

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Sessione di Laurea Dicembre

A.A. 2022/2023

Influenza del trattamento di teflonatura sulle misure di caratterizzazione fisico meccanica delle mescole per pneumatici

**Studio preliminare per soluzioni alternative di rivestimento degli stampi di
preparazione dei campioni di misura**



Relatori

Prof. Massimo Messori

Tutor

Ing. Monica Vota

Ing. Stefano Chiappino

Candidata

Francesca Impellizzeri

INDICE

Indice	IV
Indice figure	VI
Indice tabelle	IX
Sommario	10
1 Esigenze dello studio	12
1.1 Premessa	12
1.2 Contesto normativo.....	13
1.3 Contesto e requisiti qualitativi.....	19
1.4 Opportunità.....	20
2 Lo pneumatico	22
2.1 Un po' di storia	22
3 Il mondo Michelin	25
3.1 Le origini	25
3.2 Michelin oggi.....	26
3.3 In Italia.....	26
3.4 Attività Z di Cuneo	27
3.5 Futuro.....	29
4 Fasi di produzione	29
4.1 Fabbricazione dello pneumatico	30
4.2 Rinforzi tessili e metallici.....	32
4.3 Assemblaggio	36
4.3.1 La vulcanizzazione	40
5 Le Mescole.....	45
5.1 Struttura di uno pneumatico	45
5.2 materiali	47
5.2.1 Elastomeri.....	48
5.2.2 Additivi.....	49
5.2.3 Plastificanti.....	50
5.2.4 Prodotti chimici	50
5.2.5 Agenti di protezione	52
6 Fabbricazione delle mescole	54
6.1 preparazione materie prime	54

6.2	Lavorazione	54
6.3	Fine linea	56
7	Le caratterizzazioni.....	57
7.1	Caratterizzazioni di sbarramento	57
7.2	Caratterizzazioni analisi e investigazione.....	57
8	Misure a cotto	58
8.1	Uni En Iso 9001	59
8.2	Misure chimiche	66
8.3	Misure fisiche	67
8.3.1	Misura di durezza: Shore A.....	67
8.3.2	Misura di modulo: MA10.....	68
8.3.3	Misura della resilienza: P60	71
8.3.4	Parametri statistici	73
8.3.5	Preparazione e processo di cottura	75
9	Stampi.....	85
9.1	PTFE.....	87
9.2	Rugosità.....	92
9.3	Spessore e planarità	93
10	Presentazione dello studio	97
10.1	Caso studio: test di nuovi rivestimenti.....	104
10.1.1	Rivestimento ceramico	110
10.1.2	Rivestimento in nitruro di cromo	111
10.1.3	Rivestimento senza PFAS	112
10.1.4	Tecnica sol gel.....	112
10.1.5	Tecnica PVD	115
11	risultati e discussioni	116
11.1	Primo studio	116
12	Conclusioni.....	132
	Bibliografia	134
	Ringraziamenti	136

INDICE FIGURE

Figura 1.1 Elementi di uno stampo usato per la cottura di provini di mescola, base a sinistra, coperchio a destra.....	13
Figura 1.2 Rappresentazione del monomero e dell'unità strutturale del polimero PTFE.....	14
Figura 1.3 Schema delle fonti e delle scale spaziali del trasporto e accumulo di PFAS.....	15
Figura 1.4 Possibili percorsi di esposizione ai PFAS.....	17
Figura 1.5 Fonti di emissioni dei PFAS.....	18
Figura 3.1 Fratelli Michelin.....	25
Figura 3.2 Distribuzione siti Michelin in Italia.....	27
Figura 3.3 Cronistoria Michelin in Italia.....	27
Figura 3.4 Prodotti e materie prime usate dal reparto Z.....	28
Figura 3.5 Pneumatico del futuro.....	29
Figura 4.1 Componenti principali di una gomma.....	30
Figura 4.2 La prima immagine mostra materie prime condizionate, seconda e terza materie prime frantumate.....	31
Figura 4.3 Blocchi di zolfo.....	31
Figura 4.4 Mescolazione di ingredienti diversi.....	32
Figura 4.5 Gomme condizionate.....	32
Figura 4.6 Tessuto asimmetrico a sinistra, tessuto disimmetrico a destra.....	33
Figura 4.7 Rappresentazione di una calandra.....	35
Figura 4.8 Rappresentazione del sistema calandra per la realizzazione dello skim.....	36
Figura 4.9 Struttura del tamburo.....	36
Figura 4.10 Rappresentazione di una carcassa radiale.....	37
Figura 4.11 Applicazione di bande di gomma profilate.....	37
Figura 4.12 Operazione di gonfiaggio nel tamburo.....	38
Figura 4.13 Stampo di cottura.....	38
Figura 4.14 Processo di vulcanizzazione.....	40
Figura 4.15 Rappresentazione della cinetica di vulcanizzazione, momento torcente rispetto al tempo.....	42
Figura 4.16 Grado di reticolazione e proprietà meccaniche.....	43
Figura 4.17 Andamento delle proprietà meccaniche in funzione del grado di reticolazione... ..	44
Figura 5.1 Diversi tipi di pneumatici.....	46
Figura 5.2 Principali componenti di uno pneumatico.....	47
Figura 5.3 Principali componenti di una mescola.....	48
Figura 5.4 Gomma naturale.....	48
Figura 5.5 Legame tra elastomero e carica tramite silano.....	49
Figura 5.6 Posizione della silice tra le catene polimeriche.....	50
Figura 5.7 Cammino dell'ossigeno all'interno delle mescole in presenza di cariche non rinforzanti.....	50
Figura 5.8 A sinistra stato plastico, a destra stato elastico.....	51
Figura 5.9 Formazione del ponte zolfo, vulcanizzazione.....	52
Figura 5.10 A destra zolfo insolubile, a sinistra zolfo solubile.....	52
Figura 5.11 Azione dell'ozono sulle catene polimeriche.....	53

Figura 5.12 Utilizzo di agenti di protezione.....	53
Figura 6.1 Schematizzazione di quello che avviene nell'utensile alimentatore	55
Figura 6.2 Schematizzazione del processo di produzione delle mescole.....	55
Figura 6.3 Prodotto in uscita dall'omofinitore.....	56
Figura 6.4 Schematizzazione delle varie fasi, considerato anche il fine linea	56
Figura 8.1 Strumento usato per le prove di durezza, Shore A	68
Figura 8.2 Provino ad osso di cane	69
Figura 8.3 Tolleranze geometriche di un provino per MA10	69
Figura 8.4 Cicli che si effettuano durante processo di misura	69
Figura 8.5 Schematizzazione di una macchina per la misura di MA10.....	70
Figura 8.6 Tolleranze geometriche per un provino usato per la misura di P60	71
Figura 8.7 Disposizione dei provini di P60 sui dadi previsti	71
Figura 8.8 Posizioni specifiche assunte dal pendolo.....	72
Figura 8.9 Rappresentazione grafica Indice di dispersione.....	74
Figura 8.10 Rappresentazione grafica Indice di centraggio	75
Figura 8.11 Skim di mescola.....	76
Figura 8.12 Strumento di misura per spessore	77
Figura 8.13 Passaggio di foglio di mescola tra cilindri.....	77
Figura 8.14 Passaggi mescola nei cilindri	77
Figura 8.15 Vassoi di alluminio	78
Figura 8.16 Skim con schematizzazione delle 6 placchette	78
Figura 8.17 Posizione della etichetta nella placchetta.....	78
Figura 8.18 Autoclave per cottura delle placchette.....	79
Figura 8.19 Posizionamento della placchetta nello stampo	80
Figura 8.20 Posizionamento stampi	80
Figura 8.21 Pressa di taglio	81
Figura 8.22 Fustella per il taglio	82
Figura 8.23 Posizionamenti per prove di durezza	82
Figura 8.24 Piani di taglio per le varie caratterizzazioni.....	83
Figura 8.25 Placchetta dopo aver effettuato i tagli dei provini	83
Figura 8.26 Schematizzazione degli intervalli orari tra un'azione e la successiva	84
Figura 9.1 Stampi usati in marcia corrente	86
Figura 9.2 Struttura PTFE	87
Figura 9.3 Schematizzazione delle proprietà	88
Figura 9.4 Diagramma Ashby	88
Figura 9.5 Usura rivestimento di Teflon	89
Figura 9.6 Andamento delle proprietà in funzione del numero di cotture	89
Figura 9.7 Andamento MA in funzione del numero delle cotture	90
Figura 9.8 Rappresentazione topografica placchette.....	90
Figura 9.9 Immagini sovrapposte di placchette cotte e crude mostrano spostamenti della placchetta durante le cotture.....	91
Figura 9.10 Inserti gialli nella placchetta di mescola.....	91
Figura 9.11 Scatti degli spessori di gomma, per visualizzare inserto giallo	91
Figura 9.12 Forma delle asperità secondo Sku	92
Figura 9.13 identificazione di punti per le misurazioni su base e coperchio dello stampo.....	93
Figura 9.14 Supporto a tre perni usato per poggiare elementi dello stampo.....	94
Figura 9.15 Strumento per la misura dello spessore del rivestimento	95

Figura 9.16 Punti per la misura dello spessore.....	95
Figura 9.17 Piano di lavoro e strumenti per la misura dello spessore e planarità.....	95
Figura 9.18 Punti per la misura della planarità	96
Figura 10.1 I primi due grafici rappresentano il modulo e la perdita per la mescola A, i successivi due il modulo e la perdita per la mescola B, gli ultimi due il modulo e la perdita per la mescola C	98
Figura 10.2 Andamento spessore medio 2018-2023	101
Figura 10.3 Andamento spessore medio (μm) 2020-2023	101
Figura 10.4 Tracce di rivestimento sulle placchette.....	102
Figura 10.5 Andamento dello spessore minimo 2021-2023	103
Figura 10.6 Rappresentazione schematica dei 18 punti per la misura della planarità	104
Figura 10.7 Stampi di prova	106
Figura 10.8 Schematizzazione di 4 skim.....	107
Figura 10.9 rappresentazione dell'etichetta	107
Figura 10.10 Schema di riempimento degli stampi.....	108
Figura 10.11 Disposizione stampi in pressa.....	108
Figura 10.12 Schemi paino di taglio per lo studio	109
Figura 10.13 Immagini al microscopio del rivestimento ceramico.....	110
Figura 10.14 Rappresentazione al microscopio della struttura del rivestimento	111
Figura 10.15 Tecnica di dip-coating	113
Figura 10.16 Tecnica di Spin-coating	114
Figura 10.17 Tecnica di spruzzatura	114
Figura 10.18 Sintesi del processo sol gel [19]	114
Figura 11.1 Valutazione degli spessori medi dei rivestimenti a confronto	116
Figura 11.2 Valutazione rugosità tramite parametri e immagine superficiale per il rivestimento Grigio	117
Figura 11.3 Valutazione rugosità tramite parametri e immagine superficiale per il rivestimento Arco.....	118
Figura 11.4 Valutazione rugosità tramite parametri e immagine superficiale per il rivestimento Bianco.....	118
Figura 11.5 Stato del rivestimento dopo le prime cotture	120
Figura 11.6 Rivestimento adeso alla placchetta	120
Figura 11.7 Aspetto delle diverse placchette	121
Figura 11.8 Stato del rivestimento dopo diverse coture.....	122
Figura 11.9 Aspetto placchetta Arco (destra) rispetto alla placchetta Verde (sinistra).....	122
Figura 11.10 Stato del rivestimento ceramico dopo diverse cotture	123
Figura 11.11 Evoluzione dello stato dei rivestimenti.....	124
Figura 11.12 Risultati di misure per MA10 e P60	125
Figura 11.13 Risultati di misure per MA10 e P60	126
Figura 11.14 Risultati di misure per MA10 e P60	127
Figura 11.15 Risultati di misure per MA10 e P60	128
Figura 11.16 Risultati di misure per MA10 e P60	129
Figura 11.17 Risultati di misure per MA10 e P60	130

INDICE TABELLE

Tabella 1 Scarto tipo, I_c e I_d per le tre diverse mescole, per diversi processi di misura e in due periodi differenti, 2019-2020 e 2021-2023.....	99
Tabella 2 Calcolo delle variazioni % tra il 2019-2020 e il 2021-2023	100
Tabella 3 Spessori medi dei rivestimenti dello studio.....	116
Tabella 4 Misura della planarità del rivestimento testimone	117

SOMMARIO

Lo studio affrontato nasce da due tipi di esigenze, una riferita all'ambito qualità, l'altra, invece, di carattere normativo.

A partire dal 2020 presso gli stabilimenti Michelin si è registrata una tendenza comune: gli indici di performance, che servono a caratterizzare la capacità di un processo di essere affidabile e riproducibile, hanno assunto dei valori di allerta nell'ambito delle caratterizzazioni fisico-meccaniche. Questo andamento si è protratto anche in tempi più recenti fino ad oggi. È iniziata una fase di ricerca, approfondimento e correlazione dati, attraverso la quale si è messo in evidenza che l'anomalia riguarda diverse mescole usate per la produzione di pneumatici. Quindi questo fenomeno si è riscontrato in diversi tipi di caratterizzazioni e per campioni con differente composizione chimica, diverse materie prime e distinti lotti. Si è intuito allora che la variabilità dei risultati non si trova nel modello mescola, bensì in quello che accomuna tutti i campioni di laboratorio, ossia il processo di preparazione. Per tale ragione si è approfondita la conoscenza degli stampi usati per la cottura di placchette di mescola cruda non vulcanizzata. Questi supporti sono formati da una base e un coperchio in acciaio AISI 420 e nelle zone a contatto con la gomma è previsto un rivestimento di politetrafluoroetilene (PTFE), noto comunemente come Teflon.

Durante il mio periodo di tirocinio ho avuto modo di analizzare l'influenza della teflonatura sulle proprietà fisico-meccaniche misurate. Attraverso una fase di ricerca e di correlazione dati è stato possibile intuire e poi confermare una correlazione fra l'andamento delle proprietà di diverse mescole e lo spessore medio del rivestimento di Teflon. Questo è stato possibile grazie ad un controllo rinforzato in fase di ricevimento degli stampi e ad una fase di confronto dei dati passati e più recenti. Quanto è venuto alla luce è stato condiviso anche con altri stabilimenti Michelin affinché anche loro potessero beneficiare dei risultati raggiunti.

In aggiunta, noti i problemi causati dal rivestimento in Teflon si è deciso di intraprendere un'attività di selezione di alternative fra materiali e tecniche di deposizioni diverse. Questa azione risponde ad un vincolo normativo che sarà reso reale tra un paio di anni e riguarda il divieto di utilizzo di materiali appartenenti alla famiglia dei PFAS. Questi ultimi sono caratterizzati da legami chimici carbonio-fluoro che risultano essere molto forti e non permettono la decomposizione nell'ambiente, per questo motivo vengono chiamati "prodotti chimici per sempre". Si sono analizzati allora delle altre possibilità di rivestimento paragonando la loro performance a quella caratteristica del rivestimento usuale. Le considerazioni finali effettuate non hanno permesso di individuare una soluzione univoca, ma hanno consentito di aprire un dibattito sulle possibili migliorie da apportare.

1 ESIGENZE DELLO STUDIO

1.1 PREMESSA

Lo studio presentato nel mio progetto di tesi è stato condotto presso la Michelin che ha sede nella città di Cuneo. Ho avuto la possibilità di svolgere uno stage nell'ambito della produzione di pneumatici, in particolar modo nel reparto che si occupa di fabbricazione di mescole e semifiniti. In tutti i siti Michelin si sono riscontrate le stesse esigenze che sono alla base della nascita e dello sviluppo di questi approfondimenti, ma solo il sito di Cuneo e uno presente in Cina stanno portando avanti la fase di test. Quindi i risultati e le conclusioni raccolti in questo studio avranno dei risvolti e benefici per tutte le altre attività rubber mixing del Gruppo.

Protagonisti dello studio saranno gli stampi che vengono usati per processi di cottura di placchette di mescole, usate per le misure di laboratorio. Queste ultime vengono usate per caratterizzare le mescole in uscita dal processo produttivo sia in caso di investigazione in caso di non conformità sul semilavorato sia per il piano di controllo a sondaggio per monitorare la stabilità del modello relativo alle mescole fabbricate nello stabilimento Michelin di Cuneo Ronchi.

L'obiettivo dello studio sarà quello di rispondere a determinate esigenze attraverso:

- una analisi e correlazione tra dati e risultati del passato e di tempi più recenti, al fine di individuare una certa tendenza degli ultimi anni che ha portato a dei risultati diversi da quelli attesi;
- una fase di test di soluzioni completamente nuove e non ancora testate all'interno del gruppo Michelin;

Lo studio sull'influenza dello spessore del rivestimento degli stampi di cottura e possibili alternative risponde a delle esigenze di tipo:

- qualitativo in termini di dispersione della misura sui piani di controllo qualità per sottoporre a monitoraggio la capacità del processo relativa alla fabbricazione mescole, ovvero controllare sistematicamente i parametri numerici che consentono di valutare quanto il processo produttivo in questione possa soddisfare una specifica di produzione, essendo caratterizzato da una sua propria variabilità statistica.
- normativo in termini di rischi ambientali.

Inoltre, le conclusioni che saranno tratte alla fine dello studio potranno permettere ad altri tipi di bisogni secondari di essere soddisfatti.

1.2 CONTESTO NORMATIVO

Gli stampi attualmente in uso per le misure statiche a cotto (esempio moduli di rigidità, isteresi, durezza,) nei laboratori dei siti industriali di produzione Michelin sono costituiti da una base in acciaio e un rivestimento di PTFE, comunemente noto come Teflon, come è possibile osservare nella Figura 1.1.



Figura 1.1 Elementi di uno stampo usato per la cottura di provini di mescola, base a sinistra, coperchio a destra.

Il 7 Febbraio 2023 l'agenzia europea per le sostanze chimiche (ECHA European Chemicals Agency) ha diffuso in anteprima una proposta di restrizione del gruppo PFAS, portata avanti dalle autorità danesi, tedesche, olandesi, norvegesi e svedesi. Lo scopo di questa azione è quello di eliminare gradualmente tutti i PFAS nello Spazio Economico Europeo, per poter far fronte a rischi di tipo ambientali e salutari. Questo tipo di restrizione potrebbe essere affettiva a partire dal 2026/2027.

Le sostanze polifluoroalchiliche (PFAS) rappresentano un'ampia classe di migliaia di sostanze chimiche sintetiche che contengono legami carbonio-fluoro (-CF₃, -CF₂) (Figura 1.2) senza alcun atomo H/Cl/Br/I attaccato, che sono uno dei legami chimici più forti della chimica organica (5-180 KJ/mol). Sono soprannominati "prodotti chimici per sempre" perché non si decompongono nell'ambiente.

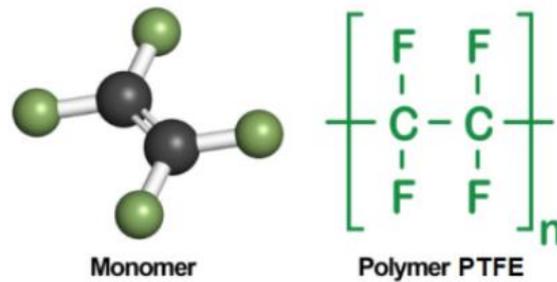


Figura 1.2 Rappresentazione del monomero e dell'unità strutturale del polimero PTFE

La straordinaria forza del legame C – F nella porzione perfluoroalchilica conferisce proprietà uniche e ha portato a diffusi usi industriali e commerciali dei PFAS. L'interazione tra i due atomi, detta legame covalente, è particolarmente forte grazie alla sovrapposizione degli orbitali (le aree dove si trovano gli elettroni), ma è ulteriormente rinforzata dall'alta elettronegatività del fluoro, ossia la sua capacità di attrarre gli elettroni: questo conferisce un ulteriore carattere polare, accorciando ulteriormente le distanze tra i due atomi. Il legame C-F è quindi molto compatto, stabile termicamente, con una scarsa polarizzabilità (possibilità di modificare la densità degli elettroni del legame, in seguito a interazioni esterne), il che rende i composti con alto rapporto carbonio/fluoro sia idro- che lipo-fobici, ossia in grado di respingere sia l'acqua che i grassi.

Con oltre 7800 strutture chimiche PFAS identificate fino ad oggi e migliaia registrate per scopi normativi (ad esempio, inventari chimici), svolgono un ruolo di primo piano nella società moderna. Da un lato, i PFAS rappresentano alcuni degli sviluppi più innovativi nella chimica dei materiali e forniscono innumerevoli benefici sociali. Tuttavia, dopo decenni di utilizzo globale diffuso e poiché molti PFAS sono altamente persistenti e mobili, sono state sollevate preoccupazioni sugli impatti ecologici e sulla salute umana delle esposizioni ai PFAS.

Nonostante i composti fluorurati siano stati usati sin dagli anni '40, i PFAS sono diventati materia di discussione soprattutto a fine anni '90, con una prima causa intentata contro DuPont da William Tennant, un cittadino di Parkersburg (West Virginia, USA) e dal suo avvocato Robert Billot.

Proprio Billot, dedicando decenni di sforzi al caso e ad una delle più grandi class action della storia USA, ha portato alla luce l'avvelenamento delle falde acquifere e degli ambienti di lavoro causato dall'acido perfluorooctanico (PFOA), una sostanza utilizzata nella produzione del Teflon.

Gli effetti dannosi del PFOA erano già stati scoperti negli anni '70 e '80 da studi su animali e evidenze cliniche raccolte da aziende come 3M o la stessa DuPont, che però omisero di avvisare le autorità statali o di diffondere i dati alla comunità scientifica. Tra le più gravi conseguenze possiamo elencare diversi tipi di cancro, infertilità e malformazioni fetali.

Tra i PFAS, il Gruppo Michelin utilizza i fluoropolimeri per le attività industriali come rivestimento di macchinari per la lavorazione degli pneumatici e per la produzione di articoli per uso industriale (guarnizioni, anelli, cuscinetti, stampi).

Oggi i PFAS sono utilizzati in molti ambiti: nel settore industriale, nelle schiume antincendio, nei tessuti, in imballaggi a contatto con gli alimenti, in prodotti a contatto con metalli, nel campo dei trasporti, nell'abbigliamento soprattutto quello per la pioggia, nel campo dell'elettronica e dei semiconduttori, in dispositivi medici, nella cosmesi. Questo elenco di applicazioni PFAS, sebbene non comprenda l'intera scala di utilizzo dei PFAS, ne coglie la diversità. Sono state implementate molteplici strategie per ridurre le emissioni, la produzione e l'uso di PFAS specifici. I produttori hanno gradualmente eliminato la produzione di alcuni PFAS e in alcuni casi li hanno sostituiti con nuovi PFAS o sostituti chimici. Ad esempio, nei trattamenti tessili, molti polimeri contenenti lunghe catene laterali perfluoroalchiliche (più di 7 carboni perfluorurati) sono stati sostituiti da analoghi contenenti corte catene laterali perfluoroalchiliche (6 o 4 carboni perfluorurati) o porzioni prive di fluoro (ad esempio, silossani e polimeri idrocarburici). La Figura 1.3 fornisce uno schema delle fonti e delle scale spaziali del trasporto e dell'accumulo di PFAS. I rilasci nell'ambiente si verificano durante la produzione, l'uso e lo smaltimento di materiali contenenti PFAS. Ad esempio, le emissioni preesistenti di acido perfluorottanoico (PFOA) erano dominate dalla sua produzione e utilizzo per fabbricare prodotti fluoropolimerici, mentre le emissioni di acido perfluorottano solfonico (PFOS) erano dominate dal suo rilascio durante l'uso di prodotti di consumo e industriali (ad esempio, trattamenti superficiali, insetticidi).

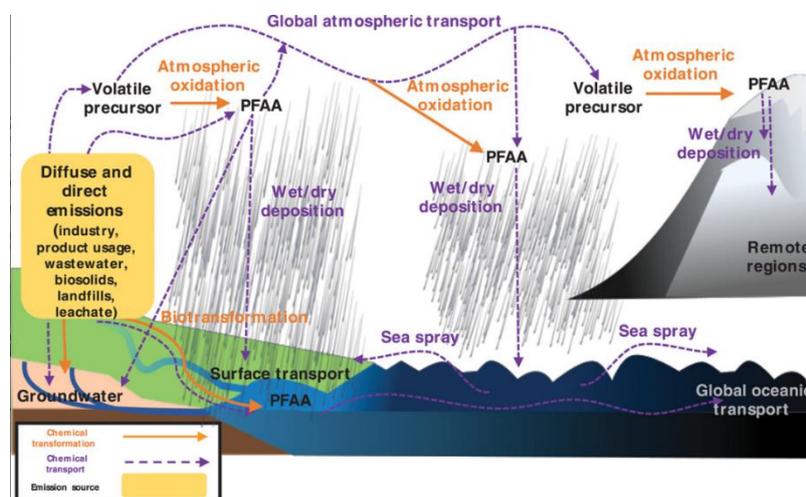


Figura 1.3 Schema delle fonti e delle scale spaziali del trasporto e accumulo di PFAS

Elevate concentrazioni ambientali di PFAS comportano l'esposizione attraverso il consumo di acqua potabile contaminata, prodotti agricoli o pesce e selvaggina. Uno studio ha riportato la presenza di 16 impianti di produzione di fluorochimici negli Stati Uniti e un altro ha stimato che nel 2002 esistevano 33 impianti di produzione di fluoropolimeri in tutto il mondo. Le emissioni ad alto volume provenienti da tali strutture possono avere un impatto su vaste aree geografiche e popolazioni corrispondentemente grandi. Ad esempio, i rilasci nel fiume Ohio da

un impianto di produzione di fluoropolimeri nello stato del West Virginia, negli Stati Uniti, hanno provocato livelli elevati di PFAS nell'acqua potabile nelle comunità centinaia di miglia a valle.

L'uso di AFFF (Acqueous Film Forming Foam) contenente PFAS per attività di soppressione degli incendi o di addestramento presso basi militari, aeroporti commerciali e aree di addestramento antincendio in tutto il mondo ha contaminato molti ambienti acquatici. I paesaggi e i sistemi idrici adiacenti alle aree di utilizzo dell'AFFF presentano spesso livelli elevati di PFAS nel suolo, nei sedimenti, nelle acque sotterranee, nelle acque superficiali o nell'acqua potabile.

Numerosi altri settori utilizzano PFAS e tutti questi hanno il potenziale di causare contaminazione localizzata. Ad esempio, le principali fonti di contaminazione da PFAS nelle acque superficiali nello Stato di New York e nel Rhode Island, negli Stati Uniti, includevano fonti industriali miste che rilasciano prevalentemente PFOS e PFOA, siti industriali di placcatura dei metalli e discariche. Tali sostanze finiscono nelle discariche come componenti di materiali residui, possono essere rilasciate nell'ambiente sotto forma di percolato e possono contribuire a concentrazioni elevate nelle acque reflue. <https://www.geopop.it/il-teflon-e-pericoloso-caratteristiche-e-legami-con-linquinamento-da-pfas/>

Dopo decenni di rilascio (dal 1958 circa ad oggi), i PFAS sono ormai onnipresenti nell'ambiente globale; e si ritiene che l'oceano sia il bacino finale per i prodotti terminali (PFAA) associati alla maggior parte della produzione globale. Le distribuzioni spaziali dei PFAS nell'ambiente in seguito ai rilasci riflettono le loro proprietà fisico-chimiche (propensione all'assorbimento rispetto al trasporto in aria e acqua) e i tipi di rilasci (aria, acqua, suolo) durante la produzione, l'uso e lo smaltimento. Per alcuni PFAA è stata valutata l'importanza relativa del percorso di trasporto atmosferico/degradazione dei precursori rispetto al percorso di trasporto oceanico/prodotto finale. In generale, gli scarichi acquatici e il trasporto oceanico sono più rilevanti in prossimità delle regioni di origine negli Stati Uniti, in Europa e in Giappone, mentre il trasporto atmosferico è importante nelle regioni remote, come l'Artico e l'Oceano Australe per molti composti. L'accumulo di PFAS negli oceani riflette la produzione di PFAS sia contemporanea che storica perché non è noto che i PFAS terminali si degradino in modo apprezzabile in condizioni ambientali e i tempi associati alla rimozione dei PFAS attraverso l'interramento nei sedimenti costieri e di acque profonde sono lunghi.

I percorsi di esposizione per PFAS possono essere esaminati come una catena di eventi, mostrata nella Figura 1.4, che collega le fonti ai media (tramite destino e trasporto), all'esposizione esterna (tramite fattori comportamentali), alle concentrazioni nel sangue, il compartimento centrale del corpo (tramite tossicocinetica). Le vie di esposizione tipicamente esaminate per i PFAS includono l'ingestione attraverso la dieta, l'ingestione di acqua (in particolare nelle comunità contaminate) e l'inalazione di aria e particelle di polvere. Anche il contatto mano-bocca e l'assorbimento cutaneo possono essere percorsi rilevanti.

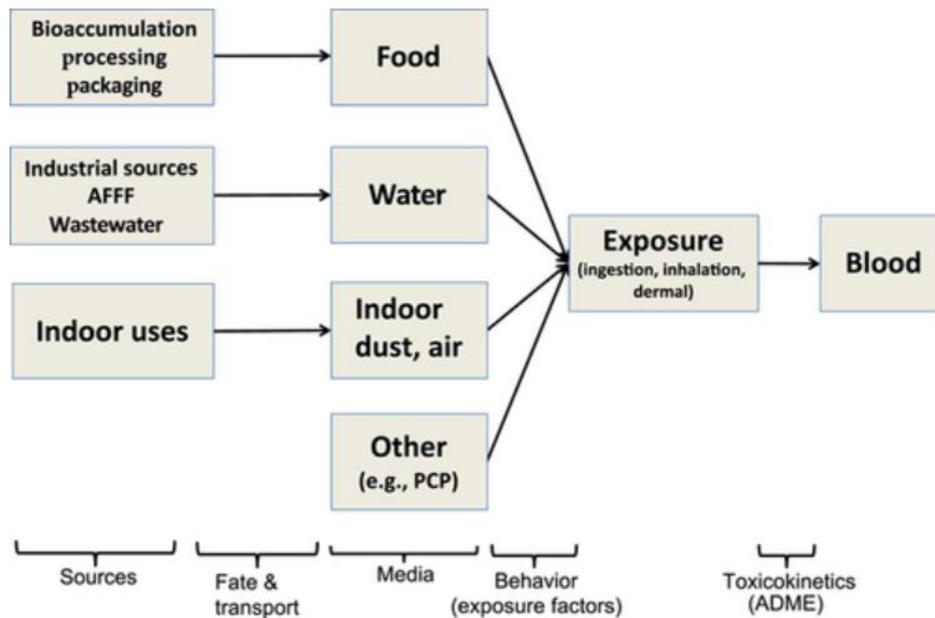


Figura 1.4 Possibili percorsi di esposizione ai PFAS

Sono diversi i danni che possono procurare all'ambiente e alla salute umana.

Ambiente:

- Persistenza nell'ambiente: le catene a peso molecolare più elevato tendono a degradare in catene più corte.
- Mobilità: sono capaci di disperdersi su lunghe distanze (acqua, aria).
- Bioaccumulo.
- Sono caratterizzati da basso assorbimento, questo provoca una difficile depurazione dell'acqua in cui sono contenuti.

Salute:

- Provocano una riduzione della risposta immunitaria
- Causano danni al fegato e alterazioni del metabolismo
- Sono materiali potenzialmente cancerogeni
- Possono causare disturbi agli ormoni tiroidei

Diversi studi hanno dimostrato che l'esposizione ai PFAS nei bambini differisce da quella degli adulti a causa della variabilità comportamentale e alimentare. È noto che l'allattamento al seno è un'importante fonte di esposizione ai PFAS nei primi anni di vita. Uno studio condotto nelle Isole Faroe ha dimostrato che il contatto mano a bocca con la moquette era un'importante fonte di esposizione per i bambini ma non per gli adulti sulla base della composizione contrastante dei PFAS misurati nel siero. Il rapporto del 2020 dell'Autorità europea per la sicurezza alimentare (EFSA) ha rilevato che i neonati e i bambini avevano un'esposizione 2 volte maggiore rispetto agli adulti, in parte a causa dell'esposizione materna.

Elevate esposizioni della fauna selvatica ai PFAS rappresentano una preoccupazione diretta per la loro salute e per le popolazioni umane che consumano fauna selvatica. Nel 2001 è stato pubblicato il primo rapporto sulla presenza globale di PFOS nella fauna selvatica, illustrando la presenza diffusa nei tessuti biologici anche in regioni remote come l'Artico. Concentrazioni di PFOS e altri PFAA sono state rilevate in invertebrati, pesci, anfibi, rettili, uccelli e mammiferi in tutto il mondo.

Se si guarda alle emissioni dei PFAS provenienti da diverse fonti (Figura 1.5) è stato registrato che nel 2020 sono stati emessi 75000 tonnellate e si prevede che tra 30 anni si possa arrivare fino a 4.5 tonnellate, correlato ad un incremento dell'uso di questa categoria di materiali.

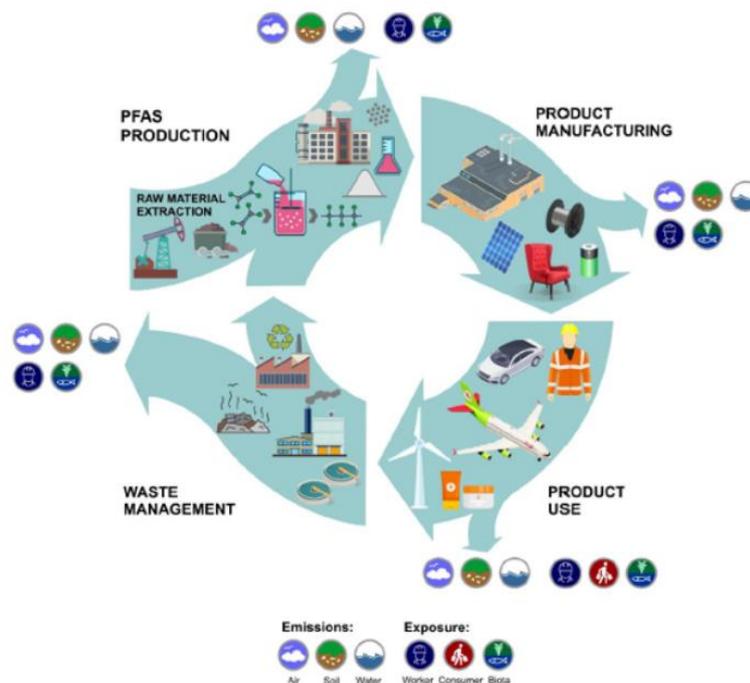


Figura 1.5 Fonti di emissioni dei PFAS

Bisogna però sottolineare il fatto che si tratta di un'ampia gamma di sostanze, con strutture e proprietà diverse. Attualmente mancano prove conclusive sulla tossicità dei fluoropolimeri, sia dal punto di vista della salute umana che dell'impatto ambientale. Regolare le sostanze chimiche, in particolare le sostanze chimiche complesse come i PFAS, richiede tempo e risorse significative. La mancanza di indagini rappresentative e approfondite sugli effetti dei PFAS potrebbe essere uno dei motivi per cui non ci sono ancora limitazioni più rigorose su queste sostanze chimiche. La ricerca scientifica è fondamentale per comprendere appieno i rischi associati ai PFAS e per sviluppare regolamentazioni efficaci. È per questo motivo auspicabile che in futuro vi sia una maggiore trasparenza e collaborazione tra il mondo accademico, l'industria e il governo per poter comprendere e affrontare al meglio questo argomento.

Al momento la produzione di pneumatici non fa parte dei 14 settori principali valutati dagli stati promotori della restrizione, ma non esiste neanche una deroga specifica. Il gruppo Michelin

ha comunque deciso di intraprendere un piano d'azione che prevede la ricerca di alternative all'uso dei fluoropolimeri. [1] [2] [3]

Per questa ragione si è iniziata un'indagine preliminare che permetta di analizzare delle alternative al teflon e dalla quale sia possibile proporre dei miglioramenti per gli sviluppi futuri.

1.3 CONTESTO E REQUISITI QUALITATIVI

Nell'ambito del piano di monitoraggio qualitativo sulle specifiche tecniche per ogni tipologia di mescole le misure di laboratorio effettuate sul semilavorato rientrano in un'analisi sistematica di capacità dei valori misurati. Tale analisi statistica permette di valutare la tendenza delle specifiche di un modello a livello di media e dispersione al fine di individuare eventuali rischi di non conformità che possono comportare un parziale bloccaggio della produzione in caso di fuoriuscita dei valori dalle tolleranze definite per ogni caratteristica del modello di ogni specifico semilavorato.

Il monitoraggio delle specifiche di modello risponde ai requisiti previsti dalla normativa UNI ISO 9001:15 sui sistemi di gestione per la qualità, dove vengono indicate le linee guida per la realizzazione all'interno di un'organizzazione di un sistema di gestione della qualità, al fine di condurre i processi industriali, migliorare l'efficacia e l'efficienza nella realizzazione del prodotto e nell'erogazione del servizio, ottenere e incrementare la soddisfazione del cliente.

Essendo lo pneumatico Michelin inserito in un contesto di relazione cliente – fornitore con il settore automotive, i piani di controllo delle specifiche dei semilavorati vengono definiti e valutati in ottica di soddisfazione dei requisiti della normativa IATF 16949 che uno standard specifico per l'industria automobilistica e fornisce i requisiti del sistema di gestione della qualità per il miglioramento continuo, la prevenzione dei difetti e la riduzione delle variazioni e degli sprechi nella catena di fornitura.

Lo standard è stato sviluppato congiuntamente dai membri dell'International Automotive Task Force (IATF) e presentato all'International Organization for Standardization (ISO) per l'approvazione e la pubblicazione. IATF 16949 si basa sulla ISO 9001 e sugli standard nazionali di qualità del settore automobilistico e può essere facilmente integrato con altri standard del sistema di gestione. Mentre la ISO 9001 si concentra sulla customer satisfaction, IATF 16949 si concentra sui requisiti specifici del cliente che riguardano il miglioramento continuo, la prevenzione dei difetti e la riduzione delle variazioni e degli sprechi nella catena di fornitura.

Pertanto, i risultati derivanti dai piani di controllo vengono sottoposti a valutazione con applicazione di concetti statistici quali variabilità, tenuta sotto controllo (stabilità), capacità qualitativa del processo (indici di centraggio o I_c e dispersione o I_d) e le conseguenze della sovra regolazione devono essere compresi ed utilizzati dai dipendenti coinvolti nella raccolta, analisi e gestione dei dati statistici.

Ic e Id permettono di valutare rispettivamente la tendenza dei dati raccolti e la loro variabilità rispetto a dei limiti o tolleranze e un valore target definiti dal modello del prodotto. Quando questi indici presentano valori minori di 1 bisogna interrogarsi sulle possibili cause e trovare delle soluzioni. Questi indici vengono infatti considerati degli *alert* che permettono di mettere al corrente che qualcosa durante il processo non ha seguito le specifiche richieste.

Dal 2022 fino al 2023 presso la Michelin questi indici hanno avuto un progressivo degrado, che pone delle domande sulla loro effettiva correlazione con la variabilità dei materiali (formulazioni delle mescole e materie prime) o con una dispersione in aumento del processo di misura.

Da qui la necessità di intraprendere uno studio di approfondimento per cercare di individuare la causa.

1.4 OPPORTUNITÀ

I dati e i risultati che scaturiranno da questo studio potranno essere utili anche ad altri tipi di opportunità interessanti. In particolare, sarebbe possibile discutere circa la questione del fornitore e dell'impatto economico.

Gli stampi, come già specificato, sono caratterizzati da una base in acciaio e da un rivestimento in Teflon. Dopo un certo numero di cotture è necessario sostituire il vecchio rivestimento e applicarne uno nuovo, causa usura del materiale di rivestimento. Questo processo di trattamento della superficie dello stampo viene eseguito da un solo fornitore per tutti i siti Michelin in Europa. Questo aspetto rappresenta un punto critico a livello *sourcing* con rischi associati all'approvvigionamento, in termini di tempistiche e rischio di rottura di *stock*. Si possono annoverare diverse motivazioni e implicazioni tra cui:

- **Diversificazione del rischio:** Se un'azienda si affida a un solo fornitore per un prodotto critico e questo fornitore ha problemi come interruzioni nella produzione, scioperi, problemi di qualità o difficoltà finanziarie, l'azienda rischia di subire un'interruzione nella catena di approvvigionamento. Avere più fornitori può distribuire il rischio e ridurre l'incidenza di interruzioni gravi nella catena di approvvigionamento.
- **Miglioramento della qualità e della competitività:** La concorrenza tra i fornitori può portare a una maggiore qualità dei prodotti e a prezzi più competitivi. Avendo più opzioni, un'azienda può selezionare fornitori che soddisfano i suoi standard di qualità e prezzo, migliorando così la sua posizione sul mercato.
- **Negoziazione dei contratti:** Avere più fornitori può dare all'azienda una posizione più forte nella negoziazione dei prezzi. Se un fornitore sa di essere l'unico fornitore di un determinato prodotto, potrebbe essere più difficile ottenere condizioni contrattuali

favorevoli. Tuttavia, con più opzioni, l'azienda ha la leva per negoziare prezzi, termini e condizioni migliori.

- **Innovazione e sviluppo:** Collaborare con diversi fornitori può portare a nuove idee, innovazioni e opportunità di sviluppo. Ogni fornitore può avere un approccio diverso alla produzione e alla ricerca e sviluppo, il che può contribuire a migliorare i prodotti o a svilupparne di nuovi.
- **Flessibilità e reattività:** Avere più fornitori può aumentare la flessibilità e la capacità di reagire alle mutevoli esigenze del mercato. Se un fornitore non può soddisfare una richiesta urgente o modificare la produzione in base alle esigenze dell'azienda, si possono ricorrere ad altri fornitori senza subire gravi interruzioni.

In sintesi, evitare di avere un unico fornitore per un determinato prodotto è una pratica di gestione aziendale che contribuisce a ridurre i rischi, migliorare la qualità, ottenere vantaggi competitivi e aumentare la flessibilità. Questa strategia può aiutare a garantire la stabilità e la continuità delle operazioni aziendali nel lungo periodo.

La possibilità di ricercare delle alternative a quella già in uso può avere anche altri tipi di vantaggi. Come è stato già anticipato gli stampi subiscono dei processi di riteflonatura per essere nuovamente messi in marcia corrente dopo un certo numero di processi di cottura. Nel corso degli anni il numero di cotture possibili è praticamente dimezzato, con analisi in corso tra Michelin e il fornitore. Questo ha portato alla necessità di processi di riteflonatura molto più frequenti. Il rivestimento in teflon tende infatti a degradarsi facendo sì che gli stampi debbano essere sostituiti dopo un certo numero di cotture non più paragonabile al passato. Si vuole quindi ricercare una soluzione che permetta di aumentare il ciclo di vita di uno stampo, quindi una tipologia di rivestimento che presenti una maggiore resistenza all'usura, alla temperatura. L'obiettivo sarebbe quello di trovare una alternativa che permetta di raggiungere un numero di cotture superiore a quello a cui si è fermati in passato. La questione del rivestimento ha anche un risvolto economico. Infatti, il processo di trattamento superficiale degli stampi ha un certo costo, costo che è inevitabilmente lievitato annualmente rispetto al passato. Inoltre, per avere sempre a disposizione un numero corretto di stampi per non rischiare di rallentare o bloccare la marcia corrente nel corso degli anni il parco stampi si è dovuto necessariamente allargare. Tutto questo, quindi, ha un certo impatto anche a livello economico e tende anche a rallentare i processi dovendo considerare i tempi di attesa tra la sostituzione di vecchi e nuovi stampi.

Per le esigenze e le opportunità descritte si è deciso di valutare e testare rivestimenti caratterizzati da nuovi materiali, depositati con tecniche differenti e delle soluzioni differenti rispetto a quelle in uso.

2 LO PNEUMATICO

2.1 UN PO' DI STORIA

Era il 10 giugno 1846 quando Robert William Thomson di origini scozzesi andò a depositare un brevetto che avrebbe stravolto il mondo dei trasporti. La sua invenzione riguardava dei supporti elastici da applicare intorno alle ruote dei veicoli al fine di rendere più facile e silenzioso il loro moto. L'idea di Thomson non fu presa molto in considerazione in quel periodo, durante il quale non esistevano neanche mezzi di trasporto in grado di poter adottare sistemi simili agli pneumatici. Si trattava di un'invenzione troppo rivoluzionaria per quell'epoca. Inoltre, da poco si stava studiando l'uso della gomma in ambito industriale e non si era ancora a conoscenza di tutte le possibilità che questo materiale poteva offrire.

In Brasile, non molto tempo prima, alcuni coltivatori avevano scoperto che incidendo il cosiddetto albero della gomma ("Hevea brasiliensis") era possibile notare la fuoriuscita di un lattice denso e viscoso che se opportunamente lavorato gli si poteva far acquisire una qualsivoglia forma. Allora si decise di approfondire la conoscenza di questa sostanza fino a quel momento ignota, per questo motivo si prelevarono dei campioni affinché venissero analizzati. Quello di cui si accorsero gli studiosi fu che, trattando a caldo questo tipo di sostanza, riducendola di dimensioni grazie all'uso di cilindri dentati e successivamente disponendola in degli stampi, era possibile ottenere un'ampia gamma di manufatti differenti. Si trattava di prodotti capaci di mantenere le proprietà elastiche solamente a temperatura ambiente, mentre a temperature inferiori tendevano a perdere l'elasticità e a diventare più rigidi. Mentre a temperatura più elevata rispetto a quella ambiente, questi oggetti, erano soliti sciogliersi e ritornare alla forma di lattice.

Questo tipo di inconveniente fu superato grazie ad una intuizione di Charles Goodyear. Costui nel 1839 propose di aggiungere alla miscela di gomma dello zolfo innescando così il processo di vulcanizzazione. La gomma vulcanizzata era capace di resistere a diverse temperature e iniziò ad essere usata per vari impieghi, anche per rivestire i cerchi delle carrozze.

L'impresa statunitense Goodyear non vide lo scopritore della vulcanizzazione tra i suoi membri fondatori, contrariamente a quanto si può pensare. Sfortunatamente, Goodyear morì molto povero, perché nonostante la sua geniale intuizione non riuscì mai a far valere i suoi diritti sul brevetto di vulcanizzazione.

Neanche Thomson fu ricordato per le sue intuizioni nel campo degli pneumatici, nonostante nel suo brevetto vi erano diverse anticipazioni di quello che poi sarebbe stato lo pneumatico vero e proprio. Infatti, Thomson parlava già di una camera d'aria realizzata con fogli di gomma o in tela impregnata di gomma o di guttaperca (macromolecola di origine vegetale molto simile, per chimica e per origine, alla gomma naturale o al caucciù, da cui differisce per molte proprietà, tra cui l'assenza di elasticità). Aveva previsto anche un rivestimento in cuoio che fosse capace

di reggere il peso e le torsioni della ruota. Era già a conoscenza della vulcanizzazione della gomma e della necessità di usare una valvola per mezzo della quale poter gonfiare d'aria lo pneumatico.

Dopo alcuni anni, al Regents Park di Londra, si usò una carrozza di cavalli per dare una dimostrazione pratica di ciò che fino a quel momento compariva solo nei brevetti. I risultati e gli studi che seguirono questa prova furono di grande impatto. Il test fu eseguito sul tipo di pavimentazione usato a quell'epoca, fatto da pietrisco, costipato mediante rullatura e amalgamato con suo stesso detrito. Quello che si notò fu che adottando dei rudimentali pneumatici la carrozza viaggiava ad una velocità maggiore rispetto ai limiti di quell'epoca e anche una maggiore silenziosità rispetto ai sistemi usati fino a quel momento. Inoltre, la forza necessaria per trainare il mezzo aveva subito una decrescita del 40% rispetto a quella originaria. Fu visibile a molti anche la facilità con cui era possibile manovrare la carrozza e il miglior comfort generale. Tutti questi ottimi risultati furono però accantonati, non si diede loro la giusta rilevanza, furono presto dimenticati e non si arrivò, almeno per quel periodo, ad una produzione su larga scala. Così l'unico proprietario al mondo di una carrozza con ruote con pneumatici rimase solo Thomson e tutto finì nell'oblio per molti anni.

Fu poi John Boyd Dunlop l'artefice dell'invenzione dello pneumatico per come lo si intende oggi. Succedeva in Scozia nel 1840, Dunlop stava cercando una soluzione per il figlio che non amava particolarmente il suo triciclo perché lo considerava troppo pesante e lento da guidare. Quello che il padre riuscì a costruire per porre fine alle lamentele del figlio fu una gomma vuota riempita di aria, in modo tale che la ruota potesse mantenere una sezione ben precisa senza però pesare troppo. Rispetto quindi ad una ruota piena il peso si era alleggerito parecchio. Anche Dunlop nel 1888 depositò il suo brevetto, nel quale si sottolineava come la sua invenzione fosse particolarmente adatta a veicoli leggeri come le biciclette o le carrozzelle. Di fatti, già da subito il suo prototipo ebbe molto successo nelle bici. Dopo circa un anno a Belfast si sarebbero tenute delle competizioni ciclistiche, presso il Queen's College Sport. In questa occasione lo pneumatico di Dunlop venne montato sulla bicicletta di un ciclista mediocre, William Hume, il quale grazie a questa novità riuscì a vincere tutte e tre le gare a cui partecipò. A Dublino, alla fine dell'anno, si costituì la Pneumatic Tyre and booth's Cycle Agency Limited, di cui Dunlop ne faceva parte.

Nel 1890, venne fuori grazie ad un funzionario dell'ufficio brevetti di Londra il brevetto che riportava l'invenzione di Thomson e le relative rappresentazioni della sua versione dello pneumatico. Dunlop, che era ormai diventato Direttore Generale decise di condividere la notizia con i suoi colleghi e di renderla così di dominio pubblico. La trasparenza dimostrata da Dunlop che era riuscito partendo da altri presupposti ad arrivare alle stesse conclusioni di Thomson fu molta apprezzata dall'opinione pubblica. Tuttavia, non convinse l'ufficio brevetti che abrogò la priorità del brevetto di Dunlop.

Uno dei problemi che non era stato considerato fino a quel momento riguardava il fissaggio dello pneumatico al cerchione. Chi trovò la soluzione fu Charles Kingston Welch, ingegnere del Middlesex. La sua idea fu quella di prevedere l'uso del "tallone", ossia un cerchione che presenta al centro un alveo, nel quale posizionare la camera d'aria, con rialzi ai lati per far sì che il copertone potesse ancorarsi. Questo tipo di stratagemma andava bene solo se lo pneumatico rimaneva in pressione, se invece ci fosse stato anche un modesto incremento della velocità del mezzo il copertone non rimaneva più nella sua sede. Inoltre, con questa disposizione si aveva uno ispessimento delle parti laterali dello pneumatico. Per superare questo inconveniente furono inventati i cerchietti, ad opera di William Erskine Bartlett. Nella sua soluzione vi erano due cavi di acciaio ad anello posti alle due estremità dell'intera circonferenza. Questi andavano ad incastrarsi nella parte incava del cerchione, quindi rimanevano lì fissi e così anche per lo pneumatico dato che presentava un diametro inferiore rispetto a quello utile per uscire dalla sede.

Finalmente si stava iniziando a dare il giusto peso ad una delle invenzioni più sensazionali della storia. Molti cominciarono a sperimentare per trovare delle soluzioni a delle problematiche specifiche, come per esempio quella delle frequenti forature. Sempre più persone si cimentarono nel perfezionamento di tecniche, metodi e materiali. C'è chi si occupò del problema dell'eccessivo riscaldamento, chi aprì un campo di ricerca per il battistrada.

Prima del 1912 gli pneumatici prendevano il colore del lattice avevano quindi una colorazione tipica bianca, solo successivamente si pensò di aggiungere il nerofumo che si era notato essere in grado di conferire resistenza all'usura alla gomma. In Europa, queste invenzioni arrivarono con un po' più di ritardo e si diffuse già subito l'uso del battistrada in gomma piuttosto che in cuoio. Alla fine del XIX secolo, con la diffusione dell'uso dell'automobile la produzione degli pneumatici subì un'impennata. Bisognava, però, adattare le conoscenze che si avevano principalmente per mezzi leggeri a mezzi di trasporto diversi, dove si chiedeva agli pneumatici di rispondere a esigenze diverse, per esempio di carichi e durata. [6]

I fratelli Michelin, André e Edouard possono essere considerati i precursori dello pneumatico nel campo dell'automobile. Avevano già avuto occasione di approfondire la conoscenza della ruota in gomma nel campo ciclistico. Decisero allora nel 1895 durante la gara automobilistica Parigi-Bordeaux di montare lo pneumatico su una Daimler 4 CV. Quest'ultima riuscì a finire la gara, quando però aveva raggiunto il traguardo si erano usate tutte le camere d'aria che i Michelin avevano portato, questo a causa delle frequenti forature. Questa gara segnò, però, un evento importante, ci si rese conto che l'uso dello pneumatico sarebbe appartenuto al futuro e il concetto di mondo e di viaggio non sarebbe stato mai più uguale al passato. [4] [6]

3 IL MONDO MICHELIN

3.1 LE ORIGINI

Lo sviluppo si sostiene sulla libertà di circolazione delle persone, dei beni e dei servizi. L'aumento dei trasporti stradali e del parco automobilistico si associa ad un'evoluzione qualitativa della mobilità, processo al quale il gruppo Michelin partecipa come leader mondiale.

Nel 1889 in Francia, ad Alvernia i fratelli Michelin fondarono una realtà industriale conosciuta e famosa in tutto il mondo: la Michelin Company, una grande avventura industriale con lo scopo di trovare nuove soluzioni di trasporto moderne, attraverso l'innovazione.

Tutto ebbe inizio quando un ciclista si fermò nelle vicinanze dell'azienda Michelin. All'ora la Michelin si occupava della produzione di gomme per biciclette e carrozze trainate da cavalli. Il ciclista aveva montato sulla sua bici gli pneumatici Dunlop, i quali avevano bisogno di essere riparati. Per fare ciò uno dei fratelli impiegò parecchie ore di lavoro e una notte intera per garantire un collaggio conforme a cerchio. Edouard Michelin capì che bisognava rendere il processo di riparazione più rapido, così depositò il suo primo brevetto. In quest'ultimo veniva descritto lo pneumatico che poteva essere smontato e riparato in 15 minuti. Questa soluzione venne adottata durante la gara ciclistica Parigi-Brest-Parigi, dove grazie alla vittoria i fratelli Michelin raggiunsero la fama in tutta la Francia. I due fondatori della Michelin per convincere anche i più scettici decisero di montare gli pneumatici smontabili gonfiati ad aria su un'auto, chiamata l'Éclair. Durante la gara Parigi-Bordeaux i due fratelli guidarono loro stessi l'autovettura. La vittoria non arrivò ma i due uomini riuscirono comunque a suscitare l'interesse dell'opinione pubblica. Dopo meno di dieci anni nella sede Michelin a Clermont-Ferrand lavoravano 4000 operai. L'invenzione si diffuse dappertutto e numerosi stabilimenti aprirono in tutto il mondo, la Michelin divenne una azienda internazionale.

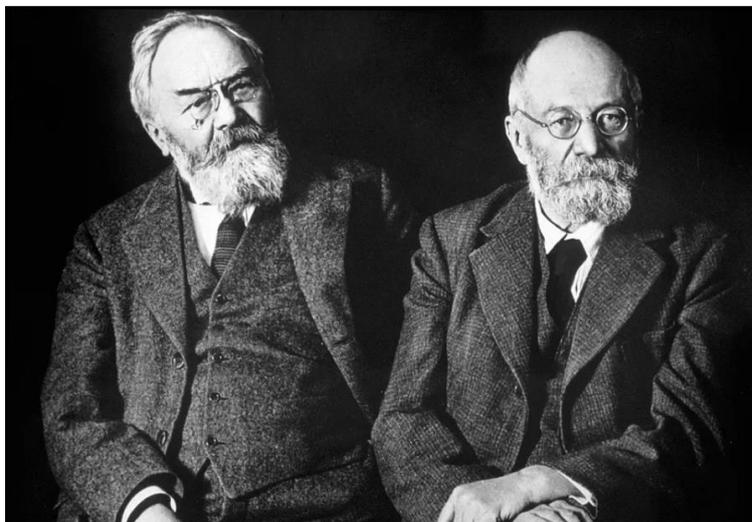


Figura 3.1 Fratelli Michelin

Dopo la fine della Prima guerra mondiale, la azienda di pneumatici francese iniziò ad investire nuovamente nel settore degli pneumatici per auto, andando a perfezionare i processi produttivi e le caratteristiche delle gomme. Diventò sempre più importante il rapporto con le case automobilistiche. Nacque lo pneumatico Confort a bassa pressione in grado di percorrere 15.000 Km. Nel 1930 la Michelin inventò il profilo a zig-zag del battistrada capace di garantire un miglioramento della stabilità. Seguirono diverse innovazioni, come lo pneumatico a carcassa radiale, il quale rimase per tutta la durata del brevetto (30 anni) un'esclusiva Michelin. Dopo la fine della validità del brevetto questa soluzione venne adottata da molti altri costruttori. Nella seconda metà del Novecento si iniziò a produrre in serie lo pneumatico senza camera d'aria.

Alla fine del ventesimo secolo è arrivata la svolta "green". In quel periodo, dopo diversi studi sui materiali, sui processi e sulla resistenza al rotolamento, è nato Green X. Uno pneumatico capace di conciliare la riduzione dei consumi e delle emissioni dei veicoli a motore con la durata e la tenuta sul bagnato. Per realizzare ciò si è usato un legame chimico-fisico tra l'elastomero e il rinforzo a base di silice attivata con silano. [4] [7]

3.2 MICHELIN OGGI

Oggi Michelin è una multinazionale con stabilimenti produttivi in oltre 170 paesi, in grado di produrre quasi 170 milioni di pneumatici all'anno. Il marchio Michelin è inoltre noto in tutto il mondo per le sue guide turistiche, le mappe stradali e per le stelle Michelin, riconoscimenti ai ristoranti che possiedono un'elevata qualità. È inoltre proprietaria di molti marchi, come ad esempio Blackcircles, Tyreplus e Euromaster, i famosi centri distributivi di pneumatici in tutta Europa. [5]

3.3 IN ITALIA

Anche in Italia la Michelin risulta ben radicata come si può notare dall'immagine in basso (Figura 3.2). Sono presenti, infatti, tre stabilimenti produttivi (tutti in Piemonte) che producono oltre 14 milioni di pneumatici all'anno e quasi 4000 persone circa. Nello stabilimento di Cuneo vengono prodotti pneumatici per il settore automobilistico. Lo stabilimento di Cuneo risulta essere non solo il maggior stabilimento italiano, ma anche il più grande d'Europa. Ad Alessandria si ha la produzione di pneumatici per il trasporto pesante, ossia quelle ruote industriali che saranno usate dai camion e dal settore Agro, a Torino Stura invece si ha la produzione dei semifiniti, in particolare le bobine di gomma con all'interno un filo di tessuto, e le bobine con all'interno un filo metallico da cui vengono ricavate le tele di sommità dello pneumatico. Oltre ai siti produttivi, in Italia sono presenti altri tre centri logistici e commerciali, il primo a Torino Stura, il secondo a Milano e infine a Roma. In particolare, nello stabilimento di Cuneo ho avuto la possibilità di svolgere un periodo di stage che mi ha permesso di conoscere e approfondire tematiche inerenti al mondo dello pneumatico e di venire a conoscenza di una grande realtà industriale che non si limita alla sola produzione di pneumatici.



Figura 3.2 Distribuzione siti Michelin in Italia

Michelin Italia è il più grande produttore di pneumatici *Made in Italy*: infatti il 58% della produzione nazionale è realizzata negli stabilimenti MICHELIN, mentre la parte residua è ripartita tra 4 aziende concorrenti. Nella Figura 3.3 si può osservare una cronistoria dell'azienda in Italia.

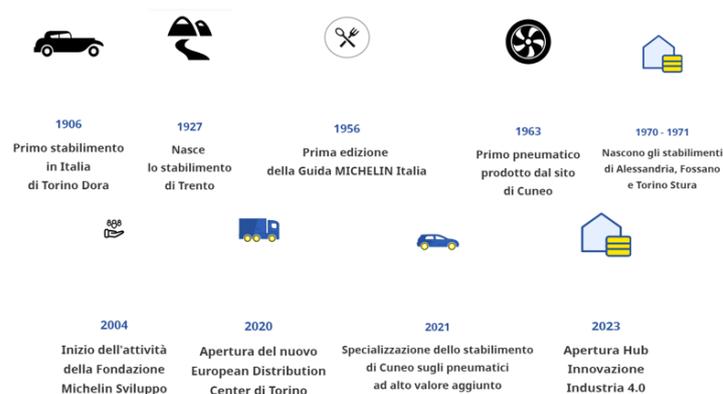


Figura 3.3 Cronistoria Michelin in Italia

3.4 ATTIVITÀ Z DI CUNEO

Nello stabilimento di Cuneo le attività principali sono le seguenti: mixing (reparto Z), produzione di semifiniti tessili e metallici (PK e RX) e assemblaggio degli pneumatici (O), come si può vedere nell'immagine in basso (Figura 3.3b).



Figura 3.3b Stabilimento di Cuneo

Per svolgere il mio progetto di tesi ho avuto la possibilità di conoscere meglio il reparto che si occupa di rubber mixing o fabbricazione mescole. Qui lavorano 1/3 dei 2500 dipendenti dello stabilimento di Cuneo. Nel reparto Z ci si occupa della lavorazione della gomma, dalla ricezione delle materie prime fino alla realizzazione del semifinito, la mescola. Si ha una produzione che supera le 1000 tonnellate al giorno di semilavorati tra prodotti chimici e mescole. In questo reparto, i prodotti con i quali si ha a che fare sono illustrati nella Figura 3.4 in basso:

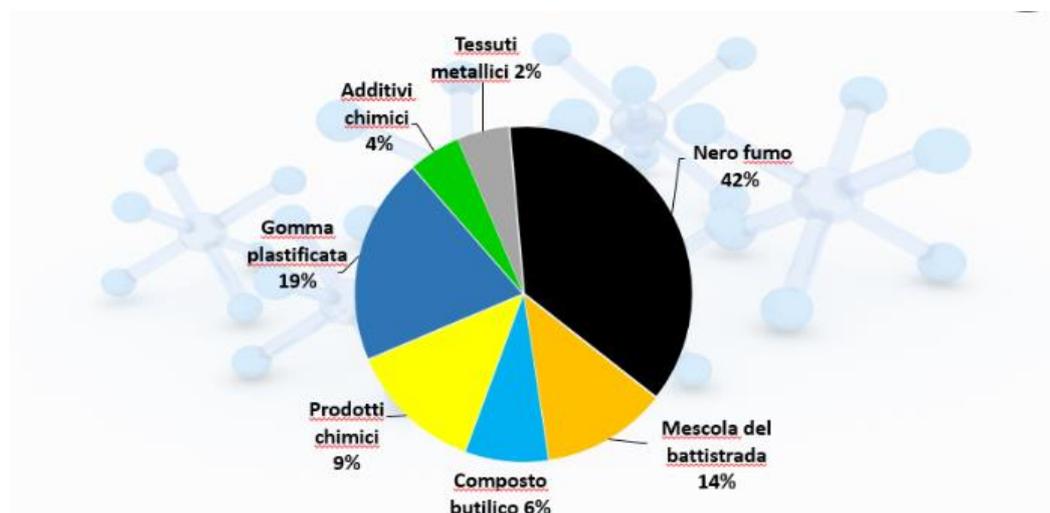


Figura 3.4 Prodotti e materie prime usate dal reparto Z

I partner del servizio mixing di Cuneo sono così distribuiti:

- ✓ Italia per l'82%, per pneumatici di tipo turismo, furgoni, carichi pesanti, genio civile, metropolitana
- ✓ Europa per il 16%
- ✓ Mondo per il 2%

3.5 FUTURO

La Michelin è molto sensibile alle problematiche dell'attualità, in particolare la tematica ambientale è centrale in diverse occasioni. Innovare e lavorare per ridurre l'impatto sul pianeta è una delle missioni di Michelin. Questo viene applicato in ogni fase della catena del valore, dall'approvvigionamento dei materiali al riciclo degli pneumatici usati. È stato creato, per esempio, il primo pneumatico che ha contribuito a ridurre il consumo di carburante oppure un'innovazione a lungo termine è quella di realizzare un battistrada rinnovabile e biodegradabile.

L'impegno di Michelin per la sostenibilità si basa su quattro punti:

- **Economia circolare:** Michelin applica i principi dell'economia circolare in ogni sua attività e business, con l'approccio delle 4R, Ridurre, Riutilizzare, Riciclare, Rinnovare.
- **Impatto ambientale:** il gruppo punta a essere CO2-Neutral nelle sue attività produttive e a continuare la riduzione del proprio impatto, includendo una serie di azioni per proteggere la biodiversità.
- **Prodotti a basse emissioni:** Michelin punta a migliorare l'efficienza energetica dei suoi prodotti nei prossimi dieci anni.
- **Logistica:** ridurre le emissioni di gas serra generate dalle attività di logistica è uno dei principali obiettivi.

L'obiettivo molto ambizioso del gruppo Michelin è quello di realizzare entro il 2050 pneumatici interamente con materiali rinnovabili, riciclati, di origine biologica o sostenibile. [5]



Figura 3.5 Pneumatico del futuro

4 FASI DI PRODUZIONE

I processi di fabbricazione possono essere così suddivisi:

- Preparazione dei semilavorati (profilati di gomma, tessili e metallici);
- Assemblaggio:

- Confezionamento
- Finitura
- Cottura
- Controlli

4.1 FABBRICAZIONE DELLO PNEUMATICO

Lo pneumatico è un complesso assemblaggio di numerosi elementi, è composto da oltre 200 materie prime. La parte in gomma è costituita da 4 tipi di componenti (Figura 4.1):

- Gomma naturale o sintetica (elastomeri)
- Cariche rinforzanti
- Plastificanti
- Additivi chimici

L'insieme di questi elementi formerà la miscela.

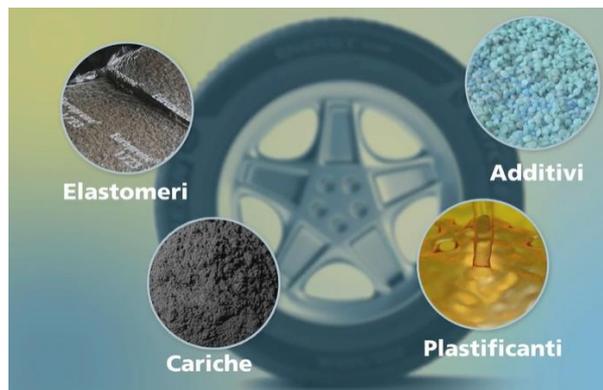


Figura 4.1 Componenti principali di una gomma

Le materie prime vengono condizionate in balle (Figura 4.2) e frantumate per consentirne la formulazione (Figura 4.2).



Figura 4.2 La prima immagine mostra materie prime condizionate, seconda e terza materie prime frantumate

Agli elastomeri vengono aggiunti i seguenti additivi:

- Cariche rinforzanti, ossia il nero di carbonio e la silice, quest'ultima conferisce la resistenza ad usura;
- Diversi plastificanti, come olii e resine, i quali aiutano la omogeneizzazione delle mescole e facilitano l'estrusione;
- Additivi chimici sottoforma di polveri o granuli, il loro dosaggio è una operazione molto complessa su scala industriale, la formulazione deve essere precisa e regolare nel tempo;
- Zolfo, il quale presenta un ruolo importante per le proprietà meccaniche delle gomme (Figura 4.3).



Figura 4.3 Blocchi di zolfo

Tutti gli ingredienti sono mescolati insieme fino ad una perfetta omogeneità (Figura 4.4), il modo di mescolare e cuocere i diversi componenti ha la stessa importanza della scelta e delle proporzioni dei materiali. Ogni mescola viene preparata per rispondere alle esigenze di flessibilità, resistenza, aderenza ecc.

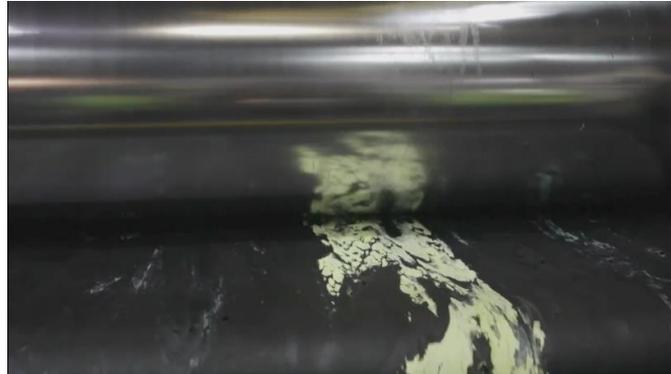


Figura 4.4 Mescolazione di ingredienti diversi

Le gomme così ottenute sono identificate da una tracciabilità totale e condizionate in festoni, come si può vedere in Figura 4.5, per essere in seguito trasformate. [8]



Figura 4.5 Gomme condizionate

4.2 RINFORZI TESSILI E METALLICI

Nello pneumatico vengono integrati anche lunghi cavi metallici e rinforzi tessili (aramide, nylon) in modo da conferire una maggiore resistenza a forti stress, primo fra tutti il gonfiaggio.

Una volta preparati questi componenti vengono trasformati in elementi come prodotti piatti, profilati, tele metalliche o tessili e cerchi. Questi rappresentano i rinforzi dello pneumatico e possono svolgere le seguenti funzioni:

- Tessile:
 - Carcassa: scheletro dell'intero pneumatico ha la funzione di portare il carico e mantenere la pressione di gonfiaggio;
 - Rinforzano effetto delle parti metalliche;

- Proteggono i cerchietti dall'attrito causato dal montaggio e dall'utilizzo;
- Metallico:
 - Carcassa: scheletro dell'intero pneumatico ha la funzione di portare il carico e mantenere la pressione di gonfiaggio;
 - Assicurano la rigidità circonferenziale, tengono lo pneumatico piatto al suolo;
 - Proteggono dagli effetti di perforazione;
 - Apportano rigidità nella zona dei cerchietti;
 - Assicurano l'accoppiamento con il cerchione e trasmettono gli sforzi laterali.

In generale i rinforzi servono a garantire la geometria dello pneumatico. Assicurano l'adattabilità dello pneumatico al suolo e sopportano e trasmettono gli sforzi. Le principali tecnologie di fabbricazione dei tessuti tessili e metallici sono le seguenti:

- Calandraggio a caldo (metallici e tessili) → attività ZP
- Calandraggio a freddo (metallici) → attività PK.

La definizione di tessuto è la seguente: materiale composito realizzato per calandraggio di 2 fogli (skim) di mescola che rivestono e inglobano fra di loro numero fili metallici trattati superficialmente o fili tessili aderizzati posizionati parallelamente fra di loro. Il tessuto calandrato può avere due strutture diverse:

- Asimmetrico: mescola diversa e anche spessori diversi (Figura 4.6);
- Disimmetrico: stessa mescola, ma diverso spessore dei fogli di mescola (Figura 4.6).



Figura 4.6 Tessuto asimmetrico a sinistra, tessuto disimmetrico a destra

Per determinare quanto è facile calandrare un tessuto viene calcolato il coefficiente di calandrabilità, ossia un indicatore della robustezza del tessuto, visto come il rapporto tra il diametro del rinforzo e la distanza tra un rinforzo e il successivo.

Linea di calandraggio a caldo si divide nelle seguenti parti:

- Caricamento dei rinforzi;
- Blocco calandra,
- Sistemi di rulli;
- Preparazione degli intercalari che vanno spazzolati;
- Preparazione della gomma.

Si inizia con lo svolgimento del rinforzo nel caso del tessile ci sono gruppi di tiraggio e centraggio tramite i quali si raggiunge il corpo calandra. In parallelo o in serie, vi è un sistema di svolgimento del cavo metallico per invio a calandra. Nel gruppo calandra viene fatta pervenire anche la banda di alimentazione per la formazione del foglio di gomma, Questa banda viene lavorata tramite il gruppo di riscaldamento mescola, dove sono presenti plastificatori e sistemi a cilindri. Gli skim vengono così accoppiati con il rinforzo nel corpo della calandra. Segue un gruppo di tiraggio e raffreddamento del tessuto, l'accumulatore che permette di regolare la quantità di tessuto, in modo da evitare il fermo calandra e dare continuità alla fabbricazione. Il gruppo di tiraggio e centraggio serve per portare il tessuto all'interno dell'intercalare, ossia nel gruppo di avvolgimento. Parallelamente avviene la preparazione degli intercalari, questi vengono forniti da altri reparti, naturalmente sulla loro superficie presentano dello zolfo che è riaffiorato, per cui vengono spazzolati per andare a eliminare queste tracce.

Nella parte iniziale ci sono delle bobine di rinforzo tessile, una in attesa e una in funzione che viene saldata alla precedente. La trama passa attraverso dei cilindri motorizzati che servono a mantenere sempre in tensione, senza applicar però deformazioni. Può esserci successivamente un gruppo di essiccamento per eliminare umidità nel tessuto. Segue poi un sistema che faccia di riserva al tessuto e sistemi di centraggio e tiraggio. Bisogna fare attenzione alle condizioni di stoccaggio delle bobine, per quali sono previste esatte condizioni di temperatura, umidità, protezione UV. Ogni bobina è caratterizzata da un sistema di frenatura che mantiene la tensione costante durante lo svolgimento.

Anche le condizioni di stoccaggio dei fili metallici sono importanti in modo da evitare la loro ossidazione che influisce sul collaggio finale.

L'alimentazione della gomma in calandra viene garantita tramite diverse pedane di mescola, ci sono dei tappeti di alimentazione dove vengono alimentata la mescola. Le dande vengono mandate all'interno della tramoggia del plastificatore. Quest'ultima preavora la mescola in corpo cilindrico dove è presente una vite. Segue un tappeto all'uscita del plastificatore che invia la mescola preavorata verso mescolatore aperto a cilindri questo per dare il corretto livello di reologia.

Il gruppo calandra è costituito da 4 cilindri, come si può vedere nell'immagine in basso (Figura 4.7), denominati a partire dal cilindro più alto 1, 2, 3, 4. I cilindri 1 e 2 formano lo skim superiore, 3 e 4 invece quello inferiore e vengono alimentati dalla banda in uscita dell'utensile alimentatore. Qui si ha la formazione dello skim, tra il cilindro 2 e 3 si ha il passaggio del rinforzo e accoppiamento finale. Si ottiene così il tessuto calandrato. I rinforzi sia tessuti che metallici prima di entrare nel sistema calandra devono passare attraverso degli utensili che ne permettono l'allineamento e il parallelismo. Si ha un rullo zigrinato guidafile dove un operatore si assicura del corretto piazzamento dei fili metallici. Per il rinforzo tessile si ha invece una barra di densità. Dopo il guidafile si trova un cilindro più grande sempre zigrinato, detto posafile, si tratta di un sistema che dà il posizionamento finale dei fili metallici. All'uscita dalla

calandra il tessuto ha dei residui di gomma senza rinforzi che vengono eliminati. Durante il processo di calandraggio lo spessore degli skim viene continuamente monitorato. Lungo il percorso vengono praticati dei fori sulla mescola per mettere lo sfiato dell'aria.

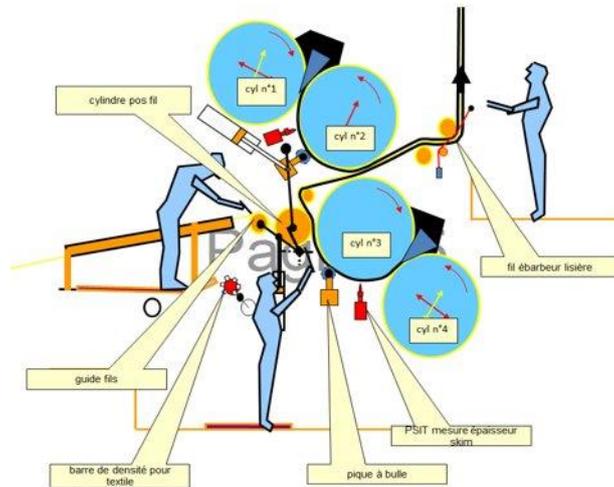


Figura 4.7 Rappresentazione di una calandra

A fine calandra si trovano:

- Un gruppo di tiraggio;
- Un sistema che fa uso di laser a riflessione ottica che permette di identificare i grumi e le mancanze di calandraggio, anche piccole, ossia quelle zone dove manca la copertura di skim;
- Un controllo della massa in continuo;
- Un tiraggio di raffreddamento;
- Un sistema che introduce in alcuni tessuti fili di cotone al fine di sfiatare l'aria durante l'assemblaggio dello pneumatico;
- Altri sistemi di tiraggio e compensatore;
- Sistema di avvolgimento.

Nel caso del calandraggio a freddo è un processo a due step:

- Fabbricazione dello skim;
- Fabbricazione del tessuto e accoppiamento.

Fabbricazione dello skim presenta le seguenti tappe:

- La mescola viene caricata in vite plastificatore qui può essere inserito anche dello sfrido;
- Segue lavorazione in un utensile alimentatore, dove si conferisce la giusta reologia;
- Realizzazione di banda di alimentazione che va a formare lo skim finale;
- Raffreddamento dello skim con una termica progressiva;
- Gli skim vengono intercalati e tagliati.

L'installazione è composta da tre cilindri come si può vedere dall'immagine in basso (Figura 4.8).

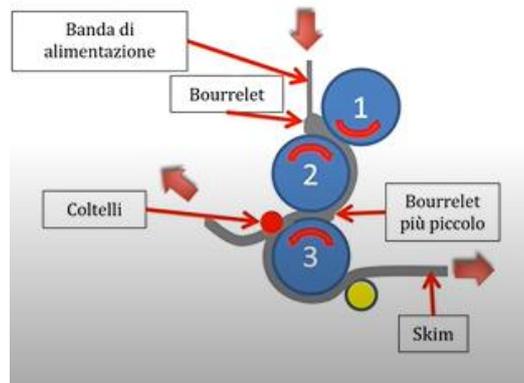


Figura 4.8 Rappresentazione del sistema calandra per la realizzazione dello skim

I coltelli servono per assicurare una certa larghezza dello skim. Il cilindro due è quello di riferimento. Anche qui vi è variazione degli assi dei cilindri per evitare una geometria irregolare dello skim. Il raffreddamento è progressivo per evitare shock termici.

Due skim per tessuto vengono caricati sullo step di processo successivo dove avviene l'abbinamento cavo con skim, fabbricati precedentemente. Quindi vi è un magazzino compensatore che è responsabile di dare le giuste tensioni, il centraggio e fa da magazzino per i microarresti durante la fabbricazione. Il posafilo serve per dare il giusto parallelismo, la giusta posizione dei cavi con il paso desiderato. Vi è un sistema di rulli zigrinati che permettono di convogliare i fili e di accompagnarli al blocco calandra. All'entrata del blocco vi sono sempre i sistemi di guida filo e di posa filo. Nella calandra avviene l'accoppiamento con lo skim. Per quanto riguarda il carimento dello skim si ha un bacino rotativo con delle lame che tagliano lo skim stoccato in bobine e ne permettono la giunzione con lo skim successivo. [8]

4.3 ASSEMBLAGGIO

L'assemblaggio avviene sul tamburo (Figura 4.9), ossia un cilindro rotante le cui estremità possono essere avvicinate e la parte centrale gonfiata.

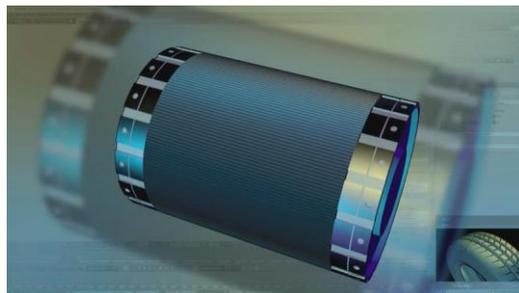


Figura 4.9 Struttura del tamburo

Il primo elemento posato sul tamburo è un foglio di gomma sintetica interamente impermeabile all'aria, questo strato funge da camera d'aria. In un secondo tempo viene messa una tela tessile ricoperta di gomma, questi rinforzi genereranno la carcassa radiale (Figura 4.10).

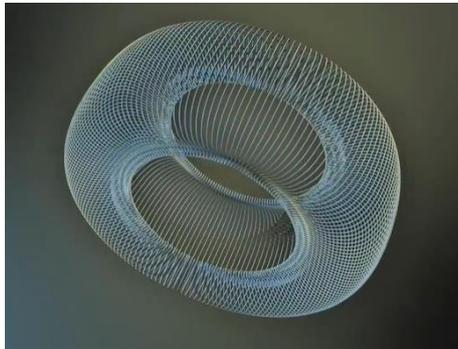


Figura 4.10 Rappresentazione di una carcassa radiale

Successivamente vengono applicati da una parte all'altra 2 bande di gomma profilate (Figura 4.11) che consentiranno di posizionare i cerchietti, ossia cerchi metallici inestensibili che consentono di mantenere lo pneumatico sul cerchio.

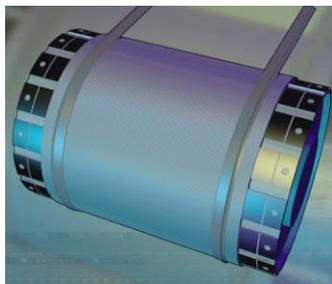


Figura 4.11 Applicazione di bande di gomma profilate

La carcassa è ripiegata sui cerchietti per assicurarne l'ancoraggio. In seguito, vengono aggiunti altri elementi, tra cui i fianchi, in gomma morbida e resistente, il cui ruolo è proteggere la carcassa da aggressioni laterali. Questo viene fatto tramite l'utilizzo delle MAC (Macchine Automatiche di Confezionamento). Per dare forma allo pneumatico, si avvicinano i bordi del tamburo gonfiando la parte centrale (Figura 4.12).



Figura 4.12 Operazione di gonfiaggio nel tamburo

- Alla sommità dello pneumatico vengono avvolte 2 tele di fili metallici disposti trasversalmente. Questi teli di cintura incrociati con quelli della carcassa costituiscono una rete di triangoli che contrastano la deformazione dello pneumatico. Un tessuto a base di nylon orientato nella direzione di rotolamento cinturerà successivamente lo pneumatico, ad alta velocità bloccherà la deformazione dovuta alla forza centrifuga. Infine, viene aggiunto un ultimo profilato che corrisponde alla parte a contatto con il suolo, il battistrada. Un codice a barre, posto sul tallone, segue dall'origine del processo produttivo di ogni pneumatico e ne individua tutti i costituenti ed i semifiniti utilizzati. Lo pneumatico così formato è caratterizzato da una gomma malleabile e “morbida” che se venisse usata in questo stato non durerebbe e tenderebbe a sfaldarsi. La gomma, infatti, non risulta ancora vulcanizzata per cui non ha acquisito le caratteristiche chimico-fisiche, viene per questo denominata “a crudo”. Dopo le necessarie ispezioni sulle saldature e sui collaggi da parte di operatori specializzati lo pneumatico può passare al reparto di stampaggio e di cottura. Si passa quindi alla pressa di cottura. Lo stampo è costituito da diversi elementi:
 - CSP la parte in cui riceve la tassellatura del battistrada;
 - Due conchiglie simmetriche relative allo stampaggio dei fianchi;
 - CBO dove si stampano i talloni.

La parte superiore della conchiglia si alza ed accoglie dall’alto la gomma cruda. Al centro dello stampo è presente una membrana riempita di acqua calda sottopressione che spinge la gomma nel fondo delle impronte incise nello stampo, grazie al calore che circonda lo stampo inizia la cottura (Figura 4.12).

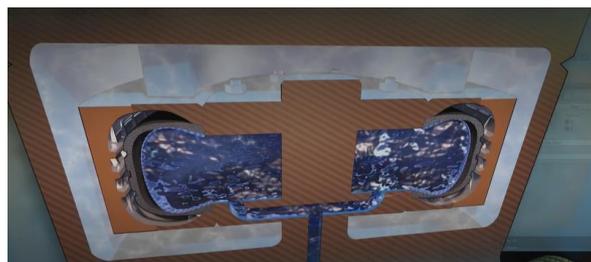


Figura 4.13 Stampo di cottura

Sotto l'effetto della temperatura elevata, lo zolfo incorporato alle miscele di gomma forma dei legami tra le molecole → vulcanizzazione (Figura 4.14), la gomma passa dallo stato plastico a quello elastico.

La vulcanizzazione è realizzata in presse di cottura, alla frequenza di uno pneumatico alla volta. Le presse sono caratterizzate da una base fissa e da un coperchio mobile la cui movimentazione si avvale di un circuito idraulico, in cui il fluido è costituito da un'emulsione d'acqua e olio. L'olio funge da protettivo per le superfici metalliche, che altrimenti nel tempo andrebbero incontro a corrosione, disponendosi a modo di film sulla parete.

La cottura avviene tramite una membrana elastica di gomma butilica posta al centro della pressa. Il gonfiaggio di quest'ultima, dovuto alla pressione di una miscela gassosa (composta per la maggior parte da vapore), la fa aderire alla parete interna dello pneumatico con cessione di calore a quest'ultimo per conduzione. Il contatto ad alta temperatura tra la parete interna dello pneumatico e la membrana della pressa le incollerebbe istantaneamente, con la conseguenza di dover mettere a scarto lo pneumatico e di dover sostituire la membrana dopo ogni cottura. Per questo, prima dell'introduzione dello pneumatico nella pressa, si spruzza sulla sua parete interna del talco prodotto in fase di preparazione, rendendo le due superfici a contatto incapaci d'incollarsi.

La membrana di cottura, imprimendo una pressione contro la parete interna dello pneumatico, spinge lo pneumatico "crudo" contro lo stampo: si definisce così la scultura del battistrada, che, prima della cottura è liscio.

La cottura dura dagli 8 ai 12 minuti, a seconda della dimensione dei vari modelli e viene condotta circa 160° C ad una pressione di 16 bar. La vulcanizzazione all'interno dello stampo interessa soprattutto la parte esterna dello pneumatico, mentre il cuore deve ancora vulcanizzare completamente. Ci si limita quindi alla cottura dello strato esterno, mentre quello interno prosegue anche dopo l'uscita dalla pressa, mentre la gomma è ancora calda.

Lo pneumatico risulta costituito da vari materiali, tra cui fili tessili e fili metallici. In particolare, è costituito da vari tipi di mescola, a seconda della funzione che queste devono svolgere. Il comportamento all'aumento di temperatura è dunque differente e tale sarà dunque la cinetica di vulcanizzazione.

La fase di cottura avviene fornendo calore alla parte esterna e interna dello pneumatico. Si tratta di materiali molto diversi, che devono assolvere a funzioni completamente differenti.

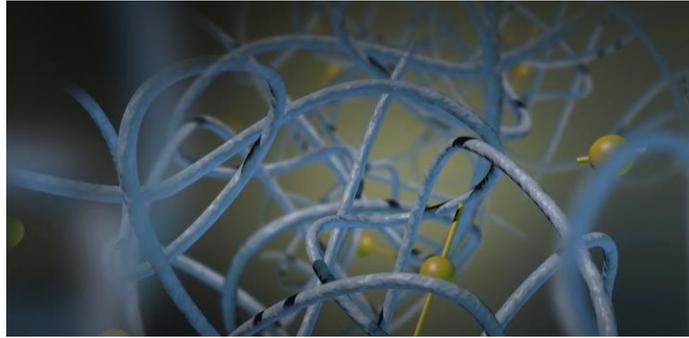


Figura 4.14 Processo di vulcanizzazione

Conclusa la vulcanizzazione (Figura 4.14) si estrae lo pneumatico dallo stampo che dopo raffreddamento ha acquisito la sua forma e le sue proprietà definitive. Ogni pneumatico prodotto prima lasciare lo stabilimento deve superare una serie di controlli sulla qualità. Si ha quindi una fase di ricerca, inizialmente visiva, di eventuali imperfezioni e successiva classificazione dei difetti. Se uno pneumatico presenta dei difetti estetici subisce la cosiddetta sbarbatura, ossia si esegue una asportazione di uno strato di gomma dell'ordine di decimi di millimetri. Infine, si procede con un controllo a campione, se ne simula il montaggio e un percorso di prova. Se il danno è di natura strutturale o può andare ad influire sulle performance finali si è obbligati a effettuare dei tagli sui fianchi per evitare che per errore possano essere stoccate in magazzino. Successivamente gli pneumatici vengono stoccati nel deposito e pallettizzati in base alle diverse dimensioni, in maniera automatica. [8]

4.3.1 La vulcanizzazione

La vulcanizzazione è un processo di lavorazione della gomma, la quale viene legata chimicamente allo zolfo mediante riscaldamento. Attraverso questo processo, scoperto da Charles Goodyear nella prima metà del XIX secolo, si ottiene un materiale elastico e poco rigonfiabile se tenuto a contatto con solventi organici. Oggi per vulcanizzazione si intende qualsiasi processo chimico, anche diverso da quello originario inventato da Goodyear, che ottenga risultati analoghi. Questo tipo di reazione provoca una modificazione della conformazione molecolare del polimero alla quale è dovuto l'aumento di elasticità e resistenza a trazione, la soppressione di proprietà negative quali l'abrasività ed il collante, oltre che una maggiore resistenza agli effetti dell'ossigeno atmosferico e a molte sostanze chimiche. Con la vulcanizzazione si ha la formazione di legami chimici tra le macromolecole che compongono il materiale polimerico. Il materiale in questione varierà le sue proprietà passando da uno stato liquido viscoso ad un altro come solido elastico. Anche le proprietà meccaniche variano, in particolare il modulo elastico e la durezza tendono ad aumentare durante un processo di vulcanizzazione. Queste caratteristiche del materiale tendono a variare in base al grado di vulcanizzazione, ossia in funzione del grado di avanzamento della vulcanizzazione che a sua volta è influenzato dalla presenza di additivi, acceleranti, ritardanti, per cui si avrà una certa densità di legami che si vengono a formare. Importante da valutare sono anche il tempo e la temperatura, questi due parametri possono influenzare la formazione di legami tra le catene.

Infatti, inizialmente la reazione procede in modo non lineare e solamente quando si è raggiunto il punto di vulcanizzazione ottimale si otterrà un numero di legami o cross-link ottimale. È grazie alla presenza di agenti vulcanizzanti, come lo zolfo, che si ha la formazione di legami o ponti tra le catene. Lo zolfo è in grado di reagire con i gruppi funzionali presenti nella gomma e creare così dei legami trasversali. Importante da considerare per le proprietà meccaniche è la lunghezza dei legami infatti: legami lunghi possono migliorare il comportamento a fatica, la resistenza alla lacerazione e i carichi di rottura; mentre i legami corti migliorano le proprietà dinamiche e la stabilità chimica.

È possibile caratterizzare la vulcanizzazione attraverso tre fasi distinte:

- Periodo di induzione → controllato dagli attivatori;
- Fase di vulcanizzazione e formazione di un primo vulcanizzato → controllato da acceleranti e ritardanti;
- Propagazione delle reazioni.

Queste fasi devono essere monitorate per far sì che avvenga una reticolazione completa e quindi si riescano a raggiungere le proprietà finali necessarie. Quindi per studiare questo processo si svolgono delle misure dove si usano dei reometri, Questi ultimi sono caratterizzati da un rotore o da un disco oscillante a contatto con il quale viene posto il materiale crudo. Si stabilisce una certa temperatura e si misura la coppia (torque) che il rotore deve fornire in funzione del tempo nel suo moto. Quello che succede è che la reticolazione si innesca e nel tempo si avranno creazioni di legami, per cui la viscosità tende ad aumentare e questo rallenta il moto del rotore. Nella Figura 4.15 risultante della prova appena descritte, dove si misura il momento torcente del rotore in funzione del tempo si possono distinguere tre fasi, da sinistra verso destra:

- La prima fase rappresenta il primo periodo di induzione in cui non è presente nessuna variazione della viscosità, questa è la fase di assestamento del sistema. È possibile individuare un intervallo tra la fase di assestamento e l'inizio della reticolazione, questo è detto tempo di scottatura;
- La seconda fase rappresenta l'innesco della reticolazione, quindi il momento torcente aumenta per vincere le forze di resistenza dovute alla formazione di legami. Si ha poi il raggiungimento del tempo necessario per completare il processo di reticolazione;
- La terza fase, infatti, presenta una stabilizzazione della coppia.

A seconda delle diverse condizioni l'ultimo tratto della curva può presentare tre andamenti differenti:

- La coppia rimane costante;
- La coppia tende a decrescere, questo indica che può essere avvenuta una rottura dei legami a causa della temperatura;
- La coppia tende ad aumentare, in questo caso significa che la reticolazione continua oltre quindi il punto ottimale, questo può rappresentare un *overcuring*

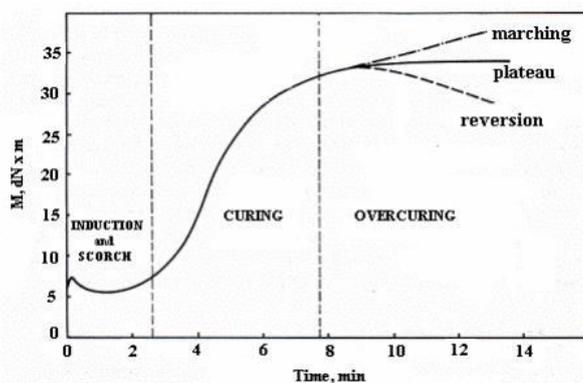


Figura 4.15 Rappresentazione della cinetica di vulcanizzazione, momento torcente rispetto al tempo

Superare il punto ottimale di vulcanizzazione può portare, come è stato già detto, a problemi noti come sovracottura o *overcuring*. Per quanto riguarda i ponti di zolfo (legami solforici) nella vulcanizzazione, ecco cosa può accadere:

- Aumento della durezza: uno dei risultati principali dell'*overcuring* è l'aumento eccessivo della durezza del materiale. Questo può rendere l'elastomero più rigido del necessario, riducendo la sua flessibilità e resilienza.
- Fragilità: l'aumento della durezza può essere accompagnato da una maggiore fragilità. Il materiale diventa più incline a crepe e rotture, specialmente sotto stress o in condizioni di carico.
- Perdita di elasticità: gli elastomeri sono noti per la loro capacità di deformarsi e riprendere la forma originale. Tuttavia, l'*overcuring* può ridurre la capacità di deformazione elastica del materiale, compromettendo la sua funzionalità in applicazioni che richiedono una certa elasticità.
- Riduzione della resistenza alla fatica: la sovracottura può influire negativamente sulla resistenza alla fatica del materiale, rendendolo più suscettibile a crepe e guasti sotto carichi ciclici.
- Aumento della temperatura di transizione vetrosa: l'*overcuring* può portare a un aumento della temperatura di transizione vetrosa (T_g), che è la temperatura a cui il materiale passa da uno stato gommoso a uno stato più rigido e fragile.
- Deterioramento delle proprietà dinamiche: le proprietà dinamiche, come la resilienza agli urti e la capacità di assorbire l'energia, possono diminuire con l'*overcuring*.

L'*overcuring* può verificarsi quando la temperatura o il tempo di vulcanizzazione sono superiori a quanto necessario. Un eccesso di temperatura o un tempo di esposizione prolungato può portare a una reazione di vulcanizzazione più intensa e a una maggiore formazione di reticoli, causando l'*overcuring*. Oppure a causa di errore nei parametri di processo: Errori nella

regolazione dei parametri di processo, come la temperatura della macchina di vulcanizzazione o la quantità di agente vulcanizzante. [9] [10]

Esistono diversi studi che trattano la cinetica di vulcanizzazione attraverso dei metodi di simulazione. In particolare, è stato notato che nel caso delle gomme la densità di reticolazione delle mescole di gomma inizia, generalmente, ad aumentare molto lentamente durante la fase di induzione, dopo la quale avviene la reazione principale di vulcanizzazione con un aumento più significativo della densità di reticolazione. Quest'ultima può raggiungere un massimo e poi iniziare a diminuire, con conseguente proprietà meccaniche più deboli per tempi di polimerizzazione più lunghi. Questo fenomeno è chiamato inversione, ed è ben noto per le gomme vulcanizzate con zolfo ad alte temperature (superiori a 140°C solitamente) ed è attribuito alla formazione e successiva degradazione di legami di polisolfuro in parallelo a quelli di mono e di solfuro che invece sono termicamente stabili. Inoltre, è stato dimostrato che questi legami più corti tendono a fornire migliori proprietà termiche e di invecchiamento, mentre i legami polisolfuro migliorano la resistenza a fatica, grazie alla maggiore flessibilità molecolare. L'inversione può essere il risultato di un tempo di vulcanizzazione troppo lungo dell'invecchiamento a caldo. Si è visto che il comportamento di inversione è più probabile a temperature più elevate (160-170°C), mentre a temperature più basse (130°) la coppia raggiunge un valore costante. Quindi per elevate temperature si avranno delle proprietà meccaniche inferiori a causa di questo fenomeno di inversione. [11]

Dal grafico in basso (Figura 4.16) ottenuto sempre tramite simulazioni è possibile osservare come le proprietà meccaniche dipendono dalla densità di reticolazioni, in particolare si vede come all'aumentare del grado di reticolazione è necessario applicare uno sforzo (*stress*) per ottenere la stessa deformazione, per esempio di due. [12]

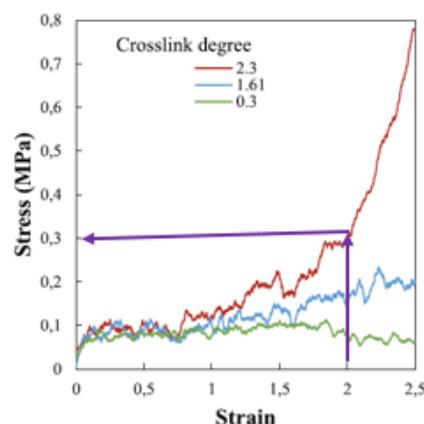


Figura 4.16 Grado di reticolazione e proprietà meccaniche

Gli effetti della vulcanizzazione sulle proprietà sono illustrati nella Figura 4.17. È possibile notare che il modulo elastico statico aumenta in misura maggiore con la vulcanizzazione rispetto al modulo dinamico (il modulo statico rappresenta la componente elastica del materiale, mentre il modulo dinamico rispecchia sia la parte viscosa che elastica).

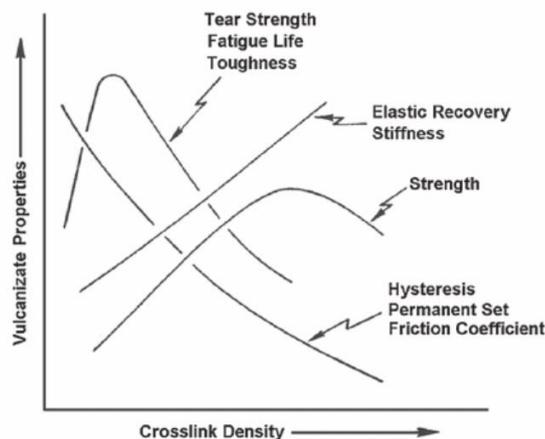


Figura 4.17 Andamento delle proprietà meccaniche in funzione del grado di reticolazione

La formazione di legami durante la vulcanizzazione tende a far decrescere l'isteresi. Quest'ultima rappresenta una misura dell'energia di deformazione che non viene immagazzinata ma viene dissipata sotto forma di calore. La resistenza al taglio, a fatica e la tenacità sono correlate all'energia di rottura. I valori di queste proprietà aumentano con piccole quantità di reticolazioni, raggiungono un massimo ad un valore intermedio di cross linking, ma tendono a ridursi quando la reticolazione continua ad aumentare. Va notato che le proprietà non sono funzioni solo della densità di reticolazione, ma hanno una certa influenza anche il tipo di polimero, il tipo e la quantità di riempitivo e altri additivi aggiunti. [10]

Lo zolfo è uno degli agenti reticolanti più usati. Solitamente in un processo di vulcanizzazione si usano due tipi di zolfo, ossia lo zolfo solubile e quello insolubile che si differenziano per la loro struttura cristallina. Lo zolfo solubile è stabile a temperatura ambiente nella fase α e presenta cristalli romboidali, se viene riscaldato invece passa alla fase monoclinica β fino ad arrivare alla fusione a 115°C , mentre quello insolubile ha una struttura amorfa. Si passa dalla struttura insolubile a quella solubile se si porta la temperatura oltre i 120°C , creando così il tipo di zolfo in grado di migrare in superficie e cristallizzare limitandone la disponibilità per la creazione di ponti e riducendo l'adesività del materiale finale. Lo zolfo riesce a reagire con i gruppi funzionali (come idrogeni o doppi legami) delle catene polimeriche attraverso delle reazioni di sostituzione, eliminazione o addizione.

La reazione è caratterizzata da 4 step:

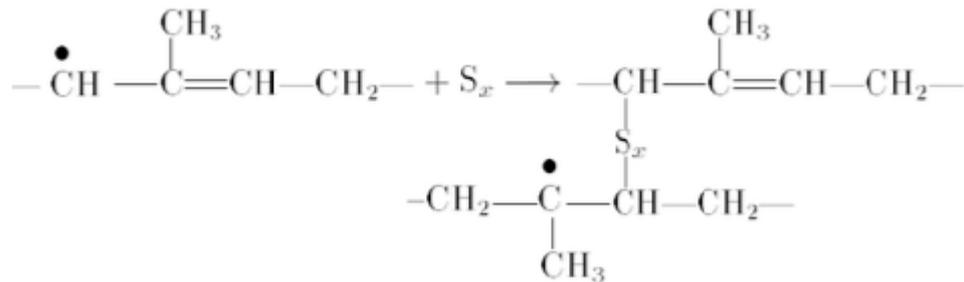
1. Decomposizione omolitica dello zolfo e formazione di polisolfuri



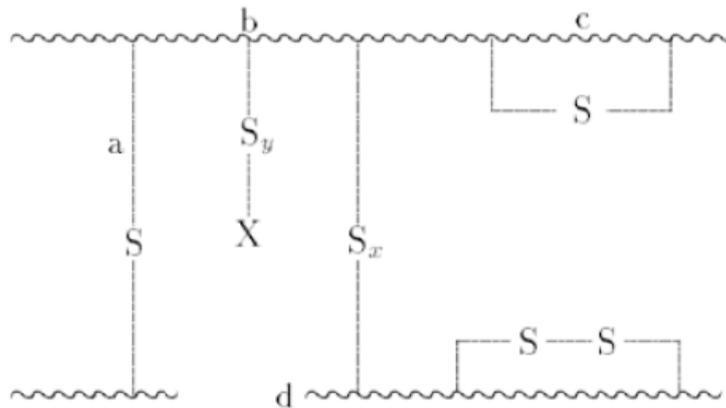
2. Formazione di un radicale sulla catena



3. Formazione di un ponte tra le catene



4. Propagazione



Se si vuole ottenere una corretta formazione dei ponti zolfo bisogna usare un quantitativo in eccesso di zolfo, questo comporta la formazione di ponti ciclici sulla stessa molecola (c, d) o la creazione di gruppi terminali solforati (b). Se si eccede con la concentrazione di zolfo invece si può arrivare ad ottenere l'ebanite, un prodotto non più elastomerico e con proprietà diverse da quelle ricercate. Non è comunque sufficiente la presenza dello zolfo all'interno della miscela per una corretta formazione dei ponti, ma si necessita anche di attivatori e acceleranti di reazione a causa della bassa velocità di processo e della poca efficienza. [9]

5 LE MESCOLE

5.1 STRUTTURA DI UNO PNEUMATICO

Ogni pneumatico è specifico:



Figura 5.1 Diversi tipi di pneumatici

Lo pneumatico è caratterizzato da un insieme di oltre 200 elementi detto copertura. Quest'ultimo è composto da (Figura 5.2):

- Tela carcassa
- Tele di sommità
- Tele a 0° gradi
- Battistrada
- Fianco
- Tallone

La tela carcassa è la struttura portante di uno pneumatico, è composta da serie di tele metalliche o tessili. Nella maggior parte delle volte la loro disposizione è radiale (90°) rispetto al senso di marcia. Serve a mantenere la pressione di gonfiaggio e supportare il peso.

Il battistrada è la zona a diretto contatto con il fondo stradale. In questa posizione la gomma deve resistere all'usura e garantire aderenza al manto stradale.

La tela a 0° viene progettata al fine di evitare la deformazione centrifuga che si genera quando la gomma percorre tratti ad alta velocità. Mentre le tele di sommità hanno il compito di distribuire in modo uniforme i carichi su tutta l'impronta e di assicurare rigidità di circonferenza della sommità dello pneumatico.

Il fianco rappresenta la zona flessibile degli pneumatici, contribuisce ad ammortizzare gli urti e protegge anche da aggressioni chimiche. Il tallone, invece, è la parte che permette il corretto adattamento dello pneumatico al cerchio: il suo scopo è quello di garantire un efficace aggancio alla ruota, tramite il cerchietto. Inoltre, il tallone assicura una corretta tenuta dell'aria all'interno dello pneumatico.

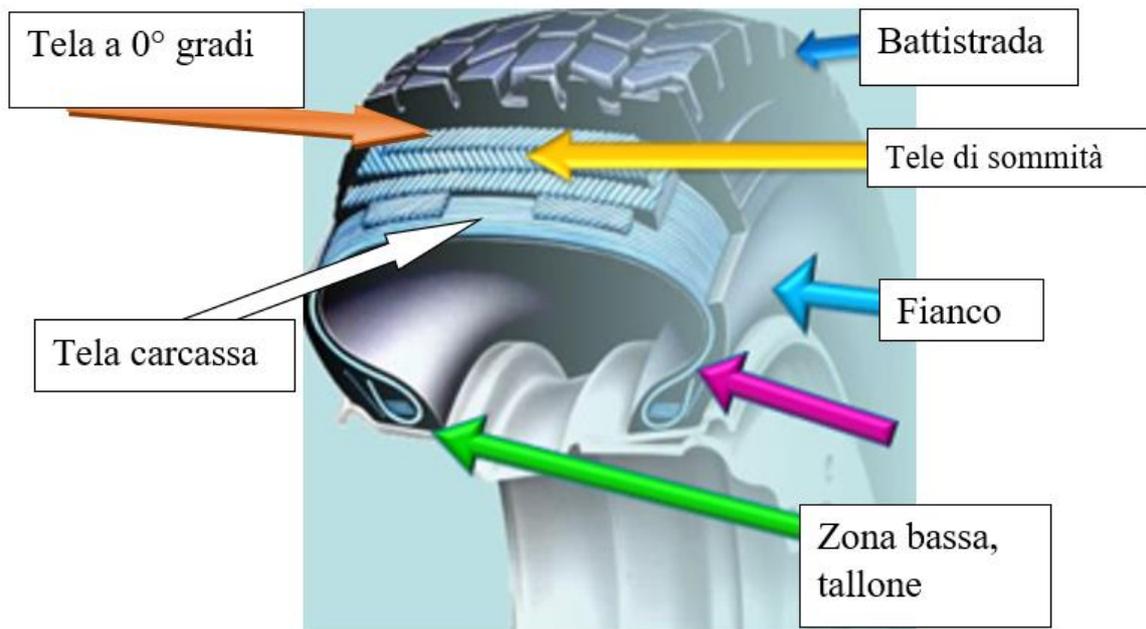


Figura 5.2 Principali componenti di uno pneumatico

Ciascuno di questi componenti necessita di diversi materiali al fine di poter svolgere la sua funzione. Per questo motivo si parla di mescole, ossia di sistemi compositi. Esistono diverse mescole e ciascuna mescola ha necessità diverse per garantire performance diverse.

Una mescola, nell'industria di produzione dello pneumatico, rappresenta un semifinito. Si tratta di un prodotto che assemblato insieme ad altri tipi di semifiniti costituirà lo pneumatico vero e proprio. [8]

5.2 MATERIALI

La formula di una generica mescola prevede la seguente composizione (Figura 5.3):

- Elastomero (40%)
- Additivi, carica, come nerofumo o silice (30%)
- Plastificanti, resine ed oli (0 - 10%)
- Prodotti chimici, come zolfo, attivatori e acceleranti di vulcanizzazione (0.5% - 6%)
- Agenti di protezione, come resine (1% - 3%)

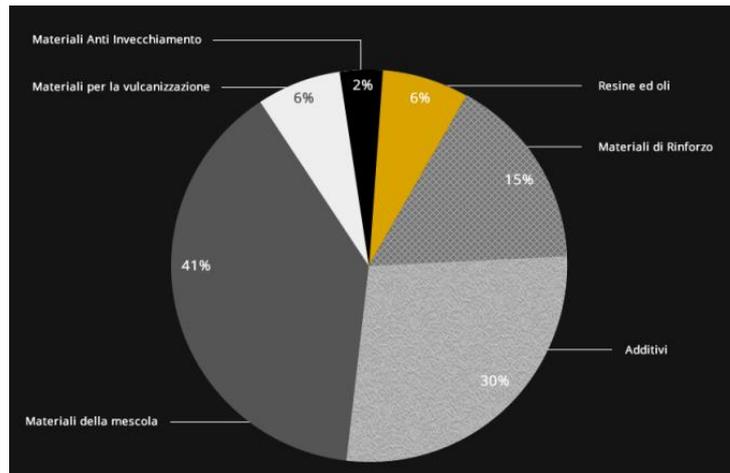


Figura 5.3 Principali componenti di una mescola

5.2.1 Elastomeri

Gli elastomeri che vengono utilizzati possono essere delle due seguenti categorie:

- Caucciù naturale, Figura 5.4
- Elastomeri sintetici, di origine petrolchimica.

La gomma naturale è un prodotto “agricolo” caratterizzato da una certa disomogeneità di comportamenti a seconda delle zone di produzione, offre buone performances meccaniche, presenta forte isteresi e dà forte componente elastica, ottime proprietà di collaggio al metallo. Viene utilizzato dopo la fase di premasticazione.



Figura 5.4 Gomma naturale

La gomma sintetica è fabbricata partendo da un sottoprodotto dell’industria petrolchimica, ossia il butadiene. Quest’ultimo è alla base per la sintesi degli elastomeri dato che contiene due doppi legami che al momento della polimerizzazione donano elasticità alla gomma. La gomma sintetica è caratterizzata da una forte componente plastica perché ha il peso molecolare più basso rispetto alla gomma naturale.

Gli elastomeri sintetici più usati sono i seguenti: BR → usato nei fianchi grazie al fatto di essere caratterizzato da poco riscaldamento (poca isteresi) durante l'uso, scarsa aderenza; SBR → usato nella parte del battistrada per la sua buona aderenza; Butyl → è impermeabile all'aria, viene usato per realizzare la camera d'aria; EPDM → presenta resistenza naturale all'ozono, usato più per applicazioni di nicchia.

BR e SBR sono quelli più usati, vanno in quasi tutte le mescole. Il BR viene usato nei fianchi, dove non c'è necessità di aderire al suolo, ma essendo il fianco sottoposto a continui sforzi di trazione e compressione, qui si mette la maggiore energia nel rotolamento e quindi avere una mescola con comportamento isteretico basso può essere d'aiuto.

Il butyl è incompatibile quindi anche una piccola traccia di butyl nelle mescole crea delle decoesioni, perché questi elastomeri presentano molto pochi legami doppi; quindi, tendono a legarsi poco con gli altri elastomeri. [8]

5.2.2 Additivi

Le cariche rinforzanti vengono utilizzate nella fabbricazione delle mescole per aumentare le proprietà meccaniche (modulo, carico di rottura). Possono essere di due tipi: la silice, rinforzo di tipo chimico e il nero fumo, rinforzo di tipo fisico. Nel primo caso, si crea legame chimico tra l'elastomero (in blu) e la carica (in grigio) attraverso il silano, questo legame permette di abbattere la resistenza al rotolamento (RRT), Figura 5.5.

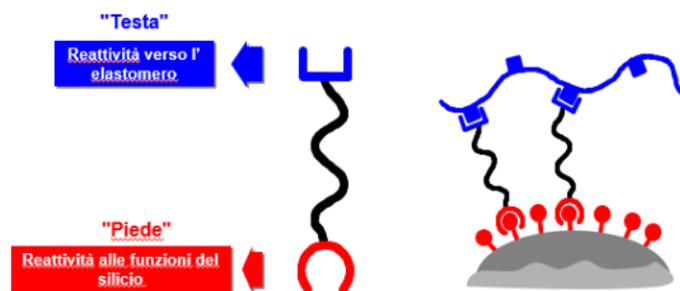


Figura 5.5 Legame tra elastomero e carica tramite silano

La silice si posiziona tra le catene (Figura 5.6), dà rinforzo, ma tutte le volte che si eseguono operazioni di trazione e compressione, bisogna fornire energia alla carica per spostarsi e per ritornare al posto. Il nerofumo svolge un'azione di rinforzo in quanto rende più difficile lo scorrimento delle catene elastomeriche per azione fisica.

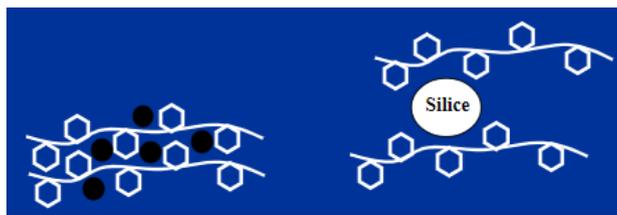


Figura 5.6 Posizione della silice tra le catene polimeriche

Le carine non rinforzanti sono le seguenti: il caolino, il gesso, la grafite; il loro scopo è di ridurre la RRT, andando a riempire dei vuoti, sono principalmente usati nella gomma butilica, anche per abbattere costi. Le cariche bianche servono per allungare il cammino diffusivo dell'ossigeno attraverso le mescole (Figura 5.7).

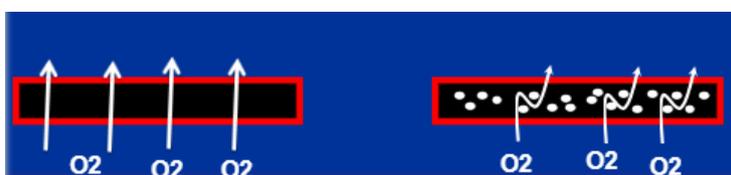


Figura 5.7 Cammino dell'ossigeno all'interno delle mescole in presenza di cariche non rinforzanti

La silice è ottenuta dalla trasformazione di una soluzione prodotta dalla fusione di sabbia, viene proposto in commercio sotto forma di due varianti, ossia micro-perle o granulare. Il nero fumo è ottenuto dalla combustione incompleta di una miscela di particelle di petrolio, oli e gas. [8]

5.2.3 Plastificanti

I plastificanti sono di due tipi, olii in forma liquida e resine in forma solida, hanno il compito di regolare la temperatura di transizione vetrosa delle mescole e abbattere il costo dello pneumatico. Le resine vengono usate per migliorare le proprietà meccaniche a freddo. Esse sono in grado di mutare fortemente il loro comportamento meccanico in pochi °C di temperatura e/o forniscono delle proprietà termoindurenti alle mescole. Le resine sono nate per ridurre la Tg (temperatura di transizione vetrosa) della gomma e migliorare l'aderenza. Essa è rigida, quando si supera la Tg diventa molle e quindi va a plastificare il manufatto. [8]

5.2.4 Prodotti chimici

I prodotti chimici inseriti sono per lo più agenti di vulcanizzazione, usati per passare da un sistema plastico ad uno elastico, Figura 5.8.

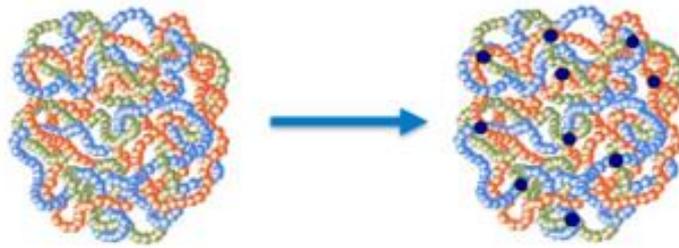


Figura 5.8 A sinistra stato plastico, a destra stato elastico

Si tratta dei seguenti elementi: attivatori (ZnO, acido stearico), acceleratori e ritardanti e infine zolfo (solubile o insolubile). Si usano acceleratori perché se una mescola cuoce in tanto tempo bisogna tenerla di più nelle presse; quindi, si avrebbe bisogno di più presse, più investimenti, quindi l'utilizzo di acceleratori è importante. Anche l'uso dei ritardanti è cruciale, perché la legge termica che viene inserita nella pressa di cottura è sempre la stessa. Quindi non si riescono ad avere a seconda della zona dello pneumatico temperature diverse e lo pneumatico deve cuocere tutto allo stesso momento. Quindi se si hanno delle mescole che presentano delle cotture molto rapide è necessario mettere un ritardante per far sì che cuocia la mescola più lenta oppure nel profilo più spesso. Gli acceleranti agiscono sulla velocità di vulcanizzazione, partecipano alla reazione chimica e dopo di ciò si degradano e si ritrovano a fine reazione trasformati in qualcosa di differente. Gli acceleranti sono dei prodotti che facilitano la trasformazione dello zolfo attraverso degli intermedi di reazione che alla fine della catena portano ad avere lo zolfo più reattivo nei confronti dei doppi legami. In questo modo facilitano la generazione di semifiniti, prodotti che avranno un'instabilità termica e quindi avranno una tendenza a reagire con i doppi legami delle catene in maniera più rapida dello zolfo molecolare.

Vulcanizzare una mescola significa legare con uno o più ponti due catene elastomeriche (Figura 5.9). Il ponte nella grandissima maggioranza dei casi è costituito da zolfo; tuttavia, in alcuni casi possono utilizzarsi altri materiali tipo i perossidi. La vulcanizzazione è una reazione molto lenta e per avvenire con una cinetica industrialmente efficiente è necessario utilizzare dei prodotti acceleranti. Quello che fa passare da una vulcanizzazione inefficace (vulcanizzazione nella stessa catena) a quella efficace (legame tra due catene diverse) sono gli attivatori di vulcanizzazione, ossido di zinco e acido stearico. Generalmente più zolfo si mette più reticolazione si ottiene. Si potrebbe però raggiungere un livello di saturazione. Legge di Arrhenius: legge cinetica della vulcanizzazione, la cinetica di vulcanizzazione (velocità di reazione) varia in maniera esponenziale con la T, più la T aumenta più la reazione è veloce e Arrhenius ci dice di quanto.



Figura 5.9 Formazione del ponte zolfo, vulcanizzazione

Nello pneumatico sono presenti due tipi di zolfo: zolfo solubile, molecola a otto atomi, struttura a doppia sella, proveniente da miniera o da desolforazione del petrolio; zolfo insolubile, molecola da qualche migliaio di atomo, struttura polimerica. È possibile osservare le strutture molecolari in Figura 5.10.

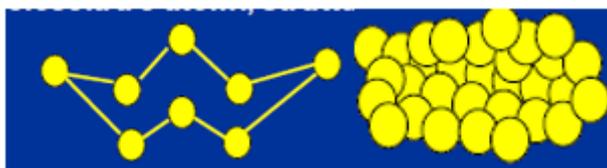


Figura 5.10 A destra zolfo insolubile, a sinistra zolfo solubile

Se si supera il limite di solubilità dello zolfo nella gomma, lo zolfo uscirà fuori, si crea strato superficiali di zolfo. Quando succede questo, precipitano le caratteristiche di collaggio del manufatto. Per ovviare a questo problema si usa lo zolfo insolubile (zolfo macromolecolare). In questo caso la velocità di efflorescenza (ossia velocità con cui viene mandato fuori) sarà molto più lenta rispetto al caso dello zolfo con otto atomi (macromolecola ha più difficoltà a fluire nel manufatto). Lo zolfo insolubile può essere solubilizzato tramite l'uso della temperatura oppure da agenti chimici (ammine). [8]

5.2.5 Agenti di protezione

Altri agenti chimici che vengono aggiunti sono gli agenti di protezione (O_2 , O_3 , cere), agenti di messa in opera, i promotori di adesione e i coloranti. Gli agenti di protezione sono usati poiché i materiali elastomerici come le mescole possono subire un'azione di "infragilimento" a seguito della ossidazione dei doppi legami residui, soprattutto in presenza di luce UV. Tale ossidazione può avvenire per via termica o per azione dell'ozono (O_3) presente nell'atmosfera sotto catalisi luminosa (Figura 5.11). L'ozono si attacca al doppio legame e spacca la catena elastomerica, questo si traduce in dei tagli sullo pneumatico poco protetto tipo quello delle bici. Questo fenomeno è da evitare perché gli agenti corrosivi possono attaccare i rinforzi e ledere l'endurance e la performance dello pneumatico.



Figura 5.11 Azione dell'ozono sulle catene polimeriche

Per proteggere le mescole da tale azione si utilizzano degli agenti di protezione fisici (le cere) o chimici (antiossidante) (Figura 5.12). Le cere hanno un tipo di protezione superficiale, perché nella mescola tendono a migrare verso la superficie (cere insolubili in mescola) e vengono utilizzate pertanto solo sulle mescole esterne. Sul battistrada non ha senso usare le cere perché verrebbero consumate. L'antiossidante ha un tipo di protezione massivo, ossia viene disperso in tutto il volume e si comporta da ente sacrificali ossia si lascia ossidare dall'ozono e così protegge il doppio legame.



Figura 5.12 Utilizzo di agenti di protezione

Altri elementi da considerare sono i prodotti collanti. Questi possono essere gomma – gomma, in questo caso sono resine epossidiche, caratterizzati da doppi e tripli legami, e hanno effetto su rotolamento per cui si tende ad usarle il meno possibile. Altra tipologia sono quelli gomma – metallo che vengono usati per favorire determinati comportamenti di collaggio. [8]

6 FABBRICAZIONE DELLE MESCOLE

La fabbricazione delle mescole avviene nel reparto Z, ossia di mixing, in particolare ci sono due zone: ZA e ZB.

6.1 PREPARAZIONE MATERIE PRIME

ZA → preparazione delle materie prime:

- Ricevimento, si preparano i documenti per inserire le materie prime nei sistemi informatici
- Accettazione, controlli visivi, analitici oppure si leggono documenti per verificare proprietà delle materie prime
- Stoccaggio, le materie prime vengono immagazzinate in sacchi, in silos
- Dosatura, le materie prime subiscono tranciatura, bloccaggio, plastificazione, insacchettazione e infine vengono dosate.

In seguito, attraverso diversi sistemi di trasporto, come ad esempio, quello pneumatico le varie sostanze vengono inviate a ZB.

6.2 LAVORAZIONE

ZB → Le materie prime dosate correttamente vengono mischiate insieme. Qui si ha un mescolatore interno, ossia un sistema che ha lo scopo di raffreddare in modo molto veloce le mescole e un altro tipo di mescolatore che ha il compito di omogeneizzare il blocco e a dare della reologia, poi è presente la messa in forma e in pedana. Ciascuna linea è composta dai seguenti elementi:

- ✓ 1 mescolatore interno
- ✓ 1 utensile alimentatore (HA)
- ✓ 4 utensili omogeneizzatori (HF)
- ✓ 1 fine linea

Nel mescolatore interno si mischiano insieme i prodotti. Si tratta di un sistema capace di mescolare più componenti in un tempo molto breve. Serve a disperdere, incorporare e plastificare in modo omogeneo i costituenti al fine di rispettare la formula. Il lavoro eseguito genera un aumento della temperatura. Le varie fasi di mescolazione sono pilotate da tempo, temperatura o energia.

Dopo aver mescolato il tutto, si passa all'utensile alimentatore che serve a raffreddare la mescola; infatti, entra a 170 gradi centigradi ed esce a 100° C, Figura 6.1.

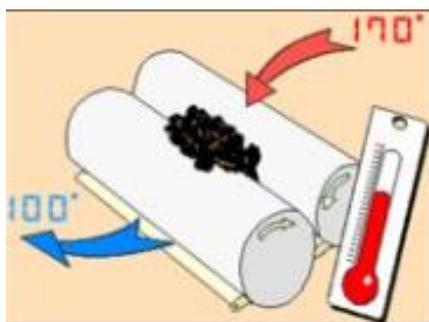


Figura 6.1 Schematizzazione di quello che avviene nell'utensile alimentatore

Successivamente si passa al sistema successivo il cui scopo è quello di omogeneizzare i blocchi e dare la corretta reologia alle mescole.

Il processo usato dal gruppo Michelin è di tipo monofasico a differenza di quello multifasico di molti concorrenti. Il metodo adottato dal gruppo francese permette di produrre una mescola dall'inizio alla fine senza fasi di stoccaggio o di movimentazione. Una schematizzazione del processo è presente nella Figura 6.2

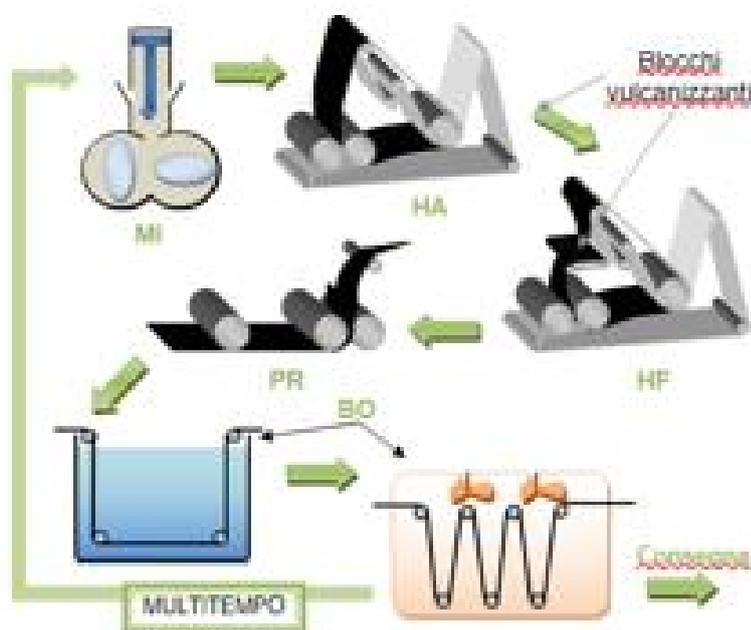


Figura 6.2 Schematizzazione del processo di produzione delle mescole

All'uscita dal mescolatore usato per omogeneizzare le mescole si trovano in forma di salame (Figura 6.3) perché devono essere pesate. Infatti, avendo pesato tutti i componenti introdotti si può andare a verificare se il peso finale sia corretto o meno.



Figura 6.3 Prodotto in uscita dall'omofinitore

6.3 FINE LINEA

Nel fine linea si eseguono i seguenti passaggi (Figura 6.4):

- Prelievo campione
- Marcaggio
- Anticollaggio
- Raffreddamento
- Impedanamento

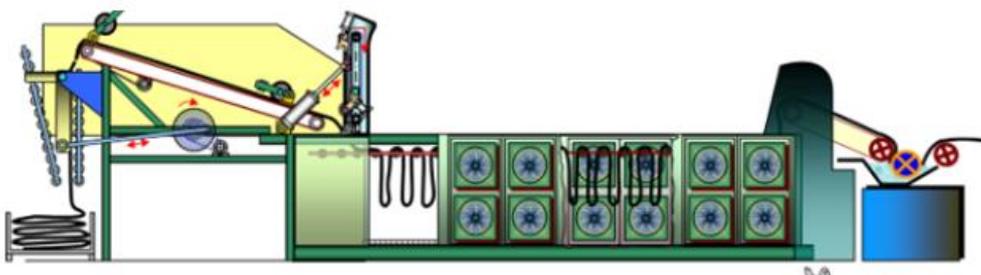


Figura 6.4 Schematizzazione delle varie fasi, considerato anche il fine linea

Un primo modo per verificare se la mescola è buona o meno è attraverso la misurazione del salame. In questo modo è possibile constatare se sono stati aggiunti i giusti quantitativi, se si sono formati o eliminati prodotti. Se, invece, è necessario verificare che i componenti inseriti siano quelli corretti bisogna prelevare dei campioni dai festoni, ossia strisce di mescola di spessore 1 cm larga 80 cm impilata in pedana a strati ed eseguire delle misure. [8]

7 LE CARATTERIZZAZIONI

Si è soliti definire due tipi di caratterizzazioni, ossia misure di sbarramento e di caratterizzazioni. Nella prima casistica ricadono quei controlli che permettono di definire se un prodotto è buono oppure no, se risulta essere conforme a delle specifiche o meno; queste misure devono essere molto rapide perché devono essere compatibili con i ritmi della marcia corrente e quindi della fabbricazione. Appartengono, invece alla seconda categoria quelle misure effettuate in tempi più lunghi, caratterizzate da maggiore precisione. Questa tipologia di controlli è utile per caratterizzare nuovi prodotti oppure per ricercare la causa di non conformità nel caso si presentasse questa possibilità.

7.1 CARATTERIZZAZIONI DI SBARRAMENTO

Le caratterizzazioni di sbarramento riguardano quattro aspetti: il peso, il processo, la composizione, la fluidità. Sono effettuate per deliberare sulla qualità di produzione. Si tratta di caratterizzazione condotte al 100% sui prodotti. Queste misure riguardano aspetti specifici, in particolare:

- Nel primo caso si pesano tutti i costituenti e si verifica il peso finale della miscela. Se la somma dei componenti corrisponde alla somma finale il prodotto sarà buono, se invece il peso è minore significa che qualcosa è andato perso. Bisogna comunque considerare che una parte dei prodotti possono essere volatili, per questo motivo è opportuno fare una differenza tra il peso teorico (peso della formula) e il peso reale medio (peso al netto delle perdite per aspirazioni o per evaporazioni).
- Per quello che concerne il secondo aspetto si deve considerare che il processo di fabbricazione dipende da diversi parametri, come ad esempio, tempo, temperatura e questi sono soggetti ad una forchetta di conformità.
- Nel terzo caso si usa una macchina controllo semplificato (MCCS). In questo caso a partire dal provino di miscela, si porta in temperatura in modo da innescare la vulcanizzazione. Si valuta la curva di reticolazione in base alla cinetica di vulcanizzazione e in questo modo è possibile dimostrare se i vari costituenti sono presenti all'interno del manufatto in giusta concentrazione (i vari costituenti vanno ad influenzare la cinetica).
- Per quanto riguarda il quarto aspetto, si tratta di una caratterizzazione della reologia della miscela.

7.2 CARATTERIZZAZIONI ANALISI E INVESTIGAZIONE

Queste caratterizzazioni possono essere di tre tipi, ossia reologiche, fisiche o chimiche. Vengono adoperate in caso di non conformità o analisi sul processo. Si tratta di analisi puntuali o per controlli a sondaggio definite dai piani di qualità per monitorare la stabilità del modello e

vengono effettuati a posteriori dopo la delibera di produzione. Le caratterizzazioni eseguite sono le seguenti:

- ✓ La reometria, reazione alla cottura → attitudine alla cottura;
 - ✓ Le proprietà a crudo, prima della vulcanizzazione → plasticità, fissaggio;
 - ✓ Le proprietà a cotto, dopo la vulcanizzazione → performance dello pneumatico;
 - ✓ Controlli specifici →, stato di mescolazione, conduttività termica.
-
- Nel primo caso si usa la MCCS in modalità cottura. Rispetto alla tecnica descritta precedentemente la temperatura che si raggiunge in questo caso è minore. Per tale motivo i tempi di vulcanizzazione risultano essere più lunghi, questo permette di andare ad enfatizzare i comportamenti di cottura, facendo avvenire più lentamente le reazioni è possibile apprezzare meglio i diversi gradi di vulcanizzazione.
 - Per le proprietà a crudo si valuta il fissaggio, ossia il tempo che il manufatto in gomma impiega per vulcanizzare; fissaggi bassi significa che la mescola inizia a vulcanizzare molto presto. Inoltre, risulta essere importante studiare la plasticità delle mescole. A tal fine si va a caratterizzare come una mescola si oppone dal punto di vista reologico a 100 °C al moto rotatorio di un rotore posto al suo interno, il risultato è la viscosità Mooney (misura della coppia da applicare affinché un rotore possa ruotare ad una determinata velocità).
- ~ Fluidità: attitudine della mescola a fluire ed indicatore di lavorabilità;
 - ~ Plasticità Mooney: consistenza della mescola e indice di calandrabilità;
 - ~ Il fissaggio: indicatore della tendenza a formare grumi;
 - ~ % zolfo solubilizzato: quantità di zolfo insolubile che solubilizza ad una certa T°C. [8]

8 MISURE A COTTO

Questo tipo di misure saranno approfondite in misura maggiore rispetto alle precedenti poiché saranno quelle che verranno adottate nello studio al fine di fare confronti e trarre delle conclusioni.

Le proprietà a cotto sono una tipologia di misure fatte a sondaggio. I risultati che si ottengono vanno a descrivere come la mescola si comporterà nello pneumatico, in aderenza, resistenza al rotolamento, all'usura. Possono essere di tipo chimico o fisico.

Ogni processo, azione, attività all'interno di una realtà industriale segue un modo operatorio. Il termine "modo operatorio" in ambito industriale si riferisce a una serie di procedure, protocolli o istruzioni che regolano come una determinata attività o processo deve essere eseguita in un ambiente di produzione. Questi modi operatori sono spesso parte integrante del sistema di

gestione della qualità di un'azienda e servono a garantire che le operazioni siano eseguite in modo coerente, sicuro ed efficiente.

I modi operatori definiscono vari aspetti dell'attività industriale, inclusi:

- **Procedura di lavoro:** specifica i passaggi da seguire per eseguire un'attività o un processo in modo corretto. Queste procedure possono includere istruzioni dettagliate, comprese le fasi dell'operazione, le attrezzature necessarie, le tolleranze di qualità, le specifiche di sicurezza, ecc.
- **Sicurezza:** i modi operatori includono spesso protocolli di sicurezza che devono essere seguiti per prevenire incidenti o danni alle persone o alle attrezzature. Ciò può comprendere l'uso di dispositivi di protezione individuale (DPI), la gestione di sostanze pericolose e l'addestramento sulla sicurezza.
- **Controllo di qualità:** definiscono i criteri di controllo di qualità per garantire che i prodotti o i processi soddisfino le specifiche richieste. Questi criteri possono includere misurazioni, test e ispezioni.
- **Manutenzione delle attrezzature:** specificano come le attrezzature dovrebbero essere utilizzate, pulite e mantenute per garantirne il corretto funzionamento e la durata nel tempo.
- **Documentazione:** la documentazione dettagliata dei modi operatori è spesso necessaria per scopi di tracciabilità e conformità normativa. Questa documentazione può includere report, registri di controllo di qualità, rapporti di manutenzione, ecc.

I modi operatori sono un elemento chiave nella gestione della produzione industriale e sono spesso soggetti a revisioni e miglioramenti continuativi per ottimizzare le operazioni. Rispettarli è fondamentale per garantire la coerenza nella produzione, la sicurezza sul posto di lavoro e la conformità normativa. [8]

8.1 UNI EN ISO 9001

È necessario condurre delle misure perché il processo produttivo deve essere monitorato. Esistono, infatti, dei piani di controllo ai quali bisogna attenersi. L'attività fabbricativa è suddivisa per processi, per cui tutte le azioni, le attività che prendono parte ad un processo devono essere certificate. Per questo motivo e per migliorare la qualità, la sicurezza e l'efficienza in vari contesti è opportuno fare uso delle ISO. Le norme ISO, sono standard internazionali sviluppati dall'Organizzazione internazionale per la normazione (ISO), un'organizzazione non governativa composta da rappresentanti di agenzie di standardizzazione nazionali da tutto il mondo. Le norme ISO sono progettate per stabilire specifiche e linee guida per una vasta gamma di settori. In particolare, La norma ISO 9001 è una delle norme più conosciute e utilizzate all'interno della serie ISO 9000, che riguarda la gestione della qualità.

ISO 9001 fornisce un quadro e linee guida per l'implementazione di sistemi di gestione della qualità in un'organizzazione. Scopo principale della norma ISO 9001 è garantire che un'organizzazione soddisfi i requisiti dei suoi clienti e migliori continuamente la qualità dei suoi prodotti o servizi. Rendendo questo compatibile con l'economia dell'impresa.

Per un'organizzazione l'adozione di un sistema di gestione della qualità è una decisione strategica che può aiutare a migliorare la sua prestazione complessiva e costituire una solida base per iniziative di sviluppo sostenibile. I benefici potenziali per un'organizzazione, derivanti dall'attuazione di un sistema di gestione per la qualità basato sulla presente norma Internazionale, sono i seguenti:

- La capacità di fornire con regolarità prodotti e servizi che soddisfino i requisiti del cliente;
- Facilitare le opportunità per accrescere la soddisfazione del cliente;
- Affrontare rischi e opportunità associati al suo contesto e ai suoi obiettivi;
- La capacità di dimostrare la conformità ai requisiti specificati del sistema di gestione per la qualità.

La norma in questione utilizza l'approccio per processi, il quale incorpora il ciclo Plan Do Check Act (PDCA) e il risk based thinking. Il ciclo permette all'azienda di assicurare che i propri processi siano adeguatamente dotati di risorse e gestiti. Il risk based thinking permette all'organizzazione di determinare i fattori che potrebbero fare deviare i suoi processi e il suo sistema di gestione per la qualità dai risultati pianificati, di mettere in atto controlli preventivi per minimizzare gli effetti negativi e massimizzare le opportunità. I principi di gestione della qualità sono i seguenti:

- La focalizzazione sul cliente
- La leadership
- La partecipazione attiva delle persone
- L'approccio per processi
- Il miglioramento
- Il processo decisionale basato sulle evidenze
- La gestione delle relazioni.

Il ciclo PDCA può essere brevemente descritto come segue:

- Plan (Pianificare): stabilire gli obiettivi del sistema e i suoi processi, e le risorse necessarie per fornire risultati in conformità ai requisiti del cliente e alle politiche dell'organizzazione, e identificare e affrontare i rischi e le opportunità
- Do (Fare): attuare ciò che è stato pianificato
- Check (Verificare): monitorare e misurare i processi e i prodotti e servizi risultanti, a fronte delle politiche, degli obiettivi, dei requisiti e delle attività pianificate, e riferire sui risultati

- Act (Agire): intraprendere azioni per migliorare le prestazioni, per quanto necessario.

Il risk based thinking prevede la conduzione di azioni preventive per eliminare potenziali non conformità, l'analisi di ogni non conformità verificatasi, e l'adozione di azioni per prevenirne il ripetersi. Per essere conforme ai requisiti della presente norma, un'organizzazione ha l'esigenza di pianificare e attuare azioni che affrontino rischi e opportunità. Questo permette di stabilire una base per accrescere l'efficacia del sistema di gestione per la qualità, conseguendo risultati migliori e prevenendo gli effetti negativi.

L'azienda deve determinare i fattori esterni e interni rilevanti per le sue finalità e indirizzi strategici e che influenzano la sua capacità di conseguire i risultati previsti. Per questo motivo è necessario monitorare e riesaminare le informazioni che riguardano tali fattori. Per ciascun processo, che si scelga di sottoporre al sistema di gestione della qualità, l'organizzazione deve:

- Determinare gli input necessari e gli output attesi da tali processi
- Determinare la sequenza e l'interazione di tali processi
- Determinare e applicare i criteri e i metodi (compresi il monitoraggio, le misurazioni e gli indicatori di prestazione correlati), necessari ad assicurare l'efficace funzionamento e la tenuta sotto controllo di tali processi
- Determinare le risorse necessarie per tali processi e assicurarne la disponibilità
- Attribuire le responsabilità e le autorità per tali processi
- Affrontare i rischi e le opportunità come determinati in conformità ai requisiti
- Valutare tali processi e attuare ogni modifica necessaria per assicurare che tali processi conseguano i risultati attesi
- Migliorare i processi e il sistema di gestione per la qualità

La focalizzazione sul cliente è uno degli aspetti centrali e l'alta direzione deve dimostrare impegno a tal riguardo è necessario che le esigenze del cliente siano comprese e soddisfatte con regolarità. È opportuno affrontare rischi e opportunità che possono influenzare la capacità di accrescere la soddisfazione del cliente. Inoltre, la leadership deve prestare attenzione promuovere un miglioramento progressivo. È necessario condurre un'analisi dei rischi, in modo da pianificare le azioni da compiere, attuarle e infine fare delle valutazioni.

Per attuare il sistema qualità alle varie funzioni, azioni o processi l'organizzazione deve prefissare degli obiettivi. Quest'ultimi devono presentare le seguenti caratteristiche:

- Essere coerenti con la politica per la qualità
- Essere misurabili
- Tenere in considerazione i requisiti applicabili
- Essere pertinenti alla conformità dei prodotti e servizi e all'aumento della soddisfazione del cliente
- Essere monitorati
- Essere comunicati

- Essere aggiornati per quanto appropriato

Stabiliti gli obiettivi bisogna pianificare come raggiungerli, per fare questo bisogna:

- Cosa sarà fatto
- Quali risorse saranno richieste
- Chi ne sarà responsabile
- Quando sarà completato
- Come saranno valutati i risultati

L'organizzazione deve determinare, mantenere l'ambiente necessario per il funzionamento dei suoi processi e per conseguire la conformità dei prodotti e servizi. In alcuni ambienti, infatti, è importante che vi siano determinate condizioni di:

- Temperatura
- Calore
- Umidità
- Illuminazione
- Igiene
- Rumore
- Flusso d'aria

Quando il monitoraggio o la misurazione sono utilizzati per verificare la conformità dei prodotti e servizi ai requisiti, l'organizzazione deve determinare e mettere a disposizione le risorse necessarie per assicurare risultati validi e affidabili. Inoltre, se la riferibilità delle misurazioni è un requisito o una componente essenziale per fornire fiducia circa la validità dei risultati di misura, le apparecchiature di misura devono essere:

- Tarate e/o verificate a intervalli specificati o prima dell'utilizzo, a fronte di campioni di misura riferibili a campioni di riferimento internazionali o nazionali; qualora tali campioni non esistano, la base utilizzata per la taratura o verifica deve essere conservata come informazione documentata;
- Identificare affinché ne sia determinato lo stato;
- Salvaguardate da regolazioni, danni o deterioramenti che potrebbero invalidare il loro stato di taratura e i conseguenti risultati di misura.

Quando un'apparecchiatura di misura viene riscontrata non adatta all'utilizzo previsto, l'organizzazione deve determinare se la validità dei risultati di misura precedenti sia stata influenzata negativamente e intraprendere azioni appropriate.

Nel capitolo 8 della ISO si fa riferimento alle attività operative per le quali è necessario prevedere delle pianificazioni e dei controlli operativi. In tal senso, è importante la comunicazione con il cliente per ottenere informazioni, per gestire le richieste, per tenere sotto controllo prodotti e servizi. Inoltre, è centrale anche la determinazione dei requisiti dei prodotti

e dei servizi da offrire al cliente, quindi condurre un'analisi di fattibilità e impatto. Una fase successiva è quella di riesame dei requisiti, l'organizzazione deve assicurare che essa possiede la capacità di soddisfare ciò che viene offerto o richiesto dal cliente. In particolare, il riesame deve comprendere:

- I requisiti specificati dal cliente, compresi i requisiti per le attività di consegna e post-consegna
- I requisiti non stabiliti dal cliente, ma necessari per l'utilizzo specificato o atteso, quando conosciuto
- I requisiti specificati dall'organizzazione
- I requisiti cogenti applicabili ai prodotti e ai servizi
- I requisiti del contratto o dell'ordine che differiscono da quelli espressi in precedenza

L'organizzazione deve conservare informazioni documentate per quanto possibile dei risultati del riesame e di ogni nuovo requisito per i prodotti e servizi. Nel caso di modifiche dei requisiti bisogna sempre provvedere ad aggiornare i documenti e le persone informate. Dopo aver terminato questa fase iniziale si passa alla progettazione e allo sviluppo vero e proprio. Anche in questo caso è necessario stabilire una pianificazione e quindi stabilire tutta una serie di azioni e informazioni come:

- Natura, durata e complessità delle attività
- Numero di fasi necessarie
- Interventi di verifica e validazione
- Responsabilità e autorità coinvolte
- Esigenze di risorse interne ed esterne
- Esigenze di coinvolgere clienti e utilizzatori nel processo
- Informazioni documentate necessarie
- Livello di controllo atteso dai clienti
- Requisiti per la successiva fornitura di prodotti ed erogazione di servizi.

Compito dell'organizzazione è quello di definire gli input alla progettazione e allo sviluppo, ossia deve determinare i requisiti essenziali per gli specifici tipi di prodotti e servizi da progettare e sviluppare. A tal fine, bisogna considerare:

- I requisiti funzionali e prestazionali
- Le informazioni derivanti da precedenti analoghe attività di progettazione e sviluppo
- I requisiti cogenti
- Le norme o i codici di condotta che l'organizzazione si è impegnata a mettere in atto
- Le potenziali conseguenze di guasto dovute alla natura dei prodotti e servizi.

Una volta avviata la fase di progettazione e sviluppo è doveroso effettuare dei controlli in modo da assicurare che:

- Siano definiti i risultati da conseguire
- Siano condotti riesami allo scopo di valutare la capacità dei risultati della progettazione e sviluppo di soddisfare i requisiti
- Siano condotte attività di verifica per assicurare che gli output della progettazione e sviluppo soddisfino i requisiti di input
- Siano condotte attività di validazione per assicurare che i prodotti risultanti soddisfino i requisiti
- Sia intrapresa ogni azione necessaria su problemi determinati durante i riesami
- Siano conservate le informazioni documentate di tali attività

Dopo di ciò si passa alla valutazione degli output e ci si assicura che questi rispecchino gli input e altri tipi di idoneità e che facciano riferimento ai requisiti di monitoraggio e misurazione.

Una fase alla quale l'organizzazione deve porre attenzione riguarda il controllo dei processi, dei prodotti e dei servizi forniti dall'esterno. È necessario che l'azienda determini e applichi criteri per la valutazione, selezione, monitoraggio delle prestazioni per la rivalutazione dei fornitori esterni.

La fase di produzione e erogazione dei servizi deve avvenire in condizioni controllate che devono comprendere:

- Disponibilità di informazioni documentate
- Disponibilità e utilizzo di idonee risorse per il monitoraggio e la misurazione
- L'attuazione di attività di monitoraggio e misurazione in fasi appropriate, per verificare che i vari criteri definiti siano soddisfatti
- L'utilizzo di infrastrutture e ambienti idonei per il funzionamento dei processi
- La validazione della capacità di conseguire i risultati pianificati.

L'organizzazione deve utilizzare mezzi idonei per identificare gli output, quando ciò è necessario per assicurare la conformità dei prodotti. Quindi bisogna implementare la fase di identificazione e rintracciabilità. Alla fine, vi è il rilascio dei prodotti e il controllo degli output non conformi.

Dopo aver definiti tutte le fasi dalla preparazione alla consegna dei prodotti o servizi è necessario descrivere in che modo vengono valutate le prestazioni, attraverso delle azioni di monitoraggio, misurazione, analisi e valutazione.

L'organizzazione deve determinare:

- Cosa è necessario monitorare e misurare
- I metodi per il monitoraggio, la misurazione, l'analisi e la valutazione, necessari per assicurare risultati validi
- Quando il monitoraggio e la misurazione devono essere eseguiti

- Quando i risultati del monitoraggio e della misurazione devono essere analizzati e valutati.

Questa sezione riguarda la necessità di stabilire indicatori chiave di prestazione (KPI) e di monitorare regolarmente le prestazioni del sistema di gestione della qualità per garantire il raggiungimento degli obiettivi stabiliti. Gli indicatori chiave di prestazione (KPI, dall'inglese Key Performance Indicators) sono misure specifiche utilizzate per valutare l'efficienza, l'efficacia e il rendimento di un'organizzazione, di un processo o di un progetto verso gli obiettivi prestabiliti. In generale, i KPI sono concepiti per fornire informazioni quantitative o qualitative rilevanti per misurare il successo o il fallimento in un'area specifica.

L'azienda deve anche monitorare la percezione del cliente riguardo al grado in cui le sue esigenze e aspettative sono state soddisfatte. Dalle fasi di monitoraggio e misurazione emergono una serie di dati e informazioni che l'azienda deve analizzare al fine di valutare:

- La conformità di prodotti e servizi
- Il grado di soddisfazione del cliente
- Le prestazioni e l'efficacia del sistema di gestione per la qualità
- Se la pianificazione è stata condotta efficacemente
- L'esigenza di miglioramenti del sistema di gestione per la qualità

Si tratta di definire e attuare procedure per gestire le situazioni in cui i processi, i prodotti o i servizi non soddisfano i requisiti specificati, assicurando che vengano affrontate in modo appropriato. Una parte importante riguarda l'analisi dei dati. Questa sezione richiede l'analisi dei dati raccolti per trarre informazioni utili sulle prestazioni del sistema di gestione della qualità, identificando tendenze, difetti o potenziali miglioramenti.

Il monitoraggio e le valutazioni devono essere condotti anche tramite audit interni a intervalli pianificati, in modo da accertare se il sistema di gestione per la qualità:

- È conforme ai:
 - Requisiti propri dell'organizzazione relativi al suo sistema di gestione per la qualità
 - Requisiti della presente norma internazionale
- È efficacemente attuato e mantenuto

I risultati degli audit devono essere riportati al pertinente livello direzionale. Bisogna adottare correzioni e azioni correttive appropriate senza indebito ritardo e conservare informazioni documentate quale evidenza dell'attuazione del programma di audit e dei risultati di audit.

L'ultimo capitolo della norma parla di miglioramento. L'azienda deve determinare e selezionare opportunità di miglioramento e attuare ogni azione necessaria per soddisfare i requisiti del cliente e accrescerne la soddisfazione. Il miglioramento deve essere continuo in modo da rendere sempre più idoneo, adeguato e efficace il sistema di gestione per la qualità.

Nell'ambito automobilistico esiste una norma più specifica per quanto riguarda la gestione della qualità. Si tratta della IATF (International Automotive Task Force). La norma IATF 16949 è applicabile a tutte le organizzazioni coinvolte nella produzione o nell'assemblaggio di componenti automobilistici e ai fornitori nella catena di approvvigionamento dell'industria automobilistica. Essa mira a garantire la conformità ai requisiti di qualità e sicurezza dei prodotti, la prevenzione dei difetti e il miglioramento continuo in tutto il settore automobilistico. È importante notare che la IATF 16949 è strettamente correlata alla norma ISO 9001, e molte delle sue disposizioni sono basate su di essa, ma aggiunge requisiti specifici del settore automobilistico.

Per valutare la capacità di un processo si possono usare degli indicatori specifici, come l'indice di capacità del processo (C_p) e l'indice di capacità del processo corretto (C_{pK}).

C_p : misura la capacità intrinseca di un processo di produzione di rispettare le specifiche del prodotto. Viene calcolato come il rapporto tra la larghezza della tolleranza specifica del processo (spesso espressa come la differenza tra il limite superiore e il limite inferiore delle specifiche) e la variabilità del processo (spesso espressa come la deviazione standard del processo). Il C_p corrisponde all'indice di dispersione.

C_{pK} : C_{pK} valuta la capacità di un processo rispetto alle specifiche del prodotto, tenendo conto della deviazione dalla media del processo rispetto al centro delle specifiche. Viene calcolato come il valore minimo tra due indici: uno che tiene conto dell'eccesso di larghezza rispetto alla specifica superiore e uno che tiene conto dell'eccesso di larghezza rispetto alla specifica inferiore. Il C_{pK} corrisponde all'indice di centraggio.

C_p valuta la capacità intrinseca di un processo rispetto alle specifiche, mentre C_{pK} tiene conto anche della posizione della media del processo rispetto alle specifiche. Un valore di C_p o C_{pK} inferiore a 1 indica che il processo potrebbe non essere in grado di soddisfare le specifiche richieste senza apportare miglioramenti. Valori superiori a 1 indicano una maggiore capacità del processo di rispettare le specifiche. Valori uguali a 1 indicano che il processo in esame ha il 99,73% di probabilità di rispettare le specifiche rispetto al modello definito. [13]

8.2 MISURE CHIMICHE

Le caratterizzazioni chimiche a cotto hanno una notevole rilevanza. Ne esistono di diverse tipologie: per esempio: HPLC, ossia la cromatografia liquida con luce polarizzata, è utile per capire la concentrazione chimica reale di alcuni agenti chimici presenti nelle mescole; la cromatografia su strato sottile, in questo caso si usa un solvente che scioglie il manufatto, per cui il solvente insieme alla soluzione che contiene tutti i componenti della miscela vengono fatti cadere su della carta assorbente e in funzione di dove migrano i composti si riesce ad avere

un apprezzamento qualitativo e approssimativamente quantitativo della presenza di un costituente rispetto ad un altro; la misura delle ceneri; la misura dello zolfo totale, quando il manufatto brucia si registra le quantità di anidride solforica e solforosa prodotte, analizzando i fumi si può risalire alla quantità di zolfo presente nel manufatto; la misura dell'umidità, particolarmente utile per manufatti che vanno a contatto con cavetti metallici i quali potrebbero corrodersi. [8]

8.3 MISURE FISICHE

Per le misure a cotto è necessario procedere alla cottura della mescola in pressa. Queste misurazioni sono realizzate su campioni preparati secondo una procedura ben definita e sono le seguenti:

- Durezza Shore A;
- Determinazione dell'allungamento alla rottura;
- Misura dei moduli di allungamento (MA10, MA50, MA100, MA300);
- Perdita P60 o resilienza.

In particolare, le misure che verranno prese in considerazione nello studio in questione sono le seguenti: durezza shore A, MA10 e P60.

8.3.1 Misura di durezza: Shore A

La misura di durezza shore A, A indentifica il profilo dell'indentatore, è di tipo puntuale relativa a dove si fa penetrare il durometro. È una prova grossolana e non distruttiva, si può fare anche sul manufatto finito; quindi, non bisogna preparare un provino ad hoc. Fornisce una indicazione macro della misura del modulo, perché il penetratore sta deformando il manufatto per entrare e la stessa cosa vale per un provino che viene tirato (Figura 8.1). Questo metodo consiste nel misurare in determinate condizioni l'indentazione di un determinato penetratore applicato su un provino con una pressione risultante dalla compressione di una molla calibrata. La durezza varia in senso inverso rispetto alla profondità di penetrazione. Questo tipo di tecnica viene usata per eseguire caratterizzazioni di nuove mescole, per monitorare la qualità, per il controllo sui semilavorati e sulle materie prime. Prima di iniziare la procedura di misurazione è necessario tarare lo strumento andando a identificare con due dischi di calibrazione i valori 0 e 100 di durezza. Il metodo è applicabile su superfici di prova lisce e piatte e a facce parallele con spessore di 5 mm. Solitamente si usa parte della placchetta usata per ricavare i provini di MA e di P60. Il durometro da laboratorio è formato da una colonna dove ci sono i dispositivi di misurazione e da un supporto stabile dove si adagia il provino. I parametri caratteristici sono i seguenti: forza di carico = 12.5 N; tempi di misura = 3 s; distanza minima tra i due piatti di misura = 12 mm; numero di punti da testare per provino = 5. Per quanto riguarda quest'ultimo parametro è necessario che i punti siano distanti tra loro circa 6 mm e distanti dal bordo del

campione almeno 12 mm. Il risultato verrà dato come media dei cinque valori. Le condizioni della stanza in cui si effettuano questo tipo di misure sono le seguenti:

- Temperatura $\rightarrow 23 \pm 2^\circ\text{C}$
- Umidità $\rightarrow 50 \pm 10\%$ HR (umidità relativa) [8]



Figura 8.1 Strumento usato per le prove di durezza, Shore A

8.3.2 Misura di modulo: MA10

Nella MA10 si impone una deformazione del 10% del tratto utile, il provino ad osso di cane (Figura 8.2) viene incastrato tra i morsetti della macchina e si applica una certa forza crescente. Lo strumento fornisce la forza per la quale si è ottenuto un allungamento del 10%. Conoscendo la sezione utile del provino è possibile ricavare il modulo elastico. Quest'ultimo caratterizza la rigidità di un materiale. Esso rappresenta la capacità di un materiale di deformarsi elasticamente sotto l'applicazione di uno sforzo, ritornando poi alla sua forma originale quando lo sforzo viene rimosso. In altre parole, il modulo elastico misura la relazione tra lo sforzo applicato a un materiale e la deformazione risultante. In pneumatica, questa rigidità influenza diversi aspetti come: l'attitudine a sopportare la carica e a trasmettere le coppie del motore, l'aderenza, l'usura e la resistenza al rotolamento. Il provino da usare deve rispettare una certa geometria e dimensioni, in particolare la larghezza deve essere di 5 mm. (Figura 8.3).

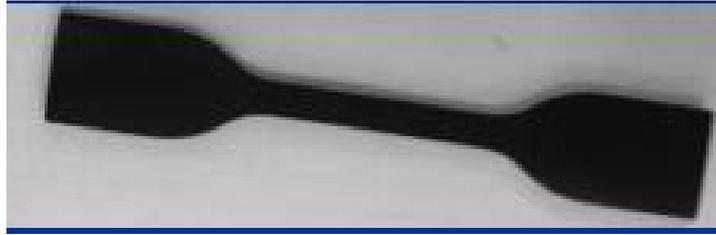


Figura 8.2 Provino ad osso di cane

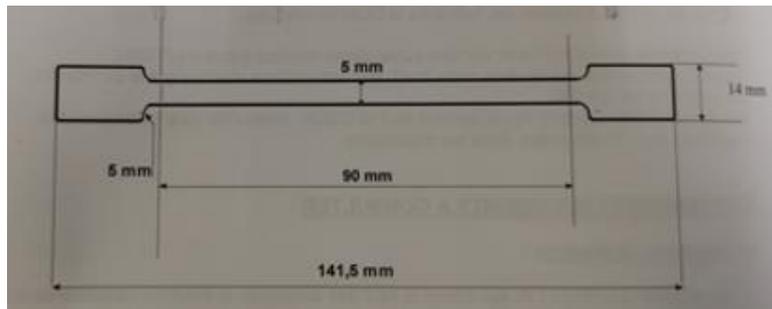


Figura 8.3 Tolleranze geometriche di un provino per MA10

Prima della prova vera e propria si va a misurare lo spessore medio del tratto utile, questo è importante per conoscere la sezione sulla quale agirà la forza.

Le pinze e un sistema pneumatico servono a mantenere il provino in posizione. La pinza inferiore unita alla base è fissa, mentre la pinza superiore è connessa ad una cella di carico e può muoversi in altezza grazie ad un sistema a trasmissione motore-vite. La cella di carico misura in continuo la forza resistente della provetta alla deformazione. La misura del modulo è preceduta da un ciclo di accomodazione e poi segue la misura (Figura 8.4).

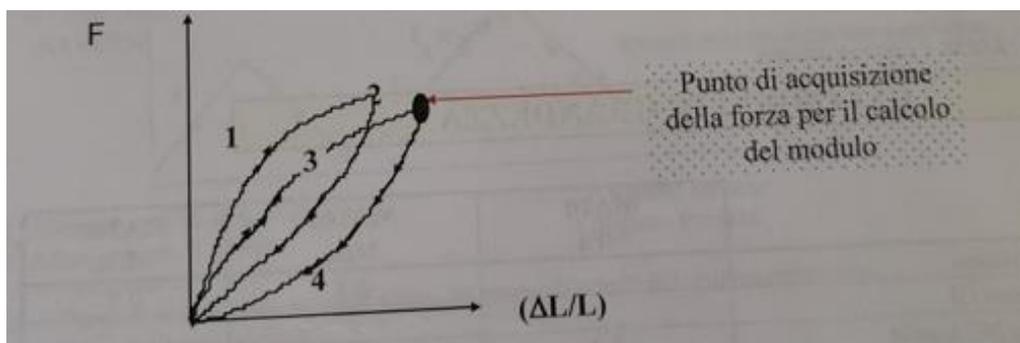


Figura 8.4 Cicli che si effettuano durante processo di misura

La forza acquisita in corrispondenza di una deformazione del 10% del tratto utile del provino permette di ricavare il modulo secondo le seguenti formule

$$\text{Modulo } MA = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

$$\text{con } \sigma = \frac{F}{S_0}$$

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

$$\text{per cui alla fine } MA = \frac{F \times L_0}{S_0 \times \Delta L}$$

Dove:

MA: modulo elastico [MPa]

σ : sforzo applicato [N/mm²]

ϵ : deformazione [-]

F: forza applicata durante lo spostamento considerato [N]

S₀: sezione iniziale del provino [mm²], larghezza teorica moltiplicato per lo spessore medio misurato

L₀: lunghezza iniziale del tratto utile [mm]

ΔL : allungamento applicato [mm]

È importante considerare le condizioni della sala dove vengono eseguite le misure che devono essere:

- Temperatura → 23 ± 2°C
- Umidità → 50 ± 10 % HR

Nella figura sottostante (Figura 8.5) è possibile osservare una schematizzazione di tutte le parti che compongono il sistema usato per la misurazione del modulo MA10. [8]

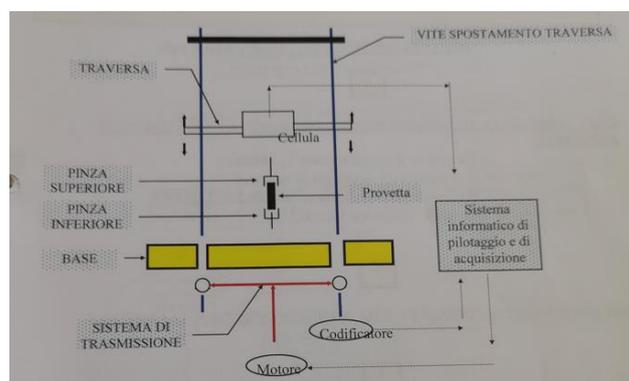


Figura 8.5 Schematizzazione di una macchina per la misura di MA10

8.3.3 Misura della resilienza: P60

La P60 è una misura di isteresi, ossia dell'energia che viene assorbita dal manufatto in gomma quando è sollecitato. Come risultato della prova si ottiene l'energia che si va ad introdurre all'interno di un manufatto in gomma meccanicamente e che va a degradarsi in calore rispetto a quella che viene restituita. Lo strumento è formato da un pendolo, il quale va ad impattare contro un provino, l'angolo di impatto è di 60 gradi e il provino viene termostato a 60° C. Dopo l'impatto, il pendolo rimbalza e ritorna indietro e si registra l'angolo di rimbalzo, il complemento a 60 gradi è l'energia gravitazionale che non ha restituito e quindi è l'energia che ha assorbito il provino per essere deformato, quindi è una misura dell'isteresi, deformazione rilassamento. Questa misura fornisce una indicazione sul ritorno elastico e sulla quantità di energia assorbita per deformare plasticamente il manufatto che poi va a degradare in calore.

I provini utilizzati devono presentare delle specifiche precise, come è possibile vedere in Figura 8.6.

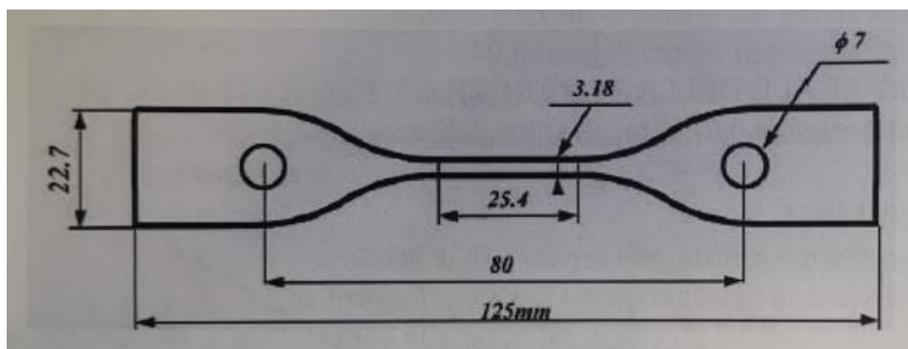


Figura 8.6 Tolleranze geometriche per un provino usato per la misura di P60

Questi prima di essere introdotti all'interno della macchina devono essere montati su degli appositi dadi, come si può osservare nella Figura 8.7.

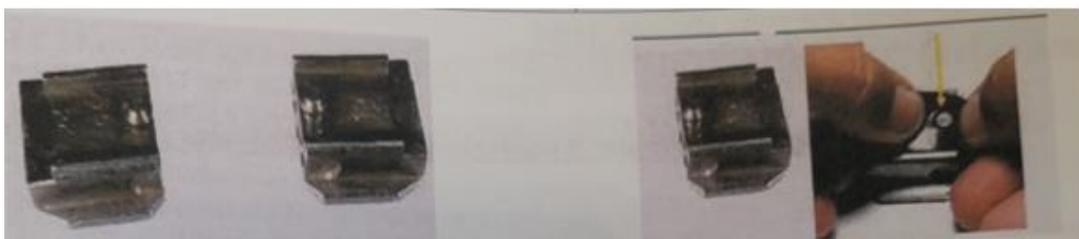


Figura 8.7 Disposizione dei provini di P60 sui dadi previsti

Una volta finita la preparazione dei provini è possibile procedere alla prova vera e propria. Dopo che i campioni sono stati introdotti nella macchina vengono portati a 60° C azionando per 10 minuti un sistema termico ventilato. Dopo 5 urti di accomodazione, il provino viene colpito da un pendolo che gli trasmette la sua energia cinetica. L'energia che non viene restituita dopo tre urti del pendolo permette di determinare la perdita. È possibile osservare una schematizzazione del processo nella Figura 8.8. Negli urti di accomodazione il pendolo viene portato alla posizione iniziale dopo ogni urto da un sistema motorizzato. Negli urti di misura il valore della perdita viene determinato a partire dalla posizione angolare del pendolo dopo il terzo urto. Questa particolare posizione è possibile misurarla grazie ad un codificatore ottico. Nella Figura 8.8 in basso è possibile vedere quali sono le posizioni che il pendolo assume durante la prova.

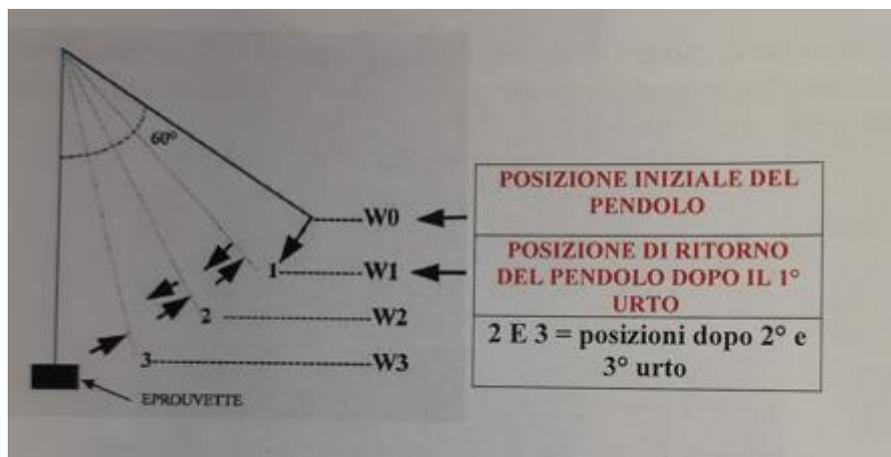


Figura 8.8 Posizioni specifiche assunte dal pendolo

Perdita al primo urto:

$$P\% = \frac{(W_0 - W_1)}{W_0} \times 100$$

Dove:

W_1 = energia finale dopo il primo urto

W_0 = energia iniziale

Perdita al terzo urto:

$$P\% = [1 - (\frac{W_3}{W_0})^{1/3}] \times 100$$

Dove:

W_3 = energia finale dopo il terzo urto

W_0 = energia iniziale

La perdita è espressa in %. Nel caso delle mescole il risultato varia solitamente tra 5 e 50%. [8]

8.3.4 Parametri statistici

Per monitorare le misure e accertarsi che queste siano conformi ai requisiti si fa uso di alcuni parametri statistici come:

Coefficiente di Variazione (CV): Il coefficiente di variazione (CV) è una misura statistica utilizzata per esprimere la variabilità relativa o la dispersione dei dati rispetto alla media. In altre parole, il CV è un indicatore di quanto la deviazione standard (misura della dispersione) è in rapporto alla media dei dati. Viene spesso utilizzato per confrontare la variabilità tra due o più set di dati che hanno unità di misura diverse o scale diverse. Il risultato è solitamente espresso come percentuale, il che rende più facile la comparazione tra diversi set di dati. Il CV è particolarmente utile quando è necessario confrontare la variabilità tra dati con unità di misura diverse o scale diverse, poiché esprime la dispersione in termini percentuali rispetto alla media.

Estesa: è la distanza tra l'estremo superiore e l'estremo inferiore di una distribuzione di dati. Questo può fornire informazioni sulla variabilità complessiva dei dati e sulla diffusione della distribuzione. Quindi se è presente una distribuzione di dati si fa la differenza tra il valore massimo e quello minimo dell'intervallo.

Media glissante: media presa sugli ultimi 4 valori temporali. Si prende il valore attuale e si fa una media con i 4 valori precedenti in ordine temporale. Da questo si ottiene un valore che permette di monitorare la media in un periodo più ristretto, ossia dell'ultimo mese di fabbricazione. I 4 valori rappresentano infatti l'andamento in un mese, perché il monitoraggio delle mescole viene effettuato una volta a settimana. È quindi una media progressiva calcolata sugli ultimi 4 valori nel lasso temporale. Questa media viene rappresentata sotto forma di grafico per individuare eventuali derive. Qui di seguito è possibile osservarne la formula.

$$\bar{x} = \sum_{i=n-3}^n \frac{x_i}{4}$$

Dove:

\bar{x} = valore medio della serie di dati misurati;

x_i = singolo dato;

n = ultima misura effettuata.

Scarto tipo o deviazione standard: è un indice di dispersione statistico, vale a dire una stima della variabilità di una popolazione di dati o di una variabile casuale. È uno dei modi per esprimere la dispersione dei dati intorno ad un indice di posizione, quale può essere, ad esempio, la media aritmetica o una sua stima. È calcolata come la radice quadrata della varianza. La

varianza è la media dei quadrati delle differenze tra ciascun dato e la media dei dati. È possibile osservarne la formula di seguito:

$$\sigma = \sqrt{S^2}$$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}$$

Dove:

σ o s = deviazione standard;

n = numero totale di dati;

\bar{x} = media dei dati.

Indice di dispersione (Id): indica la capacità di un processo essere ripetibile e affidabile. Maggiore è il valore dell'indicatore, migliore è la capacità. Qui di seguito è possibile osservare la sua formula e in basso una rappresentazione grafica (Figura 8.9).

$$Id = \frac{T_s - T_i}{6s}$$

Dove:

s = deviazione standard della serie di dati analizzati;

T_i = tolleranza inferiore;

T_s = tolleranza superiore.

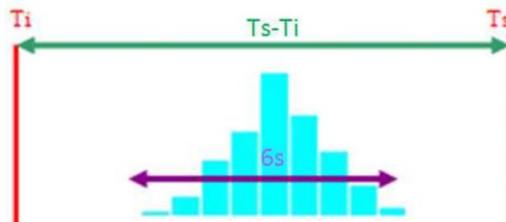


Figura 8.9 Rappresentazione grafica Indice di dispersione

All'interno del gruppo Michelin un valore di Id minore di 1 darà segnale di allerta, maggiore di 1 invece è segno che il processo è affidabile.

Indice di centraggio (Ic): rappresenta la capacità di un processo di produrre entro le tolleranze. Maggiore è il valore dell'indicatore migliore è la capacità. Qui di seguito è possibile osservare la formula e una sua rappresentazione grafica (Figura 8.10).

$$Ic = \text{Min} \left(\frac{T_s - \bar{X}}{3s} ; \frac{\bar{X} - T_i}{3s} \right)$$

Dove:

s = deviazione standard della serie dei dati raccolti;

\bar{X} = la media della serie dei dati analizzati;

Ti = tolleranza inferiore;

Ts = tolleranza superiore.



Figura 8.10 Rappresentazione grafica Indice di centraggio

8.3.5 Preparazione e processo di cottura

Finora è stato descritto come i processi di misura vengono eseguiti, ma una notevole importanza è rivestita dalla fase che precede il test vero e proprio, ossia la parte di preparazione e di cottura dei provini di mescola. Questa fase è fondamentale perché prevede una serie di passaggi che possono andare a condizionare i risultati finali nel caso in cui non si dovessero seguire le linee guida stabilite.

La parte del reparto Z dove si analizzano i campioni di mescola è direttamente collegata al reparto di produzione delle mescole vere e proprie. Dopo il passaggio finale di fabbricazione le mescole vengono stoccate e impilate. In base alle esigenze e ai piani di controllo, vengono prelevati dei campioni. Quest'ultimi vengono portati nella parte del reparto dove ha inizio la preparazione dei provini.

Il primo passaggio consiste nell'ottenere delle placche di mescola del peso compreso tra i 900 e 1000 grammi. Per fare ciò si usa uno strumento caratterizzato da una lama, detto taglierina che permette di ottenere delle lastre di mescola della forma e del peso richiesto. Per ciascuna tipologia di mescola ci saranno delle prove specifiche da eseguire e in alcuni casi la fase di preparazione può essere diversa. Per questo motivo la mescola viene sempre accompagnata da un foglio nel quale si riportano le informazioni principali: per esempio l'appellazione della mescola, data, richiedente, le prove che devono essere seguite, una serie di riferimenti orari.

Il passaggio successivo consiste nello scaldare la placca di mescola, in modo che risulti più facile la lavorazione nella calandra. Per cui la placca viene immersa in acqua calda ($80 \pm 5^\circ\text{C}$) per $8 \text{ minuti} \pm 10 \text{ secondi}$, in dei sacchi a tenuta stagna, poi viene prelevata e si inserisce nella calandra. Qui si procede con una “messa a foglio” della mescola cruda. La calandra è caratterizzata da due rulli, tra i quali vi è un certo spazio di distanza, nel quale viene fatta passare la mescola con una certa pressione effettuata manualmente. Si tratta di un processo a caldo e i due rulli hanno una velocità che può essere variata in base alle esigenze. I valori iniziali che vengono impostati sono i seguenti:

- Temperatura delle superfici dei cilindri. $90 \pm 5^\circ\text{C}$;
- Velocità dei cilindri: 7 a 10 m/min;
- Aperture delle orecchie: 180 mm.

Si effettuano undici passate all'interno della calandra e si misura lo spessore di questa lunga striscia di mescola che viene chiamata skim, in Figura 8.11.

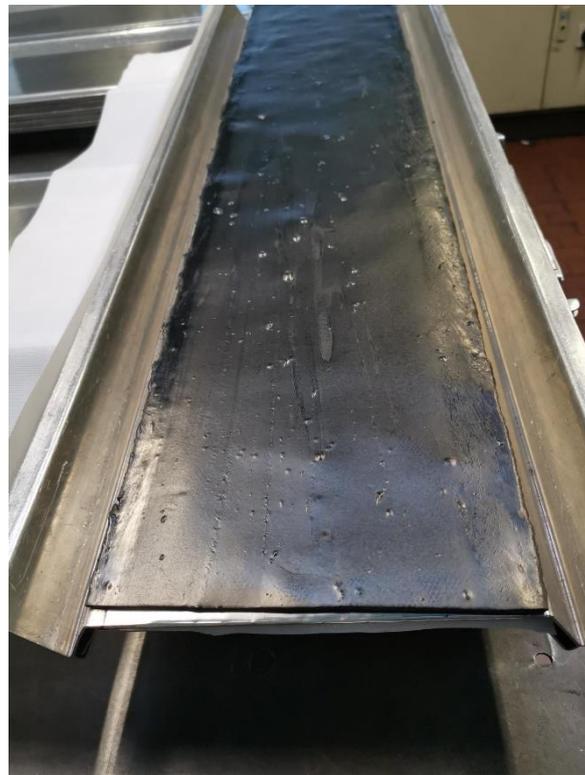


Figura 8.11 Skim di mescola

I primi passaggi sono detti “passate a destra”, servono per ridurre lo spessore e portarlo a circa 3 mm. In questa fase l’apertura dei cilindri viene progressivamente diminuita. Successivamente si eseguono le passate arrotolate per omogeneizzare. Qui l’apertura rimane costante per diverse passate. Gli ultimi passaggi servono, invece, per omogeneizzare e affinare lo spessore finale. Quest’ultimo deve essere di $2.8 \pm 0,2 \text{ mm}$. Per accertarsi di raggiungere l’esatto valore, si effettuano delle misure di spessore del foglio in 2 o 3 punti della zona centrale, tramite lo strumento in foto (Figura 8.12):



Figura 8.12 Strumento di misura per spessore

Il foglio di mescola cruda viene introdotto direttamente tra i cilindri, come in Figura 8.13, e si esegue una passata a destra:

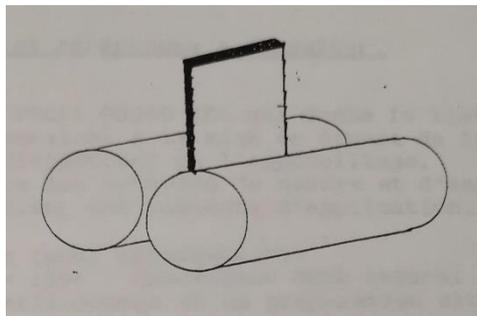


Figura 8.13 Passaggio di foglio di mescola tra cilindri

All'uscita dai cilindri il foglio viene arrotolato o piegato in maniera molto stretta su se stesso e viene reintrodotta perpendicolarmente nel senso del calandraggio della passata precedente (Figura 8.14).

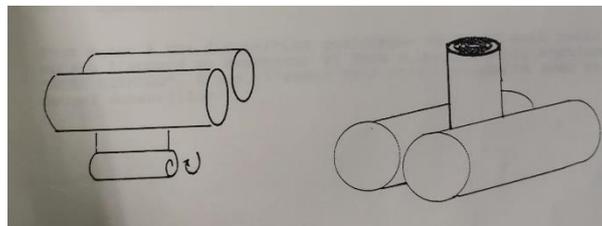


Figura 8.14 Passaggi mescola nei cilindri

I sistemi usati in calandra per regolare la larghezza dello skim vengono detti orecchie.

Gli skim ottenuti vengono adagiati in dei vassoi-supporti di alluminio (Figura 8.15). I vari vassoi della stessa mescola vengono impilati e si lasciano a riposare per nove ore. Solitamente per pulire da impurezze i vassoi si usa con un panno impregnato con dell'etanolo e per evitare che la mescola si attacchi al supporto si usano dei fogli di polietilene.

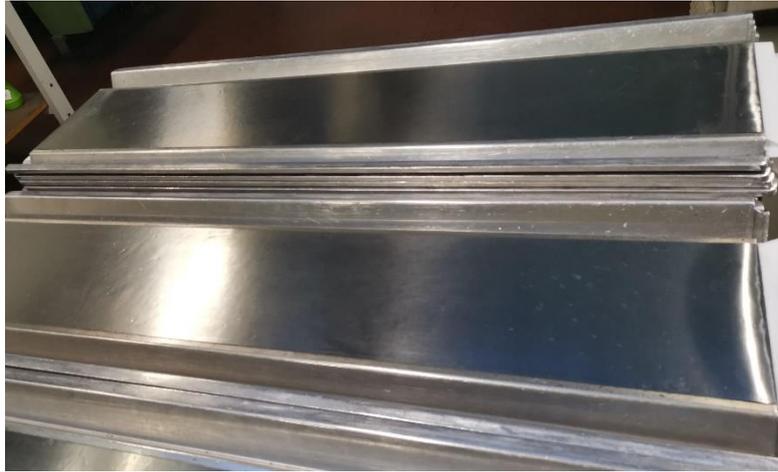


Figura 8.15 Vassoi di alluminio

Trascorse le 9 ore, lo skim viene tirato fuori dal supporto e si passa alla pressa pneumatica che permette di tagliare 6 placchette di forma quasi quadrata della miscola, come si può vedere dalla Figura 8.16. Le placchette devono avere uno spessore di 2,5 mm, 145 mm di larghezza e 150 mm di lunghezza.



Figura 8.16 Skim con schematizzazione delle 6 placchette

In base alle prove da eseguire verranno usate certe placchette piuttosto che altre. Solitamente le placchette più esterne vengono tralasciate, sono considerati sfridi, perché rappresentando l'inizio e la fine del calandraggio, per cui possono presentare maggiori difetti e spessori non uniformi. Per evitare che le proprietà misurate ne possano subire l'influenza solitamente le placche iniziali e finali non vengono usate. In questa fase, su ciascuna placchetta si attaccano al centro del bordo superiore delle etichette (Figura 8.17) che riportano diversi riferimenti, come identificazione del campione, posizione della placca nel foglio calandrato, prova da eseguire, data, richiedente.

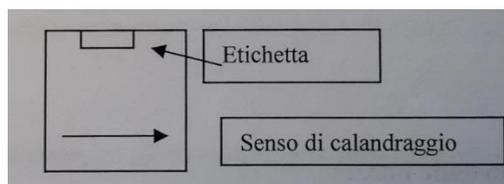


Figura 8.17 Posizione della etichetta nella placchetta

La numerazione delle placchette viene effettuata seguendo la direzione di calandraggio, dall'inizio alla fine dello skim. Ogni placchetta viene pesata, si conoscono le tolleranze che ogni tipologia di mescola deve avere e così si tiene traccia della conformità o meno del peso.

A questo punto si ha a che fare con placchette di mescola cruda e per ottenere delle informazioni su come questi materiali si comportino una volta assemblati in uno pneumatico è necessario procedere al processo di cottura. Durante la cottura avviene la vulcanizzazione per cui la mescola raggiunge le sue proprietà finali. Questo processo avviene all'interno della pressa a cloche (autoclave), un sistema con riscaldamento a vapore, formato da più livelli dove vengono posizionati gli stampi di cottura con le placchette di mescola (Figura 8.18).



Figura 8.18 Autoclave per cottura delle placchette

Per ciascuna tipologia di mescola bisogna impostare una certa legge di cottura che definisce le modalità di cottura, come temperatura e tempo necessario per porre a termine il processo di vulcanizzazione. Le fasi di preriscaldamento iniziale e quella finale di raffreddamento, durante la quale viene usata dell'acqua, sono costanti. Le leggi di cottura più citate nello studio saranno la 1, la 2, la 3 e la 4. La temperatura è uguale in questi quattro casi ed è di 150° C, varia invece il tempo che va da 15 minuti (legge di cottura 1) fino a 60 minuti (legge di cottura 4). Per effettuare la cottura le placchette vengono sistemate all'interno degli alveoli di uno stampo. È importante che gli stampi siano puliti e secchi. La parte che presenta l'etichetta viene messa a contatto con gli alveoli ed è importante rivolgere l'etichetta verso le parti esterne dello stampo. Ogni stampo presenta due alveoli, quindi per ogni stampo si possono cuocere due placchette, come si può vedere nella schematizzazione in basso (Figura 8.19). Nell'autoclave, invece, è possibile posizionare da 2 fino ad un massimo di 10 stampi.

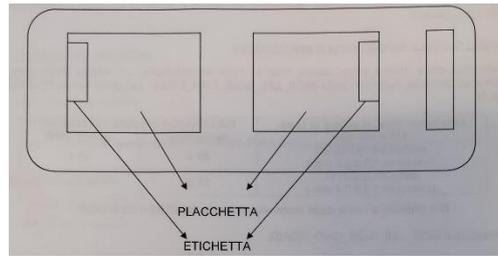


Figura 8.19 Posizionamento della placchetta nello stampo

Quando gli stampi sono due vanno posizionati nelle zone centrali, come indicato in Figura 8.20. È comunque buona regola in caso di una cottura con meno di 10 stampi lasciare le posizioni più in alto e più in basso della pressa vuote.

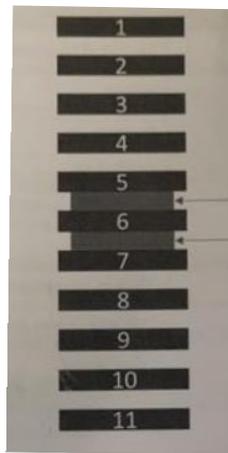


Figura 8.20 Posizionamento stampi

Le fasi di cottura sono le seguenti:

- Inserimento dei parametri (legge di cottura, numero stampi ecc.) tramite interfaccia uomo/macchina;
- Movimento cloche e chiusura cintura della pressa;
- Messa sotto pressione fino a 100 bar (7,08 MPa);
- Vapore libero tra 10 e 12 minuti;
- Vulcanizzazione e fine del vapore libero;
- Spruzzatura di acqua;
- Apertura;
- Bilancio di cottura.

A fine di ogni cottura viene stampato un documento che annuncia se la cottura è avvenuta in maniera conforme o meno e inoltre, riporta per ciascun stampo inserito il numero di cotture che ha effettuato. L'informazione sul numero di cotture è molto importante, infatti gli stampi dopo che vengono usati un certo numero di volte devono essere sostituiti, perché si è visto che questo

ha un impatto sulle misure. Questa è la motivazione principale che causa la sostituzione degli stampi. Cause secondarie possono essere le seguenti:

- Graffi e scollaggi dei rivestimenti su fondi e sui coperchi, in particolare nei punti di contatto con la gomma;
- Asperità in rilievo il cui diametro sia all'incirca di 5mm, causate da impurezze provenienti dai riscaldatori della pressa;
- Stampi deformati o resti di sbarbaggio rimasti adesi.

Dopo aver tirare fuori gli stampi dalla pressa, bisogna aprirli e prelevare le placchette. È importante che durante la fase di distacco delle placche dallo stampo non esercitare alcun tipo di forza brusca che potrebbe portare a deformare il materiale e quindi variare le sue proprietà. In alcuni casi, dipendentemente dalla mescola che si usa può essere necessario utilizzare dei sistemi che facciano leva per aprire lo stampo. Si procede eliminando le sbavature delle placchette, ossia “lo sbarbaggio” tramite delle forbici e inoltre, facendo uso di aria compressa si va ad eliminare l'acqua in eccesso sia dagli stampi che dalle placchette. Infatti, è previsto che gli stampi rimangano asciutti.

Dopo la fase di cottura, le placchette vengono portate nella sala misure a condizionare, ossia è necessario che stiano per otto ore a condizioni di temperatura e umidità definite nel paragrafo precedente. Questa fase non può, però, superare le 23 ore.

Trascorse le otto ore è possibile ricavare dalle placchette i provini specifici per ciascuna misura. La fase di taglio ha una rilevanza notevole, infatti questo passaggio deve essere eseguito con molta precisione per evitare di compromettere i risultati delle misure. Per effettuare le operazioni di taglio dei provini si usa una pressa di taglio pneumatica, come si può vedere in foto (Figura 8.21).

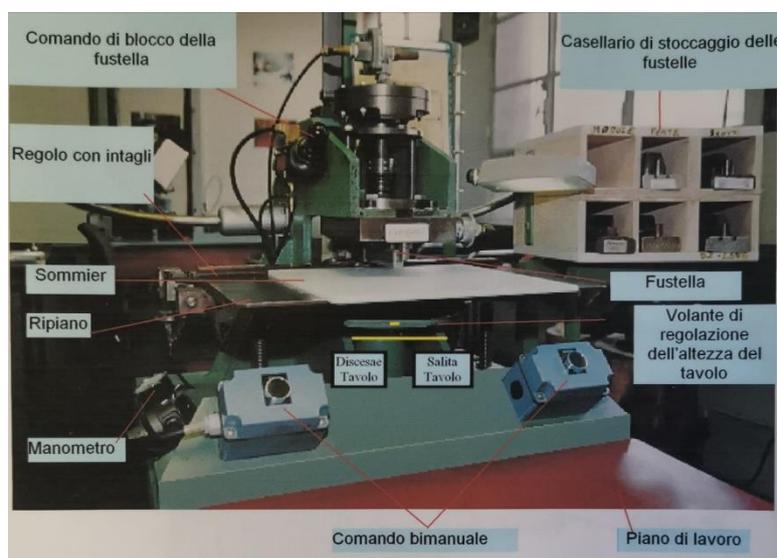


Figura 8.21 Pressa di taglio

In base al tipo di provino da ricavare si monta alla pressa un utensile con lama, detto fustella. Quest'ultima è formata da diversi parti come si può vedere nella Figura 8.22.



Figura 8.22 Fustella per il taglio

La fase di taglio procede poggiando la placchetta di miscela su un supporto in polipropilene stampato ad iniezione a sua volta poggiato su un supporto fisso, ma regolabile in altezza. Mentre la fustella scende al momento del taglio. La macchina di taglio è installata al riparo della polvere. Prima di effettuare il taglio è necessario verificare che le condizioni ambientali, dello strumento siano quelle previste dalle linee guide. Quando la pressa entrerà in funzione presenterà una pressione d'aria di $6 \pm 0,5$ bar, con una profondità di penetrazione di 0,5 mm. I vari provini si ricavano da posizioni diverse delle placchette in base alla misura da effettuare. In particolare, per le misure di MA si ricavano 2 o 3 provini per placchetta a partire dal bordo opposto rispetto all'etichetta. Questa zona è quella che indicativamente ha subito un processo di cottura più omogeneo perché rivolta verso l'interno dello stampo. Nella parte più alta della placchetta si ricavano i provini per la prova di impatto. Mentre nei residui della placchetta tra un'impronta e l'altra (Figura 8.23) si conducono le prove di durezza.

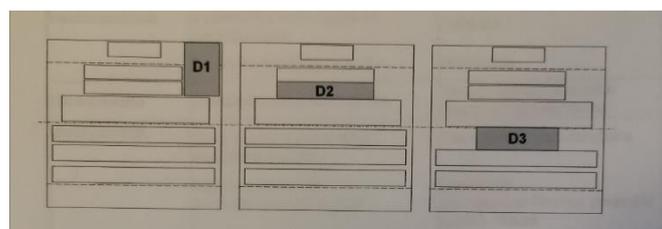


Figura 8.23 Posizionamenti per prove di durezza

È possibile osservare i piani di taglio Figura 8.24. Le misure denominate con DZ e con R non saranno prese in considerazione in questo studio.

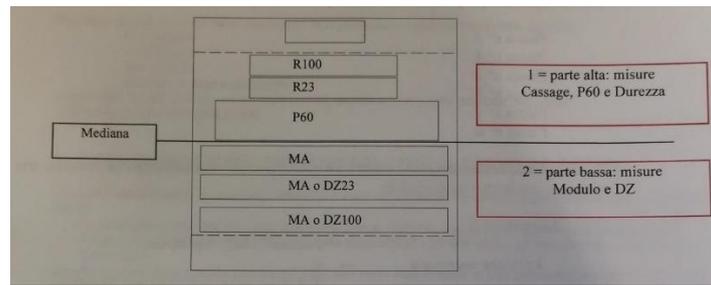


Figura 8.24 Piani di taglio per le varie caratterizzazioni

Ecco come risulta una placchetta dopo il taglio (Figura 8.25):



Figura 8.25 Placchetta dopo aver effettuato i tagli dei provini

Trascorsa un'ora dal taglio è possibile effettuare le misure. È previsto che le misure siano effettuate entro le 24 ore dell'entrata in laboratorio. Per questo motivo è sempre bene registrare data e ora di entrata in laboratorio.

Durante il processo di fabbricazione, possono esserci diverse variabili che sono accettabili, queste sono legate alle materie prime e alla lavorazione delle mescole. Minimo, però, deve essere l'impatto che riguarda la fase della preparazione e delle misure. In quest'ultima fase sono diversi i parametri che possono portare ad una dispersione dei risultati, in particolare quelli influenti sono i seguenti:

- Macchine
- Metodo
- Mano d'opera
- Materiali

In particolare, le tappe che hanno una influenza significativa sul processo sono le seguenti:

- Riscaldamento iniziale della placca in acqua, bisogna fare attenzione alla temperatura finale del campione e al tempo di trasferimento in calandra;

- Tiraggio del foglio, durante questa azione si trasferisce una certa energia alla mescola in base ai parametri di temperatura, diametro, velocità, distanza dei cilindri;
- Misura dello spessore dello skim;
- Stoccaggio dello skim a crudo sui vassoi di alluminio;
- Definizione e taglio delle placchette nel senso di calandraggio;
- Stoccaggio delle placchette;
- Evoluzione degli stampi;
- Raffreddamento delle placche dopo cottura e rimozione dagli stampi;
- Sbarbaggio delle placche dopo cottura, controllando la presenza di bolle, fori;
- Trasferimento in laboratorio;
- Condizionamento delle placche;
- Taglio dei provini.

La maggior parte di queste azioni deve essere seguita in intervalli di tempi ben definiti, come indicato nella Figura 8.26:

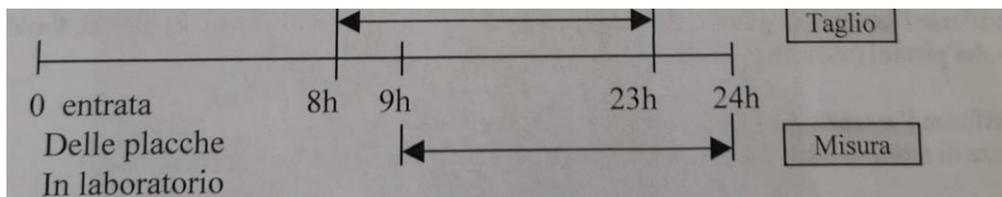


Figura 8.26 Schematizzazione degli intervalli orari tra un'azione e la successiva

Attenendosi scrupolosamente al modo operatorio definito per quest'ambito, rispettando le tempistiche ed eseguendo tutte le azioni previste, comprese quelle di manutenzione è possibile minimizzare la dispersione dei valori, ottenere dei risultati centrati con l'obiettivo ed evitare così che la fase di preparazione possa avere un impatto importante sull'intero processo di misura. L'unica variabile non eliminabile che rappresenterà sempre un rumore di fondo nel processo è dovuta alla mano d'opera, poiché gli operatori che si apprestano ad eseguire le varie azioni sono diversi, quindi anche con una manualità differente. [8]

9 STAMPI

Dato che gli stampi saranno i protagonisti dello studio è utile fornire delle descrizioni aggiuntive. Gli stampi usati attualmente, in marcia corrente, sono formati da un substrato di acciaio AISI 420 che rappresenta più del 99,9% della massa totale.

L'acciaio AISI 420 è una lega di acciaio inossidabile martensitico. La designazione "AISI 420" fa riferimento allo standard dell'American Iron and Steel Institute (AISI) che classifica e definisce le leghe di acciaio. Alcune informazioni principali sull'acciaio AISI 420:

- **Composizione chimica:** l'acciaio AISI 420 è noto per contenere una quantità significativa di cromo, che gli conferisce la sua resistenza alla corrosione. La sua composizione chimica tipica include circa il 13-14% di cromo, che è sufficiente per rendere l'acciaio inossidabile, e può anche contenere piccole quantità di altri elementi come il manganese, il silicio e il carbonio.
- **Proprietà martensitiche:** è una lega martensitica, il che significa che può essere temprato e indurito attraverso il trattamento termico. Questa caratteristica lo rende adatto per applicazioni che richiedono una buona resistenza meccanica e durezza.
- **Resistenza alla corrosione:** Grazie all'alto contenuto di cromo, l'acciaio AISI 420 offre una resistenza alla corrosione abbastanza buona, sebbene non sia paragonabile alla resistenza di leghe inossidabili austenitiche come l'AISI 304 o l'AISI 316.
- **Applicazioni comuni:** è spesso utilizzato in applicazioni che richiedono resistenza alla corrosione, durezza e capacità di taglio. È comunemente impiegato per la produzione di coltelli, lame chirurgiche, cuscinetti, attrezzi manuali e altri componenti che richiedono una combinazione di resistenza meccanica e resistenza alla corrosione.
- **Trattamenti termici:** L'acciaio AISI 420 può essere sottoposto a trattamenti termici come la tempra e l'indurimento per ottenere le proprietà desiderate. Questi trattamenti contribuiscono ad aumentare la durezza e la resistenza meccanica del materiale.

Gli stampi sono caratterizzati da una base, parte in cui sono presenti gli alveoli, e un coperchio. Le parti che andranno a contatto con la miscela presentano un rivestimento in PTFE, politetrafluoroetilene, commercialmente noto come Teflon. È possibile osservare come appaiono gli stampi nella Figura 9.1.



Figura 9.1 Stampi usati in marcia corrente

Affinché il polimero possa aderire all'acciaio si usa un primer che faccia da collante. Viene poi depositato un rivestimento di PTFE.

Questi rivestimenti presentano le seguenti proprietà:

- Eccellenti proprietà antiaderente;
- Ottima resistenza all'abrasione;
- Temperatura di esercizio da -40°C a 205°C ;
- Ottima resistenza a diversi agenti chimici e solventi;
- Colore verde, aspetto liscio;
- Sistema composto da un primer e una finitura;
- Temperatura di cottura compresa tra 340°C e 400°C ;
- Spessore film secco consigliato da 20 a $40\ \mu\text{m}$ durante l'uso.

Viene solitamente usato in corpi da stampaggio (stampi), da stoccaggio (serbatoio, tramoggia, cisterna), per trasporto (coclea di alimentazione, pressa) di materiali vari come colle, gomme, plastiche

La tecnica usata per depositare il rivestimento prende il nome di spray painting. Questa tecnica coinvolge la spruzzatura di una sospensione liquida di particelle di rivestimento, spesso chiamata vernice, su una superficie per formare uno strato uniforme e aderente. Il rivestimento è preparato come una sospensione liquida che contiene particelle fini del materiale desiderato. Questo può includere pigmenti, resine, solventi e altri additivi che conferiscono determinate proprietà al rivestimento. La sospensione liquida viene inviata attraverso una pistola a spruzzo o un ugello. La pressione dell'aria o un meccanismo simile atomizza il composto, rompendola in piccole gocce. L'atomizzazione è fondamentale per ottenere una distribuzione uniforme delle particelle sulla superficie del substrato. Le gocce atomizzate vengono dirette verso il substrato da un ugello. Le particelle di vernice impattano il substrato e aderiscono ad esso. Successivamente, il solvente presente nella sospensione inizia ad evaporare, lasciando le particelle di rivestimento sulla superficie del substrato.

Per quanto riguarda gli spessori depositati esistono delle tolleranze che devono essere rispettate. In particolar modo, andando a misurare lo spessore del rivestimento a due strati per rimanere in campo di conformità è necessario trovare un risultato tra 15-35 micrometri. Questi limiti, anche se indebitamente, sono stati applicati anche allo stampo ad uno solo strato.

9.1 PTFE

Il politetrafluoroetilene (PTFE) è un fluoropolimero, classificato tra termoplastici. È stato scoperto dal dottor Roy J. Plunkett presso la compagnia DuPont ed è noto commercialmente come Teflon. Il PTFE viene polimerizzato a partire dal monomero tetrafluoroetilene (TFE). È caratterizzato da legami C-F e presenta la seguente formula $[CF_2-CF_2]_n$. È un composto ad alto peso molecolare per via del forte legame tra il carbonio e il fluoro e presenta una natura semicristallina. Il suo punto di fusione medio è collocato tra 325 e 335°C, presenta quindi un'elevata resistenza termica e un'alta temperatura di lavoro. Per via delle sue proprietà è molto usato nel mondo industriale, spesso come rivestimento antiaderente che resiste a cicli ad alte temperature, per esempio per cuscinetti o ingranaggi. Grazie alle sue caratteristiche dielettriche può essere usato in applicazioni come isolante, per esempio come rivestimento di cavi e circuiti stampati. La struttura del PTFE è mostrata nella Figura 9.2.

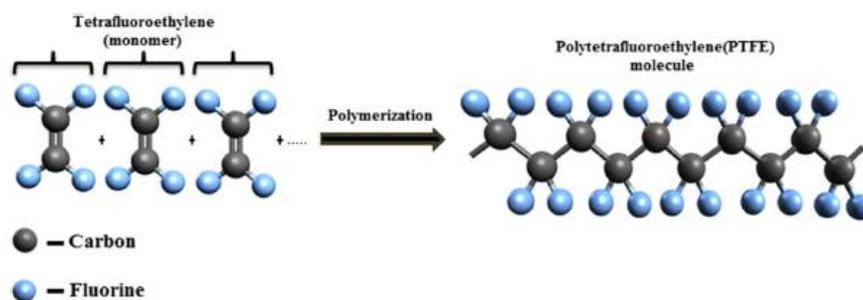


Figura 9.2 Struttura PTFE

Proprietà (Figura 9.4):

- Superficie idrofobica causata da una bassa energia superficiale ($\gamma = 20 \text{ mJ/m}^2$);
- Basso coefficiente di attrito ($\mu < 0,1$ su acciaio);
- Ottima resistenza all'abrasione;
- Superficie lubrificante, dovuto al fatto che gli atomi di fluoro sono molto vicini tra loro, formano una superficie liscia e pressoché cilindrica sulla quale le altre molecole scivolano via facilmente;
- Non elevata resistenza all'usura;
- Semicristallino con temperatura di transizione vetrosa di 125°C;
- Duttile;
- Scarso comportamento a flessione;

- Elevato fenomeno di creep, ossia di scorrimento viscoso, il che rende difficile la resistenza del PTFE in condizioni fisiche difficili;
- Inerte chimicamente;
- Non reattivo chimicamente;
- Insolubile in solventi organici come idrocarburi, esteri, fenoli a causa delle basse forze di interazioni tra il fluoro carburo e le altre molecole;
- Rispetto ad altri polimeri le prestazioni in termini di conduttività termica sono eccellenti;
- Stabile termicamente, grazie alla disposizione altamente lineare e cristallina degli atomi;
- Conduttività termica di $0,283 \text{ W/mK}$

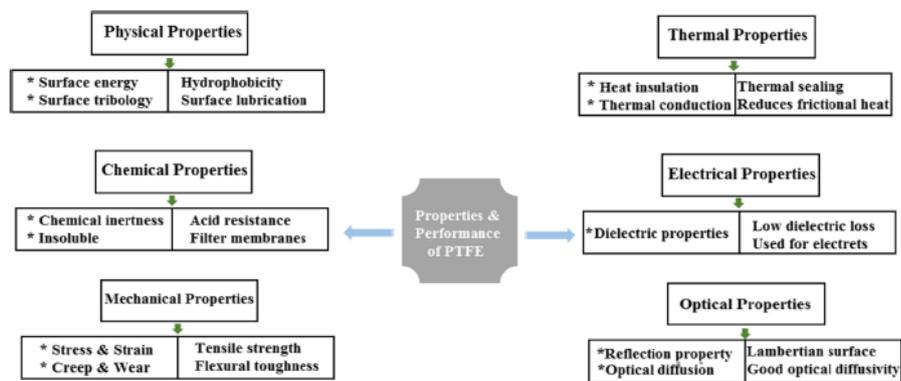


Figura 9.3 Schematizzazione delle proprietà

Per il tipo di applicazione che il PTFE riveste nel caso del laboratorio fisico, importanti sono le proprietà tribologiche. La tribologia è la scienza che si occupa di descrivere il contatto tra due superfici, e quindi tiene conto di tutte le proprietà correlate come usura, attrito, lubrificazione. In basso (Figura 9.4) è possibile osservare il diagramma Ashby dove diversi classe di materiali vengono analizzati in base alle proprietà di durezza e resistenza ad usura. [14] [15]

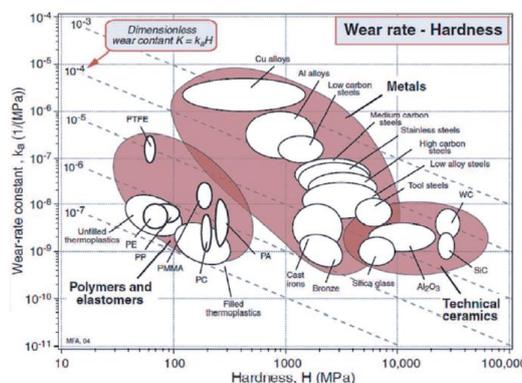


Figura 9.4 Diagramma Ashby

Il PTFE presenta una buona posizione per quanto riguarda la resistenza ad usura rispetto agli altri polimeri ed elastomeri considerati. Nonostante questo, dopo un certo numero di cotture in pressa, il PTFE tende a degradarsi, si stacca dallo stampo. La superficie inizia ad assumere certe irregolarità e rugosità evidenti ad occhio nudo (Figura 9.5).



Figura 9.5 Usura rivestimento di Teflon

Il rivestimento di PTFE non è più in grado di sopportare altri cicli di cottura. A questo punto lo stampo viene rimandato al fornitore che si occupa di eliminare i residui del vecchio rivestimento e di depositarne uno nuovo. La tecnica usata per rendere il substrato nuovamente disponibile ad accettare un nuovo rivestimento prende il nome di sabbiatura. Ogni fornitore usa il suo metodo specifico, in generale si fa uso di particelle di dimensioni diverse che esercitano un'azione abrasiva sul substrato.

Attraverso uno studio svolto in passato è stato possibile constatare come l'usura dello stampo giochi un ruolo nella progressiva evoluzione nel tempo del modulo MA10 e P60, come è possibile notare nella (Figura 9.6).

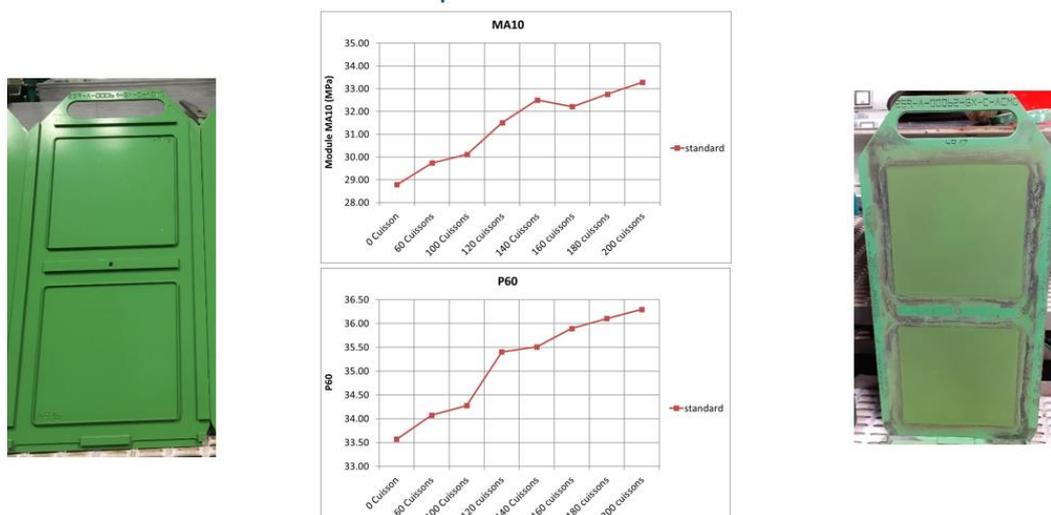


Figura 9.6 Andamento delle proprietà in funzione del numero di cotture

Da questo studio interno al gruppo Michelin si è osservata una tendenza del modulo MA e della perdita crescente all'aumentare del numero delle cotture (Figura 9.7):

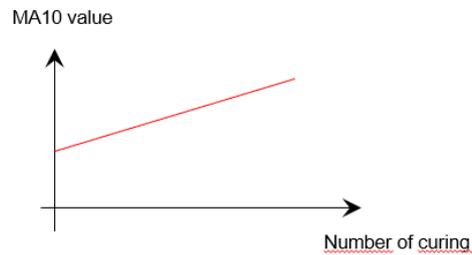


Figura 9.7 Andamento MA in funzione del numero delle cotture

Per ricercare la causa di questa tendenza caratteristica del modulo sono stati condotti diversi studi. L'ipotesi principale per spiegare questo fenomeno è ricollegabile allo stato di usura del rivestimento di PTFE che tende ad avanzare con il numero delle cotture. Conducendo una analisi topografica sulle placchette di mescola già vulcanizzate è possibile avere una ricostruzione in negativo della superficie degli stampi. Dalla Figura 9.8 è possibile osservare come ci sia una evoluzione passando per esempio da 60 a 200 cotture:

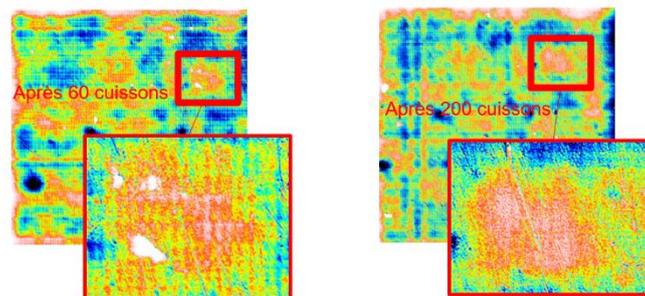


Figura 9.8 Rappresentazione topografica placchette

Quello che si è dedotto è che la rugosità iniziale, propria del rivestimento, tende ad appiattirsi all'aumentare del numero delle cotture. La rugosità è, però, essenziale, perché fornisce una serie di punti di appiglio alla mescola durante la cottura, crea maggiore attrito per cui la mescola ha maggiore difficoltà a scivolare dagli alveoli. Per dimostrare come durante la cottura vi sia effettivamente uno scivolamento tra la mescola e la superficie del rivestimento sono stati presi dei punti di riferimento e questi sono stati individuati in una placchetta cruda e in una cotta. Come si vede dalla Figura 9.9, il pallino verde rappresenta il punto di partenza sulla placca cruda, mentre il pallino rosso è indice del punto di arrivo sulla mescola cotta.

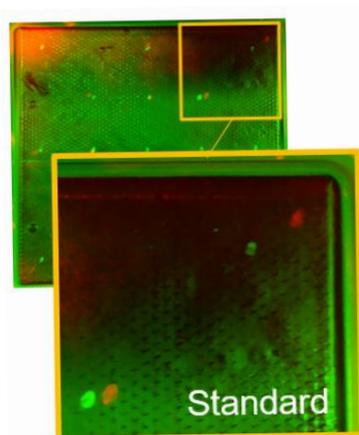


Figura 9.9 Immagini sovrapposte di placchette cotte e crude mostrano spostamenti della placchetta durante le cotture

Tra i due punti vi è una certa distanza, segno che effettivamente c'è stato uno spostamento. Un'ulteriore prova è stata fatta inserendo degli inserti di gomma gialla all'interno delle placchette (Figura 9.10).

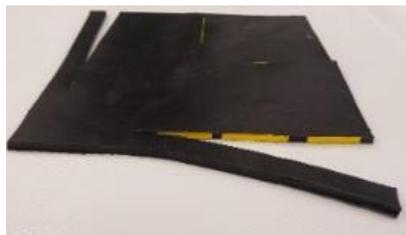


Figura 9.10 Inserti gialli nella placchetta di mescola

Sono stati eseguiti dei tagli attraverso lo spessore e si è notato come la parte gialla si deforma, si muove all'interno della mescola (Figura 9.12).



Figura 9.11 Scatti degli spessori di gomma, per visualizzare inserto giallo

Queste dimostrazioni hanno portato a dedurre che l'usura dello stampo comporta delle variazioni superficiali del rivestimento, ci sono degli scorrimenti all'interfaccia che provocano differenti deformazioni volumetriche durante la cottura. Si è quindi ipotizzato che questo possa essere il motivo per il quale si hanno delle variazioni di modulo MA e P60.

Sugli stampi ricevuti, prime di metterli in uso, si fanno dei controlli come:

- Rugosità
- Planarità
- Spessore
- Adesione

9.2 RUGOSITÀ

Le superfici possono apparire visivamente molto diverse tra loro, da lucide e lisce a ruvide e opache. Queste differenze esterne sono dovute alla diversa rugosità superficiale di ogni parte. La rugosità è una rappresentazione dell'asperità microscopica. È possibile notare che le superfici incarnano una forma complessa fatta di una serie di picchi e depressioni di diverse altezze, profondità e spaziatura. La rugosità superficiale non solo influisce sull'aspetto dell'oggetto, ma produce anche texture e differenze tattili. Se una parte entra in contatto con un'altra superficie, la sua rugosità superficiale influisce sulla quantità di usura o sulla capacità di formare una giunzione. Se la parte deve essere verniciata, la rugosità influisce anche sullo spessore della vernice.

Parametri chiave:

- S_a : è una estensione di R_a al caso della superficie. R_a fornisce un'indicazione della rugosità media di una superficie, misurando quanto la superficie si discosta dalla sua linea media su una scala di lunghezze di onde;
- S_z : è definito come la somma del valore del picco più alto e del valore della depressione più profonda dell'area definita. Rappresenta l'altezza massima;
- S_v : è il valore assoluto della depressione più profonda nell'area definita;
- S_p : rappresenta il valore del picco più alto nell'area definita;
- S_{ku} (Figura 9.12): viene utilizzato per valutare la simmetria della distribuzione delle altezze delle asperità sulla superficie. Indica se le asperità predominano nella parte superiore o inferiore della superficie. Un valore positivo indica che le asperità più elevate sono concentrate nella parte superiore della superficie, mentre un valore negativo suggerisce che le asperità più basse sono concentrate nella parte inferiore. Un valore pari a zero indica una distribuzione perfettamente simmetrica. In generale, valori di S_{ku} più lontani da zero indicano una maggiore asimmetria nella distribuzione delle asperità sulla superficie.

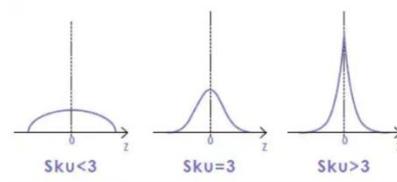


Figura 9.12 Forma delle asperità secondo S_{ku}

- S_{sk} : rappresenta il grado di distorsione della forma di rugosità (asperità).
 $S_{sk} < 0$: la distribuzione dell'altezza è asimmetrica al di sopra del piano medio.
 $S_{sk} = 0$: La distribuzione dell'altezza (picchi e buche) è simmetrica attorno al piano medio.
 $S_{sk} > 0$: la distribuzione dell'altezza è asimmetrica al di sotto del piano medio.
- S_q : rappresenta la deviazione quadratica media. Questa misura è utilizzata per valutare la distribuzione delle altezze delle asperità sulla superficie. fornisce una misura della dispersione delle asperità dalla linea media. In pratica, un valore maggiore di S_q indica una maggiore variazione nelle altezze delle asperità sulla superficie, riflettendo una maggiore rugosità. [16]

Per misurare i vari parametri che caratterizzano la rugosità è stato usato uno strumento capace di analizzare superfici diverse. È in grado di condurre un'analisi di contatto o senza contatto. Nel primo caso viene utilizzata una sonda meccanica con risoluzione micrometrica che prende delle misurazioni in punti definiti, come indicato nella Figura 9.13.

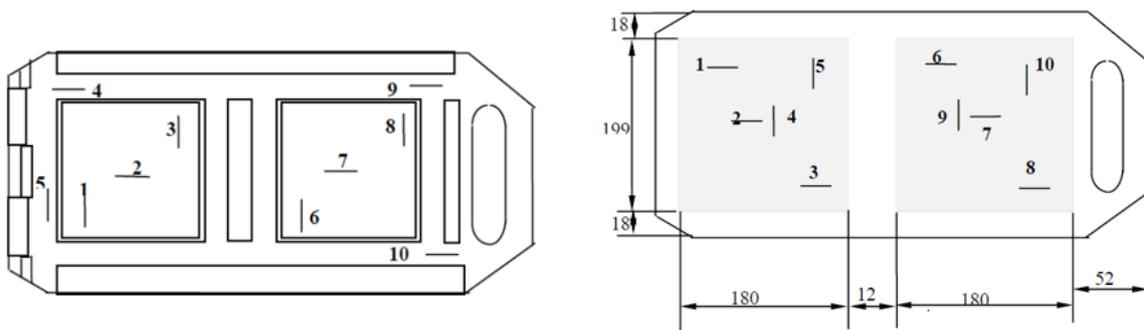


Figura 9.13 identificazione di punti per le misurazioni su base e coperchio dello stampo

Sia per base che per coperchio si rivelano 10 punti che servono per calcolare il parametro R_a in micrometri, se ne calcola la media, Le tolleranze nel caso del teflon sia per base che per coperchio prevedono che il valore medio sia inferiore a $1,6\mu\text{m}$.

Nel secondo caso, invece, si sfruttano i principi dell'analisi confocale cromatica, dell'interferometria e della triangolazione laser (risoluzione fino a $0,5\text{nm}$) al fine di ottenere una rappresentazione topografica della superficie.

9.3 SPESSORE E PLANARITÀ

I controlli di planarità e spessore vengono fatti a campioni sia sulla base che sul coperchio dello stampo.

Per la tipologia di studio che ho avuto la possibilità di intraprendere ho avuto modo di approfondire le tecniche e gli strumenti che permettono di misurare lo spessore del rivestimento e la sua planarità. Prima delle misure di controllo gli stampi devono essere condizionati per circa 24 ore alle seguenti condizioni:

- Da 15 a 35°C
- Da 30 a 70% di umidità relativa

Passato questo lasso di tempo, lo stampo viene poggiato su un supporto con tre perni che a sua volta si trova su un tavolo di marmo (Figura 9.14).



Figura 9.14 Supporto a tre perni usato per poggiare elementi dello stampo

La misura dello spessore del rivestimento prevede l'uso di uno strumento come Figura 9.15. Si tratta del MiniTest 650 FN, il quale lavora su due principi, quello dell'induzione magnetica e quello delle correnti parassite. La sonda FN può misurare su substrati di tipo metalli ferrosi e non ferrosi. Quando si passa alla modalità automatica, la sonda identifica il tipo di substrato e passa automaticamente al principio di misura adatto. È uno strumento compatto, maneggevole che conduce una misurazione non distruttiva, veloce e precisa. È alimentato a batteria, è dotato di un cavo sonda lungo 1 metro e di un ampio display che mostra le informazioni per l'utente. I sistemi di sonda sono montati a molla nel manicotto. Questo garantisce un posizionamento sicuro e stabile della sonda e una pressione di contatto costante. La punta della sonda risulta essere emisferica ed è realizzata in un materiale duro e durevole. Si tara lo strumento su 0 usando una piastrina di metallo ferroso senza rivestimento e dopo di ciò si passa sullo stampo rivestito. Si vanno a sondare dieci punti come descritto nella mappa sottostante (Figura 9.16), per ogni punto si fanno tre misurazioni e poi se ne calcola la media.



Figura 9.15 Strumento per la misura dello spessore del rivestimento

Alla fine, si avranno dieci valori dei quali se ne calcola la media. Affinché lo stampo risulti conforme lo spessore deve rispettare le seguenti tolleranze: $25 \pm 10 \mu\text{m}$. Questo vale sia per base che per coperchio dello stampo.

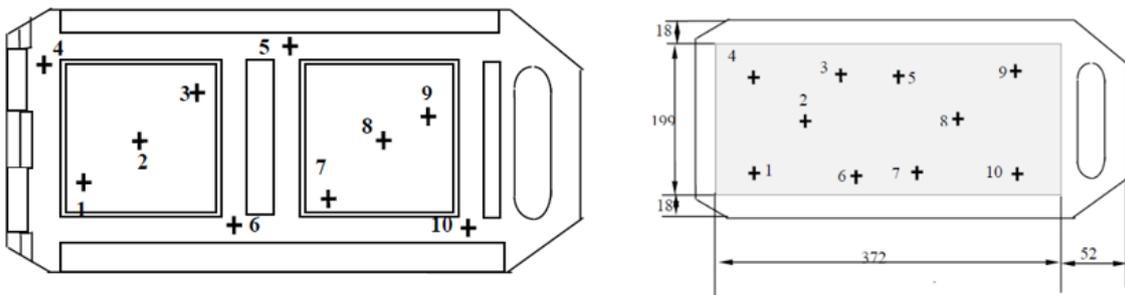


Figura 9.16 Punti per la misura dello spessore

La misura della planarità prevede l'uso di uno strumento che si sviluppa verticalmente, caratterizzato da un supporto e un comparatore che termina con uno stilo (Figura 9.17). Questo strumento consente il confronto tra una dimensione stabilita e quella dei pezzi che si devono controllare. Nel comparatore si leggono quindi le variazioni in più o in meno di una dimensione reale rispetto a quella usata come riferimento. Se queste variazioni sono comprese nei limiti di tolleranza la dimensione controllata è accettabile, in caso contrario si ha scarto.

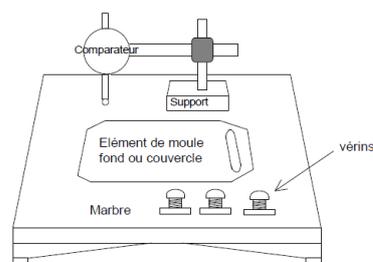


Figura 9.17 Piano di lavoro e strumenti per la misura dello spessore e planarità

La planarità rappresenta un indice dell'uniformità di una superficie. La planarità è la misura della forma di una superficie, ed indica se tutti i punti lungo di essa giacciono sullo stesso piano. La tolleranza della planarità garantisce che una determinata superficie si trovi all'interno di due piani immaginari, perfetti e paralleli. Il primo passo consiste nell'acquisire alcuni punti sulla superficie, in modo da individuare un involuppo di due piani paralleli che includano tutti questi punti. La distanza tra i due punti più lontani corrisponde alla planarità. In altre parole, la zona di tolleranza è compresa tra i punti accettabili più alti e bassi sul piano della superficie da misurare. Infatti, la parte più sporgente e quella più concava devono trovarsi a una distanza specifica tra due piani verticalmente separati.

In questo tipo di controllo i punti scelti per le misurazioni si trovano nelle zone esterne agli alveoli (Figura 9.18), più precisamente nelle zone dove la miscela può fluire durante la cottura. Si eseguono 4 misurazioni, spostando lo stilo, in modo da ricercare minimi e massimi e poi se ne ricava la media. Nel punto A si tara lo strumento su 0.

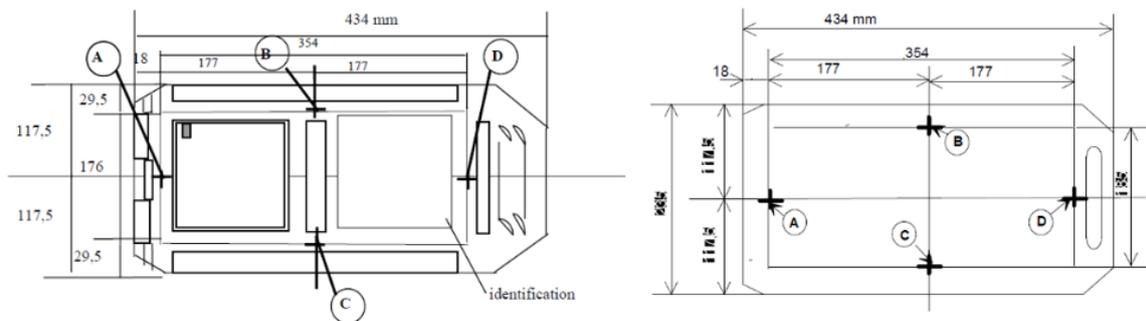


Figura 9.18 Punti per la misura della planarità

Le tolleranze da rispettare sono le seguenti:

- Nel caso del coperchio il valore medio della planarità deve essere inferiore a 1,000 mm
- Nel caso della base il valore medio della planarità deve essere inferiore a 0,700 mm.

10 PRESENTAZIONE DELLO STUDIO

Negli ultimi due anni si è assistito ad un progressivo degrado degli indici di dispersione I_d e centraggio I_c sulle caratteristiche misurate a cotto non solo nell'attività rubber mixing Michelin di Cuneo, ma anche in altri siti in Europa e nel mondo. Un forte impatto alla base di questa tendenza è sicuramente legato al contesto geopolitico che ha comportato dei cambi di sourcing di materie prime molto più frequenti e introducendo nuovi fornitori determinando in tal senso una maggiore variabilità sul processo di produzione.

Ma non tutto si limita ad una questione di materiali in ingresso al processo produttivo. Si ipotizza anche un'influenza più o meno marcata della catena di misura legata alle specifiche misurate con processi a cotto ovvero campioni e provette di gomma vulcanizzata.

Per fronteggiare e comprendere tale tendenza di maggiore variabilità sono tutt'ora in corso degli studi che riguardano le materie prime, il processo di produzione e di gestione degli invecchiamenti dei materiali, ma soprattutto studi legati ai processi di misura relativi alle specifiche dove si osserva maggiore variabilità. Questo approccio è accompagnato anche da un monitoraggio più intensivo e un'analisi sistematica degli indici di centraggio e di dispersione con particolare attenzione ai casi dove la capacità di processo è inferiore a 1.

La mia presenza come tirocinante ha permesso di approfondire l'analisi relativa all'influenza della catena di misura sulla dispersione dei valori delle specifiche misurate a cotto. Ho avuto modo di analizzare a fondo e correlare i risultati del controllo qualità nell'evoluzione del tempo e in relazione allo spessore del Teflon. Ho avuto l'occasione di interfacciarmi con team di stabilimenti diversi e con il centro di ricerca Michelin nella sede centrale a Clermont Ferrant. Mi sono occupata di un lavoro di ricerca e di correlazione dati che si riferiscono ad un periodo che va dal 2019 al 2023, focalizzando l'analisi sugli ultimi di 2 anni di maggiore variabilità e dispersioni dei valori misurati. È iniziata così una fase di ricerca e di approfondimento durante la quale si è trovata una tendenza generale: i valori di modulo MA10 e di isteresi indicata come perdita P60 risultano maggiormente addensati nella parte dell'intervallo tra il valore target e la tolleranza superiore, si ha quindi una deriva delle proprietà verso valori più elevati. È possibile osservare questo nei grafici in basso (Figura 10.1), dove viene rappresentata la media glissante, attraverso la quale si ottiene una certa curva di tendenza per modulo MA10 e P60. Per motivi di confidenzialità è stato necessario omettere i valori numerici e assoluti dei moduli e delle perdite. Quello che, però, è importante notare è l'andamento generale, ossia a partire dal 2021 fino all'anno corrente i risultati risultano traslati verso l'intervallo superiore delle tolleranze, come si può vedere dai dati evidenziati dal riquadro in rosso. E nel caso di alcune mescole e caratterizzazioni questa tendenza si è sviluppata per un arco di tempo più lungo, a partire dal 2020. La linea in blu rappresenta il valore target, mentre i punti la media glissante. I grafici rappresentano modulo MA10 e P60 rispettivamente per le mescole A, B e C (basso, medio e alto modulo).



Figura 10.1 I primi due grafici rappresentano il modulo e la perdita per la miscela A, i successivi due il modulo e la perdita per la miscela B, gli ultimi due il modulo e la perdita per la miscela C

Questi grafici si riferiscono a misure effettuate su mescole diverse, con formulazioni diverse, con materie prime di diversa natura e provenienti da lotti differenti. Quello che hanno in comune

è solamente il piano di misure e soprattutto la fase di preparazione. Quindi si ipotizza che non si tratti di un degrado del modello mescola, bensì della qualità misura e questo tipo di degrado è principalmente messo in evidenza dagli indici di dispersione e centraggio e in particolar modo dal valore dello scarto tipo. Per fare ciò si sono analizzati gli indici citati riferiti al periodo 2019-2020 quando si registrano dei valori più allineati al valore target delle specifiche e dove si osserva una minore dispersione. Tali valori sono stati confrontati con i risultati del periodo 2021-2023 quando si sono riscontrati delle allerte di possibili non conformità opportunamente gestite tramite dei piani di controllo specifici e rinforzati. Attraverso l'uso del software *Aspro*, di creazione e utilizzo esclusivo Michelin, è stato possibile raccogliere e graficare queste informazioni. Nelle seguenti tabelle (Tabella 1) è possibile osservare: lo scarto tipo, l'indice di centraggio e l'indice di dispersione per le mescole A, B e C. I dati riportati sulla sinistra si riferiscono al periodo 2019-2020, mentre quelli riportati a destra si riferiscono al lasso di tempo tra il 2021-2023.

Tabella 1 Scarto tipo, Ic e Id per le tre diverse mescole, per diversi processi di misura e in due periodi differenti, 2019-2020 e 2021-2023

Mescola A - 2019-2020			
Caratterizzazione	Scarto tipo	ID	IC
MA10	0,37	1,17	1,17
MA100	0,12	1,88	1,71
P60	0,78	1,23	1,22

Mescola A - 2021-2023			
Caratterizzazione	Scarto tipo	ID	IC
MA10	0,49	0,88	0,78
MA100	0,17	1,27	1,15
P60	1,04	0,93	0,83

Mescola B - 2019-2020			
Caratterizzazione	Scarto tipo	ID	IC
MA10	1,26	1,27	1,05
MA100	-	-	-
P60	0,72	2,56	1,76

Mescola B - 2021-2023			
Caratterizzazione	Scarto tipo	ID	IC
MA10	1,75	0,92	0,61
MA100	-	-	-
P60	0,82	2,25	1,50

Mescola C - 2019-2020			
Caratterizzazione	Scarto tipo	ID	IC
MA10	2,16	1,23	0,78
MA100	-	-	-
P60	0,73	2,15	1,62

Mescola C - 2021-2023			
Caratterizzazione	Scarto tipo	ID	IC
MA10	2,66	1,00	0,93
MA100	-	-	-
P60	0,71	2,22	1,44

Nelle tabelle in basso (Tabella 2) sono stati riportati le variazioni percentuali di: scarto tipo, indice di centraggio e indice di dispersione; valutando la variazione dei dati 2021-2023 rispetto al lasso di tempo 2019-2023. La tendenza generale è la seguente: rispetto ai parametri del 2019-21 si ha un aumento dello scarto tipo e una diminuzione degli indici di centraggio e dispersione. Questo indica una maggiore dispersione del processo di misura che risulta essere meno centrato e affidabile. Si è assistito quindi ad un incremento della variabilità dei risultati per il periodo 2021-2023 comportando un aumento delle investigazioni e aumento delle

frequenze dei controlli qualità per evitare eventuali non conformità e tutelare il cliente nel rispetto del modello. In particolare, nella mescola A per la caratterizzazione di MA10 si è registrato un decremento dell'Id del 25,38% e del 33,72% per quanto riguarda l'Ic, rispetto all'anno 2019-20. Anche per le altre caratterizzazioni si sono rilevate delle differenze di alcune decine percentuali. Essendo formulazioni differenti con specifiche di MA10 e P60 appartenenti a diversi range, l'entità del degrado può variare e si nota che per mescole ad alto modulo l'impatto è minore (mescola C), mentre è molto più evidente per mescole con livelli di modulo e isteresi inferiori a cui corrispondono intervalli di tolleranza più restrittivi (mescole A e B).

Tabella 2 Calcolo delle variazioni % tra il 2019-2020 e il 2021-2023

Mescola A - Variazioni (%)			
Caratterizzazione	Scarto tipo (%)	ID (%)	IC (%)
MA10	34,01	-25,38	-33,72
MA100	48,82	-32,81	-32,69
P60	32,75	-24,67	-32,09

Mescola B - Variazioni (%)			
Caratterizzazione	Scarto tipo (%)	ID (%)	IC (%)
MA10	38,62	-27,86	-41,35
MA100	-	-	-
P60	14,13	-12,38	-14,87

Mescola C - Variazioni (%)			
Caratterizzazione	Scarto tipo (%)	ID (%)	IC (%)
MA10	22,81	-18,58	19,43
MA100	-	-	-
P60	-3,29	3,40	-11,05

Trattandosi di mescole diverse, di differente composizione si è ricercata la causa di questo degrado degli indici nella fase di preparazione dei provini di mescola. Per questo motivo si è deciso di approfondire lo studio sugli stampi usati per la cottura dei provini di mescola.

Prima che gli stampi entrino in marcia corrente passano per una fase di accettazione che viene condotta presso la metrologia. Precedentemente al mio arrivo, sugli stampi in arrivo si conducevano dei controlli a campione, sul 20% del parco stampi appartenente al laboratorio e su ogni arrivo di stampi ritrattati per restaurare lo spessore di teflon richiesto.

Al mio arrivo e come inizio del mio tirocinio di tesi mi è stata fornita opportuna formazione al fine di poter intensificare i controlli sul 100% degli stampi e in particolar modo sulla specifica relativa allo spessore del Teflon superficiale.

Questo ha permesso di confermare, con un numero maggiore di dati, una tendenza che si era iniziata ad osservare a cavallo fra il 2021 e il 2022, ossia lo spessore medio del teflon è decresciuto nel tempo, concentrandosi nell'intervallo inferiore della tolleranza, come è possibile vedere nelle figure in basso dove in rosso sono rappresentati i valori delle tolleranze superiori e inferiori; il tratto punto linea rosso rappresenta il valore nominale; in blu l'andamento dei dati reali; la retta tratteggiata in blu rappresenta la linea di tendenza. Nel primo grafico (Figura 10.2) si vede l'andamento dal 2018 al 2023, mentre nel secondo grafico (Figura 10.3) si è fatto un ingrandimento sulla parte di interesse ossia dal 2021 al 2023, periodo di degrado degli indici di performance. Quello che si nota dai seguenti grafici è la tendenza di decrescita, come rappresenta bene la linea di tendenza, degli spessori medi nel periodo 2021-2023.

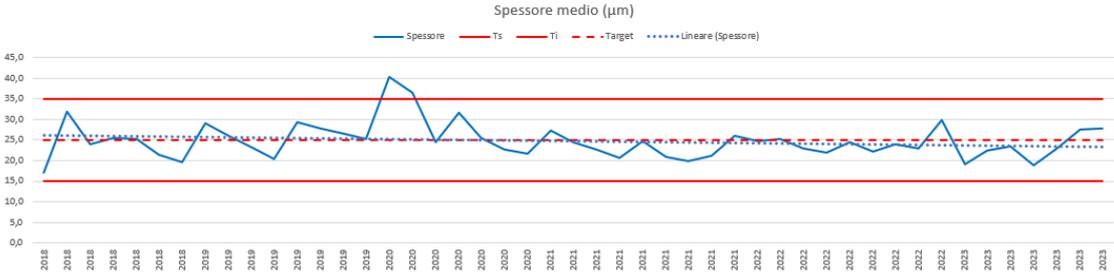


Figura 10.2 Andamento spessore medio 2018-2023



Figura 10.3 Andamento spessore medio (µm) 2020-2023

Quindi nello stesso lasso di tempo (2022-2023) si sono registrati due andamenti che fanno pensare ad una certa correlazione, se da un lato le proprietà fisico-meccaniche sono in aumento, gli spessori tendono invece a diminuire. Inoltre, si è notata anche una degradazione della qualità del Teflon, che probabilmente anche a causa degli spessori minori tende a degradarsi/usurarsi più facilmente, lasciando delle tracce sulle placchette, come si può vedere Figura 10.4.



Figura 10.4 Tracce di rivestimento sulle placchette

Per spiegare la deriva dei risultati si può ipotizzare che dopo un certo numero di cicli di cottura, a causa della degradazione della qualità del Teflon e della riduzione degli spessori, si vada incontro ad una usura più accelerata del rivestimento, un maggiore assottigliamento in determinate zone e questo può portare ad una sovra cottura dei campioni. Questo può innescare una maggiore reticolazione e quindi formazione di legami ponte zolfo che rendono il materiale più rigido, con conseguente aumento delle proprietà come il modulo. È stata infatti trovata e spiegata nelle pagine precedenti la correlazione esistente tra il grado di vulcanizzazione e le proprietà meccaniche.

Di fatto già in corso del 2023 e soprattutto a partire dal settembre, inizio del mio tirocinio, come misura immediata per limitare il degrado degli indici di dispersione e centraggio si è messo in opera un'organizzazione del parco stampi per limitarne l'utilizzo ad un massimo di 100 cotture per poi inviare gli stessi stampi ad un trattamento di ricostruzione dello spessore di Teflon. Prima di tale azione curativa, il numero di cotture massimo primo dell'invio alla riteflonatura era di 150 con esperienze nel passato che testimoniano utilizzi fino a 200 cotture soprattutto nel periodo 2019-2020.

Passando così da 150 cotture per stampo a 100 si è notata una minore dispersione dei risultati e un processo più stabile come si può osservare nel grafico della Figura 10.5 nella parte cerchiata in verde, ma con un impatto economico più importante legato ad un maggior numero di ritrattamenti degli stampi stessi. Nella Figura 10.5 si può osservare l'andamento dello spessore minore degli stampi dal 2021 al 2023. In rosso sono cerchiati dei valori non conformi, al di sotto della tolleranza inferiore, si può notare che queste misure sono state effettuate nel mese di settembre. A partire da ottobre, dopo aver adattato il processo alle esigenze andando a diminuire il numero di cotture possibili per stampo si vede una ripresa degli spessori entro le tolleranze (valori cerchiati in verde).

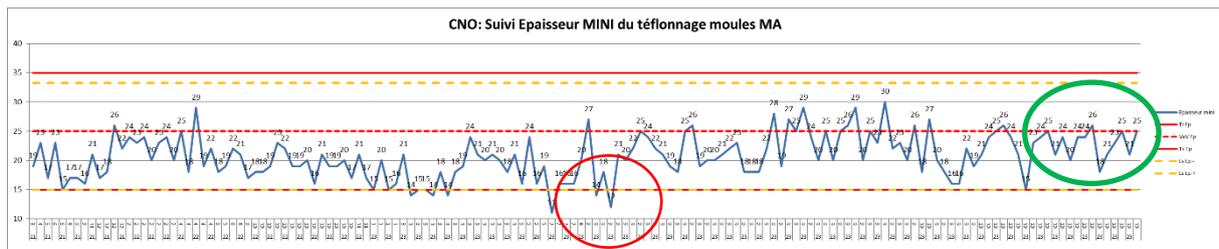


Figura 10.5 Andamento dello spessore minimo 2021-2023

Nella fase iniziale e per tutto il periodo del tirocinio ho effettuato le misure di spessore del teflon secondo piano di misura rinforzato che ha permesso di individuare dei valori non conformi e al di sotto della tolleranza inferiore del rivestimento di teflon. Queste misure sono oggetto di un reclamo che Michelin Cuneo ha formalizzato verso il fornitore di stampi basato in Francia e che ha dato inizio a un trattamento della non conformità con richiesta di un piano di azione correttivo.

Tramite una serie di riunioni e scambi con il fornitore è stato possibile mettere in posta delle azioni correttive e preventive per evitare la fuga di stampi non conformi che possono essere inviati a Michelin Cuneo e in altri stabilimenti e il fornitore nell'arco del mese di ottobre ha corretto il proprio processo di teflonatura superficiale tornando a dei valori conformi, meno dispersi e più allineati al valore target previsto da contratto come si può osservare nelle ultime misure effettuate a fine di ottobre.

L'impatto di messa a norma da parte del fornitore sugli stampi sarà visibile nel corso del mese di novembre e dicembre quando gli stampi ritrattati con tale modifica saranno introdotti nel circuito di utilizzo all'interno del laboratorio.

La conclusione del trattamento di questa non conformità avrà risvolti positivi non solo per il sito di Cuneo ma anche per gli stabilimenti Michelin in Europa che hanno iniziato a richiedere una misura con frequenza rinforzata sullo spessore di Teflon degli stampi a partire dal mese di ottobre anche con il supporto del team di Cuneo e della mia risorsa.

Risulta comunque importante continuare a monitorare lo spessore degli stampi prevedendo delle soglie di allerta, andando a restringere l'intervallo di tolleranze. L'attuale intervallo va da 15 a 35 µm, potrebbero essere inserite delle soglie a 20 e 30 µm che saranno proposte nell'evoluzione delle specifiche di contratto. Tale valutazione è in corso presso il centro di ricerche di Clermont e in particolar modo nel team legato allo studio dei processi di misura.

Se durante il processo di monitoraggio degli spessori si ottenessero dei valori tra 15 e 20 µm o tra 30 e 35 µm questi rivestimenti sarebbero considerati conformi ma verrebbe lanciato un segnale di allerta, questo per quanto riguarda la gestione interna al sito e come buona pratica che l'attività di Cuneo metterà in pista nei prossimi mesi. Dopo un certo numero di segnalazioni si potrebbe pensare di incrementare la percentuale di stampi da controllare, se necessario arrivando anche al 100% sul numero totale, definendo una vera e propria procedura di accettazione degli stampi con regole di azione specifiche. Nel caso in cui i controlli continuassero a dare dei valori di allerta sarebbe il caso di procedere con una segnalazione

formale verso il fornitore. Inoltre, è stato deciso di attuare un piano di misure più preciso per l'identificazione della planarità che prevede la rilevazione di 18 punti come si può vedere dalla Figura 10.6.

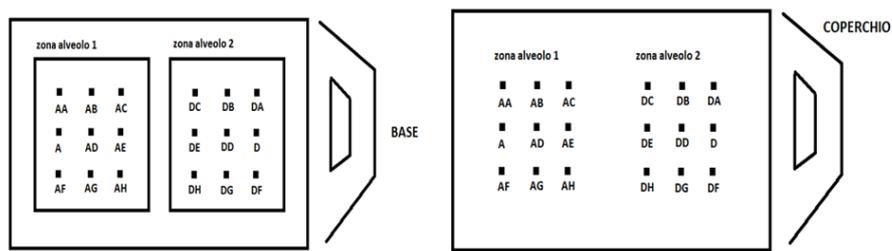


Figura 10.6 Rappresentazione schematica dei 18 punti per la misura della planarità

Per cui l'obiettivo generale dello studio che ho avuto la possibilità di svolgere riguarda la ricerca di una soluzione che permetta di ottenere una dispersione accettabile dei risultati delle misure e quindi ottenere dei valori il più allineati possibile alle specifiche. Il mio contributo è stato quello di fare un'analisi di ricerca di dati per poterli incrociare e dare loro una coerenza. Inoltre, avendo avuto la possibilità di intensificare i controlli è stato possibile risalire ad una non conformità da parte del fornitore degli stampi. Il risultato di questo studio è stato condiviso affinché anche gli altri siti Michelin ne potessero beneficiare, ponendo così fine al dubbio circa la deriva delle proprietà e il dubbio che questa potesse essere dovuta al modello oppure alla preparazione del campione.

Il mio contributo è poi servito per fare fronte ad un vincolo di tipo normativo che richiede una evoluzione del materiale del rivestimento. In parallelo con un altro sito Michelin presente in Cina sono stati condotti degli studi su nuovi tipi di rivestimenti interfacciandomi con il centro di ricerca nella sede centrale di Clermont Ferrand.

10.1 CASO STUDIO: TEST DI NUOVI RIVESTIMENTI

Questo caso studio nasce da esigenze di tipo:

- normativo
- ambito del controllo della qualità.

Nel primo caso, l'obiettivo è quello di trovare un'alternativa al rivestimento di PTFE di cui sono caratterizzati gli stampi, per questioni legate a normative che potrebbero prevedere di bandire la famiglia di materiali di cui i PTFE fanno parte. Nel secondo caso, si vuole ricercare un tipo di rivestimento che non vada ad impattare sul piano delle misure e quindi consenta di ottenere dei risultati conformi alle specifiche. La finalità è quella di trovare un rivestimento che non rappresenti una variabile nel processo di misure, ma che permetta di ottenere dei risultati affidabili anche dopo un numero elevato di cicli di cotture. Le opportunità che si vogliono cogliere attraverso questo studio riguardano, invece, la possibilità di ricercare dei nuovi fornitori per non dover dipendere da uno singolo. Raggiungendo questi tipi di obiettivi

si riuscirebbe anche ad ottenere un vantaggio economico, dei rivestimenti che siano in grado di resistere a più cicli di cottura richiederebbero meno processi di manutenzione all'anno.

Per eseguire questo studio si sono confrontati le performance di:

- Stampi con un rivestimento di PTFE;
- Stampi con un mono strato senza finitura di un rivestimento senza fluoro polimeri, né PFAS depositato tramite tecnica sol gel;
- Stampi con rivestimento in ceramico puro depositato tramite tecnica sol gel;
- Stampi formati da un rivestimento in nitruro di cromo con uno strato di ossido depositato tramite PVD.

Il primo stampo presenta lo stesso rivestimento di quello usato in marcia corrente preso in considerazione nello studio come testimone di riferimento, il secondo rappresenta, una soluzione proposta dallo stesso fornitore. Gli ultimi due rivestimenti sono delle soluzioni già usate all'interno dell'azienda Michelin provenienti da due fornitori diversi ma in altri contesti al di fuori delle caratteristiche misurate a cotto.

In particolare, il rivestimento ceramico viene già usato nella componentistica di un microchip inserito all'interno dello pneumatico che serve per fornire in tempo reale informazioni sullo stato di usura. Mentre quello in CrN viene adoperato per le viti di estrusione. La selezione di questi rivestimenti è stata fatta da una squadra del centro di ricerca centrale Michelin. Loro si sono occupati di fare un lavoro di concezione durante il quale, avendo a disposizione un database di tipologie di rivestimenti diversi, hanno studiato e selezionato quelli con delle proprietà a priori più idonee alla funzione, come:

- resistenza ad usura in numero di cicli di temperatura (cottura delle provette);
- adatto a contatto con la gomma e con l'acciaio;
- mantenere lo grado di vulcanizzazione delle provette con le attuali leggi di cottura.

Dopo aver selezionato 6 alternative hanno proseguito con una serie di test che hanno permesso loro di selezionare questi 3 rivestimenti aggiuntivi. A questo punto era necessario sottoporre questi rivestimenti a delle prove più intensive al fine di testare il loro comportamento nel tempo e con diverse variabili in un contesto il più possibile prossimo alle condizioni di utilizzo in marcia corrente industriale. Lo stabilimento di Cuneo e in particolare il laboratorio fisico del reparto Z ha deciso di accettare questa sfida. Per cui sono stati recapitati 12 stampi, 3 per tipologia, 2 che sono stati usati e testati mentre il terzo è stato usato come riserva. Anche su questi stampi, prima di essere messi in marcia sono stati misurati spessori e planarità, solo che in questo caso non erano previste delle tolleranze da parte dei fornitori.

È possibile osservare i rivestimenti dello studio nella Figura 10.7, da sinistra verso destra si ha: il ceramico, il nitruro di cromo, il rivestimento senza PFAS, il teflon chiamato anche stampo testimone. Per facilità questi stampi sono stati chiamati tramite colori: bianco, arco, grigio e verde.



Figura 10.7 Stampi di prova

Questi stampi sono stati testati con 5 mescole diverse che chiamate A, B, C, e rappresentano rispettivamente mescole a basso, medio e alto modulo e altre due che verranno identificate con D e F, proposte dall'attività Z in quanto con indici di dispersione e centraggio con maggior degrado nell'ultimo trimestre 2023.

Per la mescola A è prevista una legge di cottura 3 (150°C per 40 minuti), per la mescola B una legge di cottura 2 (150°C per 25 minuti) e per la mescola C una legge di cottura 4 (150°C per 60 minuti). Lo svolgimento dello studio è il seguente: si usano le mescole A, B, C, D e F per le prime cinque cotture, si fanno delle misure e seguono delle cotture di riempimento (ossia delle cotture per consumare il rivestimento).

Ogni 15 cotture si riusano le mescole dello studio per confrontare le proprietà quindi si segue tutto l'iter per ricavare i provini ed eseguire le misure, mentre dalla cottura 6 alla 20 si usano placchette di mescole di diverso tipo al di là di quelle individuate per lo studio e messe da parte di cui non si vanno a misurare le proprietà.

Ogni 10 cotture, si eseguono delle foto per valutare l'evoluzione del rivestimento. Dato che lo studio prevedeva di adottare delle azioni leggermente diverse da quelle definite dal modo operatorio è stato necessario dedicare del tempo alla comprensione dello studio, alla preparazione di un nuovo modo operatorio e alla formazione degli operatori presenti in laboratorio.

Dopo questa fase preliminare è stato possibile avviare lo studio che si compone di diversi passaggi alcuni simili a quelli descritti anche che si differenziano per i seguenti aspetti:

1. Le mescole dello studio sono state prelevate in anticipo, sono state divise in placche da 900-1000 grammi e poste in frigorifero per bloccare l'invecchiamento;
2. Le placchette sono state poi calandrate per ottenere gli skim. Per ciascuna mescola si sono realizzati 4 skim. Questi fogli di mescola sono stati messi da parte nei vassoi di alluminio e solo dopo le tempistiche previste si sono potute ricavare le placchette di forma quasi quadrata. È possibile osservare una rappresentazione dei 4 skim nella Figura 10.8. Per agevolare le operazioni è stato creato questo schema, dove ogni skim è caratterizzato da 6 placchette, la 1 e la 6 vengono messe da parte, mentre la 2, la 3, la

4 e la 5 vengono messe negli stampi per procedere alla cottura. I colori delle placchette si riferiscono allo stampo nel quale devono essere collocate;

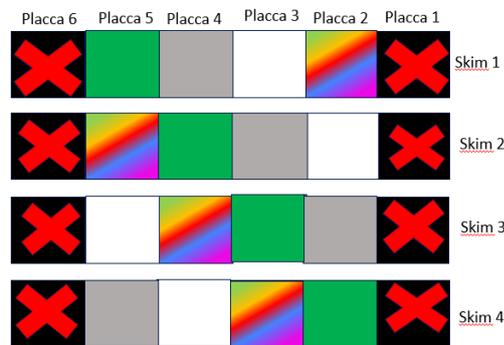


Figura 10.8 Schematizzazione di 4 skim

3. In questa fase molto importante sono state utilizzate etichette apposite che riportavano le seguenti informazioni (Figura 10.9):

- Codice stampo
- Colore identificativo dello stampo
- Posizione della placchetta nello skim
- Prova da eseguire su quella placchetta
- Mescola usata
- Posizione A o B che indicano rispettivamente l'alveolo vicino alla maniglia dello stampo e l'alveolo alla base dello stampo

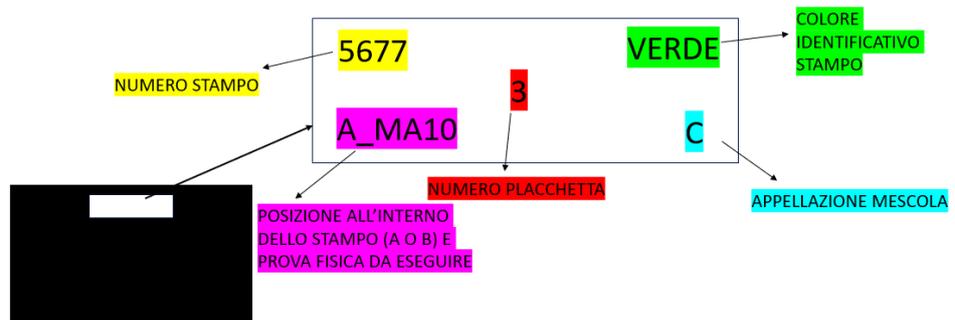


Figura 10.9 rappresentazione dell'etichetta

4. Possedendo queste informazioni è stato possibile disporre ciascuna delle 16 placchette negli stampi di prova, è possibile vedere degli esempi di disposizione nella Figura 10.10;

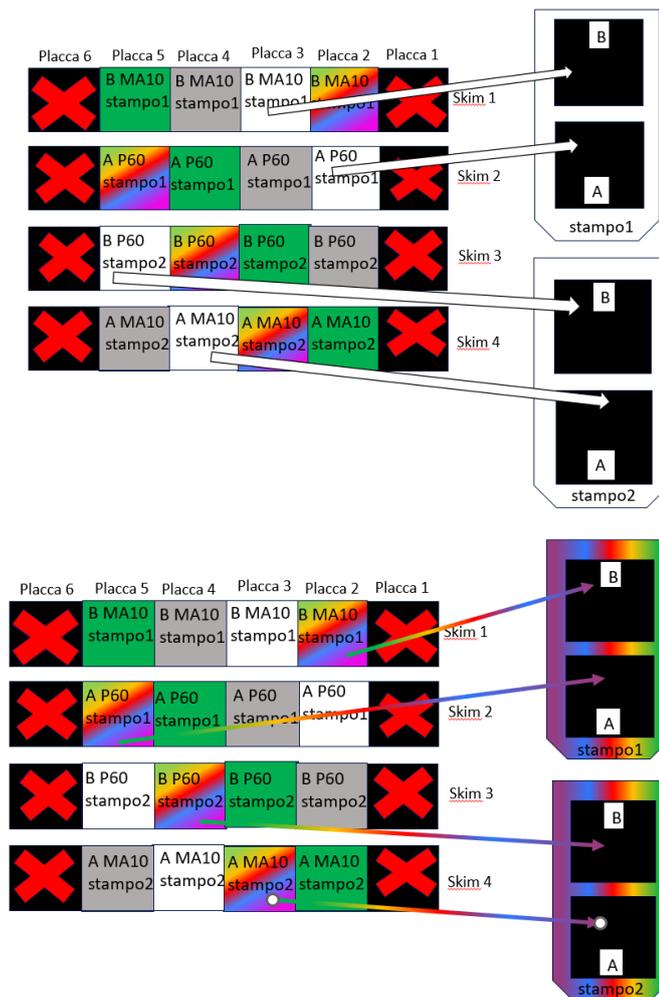


Figura 10.10 Schema di riempimento degli stampi

5. In seguito, si è proceduto con la cottura, disponendo gli stampi nella pressa sempre nella stessa posizione, come si può vedere in Figura 10.11;

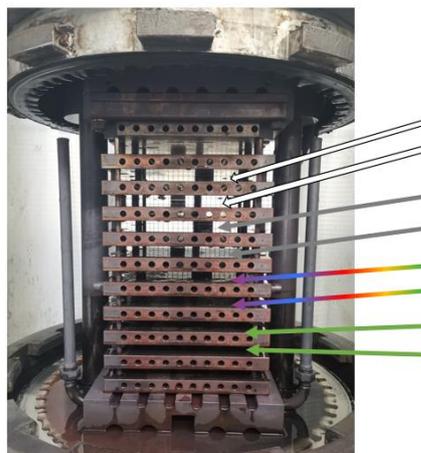


Figura 10.11 Disposizione stampi in pressa

6. Terminata la cottura è necessario prelevare le placchette. Fin da subito si è notata una certa difficoltà ad aprire lo stampo con il rivestimento in CrN e quello senza PFAS, per questo motivo si sono usati degli attrezzi aggiuntivi, come cunei di Teflon per cercare di aprire gli stampi. Di notevole importanza è stato riportare sempre eventuali differenze che si registravano tra i vari stampi;
7. Segue poi la pulizia degli stampi, oltre all'aria compressa, per gli stampi con il rivestimento di ceramica e quello senza PFAs è stato usato dell'etanolo tra una cottura e la successiva, mentre per il rivestimento in CrN si è usato dello scotch brite, ossia una spugna abrasiva. In questo modo è possibile eliminare residui e aloni dagli stampi;
8. Rispettate le giuste tempistiche si è proceduto con il taglio dei provini e le misure. Per questo studio il piano di taglio è variato rispetto alla marcia corrente, per cui si sono eseguiti gli schemi in basso (Figura 10.12) per ricavare rispettivamente i provini per il modulo MA10, per l'isteresi P60 e per la durezza shore. I dati sono stati raccolti e sono stati fatti dei confronti. Seguendo sia il piano per il riempimento degli stampi che quello relativo alle misure da compiere è stato possibile analizzare una serie di possibili combinazioni. Per la misura MA10 si sono misurati 6 provini per placchetta e di questi se ne è calcolata la media. Per la caratterizzazione P60 si sono testati due provini quelli più vicini all'etichetta e di questi se ne è ottenuto un valore medio e stessa cosa per i due provini vicini opposti alla posizione dell'etichetta;

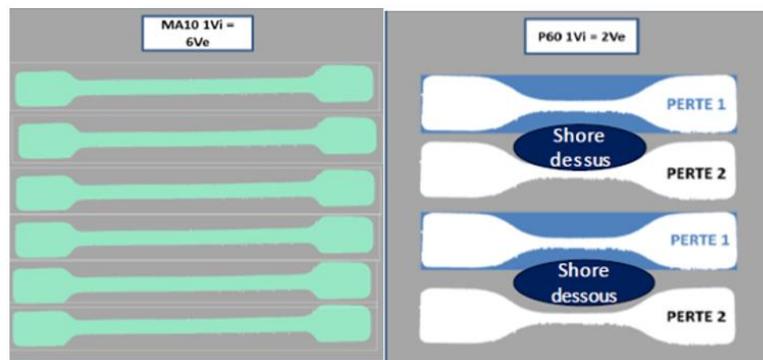


Figura 10.12 Schemi piano di taglio per lo studio

9. Per tenere sotto osservazione il comportamento degli stampi nel tempo e sottoposti ad usura, si è andati avanti con delle cotture di riempimento. Ogni 15 cotture le stesse mescole vengono ritestate in modo da analizzare come variano le proprietà con l'usura dello stampo.
 - Cottura di riempimento: in marcia corrente solitamente, per le motivazioni già discusse, si tende a considerare come sfridi le placchette 1 e 6 degli skim, per cui vengono gettate via. Quando, invece, lo studio è iniziato, si è deciso di mettere da parte queste placchette e di dividerle in base alla legge di cottura per poter fare delle cotture di riempimento

anche dette intermedie, ossia fino dalla 6 fino alla 20. Non facendo misure su queste placchette non c'era il rischio di compromettere i risultati. Questo ha permesso di evitare di preparare degli skim di proposito, e di non pesare molto sulle tempistiche della marcia corrente.

10.1.1 Rivestimento ceramico

Si tratta di un rivestimento ceramico non inquinante composto da carbonio, silicio, titanio e ossigeno. Appartiene alla famiglia dei materiali minerali e viene usato me rivestimento. Presenta una superficie liscia con un basso contenuto di pori. Infatti, con un microscopio a scansione elettronica è stato possibile ottenere le seguenti immagini (Figura 10.13):

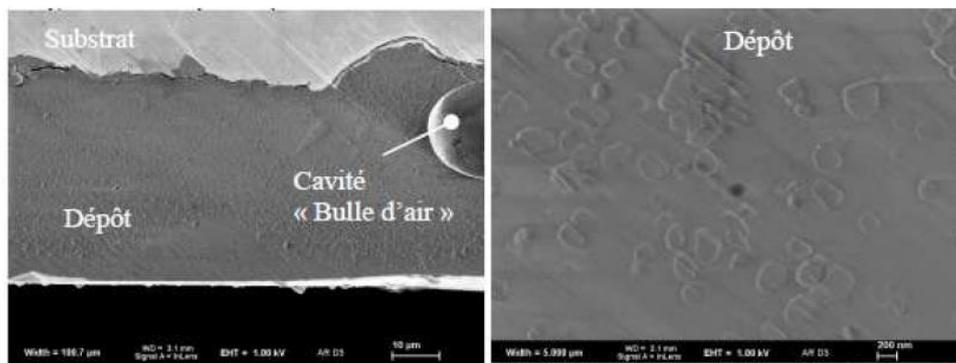


Figura 10.13 Immagini al microscopio del rivestimento ceramico

Può essere applicato su alluminio, acciaio o acciaio cromato. Con geometrie complesse verificarsi fluttuazioni dello spessore dello strato.

Parametri dimensionali:

- Spessore totale del rivestimento: 30-40 μm ;
- Rugosità superficiale Ra: 1,5 μm .

Proprietà meccaniche:

- Buone proprietà antiaderenti;
- Resistenza alle alte temperature (300°C);
- Spiccata resistenza ai graffi e all'abrasione.

Proprietà termiche e chimiche:

- Resistenza alla temperatura: da -40 fino a 300°C;
- Grazie alla ridotta presenza di pori, il sistema rivestimento è adatto anche per l'uso in combinazione con prodotti chimici;
- Conducibilità termica dell'ordine di $10\text{-}10^2$. [17]

Questo tipo di rivestimento può essere usato in contatto con mescole, profili estrusi, tessuti tessili e metallici ed elastomeri.

Temperatura di funzionamento: da +17°C a 120°C.

Viene depositato tramite tecnica sol gel.

Spessore totale depositato $35\pm 3\mu\text{m}$.

10.1.2 Rivestimento in nitruro di cromo

Questo rivestimento rappresenta una soluzione di protezione all'usura. È una struttura multistrato di CrN alternato a Cr. Con uno strato superficiale molto sottile di Cr_2O_3 . Con il microscopio a scansione elettronica è possibile osservare la struttura a livello micrometrico (Figura 10.14):

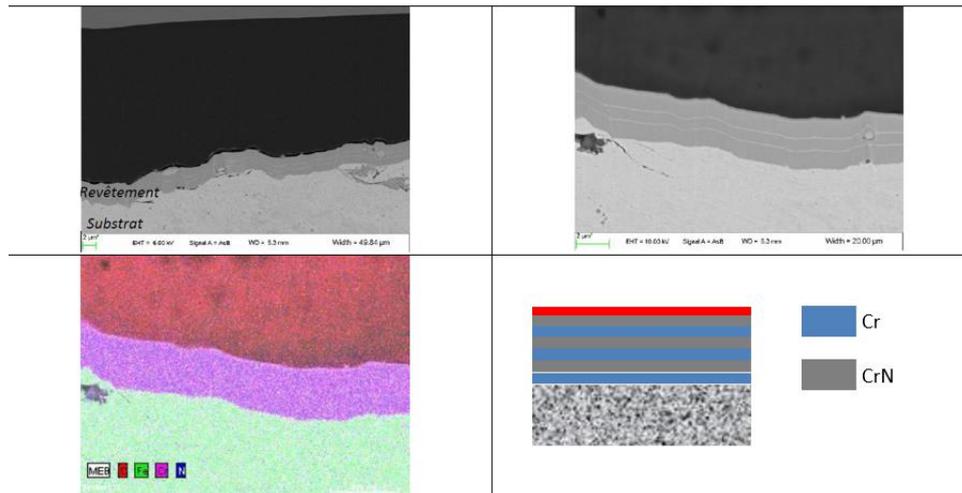


Figura 10.14 Rappresentazione al microscopio della struttura del rivestimento

Può essere usato in contatto con gomma cruda e vulcanizzata.

È caratterizzato da:

- Durezza superficiale
- Struttura multistrato
- Basso coefficiente di attrito
- Ottime proprietà superficiali
- Protezione all'usura abrasiva
- Corrosione limitata grazie alla struttura multistrata e al fatto che chimicamente la struttura risulta completamente saturata
- A contatto con i materiali da stampaggio vi è un ottimo comportamento di scorrimento alla superficie
- Superfici con bassa reattività
- Depositi in superficie limitati
- Riduzione dei costi grazie alla necessità di una ridotta manutenzione e di una vita utile più lunga.

Proprietà:

- Microdurezza (HV 0.05): 2500. L'estrema durezza dello strato fornisce una forte protezione contro l'usura abrasiva.
- Coefficiente di attrito (in condizioni secche contro l'acciaio): 0,3-0,5
- Spessore del rivestimento (μm): 4-10
- Struttura del rivestimento: CrN+OX, multistrato con uno strato superficiale di ossido
- Massima temperatura di utilizzo ($^{\circ}\text{C}$): 700
- Temperatura per il rivestimento ($^{\circ}\text{C}$): 25-450
- Conducibilità termica di circa 2 [17]
- Protezione alla corrosione
- Rugosità intrinseca
- Colore simile all'arcobaleno

Viene depositato tramite tecnica PVD (physical vapour deposition).

10.1.3 Rivestimento senza PFAS

Si tratta di un rivestimento antiaderente senza PFOA e senza PTFE, estremamente duro a base minerale e particolarmente adatto per parti soggette a forti sollecitazioni meccaniche e termiche. Viene depositato tramite tecnica sol gel.

Proprietà:

- Eccellenti proprietà antiaderenti
- Ottima adesione su acciaio, acciaio inossidabile e alluminio
- Elevata resistenza all'abrasione
- Temperatura di funzionamento da -40°C a 350°C in continuo
- Estrema resistenza ai graffi
- Superficie di facile manutenzione grazie all'effetto idrorepellente
- Temperatura di polimerizzazione 330°C per 15 minuti per spessori sottili
- Spessore del film da $40\mu\text{m}$ a $80\mu\text{m}$
- Prodotto a base di acqua, quindi basse emissioni di composti organici volatili
- Conforme alle specifiche dei rivestimenti per uso alimentare

Il rivestimento viene usato solitamente su componenti di stampi, guide e rulli.

10.1.4 Tecnica sol gel

La tecnica sol-gel è un processo chimico utilizzato per produrre materiali inorganici a partire da soluzioni precursori liquide. Il termine "sol" si riferisce a una sospensione colloidale di particelle in un liquido, mentre "gel" indica la trasformazione del sol in una struttura tridimensionale simile a un gel. Questa tecnica è ampiamente utilizzata per la preparazione di rivestimenti sottili su vari substrati.

I passaggi che vengono eseguiti per realizzare il processo sol gel e per ottenere la deposizione su un substrato sono elencati qui di seguito:

1. Preparazione del sol: si inizia con la miscelazione di precursori chimici in una soluzione liquida. Questi precursori possono essere composti organici o inorganici, a seconda delle proprietà desiderate del rivestimento finale. Ad esempio, si possono utilizzare alcol silani o alcoli come precursori.
2. Idrolisi: la soluzione contenente i precursori viene sottoposta a un processo di idrolisi, che coinvolge la rottura dei legami chimici attraverso l'aggiunta di acqua. L'idrolisi converte i precursori in specie chimiche più reattive.
3. Condensazione: dopo l'idrolisi, le specie chimiche reattive subiscono una serie di reazioni di condensazione, che portano alla formazione di una rete tridimensionale di particelle. Questa rete può essere controllata per ottenere una varietà di strutture, dalle solide alle gelatinose.
4. Deposizione: una volta ottenuto il sol-gel, il passo successivo è la deposizione del materiale sulla superficie del substrato. Ciò può essere realizzato attraverso diverse tecniche, tra cui:
 - Immersione (dipping) (Figura 10.15): il substrato viene immerso nella soluzione sol-gel, consentendo al rivestimento di aderire alla sua superficie.

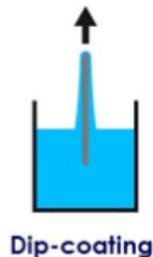


Figura 10.15 Tecnica di dip-coating

- Spin coating (Figura 10.16): il sol-gel viene applicato sul substrato, che viene quindi fatto ruotare ad alta velocità. Questo processo distribuisce uniformemente il materiale sulla superficie.



Figura 10.16 Tecnica di Spin-coating

- Spruzzatura (spray coating) (Figura 10.17): il sol-gel viene spruzzato sulla superficie del substrato. [18]



Figura 10.17 Tecnica di spruzzatura

5. Essiccazione e trattamento termico: dopo la deposizione, il rivestimento deve essere essiccato per rimuovere il solvente residuo. Successivamente, il substrato può essere sottoposto a un trattamento termico per consolidare il rivestimento, formando una struttura solida (Figura 10.18).

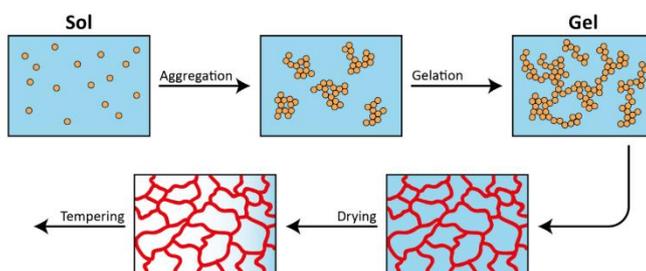


Figura 10.18 Sintesi del processo sol gel [19]

La tecnica sol-gel offre numerosi vantaggi, tra cui la possibilità di controllare la composizione chimica, la porosità e lo spessore del rivestimento. il processo è relativamente semplice e può essere eseguito a temperatura ambiente. Inoltre, la tecnica consente di ottenere rivestimenti con proprietà controllate. In aggiunta, lo strato depositato con questo rivestimento presenta le proprietà come durezza e modulo migliorate.

10.1.5 Tecnica PVD

La PVD, acronimo di "Physical Vapor Deposition" (Deposizione Fisica in Fase Vapore), è una tecnica di deposizione di sottili film che coinvolge il trasferimento di materiale da una fase di vapore alla superficie di un substrato, dove si forma un rivestimento sottile. La PVD è utilizzata per creare rivestimenti di poche decine o centinaia di nanometri, e può essere impiegata per depositi a strati differenti, film composti attraverso processi di deposizione reattiva. Questi processi reattivi coinvolgono la formazione di composti attraverso reazioni chimiche tra il materiale evaporato e l'ambiente gassoso in camera. Per esempio, con l'immissione di azoto, se si vogliono creare dei nitruri, od ossigeno, nel caso di deposizioni di ossidi.

La PVD viene solitamente eseguita in un ambiente a vuoto o in una bassa pressione, al fine di ridurre al minimo le interazioni tra il vapore del materiale e le molecole presenti nell'aria. Il materiale di rivestimento desiderato viene riscaldato o sottoposto a un processo che lo trasforma in fase di vapore, questo può avvenire attraverso i seguenti processi:

- Evaporazione termica in cui gioca un ruolo essenziale l'effetto Joule;
- Cannone elettronico, in cui un fascio di elettroni incide sul materiale, perdendo la sua energia riscalda localmente il materiale da evaporare;
- *Sputtering*, in cui il materiale da depositare viene eroso da un plasma (alimentato a corrente continua o a radiofrequenza);
- Evaporazione ad arco, in cui l'evaporazione viene prodotta da una scarica elettrica diretta sul materiale;
- *Pulsed laser deposition*, in cui un laser ad alta potenza vaporizza il materiale dal target.

Il vapore del materiale viene fatto condensare sulla superficie del substrato. Questo può essere ottenuto posizionando il substrato in una camera di deposizione, dove viene esposto al vapore del materiale. Il vapore condensa sul substrato, formando uno strato sottile. Durante la deposizione, è possibile controllare vari parametri come la temperatura, la pressione e la velocità di deposizione per ottenere rivestimenti con proprietà specifiche. Questa tecnica presenta la capacità di depositare film atomici o molecolari, con un controllo preciso dello spessore e della composizione. Per cui la possibilità di avere una crescita strato per strato consente una precisione estrema nel controllo dello spessore del film, risultando in una migliore riproducibilità e uniformità del rivestimento.

11 RISULTATI E DISCUSSIONI

11.1 PRIMO STUDIO

Misura dello spessore:

Selezionati 2 stampi per tipologia di rivestimento, si sono misurati gli spessori come descritto precedentemente, sia per base che per coperchio dello stampo. Si è poi condotta una media aritmetica tra i valori della stessa tipologia di rivestimento e se ne sono ricavati gli spessori medi che sono stati riportati nella Tabella 3

Tabella 3 Spessori medi dei rivestimenti dello studio

	Verde	Bianco	Arco	Grigio
Spessore medio (µm)	23	64	6	57

Come si può osservare anche dal grafico (Figura 11.1) in basso, il valore degli spessori è molto diverso nei 4 casi, in particolare lo stampo con CrN + ossido (Arco) presenta lo spessore minore, mentre lo stampo con il rivestimento di ceramica (Bianco) presenta quello maggiore. Lo stampo Verde rispetta le tolleranze previste. Per quanto riguarda gli altri rivestimenti gli spessori dell'Arco e del Grigio rientrano nelle tolleranze fornite dai costruttori, rispettivamente 6-10µm e 40-80 µm, mentre il rivestimento Bianco è ben al di sopra dell'intervallo previsto (30-40 µm). Bisogna specificare che però i valori dei fornitori sono generali e non si riferiscono specificatamente ai rivestimenti sotto esame.

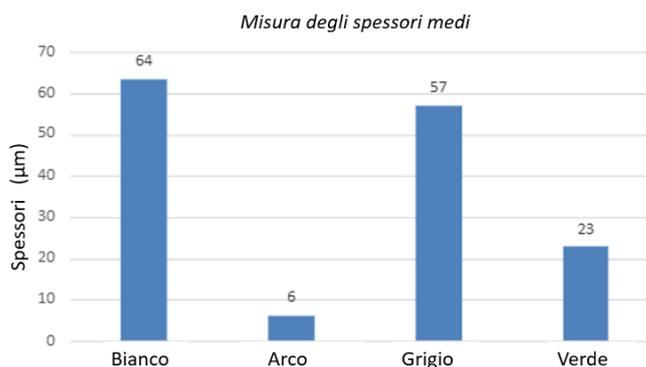


Figura 11.1 Valutazione degli spessori medi dei rivestimenti a confronto

Misura della planarità:

Si è ritenuto utile riportare i soli valori di planarità del rivestimento Verde (Tabella 4) del quale sono previste delle tolleranze, negli altri casi le planarità sono state misurate soprattutto con lo scopo di una formazione all'uso dello strumento. Si ricordano le tolleranze: base < 0.700 mm e coperchio < 1 mm. Su questi stampi è stata fatta una misurazione a 18 punti sia per base che per coperchio, per calcolare la planarità si è registrato il valore massimo e quello minimo tra i 18 punti selezionati e poi si sono sommati in modulo assoluto.

Tabella 4 Misura della planarità del rivestimento testimone

	Stampo 1 base	Stampo 1 coperchio	Stampo 2 base	Stampo 2 coperchio
Planarità (mm)	0.175	0.126	0.226	0.358

I limiti di planarità risultano essere rispettati.

Rugosità:

Grigio

Sq	1.603	µm
Ssk	0.087	
Sku	3.342	
Sp	20.433	µm
Sv	10.162	µm
Sz	30.595	µm
Sa	1.258	µm

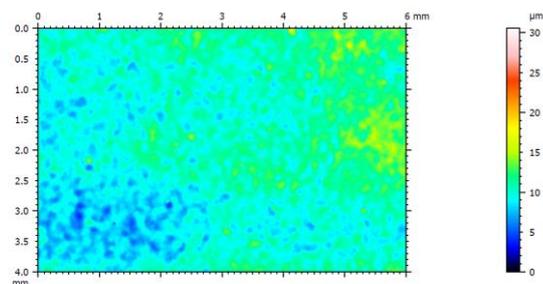


Figura 11.2 Valutazione rugosità tramite parametri e immagine superficiale per il rivestimento Grigio

Arco

Sq	2.390	µm
Ssk	-0.141	
Sku	4.298	
Sp	42.549	µm
Sv	36.211	µm
Sz	78.760	µm
Sa	1.889	µm

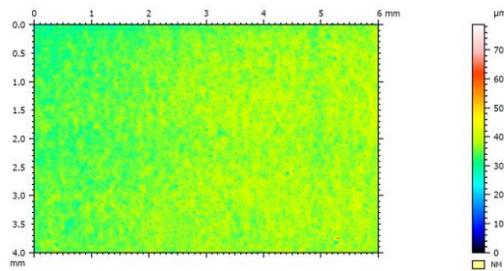


Figura 11.3 Valutazione rugosità tramite parametri e immagine superficiale per il rivestimento Arco

Bianco

Sq	2.146	µm
Ssk	0.108	
Sku	6.850	
Sp	16.474	µm
Sv	19.860	µm
Sz	36.333	µm
Sa	1.609	µm

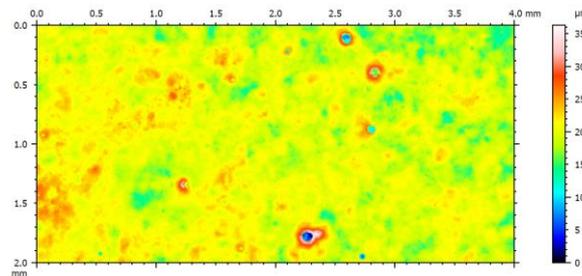


Figura 11.4 Valutazione rugosità tramite parametri e immagine superficiale per il rivestimento Bianco

Il rivestimento Arco (Figura 11.3) presenta il valore di Sq maggiore. Quest'ultimo è un indice della dispersione delle asperità dalla linea media, un valore più elevato indica una maggiore variazione delle altezze. Il rivestimento Arco è caratterizzato da un valore negativo di Ssk, il che indica una distruzione delle rugosità al di sotto del piano medio. Il valore di Sku si riferisce alla distribuzione alla forma della rugosità, in particolar modo in tutti e tre i casi questo valore è superiore a 3, il che indica una rugosità più appuntita e non tondeggiante. Sp, invece, che rappresenta il valore del picco più alto, ha un valore più elevato nel caso dell'Arco; quindi, le altezze delle asperità sarà maggiore che negli altri casi. Sz indica l'altezza massima delle asperità, anche in questo caso il valore più elevato si trova nel rivestimento Arco. Sa è simile nei tre casi. In seguito alla valutazione di questi parametri è possibile dedurre che tutti e tre presentano una certa rugosità superficiale, ma, osservando anche le rappresentazioni topografiche con le rispettive scale, è possibile notare che il rivestimento Arco presenta dei picchi e delle depressioni di dimensioni maggiori.

Bisogna evidenziare che le analisi fatte si riferiscono ad un'area limitata della superficie del rivestimento e inoltre le scale di profondità delle immagini topografiche variano da rivestimento a rivestimento.

Dopo aver analizzato queste caratteristiche preliminari è necessario osservare qual è la risposta dei rivestimenti in marcia reale. Per poter discriminare il loro comportamento si possono tenere in considerazione due aspetti:

- 1 Il primo aspetto riguarda l'analisi della fase iniziale di preparazione e cottura. Attraverso una serie di osservazioni, confronti e prove si vuole cercare di distinguere i rivestimenti in base a come si comportano in questa fase, alle difficoltà che si incontrano in ciascun dei seguenti passaggi:
 - Cottura;
 - Apertura dello stampo;
 - Facilità a staccare placchetta dagli alveoli;
 - Stato della placchetta;
 - Stato del rivestimento.
- 2 Il secondo aspetto riguarda, invece, la parte delle misure e quindi la valutazione delle proprietà fisico meccaniche misurate per i vari provini cotti in stampi con rivestimento diverso e confrontare questi risultati con lo stampo di riferimento verde.

Preparazione e cottura:

Prime cotture:

Grigio

- ~ Dopo la cottura risulta difficile aprire lo stampo, si deve infatti usare uno strumento che faccia da leva;
- ~ Inoltre, le placchette tendono ad aderire agli alveoli, per cui per staccarle bisogna applicare una certa forza che potrebbe deformare la placchetta e quindi inficiare sui risultati delle misure;
- ~ Già dalla prima cottura il rivestimento dà problemi, si possono notare dei rigonfiamenti allungati e anche dalla forma arrotondata dai quali inizia a staccarsi pezzi di rivestimento (Figura 11.5). Questo avviene sia su base che su coperchio, inizialmente questo fenomeno interessa solamente le parti esterne agli alveoli. Andando avanti con le cotture sempre più rivestimento si stacca e inizia in qualche caso a rimanere adeso alle placchette (Figura 11.6). Quindi il fenomeno inizia ad interessare anche la parte interna degli alveoli;
- ~ L'aspetto delle placchette, per quanto riguarda flessibilità/rigidità e lucentezza/opacità risulta molto simile a quelle solite.



Figura 11.5 Stato del rivestimento dopo le prime cotture

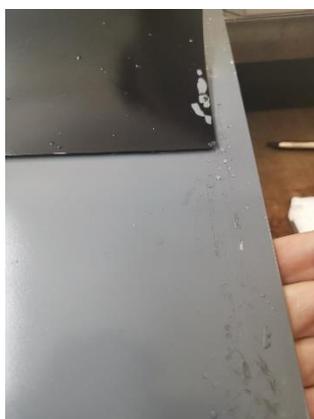


Figura 11.6 Rivestimento adeso alla placchetta

Arco

- ~ Anche in questo caso dopo la cottura si registra molta difficoltà ad aprire lo stampo, la base e il coperchio sembrano come attaccati. Bisogna sempre usare uno strumento per provocarne l'apertura;
- ~ Le placchette risultano estremamente attaccate allo stampo, bisogna staccarle applicando una certa forza, questo può compromettere le proprietà finali;
- ~ Le placchette hanno anche un aspetto diverso rispetto a quelle solite (Figura 11.7), in superficie appaiono più opache. Questo può essere dovuto alla rugosità. Come è stato visto il rivestimento in questione rispetto agli altri presenta una maggiore rugosità, con un'altezza dei picchi mediamente più alti, anche in termini di Ra si hanno valori più elevati. Questa rugosità del rivestimento viene trasferita alle placchette e probabilmente l'interferenza con la luce fa sembrare queste placchette all'aspetto diverse. Le placchette inoltre risultano essere più rigide rispetto alle altre e tendono a rimanere deformate dopo che si sono staccate dallo stampo. In aggiunta, anche forma

e spessori risultano diversi tra le varie placchette; in particolare sembra che la parte esterna delle placchette sia più cotta della parte a cuore;

- ~ Le difficoltà in fase di apertura dello stampo e rimozione delle placchette continua a verificarsi anche andando avanti con le cotture.



Figura 11.7 Aspetto delle diverse placchette

Bianco

- ~ Nel ciclo delle prime cotture il rivestimento Bianco non mostra alcuna criticità;
- ~ L'apertura dello stampo avviene facilmente, senza dover ricorrere a strumenti particolari;
- ~ Le placchette si staccano facilmente e all'aspetto risultano simili a quelle che si ottengono con gli stampi di marcia corrente;

Cotture di riempimento:

Grigio

- ~ L'apertura dello stampo rimane sempre complessa;
- ~ Il rivestimento continua a staccarsi in maniera sempre più evidente, anche dall'interno degli alveoli (Figura 11.8);
- ~ Sempre più porzioni di rivestimento rimangono attaccate alle placchette, rendendo queste inquinate e non utilizzabili per le prove di misura;
- ~ Continuando con le cotture si notano inoltre le impronte lasciate dalla mancanza di rivestimento trasferite sulla placchetta.



Figura 11.8 Stato del rivestimento dopo diverse cotture

Arco

- ~ Continua a presentarsi una certa difficoltà all'apertura dello stampo, come se le placchette facessero da effetto ventosa;
- ~ A differenza degli altri casi questo rivestimento rimane intatto e non sembra peggiorare andando avanti con il numero delle cotture;
- ~ L'aspetto delle placchette rimane sempre uguale a quello delle prime cotture (Figura 11.9).



Figura 11.9 Aspetto placchetta Arco (destra) rispetto alla placchetta Verde (sinistra)

Bianco

- ~ Dopo le prime cotture anche nello stampo con rivestimento bianco iniziano a manifestarsi difficoltà nella fase di apertura;
- ~ Diventa più complesso staccare le placchette dallo stampo e del rivestimento inizia a rimanere adeso alle placchette. Questo fenomeno andando avanti con le cotture tende a peggiorare, si trova sempre più rivestimento sulle placchette, rendendo queste inquinate e non utilizzabili per il processo di misura (Figura 11.10).



Figura 11.10 Stato del rivestimento ceramico dopo diverse cotture

Soffermandosi sul fenomeno del distacco del rivestimento Grigio dal substrato rappresentato dallo stampo si può dedurre che i due presentano una scarsa compatibilità. Questo può essere dovuto, per esempio, al fatto che rivestimento e substrato possono presentare un coefficiente di dilatazione termica diverso, per cui quando sottoposti ad un ciclo di temperatura risponderanno in maniera differente. Un'altra possibile spiegazione dei distaccamenti di rivestimento può essere dovuta ad una scarsa adesione tra rivestimento e substrato, magari sarebbe necessario applicare questo tipo di rivestimento con una tecnica diversa, preparando la superficie e usando un rivestimento intermedio che possa migliorare l'adesione. Non conoscendo, però, la composizione chimica, per motivi di riservatezza, non è possibile fornire delle soluzioni più specifiche.

Per quello che riguarda il rivestimento Arco il problema principale in questa fase di preparazione e cottura risulta essere la difficoltà ad aprire lo stampo e l'aspetto deformato delle placchette. Dalle misure sugli spessori si nota che questo rivestimento è il più sottile di tutti, solo pochi micrometri di spessore. Questo può rappresentare uno spunto di riflessione, se la quantità di calore trasferita ha una dipendenza inversa dallo spessore (legge di Fourier), a spessori minori corrisponderà una maggiore conduzione di calore rispetto ai casi in cui lo spessore è superiore. Può succedere che il calore si trasferisca più rapidamente dal substrato alla placchetta, questa si cuocia subito all'esterno e rende più complesso il passaggio all'interno che quindi rimane più crudo. Dalle immagini mostrate in precedenza si può anche osservare che le placchette cotte negli stampi con rivestimento Arco presentino spessori e dimensioni lievemente maggiori, può essere questo causato da una cottura non completa. Il fatto che le placchette risultino opache non per forza rappresenta un problema, ma magari riflette solo una diversa topografia che presenta questo rivestimento rispetto agli altri. Questa tipologia di stampo risulta promettente perché tra quelli selezionati è l'unica che non ha subito processi di degradazione e distacco del rivestimento; quindi, sarebbe la soluzione che richiederebbe meno manutenzione e sostituzioni. Inoltre, presentando una rugosità più accentuata si potrebbe rallentare nel tempo l'appiattimento delle asperità che fungono da

punto di appiglio per la placchetta. E come è stato visto precedentemente la rugosità superficiale in uno stampo è molto importante per evitare lo slittamento delle placchette durante la cottura. Si potrebbe pensare di migliorarne la performance a partire dallo spessore depositato.

Per quanto concerne il rivestimento Bianco si è notato che la sua criticità è la resistenza ad usura: questo rivestimento nelle cotture iniziali non mostra alcun tipo di difficoltà, solo dopo diversi cicli di cottura il rivestimento inizia a staccarsi. In questo caso, però, il rivestimento si stacca solamente nelle zone a contatto con le placchette e non nelle zone esterne. Da questa osservazione è possibile dedurre che il problema riguardi il contatto tra acciaio-ceramico-gomma. Questo fenomeno si è riscontrato anche in altre applicazioni di questo rivestimento, una possibile giustificazione che è stata data è che la forza di adesione tra il rivestimento e la gomma è maggiore rispetto a quella esistente tra rivestimento e substrato. Bisognerebbe quindi migliorare questo aspetto per far sì che il rivestimento ceramico rimanga adeso al substrato.

In basso (Figura 11.11) è possibile osservare un'evoluzione degli stampi, sia per base che per coperchio, nel corso delle cotture, in particolare da sinistra la prima foto è stata scattata dopo 1 cottura, la seconda dopo 10 cotture, la terza dopo 20 cotture:



Figura 11.11 Evoluzione dello stato dei rivestimenti

Piano di misure

Dopo la cottura delle placchette, si sono ricavati i provini seguendo il piano di taglio definito e si sono eseguite le caratterizzazioni di: modulo MA10, isteresi P60 e durezza.

Visto che nelle 5 mescole testate si registra lo stesso comportamento agli stampi per sintesi si è deciso di riportare i grafici e i risultati di tre mescole, in particolare di A, B e C che rappresentano rispettivamente delle mescole a basso, medio e alto modulo espresso in MPa.

Per motivi di riservatezza non è possibile indicare i valori numerici. I grafici inseriti rappresentano il posizionamento del valore di modulo medio, di isteresi media e di durezza media rispetto alle tolleranze superiore (Ts) e inferiore (Ti) e al valore di riferimento per quella mescola (Target). Questo è stato fatto per i risultati di modulo e perdita, si è deciso di procedere così perché queste sono le misure più rappresentative. Inoltre, per le misure di modulo, perdita e durezza sono stati realizzati dei grafici dove prendendo il rivestimento verde come riferimento e quindi ponendo il suo valore medio delle proprietà uguale a 0, ci si è calcolati quanto i valori medi misurati con i provini cotti negli altri stampi si discostano dal riferimento. Questo permette di avere un valore numerico, espresso come differenza di moduli, perdita e durezza capace di dare l'idea di quanto simili o dissimili siano le proprietà misurate a partire da provini cotti in stampi con rivestimenti diversi. Le differenze calcolate tra le varie medie sono date in percentuale.

Cottura 1: Mescola A

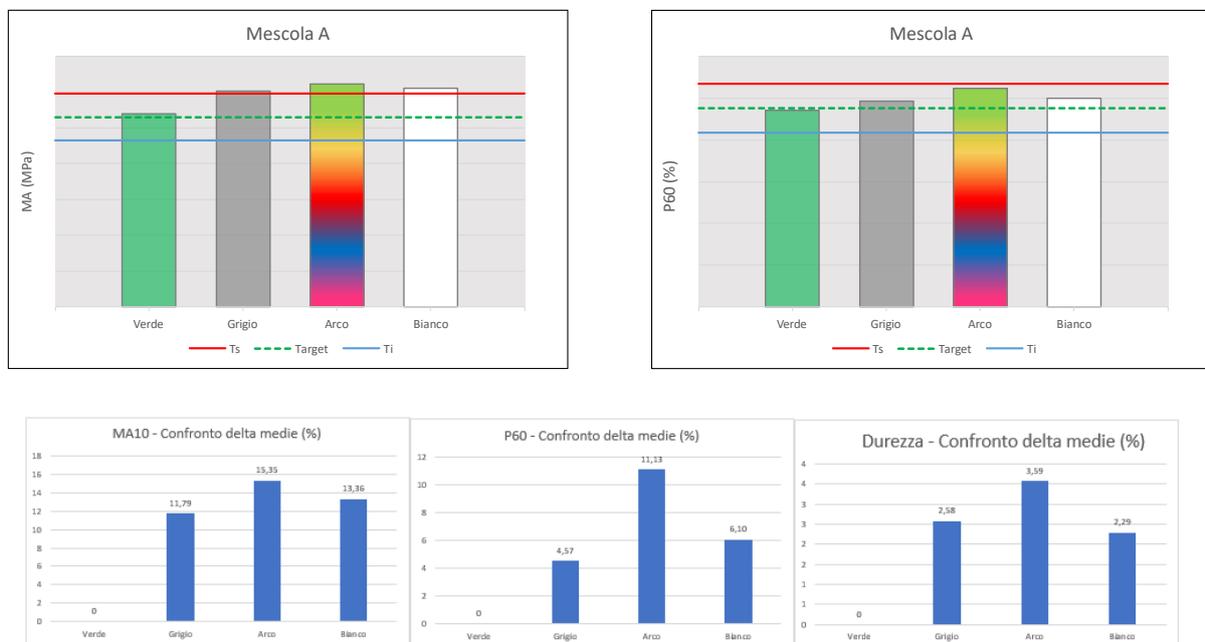


Figura 11.12 Risultati di misure per MA10 e P60

MA10:

- Soltanto il rivestimento Verde ha fornito dei risultati centrati con il target e compresi nelle tolleranze;
- I risultati del rivestimento Grigio, Arco e Bianco si discostano dal Verde rispettivamente di circa il 12%, il 15% e 13%.

P60:

- I valori di perdita sono tutti entro le tolleranze, e risultano anche abbastanza centrati ad eccezione dell'Arco;
- In questo caso i rivestimenti Grigio e Bianco presentano dei valori che si discostano solamente del rispettivamente del 4,6% e 6%.

Durezza:

- I risultati risultano essere più comparabili, si discostano di qualche punto percentuale, il rivestimento Arco presenta una maggiore differenza.

Cottura 21: Mescola A

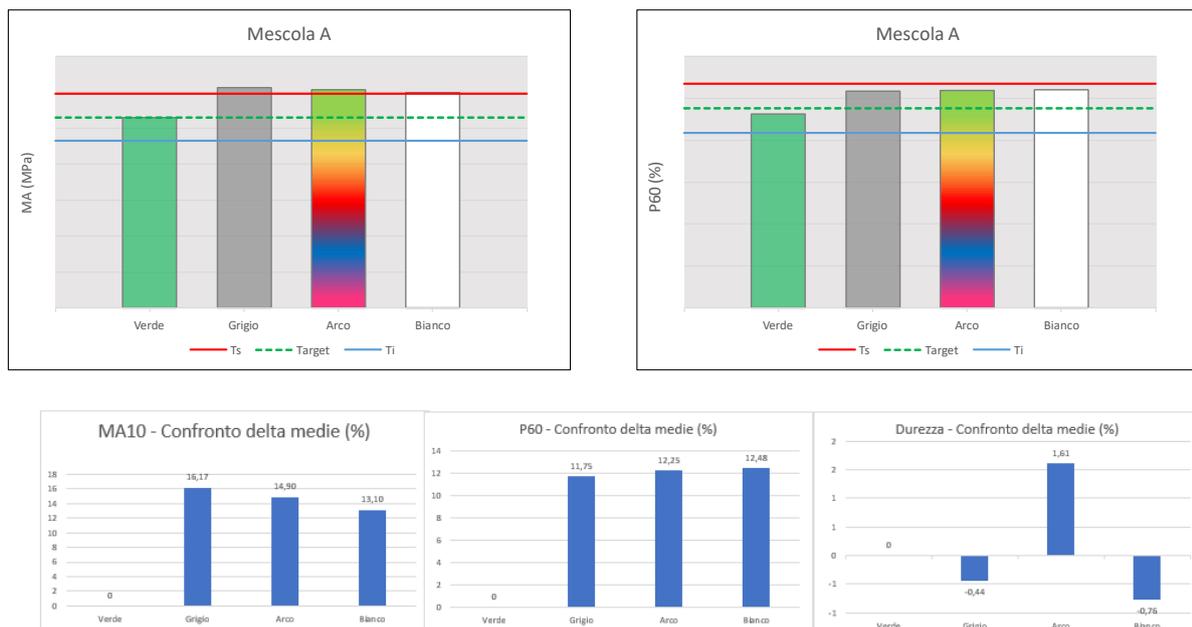


Figura 11.13 Risultati di misure per MA10 e P60

MA10:

- I risultati presentano la stessa tendenza della prima cottura, in questo caso però i casi del Grigio, Arco e Bianco sembrano più simili tra loro.

P60:

- I risultati presentano la stessa tendenza della prima cottura.

Durezza:

- I risultati risultano comparabili tra loro si differenziano al massimo di un punto percentuale nel caso dell'Arco.

Cottura 2: Mescola B

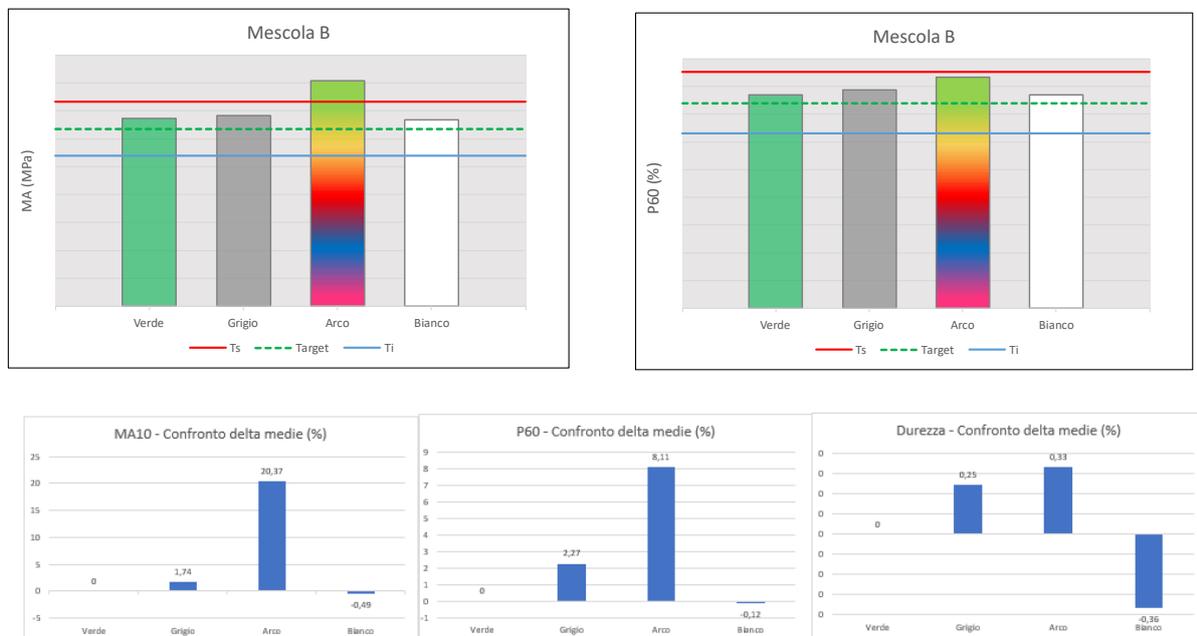


Figura 11.14 Risultati di misure per MA10 e P60

MA10:

- I risultati dei rivestimenti Verde, Grigio e Bianco risultano centrati con il target, mentre l'Arco risulta fuori tolleranza;
- I risultati del rivestimento Grigio e Bianco risultano comparabili con quello Verde, mentre la differenza percentuale tra il Verde e l'Arco è di oltre il 20%.

P60:

- I risultati risultano essere comparabili, tranne per il rivestimento Arco che è quello che presenta valori più distanti.

Durezza:

- I valori sono comparabili di discostano di meno di 0.5%.

Cottura 22: Mescola B

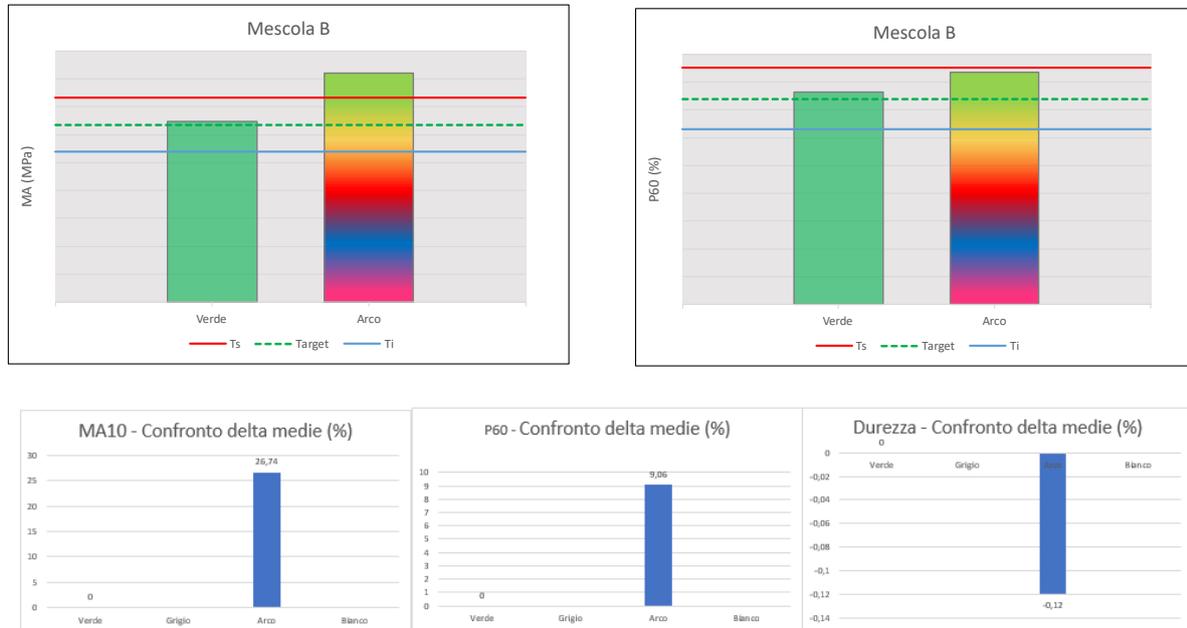


Figura 11.15 Risultati di misure per MA10 e P60

MA10:

- I risultati raccolti si riferiscono solamente al rivestimento Verde e Arco poiché non è stato possibile ricavare dei dati dalle altre placchette perché troppo inquinate. Si vede come i risultati del rivestimento Arco risultano essere molto distanti da quelli del verde e anche fuori tolleranza.

P60:

- Il rivestimento Arco presenta risultati entro la tolleranza, ma distanti dal Verde di circa il 9%.

Durezza:

- I risultati tra i rivestimenti risultano comparabili.

Cottura 3: Mescola C

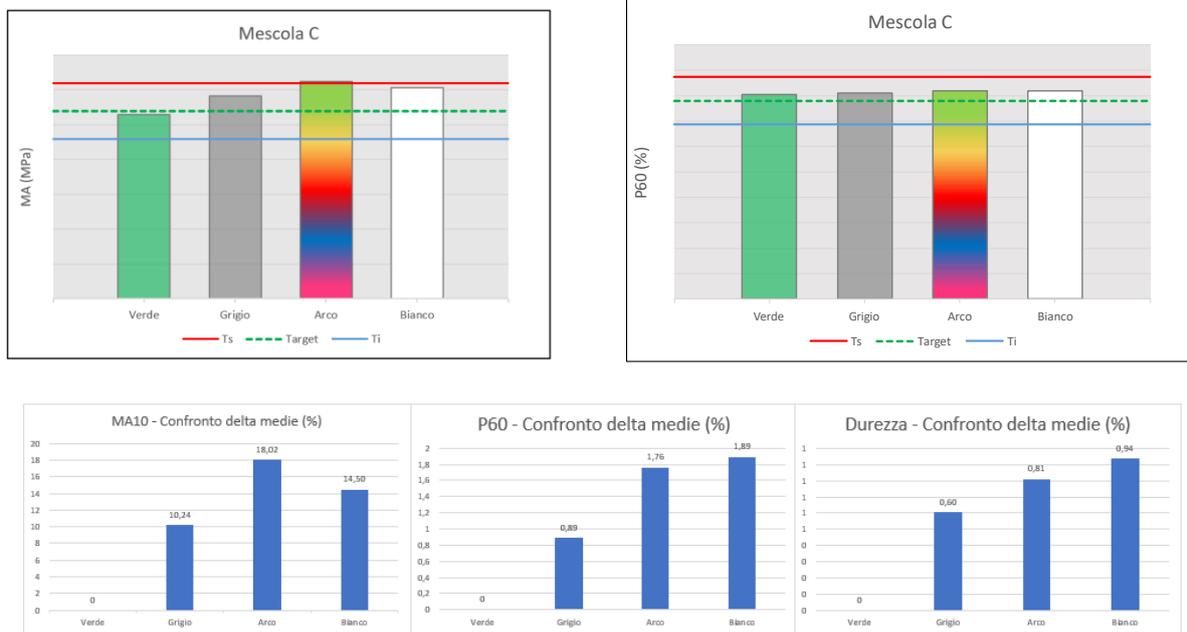


Figura 11.16 Risultati di misure per MA10 e P60

MA10:

- I valori medi dei rivestimenti Grigio, Verde e del Bianco risultano essere in tolleranza, l'Arco invece risulta essere prossimo al limite superiore;
- I valori medi del rivestimento Grigio e Bianco risultano comunque essere abbastanza distanti dal Verde di circa 10% e di circa 14%.

P60:

- I valori medi sono entro le tolleranze e ben centrati con il target e confrontabili tra loro.

Durezza:

- I valori medi risultano essere confrontabili tra loro.

Cottura 23: Mescola C

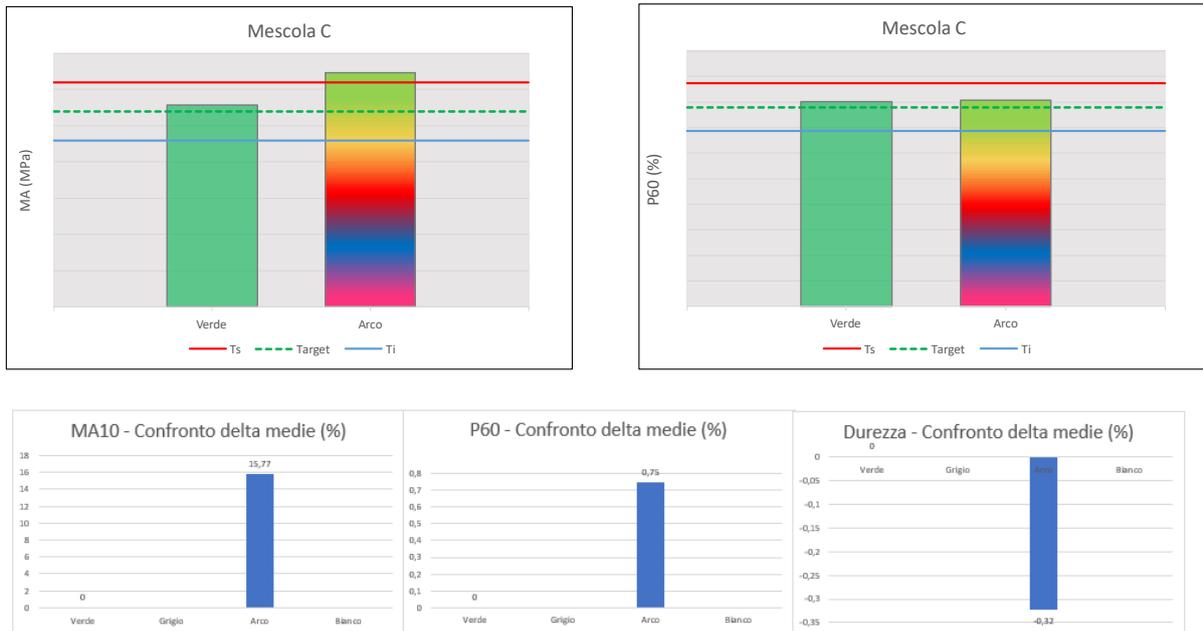


Figura 11.17 Risultati di misure per MA10 e P60

MA10:

- Il valore medio del rivestimento Arco è fuori tolleranza e abbastanza diverso da quello del rivestimento Verde (15%).

P60:

- I risultati risultano essere comparabili.

Durezza:

- I risultati risultano essere comparabili.

Le caratterizzazioni sono state eseguite su un numero limitato di campioni a causa delle condizioni degli stampi e per questo non è possibile esporre delle conclusioni valide dal punto statistico, sarebbe stato necessario una popolazione più ampia di risultati. Questo studio rappresenta un punto di partenza per poter sviluppare delle alternative più performanti e che rispondano effettivamente a determinati bisogni ed esigenze. Nonostante la scarsità di risultati è comunque possibile fare delle conclusioni. In particolare, è possibile notare che tre le tipologie di caratterizzazioni la MA10 è quella più sensibile alle differenze. In generale si è notato che i rivestimenti Grigio e Bianco presentano dei valori medi più simili a quelli trovati con il rivestimento Verde. Invece, i risultati raccolti con l'utilizzo del rivestimento Arco tendono a discostarsi di più e ad essere anche fuori tolleranza. Come già accennato il rivestimento Arco è quello con lo spessore minore, valori di modulo più elevati potrebbero essere spiegati da una eccessiva reticolazione che porta ad ottenere dei campioni più rigidi. A differenza però degli altri rivestimenti che dopo 20 cicli di cottura inquinano i campioni non

rendendoli disponibili per le misure, il rivestimento Arco non si usura e rimane intatto ed è stato quindi possibile raccogliere dei risultati.

Queste considerazioni possono rappresentare un punto di partenza per poter migliorare i rivestimenti a disposizione. Le questioni possono essere di due tipi:

- Si potrebbe migliorare la resistenza all'usura dei rivestimenti Bianco e Grigio, fare in modo che questi resistano ad un numero maggiore di cotture. Sarebbe necessario aumentare la compatibilità con il substrato, prevedendo l'uso di un collante tra gli strati. Bisognerebbe ridurre la forza di adesione tra mescola e rivestimento che risulta essere superiore in questi esempi rispetto a quella esistente tra substrato e rivestimento.
- Si potrebbe analizzare più nel dettaglio come avviene la trasmissione di calore attraverso lo strato di Arco, osservare come lo spessore possa influire sul processo di reticolazione. Si può pensare di usare una tecnica di deposizione diversa che permetta di depositare uno strato più spesso.
- In alternativa, si potrebbe tentare di adattare per i nuovi stampi delle leggi di cottura diverse e quindi in termini di temperature e tempi differenti. Perché magari i rivestimenti Arco, Grigio e Bianco a causa dello spessore diverso, della composizione chimica diversa seguono leggi di trasmissione non uguali. Potrebbero richiedere temperature più alte o più basse e tempi più lunghi o più corti per raggiungere il livello ottimale di vulcanizzazione e quindi anche le proprietà finali attese.

12 CONCLUSIONI

Dalle ricerche, dai confronti e dalle osservazioni condotte si può dedurre una tendenza crescente dei valori del modulo MA10 e dell'isteresi P60 dovuto ad una riduzione e degrado del rivestimento di Teflon degli stampi di marcia corrente. Per spiegare la deriva dei risultati si può ipotizzare che dopo un certo numero di cicli di cottura, a causa della degradazione della qualità del Teflon e della riduzione degli spessori, si vada incontro ad una usura più accelerata del rivestimento, un maggiore assottigliamento in determinate zone e questo può portare ad una sovra cottura dei campioni. I campioni con un grado di reticolazione maggiore rispetto alla norma presenteranno proprietà meccaniche come il modulo più elevati che poi andranno ad influire nel processo produttivo e nello pneumatico finale. Questo approfondimento si è concluso con un'azione correttiva da parte del fornitore degli stampi e con l'adozione da parte di Michelin di sistemi di controlli più frequenti e restrittivi del parco stampi.

Nel caso del secondo studio è stato possibile analizzare rivestimenti alternativi al Teflon. Nonostante non si sia trovata una soluzione univoca l'analisi condotta ha permesso di individuare delle criticità a partire dalle quali potranno essere apportate delle migliorie in futuro. Questo studio rappresenta il punto di partenza per sviluppi futuri che ci si augura porteranno a svincolarsi dall'utilizzo del Teflon. In particolare, si è osservato che nella fase di preparazione dei campioni si evidenzia un miglior comportamento ad usura per la soluzione di rivestimento rappresentata dal CrN, mentre per quanto riguarda il rivestimento ceramico e il rivestimento tramite sol gel si denotano già dai primi cicli di cottura dei risultati di distacco del materiale di rivestimento che rimane incollato alle placchette impedendone l'utilizzo per la fase successiva. A partire da queste evidenze si conclude che gli stampi con rivestimento ceramico e sol gel non sono adatti al proseguimento della ricerca e richiedono uno studio di concezione supplementare con soluzioni alternative.

Inoltre, si osserva in generale per i rivestimenti alternativi un aumento del valore finale di modulo e isteresi a parità di campione rispetto al modello di stampo testimone quindi con un eventuale rischio di *overcuring* maggiore legato ad un livello di isolamento termico più ridotto dato sia dalle proprietà di conducibilità sia dallo spessore dello strato stesso. In particolar modo per il CrN si nota un maggior grado di *overcuring* che può portare a false interpretazioni del modello di mescola e che richiede necessario un aggiustamento a livello di spessore di rivestimento o di legge di cottura delle provette per poter ottenere una vulcanizzazione che sia il rappresentativo possibile delle performance finali del modello nello pneumatico

Questo studio è stato fermato in corso d'opera sulla base dei risultati non migliorativi rispetto al contesto attuale ma i risultati capitalizzati permettono di ridirezionare la ricerca di concezione su altre soluzioni alternative a livello di materiale e design dello stampo e avviare una riflessione su come adattare i parametri di preparazione delle placchette, in particolar modo le leggi di vulcanizzazione delle placchette per i provini da testare.

BIBLIOGRAFIA

- [1] “EU restriction proposal” <https://michelingroup.sharepoint.com/>
- [2] De Silva, A.O., Armitage, J.M., Bruton, T.A., Dassuncao, C., Heiger-Bernays, W., Hu, X.C., Kärrman, A., Kelly, B., Ng, C., Robuck, A., Sun, M., Webster, T.F. and Sunderland, E.M. (2021), PFAS Exposure Pathways for Humans and Wildlife: A Synthesis of Current Knowledge and Key Gaps in Understanding. *Environ Toxicol Chem*, 40: 631-657.
- [3] <https://www.geopop.it/il-teflon-e-pericoloso-caratteristiche-e-legami-con-linquinamento-da-pfas/>.
- [4] «I fratelli Michelin - Impresa eccellente - Impresa Oggi». http://www.impresaoggi.com/it2/1349-i_fratelli_michelin/.
- [5] «Michelin in Italia | MICHELIN». <https://www.michelin.it/michelin-in-italia>.
- [6] Palano, M. (2021). Correlazione bilanciamento statico e dinamico nella verifica dell'uniformità degli pneumatici. Tesi di laurea magistrale in ingegneria meccanica, Politecnico di Torino.
- [7] “Breve storia della guida Michelin” <https://magazine.esemdemi.it/breve-storia-della-guida-michelin-1561bfcab04a>.
- [8] Materiale didattico del Master Alto Apprendistato, edizione 2020-2022.
- [9] Actis Comino, P. (2018). Analisi di mescole elastomeriche per componenti con applicazioni in campo automotive. Tesi di laurea magistrale in ingegneria dei materiali, Politecnico di Torino.
- [10] Erman, Burak., James E. Mark, and C. Michael. Roland. *The Science and Technology of Rubber*. 4th ed. Oxford, England: Academic Press, 2013. Print.
- [11] Eric Leroy, Anouar Souid, Rémi Deterre, A continuous kinetic model of rubber vulcanization predicting induction and reversion, *Polymer Testing*, Volume 32, Issue 3, 2013, Pages 575-582, ISSN 0142-9418.
- [12] Meimei Chen, Yong Zhou, Zixu Shen, Juan Liu, Rui Gao, Xiaolin Li, Liqun Zhang, Fanzhu Li, A crosslinking kinetic model considering reversion effect with verification and its application in thick rubber vulcanization process, *Polymer*, Volume 287, 2023, 126443, ISSN 0032-3861.
- [13] “Capacità di un processo” https://it.wikipedia.org/wiki/Capacit%C3%A0_di_un_processo.

- [14] Dhanumalayan, E., & Joshi, G. M. (2018). Performance properties and applications of polytetrafluoroethylene (PTFE)—a review. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 1, 247-268.
- [15] Ben Braham, M., Soto Puente, J. A., & Pastor, R. M. (2023). Study of alternatives to PFASs in the critical applications for mechanical engineering.
- [16] <https://www.keyence.com/ss/products/microscope/roughness/>.
- [17] Mayrhofer, Paul H. Thermal Conductivity Designed Hard Protective Thin Films. N.p., 2014. Print.
- [18] <https://www.sames.com/italy-seeme/it/markets-flat-glass-solgel-.html>.
- [19] <https://wiki.aalto.fi/display/SSC/Sol-gel+synthesis>.

RINGRAZIAMENTI

Vorrei concludere ringraziando le persone che mi hanno permesso di raggiungere questo traguardo.

Ringrazio mia madre, mio padre, mio fratello e Valeria per avermi supportato e sopportato in questi anni universitari.

Ringrazio la Michelin italiana S.P.A. stabilimento di Cuneo per avermi accompagnato in una delle realtà industriali più importanti al mondo ed in particolare i miei due tutor Monica Vota e Stefano Chiappino che mi hanno aiutato a condurre le ricerche, fornendomi le risorse necessarie, in termine di persone e macchinari, utili a svolgere tutte le attività necessarie oggetto dell'elaborato. Vorrei ringraziare anche il personale del laboratorio fisico per il loro contributo al mio studio. Ringrazio il mio relatore Massimo Messori per la sua disponibilità.

Vorrei ringraziare Cristian per essermi stato accanto e per avermi sempre incoraggiata.