie plastiche. È un settore abbastanza nuovo, nel senso che le prime iniziative significative su questi argomenti risalgono alla fine degli anni '90. Quanto presentato si riferisce alla documentazione che è comunque correntemente disponibile presso i produttori di leghe per stampi, quindi ci sono sicuramente degli aspetti significativi che sono riferibili a diverse tipologie di materie. E' chiaro che molto spesso è difficile poter avere dati di dettaglio, perché c'è una certa riservatezza industriale. Quando fu organizzato nel 1999 a Vicenza il Convegno in cui abbiamo affrontato per la prima volta in Italia questi argomenti, fu estremamente difficile riuscire a convincere gli utilizzatori di materiali a base alluminio per stampi injection moulding ad intervenire: non volevano fare sapere alla concorrenza che loro utilizzavano l'alluminio!

In sostanza, esistono informazioni facilmente reperibili su internet nei siti citati, con riferimenti piuttosto dettagliati su diverse famiglie di materiali. Un'informazione specifica può essere ricercata presso il produttore delle leghe, mentre è molto difficile che il cliente finale fornisca indicazioni presentabili a livello convegnistico.

Ringrazio il professor Bonollo e anche la persona che ha posto la domanda perché è importante approfondire queste cose. Mi pare che siano emerse delle cose molto importanti dalla relazione del professore, molti settori di applicazione di questa ricerca, materiali innovativi che possono essere utilizzati nell'applicazione industriale.

Cederei subito la parola ai professori Benedetti e Battaglin per il loro intervento, lasciando in ogni caso uno spazio



al termine di questo intervento o al termine di tutti gli interventi per eventuali altre domande che sono sempre ben accette.

Sono Giancarlo Battaglin, dell'Università Ca' Foscari, Laboratorio di Scienze e Tecnologie dei Materiali. Mi è stato chiesto di parlare del miglioramento delle proprietà superficiali dei materiali per stampi mediante l'utilizzo di depositi protettivi.

Il fatto che rivestimenti di materiali opportuni migliorino le caratteristiche degli stampi è una cosa ormai assodata e la tecnologia è consolidata, ma c'è ancora molto lavoro da fare per quanto riguarda le ricerche sui materiali adatti a questo tipo di ricoprimenti.

I primi rivestimenti utilizzati sono stati sostanzialmente tutti a base di nitruri. Dopo i nitruri sono arrivati i carburi, dopo i carburi sono arrivati i carbonitruri, dopo i carbonitruri sono arrivati i sistemi più esotici, quali i carboboruri e altri. Indirizzi di ditte che possono realizzare ricoprimenti per stampi si trovano facilmente nella rete Internet e vi posso illustrare quello che ho trovato in una mezza giornata di ricerca in rete. Inizio con Nanofab. Nanofab è una bella realtà locale, gestita da VEGA e da CIVEN, il coordinamento interuniversitario veneto per le nano tecnologie, che è dotata di ottima strumentazione e ottimi ricercatori; in essa vengono sviluppati progetti che riguardano anche ricoprimenti come quelli di interesse di questo convegno. Di Nanofab vi parlerà dopo la mia presentazione il professor Benedetti il quale vi illustrerà un alcune delle caratteristiche di questa nuova realtà. Un secondo sito è quella della Oerlikon Balzers. Questo sito è molto ben fatto, di facile navigazione e fornisce molte informazioni e tutta una serie di esempi che possono essere estremamente utili, anche da un punto di vista didattico, per comprendere l'importanza di questi nuovi materiali. La Balzers ha delle sedi anche in Italia. Poi c'è la IonBond (Svizzera), la Cemecon (Germania) e ce ne sono molte negli Stati Uniti come la UES.com. Tutte queste ditte offrono depositi di strati anticorrosione, antiusura e così via, su materiali che possono essere utilizzati per stampi. Ripeto, che il sito più completo che ho trovato è quello

Intervento

Prof. Giancarlo Battaglin

*Università Ca' Foscari
di Venezia*





Q5

dell'Oerlikon e allora, senza inventare nulla di nuovo, posso sfruttare parte della loro presentazione per farvi vedere l'utilità di questi trattamenti per gli stampi.

The screenshot shows the homepage of the Oerlikon Balzers Coating website. The header features the company logo and navigation links. The main content area includes a large image of a coated metal part, a sidebar with news and a table of new/modified pages, and a central text block describing their services.

oerlikon balzers coating coating services headquarter

ABOUT COATING SERVICES PRODUCTS & SERVICES APPLICATIONS SOLUTIONS MEDIA CONTACT CORPORATE

News

- 68/25/2004
• Dedicated Motorsport Facility Opened
- 68/21/2004
• Balzers is now called Oerlikon Balzers Coating

New & modified pages

• Documents	05.09.
• Advantages of...	26.08.
• Oerlikon Balzers...	30.08.
• BALINIT® coatings	29.08.
• New products	26.08.

Coating for high performance tools and components

Oerlikon Balzers Coating is the world's leading supplier of coatings that significantly improve the performance of tools and precision components. The coatings, marketed under the BALINIT® brand name, are extremely thin, harder than steel and lead to a decisive reduction in friction and wear.

Oerlikon Balzers Coating develops coatings and coating processes, markets systems and production equipment and is the only company that provides a contract coating service in a global network that currently includes more than 70 production centres in Europe, the Americas, and Asia.

Language: English

Coating services worldwide
please choose...

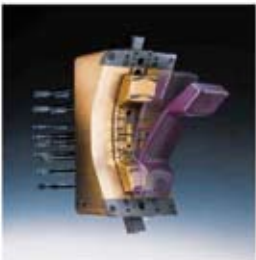
Top issue
Dedicated Motorsport Facility Opened
more

Quella che vedete è la pagina iniziale, poi si entra in dettaglio con i vari sottomenu e quello che si incontra subito è l'elenco dei depositi che loro forniscono: depositi indicati con il nome registrato di "Balinit". Essi sono costituiti da nitrato di titanio, carbonitrato di titanio, carburo di tungsteno lamellare, eventualmente con interlayers di carbonio, carburo di cromo, nitrato di cromo, nitruri di titanio e alluminio fino ai diamond-like carbon. Ognuno con proprie caratteristiche di durezza, di temperature di lavoro, di temperature di deposizione. E' riportato anche il colore, in quanto ricoprimenti di questo tipo sono utilizzati anche per rivestire oggettistica e bigiotteria.



Sono indicati anche alcuni dei possibili utilizzi, quali appunto rivestimenti per stampi, per strumenti da taglio e molti altri tipi di applicazione. Nel sito, poi, è molto interessante la parte in cui vengono riportati alcuni esempi di applicazione dei ricoprimenti: ad esempio uno stampo per le cornette telefoniche.

cerlikon
balzers coating
ABS telephone receiver



Problem

- Staining
- Expensive refurbishing of structured mold surface

Balinit® A

- Improved tool life
- Less staining
- Very good wear indicator

Balinit® C

- Improved production readiness

In questo caso il principale problema da risolvere era dovuto a depositi del materiale plastico sulle superfici dello stampo. Per essere rimossi questi depositi necessitano di un lavoro impegnativo, soprattutto su uno stampo che presenta molte asperità, quindi tempi molto lunghi per ripristinare la condizione iniziale dello stampo dopo che sono state eseguite un certo numero di stampate. Per migliorare la situazione è stato usato il ricoprimento denominato “balinit A”, cioè nitrato di titanio. Con questo deposito è stato allungato decisamente l’intervallo tra le manutenzioni, data la drastica riduzione dei depositi. Oltretutto, il colore giallo-oro del deposito fornisce una chiara indicazione sullo stato di usura, infatti quando ricompare il colore originale scuro dello stampo significa che il deposito si è corroso e bisogna rifarlo.

cerlikon
balzers coating
Soft PVC safety goggles



Cavities:
1.2316 hardened to 48 HRC

Uncoated

- Demolding problems
- Staining ⇒ re-polishing
- Part rejection

Balinit® A

- Good demolding ⇒ less cycle time
- Better form filling ⇒ no rejection
- Less staining ⇒ less re-polishing

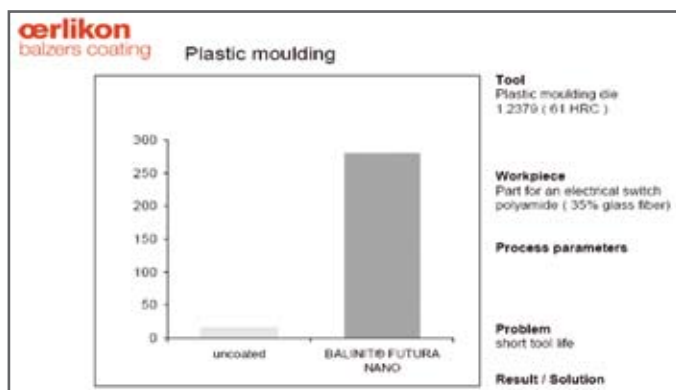


Q5

Un altro di esempio è quello dello stampaggio di occhiali di sicurezza in PVC.

Qui il problema è nella difficile rimozione del pezzo dallo stampo e la ripulitura lo stampo dai depositi; a causa di ciò si manifesta una perdita che si avvicina al 20% delle stampate. Con un rivestimento di nitruro di titanio le perdite sono state ridotte quasi a zero.

Il prossimo grafico, che si riferisce allo stampaggio di un pezzo per interruttori elettrici in poliammide caricata con fibra di vetro, mostra di quanto si può allungare la vita dello stampo con un opportuno rivestimento.



Quest'altro esempio si riferisce allo stampaggio di fogli di plastica per realizzare la copertura di un lettore di compact disc della Sony.



I problemi in questo caso erano dovuti al fatto che a causa della formazione di strisci e macchie c'era un'alta reiezione. Con un rivestimento dello stampo in nitrato di titanio la reiezione si riduceva dal 20% all'1%, quindi con un deciso guadagno in numeri di pezzi.

Il prossimo esempio si riferisce allo stampaggio di un contorno di finestrino per la Ford Mondeo: dopo circa 6.000 stampate si manifestavano problemi di tessitura della lucidatura del materiale.

oerlikon
balzers coating

Abrasive wear - BALINIT® LUMENA

- Car inside area
- Problem: glossy texturing after 6000 shots
- BALINIT® LUMENA : after 90000 shots as new. Target are 600000 shots

Mould:

- Steel P 20 quenched
- BALINIT® LUMENA 10µm
- Mould weight: 850Kg
- Surface: photo etched texture

Plastic component:

- Window surround: Ford-Mondeo
- PBT+PC 30% GFR
- Texturing



Con un rivestimento di "balinit alumina", cioè di nitrato di titanio e alluminio, sono state ottenute 60.000 stampate senza problemi e si punta ad arrivare a 600.000.

Nel caso di uno stampo per i finestrini laterali della Smart, le due parti dello stampo sono state rivestite una in carburo di tungsteno e l'altra in nitrato di cromo, in modo da ottimizzare gli elementi dello stampo.



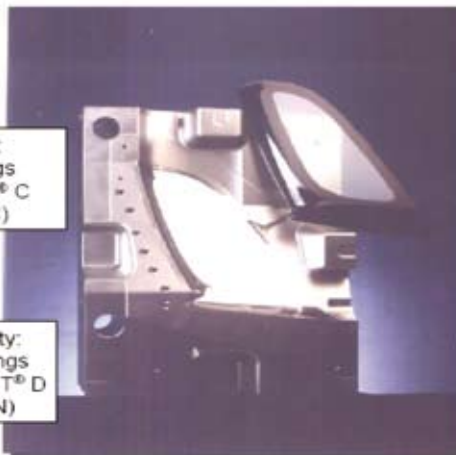
Q5

ærlikon
balzers coating**Plastic Processing - BALINIT® D**

- Car side window „Smart“
- 3 years dry operation

Insert:
Coatings
BALINIT® C
(WC/C)

Cavity:
Coatings
BALINIT® D
(CrN)



- SMART- side windows
- PC-Makrolon
- Mold weight: ca. 1.000 kg
- Mirror polish
- steel: H11, HRC52

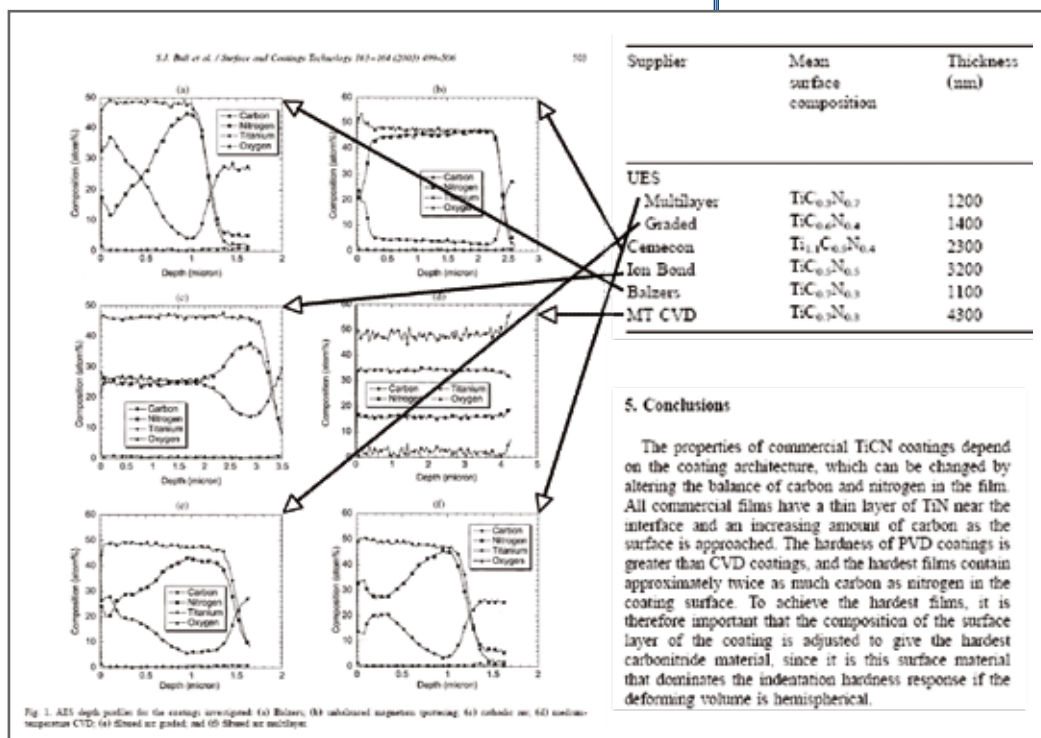
Advantages from BALINIT®

- Reduced deposit
- Improved protection against corrosion
hotgas corrosion (dieses effect)
- Protection against scratches
- Mould operation without lubrication

Source: Reitter + Schefenacker

Con il rivestimento in nitruro di cromo è migliorata la resistenza alla corrosione dello stampo aumentando decisamente la sua produttività.

Bisogna però prestare attenzione alla descrizione che le ditte fanno delle proprietà dei rivestimenti che esse realizzano. Prese alla lettera sembrerebbe si possa migliorare tutto e di molto. In realtà non è tutto oro quel che luccica, perché le metodologie di deposizione che ciascun fornitore adotta sono molto diverse una dall'altra: possono essere metodologie di deposizione di tipo fisico, quali lo sputtering, l'arco catodico, l'ion plating e altre, in tutte le loro versioni; oppure metodi chimici come la chemical vapour deposition, la plasma enhanced chemical vapor deposition e anche queste in tutte le loro versioni. Quindi, metodi per depositare film ce ne sono molti, ciascuno con diversi gradi di efficacia. E' illuminante il lavoro fatto da alcuni ricercatori che si sono fatti depositare da varie ditte un film di carbonitruro di titanio e sono andati a caratterizzarlo con tecniche avanzate.



5. Conclusions

The properties of commercial TiCN coatings depend on the coating architecture, which can be changed by altering the balance of carbon and nitrogen in the film. All commercial films have a thin layer of TiN near the interface and an increasing amount of carbon as the surface is approached. The hardness of PVD coatings is greater than CVD coatings, and the hardest films contain approximately twice as much carbon as nitrogen in the coating surface. To achieve the hardest films, it is therefore important that the composition of the surface layer of the coating is adjusted to give the hardest carbonitride material, since it is this surface material that dominates the indentation hardness response if the deforming volume is hemispherical.

In questa diapositiva sono riportati i profili di concentrazione dei vari elementi del film: si vede che a seconda del produttore la struttura del film, almeno dal punto di vista composizionale è completamente diversa. Oltre a fare un'analisi di tipo composizionale, questi ricercatori hanno misurato anche le proprietà meccaniche dei depositi e hanno trovato che film sintetizzati con metodi fisici presentano delle caratteristiche meccaniche decisamente migliori di quelli sintetizzati con metodi chimici, quindi un film sintetizzato, ad esempio, per sputtering normalmente presenta caratteristiche meccaniche migliori di un film sintetizzato per chemical vapour deposition. Oltretutto hanno visto che pur essendo presentato come un film come di carbonitruro di titanio in realtà il carbonitruro poteva essere solo un sottilissimo strato superficiale e tutto il resto essere un nitruro di titanio con caratteristiche meccaniche dell'insieme ovviamente completamente diverse.

Cosa si può osservare allora? Si può osservare che a

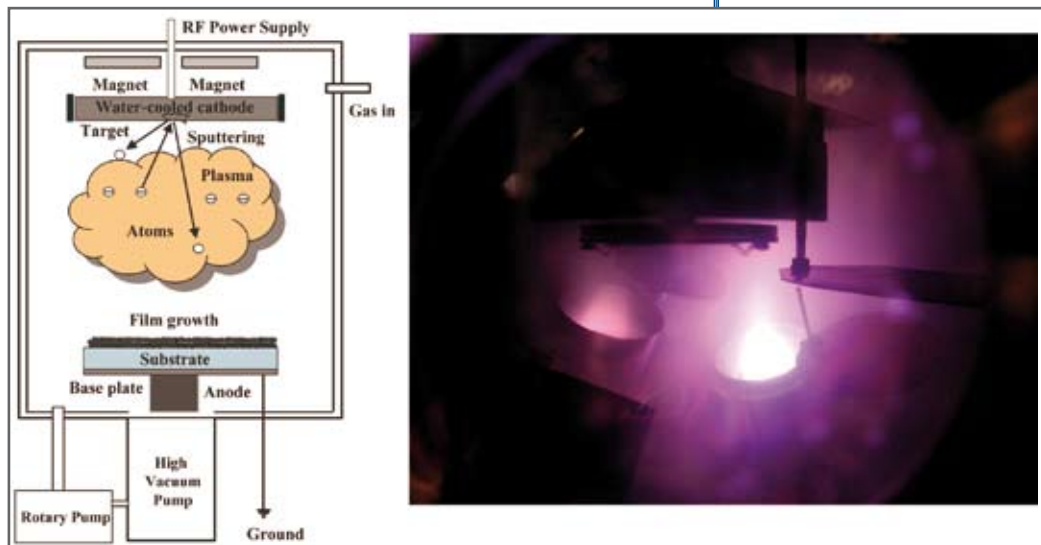


Q5

parità di metodi di posizione, a parità di deposito, ogni fornitore usa ricette diverse e queste sono collegate al tipo di strumentazione di cui il fornitore dispone. Nessuno generalmente racconta i dettagli della sua ricetta, questo è abbastanza ovvio, ma in realtà, anche se li raccontasse, rivelerebbe abbastanza poco, perché i processi sono ottimizzati per ogni preciso tipo di strumentazione. Ad esempio, due macchine che depositano film mediante sputtering, se operanti nelle stesse identiche condizioni dovrebbero dare lo stesso identico risultato in termini di caratteristiche di film; in realtà danno risultati diversi perché le geometrie delle macchine sono generalmente diverse, le geometrie del plasma sono diverse e quindi la situazione finale che si presenta è diversa.

E' sempre necessario uno studio preliminare per l'ottimizzazione del processo in base alla strumentazione di cui si dispone e al tipo di materiale che si vuole rivestire. Infine resta ancora una cosa da valutare, cioè se il rapporto costo benefici è favorevole o meno, perché questo ulteriore trattamento dello stampo costa. Aumentano le prestazioni, aumenta la durata dello stampo, dura di più, si fanno più stampate, ma alla fine quanto vale la pena di spendere in più per ottenere questi risultati? Questa è una valutazione che esula dalle mie competenze.

Nel progetto che stiamo illustrando abbiamo fatto ricoprimenti di nitruro di titanio e di nitruro di cromo su leghe di alluminio tipo 6000 e 7000, su leghe di rame, su silice e silicio. Questi due ultimi campioni, ovviamente, non c'entrano assolutamente niente con gli stampi, ma per noi sono particolarmente utili perché ci permettono di caratterizzare facilmente il tipo di deposito: ad esempio la silice, essendo un amorfo, ci permette di fare delle ottime analisi di diffrazione di raggi X, mentre il silicio, essendo uno substrato facilmente clivabile, consente un'agevole preparazione di campione per la microscopia elettronica. Come metodo di deposizione abbiamo utilizzato il magneron sputtering a radiofrequenza. Questa fotografia mostra l'interno della nostra camera di deposizione durante il suo funzionamento.



Nella nostra macchina abbiamo tre sorgenti magnetron planari, di diametro due pollici, che possono lavorare in contemporanea e quindi possiamo fare film multistrato, composti ternari, o, addirittura, quaternari perché nel gas di processo possiamo introdurre un elemento reattivo e di conseguenza aumentare ancora i gradi di libertà a nostra disposizione. Come sequenza di deposizione abbiamo utilizzato quella illustrata in figura. Gli strati di nitruro di cromo e di titanio non sono stati depositati direttamente sul substrato ma fra substrato e strato di nitruro è stato cresciuto un film sottile del corrispondente metallo, allo scopo di ottimizzare l'adesione.

Geometria della deposizione



1. MeN (Me=Ti,Cr), $\approx 3 \mu\text{m}$
2. Me, $\approx 0.15 \mu\text{m}$ (serve per ottimizzare l'adesione)
3. Substrato



Q5

Per quanto riguarda i parametri della deposizione, abbiamo utilizzato quelli riportati nella tabella seguente.

Dettagli sperimentali

- Temperatura del substrato:
ambiente, 150 °C, 250 °C (solo per CrN)
- Targets:
dischi Ti e Cr metallici, diametro 2"
- Gas:
50%Ar-50%N₂, $p_{tot}=8 \times 10^{-3}$ mbar
- Potenza Rf:
350 W
- Velocità di deposizione:
6 nm/min. (TiN), 10 nm/min. (CrN)

Questi dettagli sperimentali non sono quelli ottimali per la deposizione dei materiali scelti, ma siamo stati costretti ad adottarli a causa di condizioni al contorno non eludibili. Ad esempio, la temperatura del substrato è stata fissata dal fatto di utilizzare leghe di alluminio e quindi non era possibile riscaldare i provini a temperature di molto superiori ai 200 °C, dato che le caratteristiche meccaniche di una lega di alluminio riscaldata a 400° sono totalmente diverse da quelle di una lega il cui trattamento termico è stato fermato a 200 °C. Abbiamo usato una miscela 50% - 50% di argon e azoto che magari non è quella ottimale, ma sicuramente ci permette di sintetizzare il composto voluto; la potenza utilizzabile per i nostri target è di 350 watt, di conseguenza le velocità di deposizione che siamo riusciti ad ottenere sono state di 6 nanometri al minuto per il nitruro di titanio e 10 nanometri al minuto per il nitruro di cromo, cosicché per crescere film da 3 micron di spessore occorrono dalle 3 alle 5 ore di deposizione.

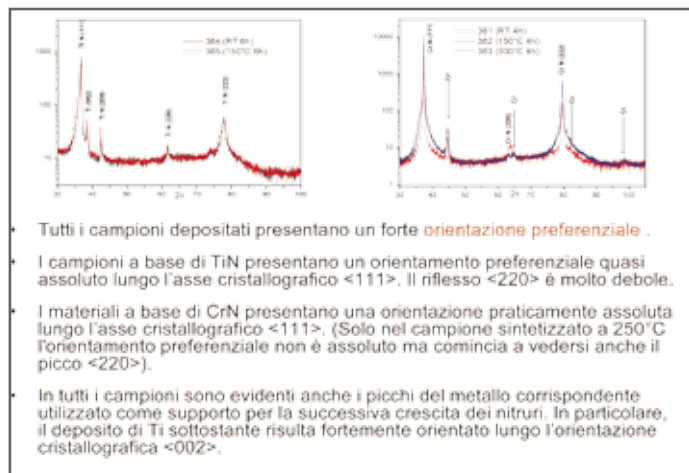
La composizione dei film è stata misurata con la tecnica "Rutherford backscattering spectrometry" (RBS), una tecnica che utilizza un fascio di ioni elio prodotti da acceleratori di particelle: la stechiometria è risultata pari a 1.0 ± 0.1 .

Sui campioni con substrato di silice sono state eseguite



misure di diffrazione di raggi X. Gli spettri sono riportati nella figura seguente.

XRD



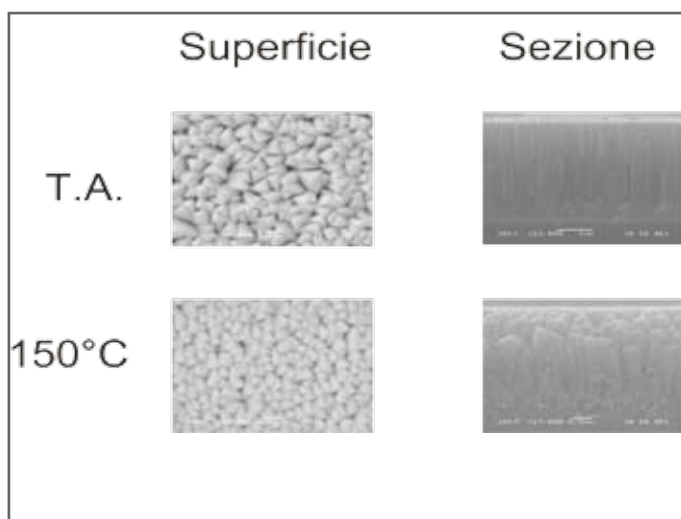
Esse hanno mostrato che tutti i film depositati presentano una forte orientazione preferenziale e non si osservano grandi differenze derivanti dalle diverse condizioni di preparazione sulle fasi sviluppate. I materiali a base di nitruro di cromo presentano una orientazione praticamente assoluta lungo l'asse cristallografico $\langle 111 \rangle$. Solo nel campione trattato a temperatura maggiore l'orientazione preferenziale non è assoluta ma comincia a vedersi anche il picco $\langle 220 \rangle$. Il fenomeno è comunque trascurabile ed è rilevabile solo se il grafico viene visualizzato in scala logaritmica. Proprio per il fatto che in scala logaritmica non si vedono altri picchi, nelle altre condizioni di preparazione possiamo dire che l'orientamento preferenziale lungo l'asse $\langle 111 \rangle$ è completo. In tutti i campioni sono evidenti anche i picchi del metallo corrispondente utilizzato come supporto per la successiva crescita dei nitruri. Anche i campioni a base di nitruro di titanio presentano un orientamento preferenziale quasi assoluto lungo i medesimi assi cristallografici anche se per questi campioni il riflesso $\langle 220 \rangle$ è sempre visibile. In questi campioni, diversamente dal caso del cromo, il deposito di titanio sottostante risulta fortemente orientato lungo la direzione cristallografica $\langle 002 \rangle$. Tracce degli altri riflessi



Q5

del titanio, anche se teoricamente di intensità maggiore nel caso di un campione non orientato, non sono visibili. Con la microscopia elettronica a scansione abbiamo osservato le caratteristiche morfologiche superficiali e in sezione trasversale dei vari ricoprimenti.

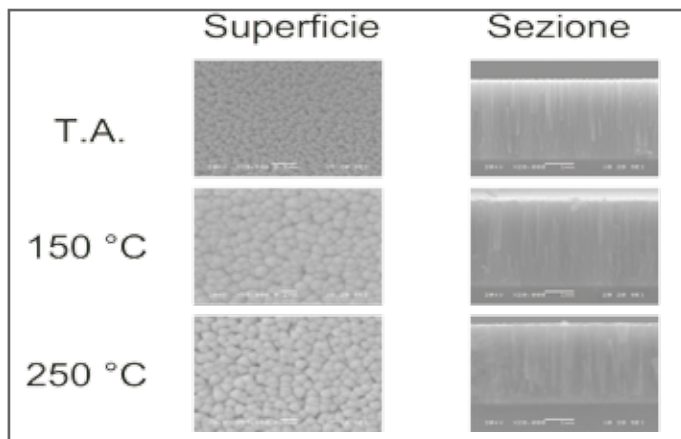
SEM (TiN)



Tutti i campioni, anche se in grado diverso, presentano una crescita colonnare dei film, del tutto coerente con l'orientazione preferenziale dei microcristalli osservata ai raggi X. La crescita colonnare induce una rugosità superficiale su scala submicrometrica che si sovrappone a quella su scala molto maggiore dovuta alla lavorazione dei pezzi. Nel caso del film di nitrato di titanio la sezione delle colonne diminuisce al crescere della temperatura di deposizione, ma questo avviene a scapito della densità del film, che risulta molto meno compatto, come si evidenzia dalle micrografie delle corrispondenti sezioni trasversali. Al contrario, nel caso del film di nitrato di cromo la sezione delle colonne cresce al crescere della temperatura di deposizione e il film diventa più compatto.



SEM (CrN)



Sulla base dei risultati sopra riportati e delle misure di microdurezza, rugosità e micro-scratch effettuate a cura degli altre unità partecipanti al progetto, sono stati scelti il tipo di materiale sul quale depositare il film, il tipo di film e le condizioni di deposizione: su inserti di lega di alluminio tipo 6000 abbiamo depositato uno strato di nitrato di titanio a temperatura ambiente o uno di nitrato di cromo a 150 °C e questi inserti sono stati inseriti negli stampi per produrre un certo numero di stampaggi con i vantaggi che vi verranno illustrati dagli altri colleghi.

Vi ringrazio per l'attenzione.

Passo la parola al professor Benedetti.

Dott. R. Crosta



Intervento

Prof. Alvise Benedetti

*Università Ca' Foscari
di Venezia*

Mi chiamo Alvise Benedetti sono un docente dell'Università Ca' Foscari di Venezia.

Abbiamo ritenuto opportuno con i colleghi di dare anche alcune informazioni su di una realtà, locata al Parco VEGA, che può e potrà essere di interesse alle varie aziende che operano nel settore. Come avete visto da quello che vi ha detto il collega che mi ha preceduto, mettere a punto uno strato sottile non è sempre così semplice. Tale operazione infatti necessita di un approfondito studio sia per quanto riguarda l'ideazione che la preparazione. Avere una realtà di trasferimento tecnologico operativo nel territorio potrebbe essere molto importante.

La Nanofab è un laboratorio che è stato finanziato dalla Regione Veneto grazie a fondi europei e in parte dal VEGA-Parco Scientifico Tecnologico di Venezia S.c.a.r.l. I soci al momento sono il VEGA e l'associazione CIVEN. La missione riguarda il trasferimento tecnologico su temi legati alle nanotecnologie. Tale laboratorio può essere utilizzato dalle aziende sia solo per analisi, sia per sviluppare progetti assieme a Nanofab o in esclusiva, affittando locali e macchinari. Può essere usato anche per istruire personale già operante nelle imprese che può diventare esperto su un particolare strumento.

CIVEN è un'associazione tra le 3 università venete di Padova, Verona e Venezia. Qualche cifra: come dicevo prima sono stati stanziati circa 20 milioni di euro, ci sono circa 700 metri quadrati di laboratorio, oltre 100 apparecchiature scientifiche e due camere bianche. La ricerca è coordinata da un direttore scientifico affiancato al momento da 12 ricercatori. Nel giro di un anno questo numero sarà raddoppiato.

Prima il professor Battaglin elencava tutta una serie di strumenti in grado di fare deposizione. In realtà in questo laboratorio voi potete trovare praticamente gran parte delle cose che aveva elencato prima il collega.

Deposizione di tipo Chimico (PECVD):

opera mediante polimerizzazione superficiale di un precursore opportunamente attivato

Esempi applicativi su metalli:



- Protezione chimica: rivestimenti anticorrosivi trasparenti (SiO_x , TiO_x , AlO_x , ...). Maniglie, rubinetteria, oreficeria,...
- Protezione dall'usura: rivestimenti ad elevata durezza (DLC, CN_x , SiOC). Componentistica meccanica, stampi e componenti estrusori per materie plastiche,...

Talune applicazioni possono essere a punto anche su particolari componenti in materiale plastico.

Deposizione di tipo fisico (PVD): opera mediante deposizione superficiale di un vapore generato da un solido.

Esempi applicativi su metalli:

- protezione dall'usura: rivestimenti ad elevata durezza e ridotto coefficiente d'attrito (TiN , TiAlN , TiCN). Componentistica meccanica, utensili per la lavorazione di materiali abrasivi, utensili da taglio;
- protezione dalla corrosione: rivestimenti ad elevata resistenza all'ossidazione e ridotto coefficiente d'attrito (CrN). Componentistica meccanica, stampi e componenti estrusori per materie plastiche.

Sol-gel: può essere impiegata per la deposizione superficiale di un film protettivo comprendente silice o ossidi funzionalizzati.

Esempi applicativi su materie plastiche:

- protezione dall'usura;
- aumento della durezza superficiale;
- manufatti estetici antigraffio.

Cold-spray: particelle metalliche vengono sparate sino a velocità supersonica contro una superficie per generarvi per deformazione plastica uno strato coeso e compatto

Esempi applicativi su materiali metallici:

- protezione dall'usura e dalla corrosione.

Grazie. Grazie a tutti i relatori anche per il rispetto dei tempi.
C'è una domanda.

Fate anche ricoperture a base di nichel e in particolare con nichel con alta percentuale di fosforo?

Dott. R. Crosta

Domanda dal pubblico



Intervento dal pubblico

Dott. R. Crosta

Intervento

Prof. Marco Scapin

Venezia Tecnologie



**Breve
presentazione di Venezia
Tecnologie**

Q5

Non abbiamo tecnica di deposizione galvanica perché appunto si vuole anche proporre queste tecniche come alternative alla galvanica e si può provare a fare ricoprimenti PVD di nichel allo stesso modo durezza, tanto vale anche per il cromo e altri metalli.

Altre questioni? Darei la parola per gli ultimi due interventi a Venezia Tecnologie, al dottor Bernardo Molinas e al dottor Marco Scapin, prego.

L'argomento di questa presentazione, in cui ci succederemo io e il mio collega, il dottor Bernardo Molinas, è la "Descrizione di un sistema per la valutazione sperimentale del comportamento di materiali per stampi per l'iniezione di polimeri termoplastici".

Abbiamo visto, negli interventi precedenti, come siano disponibili molte informazioni interessanti su materiali per stampi ed eventuali rivestimenti; pensiamo però che possa essere utile soprattutto per le aziende che per la prima volta si interessano a questo tipo di argomenti poter procedere anche con una verifica sperimentale, per poter 'toccare anche con mano' queste nuove soluzioni e verificare direttamente se corrispondono alle proprie esigenze. Proprio in quest'ottica è stato sviluppato il sistema di valutazione che mi accingo a descrivervi.

Prima, però, permettetemi due parole su Venezia Tecnologie. È una società per azioni che ha tra i propri azionisti ENI, VEGA (il Parco Scientifico e Tecnologico di Venezia) e INPACT, una società francese che si occupa di produzione e commercializzazione di semi conduttori. Ha la propria sede a Porto Marghera, proprio qui nelle vicinanze, in via delle Industrie; ha 38 dipendenti, per la maggior parte laureati e diplomati; dispone di propri laboratori di analisi e caratterizzazione e di una ricca dotazione strumentale. Si occupa in generale di ricerca e sviluppo, sia in proprio che



in collaborazione con università, centri ricerca, laboratori pubblici e privati, principalmente nel settore dei materiali, e in particolare di materiali plastici, metallici, ceramici, semi conduttori. Svolge anche attività di consulenza e trasferimento tecnologico, problem solving e anche analisi per conto di aziende terze del territorio. Chi fosse interessato ad avere altre informazioni può visitare il nostro sito: www.veneziatecnologie.it.

Questo è il sommario dell'intervento: ci sarà una prima parte con una introduzione, una descrizione della progettazione e realizzazione di uno stampo modello, quindi tutti i dettagli relativi alle impronte, agli inserti, alle modalità di iniezione e la descrizione delle prove che sono state effettuate con questo stampo. Poi cederò la parola al mio collega, il dottor Molinas, che vi parlerà di tutte le valutazioni che sono state eseguite sui materiali a valle delle prove di stampaggio, vi descriverà le metodiche e i risultati ottenuti. Seguiranno poi le conclusioni.

Uno dei principali obiettivi del progetto stampi è quello di realizzare, valutare e mettere a disposizione delle imprese che operano in questo settore (quello dello stampaggio ad iniezione di polimeri termoplastici) un sistema che consenta una valutazione sperimentale diretta, su una scala pilota e quindi con costi e rischi contenuti, del comportamento di vari materiali per stampi in condizioni operative assegnate, ovvero con certi materiali polimerici e certe condizioni di processo. Questo strumento, questo sistema, dovrebbe costituire un valido aiuto nella scelta dei materiali per stampi più idonei, più adatti ad una data applicazione e dovrebbe servire ad integrare l'insieme delle conoscenze e dei dati già disponibili, di cui abbiamo visto alcuni esempi negli interventi precedenti.

L'obiettivo è stato raggiunto in questo modo: attraverso la progettazione e costruzione di uno stampo modello compatibile per dimensioni di ingombro e capacità di plastificazione con una delle presse ad iniezione di cui disponiamo nei nostri laboratori, uno stampo in grado di alloggiare nella sua parte fissa fino a 8 inserti di materiali diversi esponendoli contemporaneamente, durante prove

Sommario dell'intervento

Obiettivi dell'attività sperimentale svolta all'interno del Progetto "Stampi"



Q5

controllate di stampaggio, alle medesime condizioni operative. Con questo stampo modello sono state eseguite due serie di prove di stampaggio con due diversi polimeri termoplastici, un policarbonato e una poliammide 66 caricata. Successivamente sono state individuate ed applicate numerose tecniche di indagine anche sofisticate per valutare in modo comparativo il comportamento di questi diversi materiali per stampi ed evidenziare eventuali fenomeni di danneggiamento, usura o degrado, manifestatesi fin dai primi momenti, ovvero dalle prime stampate. Di questa ultima parte parlerà poi il dottor Molinas. I risultati ottenuti nel corso di questa sperimentazione, in particolare quelli relativi allo stampaggio eseguito con la poliammide 66 caricata, ci hanno indirizzato alla scelta di un materiale con cui realizzare degli inserti da destinare ad una specificata applicazione in campo industriale. E' proprio a livello industriale, con la collaborazione della ditta Polplastic, che abbiamo potuto verificare se ciò che era stato visto a livello di laboratorio in qualche modo veniva confermato anche a livello industriale.

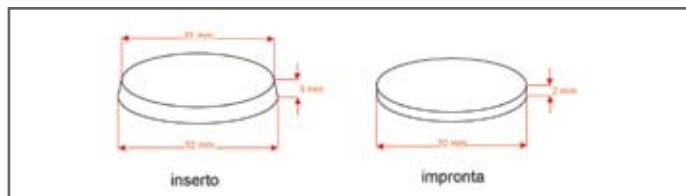
La progettazione e realizzazione dello stampo modello

Per quanto riguarda i criteri seguiti nella progettazione dello stampo, innanzitutto abbiamo dovuto individuare un giusto compromesso nel dimensionamento degli inserti e delle impronte delle cavità dello stampo per ottenere contemporaneamente una serie di vantaggi di cui poi vedremo in dettaglio. Abbiamo dovuto disporre adeguatamente le impronte in modo da garantire un corretto bilanciamento nel riempimento delle diverse cavità e dunque che tutti gli inserti dei diversi materiali da 'testare' fossero realmente sottoposti alle stesse condizioni di esercizio. Abbiamo voluto mantenere anche la possibilità, in relazione a quelle che possono essere le necessità anche diverse della sperimentazione, di utilizzare un numero variabile di inserti e quindi di alimentare 2 o 4 o anche 8 cavità.

È stata scelta, poi, una modalità particolarmente critica di riempimento delle impronte per enfatizzare il più possibile gli effetti degradativi legati al processo di iniezione.



Dimensioni degli inserti e delle impronte



In questa slide vediamo due disegni con dettaglio delle dimensioni dell'inserto e dell'impronta. Come noterete, sia l'inserto che l'impronta sono molto piccoli: l'inserto è 3 millimetri di spessore e circa una trentina di millimetri di diametro, è di forma tronco conica per poter essere vincolato in maniera efficace all'interno dello stampo; l'impronta è ridotta veramente al minimo, sono solo 2 millimetri di spessore e 30 millimetri di diametro. L'utilizzo di inserti di piccole dimensioni ha dei vantaggi che sono rappresentati principalmente dal fatto che inserti così piccoli possono essere realizzati anche quando i materiali da testare sono disponibili in quantità veramente ridotta, oppure quando i ricoprimenti che si vogliono provare sono difficili da realizzare o molto costosi. Le ridotte dimensioni degli inserti conferiscono loro una certa maneggevolezza, soprattutto quando si deve procedere a tutta una serie di verifiche magari, anche nel corso dello stampaggio. È possibile infatti applicare varie tecniche di caratterizzazione senza procedere a tagli e sezionamenti, che nel caso di prove non distruttive porterebbero inevitabilmente all'interruzione della prova, con il vantaggio di poter valutare i medesimi inserti con un numero arbitrario di stampate.

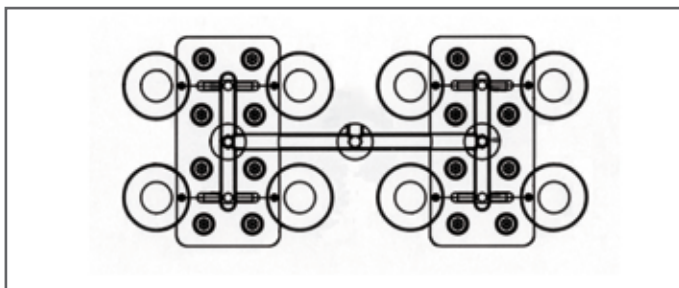
Per quanto riguarda il dimensionamento delle impronte, l'utilizzo di impronte molto piccole garantisce innanzitutto un consumo molto contenuto di materiale termoplastico (nel nostro caso il volume di tutto il corpo stampato è di circa 21,6 cm³); inoltre, gli spessori sottili consentono di arrivare a tempi di raffreddamento molto brevi e questo permette di ridurre il tempo di ciclo (siamo arrivati a circa 15 secondi a stampata) e quindi di abbreviare notevolmente la durata complessiva della sperimentazione. Infine, i pezzi piccoli e maneggevoli consentono anche di effettuare una serie di



Q5

valutazioni dirette sul pezzo stampato, ovvero misure come la trasparenza (o 'haze') nel caso di materiali trasparenti, o misure di finitura superficiale (o 'gloss') nel caso di materiali opachi.

Disposizione e "bilanciamento" nel riempimento delle impronte



Questo è uno schema in cui si vede la disposizione delle cavità all'interno dello stampo, e lo schema sotto è nella realtà la forma dell'oggetto stampato, ovvero la matterozza con gli otto dischi ottenuti.

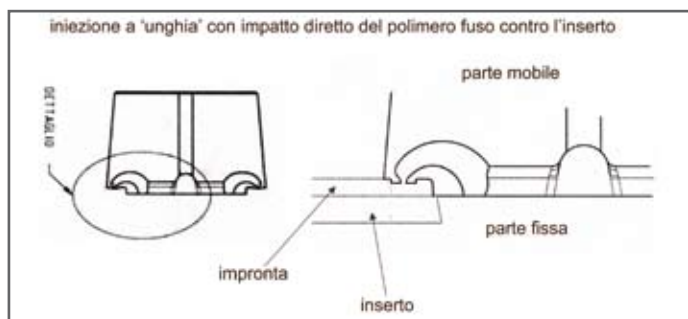
Disposizione e "bilanciamento" nel riempimento delle impronte



Per quanto riguarda la modalità di riempimento delle impronte, come dicevo è stata scelta una modalità particolarmente critica, con una iniezione per così dire a 'unghia'.



Modalità di riempimento delle impronte



In questo modo il flusso del materiale polimerico va direttamente ad investire la superficie dell'inserto. Questo rende la situazione particolarmente critica e accelera il manifestarsi degli effetti negativi dello stampaggio.

Lo stampo: la parte fissa (alloggiamento inserti)



Ecco alcune foto dello stampo nella realtà. In questa vedete la parte fissa, con l'alloggiamento degli inserti (che in questo caso non sono montati, per cui sono visibili le cavità corrispondenti); si vede abbastanza chiaramente la piastra che permette il bloccaggio degli inserti tronco-conici che ho mostrato prima.

Sull'altra figura, invece, è visibile la parte mobile, con evidenza delle impronte delle cavità e dei canali di alimentazione, e di tutta la parte relativa agli estrattori.

Con questo stampo modello sono state eseguite due serie di prove, come accennavo prima: una con policarbonato non caricato trasparente, materiale che per le sue elevate temperature di processo è adatto ad evidenziare soprattutto



Q5

effetti di tipo 'corrosivo'; un'altra con una poliammide 66 caricata con 15% carica minerale (talco), materiale evidentemente più adatto ad evidenziare effetti di tipo 'abrasivo'.

Lo stampo: la parte mobile (impronte)



La scelta di questi materiali è stata effettuata sicuramente con l'intenzione di enfatizzare separatamente i due effetti, 'corrosivo' ed 'abrasivo', ma bisogna notare che abbiamo evitato volutamente di utilizzare materiali eccessivamente critici, per esempio un materiale autoestinguente che è notoriamente molto corrosivo o un materiale rinforzato con fibra a vetro, notoriamente molto abrasivo. Con questi materiali eccessivamente critici questi effetti sarebbero stati fin troppo evidenti; i due che abbiamo scelto sono invece tali da consentirci di vedere gli effetti in maniera abbastanza fine. Riguardo alla poliammide 66, vi anticipo che questo è il polimero che è stato utilizzato nell'esecuzione delle prove industriali.

La pressa ad iniezione





Questa è una foto della pressa a iniezione utilizzata nella sperimentazione: è una Battenfeld 750, diametro vite 35 mm, forza massima di chiusura 750 kN.

Passiamo, quindi, a descrivere brevemente le caratteristiche dei due materiali plastici utilizzati nelle due serie di prove. Queste sono le caratteristiche del policarbonato: tipo trasparente, colore naturale, "multi purpose", media viscosità LEXAN 141 R della General Electric.

Le caratteristiche del PC

- tipo: trasparente, colore naturale, 'multi purpose', media viscosità
- nome commerciale: LEXAN 141 R
- produttore: General Electric
- principali proprietà:
 - polimero amorfo (T_g 148°C)
 - MVI: 12 cm³/10 min (@ 300°C, 1.2 kg)
 - Densità: 1.2 g/cm³
 - HDT: 125°C (@ 1.82 MPa), 136°C (@ 0.45 MPa)
 - Modulo elastico: 2300 MPa
 - Sforzo a snervamento: 63 MPa

Nella slide sono riportate alcune delle proprietà più salienti. Direi che il dato più interessante è che si tratta di un polimero amorfo con una temperatura di transizione vetrosa (T_g) decisamente molto alta (148°C), con una viscosità media, corrispondente ad un Melt Volume Index di circa 12 cm³/10 minuti. Queste sono le condizioni di processo utilizzate: materiale pre-essiccato, temperatura del cilindro intorno ai 285/290°C, temperatura dello stampo 80°C, tempo totale del ciclo 15 secondi, numero di stampate effettuate: due serie di 10.000, e quindi complessivamente circa 20.000. Non è un numero grandissimo se confrontato con i numeri che prima ha mostrato il professor Bonollo, però direi che siamo su una piccola serie, quasi al bordo di una media serie. Tenendo conto che abbiamo utilizzato delle tecniche di indagine piuttosto sofisticate, si tratta di un numero di stampate sufficiente ad evidenziare già i primi effetti. Vediamo l'elenco degli inserti che sono stati testati con il policarbonato: abbiamo tre tipi di acciaio, una lega di rame e

Dettagli sulla sperimentazione: i polimeri utilizzati per l'iniezione, i materiali metallici per gli inserti, le condizioni operative

**Q5**

berillio, una lega di rame particolare di cui ha parlato prima il professor Bonollo, una lega di alluminio delle serie 7000 e due ricoprimenti (uno in nitrato di titanio e uno in nitrato di cromo) tutti e due su lega di alluminio della serie 6000.

Gli inserti valutati con lo stampaggio del PC

- 1) acciaio 2343 temperato 48HRC
- 2) acciaio C45
- 3) acciaio 2738
- 4) lega Cu/Be
- 5) lega Cu
- 6) lega di alluminio 7000
- 7) lega alluminio 6082 ricoperta con TiN
- 8) lega alluminio 6082 ricoperta con CrN

Queste sono invece le caratteristiche dell'altro materiale plastico utilizzato nella seconda serie di stampate, la PA66 caricata. Si tratta di un materiale opaco, di colore grigio, caricato con 15% di talco.

Le caratteristiche della PA66 caricata

- tipo: opaco, colore grigio, caricato con 15% di talco
- nome commerciale: PA66 M4 GRIGIO A 190 G
- produttore: MULTICHEM s.r.l.
- principali proprietà:
 - polimero semicristallino (Tg 60°C, Tm 260°C)
 - Densità: 1.28 g/cm³
 - HDT: 70°C (@ 1.82 MPa), 220°C (@ 0.45 MPa)
 - Modulo elastico: 3800 MPa (d.a.m.) 2000 MPa (cond.)
 - Sforzo a snervamento: 55 MPa

Sulla slide sono riportati il nome commerciale ed il fornitore, un'azienda locale. Queste sono le principali proprietà del materiale: si tratta di un semi cristallino con una Tg relativamente bassa, ma una temperatura di fusione molto alta sui 160°C, che conferisce al materiale caratteristiche termiche decisamente di tutto rispetto. Riguardo le condizioni di processo, avendo una temperatura di fusione molto alta ha dovuto essere stampato a temperatura piuttosto elevata (255÷265°C); la temperatura dello stampo



è stata posta a 60°C. Anche in questo caso il tempo totale di ciclo è intorno ai 15 secondi. Con la PA66 caricata sono state effettuate 10.000 stampate, che sono risultate già sufficienti ad evidenziare degli effetti abrasivi, nonostante il talco notoriamente non sia una delle cariche più abrasive.

Gli inserti valutati con lo stampaggio della PA caricata

- 1) acciaio 2343 temperato 48HRC
- 2) acciaio C45
- 3) acciaio 2738
- 4) lega speciale Al/Si
- 5) lega Cu
- 6) lega di alluminio 7000
- 7) lega alluminio 6082
- 8) lega alluminio 6082 ricoperta con CrN

Questo è l'elenco dei materiali per inserti provati con la poliammide caricata. Anche in questo caso abbiamo i tre acciai che abbiamo utilizzato un po' come riferimento; abbiamo introdotto poi una lega speciale alluminio silicio; abbiamo ancora la lega di rame, la lega di alluminio 7.000; questa volta però c'è un confronto tra la lega di alluminio 6.000 "nuda" per così dire e quella ricoperta con nitruro di cromo. La scelta del nitruro di cromo è stata effettuata sulla base di una serie di valutazioni preliminari, dalle quali sembrava emergere una superiorità di caratteristiche di questo ricoprimento rispetto al nitruro di titanio.

Parlerò di alcune caratterizzazioni effettuate nel nostro centro di ricerca industriale (Venezia Tecnologie) e di altri test effettuati in collaborazione con enti esterni.

Si tratta della caratterizzazione dei materiali, cioè substrati nudi o con un ricoprimento, con un film protettivo, che sarebbero i candidati sia per inserti modello da utilizzare nello stampo pilota sia per gli inserti industriali da utilizzare in presse di produzione.

Le caratterizzazioni dei materiali scelte, da effettuare prima e dopo l'iniezione di polimeri, sono state Microdurezza, Micro-Scratch, Microscopia Elettronica a Scansione (SEM), sonda EDS, Microscopia Ottica Stereo e Microscopio Metallografico, la Microscopia di Forza Atomica (AFM) e

Intervento

Dott. Bernardo Molinas

Venezia Tecnologie



Q5

Descrizione dettagliata dei test e dei risultati

la Rugosimetria a Contatto. Altre prove in corso: abbiamo voluto aggiungere il controllo della corrosione degli inserti modello dopo iniezione, in ambiente saturo di vapore acqueo o altri ambienti aggressivi ed è stato già citato il fatto di avere a disposizione a Venezia Tecnologie altri test che riguardano proprio i manufatti, le qualità ottiche, la finitura etc.

Caratterizzazioni prima delle prove d'iniezione

Passiamo allora ad una descrizione dei risultati. Parleremo prima dei risultati precedenti alle prove di iniezione. Queste prove sono state condotte a Venezia Tecnologie e in grande parte nel Dipartimento dell'Università di Padova con sede a Vicenza.

Si è osservato come, con diverse condizioni di deposizione, con le due tipologie di nitruri, le diverse temperature di deposizione e i diversi spessori, sono stati ottenuti incrementi diversi della **Microdurezza Vickers** rispetto a quella del substrato. Quello che ci interessava di più era nobilitare la lega di alluminio della serie 6000 anche se, come spiegava il professor Battaglin, sono stati utilizzati altri substrati. Questo primo test di Microdurezza ci ha indirizzato alla scelta delle condizioni per la deposizione del film, certamente con l'aiuto di altri test già citati dal prof. Battaglin.

E' stata interessante anche l'introduzione di una tecnologia come **Microscratch** per la scelta del ricoprimento ottimale. I test sono stati condotti nei laboratori di Nanofab. La tecnica per indagare la qualità del film e la sua adesione è molto interessante perché vengono registrati gli andamenti del carico applicato, dello sforzo tangenziale, della profondità della punta rispetto alla superficie monitorata e anche l'emissione acustica. Grazie a questo test si misurano i valori del carico critico di rottura, ottenuti sia con il carico critico ottico - cioè tramite la successiva ispezione della traccia con un microscopio - o il carico critico acustico - grazie all'aumento del segnale di emissione acustica. Per il film di nitruro di cromo e per il film di nitruro di titanio, sono stati rilevati valori del carico critico tra circa 4 e 6 N. Dai valori di carico L ed altri aspetti della morfologia dello scratch è stato evidenziato che i comportamenti dei due

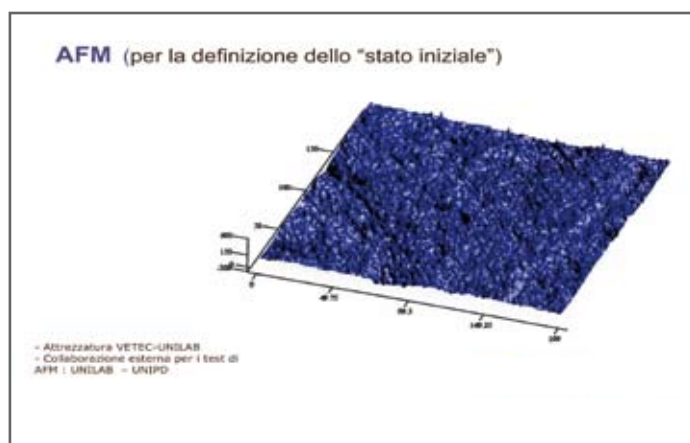


film sono simili, con un comportamento e caratteristiche leggermente migliori nel caso del nitrato di cromo.

E' per questo che con i valori di Microdurezza e Micro-Scratch, e anche da aspetti morfologici rilevati dalla Microscopia Elettronica SEM e la sonda EDS, ci siamo indirizzati verso la scelta del nitrato di cromo come film più adeguato per le prove con pressa di produzione, cioè al caso dell'inserto industriale, mentre per i modelli abbiamo tenuto come materiale del film i due nitrati, da mettere a confronto.

Sulla **microscopia AFM**: questa tecnica, per la quale si usa una attrezzatura prima presente nei nostri laboratori e adesso in uso a Unilab, con misure effettuate in collaborazione con Unilab e Università di Padova, è ottimale per questo lavoro, anche se spesso è un po' difficile da applicare. La nostra esperienza deriva da un settore molto "high tech", quello della produzione di fosforo d'indio, InP, dove la finitura superficiale di "wafers", dopo lucidatura, richiede misure di rugosità dell'ordine degli Angstrom. La nostra attrezzatura ha due virtù: da un lato arriva quasi a quella che si chiama la risoluzione atomica (in realtà la microscopia di forza atomica non arriva mai alla vera risoluzione atomica, ma comunque dovete sapere che un "fratello" di questo strumento ha dato luogo ad un premio Nobel per due fisici che lavoravano alla IBM con lo Scanning Tunneling).

AFM (per la definizione dello stato iniziale)



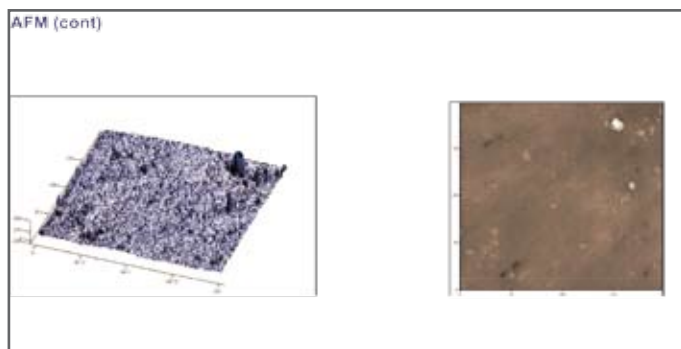


Q5

La seconda virtù della microscopia AFM è quella di lavorare su una certa area piuttosto che su una riga. Per questo motivo fornisce una visione molto chiara della morfologia della superficie. La misura di rugosità ha un'affidabilità più di quella ottenuta tramite la Rugosimetria a Contatto. Comunque anche la Rugosimetria a Contatto è stata messa da noi in campo visti i suoi costi operativi inferiori. E non ultimo, questo nostro strumento AFM è forse l'unico nel Veneto - acquistato appositamente - del tipo "stand alone".

Questo modello è particolarmente adatto ad applicazioni industriali non distruttive perché il campione va semplicemente appoggiato sul piano del laboratorio e la punta che costituisce l'elemento sensibile fa tutti i movimenti: x-y come scansione e z per rilevare la rugosità. In tutti gli altri modelli bisogna invece tagliare ed a volte alleggerire il campione che va appoggiato sul cristallo piezo-elettrico che costituisce un po' il cuore dello strumento. Questa è una mappa in 3D e questa in 2 dimensioni con i dettagli della morfologia.

AFM (cont)



Si rilevano campi da 150 micrometri quadri e vengono determinati profili della variabile z secondo una linea. Si possono studiare diverse direzioni per vedere se non ci sono aspetti morfologici con direzioni preferenziali. Vengono dopo misurati i valori di rugosità con diverse variabili (secondo le normative). Citiamo alcuni valori.



Dobbiamo pensare che per i nostri due lotti da 8 materiali per ogni lotto – si tratta allora di 16 materiali o situazioni diverse – e con tutte le tecniche di caratterizzazione abbiamo una matrice molto corposa di informazione. Io non presenterò in pratica le tabelle, però parliamo di centinaia e centinaia di dati. Presentiamo ad esempio valori di rugosità media Ra, che rappresenta una definizione classica per la rugosità, sulla lega 6082. Si tratta di una media perché abbiamo fatto misure lungo diverse direzioni. Osservate che stiamo misurando i nano-metri. La misura è coerente perché vediamo che per la lega 6000 abbiamo un valore di Ra pari a 12 nano metri e per altre leghe di alluminio valori simili (es: Ra = 11). Per gli acciai abbiamo una media di 6 nano-metri o 60 Angstrom; ciò è molto coerente in quanto il materiale è più duro, e allora con una la lucidatura buona si ottengono delle superfici più piate. Altri acciai hanno valori ancora più bassi di 40 Angstrom. Infine la lega 6000 con ricoprimento passa da un valore di 12 nano-metri (senza ricoprimento) ad un valore di 20 nanometri. Crediamo interessante far notare che il ricoprimento è molto duro (secondo le misure di durezza) ma, visto che è stato ottenuto per deposizione, semplicemente copia e addirittura magnifica la rugosità del substrato.

Passiamo adesso a tener conto dei risultati che riguardano la superficie di questi inserti modello o inserti industriali dopo l'iniezione di materiali polimerici.

In questo caso è stata fatta una campagna con **microscopia ottica e SEM** (elettronica ad scansione) molto intensa. Sono stati studiati centinaia e centinaia di campi. Si tratta del primo lotto dove il polimero era il policarbonato. In alto presentiamo una micrografia nelle vicinanze della zona dove l'iniezione era diretta, motivata dall'unghia che è stata predisposta per avere un effetto aggressivo sul materiale degli inserti. In basso esiste una zona auspicabilmente più tranquilla, la zona opposta a quella dell'iniezione diretta. Si tratta in questo caso dell'acciaio C45 anche se è stato utilizzato anche il 2343. Questi sono aspetti nuovi della morfologia osservati dopo le 20000 stampate. Con ingrandimenti 10 volte superiori, 600X, sempre per questo acciaio, si osservano effetti di corrosione creati dal materiale polimerico.

Caratterizzazioni dopo le prove d'iniezione con Policarbonato



Q5

Microscopia ottica



Anche sulla lega 7000 che è una lega già impiegata per stampi per la plastica, osserviamo effetti di corrosione. Vediamo adesso il risultato, sempre con 600X, per uno dei ricoprimenti (TiN). Anche qua si osservano dei punti di corrosione. Invece esiste una situazione molto interessante quando invece l'alluminio 6082 ha come ricoprimento il nitrato di cromo: non si osservano le zone di corrosione sopracitate.

Vediamo adesso in dettaglio i valori che ci consente di misurare la **microscopia di forza atomica, AFM**, in questa lega di Rame "ods" o, come viene a volte denominata in metallurgia, DSA (Dispersed Strengthened Alloy) ovvero lega, in questo caso rame, con una seconda fase costituita da particelle di ossido distribuita in essa). Avevamo detto che prima Ra era 9 nano metri; dopo lo stampaggio con 20.000 stampate abbiamo nella zona simmetrica opposta a quella d'iniezione diretta, cioè un po' meno esposta, un valore che cala, di 7 nm. Se abbiamo fiducia in questa misura di AFM (come ho sottolineato prima visto che sarebbe difficile o impossibile fare questi discorsi con valori di Rugosimetria di Contatto) in questo caso bisogna pensare che ci siano anche effetti, nelle prime migliaia di



stampate, di una sorta di diminuzione della rugosità. Dove c'è l'iniezione diretta, dove ci aspettiamo i problemi, c'è invece un valore di 13 nm cioè un aumento di rugosità. Comunque stiamo parlando di valori molto bassi.

La lega 7000 invece ha un valore basso in partenza di 8 nm; dopo le stampate questo valore si riduce a 6 nm (per l'effetto che abbiamo citato prima) e nella zona d'iniezione diretta rimane proprio quasi simile al valore iniziale: 7,4 nm.

Microscopia ottica



Per la lega che ci può interessare, la 6000 ricoperta con nitrato di cromo, i valori sono un po' più alti in partenza: circa 20 nanometri prima dell'iniezione. Dopo l'iniezione, nella zona meno esposta, si misurano circa 16 nanometri; la rugosità è appena più alta dove c'è l'iniezione diretta. Si tratta di un risultato abbastanza incoraggiante.

Nell'acciaio i valori sono molto bassi in partenza e rimangono tali dopo queste 20.000 stampate.

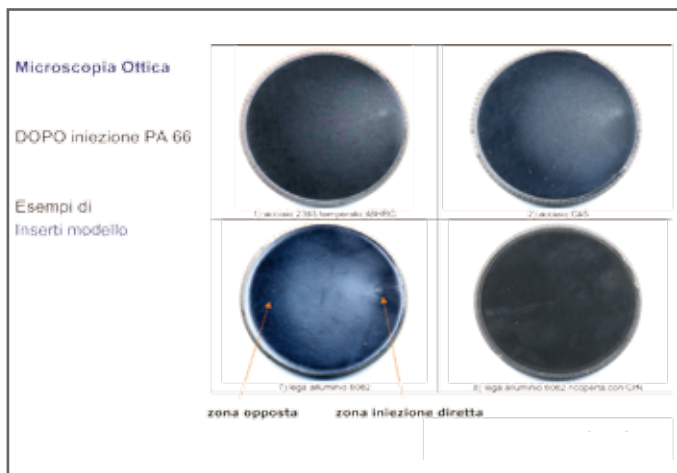
Certamente la AFM in questa misura di rugosità non può tener conto direttamente di effetti di altro tipo, come quelli prima citati, di corrosione.

Tramite la microscopia ottica abbiamo studiato il secondo lotto dopo l'iniezione del polimero PA66.



Q5

Microscopia ottica



Come vedete, questa è la zona di iniezione diretta che si vede bene nell'acciaio C45 e nel 2343; anche nella lega 6000 nuda; esiste invece solo un leggero effetto sulla 6.000 con ricoprimento. Osservando ad esempio la lega 6.000 “nuda” si osserva la differenza tra il chiaro effetto di impronta sulla zona dove è più attivo il flusso di entrata del materiale, e questa zona che è quella che chiamiamo “opposta” dove non troviamo degrado.

Sempre con microscopia ottica, ingrandimenti 60X, si studia l'acciaio 2343, in alto, nelle vicinanze della zona di iniezione diretta. Si trova una morfologia, come uno si può anche aspettare, a raggiera. In basso c'è una zona – zona opposta - dove l'effetto è minore o assente.

Abbiamo cambiato materiale adesso, per osservare la lega 6.000 nuda. La zona di iniezione diretta presenta forti graffi, un po' meno accentuati nella zona opposta. La 6000 con nitrato di cromo presenta pochi graffi o assenti sia nella zona più esposta sia in quella opposta.

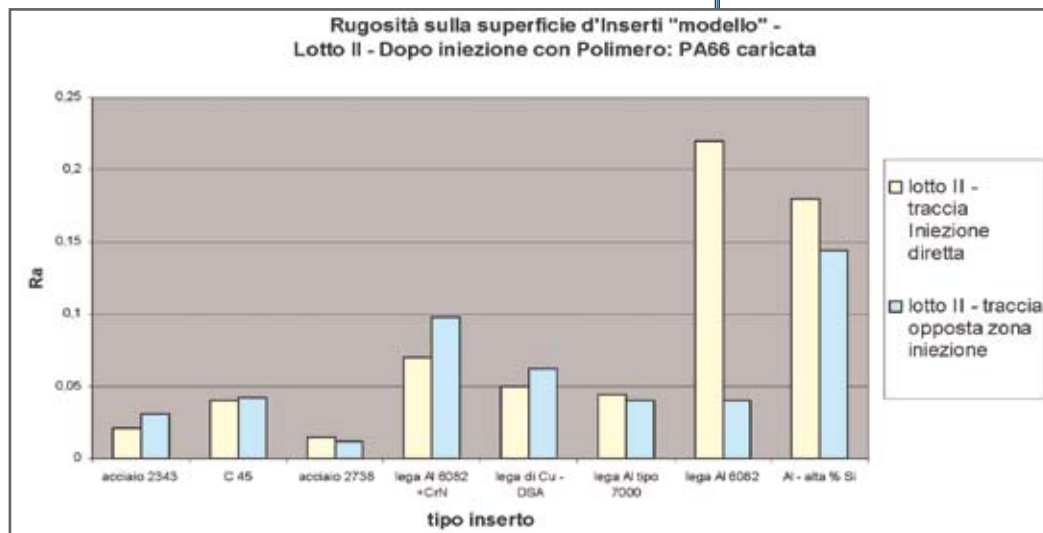
Caratterizzazioni dopo le prove d'iniezione con P66

Per un problema di costi nell'utilizzo della AFM - che non sono altissimi, ma non sono nemmeno indifferenti – gli inserti, dopo iniezione con P66, sono stati caratterizzati con Rugosimetria di Contatto, sufficiente nel caso dell'utilizzo di questo polimero più aggressivo.



Invece lo studio del gruppo di inserti, prima descritto, dopo l'iniezione con policarbonato, sarebbe stato impossibile con un'altra tecnica, secondo la mia modesta opinione, diversa dalla AFM.

Rugosimetria di contatto



Come vediamo nella Figura Ra versus tipo di inserto, è coerente la misura, in generale, tranne alcuni punti dove la rugosimetria richiederebbe sicuramente più misure per essere affidabile. Comunque i tre acciai si presentano coerentemente con valori relativamente bassi se messi a confronto con l'alluminio del tipo 7000, la lega 6000 nuda e la lega di Al con silicio.

Per quanto riguarda questa lega di rame DSA, vorrei sottolineare la possibilità di proporla come un materiale alternativo al rame-berillio nel caso in cui l'elemento berillio abbia dei problemi come inquinante o venga vietato dalla legge.

Vediamo allora che i valori più alti di rugosità creati dalle stampate, si creano, com'era da aspettarsi, nella lega nuda 6000, mentre la lega con ricoprimento CrN mantiene valori relativamente bassi, non molto lontani dalla lega 7000.

E' stata utilizzata certamente anche la microscopia SEM però questo è un bell' esempio dove non sempre la microscopia SEM è migliore di quella Ottica. La Microscopia Ottica ha un suo posto



Q5

importante per la visione d'insieme nella caratterizzazione fisica dei materiali e per ingrandimenti non troppo spinti e fino a 2000X. Con la microscopia SEM vediamo, il caso che ci può interessare di più, la lega 6000 con ricoprimento. Si osserva una situazione con danni non marcati.

Passiamo adesso agli ultimi risultati dopo l'iniezione di materiali polimerici in una pressa industriale. E' stata citata la collaborazione della ditta "Poletti e Polplastic": In questo caso l'inserto preparato dalla ditta presenta una morfologia particolare, una certa granularità per via del trattamento con micropalline di vetro. Questa procedura crea una sorta di lappatura però con una certa morfologia (rugosità come ondosità importante). Le superfici comunque sono dal punto di vista tecnico molto "buone" o ragionevoli. Per questo motivo ci troviamo ad osservare che, dopo un certo numero di stampate, questa ondosità può condurci, come avevamo già citato, a valori anche inferiori di rugosità. Esiste una transizione dove sono in competizione, la rugosità che ci potrebbe dare l'idea del degrado, e l'ondosità che nelle prime serie di stampate presenta un ammorbidimento. Quello che vediamo adesso è l'acciaio 2738 utilizzato da questa ditta per i suoi inserti: Nuovo, dopo il trattamento con micropalline e dopo 65.000 stampati. Si osserva un leggero effetto di spianatura. Infine, l'ultimo confronto lo facciamo con la lega 6000 e il ricoprimento di CrN.

Microscopia SEM

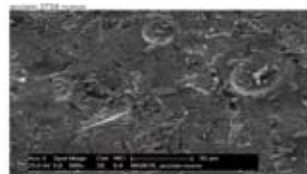
Microscopia SEM

DOPO l'iniezione di PA 66
Prove Industriali

In alto: condizioni di partenza

In basso: dopo 65.000 stampate

Acciaio 2738 (500 X)





Questa è la superficie dovuta a questo tipo particolare di trattamenti con le palline di vetro e questa seconda foto SEM corrisponde ad una situazione che consideriamo di degrado molto basso dopo test reali di iniezioni e 35.000 stampe.

Come conclusione vogliamo discutere i risultati anche con i presenti che avranno sicuramente, se provengono da ditte che fanno tutti i giorni stampi e/o manufatti con materiale polimerico, una valida opinione. Potremmo discutere i vantaggi dell'utilizzo di questo simulatore sperimentale. Il vantaggio principale consiste nel numero di stampe: ne abbiamo fatte 20.000, possiamo farne 30.000, 40.000; ma ad ogni modo un numero relativamente basso. Ciò perché poi andiamo ad utilizzare metodi di caratterizzazione, come avete visto, abbastanza sofisticati, in grado di evidenziare un degrado anche basso.

Vantaggi si trovano anche nell'utilizzo di due o più materiali candidati (non necessariamente i nostri otto) che il produttore voglia mettere a confronto.

Di nuovo, prima delle conclusioni finali, cito la collaborazione per i test di AFM di Unilab che è presente nel Parco Scientifico e Tecnologico di Venezia e dell'Università di Padova (dove si effettuano le misure con il Microscopio AFM di VETEC) e l'importante collaborazione con due aziende del settore polimeri, "Poletti" e "Polplastic".

Come conclusioni finali: con l'utilizzo di questo stampo modello sviluppato in questo progetto è possibile provare contemporaneamente fino ad otto diversi materiali per stampi o eventualmente con ricoprimenti, in condizioni confrontabili con quelle reali di esercizio. Il comportamento dei materiali e dei film può essere valutato in modo comparativo grazie all'impiego di varie tecniche di indagine anche sofisticate, in modo da cogliere - già dopo un numero relativamente ridotto di stampe - i primi eventuali segnali di deterioramento. Le indicazioni ottenute nel corso delle sperimentazioni ci consentono di confermare in alcuni casi o integrare le conoscenze già disponibili, agevolando la scelta del materiale più adatto ad una particolare situazione operativa. Riteniamo quindi che lo stampo modello possa costituire un valido strumento a disposizione delle imprese

Conclusioni



che operano nel settore dello stampaggio ad iniezione dei polimeri termoplastici per la scelta dei materiali da utilizzare per gli stampi.

Dott. R. Crosta

Io vi ringrazio per la vostra pazienza nell'ascoltarci oggi su una materia magari un po' complicata, però molto interessante per lo sviluppo di un settore che nel nostro territorio e del Veneto in generale è importantissimo. Vi auguro una buona serata.



Bibliografia

- (1) M. Poletti, F. Bonollo, M. Modesti:
**“L'ALLUMINIO COME MATERIALE PER
STAMPI INJECTION MOLDING: UN ESEMPIO
APPLICATIVO”**,
La Metallurgia Italiana 3 (2000), pp 17-23;
- (2) S. Cuel, F. Bovo, F. Bonollo, V. Wagner:
**“ESPERIENZE D'AVANGUARDIA DI
FRESATURA VELOCE/PROFONDA SU LEGHE
D'ALLUMINIO AD ALTA RESISTENZA”**,
Atti del Convegno “Macchine a iniezione, stampi in
leghe di alluminio e termoplastici avanzati”,
Milano (9 maggio 2000), Associazione Italiana di
Metallurgia;
- (3) F. Bonollo, G. Berti, V. Wagner, E. Bertocco, G.
Nicetto, N. Gramegna:
**“TECNOLOGIE D'AVANGUARDIA PER LA
CARATTERIZZAZIONE DEGLI STAMPI IN
LEGHE DI ALLUMINIO”**,
Costruire Stampi, 10 (2001), pp. 141-150;
- (4) M. Buffetto, U. Derudi:
**“CRITERI DI SELEZIONE DI MATERIALI PER
STAMPI IN LEGA DI ALLUMINIO”**,
La Metallurgia Italiana 3 (2000), pp 43-51;
- (5) A. Iacuzzi:
**“STAMPI IN ALLUMINIO:
ELOGIO DELLA LEGGEREZZA”**,
Plastix 3 (2006), pp 37-41;



- (6) AA.VV., Atti del Convegno
**“STAMPI IN LEGA DI ALLUMINIO PER
MATERIALI TERMOPLASTICI”**,
Vicenza (28 settembre 1999),
Associazione Italiana di Metallurgia.

Sitografia

www.aluplanet.com

www.alcandistribuzione.com

www.corus-koblenz.com

www.alumoulds.com

www.matweb.com

www.smt.sandvik.com





Q5





CAMERA DI COMMERCIO
INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA
VENEZIA



i Quaderni della Camera

Della stessa collana:

- 1 Prospettive e scenari dell'economia in un'Europa che cambia
- 2 Responsabilità Sociale: le reali opportunità per le imprese
- 3 IVa Giornata dell'Economia
- 4 Registro Imprese