

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Caratterizzazione sperimentale di adesivi epossidici monocomponenti per applicazioni automotive



Relatore:

Prof. Ing. Luca Goglio

Correlatore:

Ing. Raffaele Ciardiello

Correlatore aziendale:

Ing. Fiorenza Di Sciullo

Candidato:

Mauro Miranda

Marzo 2019

Indice

Introduzione	1
1. Stato dell'arte	5
1.1 Adesivi e giunti incollati	5
1.1.1 Scelta dell'adesivo	7
1.1.2 Teoria dell'adesione e preparazioni superficiali	19
1.1.3 Applicazione dell'adesivo	27
1.1.4 Configurazione dei giunti	30
1.2 Materiali	33
1.2.1 Acciaio Dual Phase	33
1.2.2 Resina epossidica monocomponente	35
1.3 Metodi	40
1.3.1 Arcan Test	41
1.3.2 Invecchiamento	43
1.3.3 Microscopio a scansione elettronica (FESEM) e spettroscopia EDX	43
1.3.4 Calorimetria a scansione differenziale (DSC) e analisi termo gravimetrica (TGA)	50
2. Attività preliminare	55
2.1 Spessore e confinamento dell'adesivo	55
2.2 Dimensionamento dei provini	57
2.3 Preparazione dei provini	57
2.4 Precarico imposto alla macchina Arcan	58
3. Test giunti DP-DP, con BETAMATE 1640G	61
3.1 Case study: overlap 15x22 mm	62
3.1.1 Overlap 15x22 mm: angolo di test 0°	62
3.1.2 Overlap 15x22 mm: angolo di test 45°	65
3.1.3 Overlap 15x22 mm: angolo di test 90°	69
3.1.4 Case study: overlap 15x22 mm, riepilogo e confronto	72
3.2 Case study: overlap 30x22 mm	75
3.2.1 Overlap 30x22 mm: angolo di test 0°	75
3.2.2 Overlap 30x22 mm: angolo di test 45°	79
3.2.3 Overlap 30x22 mm: angolo di test 90°	81
3.2.4 Case study: overlap 30x22 mm, riepilogo e confronto	85
3.3 Case study: provino invecchiato	87

3.3.1 Provino invecchiato: angolo di test 0°	87
3.3.2 Provino invecchiato: angolo di test 45°	88
3.3.3 Provino invecchiato: angolo di test 90°	89
3.3.4 Case study: provino invecchiato, riepilogo e confronto	90
3.4 Velocità massima di prova 30mm/min	92
3.4.1 Velocità massima di prova 30 mm/min: angolo di test 0	93
3.4.2 Velocità massima di prova massima 30 mm/min: angolo di test 45°	94
3.4.3 Velocità massima di prova 30 mm/min: angolo di test 90°	95
3.4.4 Case study: velocità massima, riepilogo e confronto	95
4. Conclusioni e sviluppi futuri	99
Simbologia	103
Acronimi	103
Bibliografia, sitografia e letteratura	104

Introduzione

Fin dall'antichità il genere umano ha sempre fatto utilizzo di collanti naturali come ossa, colla di pesce o piante. Soltanto dall'inizio de XX secolo, con lo sviluppo industriale della chimica organica, però, si sono sviluppati adesivi sintetici, fino ad arrivare ai giorni d'oggi in cui l'industria degli adesivi è sempre più affermata: è quasi impossibile provare ad immaginare un prodotto di uso quotidiano a casa, nell' industria, nei trasporti, che non preveda l'applicazione e l'utilizzo di almeno un adesivo.

L'impiego sempre più importante e necessario di questa classe di polimeri, è sicuramente conseguenza dello sviluppo continuo di nuovi materiali e del bisogno di giuntarli: come è possibile giuntare materiali differenti, con proprietà differenti, ma che, una volta uniti, preservino, se non anche migliorino, le proprie caratteristiche?

Tecniche di giunzione tradizionali comportano svantaggi, come è noto. Giunzioni termiche come le saldature possono alterare le proprietà meccaniche e di superficie nella zona di applicazione del calore; giunzioni come bullonatura o rivettatura sono ottenute forando il materiale e quindi danneggiandolo, ma soprattutto tutte queste tecniche di giunzione meccanica consentono il trasferimento degli sforzi in maniera localizzata [1].

Proprio per le loro caratteristiche fisico-chimiche, gli adesivi ovviano questi problemi: possono essere applicati su substrati anche diversi fra loro, molto spesso come un sottile strato, le temperature di applicazione e di polimerizzazione sono basse rispetto alle condizioni di saldatura e gli incollaggi consentono una distribuzione omogenea dei carichi trasmessi dal giunto [2].

L'utilizzo degli adesivi ha trovato, nel corso degli anni, un'essenziale importanza nel settore dell'automotive e aerospaziale, vista la necessità di alleggerire le strutture [3]. Storicamente, il peso di una vettura tende ad aumentare, da una parte a causa dei dispositivi di comfort e di sicurezza e dall'altra per il design delle auto recenti, che tende alla realizzazione di vetture di grande dimensione [4].

In contrapposizione, però, il mercato richiede un'auto sempre più leggera affinché si riduca il consumo di carburante e conseguentemente l'emissione di gas inquinanti. La Commissione Europea ha infatti imposto una riduzione del limite di CO₂ a 95 g/km e ultimi studi dimostrano che, riducendo di 100 kg il peso della vettura, si ha una riduzione di CO₂ del 3-5 % [4].

Nasce, conseguentemente, la necessità di dover andar ad alleggerire la vettura in modi che non vadano ad influenzare le due caratteristiche precedentemente dette: bisogna quindi avere buone caratteristiche di resistenza e tenacità delle parti strutturali, ma con pesi ridotti e una buona formabilità del materiale. La soluzione è rappresentata non solo dall'utilizzo di particolari metalli nella realizzazione della scocca o del telaio, ma anche nell'utilizzo di tecniche di giunzioni adesive.

A proposito di ciò, l'utilizzo di acciaio alto resistenziali e di alluminio, ha sicuramente contribuito ad un alleggerimento delle parti strutturali, in particolare della scocca.

È chiaro che per favorire ancor più la diminuzione di peso, questi materiali dovranno essere giuntati con adesivi: non solo non comportano un aumento eccessivo del peso, ma essendo sistemi polimerici, permettono l'isolamento galvanico dei pezzi. Questa è una caratteristica da tenere in considerazione quando si giuntano materiali differenti con conduttività termiche ed elettriche differenti, ma soprattutto con diverso potenziale standard di riduzione: l'adesivo rallenta e protegge dal fenomeno della corrosione [4].

“La produzione di un veicolo può essere divisa in tre processi: produzione della scocca, deposizione della vernice e assemblaggio. A seconda dell'applicazione e delle caratteristiche superficiali del substrato, alcuni adesivi saranno più adatti di altri” [4].

Trattando principalmente substrati metallici usati durante la produzione della scocca, gli adesivi che risultano essere più performanti sono resine epossidiche monocomponenti resistenti agli urti. Questa caratteristica è conferita dalla loro particolare composizione chimica e influenza positivamente le proprietà del veicolo: non solo si alleggerisce il veicolo, ma si aumentano le caratteristiche di dissipazione dell'energia durante l'urto, si conferisce un aumento dell'allungamento a rottura dei giunti, della resistenza del giunto e in generale della performance del veicolo.

Il lavoro di ricerca svolto è una continuazione del progetto “JOI-MICROSIM”: una collaborazione tra FCA-CRF e il Politecnico di Torino, riguardante la caratterizzazione di giunti adesivi con resine epossidiche monocomponenti applicate su substrati metallici tipici delle lamiere in ambito automotive.

La ricerca si è incentrata principalmente sulla caratterizzazione meccanica di un adesivo epossidico monocomponente in fase di industrializzazione, mediate prove di trazione secondo diversi angoli di carico di giunti adesivi realizzati con provini di acciaio DP, acciaio al boro e ibridi alluminio-ferro, incollati con adesivo epossidico monocomponente.

I test si differenziano, da un punto di vista esecutivo, in termini di: lunghezza della superficie d'incollaggio, spessore strato adesivo, velocità di prova, condizioni di cura e, appunto, angoli di prova. Quest'ultimo parametro è il vero valore aggiunto della ricerca: per quanto l'industria degli adesivi sia consolidata, ogni qual volta ci si riferisce alle caratteristiche meccaniche di un adesivo, si intende sempre resistenze meccaniche a trazioni longitudinali alla superficie di incollaggio. Questo è raramente vero durante situazioni di effettiva sollecitazione (anche all'urto) di una vettura ed è quindi opportuno andare a valutare le varie risposte ai vari angoli. Il presente lavoro di tesi, indipendentemente dalla ricerca svolta, si concentrerà sul caso di giunti di acciaio DP con BetamateG.

La prima parte del lavoro di tesi si è focalizzata sulla realizzazione dei provini, col materiale fornito dal FCA ITALY - GROUP MATERIALS LABS (CRF), all'interno del laboratorio del dipartimento d'ingegneria meccanica e aerospaziale (DIMEAS) del politecnico di Torino.

Realizzati i provini con tutte le configurazioni, si è passati alla seconda fase di test: testare a trazione a vari angoli i provini. È stata la fase più lunga di tutta l'attività di ricerca ed è stata svolta presso la Magneti Marelli, con un'attrezzatura del tipo Arcan, FCA non aveva mai usato questo tipo di attrezzatura per test con giunti adesivi, in particolare ad angoli differenti.

Terza fase del lavoro di ricerca è stata effettuare un trattamento di invecchiamento presso i laboratori CRF di Mirafiori, con lo scopo di andare a testare i provini invecchiati e vedere quanto il trattamento influenzi la resistenza meccanica del giunto.

Ultima fase del lavoro è stata svolta presso i laboratori del dipartimento di scienza applicata e tecnologia (DISAT) del politecnico di Torino: sono state condotte analisi ottiche al microscopio a scansione elettronica ai fini di andare ad investigare eventuali esfoliazioni dello strato superficiale di zincatura e analisi termiche per valutare se la polimerizzazione dell'adesivo fosse incompleta al termine della cura effettuata durante la realizzazione dei provini stessi e il quantitativo di cariche minerali presenti all'interno della formulazione dell'adesivo.

1. Stato dell'arte

Nei paragrafi seguenti saranno illustrati i principi base degli adesivi e dell'incollaggio, i materiali trattati nel presente lavoro di tesi, i metodi e gli strumenti utilizzati, per permettere una più facile comprensione del vero lavoro sperimentare di tesi.

1.1 Adesivi e giunti incollati

La realizzazione di un giunto incollato si ottiene tramite l'utilizzo di un *adesivo*: “una sostanza non metallica, capace di congiungere due substrati, non necessariamente simili, mediante fissaggio superficiale (adesione) e in modo tale che il legame ottenuto possieda un'adeguata forza interna (coesione)”, posto tra due *aderendi* (UNI EN 923) [1].

Per *adesione* si intende l'attrazione tra molecole di tipo differente dovuta a legami covalenti primari (lunghezza 0.1-0.2 nm, energia 150-9500 kJ/mol), legami ionici (lunghezza 0.2-0.3 nm, energia 400-800 kJ/mol), interazione di Van der Waals (lunghezza 0.4-0.5 nm, energia 2-15 kJ/mol) o elettrostatica (lunghezza 0.2 nm, energia 20-30 kJ/mol); il termine "*coesione*" fa riferimento all'azione di attrazione tra molecole di tipo uguale, dovuta prettamente ad interazioni elettrostatiche [5].

Nella figura 1 è possibile osservare in verde le forze di adesione, tra aderendo e adesivo, quindi molecole differenti; in rosso le forze di adesione che si sviluppano all'interno dell'adesivo.

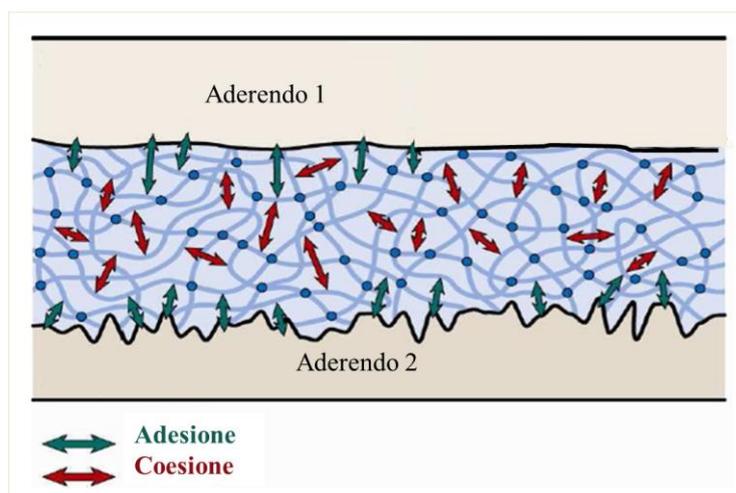


Figura 1-1: forze di adesione e coesione in un giunto incollato [3]

Osservando una sezione di un giunto incollato si possono osservare differenti zone [6]

- *Aderendi*: solido a cui l'adesivo aderisce.
- *Interfaccia*: piano di contatto tra le superfici di due materiali differenti. Aumentando i punti di contatto tra le superfici o aumentando il ricoprimento da parte dell'adesivo delle superfici si migliora l'interfaccia. Migliore è l'interfaccia, più performante è l'incollaggio [4].
- *Interfase*: volume di materiale in cui le proprietà di un materiale cambiano gradualmente verso le proprietà dell'altro. Sono presenti fenomeni di diffusione, in particolar modo dall'adesivo verso l'aderendo, viste le tipologie di materiali.
- *Adesivo*: è la zona in cui prevalgono le proprietà intrinseche del materiale impiegato riportate nella scheda tecnica e prevalgono le forze di adesione.
- *Overlap*: zona di sovrapposizione degli aderendi dove è presente l'adesivo.

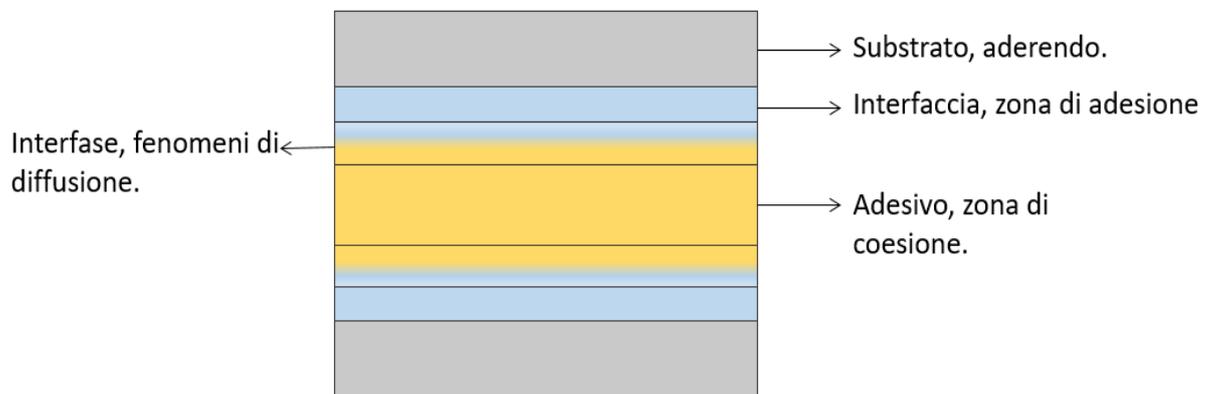


Figura 1-2: sezione giunto incollato

Il principale vantaggio dei giunti incollati rispetto a quelli meccanici risiede nell'area di incollaggio [2]. Tale area, è molto più estesa di quelle realizzate meccanicamente e permette una minimizzazione della concentrazione delle tensioni, distribuendole in maniera più uniforme per tutto l'*overlap*. È quindi questo il punto di forza delle giunzioni incollate: il carico viene trasmesso gradualmente da un aderendo all'altro attraverso lo strato di adesivo. Di seguito in figura 1-3 si può osservare come gli stress siano concentrati in prossimità di una giunzione meccaniche (es. bullonatura) e di come invece siano equamente distribuiti nel caso di un giunto incollato.

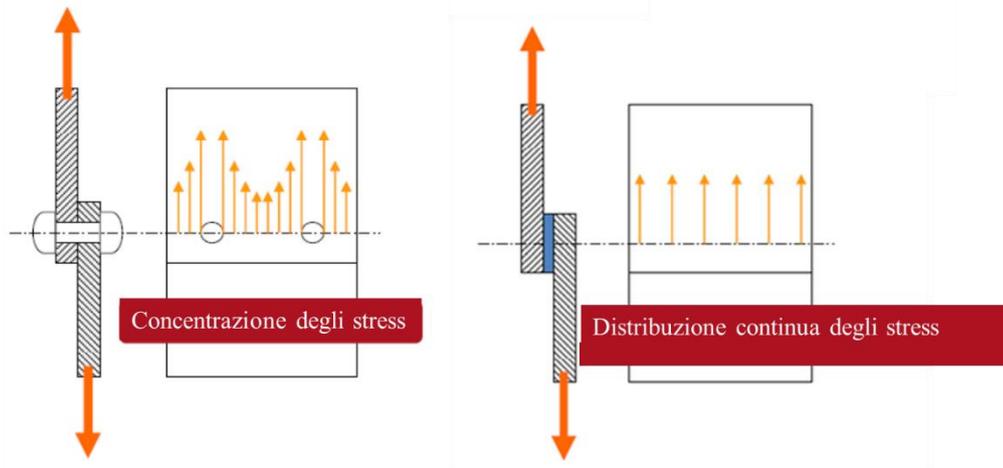


Figura 1-3: distribuzione degli sforzi in varie tipologie di giunti [3]

Tuttavia, i giunti incollati risultano essere anche degli elementi critici in quanto basta un piccolo difetto nella sua realizzazione per determinare un crollo drastico delle proprietà meccaniche. Occorre quindi dover focalizzarsi su 4 aspetti importanti per poter determinare una buona riuscita dell'incollaggio:

1. Scelta dell'adesivo
2. Preparazioni superficiali
3. Applicazione dell'adesivo
4. Configurazione dei giunti

1.1.1 Scelta dell'adesivo

L'adesivo è un polimero speciale di utilizzo estremamente recente con innumerevoli potenzialità derivanti proprio dalla sua natura chimica [7]:

- Capacità di poter giuntare film molto sottili.
- I materiali adesivi sono isolanti elettrici: impediscono quindi probabili corrosioni galvaniche verificabili in giunzioni metalliche eterogenee.
- Materiali di origine differente possono avere difficoltà nell'essere incollati ad esempio a causa del differente coefficiente di dilatazione termica. Presi due substrati di natura differente ed interposto l'adesivo tra i due esso riesce a compensare abbastanza eventuali dilatazioni termiche indipendentemente dai coefficienti di espansione dei due.

- Basse temperature di indurimento, consentendo applicazioni anche su materiali termosensibili.
- Adesivi in pasta (siliconici, acrilici, silanici modificati e poliuretanic) hanno funzione sigillante e riempitiva, eliminando eventuali discontinuità delle superfici del materiale e limitando la penetrazione dell'umidità.
- Trasferimento omogeneo degli sforzi agli elementi sovrapposti grazie alle ampie superfici di incollaggio.
- Processing e controllo post incollaggio molto più economico, anche se si rende necessario considerare il costo variabile di acquisto dell'adesivo.
- Gli adesivi smorzano le vibrazioni e migliorano il comportamento a fatica.
- Gli adesivi sono materiali con basse densità e limitano l'aumento di peso.

È chiaro che queste potenzialità farebbero degli adesivi la soluzione migliore per la realizzazione dei giunti. Tuttavia, però, presentato anche una serie di difetti da dover considerare qualora si scelga la via dell'incollaggio [7]:

- Tempi di indurimento che possono variare dalle decine di secondi (cianoacrilati) ad una settimana (adesivi poliuretanic moisture curing). Inoltre, spesso si ricorre ad un aumento di temperatura per aumentare la cinetica di indurimento.
- La fase di indurimento, se condotta male, può indurre tensioni residue nell'adesivo che permangono poi durante l'utilizzo.
- L'incollaggio dipende fortemente dalla natura dei substrati (aderendi), in particolar modo tensione superficiale. Spesso sono necessari trattamenti superficiali o utilizzo di un primer, che comportano un aumento dei costi.
- Possono essere altamente infiammabili.
- Gli adesivi che induriscono per evaporazione del solvente presentano problemi di inquinamento, in quanto la maggior parte dei solventi risultano essere spesso organici e quindi tossici.
- Sono pur sempre polimeri e quindi hanno limitazioni sulle temperature di esercizio.
- I test di verifica di qualità non distruttivi sono rari e onerosi.
- È difficile stimare le performance di incollaggio a lungo termine.

Da un punto di vista tecnico scientifico, gli adesivi possono essere classificati in diversi modi: dal metodo di indurimento, il più sovente, al metodo con cui si applica l'adesivo o alla tipologia di polimero.

La classificazione per tipologia di polimero identifica le differenti famiglie polimeriche delle resine primarie dell'adesivo [8]:

1. Classificazione per origine:

- **Adesivi naturali:** ottenuti da risorse naturali come amido oppure colle animali.
- **Adesivi sintetici:** ottenuti dalla chimica del petrolio

2. Classificazione per comportamento alla temperatura:

- **Adesivi termoindurenti:** in cui il “polimero in uno stato solido o viscoso che cambia irreversibilmente mediante polimerizzazione, grazie all'apporto di calore, radiazioni o umidità” [2]. Tramite polimerizzazione si ha la formazione di legami tridimensionali, conferendo migliori proprietà meccaniche: questi adesivi sono quelli più prestazionali in ambito strutturale e alle alte temperature. Possono essere monocomponenti: induriscono per riscaldamento o per assorbimento di umidità atmosferica; oppure bicomponenti: la fase di indurimento avviene miscelando, spesso a caldo, il polimero con un apposito catalizzatore.
- **Adesivi termoplastici:** caratterizzati da polimeri che passano dallo stato solido a liquido mediante apporto di calore e viceversa, mediante raffreddamento. Questo è possibile grazie alla loro struttura chimica. Presentano caratteristiche meccaniche e temperature di utilizzo inferiori ai precedenti.

3. Classificazione per comportamento meccanico:

- **Adesivi elastomerici:** comprendenti materiali di tipo gommoso di origine naturale o sintetica, date le loro caratteristiche, in questa classe si collocano anche gli adesivi sigillanti. Tenzialmente hanno allungamento a rottura di molto superiore al 100%
- **Adesivi rigidi:** si tratta di materiali ad alta resistenza meccanica, di aspetto e di caratteristiche meccaniche più simili a quelle di un materiale plastico. Possono avere diversa base chimica e hanno allungamento a rottura sicuramente inferiore al 100%.

Molto più dettagliata e pratica ai fini della scelta dell'adesivo è la classificazione per metodologia di indurimento, che è strettamente legata alla struttura chimica del polimero e si divide in due macro categorie: adesivi che induriscono per reazione chimica e adesivi che induriscono senza reazione chimica [2].

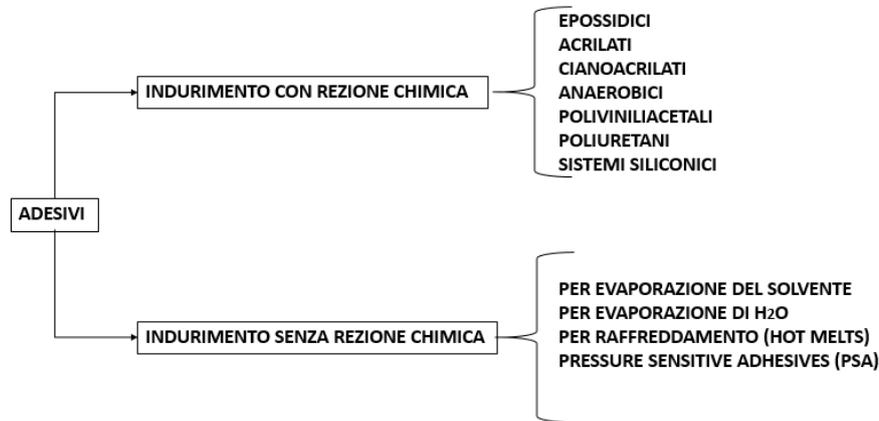


Figura 1-4: schema riassuntivo delle varie tipologie di adesivi

Adesivi con reazione chimica

- **Epossidici:** possono essere sistemi monocomponenti, in cui i due componenti sono miscelati dal produttore e la polimerizzazione è indotta dalla temperatura, o bicomponenti, in cui i due componenti non sono premiscelati, con polimerizzazione a temperatura ambiente [2]. Sono costituiti da resine epossidiche, caratterizzate da due anelli epossidici, formati da due atomi di carbonio e uno di ossigeno con un angolo di 60° come mostrato in figura 1-5:

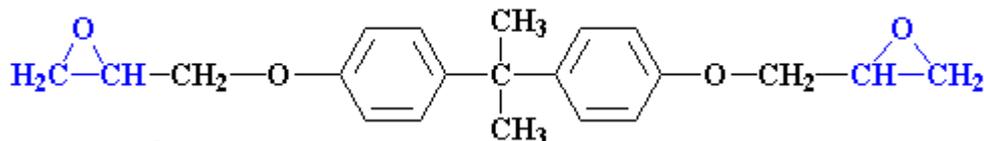


Figura 1-5: molecola epossidica con anelli epossidici tensionati [10]

L'altro elemento che le compone sono poliammine alifatiche (H_2NRNH_2) che reagiscono con l'anello epossidico: visto l'angolo di 60° , questo si apre facilmente consentendo il progredimento della reazione. Ottenuta la rottura dell'anello epossidico si ha la formazione di un gruppo carbonilico $-COH$ che col gruppo amminico $-NH_2$ forma un gruppo ossidrilico $-OH$, mentre il gruppo $-CH_2$ si lega all'ammina.

La reazione prosegue portando alla formazione di legami trasversali, che influiscono positivamente sulle proprietà meccaniche e alla formazione di gruppi ossidrilici che garantiscono una certa polarità favorendo adesione su superfici metalliche o ceramiche.

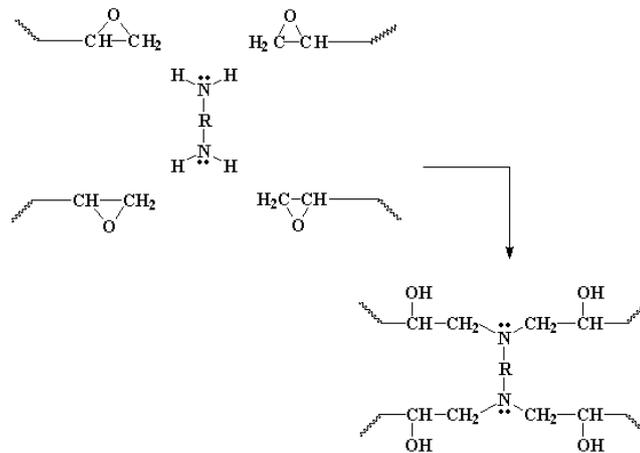


Figura 1-6: reazione di reticolazione con diammina [9]

Sono adesivi molto prestazionali in ambito strutturale, hanno resistenze a trazione e taglio molto elevate, molto meno invece a peeling. Questo è dovuto a causa della presenza degli anelli aromatici che conferiscono una discreta rigidità avendo una temperatura di transizione vetrosa maggiore della temperatura ambiente.

I sistemi epossidici sono inoltre molto viscosi, il che li rende ottimali per giunti che vengono sollecitati prima della polimerizzazione dell'adesivo stesso.

Sono molto inerti sia chimicamente che fisicamente, un problema potrebbe essere rappresentato dalla presenza di umidità: essendo l'adesivo polare, l'umidità plastifica e diminuisce la temperatura di transizione vetrosa [4].

Possono essere usati come additivi in calcestruzzo e materiali edili, in campo aeronautico, rivestimenti superficiali o per circuiti stampati.

- **Acrilici:** miscele di acrilici e diacrilici che induriscono in presenza di un idroperossido (-ROOH) abbinato ad un coattivatore di tipo amminico. [10] L'idroperossido reagisce con formazione di radicali in presenza dell'ammina, che propagando portano alla formazione di un reticolo. In figura 1-7 la reazione tra un tipico coattivatore amminico, la dimetianilina, con un idroperossido.

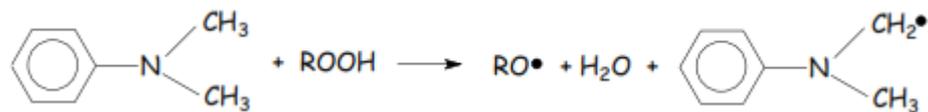


Figura 1-7: reazione della dimetilanilina con idroperossido [10]

Sono adesivi estremamente versatili utilizzabili indipendentemente dal substrato da incollare. Non richiedono la preparazione delle superfici da trattare, anzi, in molti casi dimostrano un comportamento migliore su superfici non preparate piuttosto che trattate. Data la minore viscosità rispetto alle resine epossidiche, possono essere distribuiti molto più facilmente. Il principale vantaggio di questi adesivi è il loro costo non elevato che risulta essere inferiore anche rispetto ad altri sistemi con prestazioni meccaniche inferiori. Come aspetto negativo, però, presentano un punto di infiammabilità molto basso, impedendo quindi l'applicazione su componenti a diretto contatto con fonti di calore [11]. Un aspetto delicato delle applicazioni, invece, è il relativamente forte odore presente prima della polimerizzazione, che può essere sgradevole per gli operatori che lo applicano.

Vengono applicati per i pannelli solari a causa di una discreta resistenza alla fotodegradazione [2].

- **Cianoacrilici:** sono composti formati da un gruppo acrilico $\text{CH}_2\text{COR}-$, con R: metile o butile, e da un gruppo nitrilico $-\text{CN}$ che consente la formazione del cianoacrilato [10].

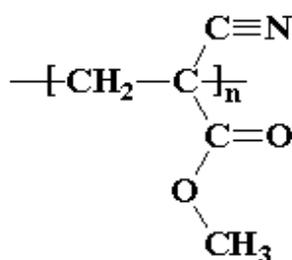


Figura 1-8: unità ripetitiva del cianoacrilato [9]

La reazione di polimerizzazione, quindi indurimento, avviene per assorbimento dell'umidità: lo ione OH^- inizia la reazione attaccando il doppio legame $\text{C}=\text{C}$ rompendolo e formando un legame $-\text{COH}$ da un lato, mentre dall'altro si stabilisce una carica negativa. Si ha così propagazione dell'anione formando altro monomero cianoacrilato, sul doppio legame carbonio carbonio, portando avanti la polimerizzazione [9].

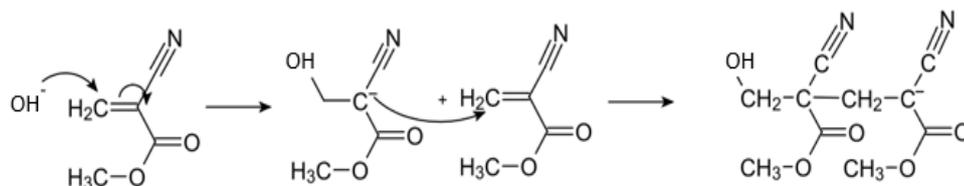


Figura 1-9: reazione di indurimento del cianoacrilato tramite acqua [9]

Sono caratterizzati da una cinetica molto rapida e quindi sono estremamente reattivi. Per uso domestico sono sempre in piccole confezioni. Le reazioni di polimerizzazione avvengono già dal momento in cui si apre la confezione. Sono incolori e possono essere utilizzati su qualsiasi substrato. Sono però adesivi rigidi, il che limita molto la resistenza a pelatura e ad impatto. Per quanto possano essere inerti chimicamente non sono molto resistenti all'acqua che ne favorisce la polimerizzazione [2].

- **Anaerobici:** sono collanti monocomponenti a reazione anaerobica, esenti da solventi, composti da speciali resine liquide di oligomeri acrilici stabili in aria che induriscono con l'esclusione dell'ossigeno e mediante l'influsso catalitico dei metalli. Si utilizzano quindi solo con superfici metalliche in quanto il metallo fa da attivatore catalizzando la reazione (catalisi redox) in presenza di un idroperossido portando alla formazione di radicali che propagano la reazione [11].

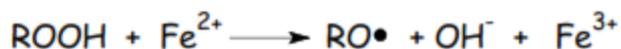


Figura 1-10: catalisi redox [10]

L'ossigeno nell'ambiente inibisce l'indurimento in quanto è capace di intervenire come inibitore radicalico ricombinandosi con i radicali prodotti dalla redox, disattivandoli: la polimerizzazione procede fino a quando non vi è ossigeno.

Il problema dell'ossigeno rende l'adesivo anaerobico poco utilizzato vista la realizzazione dell'impianto, che risulta essere semplice ma estremamente costoso.

Non sono adesivi particolarmente prestazionali come i precedenti, però presentano un ampio campo di temperature di utilizzo preservando tenacità anche a basse temperature. Resistenti al taglio e a fatica vengono meno a trazione e peeling [2].

- **Polivinilacetali:** preparati facendo reagire aldeidi, formula bruta $C_nH_{2n}O$, con alcol polivinilico, $(C_2H_4O)_x$. Di seguito, figura 1-11, struttura ripetitiva di un polivinilacetale.

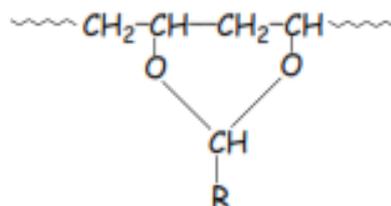


Figura 1-11: Polivinilacetale [10]

Classico adesivo di sicurezza per le auto, viene interposto un film molto sottile tra due lastre di vetro, risultando trasparente.

- **Poliuretani:** sono sistemi bicomponenti composti da isocianati ($-NCO$) e da polioli ($-OH$) che reticolano una volta mescolati e applicati in presenza di umidità dall'aria. Di seguito unità ripetitiva del poliuretano.

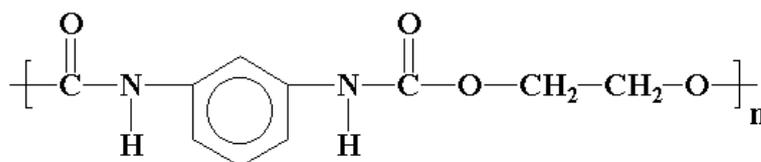


Figura 1-12: Poliuretano [9]

La presenza del gruppo isocianato $-NCO$ rende molto versatile questa tipologia di adesivo in quanto può creare legami covalenti con substrati di cellulosa o di vetro: in generale con qualsiasi substrato permette una reazione con ossidrili.

Sebbene siano igroindurenti, risultano essere comunque resistenti all'acqua. Sono inoltre abbastanza polari da poter essere verniciati e rimangono flessibili tra -40° e 80° C [2].

Il loro impiego principale è come sigillante: in campo automobilistico o dei trasporti, nella costruzione di contenitori o di imbarcazione e nella realizzazione di elettrodomestici. Esistono comunque adesivi poliuretanici ad alte caratteristiche meccaniche, usati come fissaggi strutturali di pannelleria automobilistica.

- **Sistemi siliconici:** sono polimeri sintetici di policondensazione derivanti dal silicio, che presentano una lunga catena di silicio e ossigeno, con gruppi alchilici o arilici legati al silicio, come mostrato di seguito in figura 1-13:

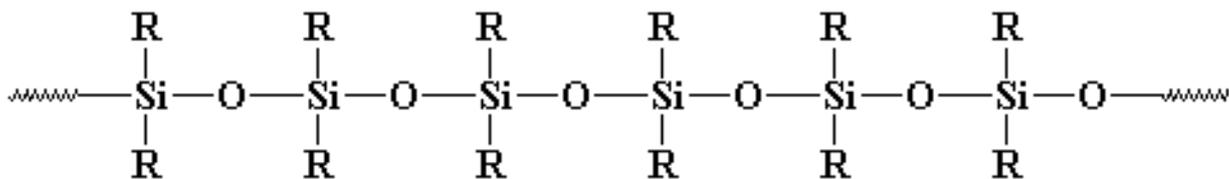


Figura 1-13: Sistema siliconico [9]

Successivamente allo sviluppo di gomme siliconiche che vulcanizzano a temperatura ambiente, furono commercializzati i primi prodotti RTV, che si classificano in RTV-1, sistemi adesivi monocomponenti e in RTV-2, sistemi adesivi bicomponenti.

RTV-1: monocomponenti, la reazione di vulcanizzazione/reticolazione richiede tempi lunghi. La reticolazione avviene per assorbimento dell'umidità, dall'esterno verso l'interno: man mano che la polimerizzazione dei silossani procede, la gomma diventa sempre più impermeabile all'umidità, impedendo quindi la polimerizzazione degli strati più interni. Per questo motivo esistono delle limitazioni sullo spessore di strato da depositare. Esempio di questa categoria è il silicone comune che troviamo in cartuccia presso qualsiasi ferramenta.

RTV-2: sono sistemi bicomponenti che possono presentarsi in forma fluida o pastosa. La polimerizzazione avviene a temperatura ambiente in seguito all'aggiunta di specifici catalizzatori. Conseguentemente, presentano tempi più brevi di polimerizzazione e si elimina il problema della diffusione di acqua [11].

Il tempo di reticolazione e vulcanizzazione completa varia da poche ore fino a 24-48 ore per le gomme siliconiche monocomponenti.

I siliconi si differenziano in base al sottoprodotto generato durante la polimerizzazione:

- Alcolici: liberano alcoli di diverso peso molecolare, frequentemente metanolo.
- Amminici: liberano ammine.
- Ossimici: liberano ossime, sottoprodotto utilizzato per una seconda polimerizzazione [11].

Sono prodotti estremamente flessibili con un allungamento a rottura del 200-600 %, il che però compromette il loro utilizzo in campo strutturale.

Possono essere applicati come paste, riempiendo quindi eventuali giochi.

Hanno buona durata, con buona resistenza all'acqua e alle radiazioni UV.

Adesivi senza reazione chimica

Indurimento per evaporazione del solvente: l'utilizzo di un solvente organico serve a diminuire la viscosità della miscelazione per bagnare in maniera migliore il solido. Difatti, sono la tipologia di adesivi più comunemente usati [11]. L'utilizzo del solvente organico però è un espediente non ecofriendly in quanto i fumi rilasciati dall'evaporazione risultano tossici: è compito dell'utilizzatore smaltirli nella maniera più corretta.

Il motivo dell'utilizzo di questi solventi risiede nel loro entalpia di vaporizzazione ΔH_v , ovvero la quantità di calore richiesto per vaporizzare una mole di sostanza al suo punto di ebollizione a pressione standard [12]:

Solvente	$\Delta H_v(\text{kJ/mol})$
Acqua	40.8
Acetone	31.3
Toluene	33.2

Tabella 1-1: entalpia di vaporizzazione di comuni solventi [12]

Dalla tabella si evince immediatamente che per far passare da fase liquida a fase vapore l'acqua si necessita di una quantità di calore maggiore rispetto la quantità che serve a far evaporare un solvente organico. Per questo motivo, si preferiscono i solventi organici.

Sono adesivi a base gomma: la presenza dei doppi legami non saturi, caratteristica dei sistemi elastomerici, conferisce l'appiccicosità [1]. Di seguito, in figura 1-14, sono indicate le unità ripetitive dei principali sistemi elastomerici: gomma naturale, gomma butile, il copolimero a blocchi stirene isoprene, stirene butadiene e in particolare gomme a base di policloroprene che forniscono ottima adesione con buona resistenza agli oli.

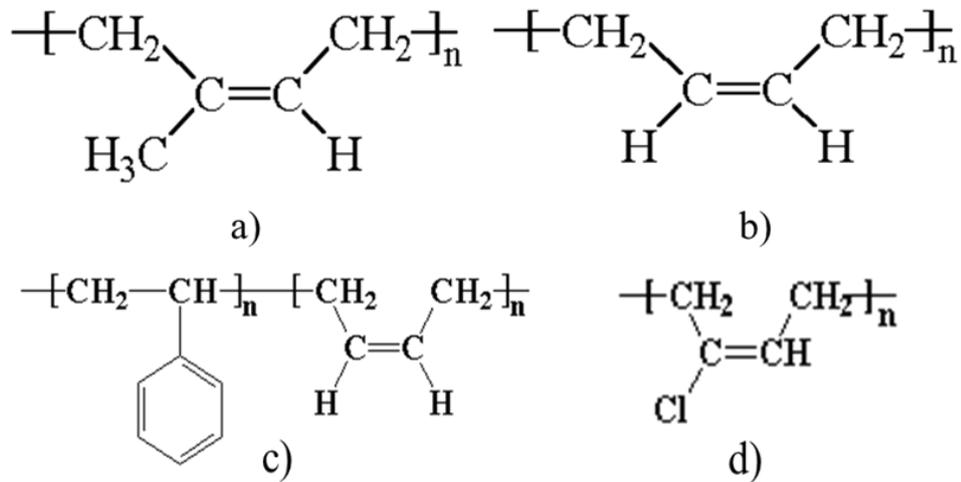


Figura 1-14: unità ripetitive elastomeriche a) gomma naturale; b) gomma butinica; c) gomma stirene butadiene; d) gomma a base policloroprene. [9]

- **Indurimento per evaporazione di H₂O:** comprendono prettamente emulsioni acquose di polivinilacetato e polivinilalcol in presenza di plastificanti [11]. Di seguito le unità ripetitive dei due polimeri:

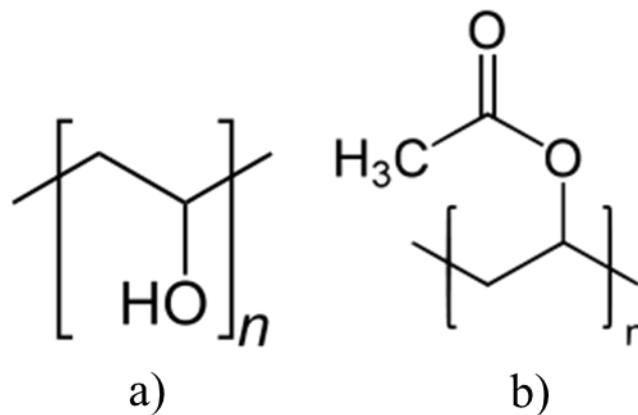


Figura 1-15: gruppi a) polivinilalcol; b) polivinilacetato [9]

Mentre la dispersione presenta un colore bianco latte dato dallo scattering del sistema bifasico, man mano che l'indurimento procede per evaporazione dell'acqua, si ottiene un sottile film trasparente, dovuto alla coalescenza delle particelle di polimero. [11]

È una colla poco costosa e non inquinante. Particolarmente utile per sistemi porosi o fibrosi, come legno o tessuti.

- **Indurimento per raffreddamento “hot melts”:** sono adesivi termoplastici, che a temperature relativamente alte (in generale maggiori della temperatura di fusione o di rammollimento) passano allo stato fuso rendendo possibile la loro applicazione per poi raffreddarsi e solidificare [1]. In teoria qualsiasi polimero termoplastico potrebbe essere usato per questa applicazione, ma i più diffusi rimangono i copolimeri etilenevinilacetato, di seguito le unità ripetitive.

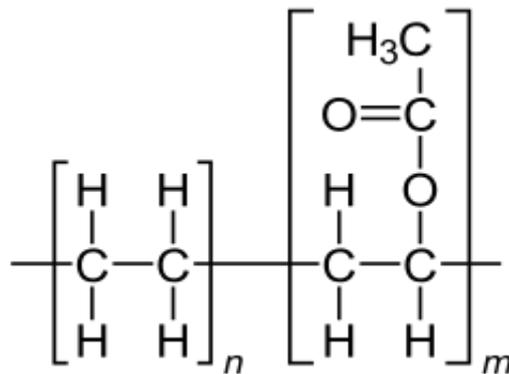


Figura 1-16: copolimero etilene vinil acetato [9]

Sono sistemi a bassa temperatura di fusione, poco maggiore di 100°C. Hanno una temperatura di massimo utilizzo di circa 80°C e sono caratterizzati da una bassa resistenza a scorrimento sotto carico e all’umidità.

Per applicazioni a temperature maggiori si utilizzano poliammidi come il Nylon 6, 225°C, e il Nylon 66, 265°C, di seguito l’unità ripetitive.

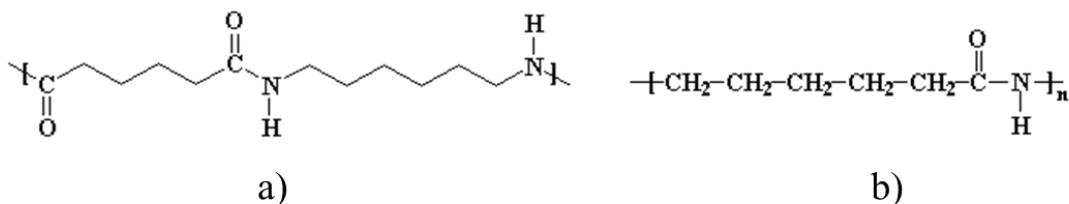


Figura 1-27: unità ripetitive di a) Nylon 66 ; b) Nylon 6 [9]

- **Pressure sensitive adhesive:** “sono sistemi caratterizzati da un adesivo in forma solida con adesività permanente” [11]. Il nome deriva dal fatto che per ottenere l’incollaggio è necessaria una pressione sul film di adesivo: aumentando la pressione aumenta la pressione di adesione. In generale, oltre grazie alla pressione di circa 0.2 MPa [2], l’adesione è garantita dall’instaurarsi di forze dispersive di Van der Waals.

Lo strato adesivo è molto comunemente una gomma non vulcanizzata o anche un acrilato, depositato su di un film di carta siliconata, per conferire resistenza e per proteggere l’adesivo da eventuali agenti di degradazione : temperatura, umidità, UV

[11]. Esempio più comune di questa famiglia di adesivi è il classico nastro adesivo: il foglio di carta siliconata è avvolto su se stesso e per svolgerlo bisogna additivare la carta con un agente staccante.

Sono adatti per una varietà elevata di superfici, possono essere permanenti o rimovibili. Sono caratterizzati da alta resistenza allo shear e al peeling, elevata flessibilità e scarse proprietà strutturali.

Conoscere la classificazione degli adesivi facilita la scelta dell'adesivo, basandosi su come poter applicare l'adesivo, su quali superfici applicarlo e su come realizzare il giunto. [2]

1.1.2 Teoria dell'adesione e preparazioni superficiali

Prima di andare ad illustrare i principali metodi di trattamento superficiale è opportuno definire le varie teorie di adesione che vengono applicate sinergicamente o complementariamente affinché si capisca quali proprietà influenzano l'adesione e perché.

Teorie dell'adesione

Teoria della bagnabilità: l'instaurarsi di una buona adesione tra adesivo e substrato implica che i due devono essere a stretto contatto [1]. Poiché le distanze a cui operano le forze di adesione sono dell'ordine di alcuni μm , la superficie deve essere quindi completamente bagnabile dall'adesivo. Quando si parla di bagnabilità, la proprietà fisico chimica che la descrive è la tensione superficiale γ : "definibile nel modo più elementare dal punto di vista meccanico come la forza per unità lineare che tiene uniti i lembi di un ipotetico taglio praticato perpendicolarmente alla superficie libera del fluido, ovvero:

$$\gamma = \frac{dF_s}{dl} \quad \left[\frac{N}{m} \right] \quad (1.1)$$

con dl tratto infinitesimo del taglio e dF_s forza infinitesima perpendicolare al taglio e giacente alla superficie. Si può ricavare la stessa definizione tenendo conto del fatto che una lamina liquida tende spontaneamente a raggiungere la configurazione di minima superficie, per cui la tensione superficiale si definisce come:

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad (1.2)$$

dove dW è il lavoro elementare compiuto contro le forze di tensione superficiale per ottenere un aumento infinitesimo dA della superficie della lamina" [13].

Quando un liquido e un solido entrano a contatto non si possono prendere in considerazione solo le forze di coesione interne al liquido in quanto il substrato solido influenza i valori di tensione. Questo si verifica perché le molecole del solido all'interfaccia S-L hanno un'energia maggiore di quelle del bulk a causa dei legami liberi non saturati all'interfaccia, esercitando quindi forze di adesione sulle molecole dello strato superficiale del liquido [13]. Nell'immagine seguente è possibile osservare come gli atomi nel bulk stabiliscano appunto legami in tutte le direzioni, mentre in superficie no.

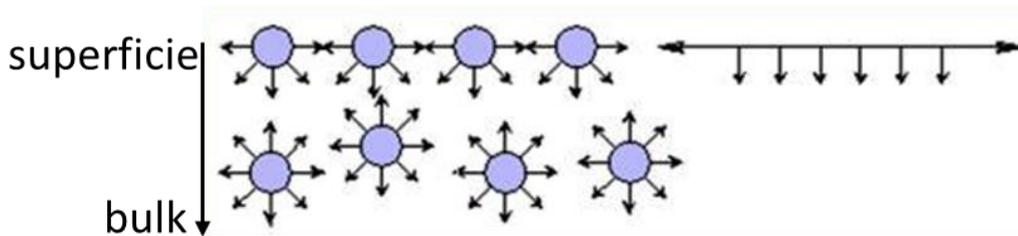


Figura 1-17: legami insaturi in superficie vs legami saturi nel bulk

Considerando quindi un sistema S-L, una goccia depositata su un substrato solido può comportarsi in due modi, differenziandosi a seconda della forma: una volta può essere panciuta e l'altra sottile. Ciò è dovuto alla differenza dell'angolo di contatto θ .

Analizzando a questo punto l'equazione di Young, in condizioni di equilibrio termodinamico,

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.3)$$

con γ_{SV} = tensione interfacciale solido-vapore, γ_{LV} = tensione interfacciale liquido-vapore (proiettata sul piano del solido), γ_{SL} = tensione interfacciale solido-liquido.

Possiamo definire più condizioni di bagnabilità a seconda del valore dell'angolo di contatto, variando da una situazione di bagnabilità completa, in cui l'angolo θ è pari a 0° , ad una situazione di bagnabilità nulla, in cui l'angolo θ è pari a 180° , come è possibile vedere nella figura seguente [13].

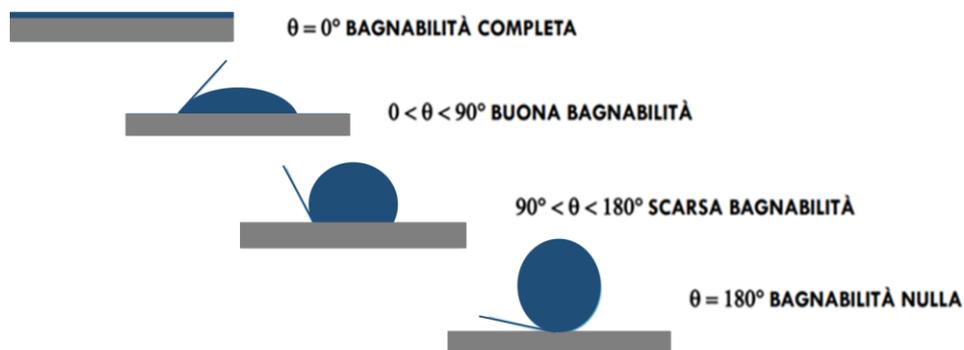


Figura 1-18: evoluzione della bagnabilità in relazione all'angolo di contatto

Per avere adesione bisogna avere buona bagnabilità è quindi:

$$\gamma_{adesivo} \ll \gamma_{aderendo}$$

Da qui risulta immediato dire che nel caso in cui la tensione superficiale dell'aderendo non sia sufficientemente elevata si necessita di trattamenti atti a un suo aumento [2].

Teoria dell'adesione meccanica: è la teoria più semplice e immediata quando si parla di adesione ovvero la penetrazione dell'adesivo all'interno delle asperità superficiali e che permanga dopo solidificazione. Quando si considera la superficie reale di un solido, infatti, essa non è mai perfettamente liscia, ma risulta essere una struttura geometrica tridimensionale, il più delle volte anisotropa, ovvero con picchi e valli orientati secondo la direzione di lavorazione meccanica. Parametro geometrico importante per descrivere una superficie è la rugosità: "proprietà della superficie di un corpo caratterizzate da microimperfezioni geometriche, solchi o valli di forma e dimensione differente, intrinseche o risultanti da lavorazioni meccaniche" [14]. La superficie nominale (o ideale) è sicuramente minore rispetto a quella reale proprio a causa della rugosità. E' chiaro quindi che il concetto di rugosità è il punto chiave dell'adesione meccanica: un aumento di rugosità implica un aumento di superficie reale di adesione e quindi aumento delle interazioni adesivo-aderendo, come è possibile vedere nell'immagine 20.

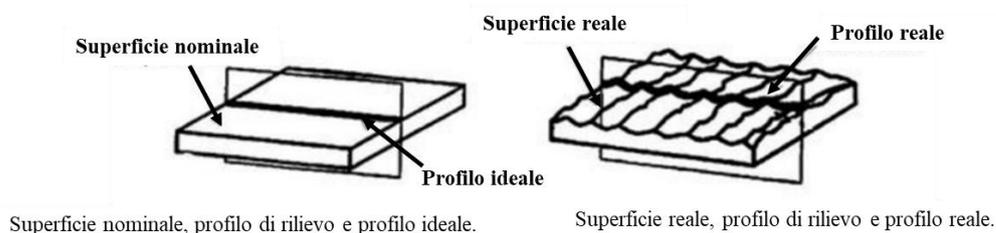


Figura 1-19: superficie nominale vs superficie reale [15]

La rugosità conferisce ancoraggio all'adesivo sul substrato, chiaro è che più asperità ci sono meglio rimane bloccato l'adesivo. Inoltre ciò comporta un aumento di punti di contatto essenziali per il trasferimento degli sforzi e quindi un miglioramento delle performance di adesione. Inoltre, in particolare, il rapporto altezza picco / spaziatura, influenza la bagnabilità [7]: può capitare che l'adesivo non riesca a riempire completamente le valli, andando a formare delle sacche d'aria che rappresentano una zona di elevata criticità.

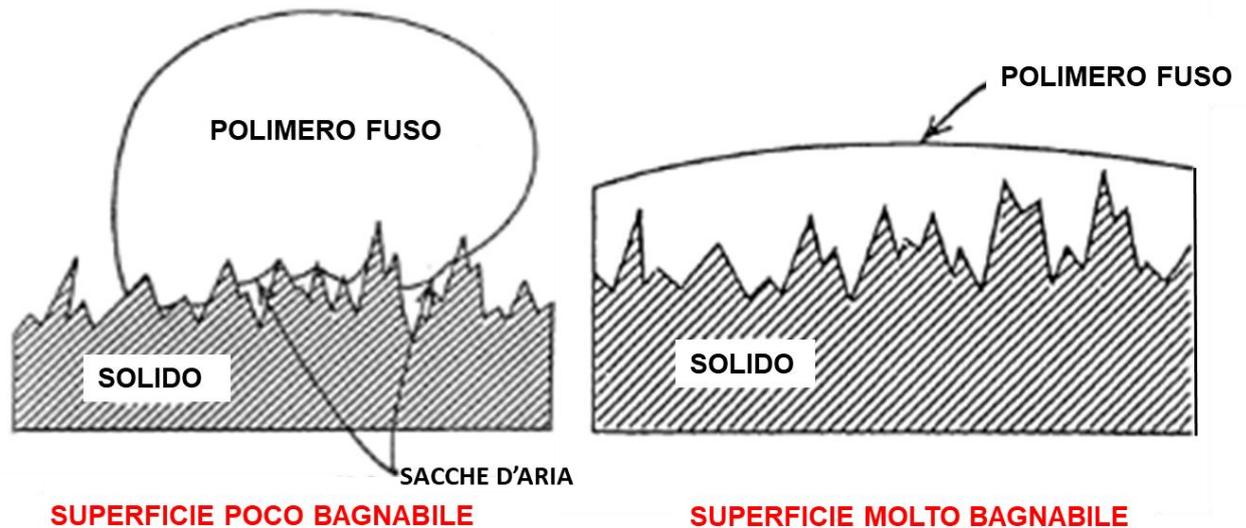


Figura 1-20: influenza della rugosità nella deposizione del fuso

E' per questo che un trattamento superficiale meccanico può risultare estremamente utile per aumentare le performance di adesione.

Teoria della diffusione: avendo descritto precedentemente la struttura del giunto adesivo, si è nominata l'interfase: volume di materiale in cui le proprietà di un materiale cambiano gradualmente verso le proprietà dell'altro. Questo si verifica appunto perché sono presenti fenomeni di diffusione tra adesivo e substrato: le proprietà e la composizione del primo si avvicinano sempre di più a quelle del secondo [7]. E' chiaro che affinché si verifichi questo devono esserci due condizioni:

- 1) È necessaria una grande mobilità molecolare: substrati metallici, ceramici o compositi, costituiti da celle cristalline ben consolidate, sicuramente risulteranno molto meno inclini alla diffusione rispetto all'adesivo polimerico, la cui struttura risulta essere molto più debolmente legata. Sebbene dunque si parla di mutua diffusione, la parte preponderante di essa è caratterizzata dalla diffusione dell'adesivo verso il substrato [2].
- 2) E' necessario un alto grado di compatibilità tra adesivo e substrato. Ciò è espresso tramite il parametro di solubilità δ : tale parametro numerico, nel pratico, indica quanto facilmente un soluto viene sciolto dal solvente, in quanto rappresenta il grado di interazione tra le specie chimiche di una soluzione [7]:

$$\delta = \sqrt{\text{Densità coesiva di energia}} = \sqrt{\frac{Ev}{Vl}} \quad (1.4)$$

La densità di energia coesiva è quindi il rapporto tra l'energia coesiva, ovvero l'energia potenziale della molecola dovuta alle interazioni di Van der Waals e in particolar modo

ai legami a idrogeno, e il volume molare del liquido. Più due sostanze sono compatibili, quindi con valore di δ prossimi, più le interazioni tra i due sono forti, andando quindi a migliorare le performance dell'adesione e la resistenza del giunto stesso.

Poiché precedentemente è stato detto che nel determinare il parametro di solubilità hanno importanza i legami a idrogeno, è chiaro che la polarità gioca un ruolo fondamentale in questa teoria. Gli adesivi sono sistemi abbastanza polari, bisogna quindi valutare sempre la polarità del substrato da giuntare.

Per questo motivo è chiaro che andando a modificare la polarità del substrato da incollare si aumenta il parametro δ , le interazioni coesive e la performance di incollaggio.

Teoria elettrostatica: questa teoria si basa sulle interazioni elettrostatiche che si instaurano tra la superficie dell'adesivo e quella dell'aderendo. In elettrochimica, quando si ha un sistema S-L, all'interfaccia si crea un doppio strato elettrico nel quale si ha un mutuo trasferimento di carica [7]. Per comprendere al meglio questo concetto, si utilizza il modello di Stern, il quale corregge le teorie di Helmholtz e di Gouy-Chapman, considerando la dimensione degli ioni adsorbiti e la loro specificità e descrive il doppio strato elettrico, man mano che ci si allontana dalla superficie, come:

- Un primo strato compatto (o strato di Helmholtz o strato di Stern), in corrispondenza del quale si ha la caduta di potenziale elettrico maggiore in cui sono adsorbiti controioni in maniera specifica di spessore d ;
- E a seguire un doppio strato diffuso (o strato di Gouy-Chapman) che si estende a partire da d , nel quale gli ioni sono adsorbiti in maniera aspecifica e si assiste ad una caduta di potenziale elettrico minore rispetto allo strato precedente.

Gli ioni e controioni si dispongono quindi in maniera differente lungo la superficie portando alla nascita di interazioni attrattive coulombiane di intensità:

$$F = k \frac{|q_1| |q_2|}{r^2} \text{ [N]} \quad (1.5)$$

Dove k è la costante di Coulomb, q_1 e q_2 sono le cariche puntiformi considerate e r è la distanza tra quest'ultime.

È possibile osservare che le cariche e quindi la polarità influenzano l'adesione. Inoltre, considerando la relazione precedentemente scritta, diminuendo la distanza adesivo –aderendo, si favorisce una maggiore interazione.

Teoria dei legami chimici: come già precedentemente detto, l'adesione è caratterizzata dalla formazione di legami chimici veri e propri, specialmente di tipo covalente. Quando si realizza un giunto incollato si ha a disposizione una vasta gamma di polimeri abbinabili ad una tanto ampia gamma di substrati. L'interazione tra i due posti a contatto, spesso in condizioni di temperatura o pressione, favorisce la formazione dei legami [1]. Tali legami sono dovuti alla presenza di gruppi funzionali superficiali come ad esempio ossidrilici –OH, carbonile C=O, carbossilici –COOH, silanolo $\text{SiH}_2\text{n}+\text{n}$ e alogenuri –Cl, -Br, -F.

Funzionalizzando la superficie, aumentano i gruppi su di essa e quindi la possibilità di far legare con l'adesivo, aumentando quindi la performance di adesione.

Preparazione superficiale

L'applicazione di un adesivo su una superficie prevede spesso una sua preparazione mirata inizialmente alla pulizia della stessa, ma anche alla modifica delle proprietà chimiche e fisiche importanti per l'adesione, che andranno poi ad aumentare le performance meccaniche del giunto.

Le superfici da incollare, essendo delle vere e proprie strutture tridimensionali, presentano strati superficiali caratterizzati da impurezze [7]: nel caso dei metalli, ad esempio, possiamo trovare uno strato di ossido superficiale che idrolizzandosi può portare all'adsorbimento di molecole polari o non; nel caso di ceramici o polimeri, invece, saranno molecole organiche ad adsorbirsi in superficie. Possono essere presenti in superficie anche oli atti alla protezione dalla corrosione, lubrificanti etc.

Questi strati risultano essere poco performanti in termini di adesione ed è necessario fare trattamenti superficiali che possono essere sia di tipo chimico che di tipo meccanico. Importante specificare che questi trattamenti non andranno a modificare la massa del substrato, ma si limiteranno ad alterare le proprietà di pochi strati superficiali, dai 100 Å a 100 micron [11]. Effettuare un trattamento specifico ha un effetto immediato sulla qualità dell'adesione: si vanno a migliorare le proprietà di resistenza a fatica statica e dinamica o resistenza alla corrosione.

I trattamenti da effettuare dipendono dall'adesivo, dal substrato e dalle contaminazioni e sono caratterizzati da un limitato tempo di durata: per quanto possano essere ottimizzati in termini di esecuzione e performance, la durata di essi rimane limitata perdendo quindi l'effetto nel tempo [3].

Le superfici possono essere trattate in tre modi differenti e, cosa molto importante, l'applicazione di un trattamento non esclude l'altro:

- **Preparazione della superficie:** avviene la rimozione dei contaminanti superficiali come olio, grassi, composti organici, etc. Si possono utilizzare detergenti o solventi. I primi sono i più economici e facili da utilizzare, vengono applicati quasi sempre tramite spruzzatura. Possono però reagire con le superfici di alcuni metalli quindi è molto importante conoscere la chimica del substrato. I secondi sono solventi organici (idrocarburi, esteri, chetoni o alcoli) e vengono applicati tramite un panno imbevuto. A seconda del substrato si utilizzano le diverse specie chimiche, ad esempio un metiletilchetone risulta ottimale per un substrato metallico, ma risulterebbe aggressivo per un materiale plastico, per cui si preferisce trattare con un alcol propanolo. La rimozione dei contaminanti va fatta sempre prima di qualsiasi altro trattamento superficiale, che sia meccanico, in quanto andando ad abraderne in presenza di contaminanti questi saranno spinti sempre più all'interno della superficie rendendo l'adesione più difficile; o che sia chimico, in quanto lo strato dei contaminanti impedisce alle soluzioni di attaccare le superfici [16].
- **Pretrattamento della superficie:** in cui tramite azioni meccaniche, fisiche e chimiche vi è la rimozione di strati fortemente adsorbiti sulla superficie [16]:
 1. **Trattamenti meccanici:** sono prettamente processi in-ward, cioè modificano la superficie dall'esterno verso l'intero. Nel caso dei trattamenti per adesivi si utilizzano prettamente carta abrasiva, spazzole metalliche o raschietti. L'utilizzo di questi strumenti permette un aumento della rugosità superficiale e, come si è visto precedentemente nelle teorie di adesione, quanto questa proprietà influenzi l'adesione meccanica e la variazione della bagnabilità superficiale. Effettuare un'abrasione, però prevede il distacco di particelle contaminanti dell'abrasivo, dello strato da abraderne e del materiale stesso, che necessitano essere rimosse successivamente. Utilizzato prettamente per rimuovere strati di ossido, ruggine e incrostazioni.

2. **Trattamenti chimici:** Il trattamento viene effettuato immergendo il pezzo all'interno di vasche contenenti una soluzione chimicamente attiva prettamente acida e tramite il passaggio di corrente. È un processo out-ward, nel senso che la modifica avviene dalla superficie verso l'esterno, a causa di una deposizione chimica o elettrochimica. La deposizione elettrochimica avviene effettuando l'immersione del substrato metallico in un bagno la cui chimica dipende dal coating desiderato. Il catodo è spesso il pezzo da trattare, soprattutto se è di dimensioni consistenti, mentre l'anodo può essere solubile quindi nickel o insolubile quindi grafite. Tramite applicazione di corrente, all'interno di una soluzione elettrolitica, gli ioni metallici vanno a depositarsi sul pezzo da trattare andando a determinare uno strato di ossido poroso stabile, variando le proprietà elettrochimiche e favorendo l'adesione.

3. **Trattamenti fotochimici:** questa tipologia di trattamenti viene effettuata quando il materiale da giuntare è un polimero. Questo avviene perché si irraggia il substrato con una radiazione UV la cui lunghezza d'onda, tra i 100 e i 400 nm, ha energia sufficiente per scindere il legame carbonio-carbonio o carbonio-idrogeno di una catena polimerica: l'energia associata ad una mole di fotoni di una radiazione UV è calcolabile secondo l'equazione di Plank:

$$E = h * \nu * N \tag{1.6}$$

con N , n° di Avogadro di fotoni contenuti nella mole = 6.022×10^{23} ; h , costante di Planck = 6.6×10^{-34} J*s; ν , frequenza = c , velocità della luce / λ , lunghezza d'onda = 3×10^8 [m/s] / 3×10^{-7} m; per cui:

$$E \approx 396 \text{ J/mole} \approx 93 \text{ kcal/mole};$$

paragonabile all'energia di legame C-C o C-H = 80-95 kcal/mole. Il trattamento è condotto in aria e per questo motivo si verifica una degradazione foto-ossidativa: a causa della radiazione si ha scissione dei legami o altresì crosslinking, che favoriscono l'adsorbimento dell'ossigeno in superficie, molto polare, favorendo quindi l'adesione.

4. **Trattamenti fisici:** trattamenti tramite i quali la superficie viene modificata chimicamente dall'esposizione a cariche altamente energetiche o altre specie ioniche [16]. Questi trattamenti risultano essere più efficienti per substrati metallici. Un primo esempio è la fiammatura: si applica, in atmosfera o in aria, una fiamma generata da propano o acetilene. Entrambi i combustibili contengono gruppi ossigenati che a seguito del trattamento si adsorbono alla superficie e aumentano la polarità e conseguentemente la bagnabilità. Segue come esempio il trattamento al plasma. I gas da cui si genera il plasma oltre all'ossigeno possono essere argon o azoto. Altro esempio può essere un

trattamento corona nel quale il substrato è inserito all'interno di un condensatore a facce piane: la tensione è applicata alla piastra superiore (elettrodo), mentre la piastra inferiore assume la forma di rullo elettricamente messo a terra. L'accumulo di tensione va a ionizzare l'aria che aumenterà la tensione superficiale del substrato. È possibile introdurre nell'atmosfera del trattamento specie energetiche e gruppi polari che possono aderire alla superficie. Questi trattamenti risultano essere più competitivi dei fotochimici in termini di capacità risentendone però di elettività, potendo i secondi selezionare una particolare lunghezza d'onda andando quindi a decidere selettivamente le specie da eliminare.

- **Postrattamento della superficie:** applicazione di promotori dell'adesione, come primers per migliorare le performance di incollaggio e proteggere la superficie [16]. Lo scopo principale dei primers è quello di interagire tra aderendo e adesivo a causa delle proprie caratteristiche chimiche che permettono di stabilire legami con entrambi. Sono applicati come film sottili sull'aderendo, in modo tale da legarsi intimamente ad esso, andando quindi a modificare la tensione superficiale o la polarità del substrato. L'applicazione dei primers va a migliorare resistenza a taglio e peel. La chimica del primer utilizzato è spesso correlata all'adesivo da utilizzare e, di solito, è un solvente organico, termoindurente e a poco contenuto di solidi. L'unico inconveniente dei promotori di adesione è che vengono trattati con solventi, spesso organici, quindi portando a problemi ambientali e di smaltimento [2].

1.1.3 Applicazione dell'adesivo

L'adesivo deve bagnare totalmente la superficie, senza lasciare vuoti. Adesivi liquidi risultano facilmente applicabili, nel caso di adesivi pastosi, invece, è necessario un riscaldamento prima dell'applicazione. E' quindi la viscosità η a giocare un ruolo fondamentale nell'applicazione. Il comportamento reologico dell'adesivo, infatti, deve essere di tipo tissotropico, cioè deve avere bassa viscosità in presenza di sollecitazioni meccaniche, favorendo la stesura tramite un semplice pennello ad esempio, e una viscosità maggiore nello stato di quiete, al termine della sollecitazione di stesura, in modo da non fluire e da poter sviluppare una determinata forza coesiva [3].

L'adesivo deve essere messo in quantità tali da ricoprire l'intera zona di overlap al momento della giunzione [2] in una corretta disposizione come mostrato in figura:

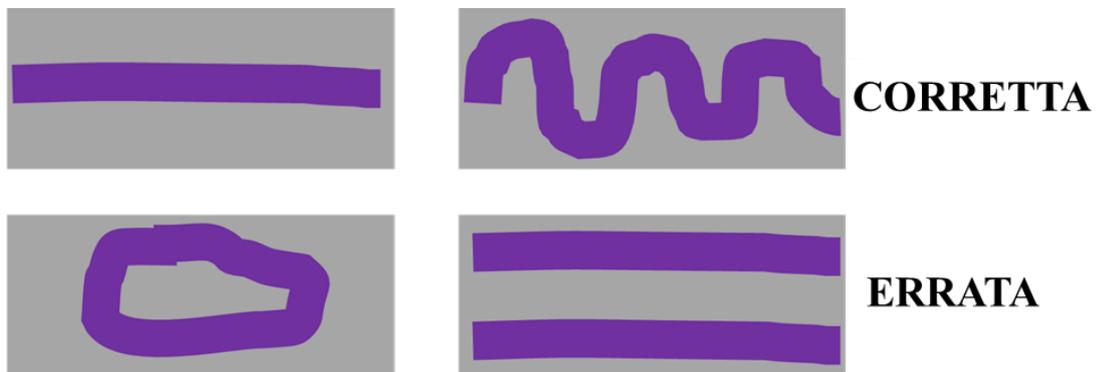


Figura 1-21: applicazione dell'adesivo

Industrialmente parlando, gli adesivi vengono applicati tramite una pompa collegata ad un barilotto che fornisce il quantitativo di adesivo alla bocca di dosaggio al termine della quale è presente una pistola che dosa in maniera adeguata il quantitativo di adesivo:



Figura 1-22: esempio di dosatore industriale

In casi più piccoli, come è stata la realizzazione di campioni da laboratorio del lavoro di ricerca, l'applicazione è fatta tramite pistole semplici come quelle dell'immagine 24. Nel caso si trattassero adesivi bicomponenti, ci sarebbero due cartucce confluenti nello stesso ugello.



Figura 1-23: pistola e cartuccia di adesivo monocomponente



Figura 1-24: pistola e cartuccia di adesivo bicomponente

Il controllo della quantità di adesivo applicato è estremamente importante quanto difficile. Può avvenire tramite un dosaggio già controllato dalla pompa di alimentazione o in alternativa si utilizza una camera sulla bocca di applicazione, per monitorare in maniera più controllata [4]. Il quantitativo di adesivo è strettamente correlato alla performance di adesione. Comunemente è possibile pensare che più adesivo si applica, più si avrà adesione. Quest'affermazione non è del tutto vera però. Se si considera un giunto semplice ottenuto per sovrapposizione di substrati e si confronta la distribuzione delle tensioni con le tensioni a rottura, si osserva che le zone più sollecitate sono le zone di estremità dell'overlap:

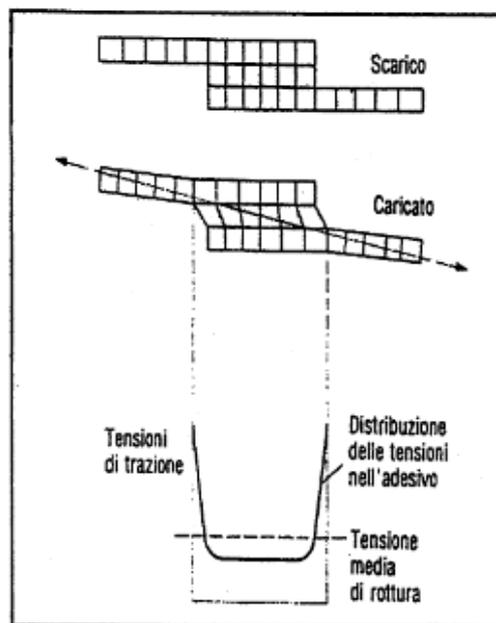


Figura 1-25: distribuzione delle tensioni in un giunto a semplice sovrapposizione caricato a trazione [7]

La zona interna, come è possibile vedere dall'immagine, non risponde in maniera attiva alla sollecitazione, ma sono le zone di estremità ad essere più critiche. Si deduce che per aumentare la performance di adesione è influente apporre tratti lunghi di adesivo, invece è più ottimale la deposizione di più tratti di adesivo.

In realtà, anche lo spessore dell'adesivo influenza la performance di adesione, ma questo dettaglio sarà analizzato nella sezione “Stato dell'arte, materiali” successivamente.

1.1.4 Configurazione dei giunti

Avendo ben chiarito come la scelta del giusto adesivo, la giusta preparazione superficiale e la corretta applicazione dell'adesivo influenzino la performance di adesione, l'ultimo punto da analizzare, ma altrettanto critico, è la configurazione dei giunti. Si cerca di evitare geometrie complesse e asimmetriche nella realizzazione di un giunto adesivo in modo tale da garantire il comportamento più ottimale.

Di seguito sono illustrate le configurazioni più comuni per i giunti incollati:

- **giunto a sovrapposizione singola (single-lap joint)**: adoperato nel caso di sezioni sottili, facilmente realizzabile e con una buona resistenza [17];

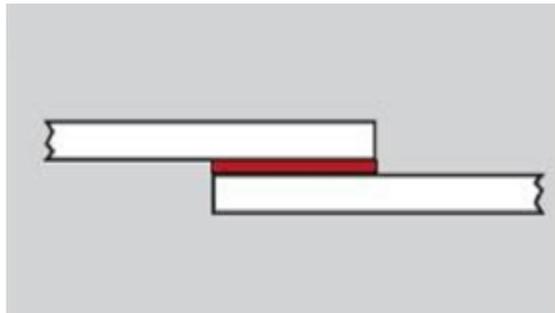


Figura 1-26: single-lap joint [17]

- **giunto a sovrapposizione doppia (double-lap joint)**: permette di raggiungere una maggiore resistenza nel giunto rispetto al caso precedente [17];

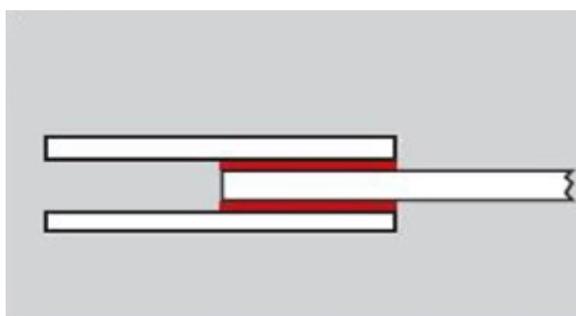


Figura 1-17: double-lap joint [17]

- **giunzione a taglio con coprighiunto (single-strap joint):** utilizzato per ottenere superfici lisce; [17]

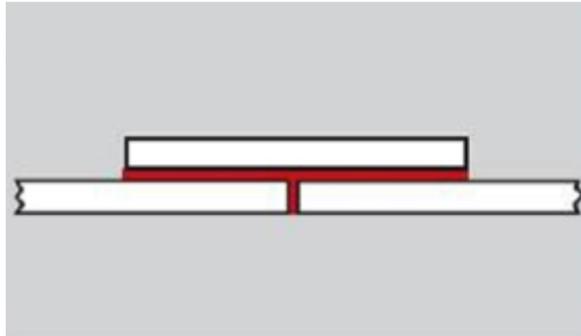


Figura 1-28: single-strap joint [17]

- **giunzione a sovrapposizione con doppio coprighiunto (double-strap joint):** fornisce maggiore resistenza della singola, ma è più complicata da realizzare; [17]

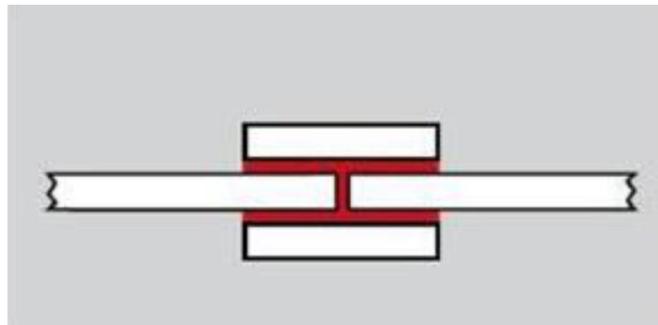


Figura 1-29: double-strap joint [17]

- **giunzione testa a testa inclinato (scarf joint):** buona resistenza, ma difficile da realizzare. Indicato per substrati spessi [17];

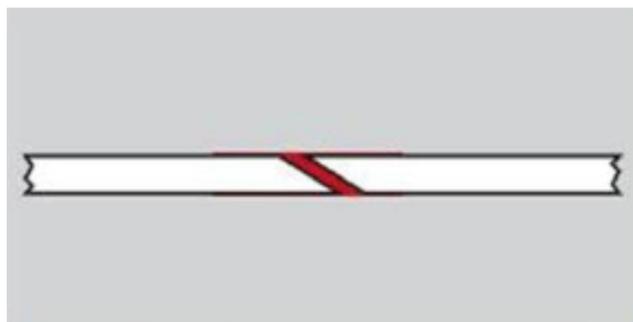


Figura 1-30: scarf joint [17]

È chiaro che alcune configurazioni saranno più semplici ed economiche di altre da realizzare, ad esempio il single-lap joint è la configurazione più usata soprattutto quando si effettuano prove di caratterizzazione meccanica del giunto, mentre esistono sicuramente altre configurazioni non dimostrate che sono molto più costose e elaborate da realizzare.

A seguito dell'illustrazione delle possibili configurazioni del giunto, è opportuno elencare le principali sollecitazioni cui i giunti incollati sono soggetti [6]:

- a) *Trazione*: sollecitazione perpendicolare rispetto la superficie di adesione.
- b) *Compressione*: sollecitazione insensibile per i giunti incollati.
- c) *Taglio*: può essere a trazione, dove gli aderendi sono allontanati parallelamente rispetto la zona di adesione o a compressione, analogo al precedente ma in direzione opposta, in questo caso si favorisce maggiormente l'adesione, ritardando il cedimento.
- d) *Clivaggio*: sollecitazione elevata su tutta l'area di adesione, in cui gli aderendi non si deformano plasticamente e lo sforzo è assorbito interamente dell'adesivo.
- e) *Peel*: si ha un'elevata sollecitazione distribuita su tutta la superficie, ma a differenza del caso precedente, si assiste ad una limitata deformazione plastica del substrato.
- f) *Torsione*: situazione analoga al taglio a trazione.

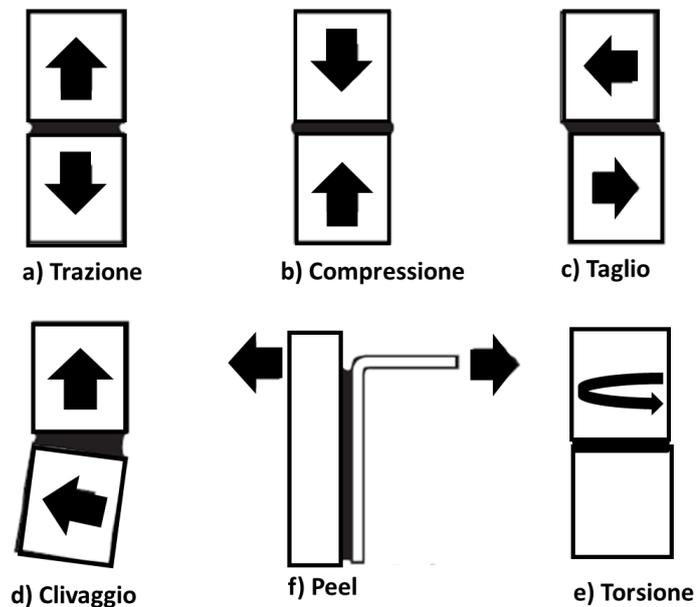


Figura 1-31: sollecitazioni su un giunto incollato

Queste tipologie di sollecitazioni quando raggiungono un determinato valore possono ovviamente portare alla rottura del giunto. La frattura che si può osservare può essere di varie tipologie ed è un indice della forza e della qualità del legame di adesione o indicare la presenza di un eventuale difetto. Le più importanti sono: [2]

Frattura adesiva: avviene all'interfaccia tra adesivo e aderendo, ottenendo una superficie di frattura in cui da un lato si avrà solo adesivo e dall'altro lato si avrà solo l'aderendo. È una situazione di frattura non ottimale: l'iniqua distribuzione dell'adesivo sui due lati è sintomo di

interazione preferenziale di un substrato con l'adesivo piuttosto che l'altro, magari per un'errata preparazione del giunto o per problemi di compatibilità tra adesivo ed aderendo o per una forza di coesione superiore a quella di adesione.

Frattura coesiva: cedimento per il quale quantitativi uguali o prossimi di adesivo rimangono adesi alle superfici di entrambi gli aderendi. Questo si verifica perché si è stabilizzata un'ottima interfaccia tra l'adesivo e i substrati: è indice di ottima interazione tra i materiali, è la situazione che più si ricerca quando si ha cedimento in quanto implica l'ottimizzazione del trasferimento degli sforzi tra i substrati.

È possibile di seguito vedere le due tipologie di fratture:



Figura 1-32: Tipologie di frattura di un giunto adesivo

1.2 Materiali

Di seguito saranno descritti in termini di composizione e proprietà i materiali utilizzati per il presente lavoro di tesi. Si tratta di un adesivo epossidico monocomponente applicato su un substrato di acciaio alto resistenziale dual phase.

1.2.1 Acciaio Dual Phase

La produzione delle scocche dei veicoli è caratterizzata da un mix di acciai basso-medio-alto resistenziali: circa i due terzi dei metalli totali utilizzati sono acciai alto resistenziali (AHSS, ovvero “Advanced High Strength Steels”) come acciai bake-hardening, multi-phase e hot-forming [4].

Il bisogno di ottenere acciai in grado di manifestare buona resistenza, ma che mantenessero allo stesso tempo buona formabilità, ha portato allo sviluppo di acciai Dual Phase: particolare tipologia di acciaio che possiede interessanti caratteristiche di formabilità, consentendo un'elevata riduzione degli spessori (e quindi del peso del veicolo) combinata con un'elevata resistenza a trazione [18]. Questo requisito diventa molto importante quando si parla di incollaggio in quanto alti carichi di rottura portano a forze di adesioni maggiori, conferendo una resistenza sempre più maggiore al peeling o trazione [4].

La peculiarità di questi acciai risiede nel fatto che al variare del contenuto di carbonio variano le percentuali di fasi ferritica e martensitica all'interno dell'acciaio infatti proprio per questo motivo vengono chiamati "acciai a fase duale": una matrice continua di ferrite fine, che con le sue doti di duttilità conferisce al materiale una buona formabilità, in cui sono disperse isole di martensite che costituiscono la fase dura e contribuiscono a incrementare le proprietà di resistenza e durezza del materiale [18]. La frazione in volume della martensite può variare tra 20-70%. Il livello di resistenza dipende dalla percentuale di martensite presente nella ferrite: all'aumentare della fase martensitica aumenta la resistenza, ma al contempo diminuisce la duttilità. Bisogna sempre trovare il giusto compromesso a seconda dell'impiego dell'acciaio. L'acciaio DP utilizzato per il presente lavoro di tesi, è stato dato da FCA ITALY -- GROUP MATERIALS LABS (CRF) - METALS: DP600. La normativa di riferimento di questo acciaio è la MS.50002, che lo identifica come: **MS5002DPC330Y590T** [19], dove: MS5002 è il numero identificativo dello standard dei materiali (ovvero la normativa), DP è la tipologia di acciaio (dual phase), C la tipologia di lavorazione (rollato a freddo, cold rolled), 330Y la tensione di snervamento, 590T la tensione a rottura.

Di seguito, in tabella 1-2, la composizione secondo il datasheet:

C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ti+Nb	Cr+Mo	B
Max %	Max %	Max %	Max %	Max %	Range %	Max %	Max %	Max %	Max %
0.15	0.75	2.5	0.08	0.015	0.01 - 1.5	0.20	0.15	1.40	0.005

Tabella 1-2: composizione chimica DP600 [19]

La presenza del carbonio limitato allo 0.15% consente di impartire le adatte caratteristiche di resistenza e durezza dell'acciaio, conferendo inoltre resistenza all'usura e all'abrasione. Aumentando il contenuto di carbonio si va però a perdere duttilità e lavorabilità.

Il silicio come elemento in lega favorisce la deossidazione e influenza la resistenza dell'acciaio. Il manganese, invece, va influenzare maggiormente la resistenza della ferrite e la resistenza alla penetrazione ed è utile per limitare l'infragilimento dovuto alla presenza dello zolfo, utile per la lavorabilità. Il fosforo, come lo zolfo, aiuta la lavorabilità, ma aumenta il ritiro volumetrico e fragilità post lavorazione. L'alluminio è il disossidante più efficace e inoltre piccole aggiunte vengono utilizzate per assicurare una piccola dimensione del grano, andando ad aumentare la resistenza a trazione. Il rame migliora le caratteristiche a caldo dell'acciaio e con un 0.20% conferisce anche resistenza alla corrosione atmosferica. Titanio e niobio permettono la formazione di composti intermetallici, favorendo un indurimento per precipitazione. Cromo e

molibdeno, invece, non solo favoriscono la resistenza alla corrosione, ma conferiscono stabilità alla struttura post tempra. Il boro può contribuire alla durezza senza alterare la duttilità e ha un effetto tanto più significativo quanto più bassa è la percentuale di carbonio [18].

Di seguito, in tabella 1-3, le proprietà meccaniche del DP600, le più importanti risultano essere la tensione di snervamento, la resistenza a trazione e l'allungamento a rottura:

DP 600	
Tensione di snervamento range [MPa]	330 - 430
Resistenza a trazione min [MPa]	590
Allungamento a rottura % min	21

Tabella 1-3: proprietà meccaniche DP600 [19]

1.2.2 Resina epossidica monocomponente

In ambito automotive, gli adesivi strutturali che maggiormente vengono utilizzati sono le resine epossidiche.

Le resine epossidiche sono materiali polimerici termoindurenti a basso peso molecolare, caratterizzate da unità strutturali contenenti anelli epossidici. Sono ottenute per reazione di condensazione dell'epicloridrina con composti contenenti idrogeni attivi (come un gruppo –OH), come il bisfenoloA [20].

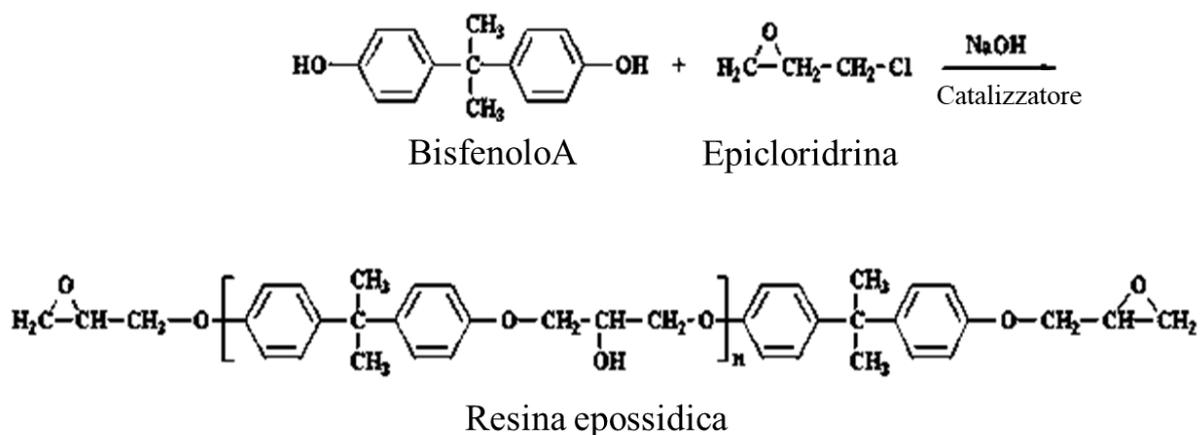


Figura 1-33: reazione che porta alla resina epossidica [9]

Sono estremamente versatili e utilizzate in molti ambiti dallo strutturale all'automotive, questo si verifica in quanto hanno la capacità di aderire ad un'ampia gamma di materiali e inoltre hanno un'elevata resistenza, capacità di resistere a vibrazioni o ad ambienti corrosivi [25].

L'adesivo epossidico utilizzato per il presente lavoro di tesi è stato dato fornito da Dow Automotive ed è un'evoluzione del prodotto commerciale Betamate 1640: il **BETAMATE 1640G**.

Così come il prodotto di partenza, il prodotto da testare Betamate 1640G si presenta come una pasta viscosa di colore viola brillante.

Entrambe le formulazioni sono resine epossidiche monocomponenti alla quali vengono aggiunti copolimeri elastomerici o particelle rubber-like dispersi nella matrice, per conferire le proprietà di resistenza all'urto [4]. Questa caratteristica di resistenza agli urti rafforza l'adesione sotto stress sia dinamici che statici: la capacità di assorbire energia, ad esempio durante un urto, da parte dell'adesivo aumenta, rendendo l'intera struttura più resistente e soprattutto più sicura per i passeggeri.

È possibile infatti osservare il paragone con una resina epossidica standard, più fragile, durante un test di compressione ad alta velocità [4]: il principio di base al test è che un adesivo resistente agli urti non solo assorbe energia durante l'impatto, ma parte dell'energia è utilizzata per andare a deformare in maniera omogenea il provino. Il provino è a doppia omega e l'adesivo è collocato al di sopra delle alette. Il provino sarà deformato diversamente a seconda dell'adesivo interposto.



Figura 1-34 a sinistra: provino con adesivo epossidico resistente agli urti; a destra: provino con adesivo epossidico standard; entrambi post test [4]

Il provino con l'adesivo resistente agli urti risulta essere deformato senza portare alla rottura totale del giunto; inoltre l'adesivo ha assorbito parte dell'energia, andando anche a limitare l'entità della deformazione; contrariamente l'adesivo standard fragile ha portato all'apertura del provino e a una deformazione più irregolare e disomogenea.

Quello che invece differenzia i due adesivi è la presenza all'interno della formulazione del Betamate 1640G di sfere di vetro cave, da cui la G nella sigla, Glass, vetro. Queste sfere sono caratterizzate da un diametro di 0.2 mm e permettono di ottenere uno spessore minimo dello strato di adesivo, ma soprattutto le sfere si comportano come ostacolo alla fuoriuscita dell'adesivo quando compresso tra due substrati. La presenza delle sfere, infatti, aumenta la viscosità dell'adesivo e, quando applicato e compresso, favorisce un aggrappaggio maggiore dello stesso alle superfici.

L'adesivo Betamate 1640G è caratterizzato dalle seguenti proprietà: eccellente stabilità durante applicazione e conservazione; eccellente adesione su acciai per automotive, incluso acciai con coating, oli e lubrificanti; aumento della rigidità e resistenza al crash dell'intero veicolo, alta durabilità dell'adesivo e del legame di adesione, protezione del metallo e dei punti di saldatura contro la corrosione viste le proprietà sigillanti, compatibilità con i processi di deposizione elettrica, resistente ai lavaggi, possibile trattamento di pre-cura [21]. La composizione dell'adesivo utilizzato è riportata nel datasheet fornito da Dow automotive. I dati non specificati sono coperti dal segreto industriale.

Di seguito, in tabella 1-4, la composizione della resina:

BETAMATE 1640G	
Costituente	Range % in peso
Bisfenolo A – epilcoridrina, peso molecolare <= 700 uma	35.0 / 45.0 %
Bisfenolo A – epilcoridrina, peso molecolare 700 – 1000 uma	5.0 / 15.0 %
Ossido di calcio	5.0 / 15.0 %
Ammine (non specificate)	Non specificato
Cariche minerali (non specificate)	Non specificato
Fillers (non specificati)	Non specificato

Tabella 1-4: composizione chimica Betamate 1640G [21]

I due costituenti principali differiscono di peso molecolare per contribuire in maniera differente sulla viscosità [20].

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, essendo l'adesivo Betamate 1640G in fase di industrializzazione, non esistono dati certificati. Di conseguenza, per avere un'idea delle proprietà meccaniche, si riporta di seguito in tabella 1-5 le proprietà meccaniche principali dell'adesivo di partenza Betamate 1640:

BETAMATE 1640	
Base	Resina epossidica
Colore	Viola brillante
Densità 23°C (DIN 52451)	1.22 g/ml
Cura standard	180 C°/30minuti
Resistenza a trazione (DIN EN ISO 527-1)	36 MPa
Modulo-E (DIN EN ISO 527-1)	2270 MPa
Resistenza a taglio (DIN EN 1465) - Area di incollaggio 25x10mm	24 MPa
Resistenza a pelatura (DIN EN) - Area di incollaggio 25x100mm	11 N/mm

Tabella 1-5: proprietà principali BETAMATE 1640 [21]

Importante risulta lo spessore dello strato di adesivo [2]. Nel capitolo 1.1.3 si è visto come la lunghezza del cordone di adesione influenzi la tensione a rottura. In realtà questo aspetto può essere ancora più migliorato a seconda dello spessore dell'adesivo. Dati sperimentali, infatti, mostrano che lo spessore raccomandato dell'adesivo è tra 0.1 e 1.0 mm. Di meno e l'adesione non è efficiente, di più e si può incorrere in momenti di bending, portando ad una disomogenea distribuzione dello stress [4]. Di seguito è mostrato l'andamento della tensione a rottura per un test con configurazione lap-shear per un giunto in acciaio DP con adesivo epossidico monocomponente [4]. Come è osservabile, la resistenza a trazione diminuisce all'aumentare dello spessore.

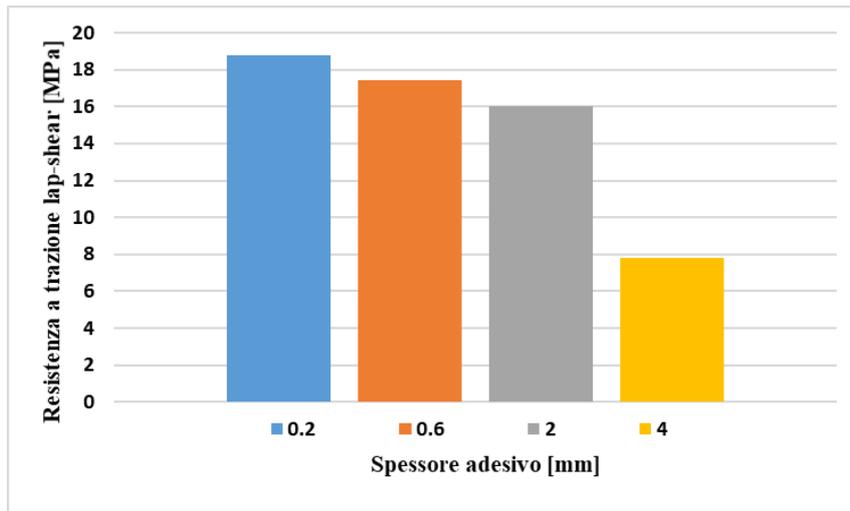


Figura 1-35: variazione della tensione massima in un test lap shear in funzione dello spessore dell'adesivo [4]

L'applicazione di questi adesivi risulta essere vantaggiosa da un punto di vista produttivo in quanto non sono necessari ulteriori steps di cura durante il processo di produzione: tali adesivi possono essere curati ad una temperatura di cura $>140^{\circ}\text{C}$, in particolare per il presente lavoro di tesi, sono stati sottoposti ad una cura standard quindi di 180°C per 30 min. Possono essere pertanto applicati prima del trattamento di cataforesi e fatti curare durante esso [3].

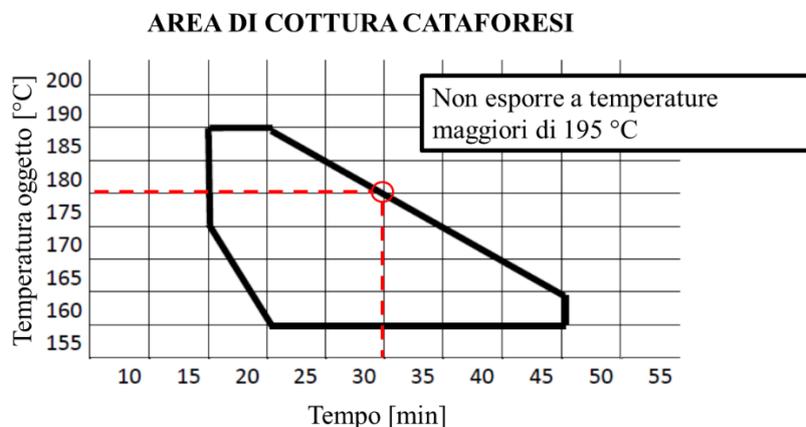


Figura 1-36: area di cottura cataforesi, con enfasi su temperatura e tempo standard di cura adesivo [3]

L'immagine, fornita da FCA, evidenzia all'interno di un grafico temperatura-tempo, l'area entro la quale si può effettuare un trattamento di cataforesi. Si tratta di un intervallo abbastanza ampio, infatti all'interno dell'attività di ricerca si sono effettuati trattamenti di cura (per lo stesso adesivo, ma con altri substrati) del tipo: 160°C per 45 minuti, 190°C per 15 minuti. Per il presente lavoro di tesi si è effettuato un trattamento di cura definito standard di 180°C per 30 minuti, il quale rientra all'interno dei valori ammissibili di tempo e temperatura di cataforesi, come è evidente in figura 1-36.

Effettuare una cura al di fuori dell'area di intervallo della cataforesi è sicuramente possibile, ma questo comporterebbe uno step produttivo aggiuntivo che si traduce in un aumento evitabile del costo finale del veicolo.

1.3 Metodi

Considerando le varie condizioni di carico cui un giunto è soggetto e il fatto che la sollecitazione può essere una combinazione di esse, si necessita di standardizzare le metodologie di prova per caratterizzare i giunti meccanici. Esistono molti test standard proposti dall'American Society for Testing and Materials (ASTM) e dall'International Organization for Standardization (ISO). La prova standard di taglio a trazione è la più utilizzata per determinare la tenuta di legami con una forza medio-alta [6].

La prova viene effettuata mediante una macchina dinamometrica impostata in modalità di trazione in cui il provino viene bloccato all'interno di ganasce, che si muovono costantemente [22].

I substrati sono sottoposti a un carico longitudinale, con una forza parallela alla direzione di incollaggio: si sta effettuando uno shear puro a 0° .

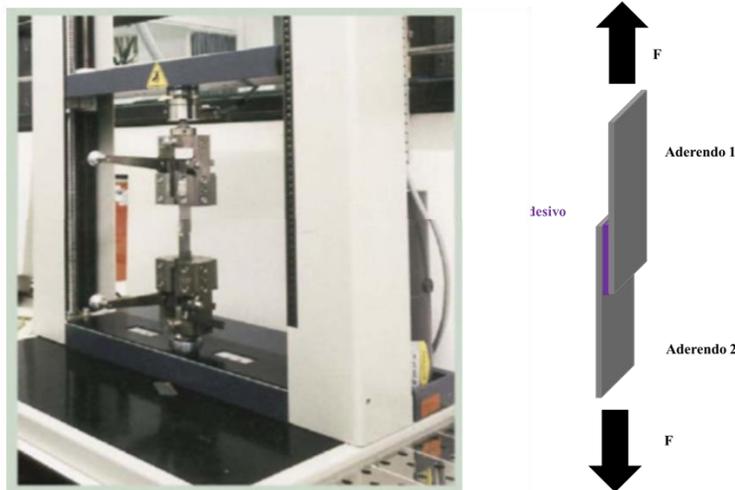


Figura 1-36: prova di taglio a trazione [7]

Nella vita pratica però, quando si trattano situazioni di schianto o incidente, l'applicazione della forza non è mai a 0° , ma può avvenire a differenti direzioni di applicazione del carico.

In fase di progettazione di un'automobile uno step fondamentale è la valutazione della sicurezza della vettura. L' Euro NCAP, "programma europeo di valutazione dei nuovi modelli di automobili", definisce gli standard di prova per la sicurezza. Particolare importanza ricoprono le prove ad impatto, che sottopongono la vettura a incidenti con parametri preimpostati,

riguardanti principalmente sollecitazioni a puro taglio o pura trazione. In un impatto laterale, però, il giunto è sottoposto ad una sollecitazione che presenta entrambe le componenti.

È chiaro che ogni test d'impatto risulta essere estremamente costoso, soprattutto per prototipi.

Dunque, per ottimizzare le prove ad impatto conviene, in prima approssimazione, analizzare situazioni statiche di carico in cui si ha un contributo sia di taglio che di trazione.

1.3.1 Arcan Test

Il valore aggiunto di questa attività di ricerca/ attività di tesi sperimentale, è stato appunto il valutare la resistenza del giunto quando sollecitato ad angoli differenti. Per poter effettuare ciò, si è utilizzata un'attrezzatura Arcan. Tale attrezzatura, vista la geometria, consente di variare l'angolo di prova α e quindi la sollecitazione meccanica cui il giunto è sottoposto [22]:

- Puro taglio quando $\alpha = 0^\circ$
- Pura trazione quando $\alpha = 90^\circ$
- Combinazione taglio e trazione quando $\alpha = 45^\circ$

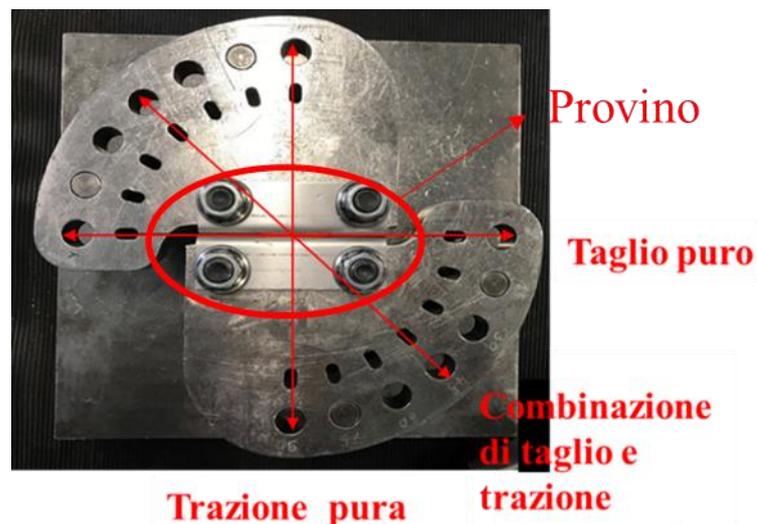


Figura 1-37: Configurazioni angoli di prova Arcan test



Figura 1-37: piastre metalliche fissate su macchina a trazione

L'attrezzatura Arcan prevede due piastre forate a forma quarto di cerchio in acciaio alto resistenziale. I fori nella parte esterna consentono il fissaggio delle piastre alla macchina di trazione e in base al foro di aggancio varia l'angolo di prova. I fori dalla parte interna, invece, servono al fissaggio dei provini da trazionare: tra le due piastre vi è infatti uno spessore di 9 mm circa, che accoglie il provino da testare, fissandolo con rondelle e bulloni. È necessario che quindi il provino sia piatto e che non avvengano deformazioni o momenti durante la prova [23]. In risposta il macchinario da un grafico che relaziona la forza di carico in funzione della corsa delle ganasce: questo perché si verifica la rottura del legame di adesione ancor prima che possa insorgere una deformazione plastica al provino [24].

L'attrezzatura è stata fornita dalla Magneti Marelli ed è un Galdabini TC4, usato principalmente per saldature. Di seguito, una tabella con alcune delle caratteristiche più importanti:

Cella carico	400 KN
Scadenza taratura	20/03/2019
Classe funzionale taratura	1
V max	30 mm/min
Incertezza combinata	0.91 %

Tabella 1-6: specifiche tecniche principali della macchina utilizzata [25]

La classe funzionale di taratura 1 significa che si mantiene un errore dell'1% lungo tutto la scala da un minimo di 4 KN fino a un massimo di 400KN.

La presenza di una velocità massima di prova fa intendere che questo parametro può essere modificato in fase sperimentale, per andare ad indagare ancora più a fondo sul comportamento meccanico al variare della velocità di prova.

Le prove sono state effettuate secondo la normativa ISO 11 343.

1.3.2 Invecchiamento

I giunti incollati possono essere esposti a varie condizioni ambientali durante la loro vita di servizio. È importante quindi, in fase di progettazione della giunzione, avere un'idea delle performance di adesione sia in termini di durata che di resistenza a seguito dell'esposizione ambientale. I fattori più determinanti risultano essere sicuramente la temperatura e l'umidità. Per quanto riguarda la temperatura, l'esposizione a temperature elevate per lunghi periodi comporterebbe un'eccessiva polimerizzazione della resina: il che si traduce in un infragilimento del materiale [4]. L'umidità, invece, va ad indebolire le proprietà di adesione [4], favorendo una degradazione spinta: si ha la rottura omolitica degli atomi di carbonio della catena polimerica andando ovviamente a perdere le proprietà meccaniche.

Bisogna quindi valutare le performance del giunto, sempre tramite Arcan test, post trattamento di invecchiamento. Il test di invecchiamento è stato condotto in FIAT secondo la normativa interna 955712/03, ad una temperatura di 100°C per 500 ore in umidità non controllata.

1.3.3 Microscopio a scansione elettronica (FESEM) e spettroscopia EDX

L'analisi delle superfici di frattura è uno step molto importante durante una ricerca sperimentale. Tramite tecniche differenti si ottengono informazioni sia qualitative, come la morfologia della superficie di frattura o la topografia, che informazioni quantitative come elementi presenti in superficie e il loro quantitativo.

L'analisi al microscopio a scansione elettronica con sorgente a emissione di campo (FESEM) è considerata una tecnica non distruttiva di analisi, nel senso che non si vanno a determinare fenomeni di abrasione o alterazione superficiale per ottenere i risultati. Permette di ottenere informazioni riguardanti la morfologia e topografia delle superfici analizzandole a differenti zoom.

Il microscopio non sfrutta la luce come sorgente di radiazione, ma utilizza un fascio di elettroni che andranno a colpire il campione: i dati di risposta dallo strumento provengono, infatti, dall'interazione del fascio di elettroni col materiale, che genera elettroni retro diffusi provenienti dalla superficie che vengono raccolti, trattati e trasformati in immagine: per 1 pixel del monitor monocromatico è associato un punto del campione.

In sostanza una sonda di elettroni con energia fino a 30 keV viene focalizzata all'interno del microscopio e viene indotta a esercitare una scansione sulla superficie: a seguito di tale impatto si possono osservare diversi fenomeni, come emissione di raggi x, elettroni di Auger, fenomeni di catodoluminescenza. I due fenomeni molto importanti per la microscopia ottica sono:

1) emissione di elettroni secondari, di qualche decina di eV, minore o uguale a 50 eV, che forniscono informazioni sulla topografia della superficie e consentono di osservare l'immagine in rilievo.

2) retrodiffusione di elettroni ad alta energia appartenenti al fascio primario: sono di energia maggiore di 50 eV, che derivano dalle interazioni del fascio con i nuclei degli atomi del campione. Forniscono informazioni riguardanti il numero atomico medio della zona, la topografia e la struttura cristallina del campione [26].

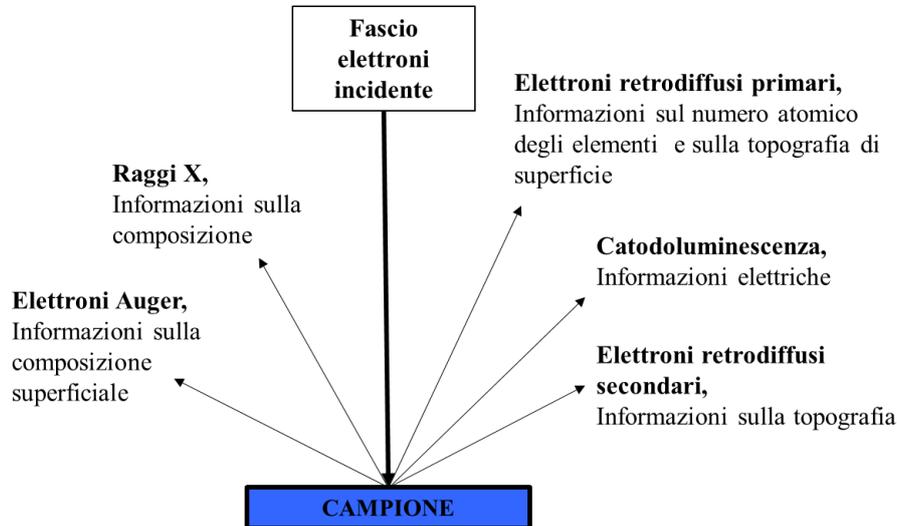


Figura 1-38: fenomeni elettronici determinati dall'interazione del fascio elettronico col campione

Essendo che il potere risolutivo cresce inversamente alla lunghezza d'onda della radiazione impiegata, usare elettroni, con bassissima lunghezza d'onda, permette di arrivare a poteri risolutivi assai elevati: normalmente l'ingrandimento può andare da 10 a 200000x e il potere risolutivo può spingersi fino a 4 nm.

L'analisi condotta presso i laboratori del dipartimento di scienza applicata e tecnologia (DISAT) del politecnico di Torino è stata effettuata tramite un FESEM SUPRA™ 40 (ZEISS). È uno strumento che lavora in vuoto spinto, circa $10^{-6} - 10^{-7}$ Pa, per aiutare il movimento degli elettroni senza incombere in fenomeni di scattering o formazione di archi elettrici.

Ogni microscopio a scansione elettronica è caratterizzato da un cannone elettronico che fornisce un flusso di corrente elevata e stabile all'interno di una sorgente di elettroni per determinare il fascio di elettroni e spararlo verso il campione. L'innovazione del FESEM è ottenere emissione di elettroni non tramite applicazione di corrente, ma tramite applicazione di un elevato gradiente di potenziale elettrico. Il filamento di tungsteno è quindi inserito all'interno del gradiente, non si riscalda e rilascia gli elettroni a causa di un campo elettrico concentrato a livelli estremi. Permette di ottenere immagini più pulite, con meno distorsioni elettrostatiche e una risoluzione spaziale < 2 nm: fornisce un'immagine 3 o sei volte meglio del SEM.

La differenza principale dal SEM è quindi la sorgente di elettroni, che si porta dietro, ovviamente, la qualità dell'immagine.

Sono inoltre presenti: una lente per accelerare il fascio, delle lenti elettromagnetiche per collimarlo, un'ultima lente che funge da obiettivo, un detector che raccoglie, amplifica e trasforma in segnali elettrici gli elettroni e un monitor che permette di visualizzare la superficie in bianco e nero [27].

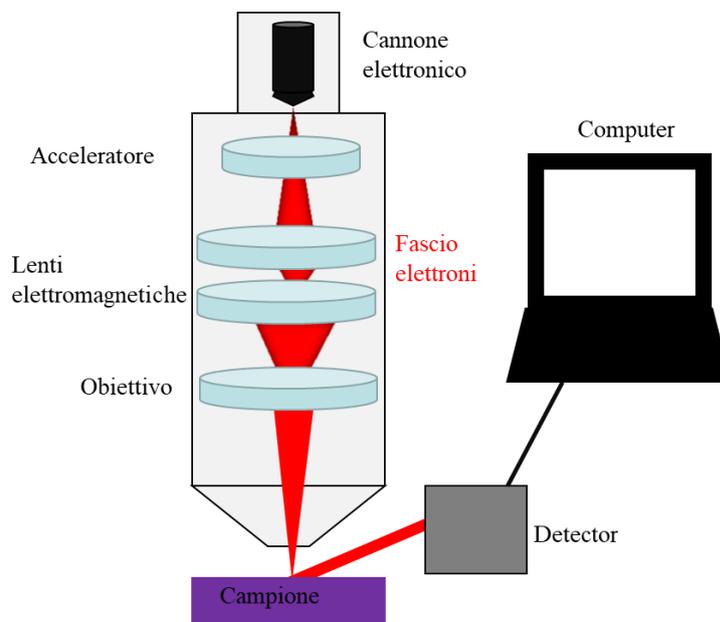


Figura 1-39: schema dei componenti di un microscopio elettronico a scansione

Per quanto riguarda un campione non conduttivo come l'adesivo epossidico, questo può essere analizzato operando rivestimenti metallici: si è infatti effettuata una metallizzazione per sputtering col platino sulla superficie da analizzare.

Tale superficie è stata poi incollata mediante un nastro biadesivo a base di grafite su una basetta in allumina dotata di perno di bloccaggio chiamato stub, come possibile vedere di seguito:

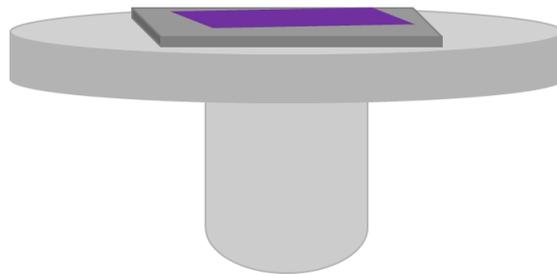


Figura 1-39: schema del campione posizionato sullo stub

Il microscopio SUPRA™ 40 è dotato inoltre di un rivelatore di raggi X a dispersione di energia EDX. Consente analisi chimiche tramite la misurazione della distribuzione dell'energia e dell'intensità dei raggi X generati dal fascio di elettroni conseguentemente all'impatto sul campione. L'analisi è effettuata tramite un rivelatore a monocristallo di silicio drogato con litio, rivestito alle estremità da oro e mantenuto in temperatura da azoto liquido: l'analisi è possibile in quanto i raggi x emessi dalla superficie avranno un'intensità caratteristica e proporzionale all'elemento in superficie e alla sua percentuale. Proprio per questo si riescono a ricavare informazioni sulla chimica superficiale [27].

Di seguito alcune informazioni tecniche dello strumento utilizzato:

- Risoluzione: 1.3 nm a 15 kV; 2.1 nm a 1 kV; 5.0 a 0.2 kV;
- Ingrandimento: 12- 900,000x
- Camera: 330 mm (Ø) x 270 mm (h)

Le analisi effettuate sulle superfici di frattura post trazione hanno permesso di osservare le sfere di vetro ben disperse nell'adesivo, a volte ben ricoperte dalla resina altre volte meno. Inoltre,

vista la presenza di additivi a base di calcio o magnesio, durante analisi di questo tipo è possibile individuare questi elementi.

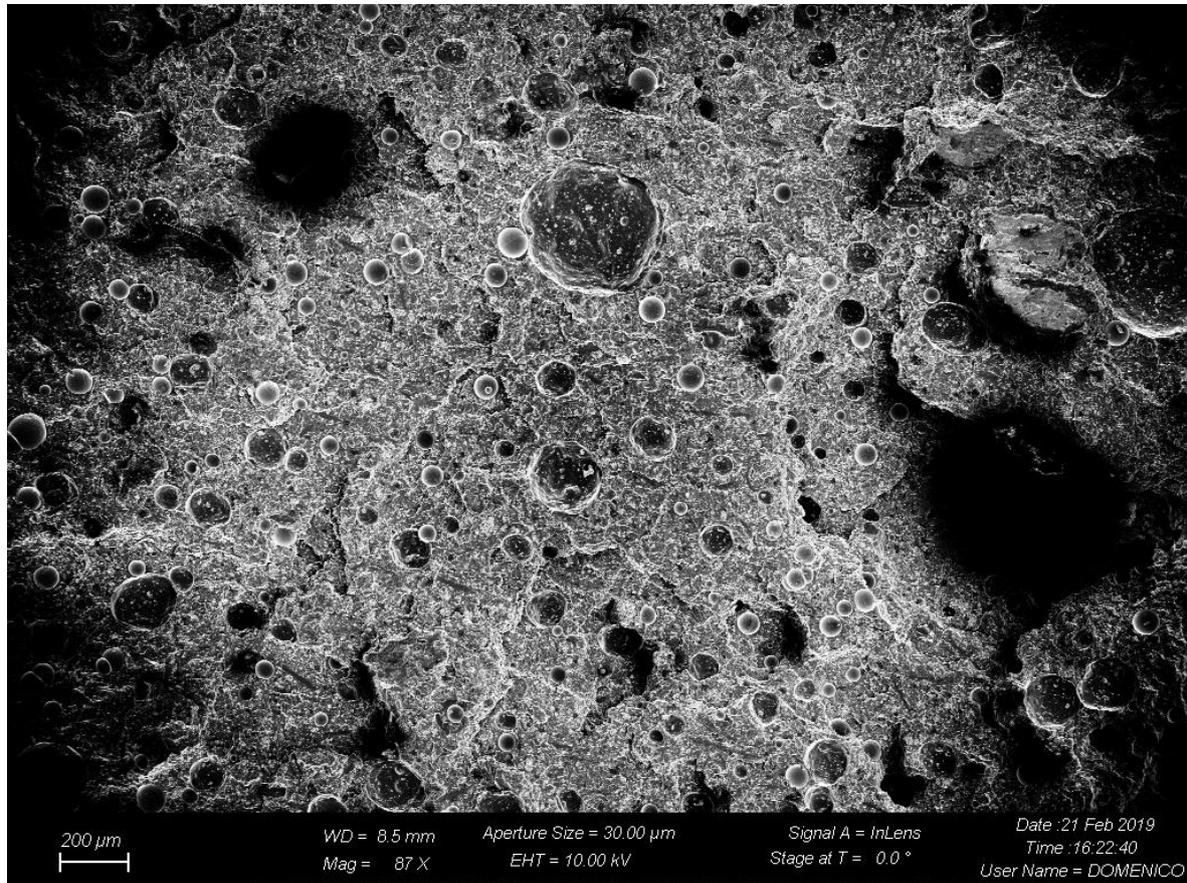


Figura 1-40: immagine FESEM 87x

È possibile osservare nella prima foto le sfere di vetro distribuite per tutta la superficie di frattura. Sono distinguibili dalle bolle di resina in quanto hanno confini ben delineati e risultano essere più “chiare” in quanto sono cave all’interno, come è possibile vedere di seguito:

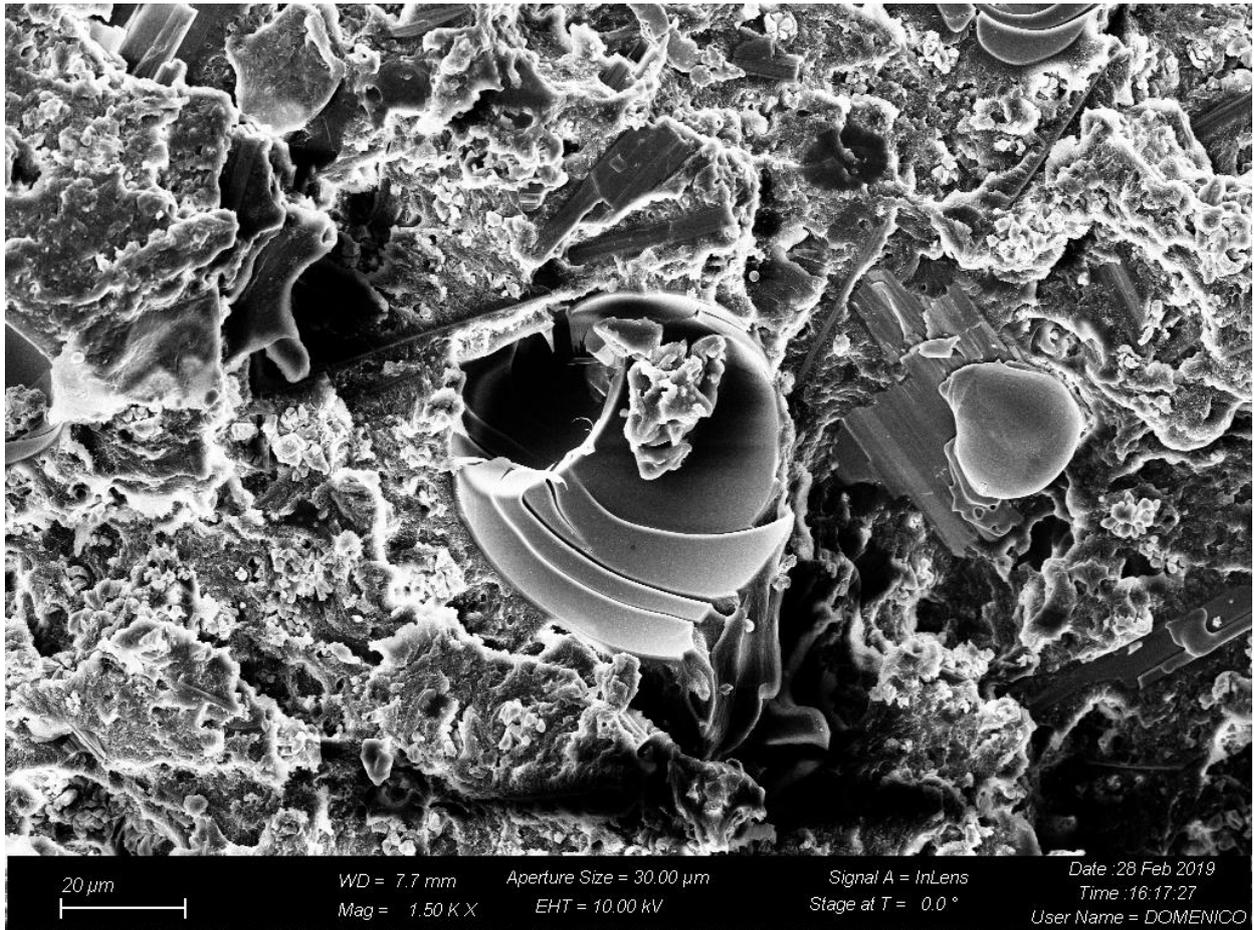


Figura 1-41: immagine SEM 1.50Kx

Ad ingrandimenti maggiori, a 1.50Kx, è facilmente osservabile una sfera fratturata e completamente cava all'interno.

Di seguito sarà mostrata l'analisi EDX della superficie, concentrandosi su due punti differenti evidenziati in rosso, per andare a differenziare una sfera di vetro e un accumulo di resina

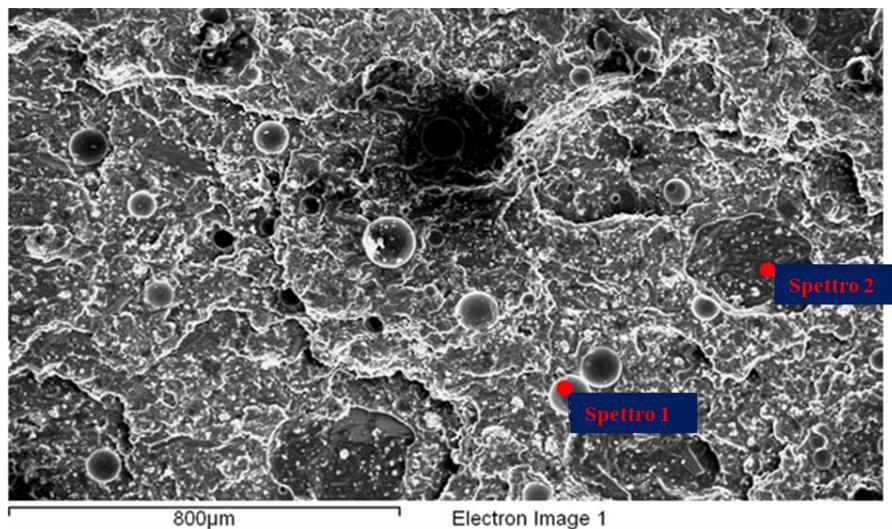


Figura 1-42: foto per analisi EDX

Di seguito le composizioni e percentuali in peso delle zone analizzate:

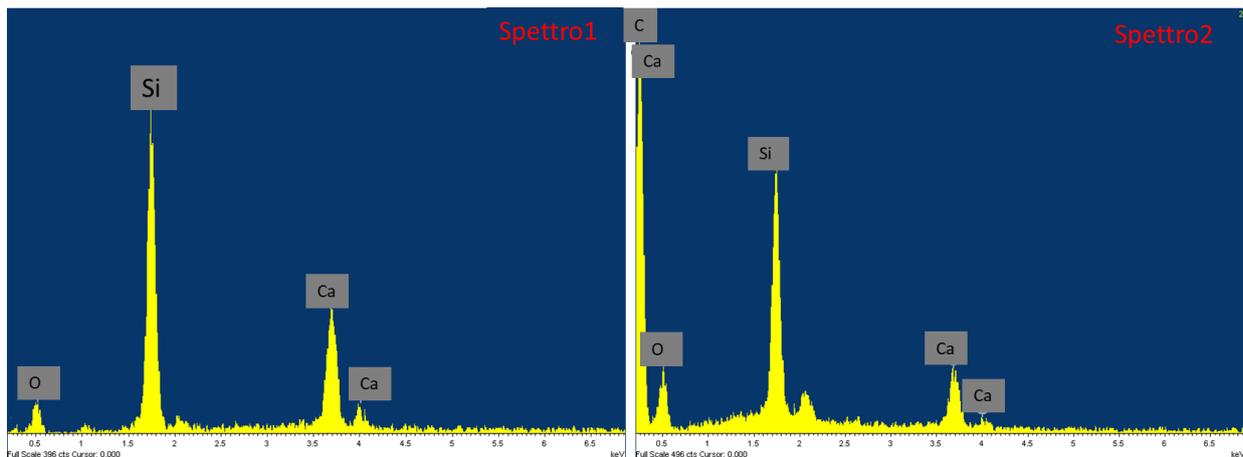


Figura 1-43: immagine EDX dei due spettri

Lo spettro 1 si focalizza su una sfera di vetro e ha la seguente composizione:

- Calcio 28.10 %
- Ossigeno 31.70 %
- Silicio 40.20 %

Lo spettro 2 si focalizza su una zona scura evidentemente differente dalla sfera e ha la seguente composizione:

- Calcio 3.27 %
- Silicio 8.26 %
- Ossigeno 20.42%
- Carbonio 68.04 %

Le differenze composizionali indicano ovvie differenze di ciò che stiamo analizzando: il picco di silicio nello spettro 1 fa capire che si tratta del vetro della sfera, il calcio presente è invece dovuto all'additivo della resina.

Nello spettro 2 è osservabile un elevato picco del carbonio e un discreto picco dell'ossigeno: ciò fa comprendere che si sta analizzando una zona prettamente di resina. Il residuo percentuale di silicio presente può essere dovuto a frammentazioni delle sfere post trazione, sottostanti alla resina analizzata, ma comunque individuabili.

1.3.4 Calorimetria a scansione differenziale (DSC) e analisi termogravimetrica (TGA)

Le analisi termiche sono “un insieme di tecniche nelle quali una proprietà fisica di una sostanza è misurata in funzione della temperatura (o del tempo) mentre la sostanza è sottoposta ad un programma controllato di temperatura (riscaldamento, raffreddamento, isoterma)” [28].

Consentono la valutazione delle variazioni chimico-fisiche, dei processi di decomposizione durante un trattamento termico e inoltre permettono di analizzare cinetiche e meccanismi di reazione, che possono essere d’ausilio per l’ottimizzazione del processo produttivo.

Considerando che l’adesivo durante la fase di cura è soggetto ad un trattamento termico è ottimale effettuare queste tipologie di analisi.

- **La calorimetria a scansione differenziale (DSC)**, secondo la norma ASTM E 474 in questa tecnica “la differenza in input di energia verso una sostanza ed un riferimento è misurata in funzione della temperatura mentre questi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura”. È quindi una tecnica che consente di misurare la temperatura e il flusso di calore associato alle transizioni di fase che avvengono in un campione quando riscaldato in quanto possono rilasciare e assorbire calore. Le transizioni comuni osservabili possono essere transizioni solido-liquido, transizione vetrose o cinetiche di cristallizzazione. Il riscaldamento controllato secondo programma avviene su due campioni: uno in analisi e un altro di riferimento. Proprio per questo si chiama a scansione differenziale: in quanto permette di valutare la differenza di flussi termici tra la sostanza presa in analisi e un campione di riferimento, sottoposti entrambi allo stesso ciclo termico prestabilito.

L’analisi viene effettuata tramite due crogioli in alluminio, uno contenente il polimero da analizzare e l’altro vuoto, usato appunto come riferimento. Entrambi i crogioli saranno posti su elementi riscaldanti che possono lavorare in maniera isoterma o secondo una rampa di riscaldamento imposta e sono collegati ad un pc per monitorare la temperatura, il flusso di calore e soprattutto che i due crogioli, ognuno con la sua resistenza, si scaldino con lo stesso flusso di calore.

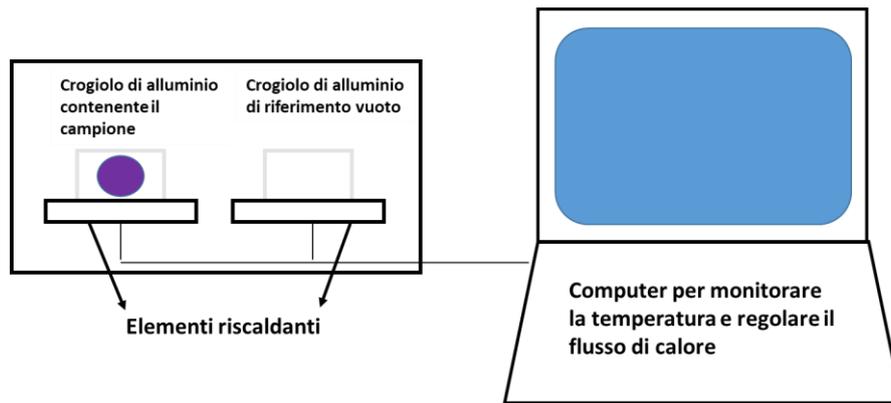


Figura 1-44: schema analisi DSC

Avere un crogiolo pieno e l'altro no significa che la resistenza del crogiolo col polimero deve fornire più calore affinché il flusso termico rimanga costante tra i due crogioli. Questa differenza di calore è ciò che viene misurato in un'analisi DSC.

Si può operare in endo-up, i cui fenomeni endotermici, come la fusione, avranno nel grafico di risposta dati un picco verso l'alto, mentre fenomeni esotermici, come cristallizzazione o polimerizzazione, avranno un picco verso il basso; oppure in sistemi endo-down, in cui la situazione è, chiaramente opposta. Una transizione vetrosa, invece, non si presenterà come un picco, bensì come un flesso della curva [29]. L'analisi svolta presso il laboratorio di polimeri del dipartimento di scienza applicata e tecnologia (DISAT) del politecnico è stata condotta con un sistema endo-down.

Il campione analizzato è stato l'adesivo prima della cura, appunto per valutare la temperatura la temperatura di polimerizzazione.

Il campione è stato preparato pesando una massa di 9.8 mg di adesivo pre curato, inserita nel crogiolo e disposto poi all'interno dello strumento.

La rampa di riscaldamento imposta è stata di 10°C/min in un'atmosfera al 50% di N₂.

Al termine della prima analisi, una seconda analisi è stata effettuata sullo stesso campione, per verificare se parte del materiale non avesse totalmente polimerizzato.

Il grafico ottenuto relaziona il flusso di calore in funzione della temperatura è il seguente:

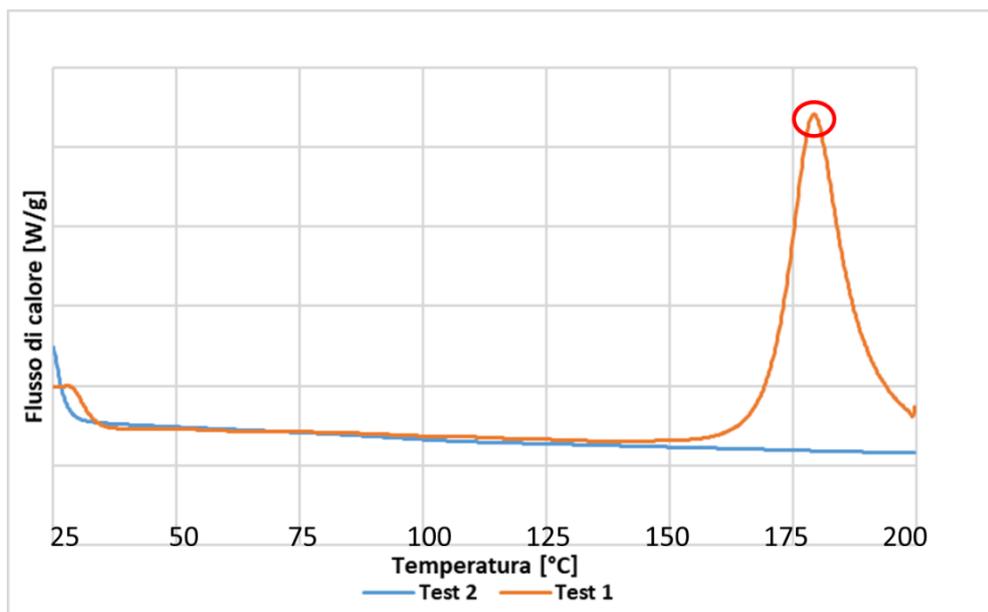


Figura 1-45: DSC adesivo pre cura

È possibile osservare per la curva arancione, caratterizzante del primo test, un picco di polimerizzazione intorno a 179°C: tale temperatura è praticamente identica a quella di cura utilizzata nella preparazione dei provini. Questo sta a significare che la temperatura è tale per cui si ha la completa e totale polimerizzazione dell'adesivo. Ad avvalorare ancor di più ciò, si osservi la linea blu, inerente al secondo test: non presenta nessun picco aggiuntivo. Il polimero dunque, dopo un primo ciclo termico da 25 a 200 °C'è polimerizzato tutto. Si può concludere dicendo che un trattamento di cura a temperature inferiori, può portare ad un adesivo non totalmente polimerizzato.

- **Analisi termo gravimetrica (TGA)** secondo la norma ASTM E 914 è una tecnica di analisi termica in cui la massa di una sostanza è monitorata in funzione della temperatura, mentre il campione è sottoposto a una rampa di temperatura programmata. Tramite un'analisi di questo tipo si possono quantificare le perdite di acqua, solvente o plasticizzante, eventuali decomposizioni o ossidazioni, la percentuale in peso dei filler ed eventuali residui minerali.

Il campione viene predisposto all'interno di crogioli inerti come platino o allumina, capaci di resistere a temperature elevate, e a loro volta predisposti su una termobilancia ad altissima precisione. L'andamento della temperatura è garantito da un sistema di controllo e la valutazione è effettuata da termocoppie in platino. Sono presenti dei fori

per l'entrata e la fuoriuscita del gas: vanno a determinare l'atmosfera di analisi, che deve essere sempre costante per non andare ad inficiare la misurazione e può essere inerte o reattiva. La strumentazione di prova è all'interno di un tubo rivestito in quarzo per proteggere l'intero macchinario, come possibile osservare in figura.

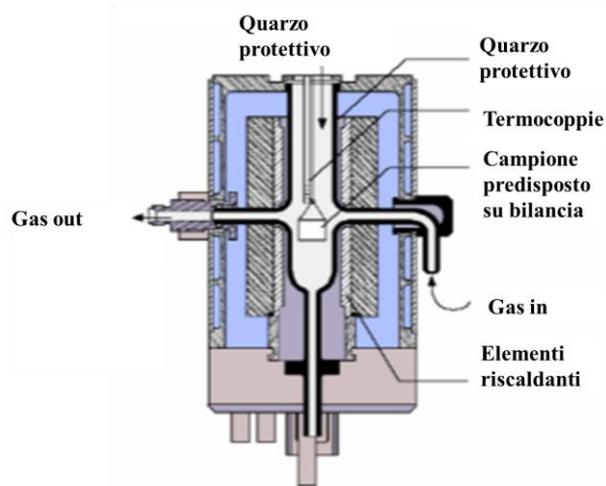


Figura 1-46: Schema TGA

Deve inoltre esserci un elaboratore per l'acquisizione dati.

Prima di effettuare la prova è necessario uno step di calibrazione senza il provino, per tarare lo strumento registrando la linea di base della strumentazione.

Aumentando la temperatura il polimero lentamente volatilizza, causando perdite di peso. Gli step di perdita di peso possono essere unici o molteplici, a seconda delle specie che caratterizzano il campione in esame. [30]

L'analisi effettuata presso il laboratorio di polimeri del dipartimento di scienza applicata e tecnologia (DISAT) del politecnico di Torino è stata condotta su un campione di massa 8.6 mg, in aria, con una rampa di riscaldamento di 10°C/min, Il termogramma di risposta dati relaziona la variazione di peso in percentuale rispetto la temperatura. Per quanto l'analisi non dia informazioni sulla tipologia di elementi presenti al termine della prova, l'interesse era valutare la percentuale di materiale inorganico presente all'interno del prodotto: cariche minerali, sfere di vetro, filler.

Di seguito sarà analizzato il termogramma ricavato dall'analisi dell'adesivo prima della cura.

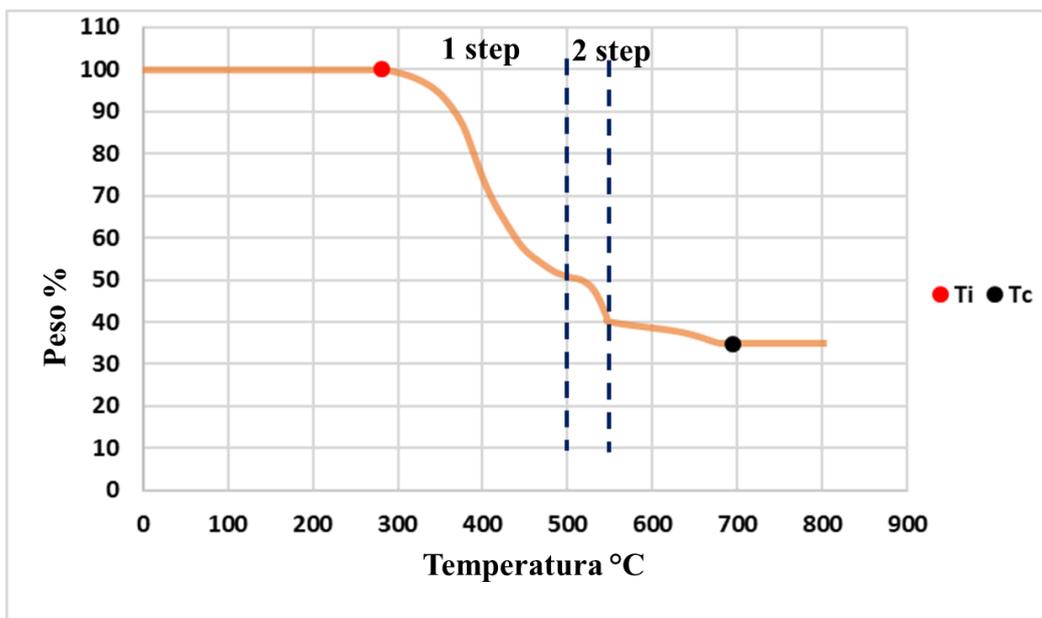


Figura 1-47: termogramma di BETAMATE 1640G prima della cura

Nel termogramma sovrastante è possibile osservare la variazione di peso in funzione della temperatura, partendo dalla temperatura ambiente fino ad arrivare a 800°C. Per questioni di grafico, si riporta come minimo e massimo di ascissa 0°C e 900°C, mentre per le ordinate un valore massimo di peso di 110%.

È possibile osservare col pallino rosso la temperatura Ti, ovvero la temperatura di inizio perdita di peso, intorno a 281.56°C; col pallino nero Tc la temperatura di fine perdita di peso 693.96 °C.

Con le linee tratteggiate, invece, si è divisa la curva nei due step di degradazione. La prima perdita di peso è riconducibile alla componente epossidica che dovrebbe terminare intorno ai 450-500°C [31]. La seconda perdita potrebbe essere attribuita alla perdita del carbon black dell'elastomero. Sebbene la parte organica dell'elastomero degradi a temperature inferiori a 500°, con un aumento di 50/70 °C si ha l'eliminazione del carbon black. Al termine della seconda linea che delimita il secondo step di degradazione si assiste ancora ad una diminuzione del peso, ma questa diminuzione è molto blanda e può essere attribuita ad additivi introdotti nella resina che degradano a temperature maggiori. Il peso si stabilizza a Tc, appunto, con una percentuale del 34.74 %. È chiaro che una percentuale del genere non può essere unicamente attribuita alle sfere di vetro: in questa percentuale ci sono anche residui inorganici, come composti di calcio o magnesio, presenti all'interno della formulazione della resina, e altri filler non specificati dal produttore.

2. Attività preliminare

L'attività preliminare è necessaria per comprendere al meglio la parte sperimentale vera e propria. Nello specifico, si andranno ad analizzare aspetti tecnici come spessore e confinamento dell'adesivo, dimensionamento dei provini, preparazione degli stessi e assestamento della macchina.

2.1 Spessore e confinamento dell'adesivo

Per l'attività di ricerca, era richiesto dalla FIAT la realizzazione di strati di adesivi con uno spessore di 0.2 e 0.4 mm.

Sebbene la presenza delle sfere di vetro garantiscano uno spessore minimo pari al loro diametro, per avere una precisione più elevata in termini di delimitazione di spessore si sono utilizzati fogli di poliestere il cui primo utilizzo era quello di confinare la zona di adesione.

La zona di adesione infatti è delimitata tra due foglietti di poliestere: questo serve non solo a confinare l'adesivo negli overlaps richiesti, ma avendo anche uno spessore di 0.2 mm conferisce lo spessore richiesto.

Queste seconde prove preliminari sono state svolte su provini della geometria richiesta da FIAT e di seguito sono mostrate gli overlaps:

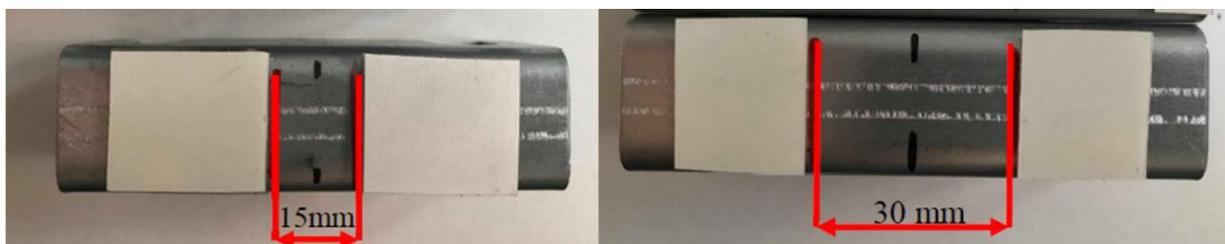


Figura 2-1: overlaps delimitati da fogli di PE

Questa metodologie di confinamento/definizione di spessore è stata utilizzata nel precedente lavoro di tesi di L. Greco, dimostrandosi ottimale ai fini della sperimentazione [24].

Avendo però cambiato la formulazione dell'adesivo, si è effettuata una misurazione preliminare degli spessori per verificare se rimanessero costanti anche con l'adesivo trattato in questo lavoro di tesi.

Sono stati realizzati due provini di spessore 0.2 mm e due di spessore 0.4 mm, andando a sovrapporre due fogli di spessore 0.2 mm.

Finita l'applicazione dei fogli delimitanti e dell'adesivo, i provini sono stati fatti curare a 180° per 30 minuti. Il giorno seguente sono stati prelevati, tagliati e analizzati gli spessori.

Già ad occhio nudo è possibile vedere una differenza tra gli spessori 0.2 mm e 0.4 mm:

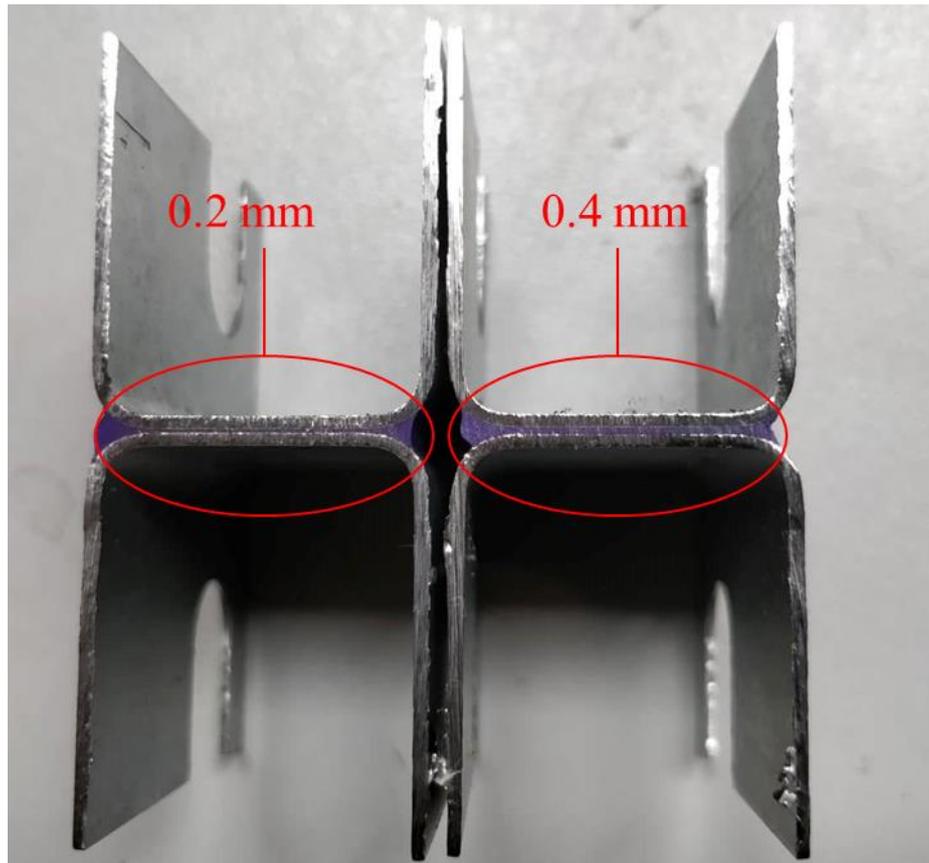


Figura 2-2: differenza degli spessori dell'adesivo

La conferma è stata data una misura col calibro degli spessori:

Overlap	15x22 mm	30x22 mm
Spessore adesivo provino 1	0.21 mm	0.42 mm
Spessore adesivo provino 2	0.24 mm	0.43 mm

Tabella 2-1: valutazione spessore adesivo con fogli PE 0.2 mm

Dai dati della tabella si evince una costanza dello spessore di adesivo, con un'altezza molto prossima a quella richiesta, sia per l'overlap minore che per l'overlap maggiore. L'adesivo risulta essere steso in maniera ottimale, senza discontinuità e disomogeneità.

2.2 Dimensionamento dei provini

La tipologia di provino utilizzata per tutta la ricerca e per il presente lavoro di testi, ha le seguenti caratteristiche:

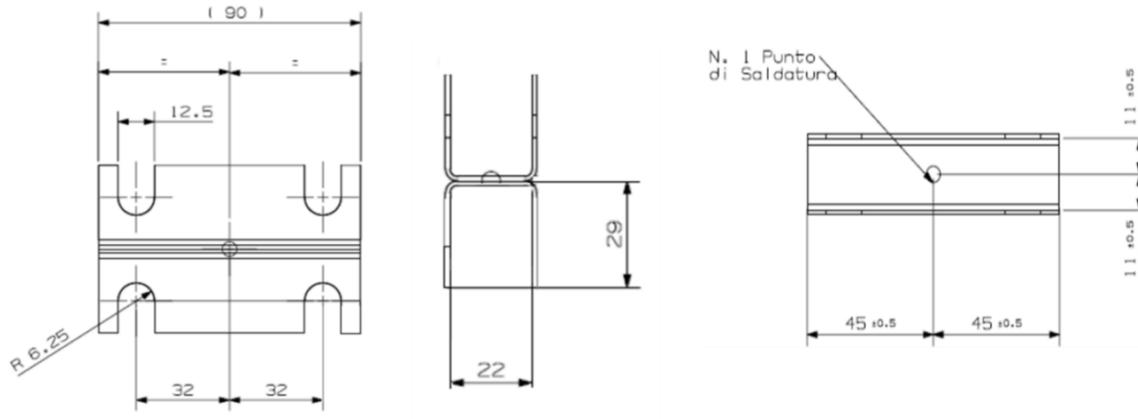


Figura 2-3: dimensionamento del provino in millimetri [25]

Il provino di spessore 1.2 mm ha una geometria ad “u”, con degli intagli fatti apposta per ancorarlo alle piastre dell’Arcan test.

2.3 Preparazione dei provini

Il metodo di preparazione dei provini è il seguente ed è valido per tutti i test effettuati. Si è sempre cercato di minimizzare le variabili di processo durante la preparazione in modo da avere sempre risultati coerenti e confrontabili tra loro.

- Preparazione della zona di incollaggio: come visibile in figura 2-1 il primo step è la delimitazione dell’area di incollaggio per i vari provini a seconda dell’overlap e dello spessore da raggiungere.
- Riscaldamento dell’adesivo Betamate 1640G: per una migliore stesura dell’adesivo, applicato con una pistola, è opportuno un riscaldamento di 45 minuti a 65° per una diminuzione della viscosità.
- Applicazione dell’adesivo: le superfici del DP si presentano oleose. Istintivamente verrebbe da pensare di pulirle con acetone per eliminare questo strato, ma in realtà le indicazioni dalla FIAT dicono che l’adesivo deve essere applicato al substrato così come è, in quanto, in produzione aziendale, non vi è alcun trattamento di pulizia sulle lamiere.

L'adesivo viene quindi applicato tramite una pistola all'interno della zona di incollaggio nel quantitativo giusto.

- Assemblaggio e fissaggio provino: successivamente si ha la sovrapposizione dei due substrati e si mette in pressione il giunto adesivo per evitare la presenza di vuoti nell'overlap. Per poter ottenere e mantenere tale configurazione anche durante la cura il provino viene collocato tra due fermi a loro volta posizionati e bloccati su una guida metallica, come rappresentato in Figura 2-4.

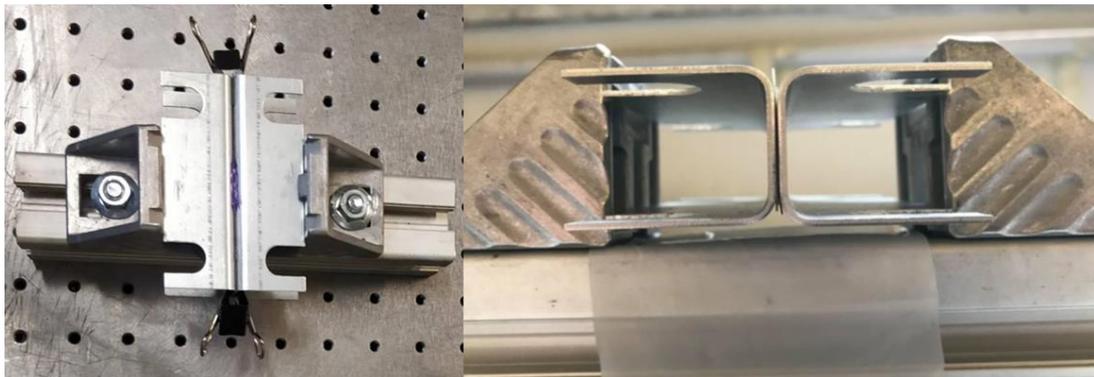


Figura 2-4: provino fissato nel supporto, vista dall'alto e vista frontale

- Completati tutti i provini, sono stati curati in forno per 30 minuti a 180° e recuperati il giorno seguente, per evitare eventuali shock termici che possono causare stress residui.

2.4 Precarico imposto alla macchina Arcan

Prima di andare ad osservare tutte le prove effettuate e quindi i grafici di risposta dell'Arcan test è necessario fare un'osservazione molto importante.

Il lavoro di ricerca ha previsto la trazione di un elevato numero di provini, circa 300. L'aspetto comune di questi provini era l'adesivo utilizzato e la macchina di trazione, in quanto variavano in termini di substrati, overlaps, spessore dell'adesivo, tempo e temperatura di cura, velocità di prova e angolo di prova.

Andando ad analizzare le varie e tante curve di risposta dell'Arcan test è possibile osservare un fattore comune a tutte le prove:

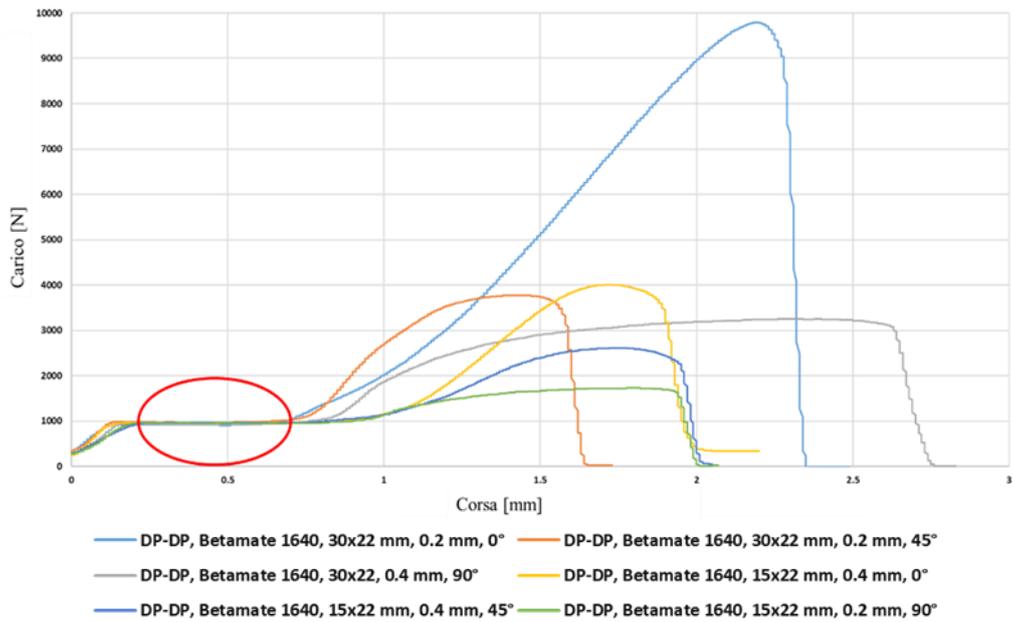


Figura 2-5: prove a configurazioni differenti messe a confronto

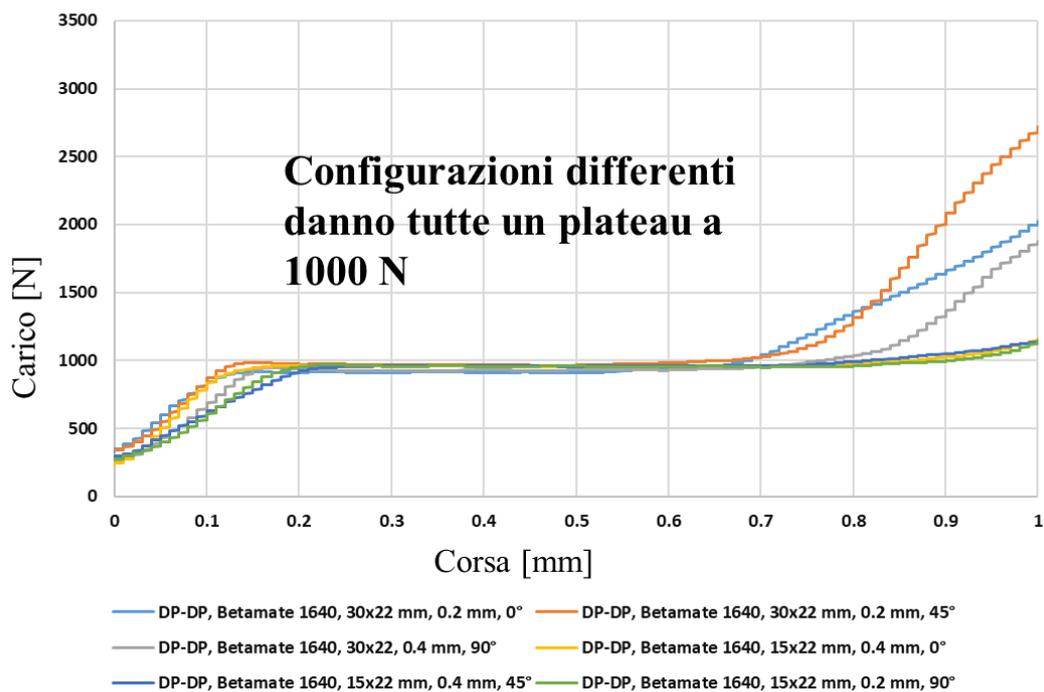


Figura 2-6: zoom nella zona del plateau

È visibile un comportamento analogo intorno a 1000 N per ogni configurazione. Questo plateau è stato a lungo discusso e analizzato durante l'attività di ricerca con i tecnici della Magneti Marelli che assistevano alle prove.

Nonostante siano state testate tante configurazioni, tanti substrati con adesivi curati a temperature differenti, il plateau persiste in ogni prova. La spiegazione può essere attribuita quindi solo macchina.

Probabilmente la macchina, per motivi non identificati, arrivata ad un carico di 1000 N ha bisogno di assestarsi. Questo fa sì che, per un tratto variabile tra 0.1 e 0.4 mm, ci sia un tratto a carico costante per poi proseguire secondo andamenti differenti. A causa di questo comportamento, tutti i grafici di seguito proposti e analizzati partiranno da un valore di 1000N di precarico in quanto non ci si è focalizzati sul comportamento prima del plateau.

3. Test giunti DP-DP, con BETAMATE 1640G

Le prove effettuate presso la Magneti Marelli hanno lo scopo di caratterizzare i giunti in acciaio DP con adesivo Betamate 1640G.

Di seguito, una tabella riassuntiva dei casi presi in analisi per il seguente lavoro di tesi: ci si focalizza sulla lunghezza di incollaggio, che in termini tecnici è chiamata overlap, sullo spessore, sulla velocità di prova, sul trattamento di invecchiamento e ovviamente sugli angoli di prova.

Caso DP – DP (spessore 1.2 mm)				Angolo di test		
				0°	45°	90°
Velocità di prova: 5 mm/min	Overlap	15 x 22 mm	Spessore 0.2 mm	5	5	5
			Spessore 0.4 mm	5	5	5
		30 x 22 mm	Spessore 0.2 mm	5	5	5
			Spessore 0.4 mm	5	5	5
			Condizione di invecchiamento 500h a 100°C Angolo di test			
Overlap 30 x 22 mm				0°	45°	90°
			Spessore 0.2 mm	5	5	5
Velocità di prova: 30 mm/min				Angolo di test		
				0°	45°	90°
Overlap	30 x 22 mm	Spessore 0.2 mm	5	5	5	
Tot:					90	

Adesivo: Betamate 1640
Cura: 30' a 180 °C

Tabella 3-1: quadro riassuntivo dei test analizzati

3.1 Case study: overlap 15x22 mm

Saranno mostrati di seguito test eseguiti con overlap 15x22 mm con velocità di prova 5 mm/min, andando ad evidenziare le differenze, per ogni angolo, dei due spessori di prova. Sebbene siano state effettuate cinque prove per ogni combinazione, di seguito sono riportate tre prove per motivi grafici.

3.1.1 Overlap 15x22 mm: angolo di test 0°

La condizione di test a 0° per l'attrezzatura Arcan indica una condizione di puro taglio.



Figura 3-1: provino trazonato a 0°, prima e dopo frattura

Saranno di seguito mostrati gli andamenti del carico in funzione della corsa a parità di superficie andando a valutare prima lo spessore 0.2 mm e successivamente 0.4 mm, concentrandosi sull'analizzare carico e tensione massima media.

Overlap 15x22 mm, spessore 0.2 mm, angolo di prova 0°

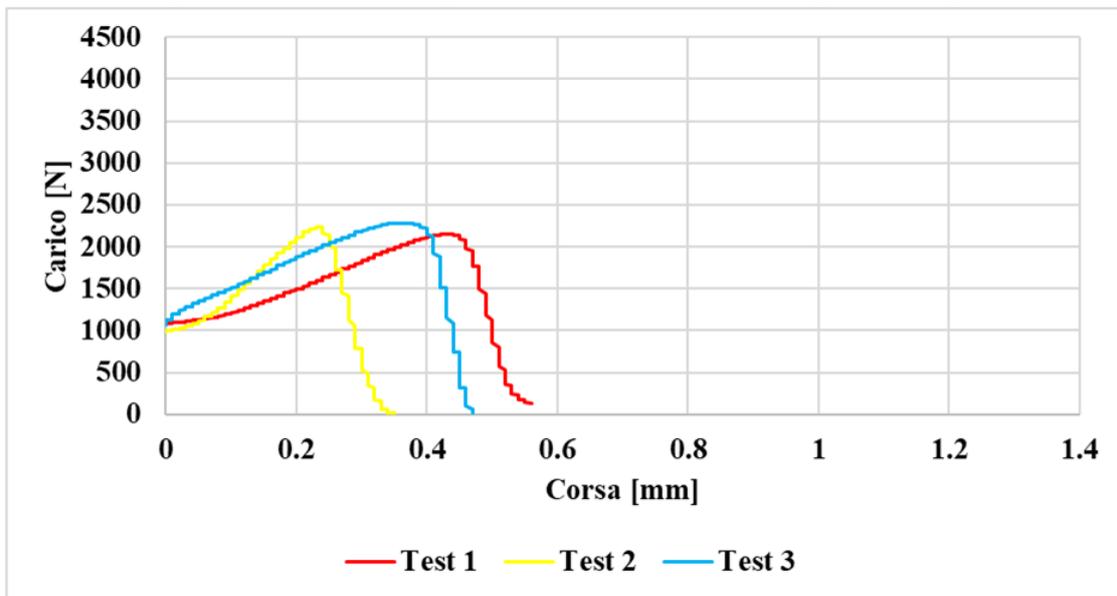


Figura 3-2: curve carico-corsa per campioni DP-DP con Betamate 1640G

L'andamento delle curve del test 1 e 3 è simile tra loro. Il test 2 arriva ad un carico massimo prima degli altri due, ma il valore è molto prossimo.

Di seguito in tabella 3-2 sono mostrati i valori di carico e tensione massima media con deviazione standard. È chiaro che minore è il valore della deviazione più è attendibile il dato, in quanto indica di quanto si discostano in media i singoli valori dei test dal valor medio. Per quanto ciò sia vero è in realtà importante che la deviazione standard sia inferiore rispetto al valor medio, in particolare entro il 10% del valore di questo.

Il valore di tensione massima media è ottenuto invece dividendo il valore del carico massimo medio per la superficie considerata.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
2133	258.50	7.59	0.78

Tabella 3-2: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

Di seguito sono mostrate le superfici di frattura totalmente coesive con una distribuzione quasi uniforme dell'adesivo su entrambe le superfici. Ciò indica una buona interazione tra adesivo e substrato, con un'ottimizzazione delle forze di adesione.



Figura 3-3: frattura coesiva

Overlap 15x22 mm, spessore 0.4 mm, angolo di prova 0°

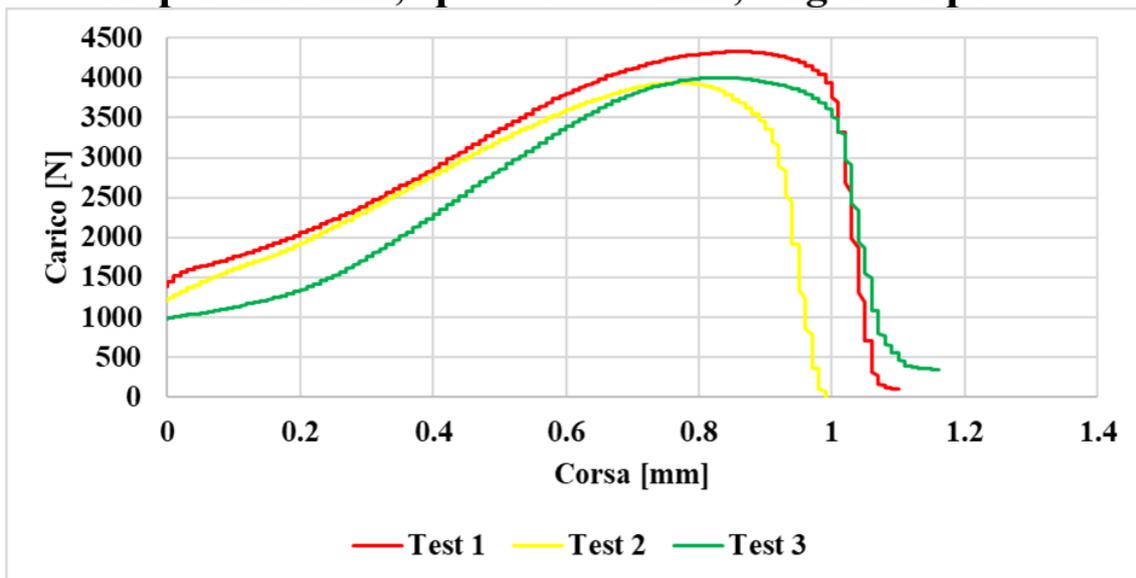


Figura 3-4: curve carico-corsa per campioni DP-DP con Betamate 1640G

L'andamento delle curve è simile tra loro, il test 2 mostra un massimo prima degli altri, ma i valori sono prossimi tra loro.

Di seguito in tabella 3-3 sono mostrati i valori di carico massimo e tensione massima media, con deviazione.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
4091	210	12.4	0.63

Tabella 3-3: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

Il valore della deviazione standard è pari al 5.08% del valore della tensione massima media, indicando una buona ripetibilità dei risultati.

Di seguito sono mostrate le superfici di frattura, nuovamente coesive.



Figura 3-5: frattura coesiva

3.1.2 Overlap 15x22 mm: angolo di test 45°

La condizione di test a 45° per l'attrezzatura Arcan indica una condizione di combinazione di taglio e trazione.

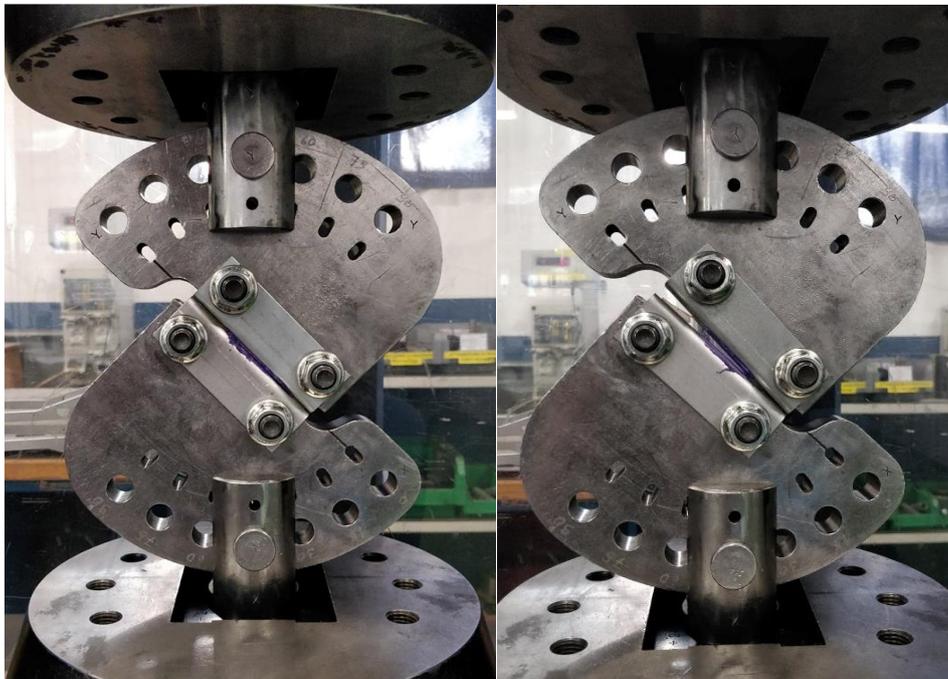


Figura 3-6: provino trazionato a 45° prima, e dopo frattura

Sono di seguito mostrati gli andamenti del carico in funzione della corsa a parità di superficie andando a valutare prima lo spessore 0.2 mm e successivamente 0.4 mm, concentrandosi sull'analizzare carico e tensione massima media.

Overlap 15x22 mm, spessore 0.2 mm, angolo di prova 45°

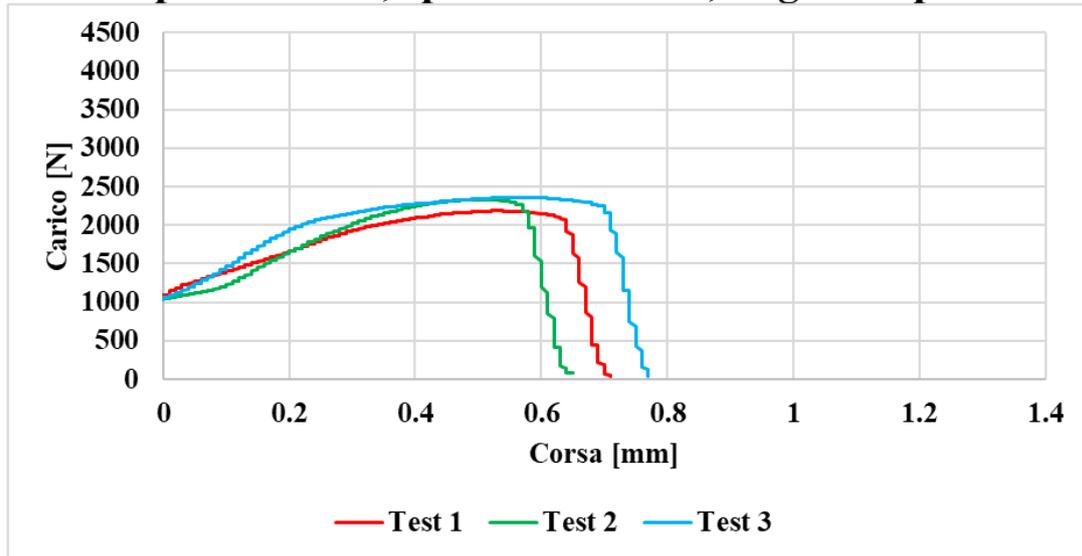


Figura 3-7: curve carico-corsa per campioni DP-DP con Betamate 1640G

È possibile osservare una buona ripetibilità delle curve, i valori di carico massimo si verificano a valori di corsa poco differenti tra loro. I valori del carico massimo rimangono abbastanza costanti.

Di seguito in tabella 3-4 sono mostrati i valori di carico e tensione massima media, con deviazione.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
2235	140.5	6.77	0.43

Tabella 3-4: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

La configurazione a 45° comporta delle sollecitazioni a trazione e l'adesivo risulta essere molto più sensibile a queste sollecitazioni. Difatti i valori raggiunti per questa configurazione risultano essere inferiori rispetto ai test alla configurazione di 0°.

Di seguito sono mostrate le superfici di frattura coesive.

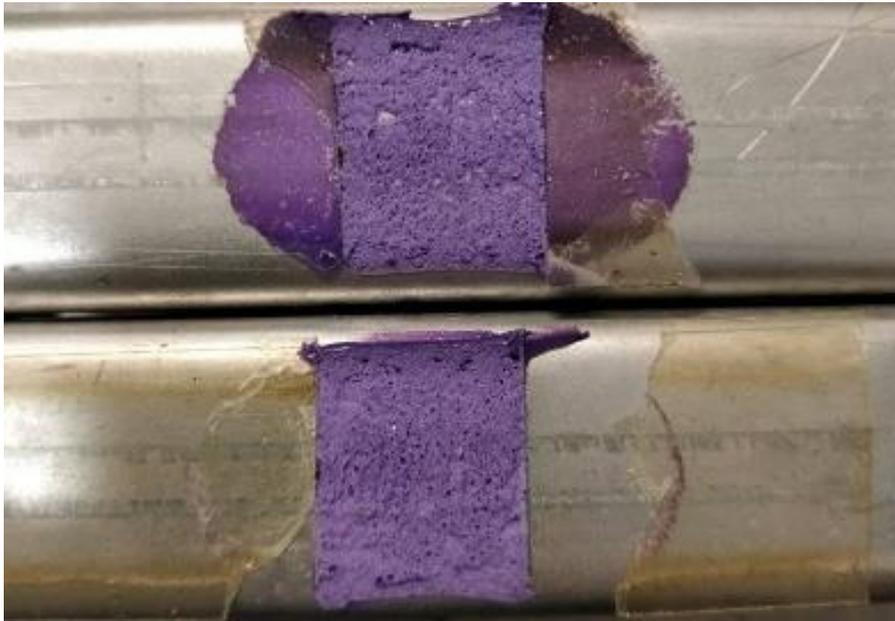


Figura 3-8: frattura coesiva

Overlap 15x22 mm, spessore 0.4 mm, angolo di prova 45°

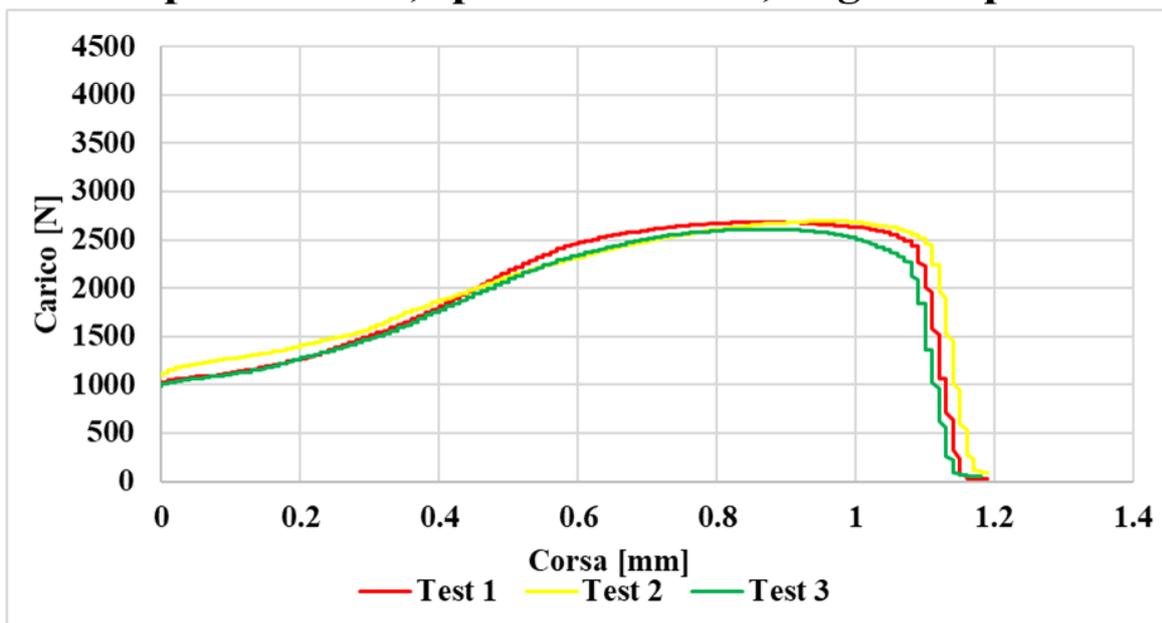


Figura 3-9: curve carico-corsa per provini DP-DP con Betamate 1640G

La ripetibilità delle curve è molto elevata, il carico massimo è raggiunto quasi alla stessa corsa e il valore è molto costante. Di seguito in tabella 3-5 sono mostrati i valori di carico e tensione massima media, con deviazione.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
2466.75	140.5	6.77	0.43

Tabella 3-5: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

La figura di frattura è coesiva, ma a differenza dei casi precedenti mostra dei punti di aspetto metallico localizzati maggiormente lungo e all'interno della zona delle linee di lavorazione, come è possibile osservare nell'immagine seguente. Tale fenomeno sarà analizzato successivamente.



Figura 3-10: frattura coesiva, con focus su punti metallici

3.1.3 Overlap 15x22 mm: angolo di test 90°

La condizione di test a 90° per l'attrezzatura Arcan indica una condizione di pura trazione.

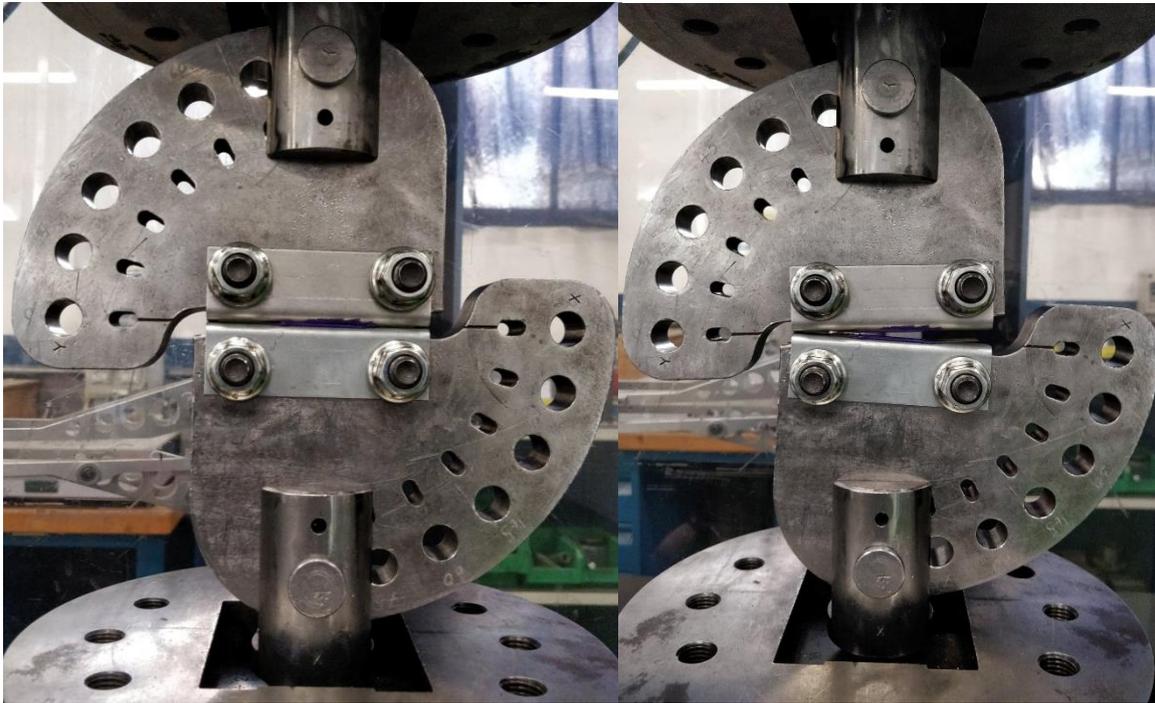


Figura 3-11: provino trazonato a 90°, prima e dopo frattura

Saranno di seguito mostrati gli andamenti del carico in funzione della corsa a parità di superficie, andando a valutare prima lo spessore 0.2 mm e successivamente 0.4 mm, concentrandosi sull'analizzare carico e tensione massima media.

Overlap 15x22 mm, spessore 0.2 mm, angolo di prova 90°

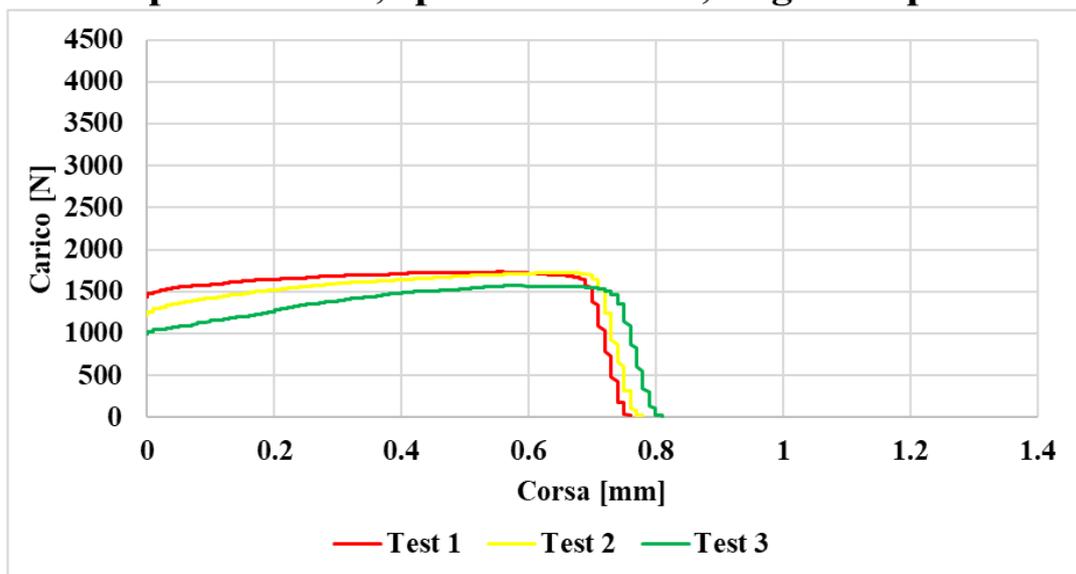


Figura 3-12: curve carico- corsa per provini DP-DP con Betamate 1640G

La ripetibilità delle curve è molto visibile, i test 1 e 2 hanno un valore di massimo quasi alla stessa corsa, il test 3 si discosta di poco in termini di corsa e di valore di massimo.

Di seguito in tabella 3-6 sono mostrati i valori di carico e tensione massima media, con deviazione.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
1622.81	127.66	4.92	0.38

Tabella 3-6: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

Il valore della deviazione standard della tensione massima media caratterizza una buona ripetibilità dei risultati.

Di seguito sono mostrate le figure di frattura ancora una volta completamente coesive. Si osserva inoltre dell'adesivo sbavato al disotto del polietilene confinante.

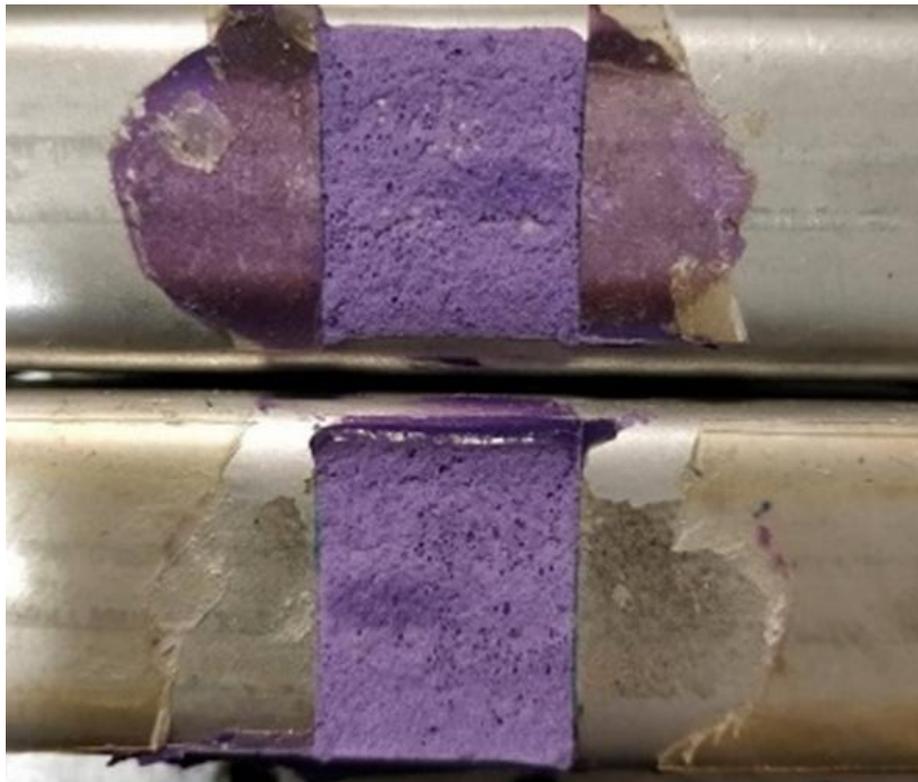


Figura 3-13: frattura coesiva

Overlap 15x22 mm, spessore 0.4 mm, angolo di prova 90°

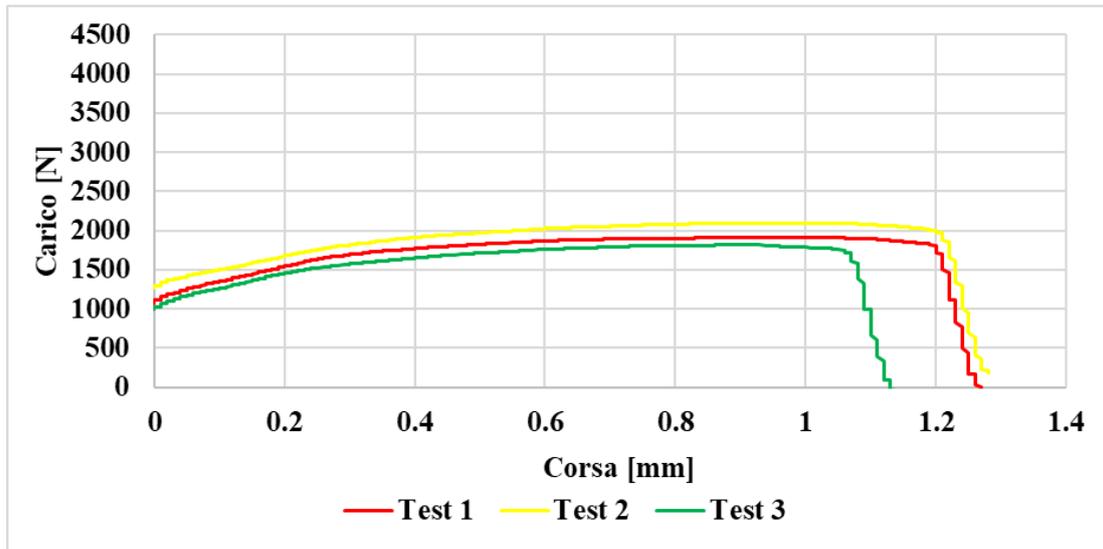


Figura 3-14: curve carico-corsa per provini DP-DP con Betamate 1640G

Le curve presentano un andamento molto coerente tra loro con una corsa particolarmente lunga. Il test 3 arriva a frattura prima degli altri provini, ma con un valore di carico prossimo agli altri due test.

Di seguito in tabella 3-7 sono mostrati i valori di carico e tensione massima media con deviazione.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
2466.75	118.47	5.85	0.36

Tabella 3-7: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

La deviazione standard è pari al 6.15% del valore della tensione massima media per cui si ha una buona attendibilità dei valori.

Di seguito sono osservabili le superfici di frattura: anche in questa configurazione è possibile osservare dei punti di aspetto metallico che saranno analizzati successivamente.

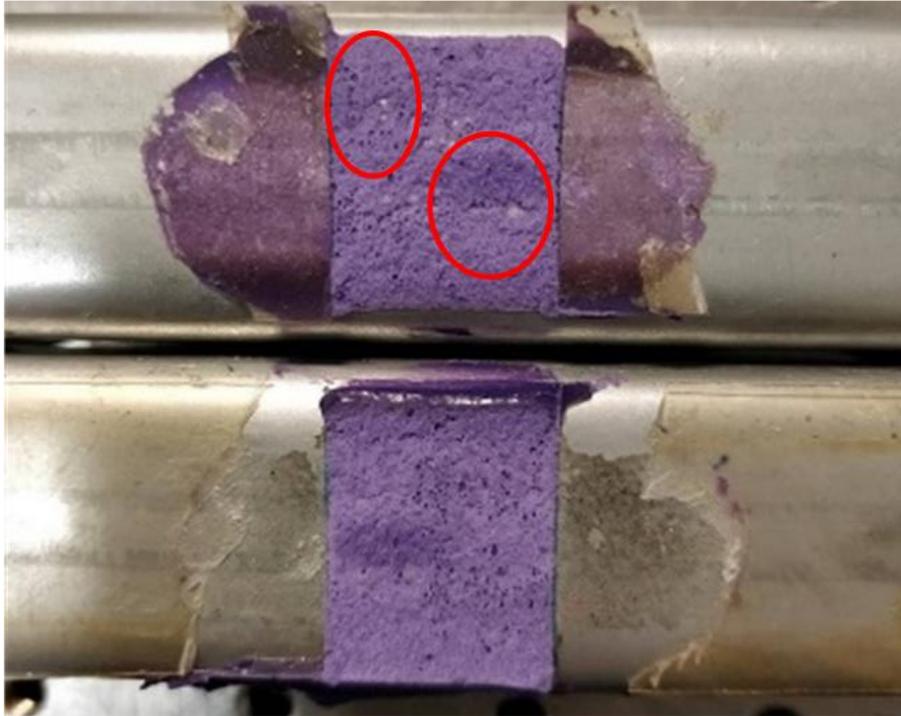


Figura 3-15: frattura coesiva

3.1.4 Case study: overlap 15x22 mm, riepilogo e confronto

Di seguito saranno mostrati gli andamenti carico-corsa dei provini con overlap 15x22 mm al variare dello spessore. È stata scelta una curva simbolica per ogni configurazione di angolo.

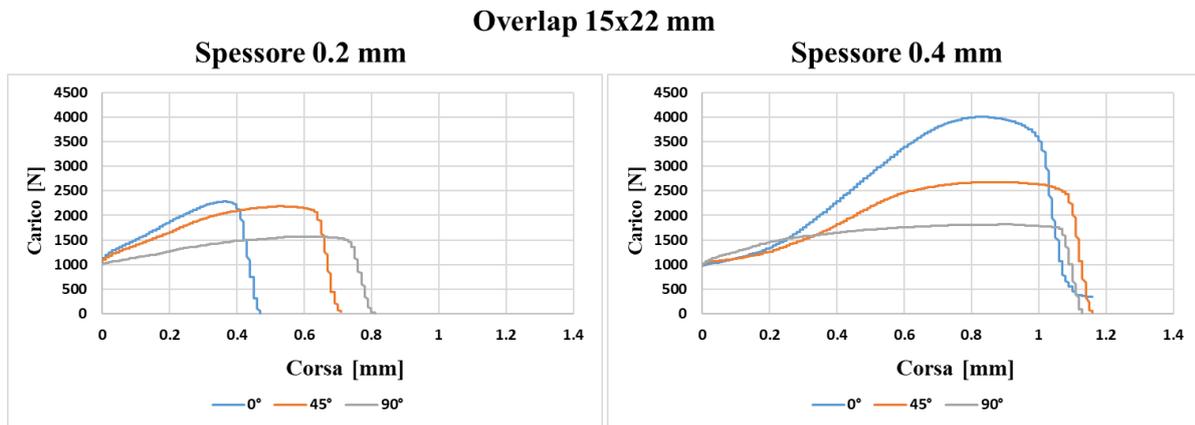


Figura 3-16: andamento carico-corsa al variare dello spessore per i tre angoli di prova

Prima di andare ad effettuare un'analisi da un punto di vista quantitativo è immediata un'analisi qualitativa delle curve.

Gli andamenti e le forme delle curve per i due spessori risultano essere molto simili. La curva di prova a 0° presenta un andamento a forma di cupola. Tale andamento per lo spessore 0.4 mm è molto più visibile considerati i valori raggiunti. Analizzando la curva della prova a 45° si

assiste ad un andamento differente: è infatti possibile osservare una zona di plateau a carico quasi costante. Questa zona di plateau per la curva di prova a 90° aumenta sia in termini di lunghezza di corsa che di costanza di carico. Ciò che varia da 0° a 90° è la condizione di sollecitazione cui sono sottoposti i giunti: a 0° siamo in condizione di puro taglio, a 90° pura trazione e a 45° sia taglio che trazione.

Si può quindi dire che l'andamento della curva è fortemente influenzato dalla condizione di carico cui il provino è soggetto: man mano che si passa da una condizione di taglio puro ad una condizione di trazione pura, la curva di abbassa e si appiattisce fino a raggiungere un andamento di quasi plateau.

Inoltre, confrontando i due grafici è immediato notare una netta differenza di valori tra i due spessori. Questa differenza è messa ancora più in chiaro nell'istogramma seguente, dove sono confrontati i valori di tensione massima media.

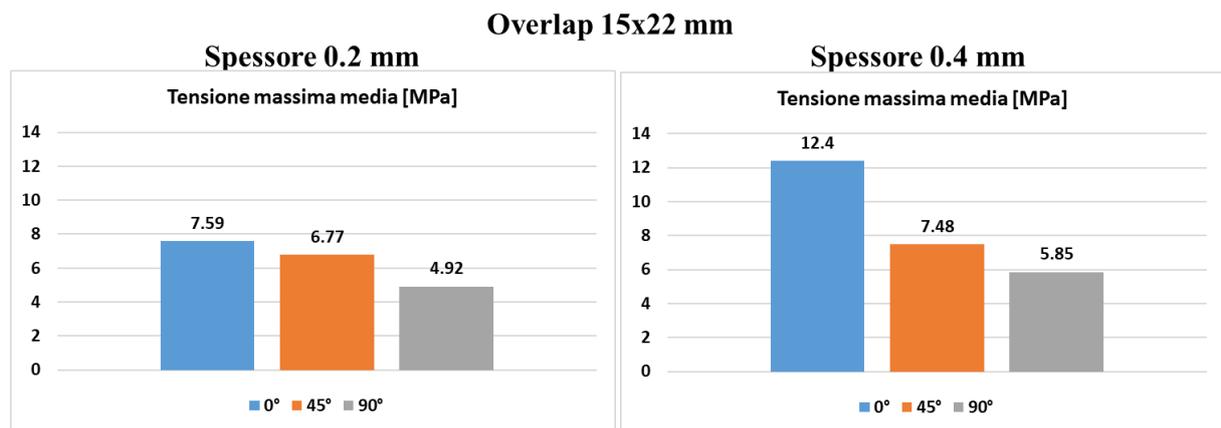


Figura 3-17: confronto tensione massima media al variare dello spessore per i tre angoli di prova

La prima osservazione da fare è vedere come, per entrambi gli spessori, all'aumentare dell'angolo di prova diminuisce la tensione massima media. Questo dimostra quanto il giunto incollato e quindi l'adesivo sia molto più resistente a taglio piuttosto che a trazione. Altro aspetto importante da analizzare e totalmente impreveduto è il valore di tensione massima raggiunta nelle prove a due spessori. Nei capitoli precedenti si è mostrato come all'aumentare dello spessore adesivo diminuisca la resistenza del giunto. [4]

Indipendentemente dall'angolo di prova, i valori di tensione massima media per lo spessore 0.4 mm sono tutti maggiori dei valori ottenuti per lo spessore 0.2 mm. In particolare, mentre per le configurazioni 45° e 90° si osserva un aumento del 9.50% e 15.90% rispettivamente, per la configurazione a 0° l'aumento è molto elevato, di circa 38.90%.

Per quanto riguarda le superfici di frattura, sono state condotte delle analisi al FESEM e EDX per determinare la natura dei punti di aspetto metallico

L'immagine seguente è una coppia di foto al FESEM a diversi ingrandimenti e per analizzare al meglio questo fenomeno si è effettuata un'analisi EDX.

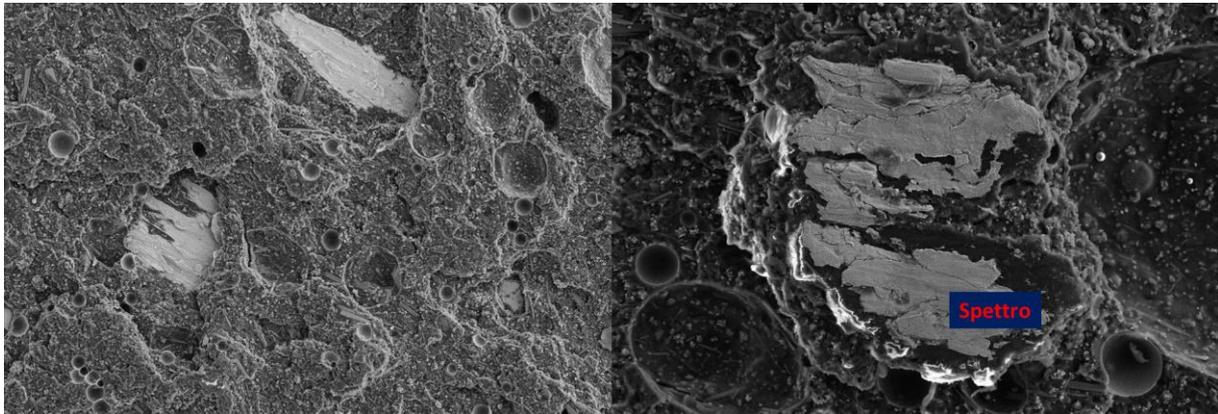


Figura 3-18: foto al FESEM delle esfoliazioni metalliche con focus sulla zona puntuale di EDX

L'immagine a sinistra è una foto scattata a 148x e permette di vedere che ciò che ad occhio erano dei punti metallici sono in realtà delle esfoliazioni del substrato causate dall'adesivo. È possibile inoltre vedere le sfere di vetro e degli agglomerati di resina. L'immagine a destra è stata scattata ad uno zoom maggiore 426x. Nell'intorno dell'esfoliazione sono individuabili in maniera ancora più precise le sfere di vetro e le bolle di resina. Su quest'esfoliazione si è effettuata quindi analisi EDX e ha portato i seguenti risultati:

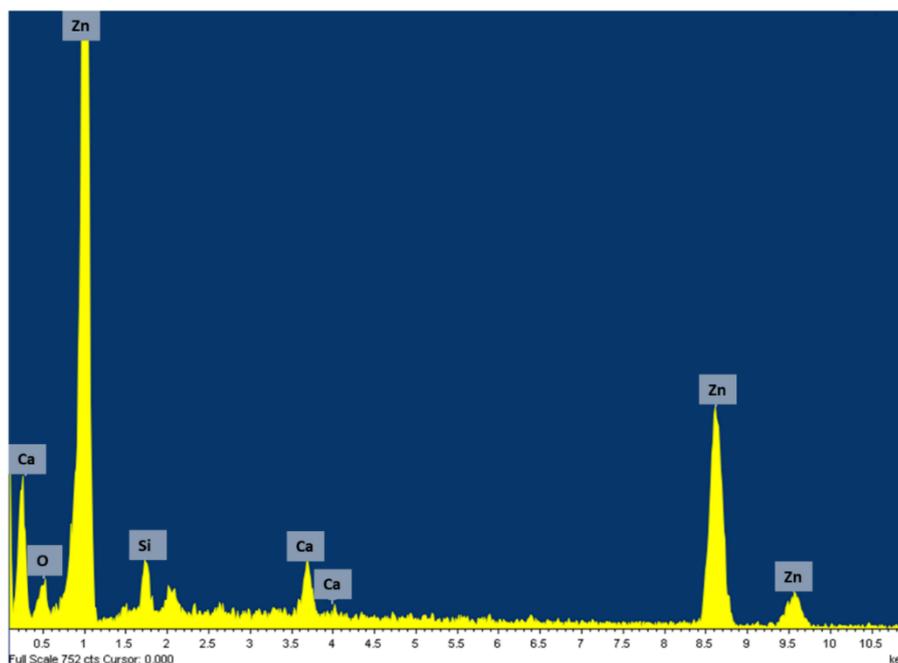


Figura 3-19: analisi EDX

Di seguito sono elencati gli elementi con la percentuale in peso:

- Calcio 3.35 %
- Silicio 4.52 %
- Ossigeno 6.26 %
- Zinco 85.86 %

Il calcio individuato può essere dovuto agli additivi presenti nella miscela dell'adesivo. Il silicio può essere dovuto alla presenza di micro polvere derivante dalle sfere rotte a seguito della frattura oppure perché l'analisi EDX è stata condotta in una zona non puntuale, ma a forma di pera: in questo modo può aver inglobato nell'analisi del silicio circostante. L'ossigeno invece può essere tranquillamente dovuto alla contaminazione da parte della resina epossidica o da parte dei vari additivi presenti nell'adesivo. Il valore più elevato è quello dello zinco: questo testimonia che le esfoliazioni metalliche sono dovute allo strato di zinco depositato sull'acciaio. Il risultato è sicuramente confortante in quanto è decisamente meglio che in frattura si rovini lo strato di coating superficiale piuttosto che il substrato stesso.

3.2 Case study: overlap 30x22 mm

Saranno mostrati di seguito test eseguiti con overlap 30x22 mm con velocità di prova 5 mm/min, andando ad evidenziare le differenze per ogni angolo dei due spessori di prova. Sebbene siano state effettuate cinque prove per ogni combinazione, di seguito sono riportate tre prove.

3.2.1 Overlap 30x22 mm: angolo di test 0°

Per la condizione a 0°, di puro taglio, saranno di seguito mostrati gli andamenti del carico in funzione della corsa, andando a valutare prima lo spessore 0.2 mm e successivamente 0.4 mm, concentrandosi sull'analizzare carico e tensione massima media.

Overlap 30x22 mm, spessore 0.2 mm, angolo di prova 0°

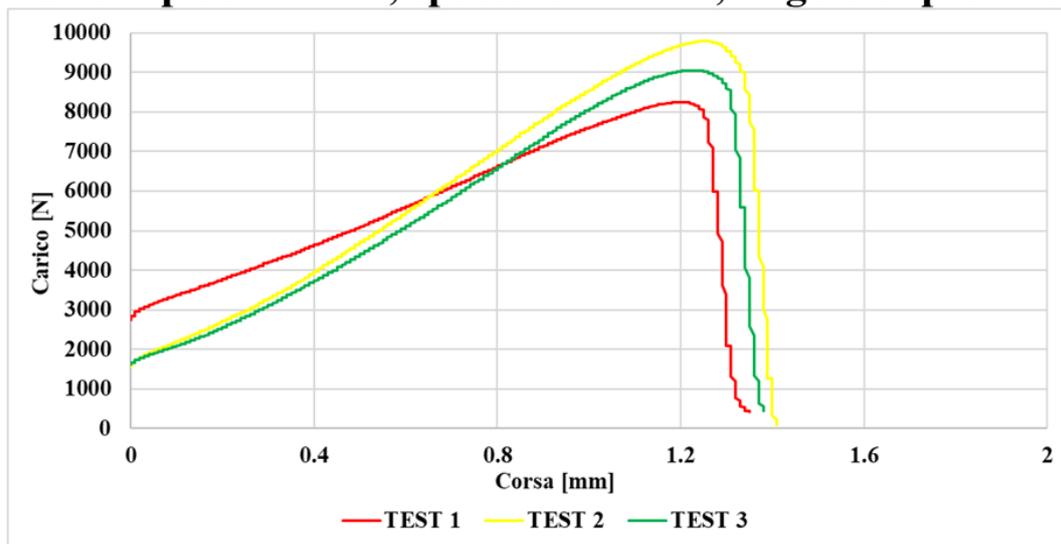


Figura 3-20: curve carico-corsa per provino DP-DP con Betamate 1640G

Gli andamenti delle curve sono molto simili tra loro, il test 1 parte da un valore superiore, probabilmente a causa di un precarico eccessivo. Il valore massimo di carico, che si differenzia un po' tra i tre test, si ha quasi alla stessa corsa.

Di seguito in tabella 3-8 sono mostrati i valori di carico e tensione massima media, con deviazione.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
9031.25	370.84	13.68	1.72

Tabella 3-8: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

Il valore della deviazione standard in questo caso è maggiore del 10. Nell'esecuzione di questa prova, come è evidente, c'è stata un'elevata dispersione dei dati. (Posso dire una cosa del genere?)

Nonostante la dispersione dei dati è elevata, le superfici di frattura risultano essere totalmente coesive:

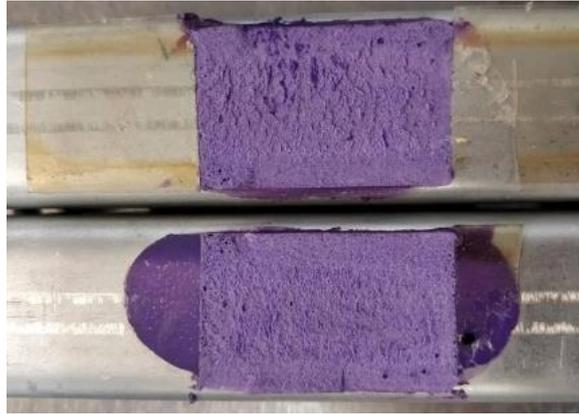


Figura 3-11: frattura coesiva

È possibile osservare dell'adesivo infiltratosi sotto i foglietti di poliestere usato per delimitare la zona di incollaggio.

Overlap 30x22 mm, spessore 0.4 mm, angolo di prova 0°

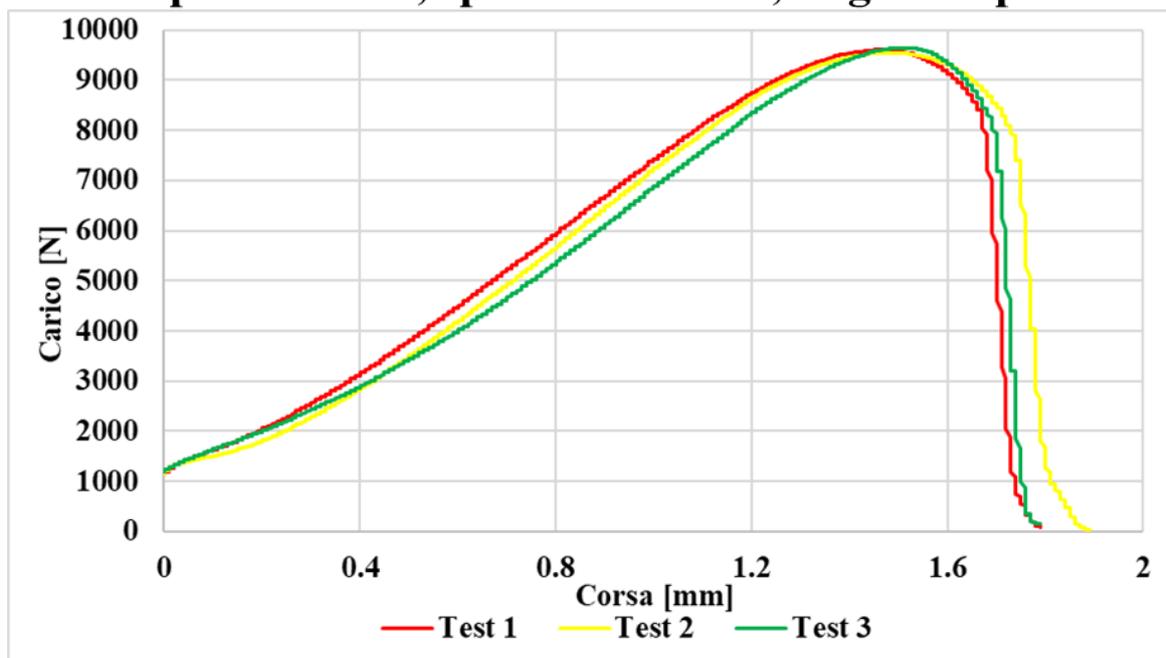


Figura 3-22: curve carico-corsa per provini DP-DP con Betamate 1640G

L'andamento delle curve è molto simile tra loro, al punto tale da sovrapporsi soprattutto quando arrivano al valore di carico massimo. Infatti, nella tabella 3-9 seguente, si vedrà come il valore della deviazione sarà estremamente basso, appunto per l'elevata ripetibilità della prova.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
9595	52.67	14.53	0.10

Tabella 3-9: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

Il valore della deviazione standard del carico massimo è pari allo 0.05% del valore di quest'ultimo ed è il valore più basso verificato per l'intera attività di tesi. Le prove hanno quindi portato risultati molto prossimi tra di loro.

Le superfici di frattura sono sempre coesive:

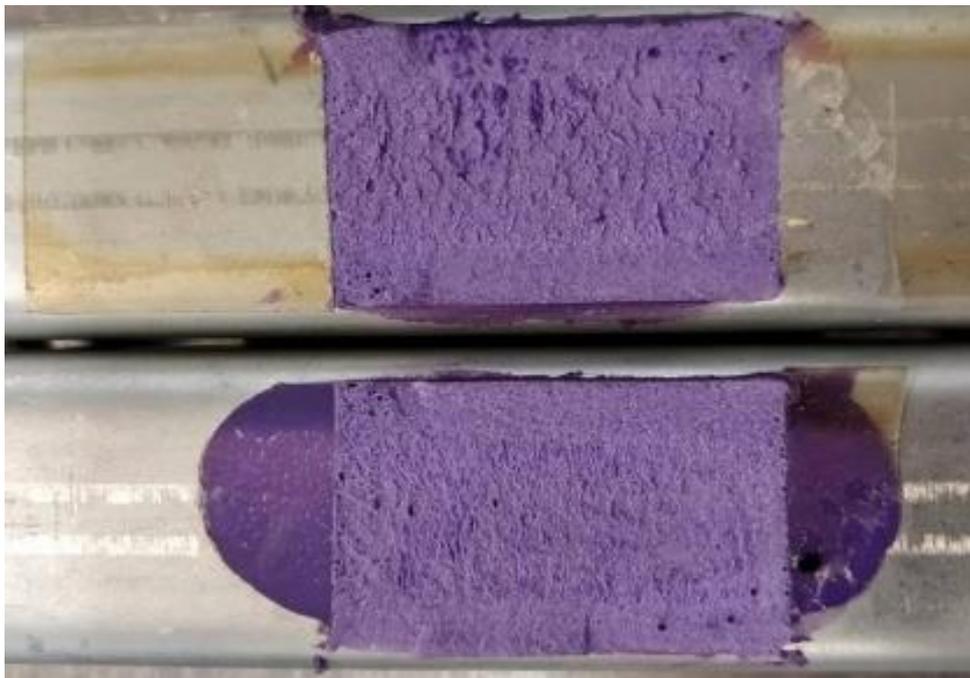


Figura 3-23: fratture coesive

3.2.2 Overlap 30x22 mm: angolo di test 45°

La condizione di prova a 45° comporta una condizione di prova mista tra taglio e trazione. Saranno di seguito mostrati gli andamenti del carico in funzione della corsa andando a valutare prima lo spessore 0.2 mm e successivamente 0.4 mm, concentrandosi sull'analizzare carico e tensione massima media.

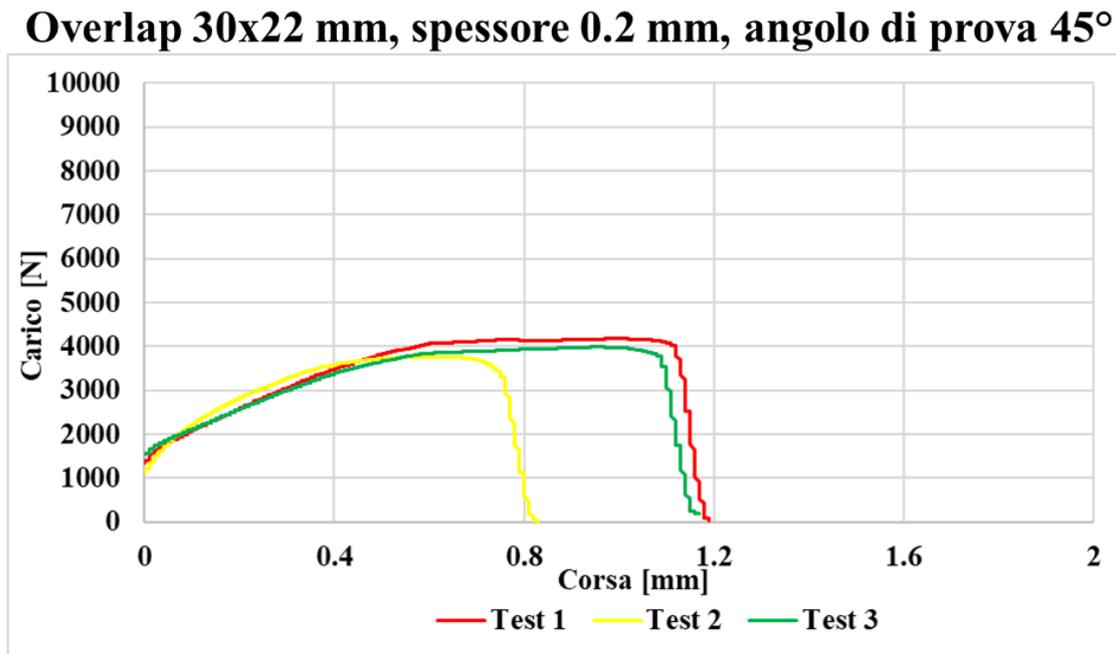


Figura 3-24: curve carico-corsa per provini DP-DP con Betamate 1640G

Il test 1 e 3 risultano essere quasi identici come andamento. Il test 2 presenta un valore di carico massimo non tanto inferiore rispetto gli altri test, ma ad un valore di corsa nettamente inferiore. Di seguito in tabella 3-10 sono visibili i valori di carico e tensione massima media, con deviazione.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
3931.87	187.79	5.96	0.28

Tabella 3-10: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

Il valore della deviazione standard della tensione massima media è pari al 4.7% del valore di quest'ultimo: ciò fa intendere che nonostante la corsa sia cambiata molto nel test 2, la tensione massima media è rimasta quasi uguale.

Le superfici di frattura sono perfettamente coesive, come è possibile osservare nell'immagine di seguito.



Figura 3-15: frattura coesiva

Overlap 30x22 mm, spessore 0.4 mm, angolo di prova 45°

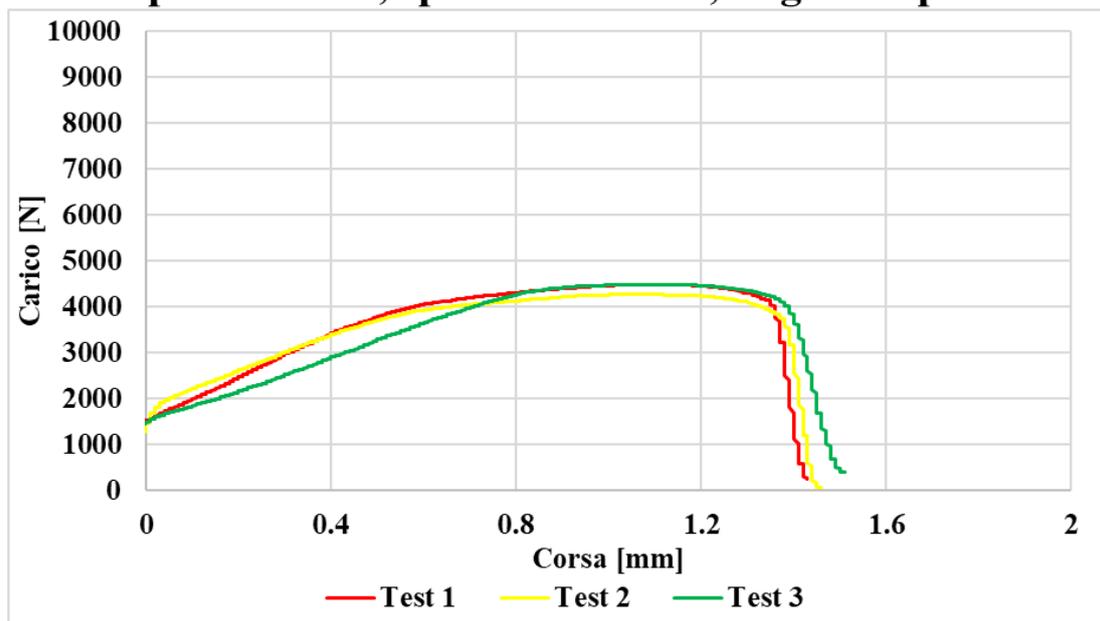


Figura 3-26: curve carico-corsa per provini DP-DP con Betamate 1640G

Le curve mostrano un andamento molto simile tra di loro, i valori di massimo sono quasi costanti e anche la corsa cui viene raggiunto tale valore è molto simile per i tre test.

Di seguito in tabella 3-11 sono riportati gli andamenti di carico e tensione massima media, con deviazione.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
4418.8	124.72	6.67	0.18

Tabella 3-11: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

I valori di deviazione standard confermano la buona ripetibilità dei dati.

Le superfici di frattura mostrate di seguito sono coesive.



Figura 3-27: frattura coesiva

3.2.3 Overlap 30x22 mm: angolo di test 90°

La condizione di test a 90°, per l'attrezzatura Arcan, indica una condizione di pura trazione. Saranno di seguito mostrati gli andamenti del carico in funzione della andando a valutare prima lo spessore 0.2 mm e successivamente 0.4 mm, concentrandosi sull'analizzare carico e tensione massima media.

Overlap 30x22 mm, spessore 0.2 mm, angolo di prova 90°

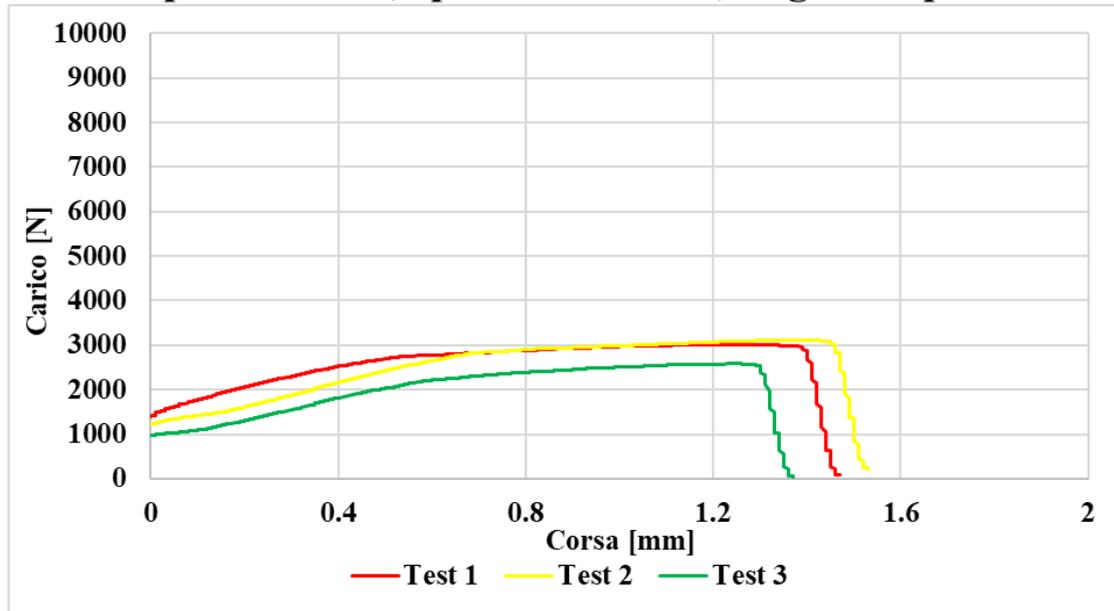


Figura 3-28: curve carico-corsa per provini DP-DP con Betamate 1640G

Gli andamenti di queste prove differiscono in termini di corsa, soprattutto osservando il test 3. Tale test, inoltre, ha un valore di carico massimo inferiore rispetto i test 1 e 2 che risultano molto coerenti tra loro.

Di seguito in tabella 3-12 sono mostrati i valori di carico e tensione massima media, con deviazione.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
2901	282.1	4.39	0.42

Tabella 3-12: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

La deviazione standard del carico e della tensione massima è prossima al 10% di questi valori, ma comunque non maggiore e quindi i dati risultano attendibili.

Le superfici di frattura totalmente coesive, presentano una zona di colore più scuro situata al centro della superficie, come è possibile vedere di seguito. Tale fenomeno sarà analizzato successivamente.



Figura 3-19: fratture coesive con enfasi su zona scura.

Overlap 30x22 mm, spessore 0.4 mm, angolo di prova 90°

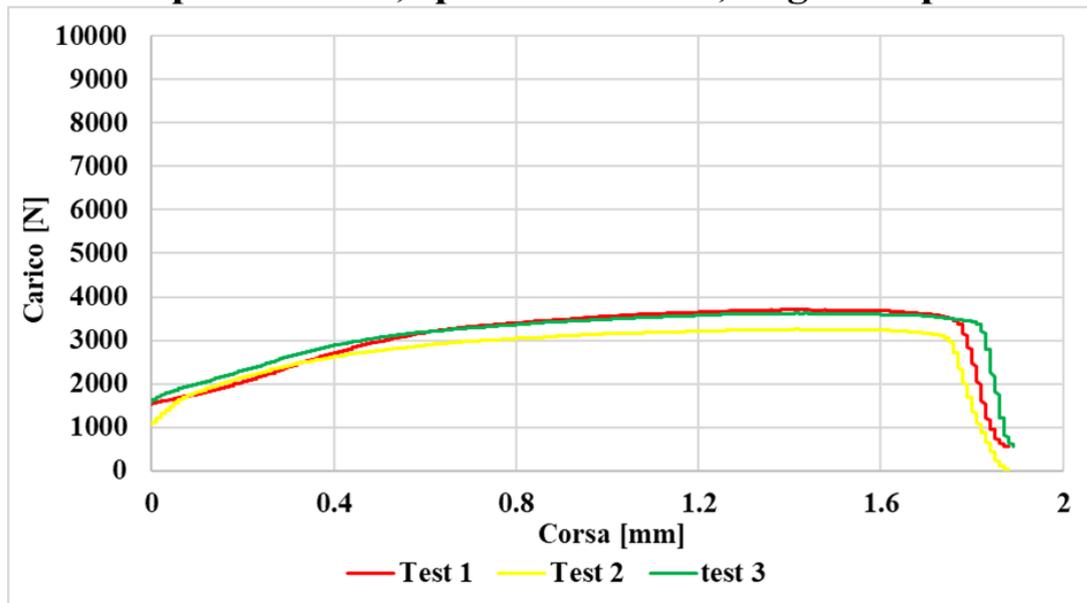


Figura 3-20: curve carico-corsa per provini DP-DP con Betamate 1640G

Le curve sono simili tra loro in termini di andamento: differiscono di poco in termini di valore del carico massimo raggiunto. Il valore di corsa corrispondente al carico massimo rimane quasi uguale per i tre test.

In tabella 3-13 sono riportati i valori di carico e tensione massima media. Guardando il valore della deviazione della tensione massima media, pari al 6.5% di quest'ultima, si può dire di aver ottenuto una buona costanza nei valori di tensione.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
3466.85	128.50	5.25	0.34

Tabella 3-13: valori di carico e tensione massima media, con deviazione.

Le superfici di frattura coesive hanno mostrato nuovamente delle esfoliazioni di zinco. È inoltre possibile osservare, seppure in maniera minore, il fenomeno di una striscia più scura all'interno della figura di frattura.

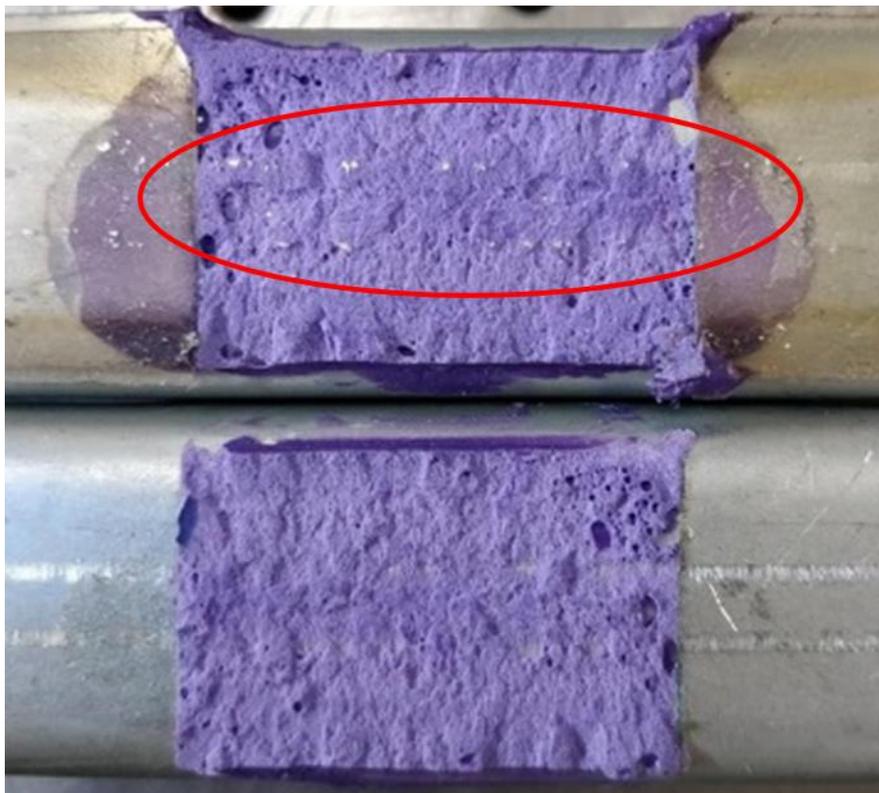


Figura 3-31: frattura coesiva, con enfasi sulla zona scura e punti metallici

3.2.4 Case study: overlap 30x22 mm, riepilogo e confronto

Di seguito saranno mostrati gli andamenti carico-corsa con overlap 30x22 mm al variare dello spessore. È stata scelta una curva simbolica per ogni configurazione di angolo.

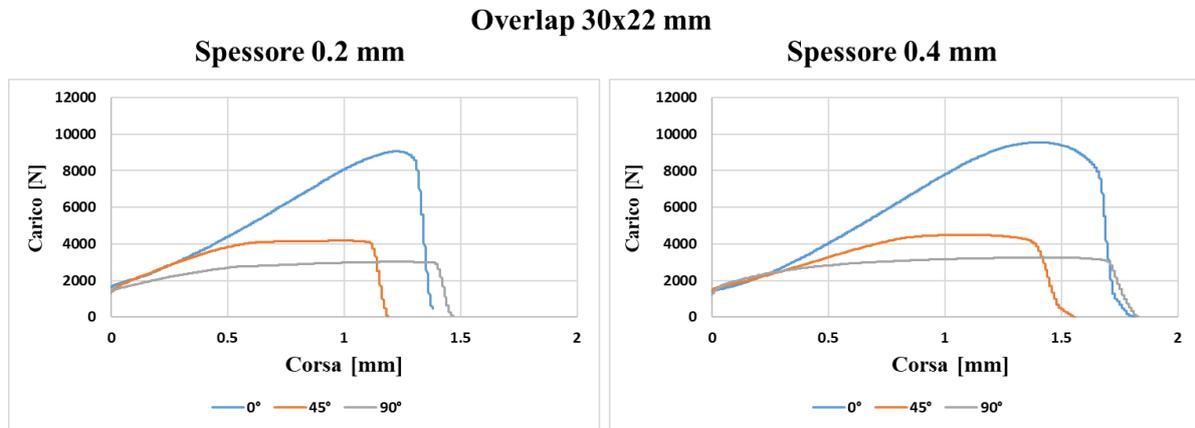


Figura 3-32: andamento carico-corsa al variare dello spessore per i tre angoli di prova

Anche al variare dell'overlap l'andamento delle curve rimane uguale al precedente in termini di forma: è infatti possibile vedere come si verifichi un plateau sempre più marcato passando dalla prova a 0° ad una a 45° e poi a 90°. Si può inoltre assistere ad un aumento della corsa. Per quanto riguarda i valori raggiunti di tensione media massima per lo spessore 0.4 mm risultano essere maggiori di quelli raggiunti per lo spessore 0.2 e diminuiscono all'aumentare dell'angolo, come è possibile osservare nell'immagine seguente:

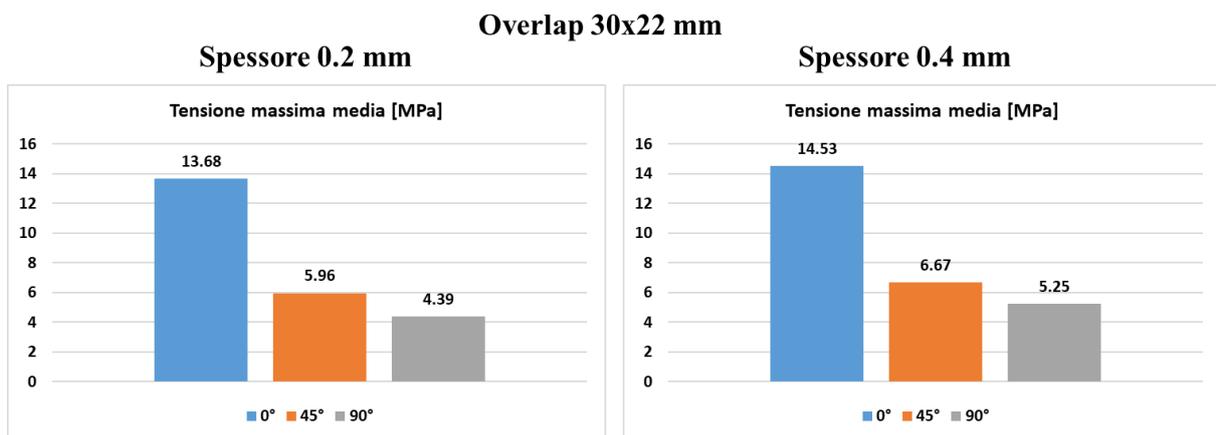


Figura 3-33: confronto tensione massima media al variare dello spessore per i tre angoli di prova

In figura 3-33 si osserva nuovamente ad un aumento della tensione massima media aumentando lo spessore dello strato adesivo. L'aumento nel caso dell'overlap 30x22 mm risulta essere molto più contenuto.

Per quanto riguarda le superfici di frattura si sono verificate nuove esfoliazioni di zinco, già analizzate precedentemente per l'overlap 15x22 mm. Il nuovo fenomeno osservato in questa configurazione è quello del differente colore della superficie di frattura verificatasi prettamente per prove a 90°. Per analizzare questo fenomeno si è effettuata una DSC sulla parte viola brillante e sulla parte viola scuro, per verificare se ci fosse una differenza di polimerizzazione tra le due parti e quindi una conseguente differenza di colore. L'adesivo è stato raschiato dal substrato metallico sotto forma di polvere fine e grossolana ed è stato pesato all'interno del crogiolo per l'analisi; quest'ultima è correlata alla quantità di materiale pesata ed è per questo motivo che le curve si discostano, a causa di una differenza di adesivo pesato.

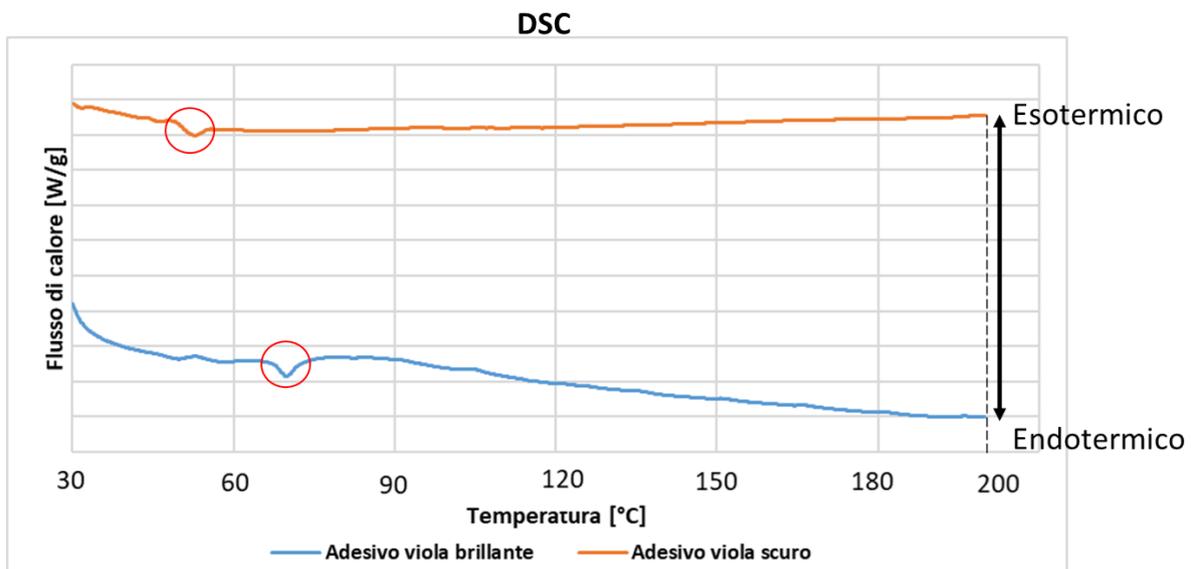


Figura 3-14: DSC delle differenti parti della superficie di frattura

L'analisi DSC mostra che per nessuna delle due zone ci sono eventuali picchi di polimerizzazione residua: l'adesivo in entrambi i casi è totalmente polimerizzato. Si può notare un piccolo avvallamento che per le due curve varia di pochi gradi centigradi. Questo avvallamento endotermico può essere dovuto ad un arrangiamento del polimero a causa del riscaldamento e avviene a temperature differenti a causa della disomogeneità della formulazione del materiale.

La differenza di colore è quindi un fenomeno ottico attribuito alla tipologia di sollecitazione cui il provino è soggetto: a 90° la condizione è di pura trazione e la frattura parte dalla zona di confine andando verso l'interno. Per questo meccanismo la zona centrale risulta essere più scura, perché è l'ultima a staccarsi, dopo che la zona circostante si è sbiancata a causa di un meccanismo di simil peeling.

3.3 Case study: provino invecchiato

Di seguito saranno mostrati i test effettuati sui provini dopo il trattamento di invecchiamento. La configurazione dei provini per l'invecchiamento è: overlap 30x22 mm, spessore 0.2mm. La velocità di prova rimane 5mm/min.

3.3.1 Provino invecchiato: angolo di test 0°

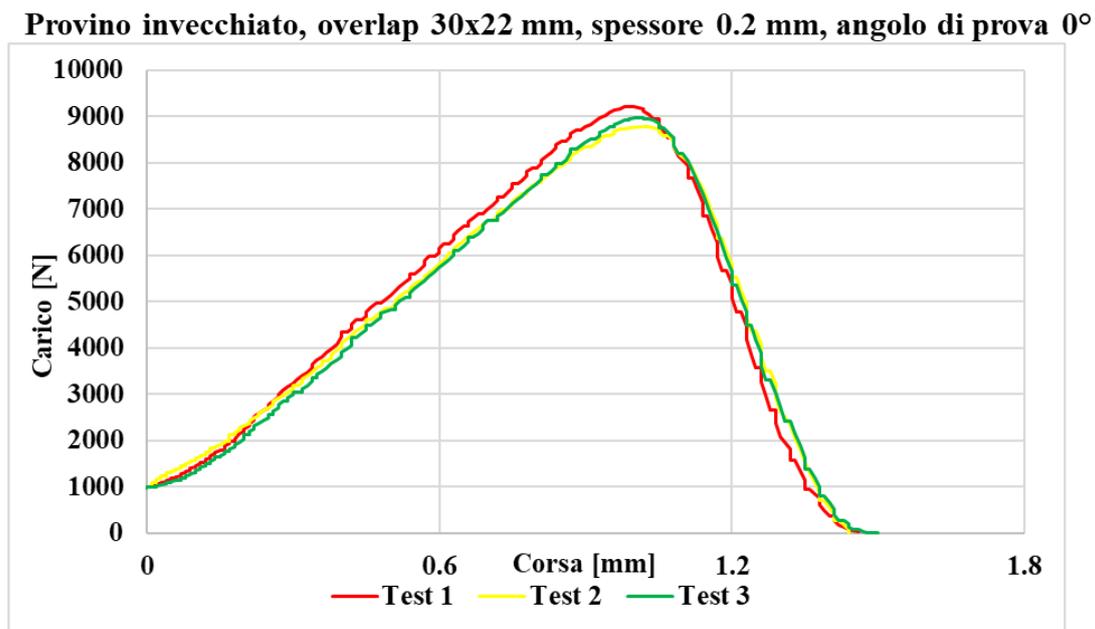


Figura 3-35: curve carico-corsa per provini invecchiati DP-DP con Betamate 1640G

L'andamento delle curve è molto simile tra loro, il carico massimo differisce di poco nei vari test. La corsa corrispondente al carico massimo rimane quasi costante.

In tabella 3-14 è possibile osservare i valori di carico e tensione massima media.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
8988.76	170.88	13.61	0.33

Tabella 3-14: valori di carico e tensione massima media, con deviazione.

Il valore della deviazione della tensione massima media è pari al 2.42% del valore della tensione massima media: si ha un'ottima ripetizione dei valori ottenuti. Le fratture risultano essere coesive, con nessun fenomeno di esfoliazione della zincatura o sbiancamento.

3.3.2 Provino invecchiato: angolo di test 45°

Provino invecchiato, overlap 30x22 mm, spessore 0.2 mm, angolo di prova 45°

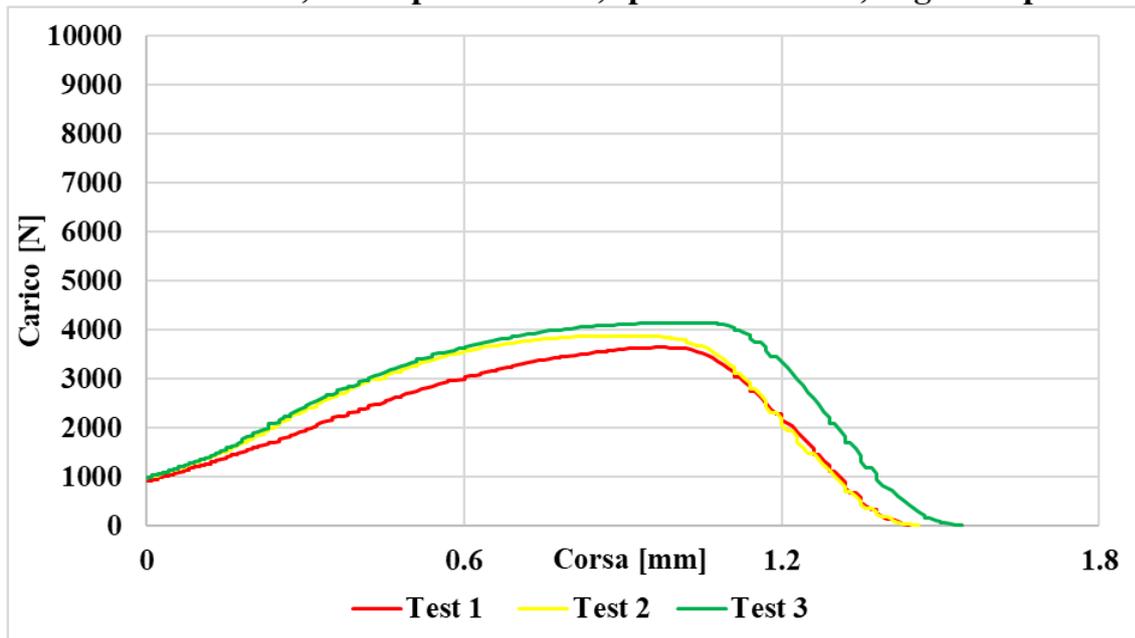


Figura 3-36: curve carico-corsa per provini invecchiati DP-DP con Betamate 1640G

Le curve analizzate mostrano un andamento molto simile tra di loro. Test 1 e 2 hanno valori di carico massimo molto simile mentre il test 3 è un po' più elevato.

In tabella 3-15 sono mostrati i valori di carico e tensione massima media, con deviazione.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
3836.25	176.8	5.81	0.27

Tabella 3-15: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

I valori delle deviazioni standard del carico massimo medio e della tensione massima media sono entrambe circa il 4.6% dei valori di riferimento, indicando una buona ripetibilità dei risultati. Ancora una volta le superfici di frattura sono puramente coesive, senza la presenza di zincatura o sbiancamento.

3.3.3 Provino invecchiato: angolo di test 90°

Provino invecchiato, overlap 30x22 mm, spessore 0.2 mm, angolo di prova 90°

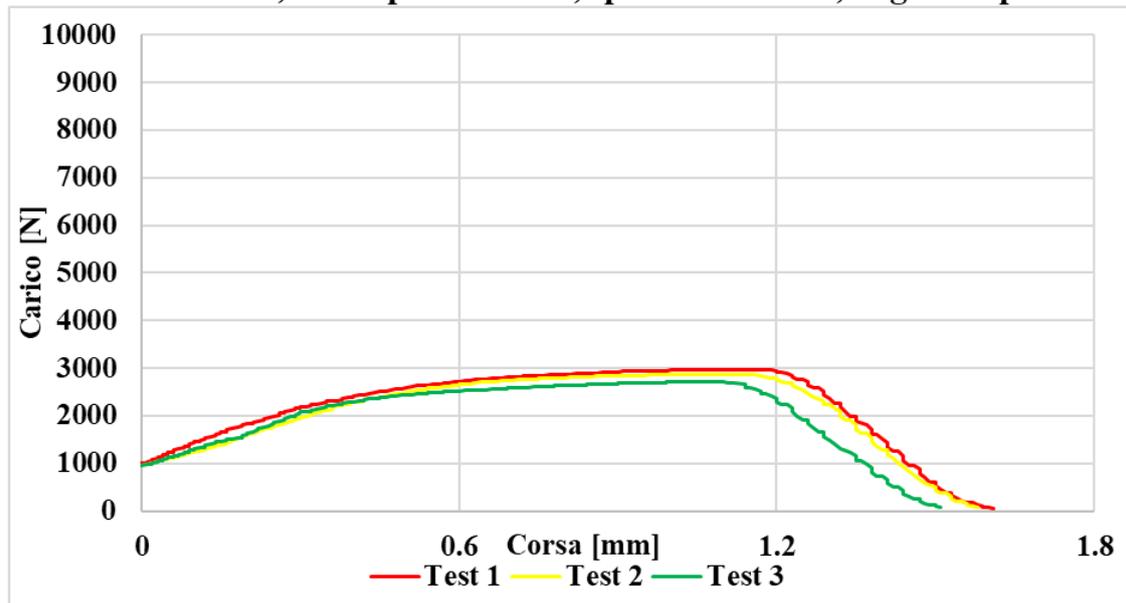


Figura 3-37: curve carico-corsa per provini invecchiati DP-DP con Betamate 1640G

Gli andamenti delle curve sono molto simili tra loro, il test 1 e 2 raggiungono un valore di massimo quasi uguale e quasi alla stessa corsa. Il test 3 differisce di poco in termini di carico massimo raggiunto, un po' di più in termini di corsa.

In tabella 3-16 sono riportati i valori di carico e tensione massima media, con deviazione.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
2837.81	112	6.07	0.20

Tabella 3-16: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

Anche in questo caso, dati i valori di deviazione standard, si ha un'ottima ripetibilità delle prove. Le fratture, come nei due casi precedenti, sono totalmente coesive senza alcun fenomeno di esfoliazione o sbiancamento differente. Di seguito in figura 3-38 due coppie di provini per ogni angolo, per osservare le figure di frattura, prive di qualsiasi contaminazione.

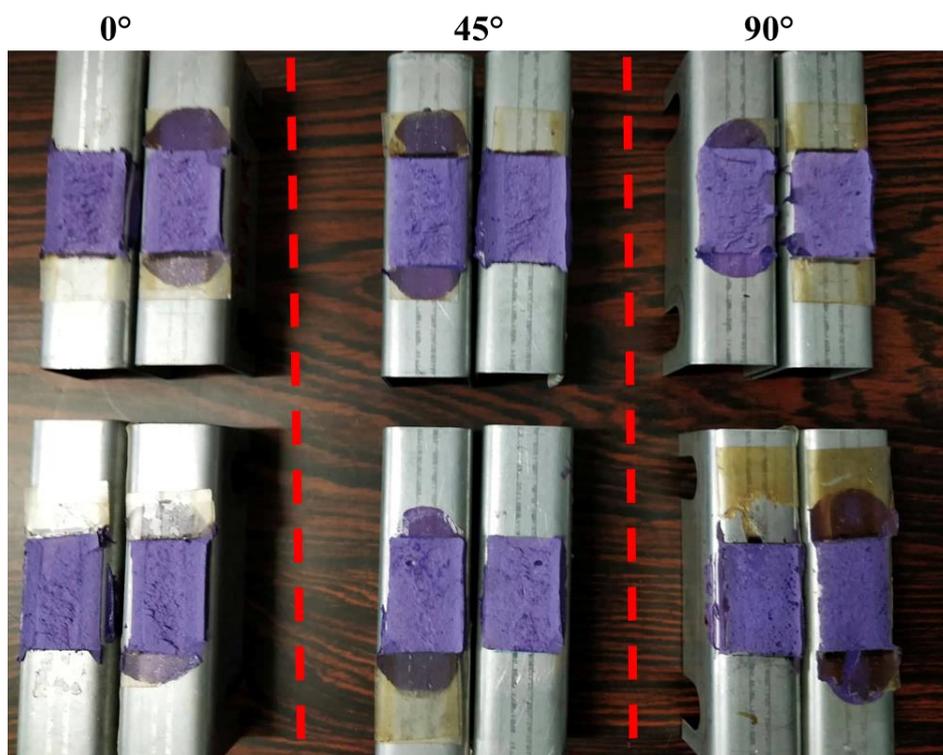


Figura 3-38: fratture coesive di due coppie di provini per ogni angolo con totale assenza di fenomeni di esfoliazione della zincatura e di eventuali sbiancamenti.

3.3.4 Case study: provino invecchiato, riepilogo e confronto

Il confronto sarà fatto con il comportamento del provino con overlap 30x22 mm, spessore 0.2mm, non invecchiato.

Il test di invecchiamento, come detto precedentemente, è stato condotto per vedere un'eventuale infragilimento del provino. Di seguito sono mostrati i valori di tensione massima media del provino invecchiato e non.

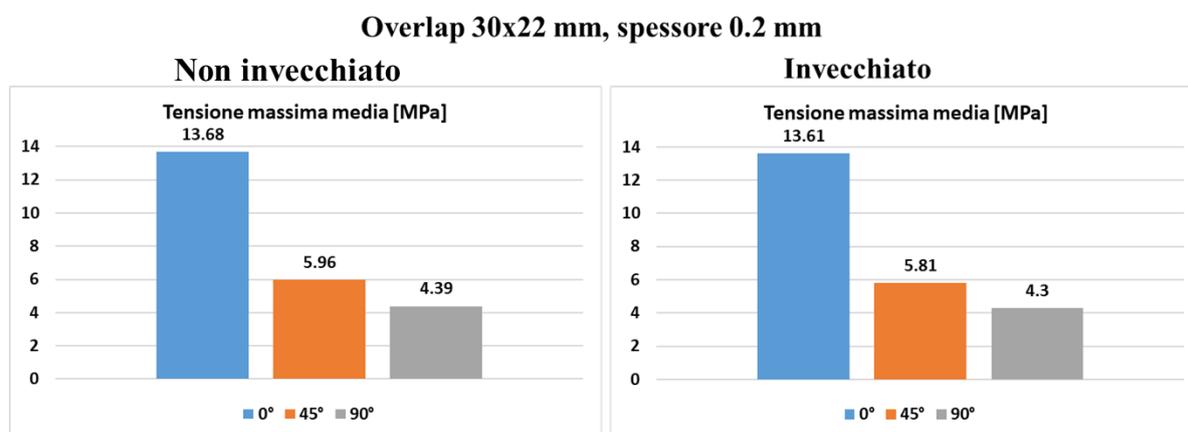


Figura 3-39: Confronto tensione massima media per provini invecchiati e non per i tre angoli di prova

Come è possibile osservare dall'immagine, i valori di tensione massima media del provino diminuiscono pochissimo rispetto ai valori del provino non invecchiato. In particolare per 0° si assiste ad una diminuzione dello 0.51 %, per 45° del 2.5 %, per 90° del 2.05 %. La diminuzione dei valori è davvero bassa e può essere dovuta ad una dispersione dei dati durante la prova. Ciò che risulta essere più interessante e sicuramente inatteso è l'andamento delle curve.

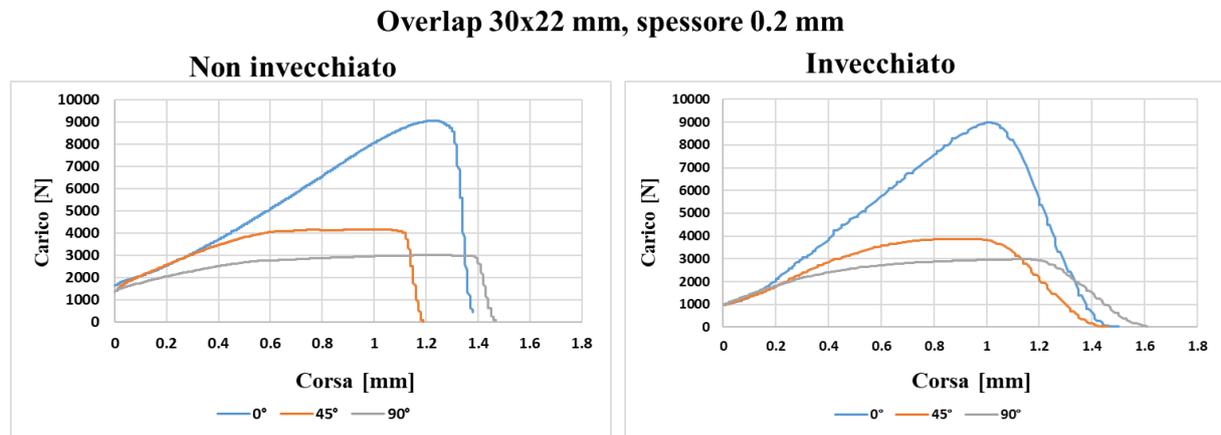


Figura 3-40: confronto andamento carico-corsa per provini invecchiati e non per i tre angoli di prova

La prima osservazione da fare è che indipendentemente dal trattamento di invecchiamento la forma delle curve rimane uguale ai casi precedenti: da una forma a cupola determinata da una prova a 0° si passa alla situazione di plateau per una prova a 90°.

La differenza principale negli andamenti delle curve la si osserva a seguito al raggiungimento del carico massimo. Il provino non invecchiato, infatti, presenta una modalità di frattura molto fragile. Arrivati a carico massimo vi è la rottura quasi immediata del giunto con pochissimo allungamento a rottura. La scoperta interessante è invece il comportamento del provino invecchiato: raggiunto il valore di carico massimo si può assistere quasi ad un rammollimento del giunto. La frattura non è immediata e la curva si presenta molto più smussata e meno ripida: il giunto si sta deformando dopo il carico massimo raggiunto. Il comportamento meno fragile dell'adesivo può essere dovuto al fatto che, a causa del trattamento di invecchiamento, si è degradata la parte epossidica della formulazione, contrariamente a quella elastomerica. Essendoci probabilmente un apporto maggiore da parte di un materiale più flessibile e deformabile, il comportamento a frattura risulta essere più duttile. Per avvalorare questa tesi si è condotta un'analisi TGA sull'adesivo invecchiato. La degradazione della parte epossidica avvenuta nel trattamento di invecchiamento poteva causare una variazione nel termogramma: in termini di temperatura di inizio step degradazione della parte epossidica che essendo degradata già dal trattamento, l'eliminazione in fase di analisi TGA poteva avvenire a temperature più basse; in termini di perdita di peso percentuale, nel

senso che la diminuzione di peso dovuta alla perdita della parte epossidica poteva essere minore. La curva di risposta, però, non ha portato ad una variazione apprezzabile, anzi, le due curve sono completamente sovrapponibili, come è possibile osservare di seguito:

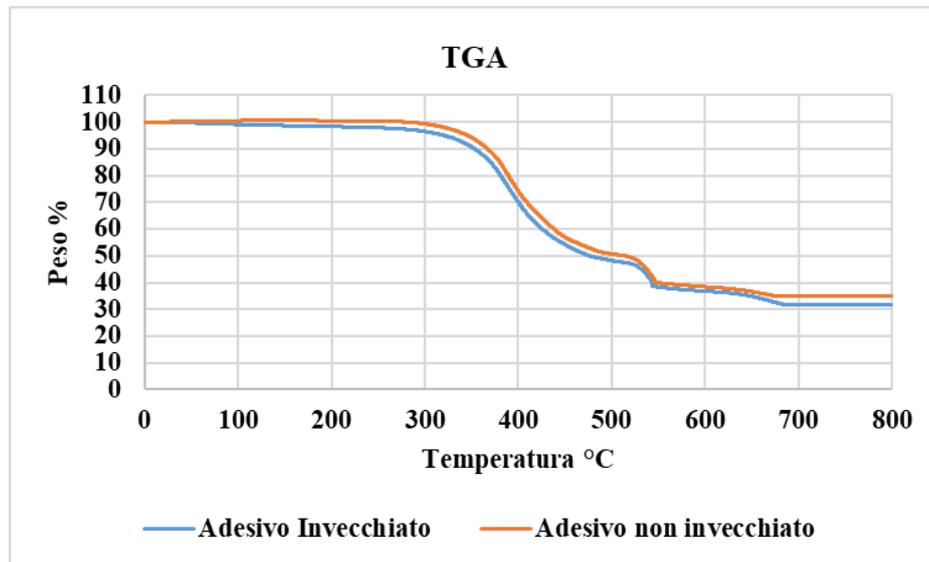


Figura 3-41: TGA di adesivo invecchiato e adesivo non invecchiato

Non vi è alcuna differenza apprezzabile, l'analisi si considera inconcludente.

Altro fattore importante a seguito del trattamento di invecchiamento è l'assenza totale nelle figure di frattura di esfoliazioni visibili o di sbiancamenti dell'adesivo.

3.4 Velocità massima di prova 30mm/min

La formulazione dell'adesivo prevede delle particelle elastomeriche disperse all'interno della matrice epossidica. Questa caratteristica conferisce una determinata resistenza al crash, come detto precedentemente nel paragrafo 1.2.2. Per verificare al meglio questa proprietà si prova il giunto con la velocità di prova più alta che l'attrezzatura consente. Questo perché si tenta di simulare, seppur in piccola parte, una situazione di scontro e quindi ad alta velocità di sollecitazione.

Saranno mostrati i test effettuati con la velocità massima di prova che la macchina di trazione consentiva: 30 mm/min.

La configurazione dei provini utilizzata per queste prove è la seguente: overlap 30x22 mm, spessore 0.2 mm.

3.4.1 Velocità massima di prova 30 mm/min: angolo di test 0

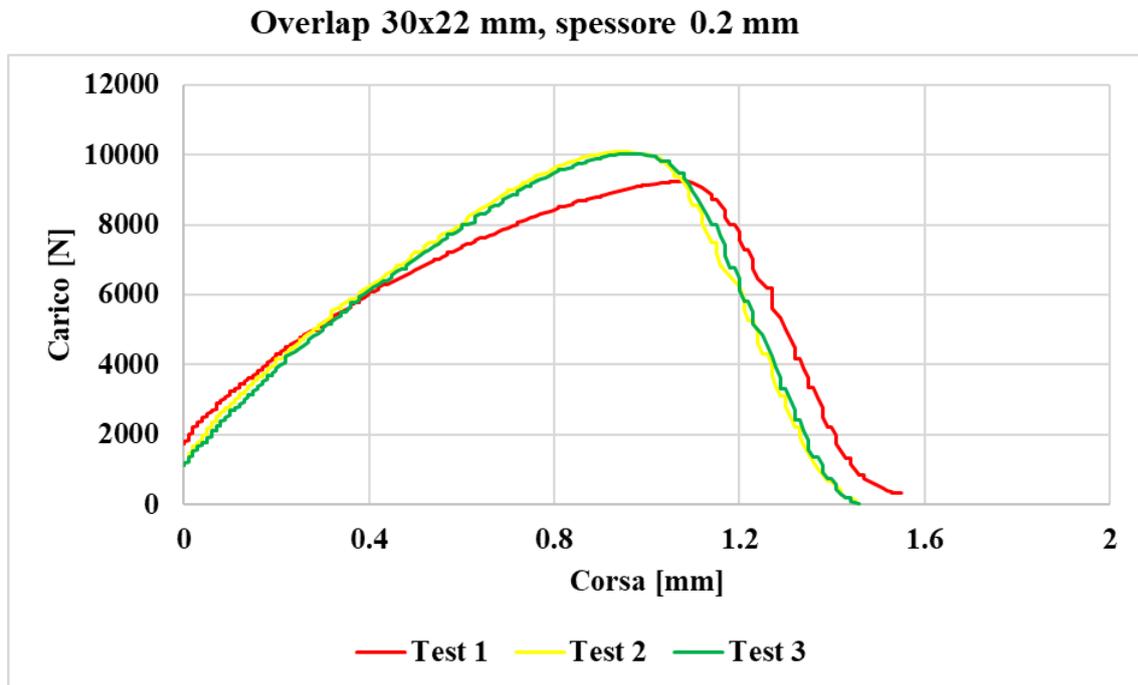


Figura 3-42: curve carico-corsa per provini DP-DP con Betamate1640G con velocità massima di prova

La ripetibilità delle curve per i test 2 e 3 è molto evidente, il test 1 risulta avere un carico massimo inferiore rispetto ai precedenti due e partire da un valore maggiore, probabilmente a causa di un precarico eccessivo.

Di seguito in tabella 3-17 sono mostrati i valori di carico e tensione media massima:

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
10153.75	270	15.38	0.71

Tabella 3-17: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

I valori della deviazione standard indicano una buona ripetizione dei valori. Le fratture sono coesive e presentano minime esfoliazioni della zincatura.

3.4.2 Velocità massima di prova massima 30 mm/min: angolo di test 45°

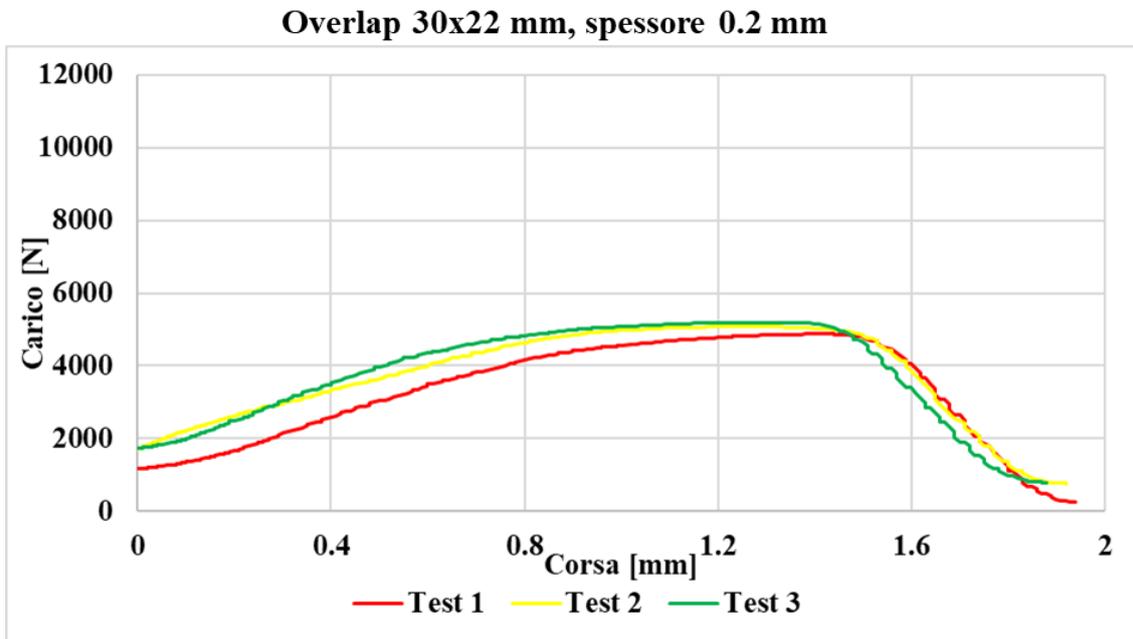


Figura 3-43: curve carico-corsa per provini DP-DP con Betamate 1640G con velocità massima di prova

Come è possibile osservare, il test 1 si discosta di poco dall'andamento dei test 2 e 3, ma il valore di carico massimo è molto simile.

Di seguito in tabella 3-18 si possono osservare i valori di carico e tensione massima media.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
5139.94	213.61	7.77	0.28

Tabella 3-18: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

I valori di deviazione standard sono entrambi circa il 4% dei valori di riferimento. Si ha una buona ripetibilità dei dati.

Le figure di frattura, coesive, non presentavano né esfoliazioni di zinco né sbiancamenti.

3.4.3 Velocità massima di prova 30 mm/min: angolo di test 90°

Overlap 30x22 mm, spessore 0.2 mm

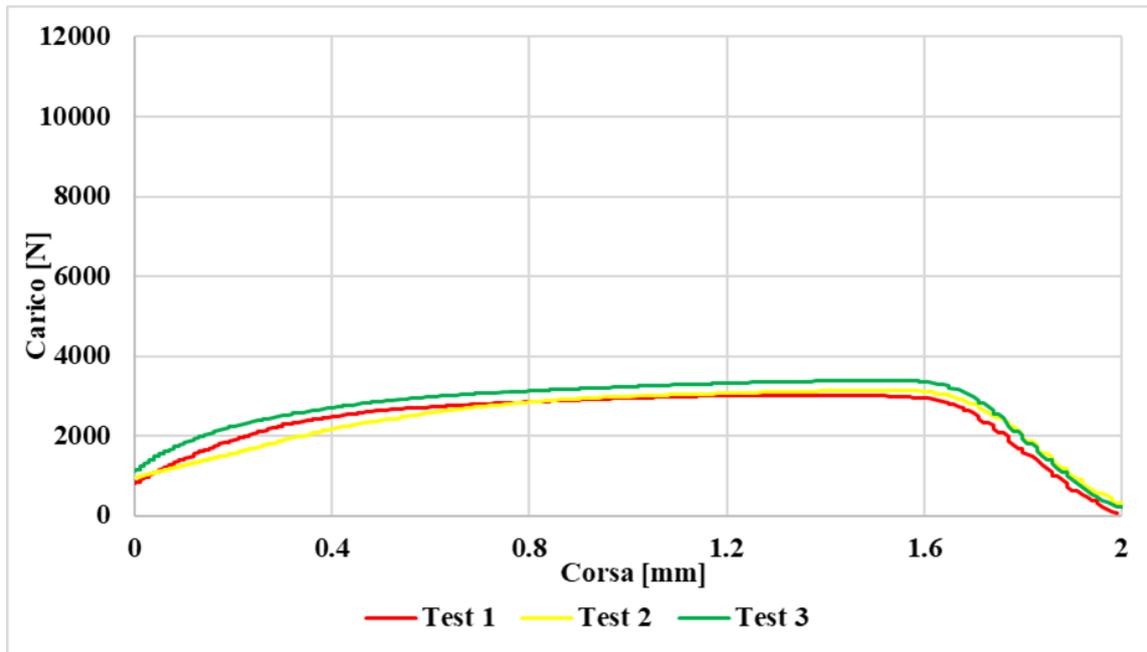


Figura 3-44: curve carico-corsa per provini DP-DP con Betamate 1640G con velocità massima di prova

L'andamento delle curve è estremamente simile. I valori di carico massimo sono molto simili tra loro e si verificano quasi alla stessa corsa.

Di seguito in tabella 3-19 sono osservabili i valori di carico e tensione massima media.

Carico massimo medio [N]	Deviazione	Tensione massima media [MPa]	Deviazione:
3185	184.95	4.82	0.28

Tabella 3-19: valori di carico e tensione massima media, con deviazione

Sia per il carico massimo medio che per la deviazione si ottengono bassi valore di deviazione pari a circa 5-6%, indicando una certa ripetibilità dei risultati. Le figure di frattura presentano in minima parte uno sbiancamento al centro.

3.4.4 Case study: velocità massima, riepilogo e confronto

Il confronto è fatto con i risultati ottenuti dai provini realizzati con overlap 30x22 mm, spessore 0.2 mm, velocità di prova 5 mm/min.

Il primo confronto da fare è sui valori di tensione massima media raggiunti, come è possibile osservare nella figura di seguito.

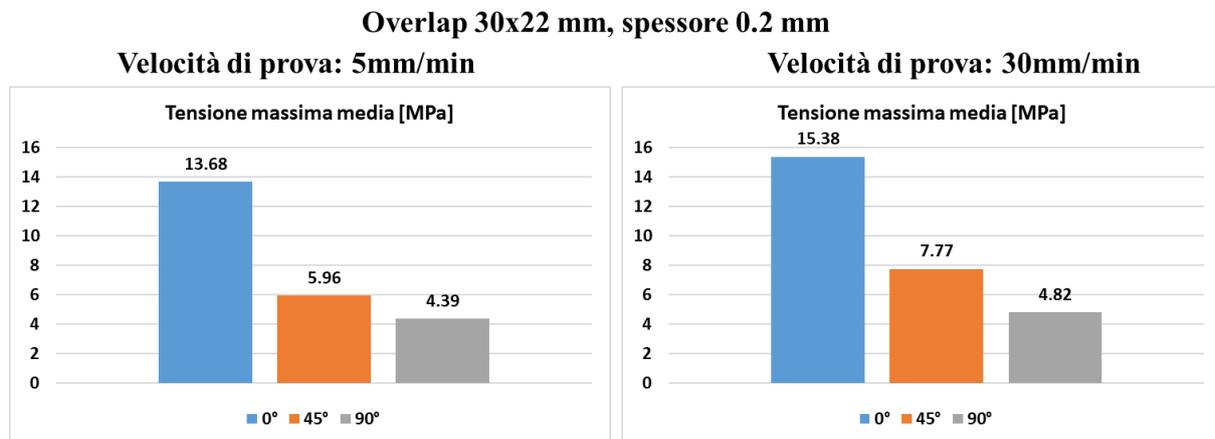


Figura 3-45: confronto tensione massima media al variare della velocità di prova per i tre angoli di prova

Osservando l'immagine si nota un leggero aumento dei valori di tensione nel caso di una velocità di prova maggiore, anche se per le tre configurazioni l'aumento non è costante. Il fatto che si raggiungano valori di tensione maggiori può essere attribuito alla risposta del materiale elastomerico all'interno della formulazione. Fino a quando i provini erano testati con basse velocità di trazione la componente che più influenzava l'andamento della prova era quella epossidica. Nel momento in cui si è aumentata la velocità di prova, ad influenzare di più l'andamento è stata la parte elastomerica. Ad avvalorare ciò si può osservare come vari l'andamento delle curve nelle due condizioni di prova, passando da una condizione di frattura fragile ad una più duttile.

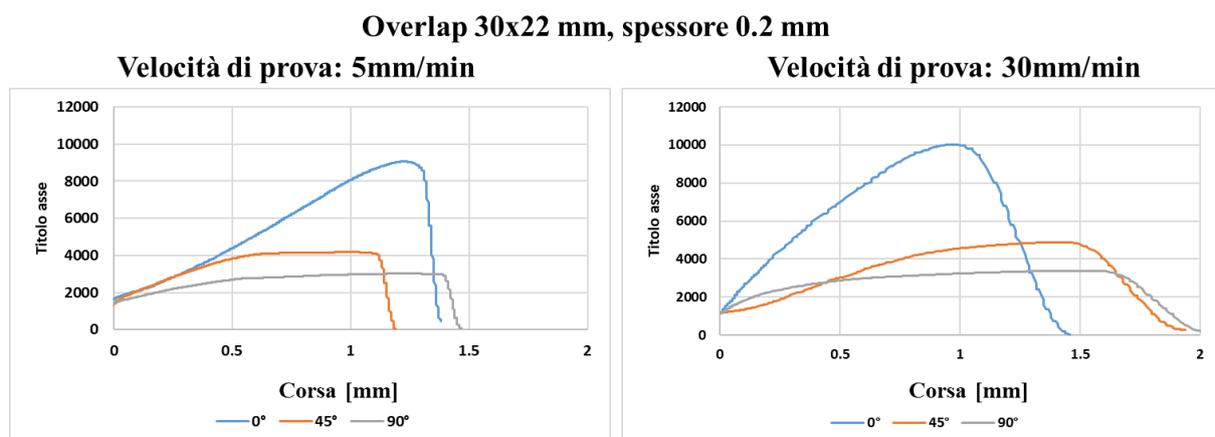


Figura 3-46: confronto andamento carico-corsa al variare della velocità di prova per i tre angoli di prova

L'andamento delle curve per le prove a velocità massima assomiglia molto a quello ottenuto per i campioni invecchiati. L'andamento a frattura dopo carico massimo non risulta essere così diretto, ma mostra nuovamente un andamento meno fragile con un allungamento a frattura maggiore. La risposta del materiale a velocità elevate di prova è quindi determinata da una componente sicuramente poco fragile, il che porta a dire che i responsabili di questo andamento sono i copolimeri elastomerici inseriti nella formulazione per conferire resistenza al crash.

4. Conclusioni e sviluppi futuri

Lo studio sperimentale condotto sui giunti adesivi realizzati con adesivo epossidico monocomponente Betamate 1640G ha portato alla luce risultati inaspettati.

Il primo risultato importante, forse il più insolito, è stato l'andamento delle tensioni in funzione dello spessore. Dalla letteratura è noto che la forza a rottura per un giunto adesivo è inversamente proporzionale allo spessore di quest'ultimo [4]. Nelle analisi effettuate per lo spessore 0.2 mm e 0.4 mm, indipendentemente dall'overlap, si è riscontrato un andamento opposto: i valori di carico e di tensione maggiore sono stati ottenuti per lo spessore maggiore. Una spiegazione plausibile può essere data dall'esistenza di un possibile spessore minimo affinché l'inversa proporzionalità con esso sia verificata. Adesivi epossidici monocomponenti, tuttavia, possono essere applicati anche per uno spessore compreso tra 0.1-0.2mm secondo quanto riportato in letteratura: la formulazione dell'adesivo preso in analisi, probabilmente, lo svincola da questo spessore minimo e bisogna raggiungere uno spessore ben preciso per ottimizzare la tensione massima a rottura. Sarebbe interessante per eventuali sviluppi futuri uno studio sull'andamento delle tensioni in funzione dello spessore: avere dati riguardanti solo due spessori non permette di poter fare delle affermazioni totalmente attendibili. Uno studio più mirato caratterizzato da un ampio range di spessori può invece portare a determinare quale sia lo spessore minimo necessario per questa tipologia di formulazione.

Risultato altamente interessante è stato quello determinato dalle prove di invecchiamento. Queste prove sono state condotte per determinare l'infragilimento del provino, ma il risultato ottenuto è stato completamente opposto. Il provino invecchiato non solo non ha mostrato un carattere più fragile preservando in maniera quasi costante i valori di tensione massima media rispetto i provini non invecchiati, ma ha anche mostrato un comportamento a frattura imprevedibilmente duttile, portando ad un allungamento a rottura seppure non eccessivo, ma comunque significativo per un materiale fragile come la resina epossidica. Il risultato è stata una totale sorpresa in termini di comportamento meccanico: mentre per i provini non invecchiati dominano le caratteristiche epossidiche della formulazione, con il trattamento di invecchiamento si ha un'influenza maggiore della parte elastomerica, con un guadagno di deformazione plastica del giunto dopo il carico massimo. Per un maggior chiarimento su quanto il trattamento termico abbia influenzato la chimica della formulazione sarebbe opportuno effettuare un'analisi termica del tipo FT-IR per osservare apprezzabilmente la variazione della formulazione a causa del trattamento termico. Altro studio futuro interessante sarebbe effettuare le caratterizzazioni meccaniche del provino invecchiato con lo spessore maggiore, per vedere

se l'affermazione precedentemente detta per gli spessori valga anche con un provino che ha subito il trattamento termico.

Per quanto riguarda l'analisi del comportamento ad una velocità maggiore, questa ha portato alla luce un risultato atteso: il raggiungimento di un valore maggiore di tensione massima media. Questo si verifica perché l'adesivo è formulato per resistere agli urti, quindi quando sollecitato a velocità maggiori risponde in maniera più performante. Ciò che non era atteso è invece l'andamento a frattura dopo il carico massimo. Dalle curve di trazione si osserva un andamento simile a quello ottenuto per l'invecchiamento, quindi più duttile. In questo caso non c'è stato alcun trattamento termico che può aver degradato la parte epossidica. Il comportamento non fragile può quindi essere dovuto alla risposta elastomerica alla sollecitazione più veloce. Uno studio futuro a velocità ancora più elevate può permettere una caratterizzazione ancora più precisa dell'adesivo.

Per quanto riguarda gli andamenti delle curve in generale si è osservato come aumentando l'angolo aumenti la zona di plateau a carico quasi costante, comportando un aumento della corsa del provino prima di avere fratturare. Sarebbe interessante caratterizzare questi giunti anche per angoli intermedi come 15° - 30° - 60° - 75° . Questo studio può essere utile anche per le superfici di frattura. Tali superfici sono state sempre coesive per qualsiasi configurazione e prova. Si differenziavano soltanto per piccole esfoliazioni della zincatura superficiale e per lo sbiancamento della superficie. Questi fenomeni si sono infatti manifestati ad angoli precisi: a 0° nessuna prova ha manifestato esfoliazioni o sbiancamenti, a 45° hanno iniziato a vedersi punti metallici e a 90° si osservava il fenomeno di sbiancamento. È chiara quindi la dipendenza con gli angoli di prova e quindi le condizioni di sollecitazione. Sarebbe quindi interessante vedere in funzione dell'angolo quando si iniziano a verificare i due differenti fenomeni.

I valori di tensione massima a rottura ricavati dalle prove effettuate col Betamate 1640G si discostano dal valore tabellato e certificato per il Betamate 1640. Ciò era prevedibile per due motivi: in primis il valore schedato per il 1640 è ricavato da un test a single lap-joint, conformato come mostrato nel paragrafo 1.1.4., la geometria quindi influenza il valore massimo raggiungibile; il secondo motivo riguarda la formulazione del 1640G che prevede le sfere di vetro. Quest'ultime sono dei veri e propri vuoti all'interno dell'adesivo, vuoti che determinano un calo delle proprietà meccaniche. Il comportamento meccanico dell'adesivo Betamate 1640G, però, si considera comunque soddisfacente per le applicazioni nell'ambito di automotive.

In conclusione, la cura dell'adesivo alla stessa temperatura e tempo di cataforesi porta all'ottenimento di uno strato di adesivo ben adeso al substrato, totalmente polimerizzato, capace di trasferire in maniera uniforme gli sforzi tra i due substrati, con caratteristiche meccaniche

soddisfacenti per l'ambito di applicazione e con un ottimo comportamento meccanico post trattamento di invecchiamento.

Simbologia

γ : tensione superficiale [N/m];

ΔH_v : entalpia di vaporizzazione [J/g];

θ : angolo di contatto [gradi];

δ : parametro solubilità;

d : distanza strato di Stern [Armstrong];

F : forza di Coulomb [N];

λ : lunghezza d'onda [nm];

η : viscosità [poise]

α : angolo di prova [gradi];

k : costante di Coulomb= 9.987 [N*m²*C⁻²]

Acronimi

RTV: Room Temperature Vulcanization;

UV: ultra violetto;

S: solido;

L: liquido;

V: vapore;

DP: double phase;

FIAT: Fabbrica italiana automobile Torino

FCA: Fiat Chrysler Automobiles

CRF: Centro Ricerche Fiat

Bibliografia, sitografia e letteratura

- [1]: Avisa Federchimica, “Materiali didattici incollaggio/adesivi”; Milano, 2006.
- [2] Da Silva L. F. M., Ochsner A., Adams R. D., “Handbook of Adhesion Technology”, capitoli da 1 a 18, Springer; 2011.
- [3]: Di Sciullo F. Incollaggi nell'automobile; Torino, 2016.
- [4]: Lutz A., Droste A., Brandli C., “Structural bonding in lightweight vehicle construction”, capitoli 1-2-3-4, Dow Automotive Systems; 2013.
- [5]: Wikipedia: wikipedia <https://it.wikipedia.org/wiki/Adesione>. [Accesso Dicembre 2018]
- [6]: Leoni R., : http://dipcia.unica.it/superf/Lauree_Scientifiche/Adesivi.pdf; Marzo 2006. [Accesso Gennaio 2019]
- [7]: Sala G., Di Landro L., Airoidi A., Bettini P., “Tecnologie e materiali aerospaziali”, ver. 01, cap. 44, <https://www.scribd.com/document/339227976/44Cap-Libro-Incollaggi>. [Accesso Febbraio 2019]
- [8]: Pizzi A., Mittial K. L., “Handbook of Adhesive Technology”, capitoli 2-3; New York, 2003.
- [9]: <http://pslc.ws/macrog/index.htm> [Accesso Febbraio 2019]
- [10]: <https://www.chimicamo.org/> [Accesso Gennaio 2019]
- [11]: AIPE: Associazione italiana polistirene espanso, http://www.aipe.biz/mondo-eps/wp-content/uploads/sites/2/2014/11/20_Incollare_EPS.pdf. [Accesso Febbraio 2019]
- [12]: Wikipedia: https://it.wikipedia.org/wiki/Entalpia_di_vaporizzazione [Accesso Dicembre 2018]
- [13]: Allen K. W. , “Contact angle, wettability and adhesion.” in “International Journal of Adhesion and Adhesives”, volume 14, p. 69; Gennaio 1994.
- [14]: Wikipedia: <https://it.wikipedia.org/wiki/Rugosit%C3%A0> [Accesso Dicembre 2018]
- [15]: <http://www.federica.unina.it/ingegneria/disegno-tecnico-industriale/indici-rugosita/> [Accesso Gennaio 2019]
- [16]: Adhesive.org, “Surface treatment”, 2 https://www.adhesives.org/docs/default-document-library/surfaceprep_adhesives-org.pdf?sfvrsn=c90eaf2c_0; 2009. [Accesso Gennaio 2019]
- [17]: http://www.qualitaonline.it/aicq_qualita/wp-content/uploads/2016/01/Parte-3-Progettazione-Rev.-01-del-16-11-15.pdf [Accesso Febbraio 2019]
- [18] Kuziak R., Kawalla R., Waengler S., “Advanced high strength steels for automotive industry” in Archives of civil and mechanical engineering, vol. VIII, p.103-114; 2008.
- [19] FCA-CRF, Norma MS50002; Torino, 2018.

- [20] Jones F. N., Mark E., “Organic coatings – Science and technology”, edizione IV, capitolo 13, p. 188-193, 2017.
- [21] Scheda di dati di sicurezza, “The Dow chemical company”; 2016.
- [22] Alfonso L., Badulescu C., Carrere N., “Use of the modified Arcan fixture to study the strength of bonded assemblies for automotive applications” in “International Journal of Adhesion and Adhesives”, volume 80, p. 104-114; Gennaio 2018.
- [23]: Jiang X., Qiang X., Kolstein H., Bijlaard F., “Analysis on Adhesively-Bonded Joints of FRP-steel Composite Bridge under Combined Loading: Arcan Test Study and Numerical Modeling” in “International Journal of Adhesion and Adhesives”, volume 28, p. 393-404; 2016
- [24] Greco L., tesi di laurea magistrale, “Caratterizzazione sperimentale di giunti adesivi per applicazioni automotive”; Torino, 2018.
- [25]: FCA ITALY -- GROUP MATERIALS LABS (CRF) – METALS
- [26]: Jeol- Servicing advanced technology, “Scanning electro microscope A to Z, Basic Knowledge for using the SEM”; https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf . [Accesso Febbraio 2019]
- [27] Carl Zeiss SMT – Nano Technology Systems Division , manuale di istruzioni del SUPRA 40.
- [28] ICTA, International Confederation for Thermal Analysis, ASTM 473-85.
- [29] Perkinelmer, “Different Scanning Calorimetry (DSC)- A beginner’s guide”, https://www.perkinelmer.com.cn/CMSResources/Images/46-74542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf [Accesso Febbraio 2019]
- [30] Perkinelmer, “Thermogravimetric Analysis (TGA)- A beginner’s guide”, https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis_009380c_01.pdf [Accesso Febbraio 2019]
- [31] May C, “Epoxy resin: chemistry and technology”, 2nd edition, p.200- 201-204-206; 1988.