

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Meccanica, Aerospaziale, dell'Autoveicolo e
della Produzione

Corso di Laurea Magistrale

in

Ingegneria Meccanica

Tesi di Laurea Magistrale

**Adesivi reversibili *hot-melt* per applicazioni
*automotive***



Relatore

Prof. Giovanni Belingardi

Candidato

Fabrizia Litterio

Marzo/Aprile 2018

Indice

Indice	I
Introduzione.....	4
1 Giunti incollati.....	8
1.1 Classificazione dei giunti.....	8
1.2 Configurazione giunti incollati	10
1.3 Meccanismi di adesione.....	12
1.3.1 Preparazione delle superfici.....	14
1.4 Comportamento meccanico dei giunti incollati	15
1.5 Sensibilità ambientale	17
1.6 Vantaggi dei giunti incollati	18
1.7 Cosa sono gli adesivi?.....	20
1.8 Composizione di un adesivo	22
1.9 Proprietà degli adesivi	23
1.10 Classificazione degli adesivi.....	24
1.10.1 Tipologia di polimero	24
1.10.2 Funzione dell'adesivo.....	25
1.10.3 Formazione del film polimerico	26
1.10.4 Adesivi termoplastici “ <i>hot-melt</i> ”	27
1.10.5 Composizione e proprietà chimico-fisico degli HMA.....	28
2 Reversibilità della giunzione	31
2.1 Problema del disassemblaggio.....	31

2.2	Proprietà magnetiche dei materiali	33
2.2.1	Diamagnetismo	34
2.2.2	Paramagnetismo	35
2.2.3	Ferromagnetismo	36
2.2.3.1	Domini di Weiss.....	38
2.2.3.2	Ciclo di isteresi.....	39
2.2.4	Ferrimagnetismo e anti-ferrimagnetismo	40
2.3	Riscaldamento ad induzione magnetica.....	41
2.3.1	Perdite di rilassamento	42
2.3.1.1	Dipendenza dalla frequenza	45
2.3.2	Perdite per isteresi	47
2.4	Microonde.....	48
2.4.1	Proprietà delle microonde.....	49
2.4.2	Interazione tra microonde e materiale	50
2.5	Altri metodi di disassemblaggio	52
3	Materiali, metodi e preparazione dei giunti.....	55
3.1	Materiali.....	55
3.1.1	Adesivo.....	55
3.1.2	Nanoparticelle.....	56
3.1.3	Substrati	58
3.2	Metodi.....	60
3.2.1	Caratterizzazione meccanica	61
3.2.1.1	Single lap joint	61
3.2.1.2	Metodo di Bigwood e Crocombe	64
3.2.2	Caratterizzazione morfologica.....	68
3.2.2.1	Microscopio elettronico a scansione (SEM)	68
3.2.3	Disassemblaggio dei giunti.....	71
3.2.3.1	Riscaldamento a induzione.....	72
3.2.3.2	Microonde	74
3.3	Preparazione dei campioni.....	76
3.3.1	Preparazione degli adesivi	77
3.3.1.1	Miscelazione manuale	77

3.3.1.2	Miscelazione tramite microestrusore	79
3.3.2	Preparazione dei substrati	81
3.3.3	Assemblaggio dei giunti	82
4	Adesivo tal quale e adesivo nanomodificato	85
4.1	Caratterizzazione morfologica	85
4.1.1.1	Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)	85
4.2	Caratterizzazione meccanica	93
4.2.1	Single-lap joint	93
4.2.1.1	Adesivo tal quale	93
4.2.1.2	Adesivo modificato con nanomagnetite	100
4.2.1.3	Adesivo modificato con nanomagnetite e <i>nanoplatelets</i> di grafene	102
4.2.1.4	Resistenza dell'adesivo	105
4.2.2	Calcolo tensioni mediante il metodo di Bigwood-Crocombe	106
4.2.2.1	Adesivo modificato con nanomagnetite e <i>nanoplatelets</i> di grafene	107
4.2.3	Frattura del giunto	110
5	Riscaldamento dei giunti tramite induzione e microonde	114
5.1	Riscaldamento ad induzione	114
5.1.1	Adesivo modificato con nanomagnetite	114
5.1.2	Adesivo modificato con nanomagnetite e <i>nanoplatelets</i> di grafene	117
5.2	Microonde	121
5.3	Confronto tra i processi di riscaldamento	127
	Conclusioni	129
	Bibliografia	131
	Ringraziamenti	136

Introduzione

Negli ultimi decenni nel settore industriale e, in modo particolare nel campo dell'*automotive*, si ricorre sempre più frequentemente a processi di incollaggio in alternativa alle tecnologie di assemblaggio tradizionale. Oggi un'automobile contiene tra i 12 e i 18 chilogrammi [1] di adesivi e questo dato tende a crescere costantemente. La crescita è dovuta da una parte alla possibilità di trarre vantaggi dalle ottime proprietà degli adesivi, dall'altra alla necessità di diminuire il peso del veicolo per ridurre le emissioni di gas esausti, in ottemperanza alle norme imposte dalla Commissione Europea. Studi [1] dimostrano, infatti, che riducendo il peso di un veicolo di 100 kg, l'emissione di CO₂ si può ridurre del 3-5% a seconda delle dimensioni dell'automobile.

L'utilizzo di adesivi presenta numerosi vantaggi. Innanzitutto, gli adesivi permettono di ridurre rumorosità e vibrazioni assicurando una distribuzione delle sollecitazioni più uniforme rispetto alle giunzioni tramite saldatura e bullonatura e possono offrire una rigidità del giunto paragonabile a quella dei giunti tradizionali. Inoltre, permettono di effettuare giunzioni ibride tramite l'incollaggio tra materiali diversi, come materiali metallici e materiali compositi, e garantiscono la possibilità di incollare materiali leggeri, come i materiali compositi, con ricadute positive nell'alleggerimento del peso totale del veicolo e nel processo di produzione. La semplicità del processo di incollaggio garantisce, infatti, riduzione del tempo ciclo di incollaggio e semplificazioni dei lay-out produttivi con minori ingombri nello stabilimento e con diminuzione delle attrezzature utilizzate.

In commercio è disponibile un'ampia varietà di adesivi, strutturali e non strutturali. I primi sono in grado di sostenere elevati sforzi meccanici, i secondi, invece, sono utilizzati in applicazioni che richiedono carichi meno elevati. Inizialmente, l'introduzione degli adesivi in campo automobilistico ha coinvolto solo gli adesivi termoindurenti in grado di restituire giunti rigidi grazie agli ottimi valori di resistenza e modulo elastico. Recentemente, sia per applicazioni strutturali che per applicazioni non strutturali si sta sviluppando l'utilizzo di adesivi termoplastici. Tra questi quelli più diffusi sono gli *hot-melt*, utilizzati in un veicolo sia per il fissaggio di componenti interni (pannelli di rivestimento, condotti per l'aria condizionata, pantine parasole) sia per applicazioni esterne (paraurti, targa dell'auto, tetti in vetro).

In un contesto in cui la domanda globale di autoveicoli è in continua crescita, la necessità di ricorrere a tecniche che permettano il riciclaggio, il recupero e il reimpiego delle singole parti è sempre più incalzante. Da questo punto di vista, la difficoltà nel separare gli aderenti senza danneggiare le singole superfici potrebbe rappresentare un ostacolo all'utilizzo degli adesivi. A tale scopo, si stanno sviluppando nuove tecnologie in grado di separare giunzioni incollate con l'obiettivo di non danneggiare i componenti e di avere una superficie pulita che possa essere riutilizzata per riprocessare lo stesso componente.

Per gli adesivi termoplastici, cioè adesivi che fondono grazie ad una fonte termica, un tentativo è rappresentato dalla nanomodifica di questi adesivi con differenti *nanofiller* sensibili ai campi elettro-magnetici, che prevedono il riscaldamento fino al punto di fusione dell'adesivo e, quindi, il disassemblaggio dei giunti incollati. La presenza di inclusioni metalliche nell'adesivo rende possibile un forte assorbimento di energia in un campo elettromagnetico generato da un induttore o da microonde, dissipando la quantità di calore necessaria al riscaldamento del pezzo.

Tale tecnologia consentirebbe la possibilità di separare i componenti incollati, rendendo possibile il reimpiego delle parti a fine vita del veicolo, ma offrono anche un'efficace soluzione a giunzioni errate durante la produzione e consentono la sostituzione facilitata di pezzi danneggiati. Il costo maggiore dovuto all'aggiunta di nanoparticelle nell'adesivo, dunque, è giustificato dai vantaggi economici, ambientali e di processo che derivano dalla possibilità di avere giunti incollati reversibili.

Questo lavoro di tesi ha riguardato la possibilità di separare il Prodas, adesivo commerciale fornito da Beardow Adams e impiegato nel settore dell'*automotive*, grazie all'utilizzo di nanoparticelle sensibili all'induzione elettromagnetica e alle microonde. Il Prodas è un adesivo *hot-melt* a base di polipropilene e polietilene con ottima forza coesiva, elevata stabilità termica e ottima resistenza all'invecchiamento.

Una prima fase del lavoro ha riguardato lo studio dell'adesivo modificato attraverso l'aggiunta di nano-particelle di Fe_3O_4 (con dimensioni $<50\text{nm}$) in due percentuali, 5% e 10% in peso.

La miscelazione dell'adesivo con le *nanofiller* rappresenta una fase molto delicata della preparazione dell'adesivo: le nanoparticelle di magnetite, infatti, tendono per natura ad agglomerare e la presenza di agglomerati porta ad avere proprietà meccaniche non uniformi. Questa fase, dunque, è stata dedicata al perfezionamento della miscelazione attraverso l'utilizzo di un microestrusore. Per valutare la validità del processo, si è effettuato un confronto tra l'adesivo microestruso e l'adesivo miscelato manualmente sia da un punto di vista delle proprietà, attraverso prove meccaniche, che della morfologia, attraverso l'analisi al SEM (Microscopia a Scansione Elettronica). Da questa analisi è emerso che il mescolamento con il microestrusore garantisce una migliore distribuzione delle nanocariche; pertanto, per le prove successive a questa fase, è stato scelto questo tipo di mescolamento.

Successivamente, stabilita una percentuale di magnetite, si è proseguito con l'aggiunta di *nanoplatelets* di grafene, particelle di grafite esfoliate con un altissimo *aspect ratio*, in tre diverse percentuali, 0.1%, 0.5% e 1% in peso. Con questa aggiunta, il tentativo è stato quello di rendere l'adesivo non solo reversibile, ma anche elettricamente conduttivo in modo da accelerare ulteriormente il processo di riscaldamento.

Le proprietà adesive, meccaniche e termiche degli adesivi così ottenuti sono state valutate in funzione della lunghezza dell'*overlap*, dello spessore dello strato di adesivo interposto e della velocità di prova con l'obiettivo di valutarne l'effettiva adottabilità. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli dell'adesivo tal quale che, attualmente, è utilizzato da alcune aziende del settore automobilistico.

Una seconda fase di questa ricerca ha riguardato la verifica della reversibilità del processo di incollaggio tramite l'applicazione di un campo magnetico alternato generato da un induttore e di microonde.

Questo controllo è stato effettuato solo sui giunti realizzati con gli adesivi modificati, attraverso una serie di prove in modo da capire quale fosse il processo più conveniente sia in termini di percentuale di particelle che di processo induttore-microonde.

Il seguente studio sperimentale, dunque, ha avuto l'intento di ottimizzare il processo di incollaggio/separazione dell'adesivo sfruttando la sensibilità di questi processi con l'utilizzo di particelle ibride. Il tentativo è stato quello di ottenere un adesivo che avesse non solo ottime proprietà di resistenza e di adesione, ma anche caratteristiche appropriate per un riscaldamento rapido ed uniforme, se sottoposto ad un campo di induzione elettromagnetica o microonde.

1

Giunti incollati

1.1 Classificazione dei giunti

Un giunto nasce dalla necessità di unire più parti per ottenere un'unica struttura. La funzione principale di un giunto è di trasferire un carico da una parte all'altra di uno stesso componente, garantendo la rigidità di quest'ultimo anche se composto da diverse parti. Questo collegamento richiede, tuttavia, una serie di accorgimenti e possono presentarsi delle limitazioni o delle difficoltà a seconda della tecnica utilizzata. Un giunto si può ottenere secondo diverse tecniche e modalità, le più adoperate possono essere ricondotte a tre classi principali [2]:

- giunti saldati
- giunti imbullonati/rivettati
- giunti incollati

La *saldatura* è un processo nel quale materiali dello stesso tipo vengono collegati attraverso la formazione di un legame chimico/fisico che prevede l'azione combinata di riscaldamento e pressione [3]. Si basa, infatti, sull'apporto di calore localizzato che porta alla fusione del materiale che può appartenere alle parti che vengono unite (materiale

base) o estraneo ad esse (materiale di apporto). La saldatura è una tecnica utilizzata in vari campi dell'ingegneria, ma presenta due grandi svantaggi: è eseguibile solo sui materiali metallici e le zone interessate dal riscaldamento localizzato e dal successivo raffreddamento presentano proprietà meccaniche finali diverse dal resto del componente [3].

La *bullonatura* realizza la giunzione dei componenti tramite l'applicazione di un bullone che comprime tra di loro le due superfici a contatto impedendone lo scorrimento relativo. Questa tipologia di giunzione rappresenta un vantaggio quando si vuole unire due parti di un componente che possano essere facilmente smontate e rimontate senza rovinarle. La *rivettatura*, invece, è una giunzione che avviene tramite un rivetto. Il rivetto o ribattino è costituito da un cilindro metallico avente ad una estremità una testa. Una volta inserito nel foro delle lamiere, precedentemente realizzato con un trapano, l'estremità senza testa viene deformata plasticamente tramite un utensile e forma la controtesta. Il giunto rivettato è un giunto non smontabile, per cui una volta effettuato, l'accoppiamento meccanico può essere disassemblato solo attraverso la distruzione del rivetto stesso. Tramite la rivettatura e la bullonatura è possibile unire diversi materiali, metallici o non metallici, materiali verniciati e rivestiti e materiali compositi. Tuttavia, una giunzione ottenuta tramite bullone o rivetto è caratterizzata da elevati valori degli sforzi localizzati in corrispondenza dei fori [2] e in caso di materiale composito il foro altera la sua struttura causando una discontinuità fibrosa [4].

L'*incollaggio* è il processo tecnologico che permette l'unione di materiali per mezzo dell'interposizione di un adesivo. Una giunzione incollata garantisce una distribuzione uniforme del carico e permette, dunque, di sviluppare strutture più estese rispetto a quelle realizzabili con i giunti meccanici. Infatti, rispetto a questi ultimi non vengono realizzate forature, la superficie interessata dalla giunzione è estesa e le forze di collegamento riguardano tutta la superficie di sovrapposizione. Di conseguenza il carico viene trasmesso gradualmente da un aderendo all'altro attraverso lo strato di adesivo presente nella zona di sovrapposizione e questa zona, essendo più estesa di quella necessaria a realizzare un giunto meccanico, permette di non avere tensioni concentrate ma uniformi nell'intera area. Questa proprietà conferisce al giunto la proprietà di rallentare la propagazione delle cricche che si sviluppano ai bordi dell'incollaggio [4] e una resistenza maggiore a

fenomeni di rottura per fatica. Inoltre, l'incollaggio garantisce continuità della giunzione con ricadute positive sia sulla rigidezza del componente, non si hanno variazioni della superficie né della struttura interna del materiale, sia sull'aspetto esterno della giunzione, non vi sono protuberanze dovute alla presenza di rivetti o bulloni né cordoni di materiale dovuti alla saldatura. Ulteriori vantaggi nell'utilizzo degli adesivi sono legati alla riduzione del peso della struttura, alla possibilità di collegare sia aderendi molto sottili che aderendi molto spessi, alla capacità di incollare materiali anche totalmente dissimili e alla tendenza a smorzare le vibrazioni della struttura. Tuttavia, per una corretta giunzione è necessaria un'accurata preparazione delle superfici dei substrati e una profonda conoscenza dell'adesivo in esame e dei materiali da incollare. Ad esempio, il tempo di incollaggio dipende dal tempo di polimerizzazione dell'adesivo che in alcuni casi è molto lungo; oppure il tempo ciclo, talvolta, deve essere molto breve a causa del basso tempo aperto (tempo massimo di mantenimento delle proprietà adesive prima del raffreddamento) dell'adesivo [2][4].

Nei paragrafi successivi verranno analizzati più in dettaglio i giunti incollati soffermandosi sia sulle peculiarità dei giunti che su quelle degli adesivi.

1.2 Configurazione giunti incollati

La realizzazione dei giunti incollati può avvenire attraverso diverse configurazioni [2]:

- giunto a sovrapposizione singola (*single-lap joint*) (Figura 1.1): si ha questa tipologia in caso di sezioni sottili;

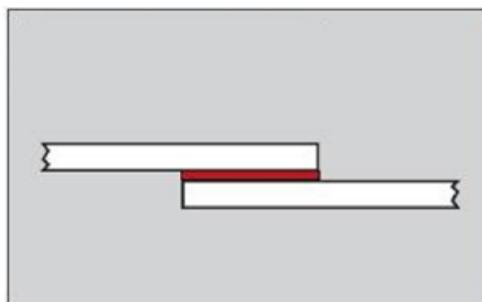


Figura 1.1 Single-lap joint [2]

- giunto a sovrapposizione doppia (*double-lap joint*) (Figura 1.2): rispetto al caso precedente si ottiene una resistenza del giunto maggiore;

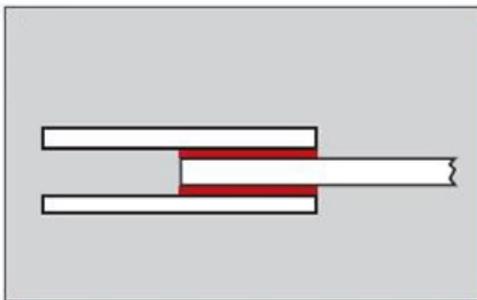


Figura 1.2 Double-lap joint [2]

- giunzione a spallina singola (*single-strap joint*) (Figura 1.3): permette di ottenere superfici lisce senza lavorazioni aggiuntive;

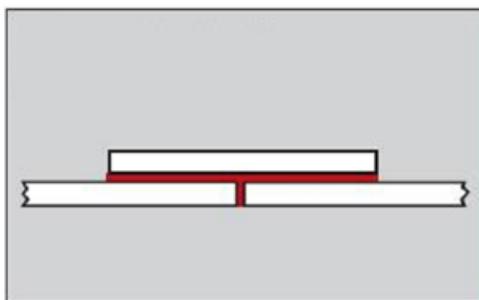


Figura 1.3 Single-strap joint [2]

- giunzione a spallina doppia (*double-strap joint*) (Figura 1.4): rispetto alla singola è più resistente ma anche più complicata;

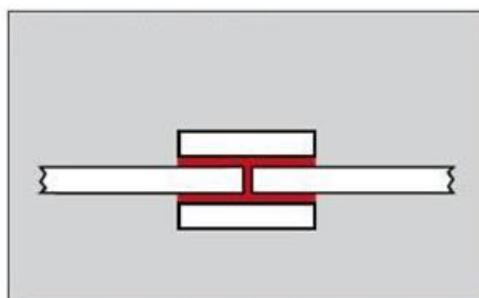


Figura 1.4 Double-strap joint [2]

- giunto a spigolo smussato (Figura 1.5): presenta una buona resistenza, ma è realizzabile solo con substrati spessi;

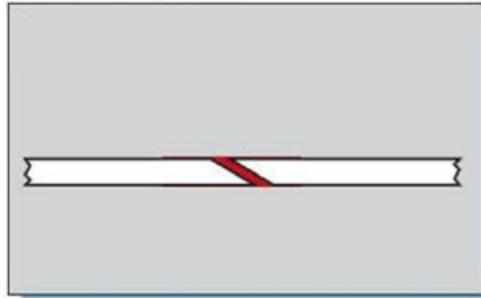


Figura 1.5 Giunto a spigolo smussato [2]

- giunti di testa, giunti a metà, giunti a tenaglia (Figura 1.6): i primi sono caratterizzati da bassa resistenza, invece i giunti a metà e quelli a tenaglia hanno costi elevati.



Figura 1.6 Configurazioni svantaggiose: giunti di testa, giunti a metà, giunti a tenaglia [2]

Tra tutte le tipologie, quella di semplice sovrapposizione, *single-lap joint*, risulta la più utilizzata grazie all'ottima combinazione di semplicità di realizzazione, efficienza e resistenza meccanica. Tuttavia, indipendentemente dalla tipologia di giunto, per ottenere un corretto incollaggio è necessario che l'adesivo sia compatibile con i materiali da unire che rispetti i requisiti richiesti e che si effettui una corretta applicazione dell'adesivo.

1.3 Meccanismi di adesione

Alla base di una giunzione adesiva forte e stabile vi è uno stretto contatto molecolare all'interfaccia tra aderendi e adesivo. L'adesione, dunque, dipende dalle forze d'interazione fra substrato e polimero che sono influenzate dal tipo di pretrattamento della superficie del substrato e dalle proprietà dell'adesivo. Il pretrattamento dei substrati non è solo una procedura di pulizia, molto spesso è un trattamento meccanico, fisico o chimico

che porta a modifiche di struttura o di composizione chimica dei substrati stessi. Di estrema importanza sono inoltre le forze adesive intrinseche attraverso l'interfaccia, in quanto devono garantire che quest'ultima non costituisca il punto debole della giunzione né durante la realizzazione del giunto, né durante la vita operativa del componente incollato. Di solito, quando si fa riferimento ai vari tipi di forza intrinseca che possono agire all'interfaccia adesivo/aderendi si parla di *meccanismi di adesione*; di seguito vengono riportati i diversi meccanismi di adesione che sono stati proposti in letteratura [4]:

- *teoria dell'interconnessione meccanica*: interconnessione tra le irregolarità superficiali degli aderendi e l'adesivo; in questo caso la superficie degli aderendi deve essere specificamente trattata con metodi chimici, fisici (scariche elettriche in presenza di ossigeno) o meccanici per ottenere la topografia voluta [4][5];
- *teoria della diffusione*: l'adesione intrinseca tra polimeri e aderendi avviene grazie alla diffusione di molecole attraverso l'interfaccia;
- *teoria elettronica*: si verifica se l'adesivo e gli aderendi possiedono una diversa struttura elettronica; in questo caso si ha il trasferimento di alcuni elettroni e all'interfaccia si forma un doppio strato di carica elettrica. Le forze elettrostatiche derivanti da questo contatto possono contribuire in modo significativo all'adesione intrinseca;
- *teoria dell'adsorbimento*: è la teoria secondo la quale una volta ottenuto all'interfaccia un contatto molecolare sufficientemente intimo, si instaurano le forze inter-atomiche e le forze inter-molecolari (forze di van der Waals) tra gli atomi e le molecole dell'adesivo e degli aderendi che fanno aderire i materiali;
- *teoria dell'appiccicosità*: questa teoria sostiene che la resistenza di un giunto è direttamente proporzionale e alla viscosità dell'adesivo e all'estensione della superficie incollata e cresce al diminuire dello spessore.

Si può affermare che la teoria dell'adesione per adsorbimento è quella più comunemente applicata.

Descritti, dunque, i diversi meccanismi da cui può dipendere la resistenza di un giunto incollato, bisogna definire anche le possibili modalità di cedimento del giunto. Si parla di

cedimento coesivo, cedimento adesivo, cedimento misto adesivo/coesivo e rottura o deformazione degli aderendi.

Il *cedimento coesivo* si ha quando uno strato di adesivo rimane ancorato ad entrambe le superfici degli aderendi; il *cedimento adesivo* si ha se l'adesivo rimane sulla superficie di uno solo dei due aderendi ed è un cedimento che può essere dovuto ad un'errata preparazione del giunto o a problemi di compatibilità tra adesivo e aderendo; il *cedimento misto* permette di individuare sulla superficie incollata aree di cedimento sia coesivo che adesivo; la rottura degli aderendi non coinvolge la zona di sovrapposizione, ma i substrati. In Figura 1.7 vengono riportate le tre tipologie di cedimento:

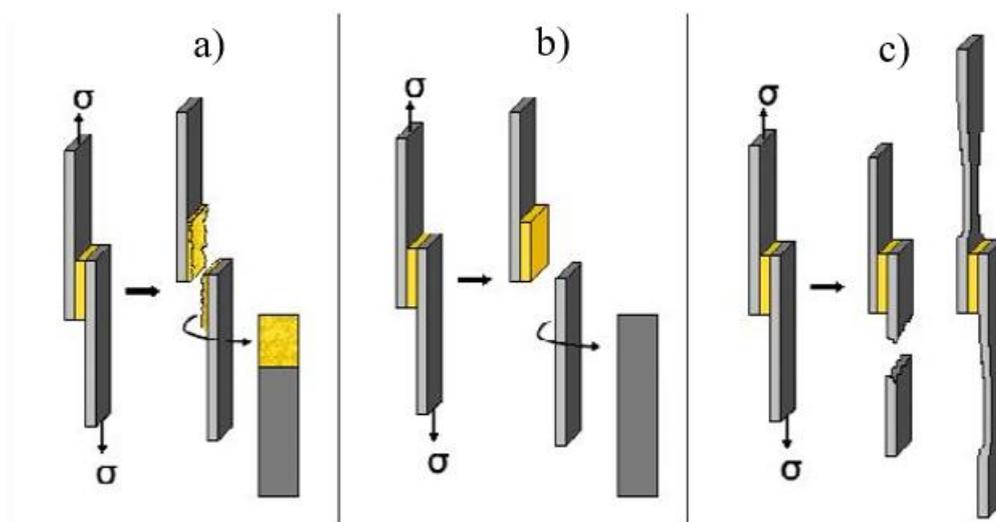


Figura 1.7 Tipologie di cedimento: a) coesivo, b) adesivo, c) rottura o deformazione dei substrati [5]

Il cedimento coesivo rappresenta la modalità ideale di rottura del giunto; nella realtà, tuttavia, si ha il cedimento misto che viene espresso come percentuale del cedimento coesivo e adesivo.

1.3.1 Preparazione delle superfici

Come accennato nel paragrafo precedente, l'adesione dipende anche dal pretrattamento degli aderendi, operazione che ha diversi obiettivi. Innanzitutto la preparazione delle superfici deve rimuovere la presenza di strati limite deboli e prevenirne la riformazione anche dopo la realizzazione dell'incollaggio; questi strati limite deboli sono costituiti da

sostanze a basso peso molecolare, quali ossidi metallici, contaminanti provenienti dall'ambiente, olii e grassi protettivi e, in presenza dello strato limite debole, il cedimento del giunto parte proprio da dove esso è localizzato [4]. Inoltre, si vuole massimizzare il contatto all'interfaccia tra aderenti e adesivo attraverso un trattamento meccanico che incrementi la rugosità della superficie oppure attraverso trattamenti chimici preliminari che aumentano l'energia libera superficiale. Quest'ultima è proporzionale alla tensione superficiale che è una misura diretta delle forze intermolecolari e che deriva dall'attrazione esercitata dalla massa del materiale sugli strati sottostanti. Le superfici ad alta energia sono caratterizzate da legami degli atomi di tipo chimico e molto forti. Nelle superfici a bassa energia superficiale, invece, le molecole sono tenute insieme da forze secondarie e facilmente scindibili [4][6]. Le forze intrinseche dell'adesione devono essere tali da garantire resistenza e rigidità non solo nella fase iniziale ma per tutta la vita utile del giunto e questo può essere ottenuto grazie ad un pretrattamento in grado di aumentare l'energia libera dell'aderendo. Infine, in alcuni casi, è molto importante proteggere la superficie dei substrati trattati; questo passaggio si rivela particolarmente necessario per le superfici metalliche ad alta energia libera per le quali, a causa dell'abrasione meccanica e dello sgrassaggio chimico, la superficie risulta molto reattiva non solo nei confronti dell'adesivo ma anche di contaminazioni atmosferiche non desiderate [4]. Ovviamente la modalità di pretrattamento deve essere scelta in base alle peculiarità degli aderenti.

1.4 Comportamento meccanico dei giunti incollati

Il comportamento meccanico di un giunto adesivo è determinato dalle proprietà meccaniche dei materiali da assemblare e dell'adesivo, dall'efficienza del contatto interfacciale, dal tipo di condizione di carico, dalla presenza di sforzi residui termoplastici e dalla morfologia del giunto. Ottenere un buon giunto incollato significa massimizzare la resistenza per una data superficie di incollaggio, in modo da ottimizzare l'efficienza, e ridurre al minimo le concentrazioni di sforzo.

Nella realtà, un giunto incollato non presenta quasi mai una distribuzione uniforme delle sollecitazioni ed è importante considerare le concentrazioni degli sforzi in quanto il

cedimento, solitamente, si ha in corrispondenza dei picchi di sforzo che superano la forza dell'adesione. I picchi locali delle tensioni possono dipendere da [4]:

- diversa deformazione tra adesivo e aderendi;
- coefficienti di dilatazione termica diversi;
- effetti di flessione dovuti allo spessore finito degli aderendi.

Se è vero che i picchi di sforzo non si possono eliminare, la scelta della configurazione ottimale e altri piccoli accorgimenti quali lo spessore degli aderendi, la lunghezza della sovrapposizione, la flessibilità degli adesivi possono, tuttavia, avere un'influenza sulla distribuzione delle sollecitazioni.

In Figura 1.8 vengono riportati i cinque tipi di sollecitazione che si possono avere nelle giunzioni incollate, in ordine: trazione, compressione, taglio, *cleavage* (strappamento) e *peeling*.

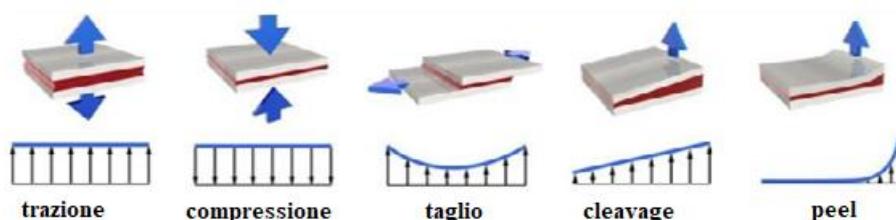


Figura 1.8 Tipologie di sollecitazione: trazione, compressione, shear, cleavage e peel [5]

La trazione si ha quando le forze agiscono perpendicolarmente al piano del giunto e sono distribuite sull'area di sovrapposizione in maniera uniforme. In caso di cedimento, questo parte dai bordi della giuntura propagandosi velocemente. Carichi diretti perpendicolarmente al giunto, ma nel verso opposto rispetto alla trazione, comprimono il giunto favorendo l'adesione dei substrati. Pertanto, un adesivo sottoposto a compressione cede più raramente a meno che non avvenga una rottura della struttura dell'adesivo nello strato di coesione. Il terzo caso in Figura 1.8 rappresenta lo *sforzo di taglio* o di *pure shear*; in questo caso le forze agiscono sul piano parallelo alla zona di giunzione separando gli aderendi. Lo sforzo di taglio è una modalità di sforzo favorevole per la giunzione in quanto tutta la zona di sovrapposizione contribuisce alla forza della giuntura. Nel caso ideale di aderendi perfettamente rigidi, lo sforzo di taglio genererebbe una distribuzione uniforme delle sollecitazioni, nella realtà si ha un andamento come quello

riportato in figura in cui gli sforzi maggiori si localizzano all'estremità dell'area di sovrapposizione a causa di substrati non perfettamente rigidi o della loro geometria. Il *cleavage* e il *peeling* sono sforzi simili causati da forze applicate ad una estremità del giunto e sono particolarmente indesiderati. Entrambi i fenomeni tendono ad aprire gli aderenti, ma in caso di *peeling* l'angolo di apertura può essere maggiore poichè si ha quando un aderendo è rigido e l'altro è flessibile o entrambi gli aderenti sono flessibili. Tuttavia, molto spesso a causa della cedevolezza degli aderenti, del loro disassamento e della presenza di effetti di flessione questi carichi sono combinati dando origine a distribuzioni di sforzo non uniformi.

1.5 Sensibilità ambientale

Come anticipato in precedenza, le giunzioni adesive non devono solo resistere ai carichi e alle sollecitazioni meccaniche cui sono sottoposte, ma devono resistere anche alle sollecitazioni derivanti dall'ambiente esterno come temperature critiche, pressioni diverse da quella ambientale e aggressività chimica dell'ambiente in cui vengono utilizzate. Ad esempio, gli adesivi in campo aeronautico o nei velivoli sono esposti a condizioni estreme di temperatura e di pressione di cui bisogna tener conto in fase di progettazione. Un velivolo passa da una temperatura di 50 °C che può raggiungere sulla pista di decollo ad una di -50 °C possibile ad alta quota [4]. Inoltre, molti velivoli hanno vite utili in servizio di decine di anni (velivoli degli anni '50 sono ancora in uso oggi) per cui interviene il problema della tenuta a fatica e di invecchiamento ambientale a lungo termine, ossia il problema dell'*ageing* (invecchiamento) [4]. Di seguito si elencano e si descrivono brevemente gli effetti provenienti dall'ambiente circostante:

- **effetto della temperatura:** sottoposti ad elevate temperature, tutti i polimeri (e quindi, gli adesivi polimerici) subiscono una degradazione. Un adesivo con alta temperatura di rammollimento o di decomposizione e con buona resistenza all'ossidazione resiste meglio alle elevate temperature. Inoltre, i gradienti di temperatura causano delle dilatazioni termiche diverse tra adesivo e substrato che generano tensioni interne che, se non considerate in fase di progettazione, portano

- a possibili rotture inaspettate. Gli adesivi termoplastici hanno una resistenza ridotta rispetto agli adesivi termoindurenti ad alte temperature;
- **effetto dell’umidità e dell’immersione in acqua:** l’umidità può diminuire la resistenza di un adesivo o per la *reversione*, fenomeno per il quale il polimero può liquefarsi in aria umida e calda, perdendo la propria resistenza e rigidità, o per il fenomeno detto *rimozione acquosa* per cui l’umidità filtra attraverso l’interfaccia tra adesivo e aderenti, staccando l’adesivo;
 - **effetti elettrochimici in acqua salata e nebbia salina:** entrambi questi fenomeni naturali provocano effetti deleteri sui giunti incollati a causa della corrosione all’interfaccia tra adesivo e aderendo;
 - **effetti del vuoto e delle radiazioni:** le radiazioni elettromagnetiche o particellari presenti nello spazio provocano sugli adesivi polimerici fenomeni di scissione molecolare (*cross-linking*) e di sublimazione (*out-gassing*) riducendo le prestazioni di resistenza e rigidità degli adesivi;
 - **attacco biologico:** i vari organismi biologici (funghi, batteri, muffe) possono attaccare gli adesivi che, se naturali sono più soggetti a questo problema rispetto a quelli sintetici;
 - **effetti combinati, *weathering, ageing, durability*:** è, tuttavia, l’azione combinata di calore, umidità, variazioni termiche, radiazioni ultraviolette e fenomeni di ossidazione a causare gravi problemi di invecchiamento ambientale.

1.6 Vantaggi dei giunti incollati

La scelta di effettuare un giunto incollato nasce dalla necessità di creare un legame duraturo tra substrati che possono essere anche molto diversi tra di loro. L’utilizzo di adesivi consente, infatti, sia di unire componenti di diversa geometria e di diverso spessore sia di incollare materiali diversi, come plastiche e metalli, mantenendone inalterate le proprietà. Questo secondo aspetto è di particolare interesse nel settore automobilistico dove la riduzione del peso del veicolo è sempre più una necessità. A tal proposito, la capacità degli adesivi di incollare materiali compositi leggeri è un grande vantaggio. Come accennato in precedenza, infatti, la giunzione di questi materiali non è

possibile con la saldatura in quanto, portando a fusione una parte dei materiali, se ne alterano le proprietà ed è problematica in caso di bullonatura in quanto la presenza di fori interrompe la struttura fibrosa del materiale indebolendo i componenti. L'incollaggio, inoltre, attraverso la modifica dell'adesivo con componenti aggiuntivi, introduce nei prodotti finali proprietà ulteriori. Un esempio, come si vedrà in seguito in questo lavoro, è rappresentato dalla possibilità di rendere reversibile la giunzione mediante l'inclusione di nanoparticelle sensibili ai campi elettromagnetici nella matrice neutra dell'adesivo.

Tuttavia, sebbene la scelta di utilizzare il legame adesivo in alternativa ad un metodo di assemblaggio tradizionale si riveli spesso vantaggiosa, è un'opportunità che deve essere valutata di caso in caso, studiando i tempi, i problemi e le spese che ne possono risultare. Talvolta, l'impiego di adesivi risulta essere l'unica alternativa possibile per la facilità, la velocità e il basso costo di realizzazione del giunto, o per l'impossibilità di effettuare una saldatura che altera le proprietà del materiale nel punto sottoposto all'azione del calore, o un processo meccanico che determina una concentrazione degli sforzi [5].

Di seguito si elencano una serie di vantaggi propri dell'incollaggio [4].

Da un punto di vista strutturale:

- non sono presenti forature, per cui si ha una riduzione delle concentrazioni di sforzo;
- le forze di collegamento sono distribuite sulla superficie creando una distribuzione uniforme delle sollecitazioni;
- riduzione dei picchi di sforzo grazie all'estensione della zona di sovrapposizione.

Da un punto di vista funzionale:

- possibilità di collegare aderenti di diverso spessore e di diverso materiale;
- non modifica la composizione e la struttura degli aderenti;
- smorza le vibrazioni, migliora il comportamento a fatica e conferisce tolleranza al danno, rallentando la propagazione delle cricche;
- possibilità di avere un'elevata efficienza strutturale;
- utilizzando adesivi polimerici si ottengono giunti isolati termicamente ed elettricamente.

Da un punto di vista economico:

- il costo di una giunzione incollata non dipende dall'estensione della superficie di incollaggio ed è in generale più economica delle altre tecniche di collegamento anche perchè l'esecuzione di un giunto incollato richiede l'utilizzo di pochi utensili [5].

Di contro, le giunzioni incollate hanno anche degli svantaggi. Talvolta il tempo di processo può essere molto lungo a causa dei lunghi tempi di polimerizzazione, come nel caso di adesivi epossidici [4]. I giunti incollati presentano un comportamento sfavorevole se sottoposti a carichi di *peeling* e *cleavage* rispetto a carichi di trazione e di taglio e sono molto influenzati dalle condizioni ambientali (variazioni di temperatura e pressione e concentrazione di umidità) [4]. Inoltre, gli adesivi sono sensibili all'attacco chimico di alcuni solventi, di funghi e di batteri. Questi aspetti determinano la durabilità di un legame adesivo.

1.7 Cosa sono gli adesivi?

Quella degli adesivi è una delle più vecchie tecnologie dell'umanità, nata con l'uso delle colle vegetali e delle colle animali per la fabbricazione dei mobili nell'antichità. Solo nei primi anni del Novecento ebbe inizio il grosso sviluppo dell'industria degli adesivi sintetici che hanno sostituito quelli di origine vegetale e animale [7].

Successivamente, a partire dal 1970 e fino ad oggi la tecnologia degli adesivi ha subito un notevole sviluppo in tutti i settori industriali e in particolare nel settore automobilistico, in risposta ad esigenze legate alla realizzazione di giunti leggeri, resistenti alla corrosione e a costi ridotti [5].

Volendo darne una definizione, secondo la norma EN 923, "l'adesivo è una sostanza non metallica in grado di unire diversi materiali mediante fissaggio superficiale, in modo tale che il legame ottenuto possieda una forza interna adeguata". Il "fissaggio superficiale" è l'adesione che dipende dalle forze di interazione fra substrato e polimero; consiste nell'instaurarsi di forze intermolecolari deboli, condizionate dalle proprietà dell'adesivo. L'espressione "forza interna adeguata" fa riferimento, invece, alla coesione. Le forze di

coesione sono legami chimici, interazioni deboli fra le singole molecole del polimero e dipendono solo dalle proprietà di quest'ultimo allo stato solido [5].

Parlando di composizione, invece, gli adesivi sono formulati in cui sono sempre presenti un polimero e altri costituenti che migliorano la stabilità dell'adesivo e le capacità adesive. Pertanto, il polimero, sintetico oppure naturale, ha il ruolo di realizzare l'adesione o di sigillare spazi vuoti; gli altri elementi, invece, caratterizzano e differenziano i singoli prodotti commerciali.

In Figura 1.9 è riportata la sezione di un giunto incollato in cui è possibile distinguere tre zone specifiche. La zona di coesione è quella in cui si sviluppano le forze di coesione che dipendono esclusivamente dalle proprietà dell'adesivo, ossia dai legami molecolari, dai legami chimici derivanti dalla reticolazione del polimero e dalle interazioni intermolecolari tra le molecole dell'adesivo. La zona di adesione e la zona di transizione riguardano invece l'adesione tra adesivo e aderendi. L'adesione consiste nelle forze d'interazione che si instaurano tra due materiali di natura diversa, substrato e polimero, e dipendono dalla tipologia di adesivo e dalla preparazione dei substrati. Queste forze, tuttavia, si sviluppano anche nella zona di transizione d'interfaccia con i substrati che può essere di vario spessore (da valori nanometrici a valori millimetrici).



Figura 1.9 Sezione di un giunto [8]

Di seguito vengono riportate una serie di terminologie usate nella tecnica di incollaggio tramite adesivi:

- **Substrato:** è il materiale che deve essere legato;
- **Aderendo:** una volta effettuato l'incollaggio il substrato viene generalmente chiamato aderendo;
- **Cedimento adesivo:** è la rottura del legame interfacciale fra l'adesivo e l'aderendo;
- **Overlap region:** è l'area di sovrapposizione dove è presente l'adesivo;
- **Regione di interfase:** è l'area tra l'adesivo e l'aderendo e quest'area ha proprietà chimiche e fisiche proprie, diverse sia da quelle dell'adesivo che da quelle dell'aderendo;
- **Interfaccia:** è il piano di contatto tra le superfici di due materiali diversi.

1.8 Composizione di un adesivo

Il polimero, naturale o sintetico, sotto forma di monomero o di oligomero, è alla base di ciascun adesivo, tuttavia il solo polimero non è in grado di fornire le richieste specifiche dell'adesione. La maggior parte degli elementi di cui è costituito un adesivo, a partire dal polimero, non sono specifici e sono utilizzati in diversi settori per cui sono largamente disponibili e di basso costo. Oltre al polimero, che in sé ha proprietà quasi sempre scarse, i componenti comunemente presenti in un adesivo sono:

- **resine non reattive:** si tratta di macromolecole a basso peso molecolare con un'alta temperatura di rammollimento che modificano la viscosità e la fluidità aumentando la capacità adesiva;
- **riempitivi:** sono, generalmente, polveri inorganiche (carbonati, silicati, silice) di particolari dimensioni che servono per aumentare la resistenza dell'adesivo;
- **plastificanti:** migliorano le proprietà reologiche e sono a base di adipati, ftalati, oppure oli, oligomeri, polibuteni, polieteri e poliesteri.

Oltre a questi principali vi possono essere stabilizzanti che evitano reazioni di polimerizzazione in presenza di ossigeno o di radiazioni ultraviolette, catalizzatori che fungono da induritori, reticolanti e acceleratori che favoriscono la polimerizzazione.

Inoltre, l'aggiunta di antiossidanti, solventi, reagenti antischiuma preservano la conservazione dell'adesivo [1][4][5].

1.9 Proprietà degli adesivi

Gli adesivi non devono essere considerati come elementi a sé stanti, ma come parte integrante del collegamento; pertanto, a seconda della tipologia di giunzione, dell'ambiente operativo, delle modalità di carico, della natura degli aderenti e delle proprietà meccaniche, termiche e chimiche richieste dal componente assemblato, possono risultare più o meno efficaci. Queste sono le proprietà in base alle quali bisogna scegliere l'adesivo opportuno.

Gli adesivi, inoltre, sono disponibili in commercio in diverse forme [5]:

1. **allo stato liquido:** si presentano come dispersione in un solvente o emulsione in acqua; questa è la forma più frequente;
2. **allo stato solido:** in granuli, fili o film, portati a fusione per l'applicazione; gli adesivi solidi sono per lo più utilizzati in caso di produzione in serie;
3. **in polvere:** per l'applicazione prevedono la mescolazione con un liquido o il riscaldamento per raggiungere lo stato liquido;
4. **in pellicole o nastri:** sono applicabili solo su superficie lisce.

Diverse possono essere anche le tecniche di applicazione degli adesivi; le principali sono 5 e sono [5]:

- **a pennello:** è una tecnica facile, ma non consigliata per una rapida applicazione;
- **a cordolo:** consiste nell'applicazione dell'adesivo su piste di incollaggio predefinite, ed è la tecnica più utilizzata in campo dell'*automotive*;
- **ad aspersione:** si utilizza in caso di adesivi con solvente oppure con quelli che devono essere fusi;
- **a spruzzo:** rispetto alle precedenti assicura uno strato più uniforme;
- **a rullo:** è utilizzata per l'incollaggio di laminati di grande superficie.

1.10 Classificazione degli adesivi

Gli adesivi, generalmente, vengono classificati secondo tre diverse modalità:

- tipologia di polimero;
- formazione del film polimerico;
- funzione dell'adesivo.

1.10.1 Tipologia di polimero

Come detto, la base di ogni adesivo è costituita da un polimero, ma ci sono più di quaranta polimeri correntemente utilizzati nella preparazione degli adesivi, per cui, in base alla tipologia di polimero, si distinguono [5]:

- *adesivi naturali*: colle di animali, proteine, gomma lacca, amido, sono di origine animale o vegetale. I giunti ottenuti presentano una bassa resistenza meccanica, una scadente resistenza all'umidità e una buona resistenza al calore e agli agenti chimici, pertanto sono adesivi utilizzati ad uso domestico, per imballaggi industriali e per applicazione dove non sono richieste elevate proprietà meccaniche;
- *adesivi termoindurenti*: includono solo le resine sintetiche, poliesteri insaturi, resine fenolo-formaldeide, urea-formaldeide, epossidica-poliammidica. In forma di liquido, pasta o solido. I giunti ottenuti con questi adesivi presentano una buona resistenza meccanica e una temperatura massima di esercizio elevata (tra i 200°C e i 250°C);
- *adesivi termoplastici*: comprendono resine naturali e sintetiche, come esteri o eteri cellulosici, poliacetato di vinile, poliesteri saturi, resine siliconiche, polietilene, copolimero, polipropilene, copolimeri. Si presentano in forma liquida o solida. Sebbene questi adesivi rispetto ai precedenti presentano una più bassa temperatura massima di esercizio (90°C) e una minore resistenza meccanica, spesso sono preferiti agli adesivi termoindurenti per la loro facile applicazione e per la possibilità di unire diversi materiali plastici [9];

- *adesivi elastomerici*: sono di origine naturale o sintetica e comprendono materiali di tipo gommoso, come gomme siliconiche, gomme butiliche, polisolfuri, gomma naturale, copolimeri a blocchi stirene-butadiene-stirene (SBS) o stirene-isoprene-stirene (SIS). Si ottengono giunti con una buona resistenza meccanica ed una massima temperatura di esercizio tra 80°C e 100°C, e oltre i 200°C per le gomme siliconiche;
- *adesivi a due polimeri*: si tratta di materiali compositi come resine fenolico-nitriliche, fenolico-neopreniche, acetaliche ed epossidiche, derivanti dalle categorie precedenti. Sono utilizzati in caso di forti carichi o di condizioni ambientali operative avverse (alte temperatura e umidità) e restituiscono giunti con resistenza elevata in un ampio *range* di temperatura e con una buona resistenza agli agenti chimici.

1.10.2 Funzione dell'adesivo

Quest'ultima classificazione, basandosi sulla funzione dell'adesivo, divide gli adesivi in due grandi classi: adesivi strutturali e adesivi non strutturali cui se ne aggiunge una terza che riguarda gli adesivi semi-strutturali.

Gli *adesivi strutturali* sono in grado di trasferire i carichi tra gli aderenti ed hanno la capacità di sopportare elevati sforzi meccanici e si definiscono strutturali in quanto una volta applicati diventano parte integrante della struttura del componente. I più diffusi sono i sistemi a base di resina epossidica [8]. Il giunto ottenuto tramite adesivi strutturali presenta una distribuzione continua delle sollecitazioni e una buona resistenza alle vibrazioni.

Gli *adesivi non strutturali*, anche detti *holding adhesives*, non devono sopportare forti carichi e sono spesso impiegati per adesioni temporanee o di breve durata in caso di materiali leggeri.

Gli *adesivi semi-strutturali*, infine, hanno una elevata forza di legame, ma sono in grado di sopportare solo sforzi moderati. Sono a metà tra gli strutturali e i non strutturali, per cui vengono impiegati in quelle applicazioni dove sono richieste proprietà intermedie.

1.10.3 Formazione del film polimerico

Questa terza classificazione divide gli adesivi in base a tre metodologie differenti per la formazione del film polimerico solido. Esistono tre classi principali: *solvent adhesive*, *hot melt* e *reactive adhesive* [5]:

I *solvent adhesives* sono tutti gli adesivi naturali e una parte degli elastomeri e dei termoplastici. Questi adesivi, prima dell'adesione, hanno il polimero preformato e solidificano per evaporazione del solvente. Come solvente si può avere una sostanza organica o acqua o emulsioni acquose. Sono ritenuti *solvent adhesives* anche i cosiddetti "adesivi per contatto" e i "*pressure sensitive adhesives*" nei quali il solvente viene eliminato prima della solidificazione o con il tempo (nei primi) o attraverso la pressione (nei secondi).

Gli *hot-melt* sono gli adesivi a base di polimeri termoplastici e di elastomeri, come i poliuretani e i polimeri termoplastici (SIS e SBS). In questi adesivi il polimero è già presente, ma a differenza dei precedenti non è necessario l'utilizzo del solvente. I polimeri fondono per riscaldamento e solidificano per successivo raffreddamento.

I *reactive adhesives* sono a uno o due componenti e sono quegli adesivi che solidificano grazie ad una reazione chimica che può avvenire sia a caldo che a freddo. Questa reazione può essere una polimerizzazione radicalica o ionica, una poliaddizione, una policondensazione, una polimerizzazione per irradiazione UV o una vulcanizzazione per aggiunta di reticolati. Il solvente può essere presente oppure no. Si distinguono inoltre i sistemi ad un componente e i sistemi a due componenti: entrambi sono costituiti da una resina e un reticolante o catalizzatore che funge da induritore, ma per i primi il polimero reticolato e quindi l'adesione finale si ottiene mediante riscaldamento oppure mediante pressione, i secondi solidificano per reazione chimica dopo il miscelamento. Si possono avere anche sistemi a due componenti che vengono applicati separatamente sulle due facce degli aderenti [5].

1.10.4 Adesivi termoplastici “*hot-melt*”

Negli ultimi decenni nel settore industriale e in modo particolare nel campo dell’*automotive*, si ricorre sempre più frequentemente a processi di incollaggio in alternativa alle tecnologie di assemblaggio tradizionale. Questa crescita è dovuta a due ragioni principali: la prima è di tipo ambientale, la seconda è legata alle ottime proprietà degli adesivi e ai costi. La Commissione Europea, infatti, ha introdotto delle nuove regole che impongono la riduzione delle emissioni dei gas esausti delle automobili [1]. Tale riduzione è possibile riducendo il peso del veicolo. Sostituire la giunzione attraverso saldatura o bulloni con gli adesivi risulta particolarmente interessante, in quanto questa tecnica offre un modesto contributo alla riduzione del peso del veicolo. Inoltre, la già citata possibilità di incollare materiali di diversa natura, come acciai o allumini alto resistenti a materiali compositi, permette un elevato risparmio di peso. Studi dimostrano infatti che riducendo il peso di un veicolo di 100 kg, l’emissione di CO₂ si può ridurre del 3-5 % [1].

L’adesivo *hot-melt adhesive* (HMA) è un composto termoplastico e manifesta le sue capacità adesive allo stato liquido. In Figura 1.10 viene riportata la curva di raffreddamento di un adesivo *hot-melt* e si distinguono tre fasi: liquida, plastica e solida. L’adesivo allo stato fuso (circa 160°C) viene messo a contatto con i substrati da unire e nel sistema si genera un gradiente termico che provoca un trasferimento di calore attraverso l’area del substrato, la temperatura decresce e l’adesivo ripristina il suo stato solido acquisendo una forza coesiva che mantiene uniti i due aderenti.

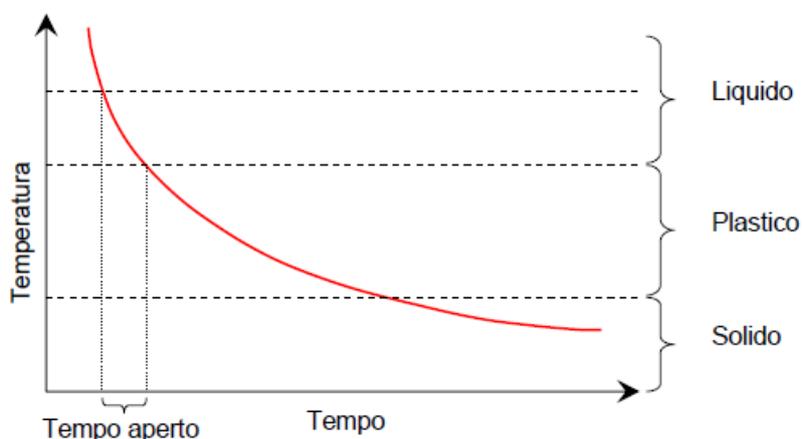


Figura 1.10 Curva di raffreddamento di un *hot-melt* [5]

Il raffreddamento avviene in modo naturale e in pochi secondi e questa caratteristica rende l'HMA particolarmente interessante per il settore dell'automobile dove la velocità di produzione è fondamentale. Sebbene l'HMA sia un adesivo termoplastico e rispetto agli adesivi termoindurenti presenti una più bassa resistenza meccanica e una minore temperatura di esercizio, grazie alla sua versatilità, ai brevi tempi di produzione e alla buona forza di adesione il suo utilizzo nel settore è cresciuto dagli anni '70 ad oggi. Un'altra caratteristica vincente per l'utilizzo degli adesivi *hot-melt* in questo settore è la possibilità di unire componenti di diverso materiale riducendo costi, tempi di produzione e peso.

In commercio questa tipologia di adesivo si trova sotto forma di *pellets*, cubetti o filamenti e l'applicazione avviene mediante un erogatore a pistola (*glue gun*) (Figura 1.11). L'adesivo allo stato solido viene inserito nel retro della pistola e, portato alla temperatura di fusione, viene applicato su uno dei due substrati da incollare.



Figura 1.11 Glue gun [5]

L'utilizzo degli adesivi hot-melt non si limita al settore automobilistico, ma si estende anche ad altre applicazioni, come: imballaggio, confezionamento, etichettatura, rilegatura, fabbricazione di borse, scarpe e altri prodotti dell'industria tessile.

1.10.5 Composizione e proprietà chimico-fisico degli HMAs

I seguenti parametri definiscono gli HMAs:

- *viscosità*: è la resistenza che il prodotto allo stato fuso oppone allo scorrimento sotto l'effetto di una forza esterna;
- *punto di rammollimento*: è la temperatura che segna il passaggio da uno stato di solido rigido ad uno stato di solido con elevata plasticità;

- *stabilità termica*: resistenza allo stress termico del prodotto in condizioni operative;
- *tempo aperto*: è il tempo massimo che può intercorrere tra l'applicazione dell'adesivo su un substrato ed il contatto con il secondo substrato senza che si abbia perdita delle proprietà adesive a causa del raffreddamento;
- *tempo chiuso*: è il tempo di contatto minimo dei substrati affinché avvenga il legame adesivo.

Il polimero di base utilizzato distingue le diverse tipologie di adesivi *hot-melt* e costituisce l'elemento che conferisce resistenza meccanica al giunto; tuttavia gli HMA contengono una serie di altri componenti che vengono aggiunti per conferire le proprietà adatte al loro utilizzo.

I principali polimeri utilizzati negli adesivi *hot-melt* sono [1]:

- *poliolefine (PO)*, come *polietilene (PE)* e *polipropilene (PP)*: sono utilizzati in composti destinati alla giunzione di materiali plastici difficili da unire; è una base particolarmente interessante nel settore automobilistico per l'elevata adesione che conferisce al giunto, per la buona resistenza all'umidità e per l'elevato tempo aperto;
- *copolimero etilen-vinil-acetato (EVA)*: è un polimero molto utilizzato per il basso costo e per la sua grande disponibilità in commercio ma ha una temperatura di massimo esercizio di 80°C; essendo un copolimero variando la percentuale dei suoi componenti cambiano le proprietà;
- *poliammidi (PA)*: vengono prodotti con diverso peso molecolare con conseguente variazione nella viscosità, nella resistenza e nel punto di rammollimento; sono utilizzati nei giunti che richiedono alte prestazioni;
- *poliesteri*: sono simili ai precedenti e hanno un'elevata resistenza nei confronti dell'umidità;
- *poliuretani*: conferiscono all'adesivo una buona resistenza nei confronti di diverse superfici e hanno una bassa temperatura di applicazione (compresa tra 50°C e 60°C).

Per quanto riguarda i componenti aggiunti per soddisfare le prestazioni di un adesivo termoplastico, i principali sono [5]:

- *legante*: ad esso è dovuto il colore dell'adesivo e le proprietà di bagnabilità e adesione;
- *plasticizzanti*: garantiscono morbidezza e flessibilità;
- *cere*: diminuiscono la viscosità, la tensione superficiale e il costo dell'adesivo e migliorano il comportamento meccanico e chimico alle alte temperature; le più usate sono le microcristalline, le sintetiche e le paraffine;
- *riempitivi*: sono generalmente talco e argilla e servono principalmente a diminuire il costo, ma controllano anche la viscosità del fuso ed opacizzano il materiale;
- *antiossidanti*: evitano fenomeni di ossidazione e provvedono alla stabilità del collante.

2

Reversibilità della giunzione

2.1 Problema del disassemblaggio

Il mercato automobilistico è in continua crescita. I dati di ANFIA (Associazione Nazionale Filiera Industria Automobilistica) riportano che dal 2007 al 2016 la domanda globale di autoveicoli è aumentata di oltre il 30% (Figura 2.1), passando da 72mln di unità a 94mln. La grande crescita si deve, in particolare, ai Paesi BRIC (Brasile, Russia, India e Cina) per i quali la domanda è cresciuta del 118% rispetto al 2007 [10].

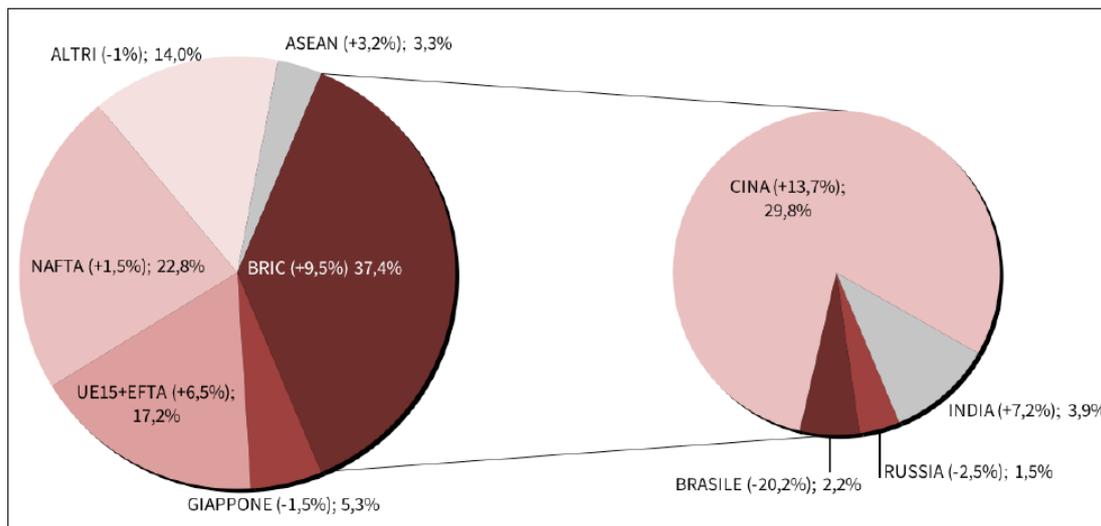


Figura 2.1 Domanda autoveicoli per area 2016 (tra parentesi si ha la variazione % 2016-15) [10]

Se da un punto di vista economico questi dati risultano positivi, da un punto di vista ambientale danno vita ad una serie di problematiche relative all'emissione dei gas e al trattamento dei veicoli a fine vita, *End-of-Life Vehicles (ELVs)*. Per questo motivo gli organi governativi, soprattutto quelli Europei, impongono un'alta percentuale (95%) di riciclaggio, recupero e reimpiego delle parti di un veicolo [11][12].

La giunzione tramite l'utilizzo di adesivi, come si è visto, si sta affermando nel settore dell'*automotive* grazie alla possibilità di incollare una vasta gamma di materiali difficile da unire con le altre tecniche di giunzione, quali polimeri, plastiche, materiali ceramici e materiali compositi. In particolare, l'utilizzo di questi ultimi risulta particolarmente vantaggioso per l'alleggerimento del peso del veicolo, ma il costo spesso elevato ne impone il riciclaggio e il reimpiego [9].

Tuttavia, la difficoltà nel separare gli aderenti senza danneggiare le superfici in gioco potrebbe rappresentare un ostacolo nell'utilizzo degli adesivi. Ci sono diverse tecnologie che consentono il disassemblaggio di un giunto incollato, come il taglio meccanico o l'utilizzo di acidi e solventi, ma queste apportano dei danni alle parti rendendone difficile e talvolta impossibile il riutilizzo [9]. A tal proposito, si stanno studiando nuove tecnologie per trovare una soluzione a questo problema. Una di queste riguarda il riscaldamento tramite induzione elettromagnetica di un adesivo termoplastico nanomodificato. In particolare, l'adesivo in questione è un adesivo *hot-melt* che viene caricato con *nanofiller* sensibili ai campi elettromagnetici e tramite un induttore le

nanoparticelle sono in grado di aumentare la loro temperatura per via delle perdite dipendenti dai campi elettromagnetici generati e permettono di raggiungere la fusione dell'adesivo. Una seconda tecnologia prevede l'utilizzo di microonde come mezzo per creare il campo elettromagnetico. Il riscaldamento dell'adesivo fino alla sua temperatura di fusione è dovuto al movimento degli elettroni sensibili al campo generato, riscaldamento resistivo, al riorientamento degli elettroni e alla presenza di dipoli permanenti [13][14].

In questo lavoro di tesi, in particolare, si è tentato di ottimizzare il disassemblaggio tramite le due tecnologie di riscaldamento ad induzione e a microonde, pertanto in questa sezione si spiegano i fenomeni che rendono possibili questi processi.

2.2 Proprietà magnetiche dei materiali

Per comprendere bene i fenomeni che sono alla base dei processi di riscaldamento analizzati in seguito, è necessario chiarire le grandezze principali del comportamento magnetico di un materiale: *induzione magnetica*, *suscettività* e *permeabilità magnetica*.

L'*induzione magnetica* B misura la densità di flusso magnetico che attraversa un corpo magnetizzato ed è data, in assenza di un campo magnetico esterno, da:

$$B = \mu_0 M$$

Viene calcolata come il prodotto tra la permeabilità magnetica del vuoto, ossia la facilità di propagazione del flusso magnetico (μ_0) e l'intensità di magnetizzazione (M). In questo caso, le linee di campo sono solenoidali, per cui le linee del flusso magnetico compiono circuiti chiusi.

Nel caso in cui è applicato un campo magnetico esterno H , bisogna sommare questo contributo:

$$B = \mu_0(H + M)$$

dove H indica l'intensità del campo magnetico esterno.

La *suscettività magnetica* χ valuta il rapporto tra l'intensità di magnetizzazione M e l'intensità del campo magnetico H :

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Essendo il rapporto tra due intensità magnetiche, risulta una grandezza adimensionale ed indica il grado di magnetizzazione di una sostanza in presenza di un campo magnetico. In base al valore della suscettività magnetica, si individuano tre classi di materiali magnetici:

- **sostanze diamagnetiche:** con valore di χ negativo;
- **sostanze paramagnetiche:** con valore di χ positivo;
- **sostanze ferromagnetiche:** con valore di χ positivo molto maggiore di zero.

La *permeabilità magnetica* μ esprime la dipendenza dell'induzione di un materiale dal campo magnetico H :

$$\mu = \frac{B}{H}$$

Si definisce, infine, la *permeabilità relativa* μ_r come il rapporto tra μ/μ_0 ed è la grandezza che racchiude tutte e tre le precedenti:

$$\mu_r = 1 + \chi$$

Essendo in funzione di χ , la permeabilità relativa sarà minore di 1 per le sostanze diamagnetiche e maggiore di 1 per le sostanze paramagnetiche e ferromagnetiche.

In presenza di un campo magnetico esterno H , i momenti magnetici di un materiale possono orientarsi in modo diverso; in generale, si osserva che l'oggetto tende ad opporsi al campo magnetico esterno visto come la causa di perturbazione dell'equilibrio. Pertanto, si possono individuare cinque forme di magnetismo: *diamagnetismo*, *paramagnetismo*, *ferromagnetismo*, *anti-ferrimagnetismo* e *ferrimagnetismo*. Nel seguito se ne descrivono le peculiarità.

2.2.1 Diamagnetismo

Nel caso di un materiale diamagnetico, gli atomi reagiscono in modo da indebolire il campo magnetico esterno generando un debole momento magnetico antiparallelo ad H . Il diamagnetismo è un fenomeno intrinseco di tutti i materiali, ma, essendo molto debole, è evidente solo nel caso in cui non siano presenti altre forme di magnetismo. Le sostanze diamagnetiche hanno atomi e molecole che non presentano un momento magnetico spontaneo, poiché gli orbitali atomici sono tutti riempiti oppure non ci sono elettroni

spaiati. La teoria che descrive il fenomeno si deve a Paul Langevin (1905). Un campo magnetico, applicato su elettroni orbitanti attorno al nucleo atomico, determina un moto di precessione di Larmor: è la precessione antioraria del vettore momento angolare degli elettroni attorno alla direzione del campo magnetico. Al moto corrisponde una corrente che circola nella stessa direzione e che genera un momento magnetico opposto al campo. La relazione lineare risulta essere:

$$M = \chi H$$

e nei materiali diamagnetici la suscettività magnetica χ è piccola e negativa dell'ordine di 10^{-5} - 10^{-6} . Pertanto, M e H hanno verso opposto e questo spiega perché i materiali diamagnetici respingono il campo magnetico.

2.2.2 Paramagnetismo

Il paramagnetismo è proprio delle sostanze paramagnetiche composte da atomi aventi un momento magnetico intrinseco dovuto ad elettroni spaiati in orbitali parzialmente riempiti. In caso di assenza di campo magnetico esterno questi momenti magnetici si orientano in modo del tutto casuale a causa dell'agitazione termica e, quindi, la magnetizzazione netta risultante è nulla. Di conseguenza, anche i campi magnetici generati da ciascun atomo si annullano, per cui la sostanza è smagnetizzata. Se si applica un campo magnetico esterno, invece, i momenti magnetici degli atomi che compongono la materia tendono ad orientarsi in maniera concorde al campo applicato generando un campo magnetico che si va a sommare a quello esterno.

Dunque, una sostanza paramagnetica sottoposta a campo magnetico esterno aumenta l'intensità del campo anche se di una piccola quantità a causa dell'agitazione termica che ostacola l'allineamento dei momenti magnetici. Il fenomeno del paramagnetismo può essere spiegato attraverso la *legge di Curie*:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

dove T è la temperatura e C è la costante di Curie.

La suscettività magnetica per i paramagnetici è positiva e varia da circa 10^{-5} a 10^{-2} .

La legge di Curie è descrittiva dei due fenomeni che si scontrano in una sostanza paramagnetica:

- l'allineamento dei momenti magnetici degli atomi nella direzione del campo magnetico esterno H;
- l'agitazione termica degli atomi che imprime una direzione casuale ai momenti magnetici opponendosi all'allineamento.

Il risultato di questi due fenomeni è un leggero aumento dell'intensità del campo magnetico esterno.

L'effetto paramagnetico nei materiali si annulla appena il campo magnetico esterno viene rimosso.

2.2.3 Ferromagnetismo

I materiali ferromagnetici presentano magnetizzazione anche in assenza di campo magnetizzante esterno. Ciò che rende possibile questo fenomeno è la presenza, all'interno di questi materiali, di momenti angolari orbitali o di spin degli elettroni con momenti magnetici corrispondenti orientati secondo una direzione privilegiata che mantengono anche in assenza di campo esterno. Si è visto, sperimentalmente, che la magnetizzazione spontanea delle sostanze ferromagnetiche è funzione della temperatura: in particolare, essa è massima per temperature vicino allo zero assoluto e nulla in corrispondenza della *temperatura di Curie* T_c .

Il fenomeno del ferromagnetismo è descritto dalla *legge di Curie-Weiss*, della quale in Figura 2.2 se ne riporta l'andamento:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}$$

A differenza della legge di Curie introdotta per il paramagnetismo, presenta una singolarità per $T=T_c$.

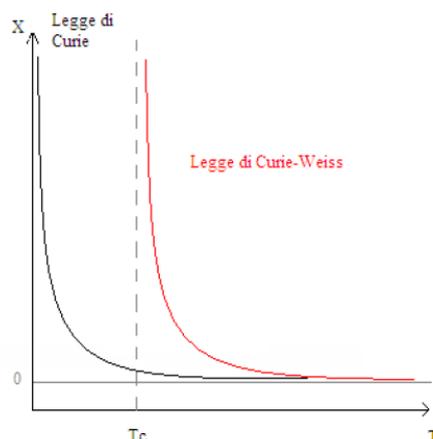


Figura 2.2 Andamento della legge di Curie-Weiss [5]

Per temperature maggiori della temperatura di Curie, il materiale non ha più magnetizzazione spontanea e si comporta come un paramagnetico. Pertanto, T_c è la temperatura che divide la fase disordinata paramagnetica ($T > T_c$) dalla fase ordinata ferromagnetica ($T < T_c$). Questo perché, a temperature elevate, l'agitazione termica all'interno del reticolo ostacola l'allineamento dei momenti magnetici atomici. In Figura 2.3 viene riportato l'andamento della magnetizzazione in funzione della temperatura.

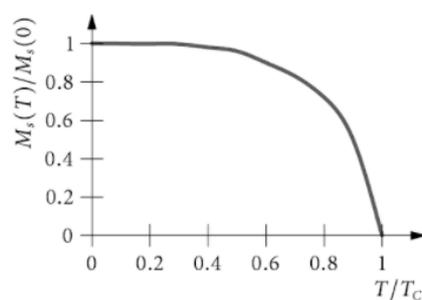


Figura 2.3 Andamento della magnetizzazione in funzione della temperatura [15]

Inoltre, in un materiale ferromagnetico le distanze tra atomo e atomo sono ridotte, per cui gli elettroni spaiati possono passare da un'orbitale all'altro. L'accoppiamento (*interazione di scambio*) tra gli spin degli elettroni li porta ad allinearsi parallelamente anche in assenza di un campo esterno (Figura 2.4). Questo allineamento di spin si ritrova in regioni ampie del cristallo che si definiscono domini *di Weiss*.

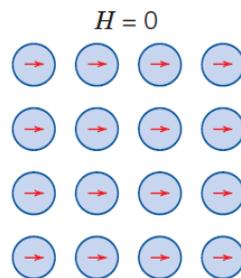


Figura 2.4 Allineamento dei dipoli atomici in un materiale ferromagnetico [16]

2.2.3.1 Domini di Weiss

In una sostanza ferromagnetica si individuano delle regioni, chiamate *domini di Weiss*, nelle quali i momenti magnetici atomici sono allineati tra di loro, causando saturazione della magnetizzazione. Ogni dominio ha una propria direzione di magnetizzazione, per cui il momento magnetico risultante a livello macroscopico è nullo. L'energia totale di ciascun dominio è determinata dalla sua forma e dalla sua dimensione, ad esempio la creazione di molti domini minimizza l'energia, in quanto le magnetizzazioni tendono a bilanciarsi tra di loro. In Figura 2.5 vi è una esemplificazione della formazione dei domini di Weiss e si nota che all'aumentare dei domini diminuisce l'intensità del campo magnetico all'esterno e, quindi, l'energia ad esso associata (*energia magnetostatica*).

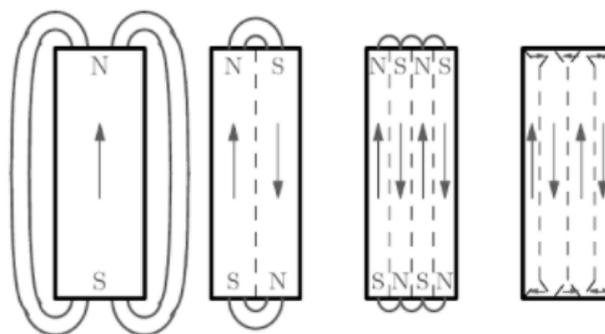


Figura 2.5 Formazione dei domini ed energia magnetostatica [15]

D'altra parte le superfici di bordo (*pareti di Bloch*) dei domini sono zone di transizione tra regioni con magnetizzazioni diverse e comportano campi magnetici non uniformi. Per cui per minimizzare l'energia, contrariamente a quanto affermato prima, si richiederebbe un basso numero di bordi. La combinazione di questi effetti porta alla formazione della struttura dei domini che è una conseguenza della minima energia [15].

Quando una sostanza ferromagnetica non magnetizzata è sottoposta ad un campo magnetico H esterno, si verificano due processi indipendenti:

- spostamento dei confini dei domini con conseguente aumento di domini orientati parallelamente ad H ;
- rotazione della direzione di magnetizzazione di un intero dominio nella direzione di H (in caso di campi esterni molto intensi).

La struttura dei domini definisce la permeabilità magnetica del materiale. Ad esempio, materiali molto puri, omogenei e con orientamenti opportuni dei cristalli hanno permeabilità grandi (dell'ordine di 10^6) per la facilità con cui i domini si spostano. In caso di materiali a elevata granularità, costituiti da particelle piccole lo spostamento delle pareti dei domini è più difficile e il materiale si magnetizza più difficilmente.

2.2.3.2 Ciclo di isteresi

I processi che avvengono quando una sostanza è sottoposta a campo magnetico esterno non sono reversibili. Un materiale ferromagnetico sottoposto ad un campo crescente a partire da $H=0$ aumenta la sua magnetizzazione fino ad un valore di M detto *magnetizzazione di saturazione* M_s , tracciando la curva di prima magnetizzazione. La magnetizzazione di saturazione descrive una situazione di allineamento completo dei momenti magnetici dei diversi domini nella stessa direzione del campo esterno applicato. Supponendo di diminuire il campo H , si osserva che la curva non ripercorre a ritroso la curva di prima magnetizzazione, ma traccia un ciclo detto *ciclo di isteresi* (Figura 2.6).

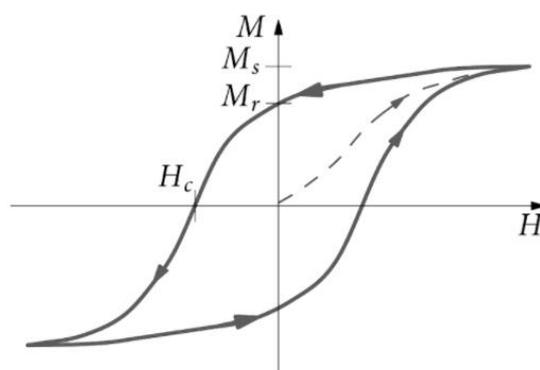


Figura 2.6 Magnetizzazione in funzione del campo magnetizzante: ciclo di isteresi

La magnetizzazione, dunque, assume valori diversi a seconda di quale ramo del ciclo si percorre e dipende dalla tipologia di materiale, ossia dai moti irreversibili e dissipativi delle pareti di Bach.

Nel ciclo di isteresi sono indicati:

- **Magnetizzazione di saturazione M_s :** magnetizzazione alla quale si ha l'allineamento completo di tutti i momenti magnetici dei domini con la direzione del campo esterno applicato;
- **Campo coercitivo H_c :** intensità di campo che bisogna applicare per ottenere una magnetizzazione nulla;
- **Magnetizzazione residua M_r :** magnetizzazione del materiale quando il campo magnetizzante esterno vale zero.

Considerando la magnetizzazione residua e il campo coercitivo i materiali ferromagnetici possono essere classificati in *soffici* e *duri*. I primi hanno un ciclo di isteresi stretto, ossia con valori bassi di H_c e M_r ; sono materiali puri ed omogenei per i quali i processi di modifica sono facilitati con conseguente alto valore della permeabilità magnetica. I secondi, invece, hanno un ciclo di isteresi largo, con alti valori di H_c e M_r : sono materiali composti da particelle molto piccole o cristalli formati da un singolo dominio con bassi valori della permeabilità magnetica.

La presenza dell'isteresi magnetica evidenzia l'esistenza di meccanismi di dissipazione dell'energia legata al processo di magnetizzazione. L'area del ciclo quantifica l'energia dissipata per unità di volume nel corso di un ciclo di isteresi.

2.2.4 Ferrimagnetismo e anti-ferrimagnetismo

Esistono, inoltre, altre due forme di magnetismo: *ferrimagnetismo* e *antiferrimagnetismo*. Sono particolarmente interessanti perché sono proprie dei minerali magnetici naturali, oltre alla magnetite anche le ferriti con formula chimica XFe_2O_3 dove l'elemento X può essere zinco, rame, nichel, cobalto, magnesio.

Una sostanza ferrimagnetica presenta i momenti magnetici atomici in differenti sottoreicoli orientati in modo antiparallelo e di diverso modulo. La diversa intensità dei

momenti magnetici comporta un momento magnetico risultante non nullo, provocando nel materiale una magnetizzazione spontanea.

I materiali antiferrimagnetici sono caratterizzati sempre da diversi reticoli con momenti magnetici orientati in modo antiparallelo, ma avendo questi lo stesso modulo ne risulta un momento magnetico totale, in assenza di campo magnetizzante esterno, nullo.

2.3 Riscaldamento ad induzione magnetica

Il riscaldamento attraverso l'induzione magnetica è un fenomeno che scaturisce da una complessa combinazione di elettromagnetismo, trasferimento di calore e fenomeni metallurgici. Il processo prevede l'applicazione di una tensione alternata ad una bobina di induzione, ad esempio un filo conduttore di rame, nella quale si genera un corrente alternata; a sua volta la corrente alternata che scorre nella bobina produce nelle vicinanze un campo magnetico che varia nel tempo con la stessa frequenza della corrente che percorre l'avvolgimento. Dietro a questo processo, apparentemente semplice, si celano una serie di fenomeni elettromagnetici che permettono il riscaldamento di suscettori magnetici comportando la trasformazione dell'energia del campo magnetico in energia termica con il conseguente innalzamento della temperatura del materiale [5].

Le particelle di magnetite (Fe_3O_4) all'interno del materiale trasformano l'energia del campo a corrente alternata in calore attraverso una serie di meccanismi che dipendono dalla frequenza del campo e dalla natura delle particelle, ossia dalla loro dimensione e dalla loro superficie [17]. Il tasso di assorbimento specifico, *specific absorption rate (SAR)*, descrive la quantità di energia convertita in calore in funzione del tempo e della massa, e si calcola nel modo seguente:

$$SAR = C \frac{\Delta T}{\Delta t} \frac{1}{m_{Fe}}$$

dove C indica la capacità di calore specifico, calcolato come la media ponderata in massa di magnetite e sostanza, $\Delta T/\Delta t$ indica la pendenza della curva tempo-temperatura, m_{Fe} è la quantità di magnetite contenuta.

La SAR delle particelle di magnetite, in un campo magnetico a corrente alternata, può essere attribuita a due meccanismi di perdita di potenza: *perdite per isteresi* e *perdite di rilassamento*. Queste ultime si manifestano secondo due meccanismi: meccanismo di

rilassamento Néel e meccanismo di rilassamento Brown (Figura 2.7). La grandezza delle particelle determina se si dissipa calore per rilassamento o isteresi, invece la frequenza determina il tipo di meccanismo di rilassamento.

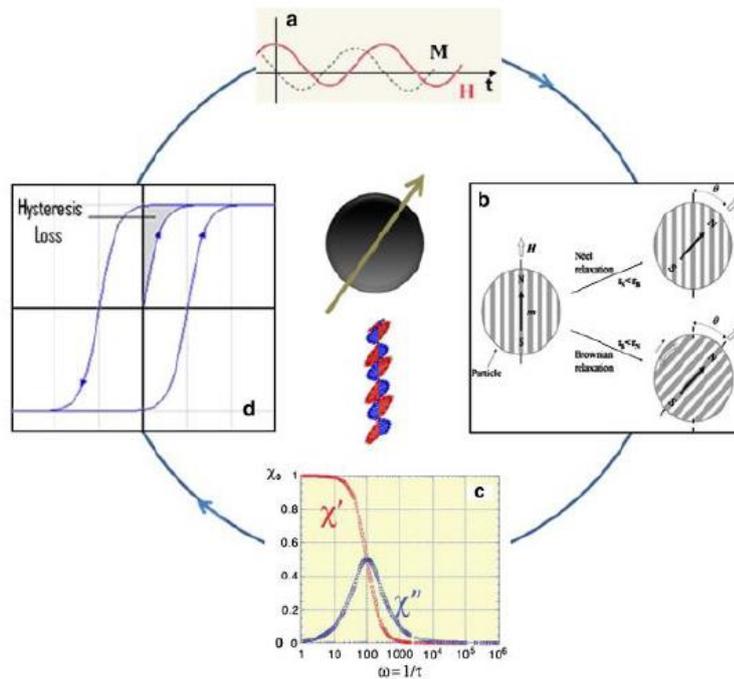


Figura 2.7 Meccanismi possibili per la conversione di energia in calore [18]

Le perdite di potenza per correnti indotte, invece, possono essere trascurate dal momento che la magnetite ha una bassa conduttività elettrica [17].

2.3.1 Perdite di rilassamento

Le perdite di rilassamento sono dovute ai processi di rilassamento delle particelle superparamagnetiche, nanoparticelle magnetiche a singolo dominio, in un campo a corrente alternata. Queste particelle raramente sono caratterizzate da isotropia magnetica e le anisotropie più comuni sono di superficie e di volume [19]: le prime dipendono dall'area della superficie e crescono con le fluttuazioni che si generano nel campo magnetico, le seconde, invece, derivano dalla struttura cristallina non-isotropa. Per queste anisotropie i momenti magnetici non sono energeticamente equivalenti e si genera una anisotropia monoassiale:

$$E(\theta) = (K_v V + K_s SA) \sin^2 \theta$$

dove K_v è il volume anisotropo costante [kJ m^{-3}], V è il volume delle nanoparticelle [m^3], K_s è la superficie anisotropa costante [kJ m^2], SA è l'area superficiale delle nanoparticelle [m^2] e θ è l'angolo tra l'asse anisotropo e il vettore del momento magnetico proprio delle particelle. In realtà, generalmente, si trascura il contributo della superficie per semplificare i calcoli.

In assenza di un campo magnetico esterno, il momento magnetico si autoallinea lungo un asse anisotropo magnetocristallino, detto “asse facile” e raggiunge un'energia minima. Due minimi energetici consecutivi sono separati da una quantità di energia pari a $K_v V$, per cui in presenza di un campo alternato esterno la particella deve superare questa barriera energetica in modo da raggiungere lo stato minimo di energia. Per una data temperatura vi è una dimensione delle particelle critica per cui le fluttuazioni termiche nella particella inducono i momenti magnetici a superare tale barriera, ad eccitarsi e successivamente a rilassarsi per tornare allo stato iniziale [19][20]. Il tempo necessario affinché ciò avvenga è il tempo caratteristico dei due meccanismi di rilassamento Nèel e Brown. In caso di rilassamento Nèel, le particelle sono ancorate staticamente al reticolo cristallino e il riscaldamento viene generato tramite la rotazione dei momenti magnetici al loro interno; in questo caso la perdita di energia del campione è dovuta all'anisotropia cristallina che tenderebbe a mantenere i momenti magnetici allineati lungo l'asse facile. Nel caso di rilassamento Brown, invece, il passaggio di energia dal campo magnetico al materiale avviene attraverso la rotazione delle particelle attorno ai siti cristallini e il riscaldamento è legato alla viscosità del fluido che ostacola la rotazione della particella [18].

Il tempo di rilassamento totale è dato da:

$$\tau = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B}$$

dove τ_N è il tempo di rilassamento Nèel e τ_B è il tempo di rilassamento Brown.

Il tempo di rilassamento associato al meccanismo Nèel rappresenta il tempo necessario al sistema per raggiungere l'equilibrio termico (tanto più breve, quanto più le temperature sono elevate) ed è dato da:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_v V}{k_b T}\right)$$

dove τ_0 è una costante di tempo ($\sim 10^{-9}$ s) che misura l'energia anisotropa della particella, k_b è la costante di Boltzmann. Indicando con τ_m il tempo di saturazione magnetica di una particella, se $\tau_m > \tau_N$ allora il momento magnetico riesce a ruotare più volte durante il tempo di rilassamento, se invece $\tau_m < \tau_N$ allora la particella non riesce ad eccitarsi e rilassarsi e il momento magnetico è fisso. Vi è dunque una temperatura minima a partire dalla quale le nanoparticelle riescono a dissipare l'energia magnetica in calore muovendosi nel fluido e questa temperatura può essere ricavata ponendo $\tau_m = \tau_N$ e ricavando dall'equazione precedente la T.

Il tempo di rilassamento Brown è calcolato come:

$$\tau_B = \frac{4\pi\eta r_h^3}{k_b T}$$

dove η è la viscosità del fluido [Pa·s], r_h è il raggio idrodinamico della particella. Questo tipo di meccanismo si ha quando il momento magnetico delle particelle è localizzato sull'asse facile e la presenza del campo magnetico si traduce nel movimento delle particelle che toccandosi con il fluido generano calore e innalzano la temperatura del composto. Le particelle si muovono fino a quando la viscosità del fluido non supera la loro forza di rotazione.

La potenza dissipata corrispondente alle perdite di rilassamento Néel o Brown è data dall'espressione seguente [21]:

$$P = (mH\omega\tau)^2 / [2\tau kT\rho V(1 + \omega^2\tau^2)]$$

dove al posto di τ si inserisce τ_N o τ_B , m è il momento magnetico delle particelle, ω è la frequenza angolare, ρ è la densità del materiale e H è l'ampiezza del campo magnetico applicato. Alle basse frequenze ($\omega\tau$ molto minore di 1), la potenza è funzione del quadrato della frequenza, per valori elevati di $\omega\tau$, invece, la potenza è indipendente dalla frequenza ed è uguale a $P = (mH)^2 / (2\tau kT\rho V)$ e raggiunge il suo massimo valore per $\omega\tau=1$.

In (Figura 2.8) viene riportato l'andamento della potenza Nèel e Brown (linea continua) e la potenza di isteresi (linea tratteggiata) in funzione della dimensione della particella. Si nota che vi è una *range* (9-12 nm) in cui si hanno entrambe le perdite di potenza.

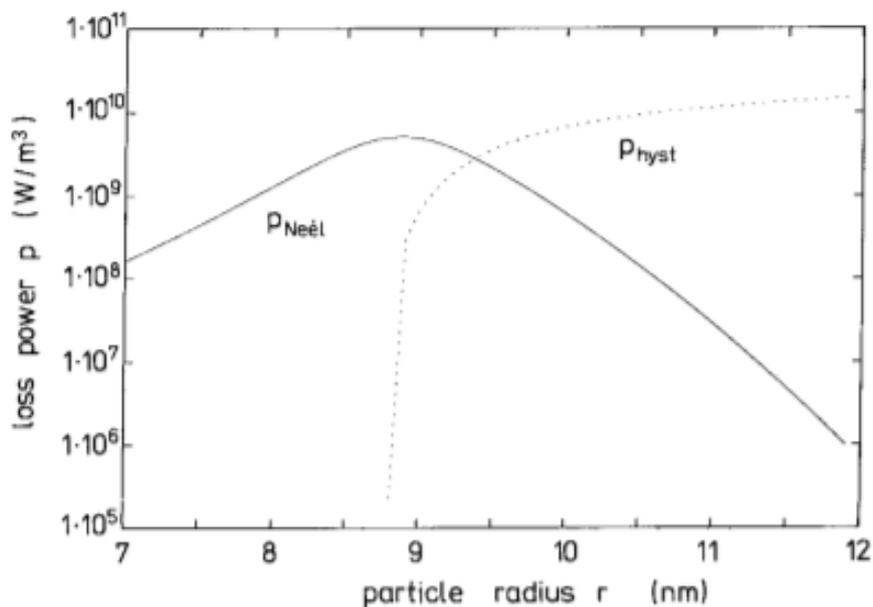


Figura 2.8 Andamento della potenza di Nèel o di Brown e di isteresi [21]

2.3.1.1 Dipendenza dalla frequenza

Studi sperimentali [22] hanno dimostrato che in funzione della frequenza prevale o il meccanismo di rilassamento Nèel o quello Brown. Bisogna innanzitutto considerare che nel rilassamento Brown le particelle si muovono fin quando la forza viscosa del fluido non si supera la loro forza di rotazione, mentre nel rilassamento Nèel le particelle sono ferme. Hergt et al. [22] hanno sfruttato questo diverso comportamento per determinare il meccanismo di rilassamento dominante in funzione della frequenza. Lo studio è stato fatto incorporando nanoparticelle superparamagnetiche di ossido di ferro in un gel altamente viscoso e in un fluido non viscoso.

Il calcolo della potenza specifica di perdita (*specific loss power SLP*), misura implicita della temperatura all'interno del fluido e del gel, ha portato i seguenti risultati (Figura 2.9):

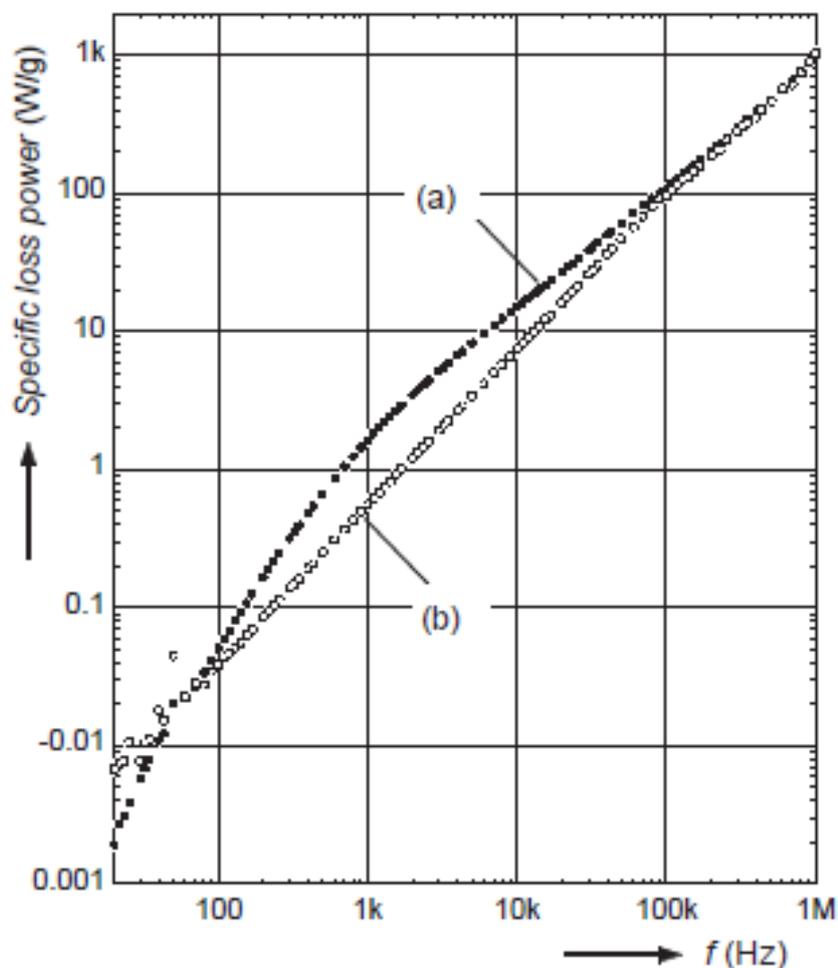


Figura 2.9 SLP in funzione della frequenza per un fluido non viscoso (a) e per un gel altamente viscoso (b) [22]

Si nota che per valori della frequenza medi (100 Hz - 100 kHz) il fluido non viscoso modificato con nanoparticelle di ossido di ferro presenta valori di SLP più elevati rispetto a quelli ottenuti per il gel altamente viscoso. Per quanto affermato, nel fluido non viscoso si genera il rilassamento Brown (particelle mobili), mentre nel gel altamente viscoso il rilassamento Néel (particelle ferme). Pertanto in quel *range* di frequenza prevale Brown, invece al di sopra di 100 kHz i due meccanismi convergono con leggera prevalenza del rilassamento Néel.

2.3.2 Perdite per isteresi

Il secondo meccanismo di perdita è l'isteresi. I domini magnetici di un materiale, sottoposto ad un campo magnetico esterno, si espandono e si contraggono a causa dello spostamento dei confini dei domini in maniera non reversibile. Pertanto, al variare del campo magnetico esterno, il campo magnetico indotto rimane indietro creando il ciclo di isteresi. Come già spiegato in precedenza, i processi che si verificano, spostamento dei confini dei domini e orientamento della magnetizzazione dei domini nella direzione di H , producono attrito che viene dissipato come calore. La quantità di energia dissipata è data dall'integrale della curva.

Il meccanismo di perdita che prevale tra isteresi e rilassamento dipende dalla dimensione del diametro delle particelle in esame; il diametro soglia tra i due meccanismi è espresso come:

$$d_{ex} = \sqrt{A/K}$$

dove A è il coefficiente di scambio di rigidità, K è la costante effettiva di anisotropia. Per la magnetite ($K=1.35 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$, $A=10^{-11} \text{ J/m}$) $d_{ex}=27 \text{ nm}$ [17]. In Figura 2.10 viene riportato l'andamento dell'intensità del campo coercitivo e del valore della SAR al variare del diametro delle particelle. Studi [17] hanno dimostrato che H_c è proporzionale a d^6 in caso di particelle piccole ($<d_{ex}$) e a d^{-1} in caso di particelle più grandi ($>d_{ex}$).

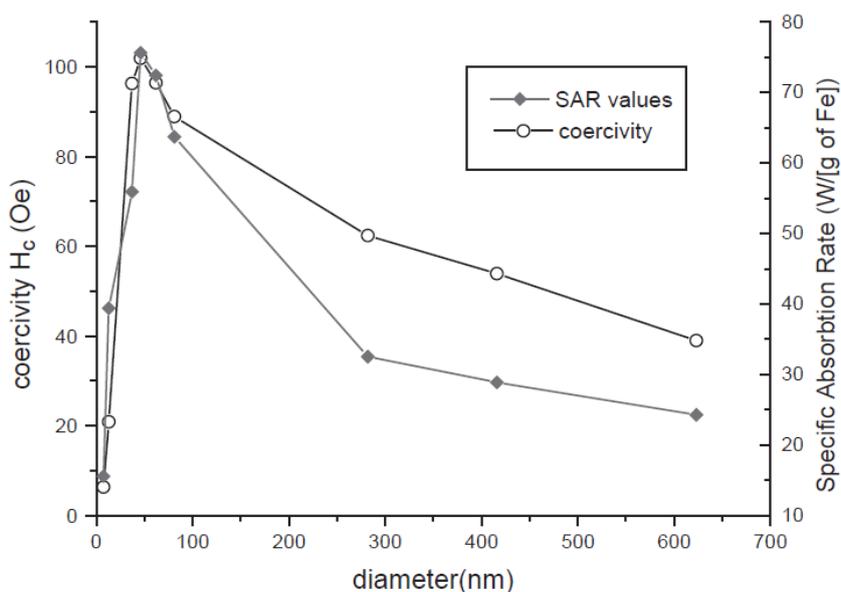


Figura 2.10 Valori di H_c e SAR al variare del diametro [17]

In presenza di particelle con diametro maggiore di d_{ex} il riscaldamento attraverso un campo magnetico a corrente alternata avviene per isteresi e le perdite per isteresi aumentano al diminuire del diametro fino al diametro soglia; al di sotto di d_{ex} le perdite per isteresi si annullano e si originano le perdite di rilassamento. Ming Ma et al. [17] hanno dimostrato con i loro studi che per particelle di magnetite con diametro compreso tra 7.5 e 13 nm la perdita di potenza si attribuisce esclusivamente alle perdite di rilassamento Brown e Néel, mentre per dimensioni comprese tra 46 e 416 nm la quantità di energia convertita in calore si attribuisce alle perdite per isteresi.

Le perdite per isteresi in caso di ciclo di isteresi approssimabile ad un rettangolo, possono essere calcolate nel modo seguente:

$$P_{hys} = p_{hys} f M_s H_c$$

dove p_{hys} è un fattore costante, f è la frequenza, M_s è la magnetizzazione di saturazione, H_c è il campo coercitivo.

2.4 Microonde

Il riscaldamento tramite microonde deve il suo massimo sviluppo all'industria alimentare. In questo settore l'utilizzo delle microonde è particolarmente facilitato per la presenza della molecola di acqua, ampiamente distribuita nel cibo, che è molto sensibile ad una frequenza del campo delle microonde (2.45 GHz).

Tuttavia, si sta diffondendo in molti settori industriali in quanto è una tecnologia che permette di sfruttare le proprietà fisiche dei materiali, riducendo l'impatto ambientale e garantendo vantaggi economici grazie a risparmio di energia, spazio e tempo. Nonostante ciò, il riscaldamento tramite microonde in ambito scientifico è limitato a causa della complessa interazione tra le microonde e i materiali che impone la conoscenza precisa delle proprietà elettriche e dielettriche dei materiali per ottimizzare il processo. Un'altra criticità del riscaldamento a microonde è rappresentata dalla sua non uniformità a causa di diversi fattori tra i quali la posizione della guida d'onda, la composizione e la forma dell'oggetto e il posizionamento all'interno della cavità. Studi recenti, tuttavia, hanno proposto diversi metodi per migliorare l'uniformità del riscaldamento a microonde [23], ad esempio l'uso delle microonde in combinazione con un'altra fonte di riscaldamento

[24], l'utilizzo dei suscettori a microonde [25] e di agitatori rotanti [26] e l'ottimizzazione dei valori della frequenza [23].

2.4.1 Proprietà delle microonde

L'utilizzo delle microonde nei processi scientifici risale alla Seconda Guerra Mondiale nello sviluppo dei radar in ambito militare.

Le microonde sono onde elettromagnetiche con frequenza compresa tra 300 MHz e 300 GHz (Figura 2.11).

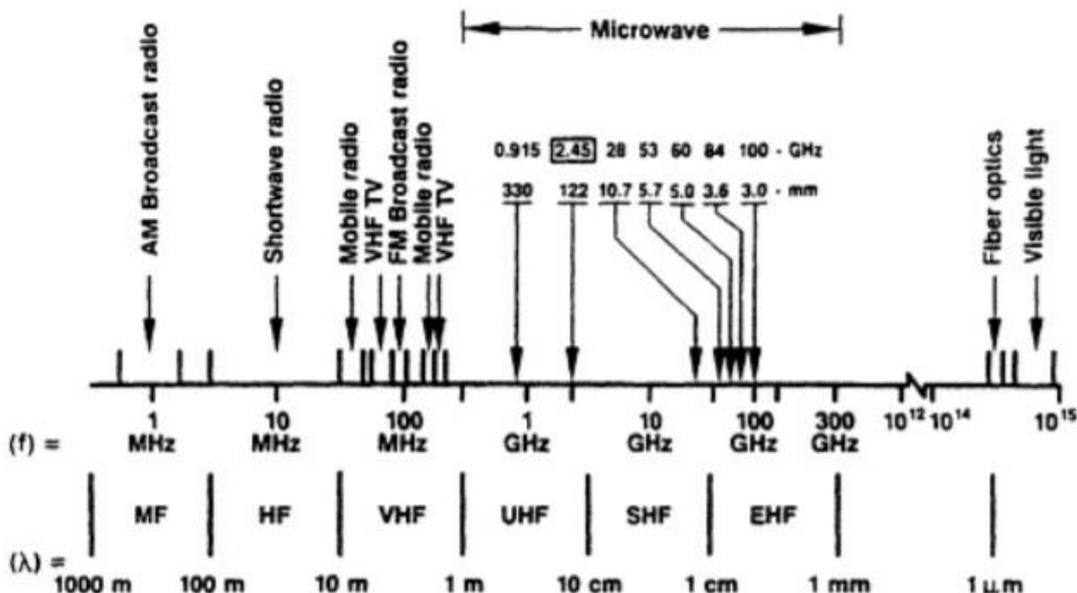


Figura 2.11 Spettro elettromagnetico e frequenze utilizzate nei processi a microonde [27]

Il riscaldamento tramite microonde, MWaH, avviene per interazione fra campo elettromagnetico e materia. La propagazione delle microonde in aria o in altri materiali dipende dalle proprietà dielettriche e magnetiche del mezzo; in particolare, la *permittività elettrica complessa* (o costante dielettrica) (ϵ) e la *permeabilità magnetica complessa* (μ):

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$$

$$\mu = \mu' - i\mu''$$

dove alle componenti reali della permittività e della permeabilità vengono sottratti dei fattori di perdita (ϵ'' , μ''). La costante dielettrica, contrariamente da quanto il nome lascerebbe intendere, non è una costante, ma varia in funzione della frequenza ν e della

temperatura e quantifica la capacità di un materiale ad assorbire e ad immagazzinare energia elettrica. La permittività reale ϵ' indica la penetrazione di microonde nel materiale, mentre il fattore di perdita ϵ'' misura la quota di energia immagazzinata dal materiale. La permeabilità, invece, esprime la capacità di un materiale a magnetizzarsi in presenza di un campo magnetico. Nel caso di discontinuità delle proprietà dielettriche e magnetiche del mezzo solo una parte della microonda viene trasmessa, mentre la restante viene riflessa (Figura 2.12).

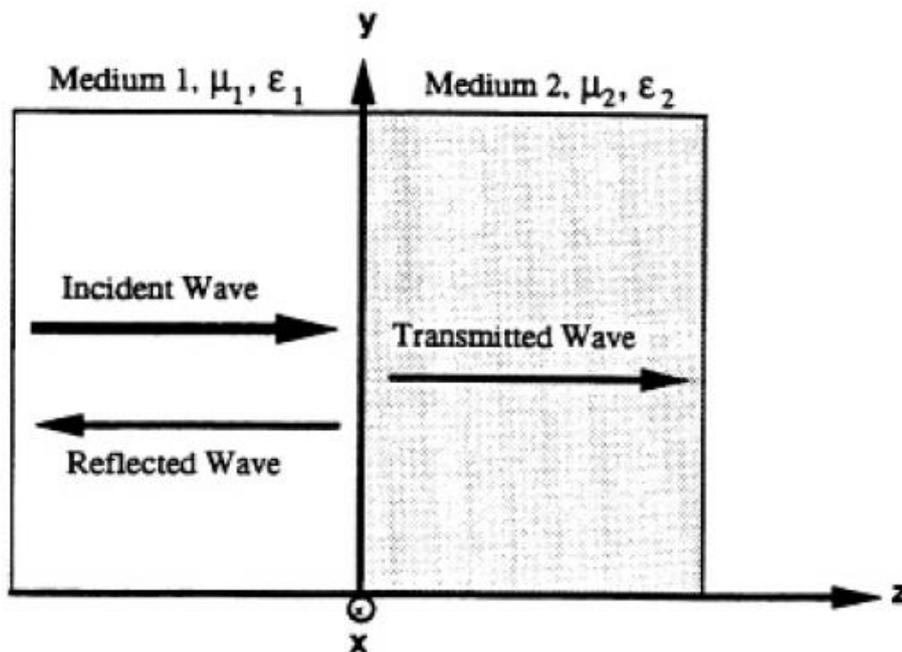


Figura 2.12 Rappresentazione schematica di un'onda incidente in un mezzo [27]

Per determinare come varia l'andamento dell'onda in funzione dello spazio e del tempo bisogna introdurre due grandezze: la frequenza, f , e la lunghezza d'onda, λ_g .

L'ampiezza di un campo elettromagnetico, per un'onda con direzione di propagazione z nel tempo t , varia con andamento sinusoidale in z e t . La *frequenza* indica il numero di cicli completi in un secondo, mentre la *lunghezza d'onda* indica la distanza che l'onda compie in un unico ciclo.

2.4.2 Interazione tra microonde e materiale

Quando un campo elettrico interagisce con un materiale, si possono avere diverse risposte derivanti dai meccanismi di accoppiamento, dalle proprietà elettriche proprie del

materiale e dalla conversione dell'onda elettromagnetica incidente in calore. A seconda del tipo di materiale, il riscaldamento si genera per diversi fenomeni.

Nei materiali conduttori gli elettroni sottoposti ad un campo elettrico si muovono liberamente generando corrente elettrica. In questo caso il materiale si scalda per riscaldamento resistivo.

Nei materiali isolanti, invece, gli elettroni non si muovono liberamente e il riscaldamento è dovuto al riorientamento degli elettroni o a distorsioni del campo elettromagnetico o alla presenza di dipoli permanenti.

L'entità del riscaldamento è, inoltre, determinata dalla frequenza e dall'intensità locale del campo elettromagnetico. Le grandezze che quantificano tali effetti sono [14]:

- *tangente di perdita* $\tan\delta$: è il parametro più importante nel processo di riscaldamento a microonde. L'angolo di fase, δ , si riferisce al ritardo temporale che si ha nella polarizzazione del materiale. La $\tan\delta$ è una misura dell'abilità del materiale di convertire l'energia assorbita in calore:

$$\tan\delta = \frac{(\sigma_e + \sigma_i)/\omega\epsilon_0 + \epsilon''}{\epsilon'}$$

dove σ_e è il coefficiente di conduzione elettronica, σ_i è il coefficiente di conduzione ionica, ϵ_0 è la costante dielettrica del vuoto;

- *distanza di penetrazione della potenza delle microonde* D_p : indica la distanza per la quale la potenza delle microonde generate raggiunge il valore di $1/e$ (costante pari a 0.368) volte il valore presente sulla superficie del materiale. Conoscendo questo valore si conoscono anche le dimensioni massime del pezzo per ottenere un riscaldamento efficace ed omogeneo alle microonde;
- *energia elettrica media immagazzinata per unità di volume* W_{med} (J/m^3):

$$W_{med} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon' E^2$$

dove E è il campo elettrico applicato

- *potenza dissipata per unità di volume all'interno del materiale* P_{med} (W/m^3): misura la quantità di energia immagazzinata nel materiale convertita in calore, permette, quindi, di quantificare l'entità del riscaldamento:

$$P_{med} = \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \epsilon' \tan\delta E^2$$

- *skin depth* d : solo per i materiali metallici, indica la distanza dalla superficie alla quale la densità di corrente raggiunge il valore di $1/e$ volte il valore della superficie. Tramite questo parametro, si individua, quindi, la quantità di materiale conduttore riscaldato a microonde. Lo *skin depth* si calcola nel modo seguente:

$$d = \sqrt{\frac{1}{\pi \nu \mu \sigma_e}}$$

Il riscaldamento a microonde presenta le seguenti peculiarità [14]:

- le microonde sono scarsamente assorbite dall'ambiente circostante che rimane alla sua temperatura, mentre il pezzo interagisce con il campo elettromagnetico e si riscalda;
- in caso si stia trattando un sistema polifasico, le microonde interagiscono in maniera diversa con le diverse fasi in funzione delle proprietà dielettriche. Pertanto, è possibile il riscaldamento selettivo di una singola fase;
- l'entità della penetrazione del riscaldamento dipende dalla frequenza di lavoro.

2.5 Altri metodi di disassemblaggio

Per completezza si descrivono brevemente alcune delle altre tecniche di disassemblaggio. Gli adesivi, come ampiamente discusso, possono essere usati per creare giunzioni ibride tra metalli, polimeri, ceramiche, sughero, gomma. Inoltre, recentemente sono sempre più diffuse giunzioni tra materiali speciali molto costosi, come materiali compositi e polimeri rinforzati; pertanto, la necessità di riciclare e di reimpiegare è dettata da una questione economica oltre che da un'esigenza ambientale [28]. La fase di riciclaggio è facilitata se, durante il disassemblaggio, si riescono ad ottenere delle superfici pulite e non rovinare.

Attualmente la tecnica di disassemblaggio principale prevede la distruzione meccanica attraverso la degradazione termica degli adesivi o il taglio; ad esempio, nel settore automobilistico sono usati coltelli elettrici (per smontaggio di parabrezza e telai). Questa tecnica, tuttavia, ha l'evidente svantaggio di rovinare i substrati, rallentandone e, talvolta, ostacolandone il riciclaggio e il reimpiego.

Un'altra tecnica convenzionale prevede l'utilizzo di acidi e solventi mediante immersione del pezzo. I problemi di questa tecnica sono legati principalmente alla salute e alla sicurezza degli operatori con conseguenti misure restrittive per lo svolgimento che rendono il processo lungo e costoso.

Una tecnologia in fase di studio prevede l'utilizzo di particelle espandibili termicamente (*thermally expandable particles* TEPs o *thermally expandable microspheres* TEMs) immesse nello strato di adesivo. Sono particelle costituite da un involucro termoplastico con all'interno un idrocarburo liquido. Scaldando queste particelle, l'involucro rammollisce e il gas interno si espande aumentandone il volume di 50-100 volte rispetto alle sue dimensioni iniziali [29]. È un metodo che assicura la reversibilità di giunti effettuati tra materiali diversi attraverso il riscaldamento ad induzione delle TEPs che si espandono a temperatura compresa tra i 90°C e i 120°. Tuttavia, il problema di questo metodo è rappresentato proprio dalla fase di riscaldamento. Innanzitutto, Banea et al. [12], in studi recenti, hanno rilevato che velocità di riscaldamento troppo elevate non consentono ai TEPs di espandersi e di conseguenza di separare il giunto. D'altra parte, il tempo di disassemblaggio gioca un ruolo molto importante sull'efficacia del processo in quanto incide sul costo. Inoltre, è noto che il riscaldamento tramite induzione richiede materiali conduttivi, principalmente metalli; tuttavia, è possibile riscaldare plastiche e altri materiali non conduttivi sfruttando il trasferimento di calore attraverso un metallo conduttivo (sussettore). Tra i materiali utilizzati nelle giunzioni incollate vi sono rame, alluminio, magnesio che non sono ferrosi e hanno bassa resistenza; in questi casi, il riscaldamento tramite suscettori richiede l'utilizzo di correnti molto elevate [12]. Quindi, i parametri del processo di riscaldamento devono essere ottimizzati in base alla tipologia di materiale. È un metodo ancora in fase di ricerca che presenta il vantaggio di non danneggiare i substrati rendendoli facilmente riciclabili, ma potrebbe richiedere lunghi tempi di esecuzione a causa delle difficoltà nel riscaldamento.

Le criticità riscontrate in queste tecnologie non emergono in quelle studiate in questa ricerca. L'incollaggio tramite adesivo nanomodificato con particelle di ferrite, che rendono il materiale conduttivo, facilita il riscaldamento del pezzo e quindi il suo disassemblaggio. Il riscaldamento a induzione o a microonde restituisce substrati puliti e

non rovinati, riducendo al minimo gli sprechi e facilitando il riciclaggio e il reimpiego delle superfici incollate.

Un problema potrebbe essere rappresentato dalle alte potenze (~10 kW) richieste nel riscaldamento a induzione, con ricadute negative sul costo del processo; da questo punto di vista, lo sviluppo e il perfezionamento del riscaldamento a microonde è una valida alternativa, essendo le potenze in gioco di qualche centinaia di watt.

3

Materiali, metodi e preparazione dei giunti

3.1 Materiali

I materiali utili allo svolgimento delle prove in questo studio di ricerca sono: *adesivo*, *nanocariche* e *substrati*.

3.1.1 Adesivo

L'oggetto di studio è il Prodas, adesivo commerciale fornito da Beardow Adams impiegato nel settore dell'*automotive*.

Il Prodas è un adesivo *hot-melt* a base di polipropilene e polietilene con ottima forza coesiva, elevata stabilità termica e ottima resistenza all'invecchiamento. Presentando un tempo aperto di 30s [30], maggiore rispetto ad altri adesivi *hot-melt*, permette applicazioni di assemblaggio nelle quali è richiesto un tempo di processo più lungo. Inoltre, è caratterizzato da una eccellente forza coesiva e da un'ottima resistenza fino alla temperatura di 135 °C. La sua versatilità permette di effettuare giunzioni ibride, incollando facilmente plastiche, metalli, gomme, fibre e materiali porosi.

L'adesivo è fornito sotto forma di *pellets* come mostrato in Figura 3.1:



Figura 3.1 Adesivo Prodas

In Tabella 3.1 vengono riportate le caratteristiche tecniche del Prodas fornite dal produttore:

Parametri tecnici Prodas	
Azienda produttrice	Beardow Adams
Punto di rammollimento [31]	124°C-155°C
Viscosità a 180 °C (S. 27/5 rpm) (test method: BA QA102)	22.000-28.000 cP
Colore	Bianco
Tempo aperto	30 s
Capacità adesiva allo stato fuso	Elevatissima
Resistenza alla temperatura (test method: BS 5350 Part H3)	135°C

Tabella 3.1 Dati tecnici dell'adesivo Prodas [30]

Per quanto riguarda il *range* di temperatura relativo alla fusione del Prodas, studi precedenti [31], mediante un'analisi *differential scanning calorimetry* (DSC), hanno evidenziato la presenza di due picchi di fusione alle temperatura di 124 °C e 155 °C che corrispondono rispettivamente alla fusione del polietilene e del polipropilene [31]. Pertanto, superati i 155 °C l'adesivo è completamente fuso.

3.1.2 Nanoparticelle

In questo studio vengono utilizzate, come *nanofiller*, nanoparticelle di magnetite e *nanoplatelets* di grafene. Queste particelle, sensibili ai campi elettromagnetici, vengono

incorporate nell'adesivo per ottenere un giunto incollato reversibile; il disassemblaggio dei giunti viene eseguito, infatti, mediante riscaldamento a induzione o tramite microonde. La scelta di utilizzare il grafene, in aggiunta alla nanomagnetite, è dovuta al tentativo di migliorare ulteriormente le proprietà dei giunti risultanti. Studi precedenti [32], infatti, hanno riscontrato miglioramenti nella resistenza a trazione, nel modulo elastico, nella stabilità termica e nella conduttività termica ed elettrica. In particolare quest'ultima caratteristica potrebbe risultare utile per accelerare il processo di riscaldamento e, quindi, di disassemblaggio del giunto incollato.

Le nanoparticelle (NPs) di Fe_3O_4 , fornite da Sigma-Aldrich, hanno dimensioni inferiori ai 50 nm e si presentano di colore nero; i parametri tecnici della magnetite sono riportati in Tabella 3.2:

Parametri tecnici Magnetite Fe_3O_4	
Azienda produttrice	Sigma-Aldrich
Dimensione media della particella	<50 nm
Colore	Nero
Densità	5.2 g/cm ³

Tabella 3.2 Parametri tecnici di Fe_3O_4

Il grafene è il G3Nan, *nanoplatelets* di grafene, fornito da NANESA S.r.l. Questo materiale è costituito da piccoli blocchi di grafene ottenuti mediante esfoliazione della grafite. I blocchi hanno una dimensione laterale di circa 15 μm e uno spessore cristallino di 9 nm, con un *aspect ratio* molto elevato e una densità di 0.02 g/cm³. L'*aspect ratio*, o fattore di forma, è il rapporto tra la dimensione più lunga e quella più corta e nel caso specifico risulta essere maggiore di 1000. La struttura a blocchi rende queste particelle ottimi conduttori termici ed elettrici [33].

Di fatto, le nanoparticelle di grafene utilizzate in questa tesi sono particelle di grafite con un elevato *aspect ratio* che le rende molto simili al grafene ma sono meno costose e per questo, anche molto più utilizzate in ambito scientifico.

Di seguito sono riportati i principali parametri delle *nanoplatelets* di grafene (Tabella 3.3) e l'immagine di come esse si presentano (Figura 3.2).

Parametri tecnici Grafene G3Nan	
Azienda produttrice	NANESA S.r.l
Dimensione laterale	15 μ m (D50)
Spessore	9nm
<i>Aspect ratio</i>	>1000
Colore	Nero-Grigio
Densità	0.023-0.018 g/cm ³
Resistività elettrica	0.001 Ohm·cm
Conduttività termica	>200 W/(m·K)

Tabella 3.3 Parametri tecnici di G3Nan [33]

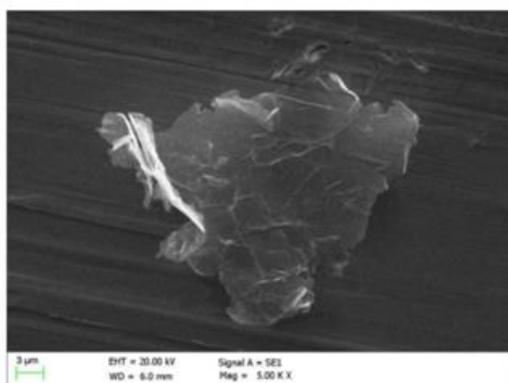


Figura 3.2 Immagine OM delle nanoplatelets di grafite [33]

La densità delle nanoparticelle è un parametro fondamentale per la scelta delle percentuali in peso da miscelare nella matrice; si può notare che la magnetite ha densità pari a 5.2 g/cm³, mentre il grafene a 0.02 g/cm³. A parità di peso, dunque, le particelle di G3Nan occupano un volume maggiore delle particelle di magnetite. Pertanto, le concentrazioni scelte per le *nanoplatelets* di grafene (0.1%, 0.5%, 1% in peso) sono molto più basse delle percentuali della nanomagnetite (5%, 10% in peso) grazie alla sua bassa densità.

3.1.3 Substrati

Il materiale utilizzato per i substrati è l'Hostacom CR1171 fornito da Lyondell-Basell Industries, un copolimero di polipropilene (PP) contenente il 12% di talco. Questo materiale, rispetto alle altre plastiche, presenta buona rigidità, elevata resistenza agli impatti ed eccellente resistenza ai raggi UV. Il suo utilizzo nel campo dell'*automotive*,

per la costruzione di paraurti e assetti esterni dell'automobile, è favorito dalle proprietà elencate e dalla leggerezza; d'altra parte è un materiale difficile da incollare.

I substrati utilizzati nelle prove sono stati prodotti mediante un processo di stampaggio a iniezione e sono stati forniti dall'azienda produttrice come piastre rettangolari di colore nero con una lunghezza di 100 mm e sezione trasversale 20 x 3 mm (Figura 3.3).

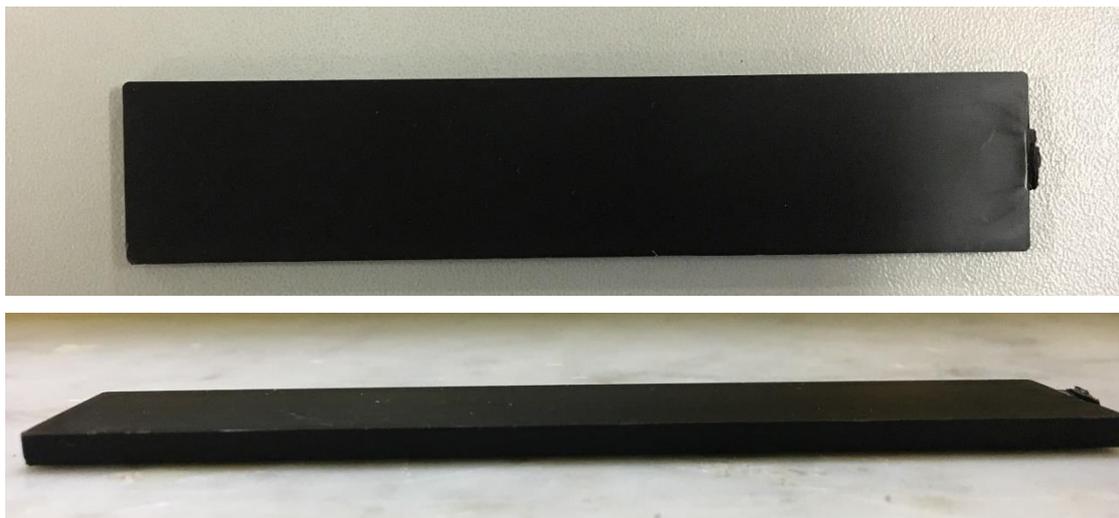


Figura 3.3 Substrato

Si riassumono in Tabella 3.4 i principali parametri forniti dal fornitore [34]:

Parametri tecnici Hostacom CR1171	
Azienda produttrice	Lyondell-Basell
Proprietà fisiche	
Polimero	Copolimero (PP)
Rinforzo	12% di talco
Colore	Nero
Densità (23 °C)	0.99 g/cm ³
Proprietà all’impatto	
Resistenza all’impatto Charpy con intaglio (23 °C) (test method ISO 180/1A)	20 kJ/m ²
Resistenza all’impatto Charpy con intaglio (-30 °C) (test method 180/1A)	4.2 kJ/m ²
Proprietà meccaniche	
Resistenza a trazione (23 °C) (test method: ISO 527-1-2)	21 MPa
Modulo a flessione (23 °C) (test method: ISO178/A1)	1800 MPa
Resistenza a flessione (23°C) (test method: ISO 178/A1)	26 MPa
Proprietà termiche	
Temperatura di rammolimento	54 °C
Temperatura di deflessione sotto carico (test method: ISO 75A1/A2)	54 °C

Tabella 3.4 Dati tecnici Hostacom CR1171 [34]

3.2 Metodi

Lo studio effettuato durante questo lavoro di tesi può essere suddiviso in tre fasi principali:

- caratterizzazione metallografica delle particelle e dell’adesivo nanomodificato;
- caratterizzazione meccanica dell’adesivo tal quale e dell’adesivo modificato;

- ottimizzazione del processo di disassemblaggio dei giunti incollati attraverso riscaldamento a induzione o a microonde.

Di seguito si descrivono le tecniche utilizzate in ciascuna fase, specificandone le condizioni e i parametri di prova.

3.2.1 Caratterizzazione meccanica

Le proprietà meccaniche vengono valutate in base alle prove di *single lap joint* e in base al calcolo delle tensioni mediante il metodo di Bigwood-Crocombe.

3.2.1.1 Single lap joint

Il *single lap joint test* è una prova di resistenza al distacco per taglio, comunemente utilizzata, in particolare nell'industria dell'*automotive*, per la valutazione delle proprietà meccaniche degli adesivi.

Il campione viene collegato alla macchina di prova dalle estremità, mediante afferraggi, uno dei quali è fisso, e l'altro è solidale alla traversa mobile della macchina; il carico viene applicato grazie allo spostamento di quest'ultima.

Per garantire che il campione da analizzare sia sottoposto ad una deformazione uniassiale (*pure shear*) ed evitare disallineamenti, ad entrambe le estremità vengono posti dei distanziali (i distanziali sono cerchiati in rosso in Figura 3.4). La prova viene eseguita a velocità fissa fino a provocare il distacco del giunto.

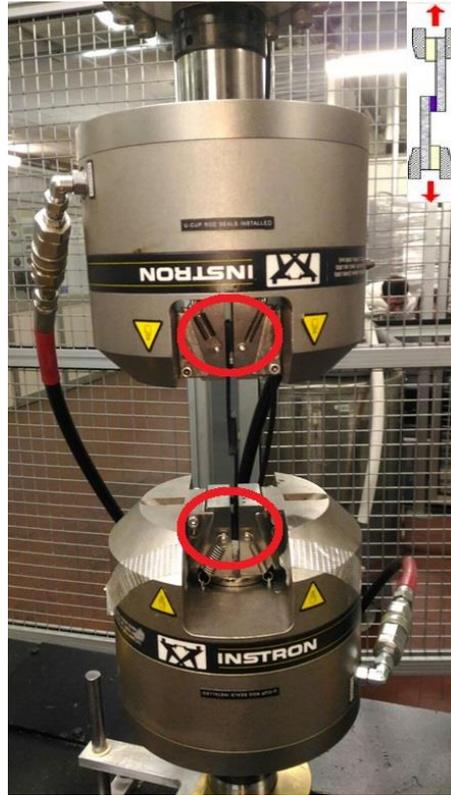


Figura 3.4 Posizionamento del giunto

Le prove di *single-lap joint* sono state effettuate con la macchina servo-idraulica Instron, modello 8801 in modalità trazione (Figura 3.5).



Figura 3.5 Macchina Instron 8801

La macchina, collegata tramite computer al software Bluehill® , restituisce come risultato l'andamento del carico in funzione della corsa in un grafico simile a quello riportato in Figura 3.6.

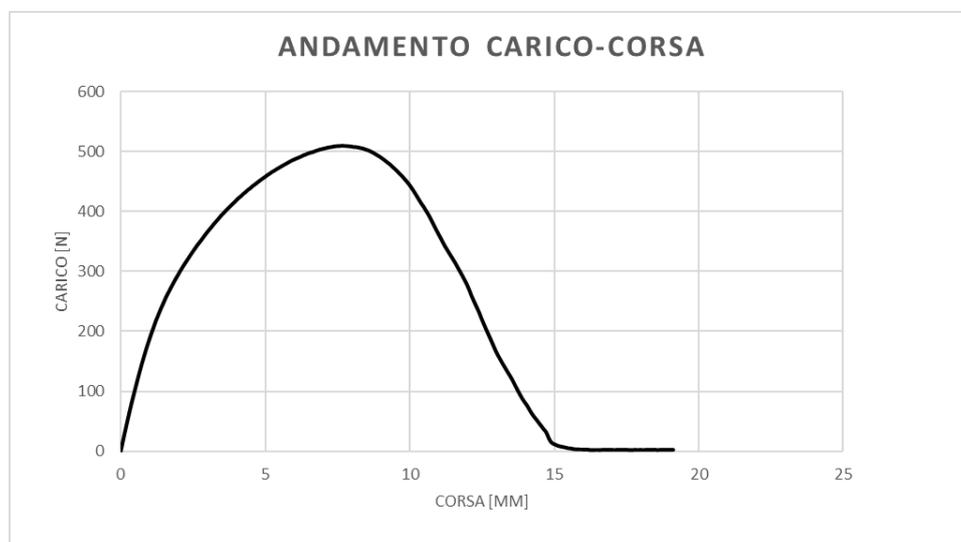


Figura 3.6 Andamento della curva carico-corsa

La configurazione del giunto è *single lap joint* e le prove sono state effettuate secondo diverse condizioni per valutare l'influenza dei seguenti parametri:

- tipologia di adesivo (tal quale, nanomodificato);
- lunghezza dell'*overlap*;
- spessore dell'adesivo;
- velocità di prova.

Per ciascuna condizione sono state effettuate cinque prove in modo da verificare la ripetibilità dei risultati.

A seguito della prova di *single lap joint*, la valutazione delle proprietà meccaniche viene fatta in base a:

1. valutazione del carico massimo
2. tipologia di frattura
3. valutazione della duttilità.

Osservando l'andamento della curva-tipo in Figura 3.6, il carico presenta un picco, coincidente con la *capacità di carico massimo* sopportata dal provino, e decresce man mano che avviene il cedimento del giunto fino ad annullarsi quando i substrati del giunto sono completamente distaccati. La prova di SLJ è utilizzata secondo diverse normative

(ASTM D1002, ASTM D3163 e ASTM D3164) per il calcolo della resistenza al taglio [1]. Tuttavia, questa tipologia di prova è disallineata pertanto si sviluppano carichi di *peel* e di *shear* con un andamento che raggiunge il valore massimo alle estremità dell'area di sovrapposizione del giunto [13]. Per tale ragione il valore di resistenza al taglio che si ottiene è un valore medio.

La determinazione della *tipologia di frattura (failure mode)*, nel caso degli adesivi, è particolarmente importante per verificare se l'adesivo è adatto alle applicazioni cui è destinato. L'analisi della frattura può essere fatta tramite microscopi più o meno precisi o tramite l'ispezione visiva.

Sono tre le tipologie di frattura che si possono avere:

1. frattura coesiva: su entrambi i substrati rimane uno strato di adesivo;
2. frattura adesiva: netta separazione tra l'adesivo e uno dei due substrati;
3. rottura o deformazione dei substrati: la zona incollata rimane integra.

A queste, si aggiunge una quarta tipologia caratterizzata dalla combinazione di frattura adesiva e frattura coesiva. Il cedimento coesivo rappresenta il modo ideale di rottura del giunto; tuttavia, nella realtà, si ha il cedimento misto che viene espresso come percentuale del cedimento coesivo ed adesivo.

La larghezza della curva definisce, invece, la *duttilità del giunto*, ossia la sua capacità a deformarsi plasticamente prima di giungere a rottura.

3.2.1.2 Metodo di Bigwood e Crocombe

La distribuzione delle sollecitazioni nell'area di sovrapposizione in un giunto incollato varia a seconda del carico applicato, del tipo di aderendo e del tipo di adesivo. Si può affermare che:

1. la distribuzione del carico, in giunti *single lap joint* soggetti a carico di trazione-taglio, dipende dalla rigidità delle parti unite e dalla deformabilità dello strato di adesivo;
2. le sollecitazioni in uno strato adesivo fragile sono differenti da quelle che si hanno in uno strato adesivo elasto-plastico; in particolare i secondi presentano moderati picchi di sollecitazione alle estremità dell'area di sovrapposizione;

3. la distribuzione delle sollecitazioni in caso di giunto soggetto a *peeling* presenta valori molto differenti tra le estremità e la parte centrale del giunto.

Il calcolo delle tensioni che si sviluppano in un giunto incollato può essere eseguito:

- Numericamente, ottenendo un calcolo accurato basato sul metodo degli elementi finiti, che consente di modellare giunti di diverse geometrie in varie condizioni di carico. In questo caso nel calcolo si considerano le non linearità del materiale e della geometria del giunto;
- Analiticamente, mediante un foglio di calcolo. I risultati sono meno accurati, ma consentono di avere un andamento delle tensioni realistico al variare dei parametri geometrici e delle costanti dipendenti dal materiale in esame.

Il cedimento dei giunti incollati può avvenire o a causa della tensione di decoesione, detta di *peeling*, normale alla superficie di incollaggio, o a causa della tensione di taglio, detta *shear stress*, dovuta allo scorrimento relativo degli aderenti. Queste tensioni raggiungono valori particolarmente elevati all'estremità della zona di *overlap*, provocando la rottura dell'adesivo o il distacco di questo dall'aderendo.

Nel tempo sono stati creati diversi modelli in grado di fornire una soluzione in forma chiusa dell'andamento della tensione di taglio e di *peeling* in caso di giunzione con adesivi nella configurazione *single-lap*. In particolare si analizza il metodo analitico di Bigwood e Crocombe. Il grande vantaggio di questo modello è quello di fornire un metodo che può essere utilizzato per i diversi tipi di giunzione e non solo per i giunti *single-lap*.

Il *sandwich* di base per descrivere l'analisi è quello riportato in Figura 3.7 e consistente in aderendo-adesivo-aderendo, ma i giunti che si possono valutare sono tutti quelli riconducibili a questo [35][36].

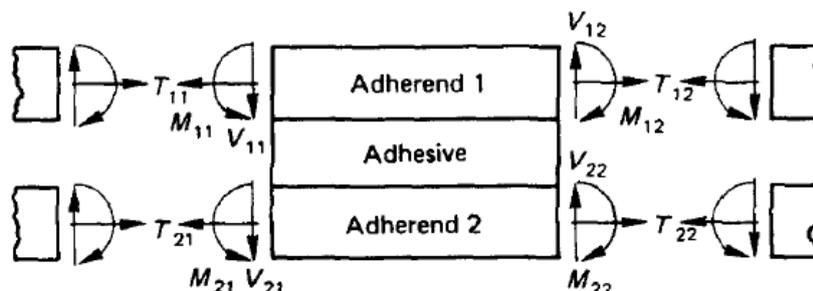


Figura 3.7 Configurazione base per l'analisi del modello [35]

Per il calcolo delle tensioni si fanno quattro ipotesi semplificative [35]:

1. Le tensioni longitudinali sugli adesivi sono trascurabili rispetto a quelle sugli aderendi;
2. Gli aderendi sono considerati isotropi e possono avere tra di loro diverso spessore, ma costante;
3. Lo strato di adesivo è considerato isotropo con spessore costante molto più piccolo di quello degli aderendi;
4. Gli aderendi sono in uno stato di tensione piana nel piano, per cui le tensioni normali attraverso lo spessore vengono trascurate (non si considera la terza dimensione)

Di seguito si riportano le due equazioni che descrivono le tensioni tangenziali (τ_{xy}) e la sollecitazione normale allo strato di adesivo (σ_y):

$$\frac{d^3 \tau_{xy}}{dx^3} - K_1 \frac{d\tau_{xy}}{dx} = -K_2 \sigma_y$$

$$\frac{d^4 \sigma_y}{dx^4} + K_3 \sigma_y \frac{d\tau_{xy}}{dx} = K_4 \frac{d\tau_{xy}}{dx}$$

Combinando le precedenti due equazioni è possibile ricavarne altre due a variabili separate:

$$\frac{d^7 \tau_{xy}}{dx^7} - K_1 \frac{d^5 \tau_{xy}}{dx^5} + K_3 \frac{d^3 \tau_{xy}}{dx^3} - K_5 \frac{d\tau_{xy}}{dx} = 0$$

$$\frac{d^6\sigma_y}{dx^6} - K_1 \frac{d^4\sigma_y}{dx^4} + K_3 \frac{d^2\sigma_y}{dx^2} - K_5\sigma_y = 0$$

Dove K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 sono dipendenti in modo noto dai parametri geometrici del giunto e dalle costanti caratteristiche dei materiali:

$$K_1 = \frac{4G_a}{t} \left(\frac{1 - \mu_1^2}{E_1 h_1^2} + \frac{1 - \mu_2^2}{E_2 h_2^2} \right)$$

$$K_2 = \frac{6G_a}{t} \left(\frac{1 - \mu_1^2}{E_1 h_1^2} + \frac{1 - \mu_2^2}{E_2 h_2^2} \right)$$

$$K_3 = \frac{E_a}{t} \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} \right)$$

$$K_4 = \frac{E_a}{2t} \left(\frac{h_1}{D_1} - \frac{h_2}{D_2} \right)$$

$$K_5 = (K_1 K_3 - K_2 K_4)$$

con E_1, E_2, E_a modulo di Young rispettivamente dei due substrati e dell'adesivo, μ coefficiente di Poisson, G_a modulo di elasticità tangenziale dell'adesivo, t spessore dello strato di adesivo, h spessore dell'aderendo e D_1, D_2 rigidità flessionale degli aderendi ($D_n = \frac{E_n h_n^3}{12(1 - \mu_n^2)}$).

Le soluzioni delle due equazioni a variabili separate scritte in precedenza hanno forma generale:

$$\begin{aligned} \tau_{xy} = & C_1 \cosh(m_1 x) + C_2 \sinh(m_1 x) + C_3 \cosh(n_1 x) \cosh(n_2 x) \\ & + C_4 \cosh(n_1 x) \sin(n_2 x) \\ & + C_5 \sinh(n_1 x) \cos(n_2 x) + C_6 \sinh(n_1 x) \sin(n_2 x) + C_7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_y = & D_1 \cosh(m_1 x) + D_2 \sinh(m_1 x) + D_3 \cosh(n_1 x) \cos(n_2 x) \\ & + D_4 \cosh(n_1 x) \sin(n_2 x) \\ & + D_5 \sinh(n_1 x) \cos(n_2 x) + D_6 \sinh(n_1 x) \sin(n_2 x) \end{aligned}$$

Attraverso le condizioni al contorno si ricavano le costanti C_1-C_7 e D_1-D_6 risolvendo l'andamento delle tensioni. Le condizioni di bordo sono date dalle tensioni tangenziali

calcolate agli estremi dell'*overlap* considerando il carico in questi punti e la lunghezza sulla quale agisce.

Dalle equazioni riportate è evidente che il metodo permette di valutare l'andamento delle tensioni al variare di della lunghezza dell'*overlap*, dello spessore dello strato di adesivo, del carico massimo in esame e dei parametri caratteristici dell'adesivo e dei materiali utilizzati come substrati.

3.2.2 Caratterizzazione morfologica

3.2.2.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione è, oggi, uno strumento d'indagine indispensabile in ambito scientifico in quanto garantisce una risoluzione ed una profondità di campo migliori di quelle ottenute mediante il microscopio ottico. Permette, in seguito all'emissione di un fascio di elettroni, di analizzare i vari segnali prodotti dall'interazione del fascio stesso con il campione in esame. L'elaborazione di questi segnali consente di ottenere una serie di informazioni non solo morfologiche, ma anche relative alla composizione ed alla struttura del campione.

La radiazione incidente provoca la produzione di una notevole varietà di segnali; tra i principali vi sono: emissione di elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, ma anche elettroni Auger e fotoni X caratteristici (Figura 3.8).

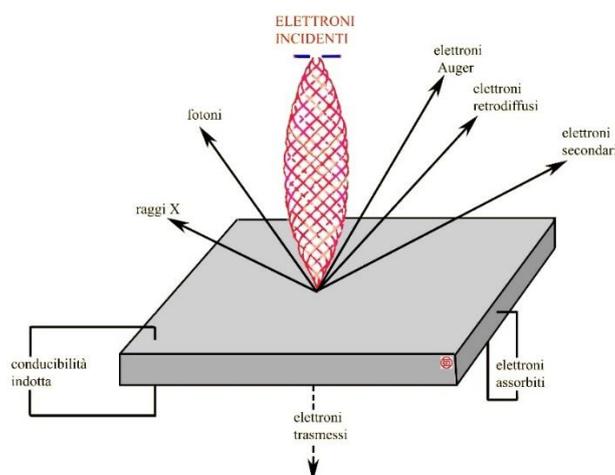


Figura 3.8 Segnali provocati dal fascio primario

Il microscopio SEM utilizzato in questo studio è il Carl-Zeiss EVO50. I principali elementi che lo compongono sono (Figura 3.9) [37]:

- sistema di vuoto, necessario a non far disperdere il fascio elettronico per collisione con le molecole d'aria;
- sorgente e sistema di accelerazione per la produzione di elettroni liberi ad alta energia;
- insieme di lenti elettromagnetiche per la focalizzazione del fascio elettronico sulla superficie del campione;
- rivelatori per i vari effetti prodotti dall'interazione fra gli elettroni primari ed il campione;
- sistema elettronico di trattamento e conversione del segnale rivelato in segnale televisivo.

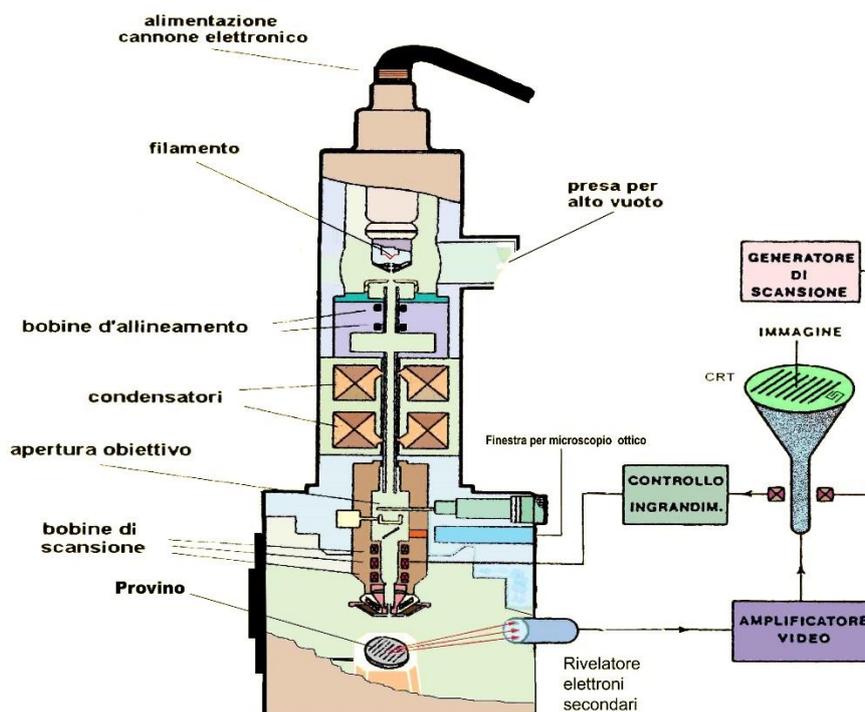


Figura 3.9 Schema dei componenti del microscopio SEM

La sorgente del fascio primario è una sorgente elettronica, costituita da un filamento di Tungsteno. Ai capi di questo filamento viene applicata una differenza di potenziale variabile, in modo che al suo interno circoli corrente che per effetto Joule scalda il filo. La geometria del filamento è tale per cui la temperatura massima raggiunta è in

corrispondenza della punta, dove avviene l'emissione degli elettroni che compongono il fascio primario.

Le *lenti elettromagnetiche*, collocate nella colonna del microscopio, producono campi magnetici di simmetria cilindrica; la loro struttura è costituita da un circuito magnetico a simmetria circolare, contenente avvolgimenti percorsi da correnti continua. È un sistema necessario per controllare la dimensione, la forma e la posizione del fascio sulla superficie del campione.

In questo studio le informazioni morfologiche sono state ottenute attraverso l'elaborazione del segnale fornito in elettroni retrodiffusi (QBSD) e in elettroni secondari (SE1) e l'energia degli elettroni incidenti è stata fissata a 20 kV. Gli *elettroni retrodiffusi* hanno energie prossime a quella degli elettroni incidenti e, per questo, sufficienti per poter emergere dagli strati più profondi del volume d'interazione alla superficie. Il numero di elettroni incidenti è proporzionale a Z , ossia al numero atomico del materiale. Gli *elettroni secondari* sono elettroni degli atomi più esterni del campione che si generano in seguito all'interazione con il fascio di elettroni primario. Sono caratterizzati da bassi valori energetici pertanto solo gli elettroni secondari prossimi alla superficie sono in grado di emergere dal materiale; per questo motivo forniscono informazioni solo relative alla morfologia della superficie.

La preparazione dei campioni degli adesivi per l'analisi al SEM è stata effettuata in azoto liquido alla temperatura di circa $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ per provocare una frattura fragile dell'adesivo. Prima di immergerlo in azoto, l'adesivo, interposto tra due lamine di alluminio, si è modellato tramite una piastra calda fissata alla temperatura di $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ottenendo un disco con spessore uniforme di circa 2 mm. Successivamente, mediante l'utilizzo di pinze, come risulta evidente in Figura 3.10, l'adesivo è stato immerso in azoto liquido in modo da facilitare il distacco dai fogli di alluminio e provocare un raffreddamento veloce dell'adesivo in modo da ottenere una frattura fragile.

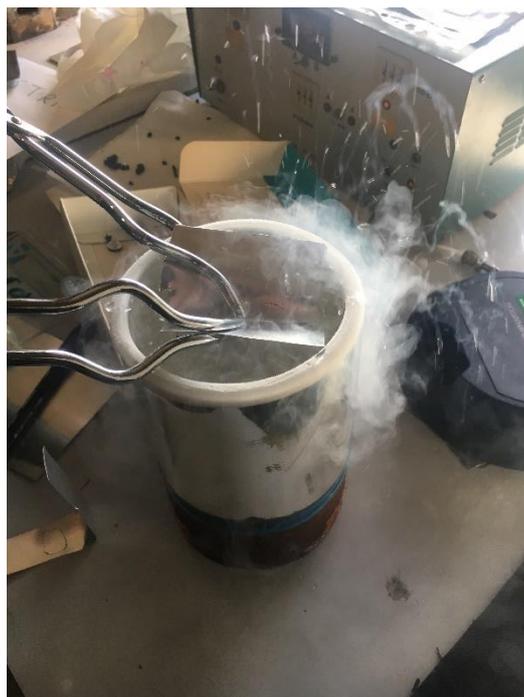


Figura 3.10 Raffreddamento in azoto liquido

La frattura fragile fa sì che la superficie non sia coperta dalla deformazione del materiale, rendendo visibile, con maggiore probabilità, la distribuzione delle *nanofiller*. Prima di inserirli nel SEM, i campioni da analizzare sono stati sottoposti al *coating*, ossia al deposito di uno strato d'oro dello spessore di 23 nm, tramite un macchinario apposito (BAL-TEC *Sputter Coater* modello SCD 050). Il *coating* è necessario per rendere conduttivi i provini in modo da avere immagini migliori al microscopio elettronico a scansione. Su superfici non conduttive, infatti, si determinano degli accumuli di carica che interagiscono con il fascio di elettroni primari [38].

3.2.3 Disassemblaggio dei giunti

Una fase importante di questa ricerca ha riguardato la verifica della reversibilità del processo di incollaggio tramite riscaldamento per mezzo di un induttore e di microonde. Questo controllo è stato effettuato solo sui giunti realizzati con gli adesivi modificati attraverso una serie di prove in modo da valutare quale fosse il processo più conveniente sia in termini di percentuale di particelle che di processo induttore-microonde.

3.2.3.1 Riscaldamento a induzione

Il riscaldamento ad induzione avviene per mezzo del generatore di frequenza e dell'induttore. Il campo magnetico viene generato da un circuito elettronico detto *inverter* che alimenta l'induttore. Ponendo il campione (metallico o suscettibile ai campi magnetici) all'interno della spira dell'induttore si ottiene il riscaldamento del pezzo. Il generatore di frequenza produce il campo magnetico necessario attraverso l'erogazione della corrente alternata che viene fatta passare nell'induttore.

L'induttore può essere a spira singola o multipla, elicoidale, rotonda, quadrata, interna o esterna al pezzo da riscaldare. La sua forma e la sua dimensione devono essere scelte in maniera adeguata a seconda del pezzo in modo da facilitare l'inserimento e la rimozione e ottenere un riscaldamento rapido ed omogeneo.

Per le prove di disassemblaggio tramite riscaldamento ad induzione si sono utilizzati due induttori a tre spire circolari di diametro di 22mm (Figura 3.11) e di 40mm.

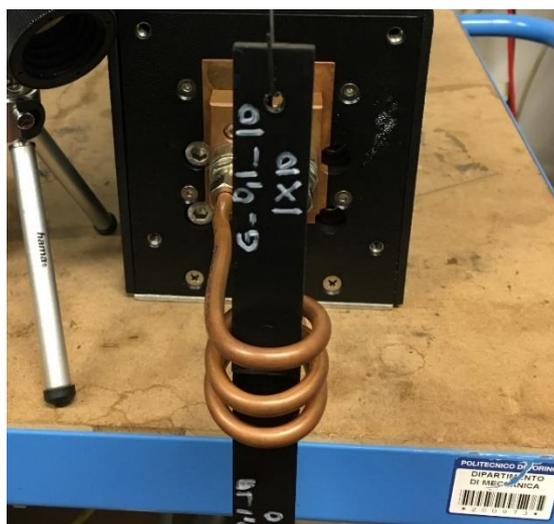


Figura 3.11 Induttore a tre spire circolari

La configurazione adottata per effettuare le prove è quella di Figura 3.12 e descritta di seguito.

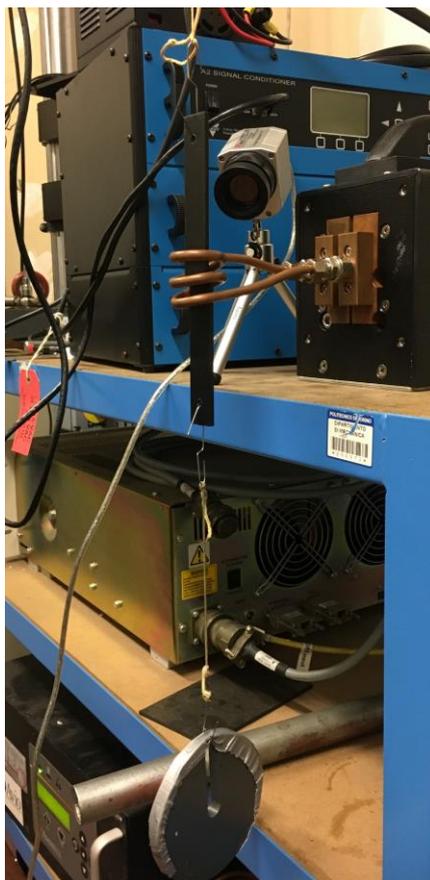


Figura 3.12 Configurazione di prova

Il giunto, sostenuto da un gancio ad una estremità e legato ad una massa di 0.5 kg all'altra, è posizionato al centro dell'induttore e sottoposto al campo elettromagnetico. Affinché si abbia un riscaldamento omogeneo, è necessario che la zona di sovrapposizione sia collocata esattamente al centro dell'induttore. Grazie alla presenza delle *nanofiller*, l'adesivo si riscalda per induzione fino alla sua temperatura di scorrimento provocando il disassemblaggio del giunto. Per il rilevamento della temperatura è stata posizionata una termocamera IRtech radiamatic Timage (visibile in Figura 3.12) in direzione dell'adesivo in grado di rilevare la temperatura in continuo durante il processo di riscaldamento, senza risentire dell'induzione magnetica. La termocamera, collegata tramite computer al software Timage Connect genera un video dal quale è possibile ricavare il tempo di distacco del giunto e l'andamento della temperatura in funzione del tempo. Per garantire la corretta rilevazione della temperatura, la termocamera è stata precedentemente calibrata mediante l'uso di una termocoppia e il giunto, in prossimità dell'adesivo, è stato ricoperto di vernice nera per mantenere costante l'emissività dipendente dal colore

dell'adesivo. La vernice ha quindi consentito di non alterare il colore dell'adesivo nel passaggio dallo stato solido allo stato fuso.

Le prove sono state effettuate impostando il valore massimo della potenza che per l'induttore di diametro di 22 mm è risultata pari a 6 kW con una frequenza pari a 316 kHz, mentre per l'induttore di diametro di 40 mm è risultata pari a 7.35 kW con una frequenza pari a 272.5 kHz.

Le prove effettuate hanno riguardato la valutazione dell'influenza sul riscaldamento di spessore, lunghezza dell'*overlap* e di percentuali e tipologia di *nanofiller*. I risultati presentati sono ottenuti dalla media di cinque prove per tipologia di campione.

3.2.3.2 Microonde

Le microonde rappresentano un'alternativa al tradizionale processo di riscaldamento tramite induzione. Nel caso delle microonde, il *range* delle frequenze in cui si lavora è più elevato (300 MHz-300 GHz), ma le potenze necessarie sono più basse di quelle assorbite durante il riscaldamento ad induzione [13]. Il riscaldamento avviene per la combinazione di due effetti: polarizzazione dipolare e conduzione. Con questa tecnica si riesce ad avere un controllo migliore della distribuzione del campo elettrico essendo esso racchiuso all'interno di una camera di piccole dimensioni.

Il microonde utilizzato per effettuare le prove è il CEM Focused Microwave Synthesis System modello Discover la cui potenza varia nel *range* 0-300 W. È costituito da una camera schermata (visibile in Figura 3.13) nella quale vengono generate le microonde e un ugello di protezione in modo da non consentire la dispersione della radiazioni nell'ambiente.

Per valutare l'influenza delle nanoparticelle sul processo di riscaldamento, si è analizzato sia l'adesivo modificato con sola nanomagnetite che quello modificato con nanomagnetite e *nanoplatelets* di grafene per tre diversi pesi dei campioni (0.04 g, 0.1 g, 0.2 g). Ciascun campione di adesivo, precedentemente pesato mediante una bilancia analitica di precisione, è stato posizionato al centro di un blocchetto di Teflon inserito all'interno della camera schermata del microonde, come mostrato in Figura 3.13. Anche in questo caso i campioni sono stati ricoperti di vernice nera prima di essere inseriti nella

camera del microonde in modo da garantire la costanza del valore dell'emissività durante tutta la durata della prova. Si è potuto verificare, infatti, che utilizzando la vernice il colore del campione rimane dopo il passaggio dallo stato solido allo stato fuso.



Figura 3.13 Posizionamento centrale del campione

Il processo ha avuto una durata variabile in funzione della tipologia di adesivo e della grandezza del campione, ma in tutti i casi il processo di riscaldamento è stato interrotto raggiunta la stabilizzazione della temperatura o in caso di degradazione dell'adesivo. Come nel caso di riscaldamento all'induttore, la variazione di temperatura dell'adesivo è stata registrata dalla termocamera posizionata come in Figura 3.14.

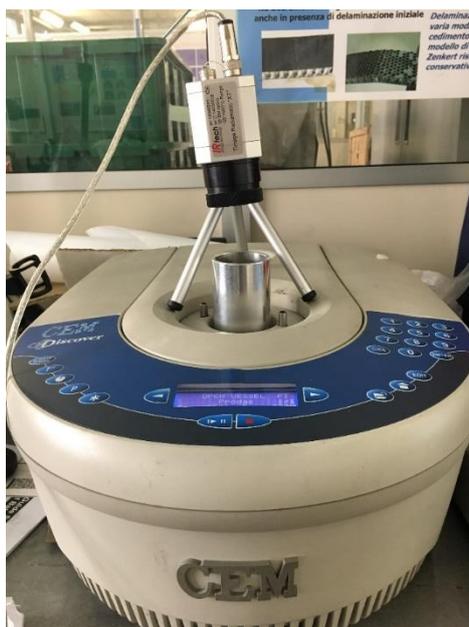


Figura 3.14 Configurazione prova MW

L'elaborazione dei dati ha permesso la valutazione di:

- andamento della temperatura in funzione del tempo;
- calcolo del tempo impiegato dal campione per raggiungere la temperatura di scorrimento dell'adesivo.

Dall'analisi DSC riportata in Figura 3.15 ed effettuata da studi precedenti [31] emerge che l'adesivo presenta due picchi di fusione alle temperature di 124 °C e 155 °C corrispondenti alla fusione del polietilene e del polipropilene rispettivamente. Pertanto, in questo studio, si è calcolato il tempo impiegato dalle varie tipologie di adesivo a raggiungere la temperatura di 150°C, fissata come temperatura di scorrimento.

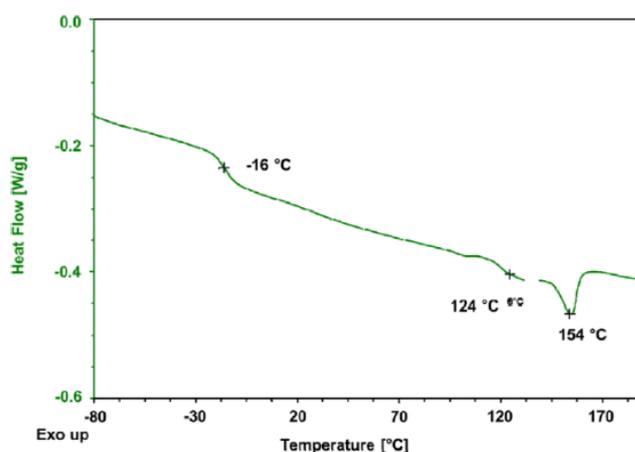


Figura 3.15 Analisi DSC del Prodas [31]

Le seguenti prove sono state effettuate impostando al massimo il valore della potenza, ovvero 300 W. Il valore della frequenza del microonde è fisso e corrisponde a 2450 MHz.

3.3 Preparazione dei campioni

In quest'ultima sezione viene descritta la fase di assemblaggio dei giunti incollati. La preparazione dei campioni da testare è stata molto accurata garantendo estrema precisione nelle dimensioni dei provini in modo da assicurare ripetibilità dei risultati nelle prove meccaniche e in quelle all'induttore/microonde. In Figura 3.16 si riporta il *flow chart* dello schema seguito per la preparazione dei campioni. Come è possibile notare dallo schema, le fasi iniziali riguardano la preparazione dell'adesivo miscelato con le

nanoparticelle e la preparazione dei substrati. Una volta eseguito il giunto incollato, una fase molto importante, e per questo effettuata con particolare cura, riguarda la verifica delle dimensioni del giunto a seguito della quale si stabilisce se il campione può essere sottoposto a prova oppure, non rispettando le dimensioni volute, deve essere scartato.

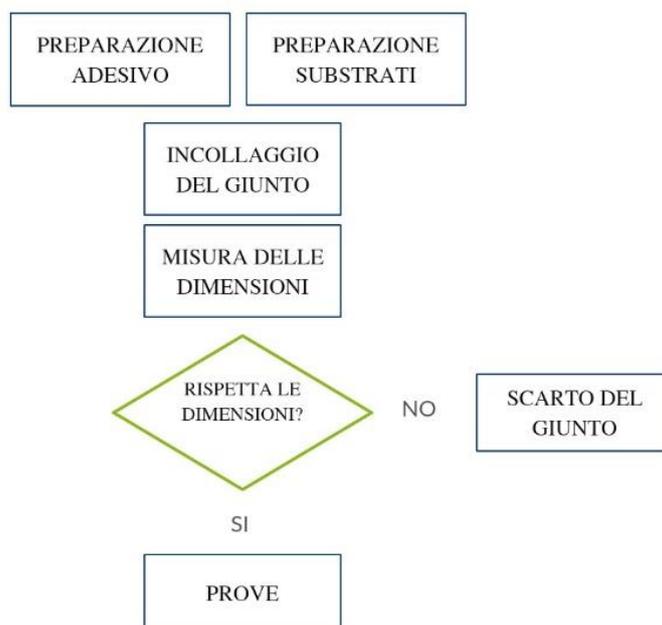


Figura 3.16 Flow chart

3.3.1 Preparazione degli adesivi

La preparazione degli adesivi modificati con l’aggiunta di nanoparticelle rappresenta una fase molto delicata nella preparazione dei campioni. Le particelle di nanomagnetite così come quelle di grafene, infatti, come evidenziato dall’analisi preliminare effettuata al microscopio a scansione elettronica nel capitolo successivo, presentano degli agglomerati anche prima del processo di miscelazione con l’adesivo. Questo potrebbe portare ad una distribuzione non omogenea delle particelle all’interno della matrice adesiva che potrebbe tradursi in una non uniformità delle proprietà meccaniche e fisiche. Pertanto, la miscelazione delle nanocariche è stata effettuata in due modi: miscelazione manuale e miscelazione tramite microestrusore.

3.3.1.1 Miscelazione manuale

La miscelazione manuale è stata effettuata mediante una piastra calda AIREX Heating Magnetic Stirrer a temperatura fissa di 170 °C. A causa dell'elevata volatilità delle particelle è stato necessario effettuare il processo di mescolamento sotto cappa aspirata per evitare la dispersione in ambiente delle nanoparticelle.

Si è proceduto dapprima con il riscaldamento dell'adesivo tal quale posto su un foglio di Teflon fino alla fusione, quindi si sono incorporate gradualmente le nanoparticelle precedentemente pesate mediante una bilancia analitica di precisione (Figura 3.17).



Figura 3.17 Bilancia analitica di precisione

A 170 °C la viscosità dell'adesivo è sufficientemente bassa da permettere il mescolamento tramite una bacchetta di vetro; il composto è stato miscelato a temperatura costante per 10 minuti fino all'ottenimento di un colore omogeneo. Nel caso di adesivo modificato con entrambe le tipologie di nanoparticelle, è stata incorporata prima la nanomagnetite, poi le *nanoplatelets* di grafene.

Terminata la miscelazione, si è lasciato raffreddare l'adesivo sul foglio di Teflon in modo da procedere facilmente al suo distacco.

Le foto in Figura 3.18 riportano lo stato dell'adesivo nelle tre fasi:

1. adesivo tal quale fuso;
2. adesivo modificato con nanomagnetite e *nanoplatelets* di grafene;
3. adesivo solidificato dopo la miscelazione, pronto al distacco dal foglio di Teflon.



Figura 3.18 Preparazione dell'adesivo modificato

3.3.1.2 Miscelazione tramite microestrusore

La miscelazione tramite microestrusore segue quella manuale con l'intento di rompere eventuali agglomerati ed ottenere una migliore distribuzione delle *nanofiller* nell'adesivo. La macchina utilizzata è una Haake MiniLab Extruder (Figura 3.19) a doppia vite conica (Figura 3.20). L'adesivo allo stato solido è stato tagliato in pezzi di piccole dimensioni ed inserito nel microestrusore attraverso il foro collocato nella parte superiore del coperchio e messo in evidenza in Figura 3.19. Mediante un sistema ad aria compressa il pistone sovrastante il foro spinge l'adesivo verso il basso fino a svuotare l'anticamera. In questo modo l'adesivo raggiunge le due viti coniche riportate in Figura 3.20 che messe in rotazione ad una velocità costante stabilita miscelano il composto a causa degli sforzi interni che si generano. La presenza di una valvola by-pass impostata in "cycle" impedisce la fuoriuscita del materiale.



Figura 3.19 Microestrusore



Figura 3.20 Viti coniche

Il procedimento utilizzato per la miscelazione al microestrusore è schematizzabile nei seguenti passaggi:

- calibrazione della pressione e del momento torcente del microestrusore;
- raggiungimento della temperatura fissata a 100 °C;
- carica del materiale (5 g) alla velocità di rotazione delle viti di 30 1/min;
- miscelazione del materiale per 10 minuti alla velocità di rotazione di 120 1/min;
- recupero del materiale su un foglio di Teflon.

La temperatura di miscelazione di 100 °C consente di avere un adesivo rammollito ma ancora non completamente fuso, garantendo sforzi di miscelazione nettamente superiori. In questo modo, l'attrito che si crea tra le viti e l'adesivo rompe gli aggregati di nanoparticelle eventualmente formati durante la miscelazione manuale. La

stabilizzazione del momento torcente ha determinato il tempo di miscelazione; da prove preliminari, infatti, è emerso che dopo circa 8 minuti il momento torcente raggiunge la stabilizzazione mantenendosi ad un valore costante. Pertanto, il tempo di miscelazione è stato fissato a 10 minuti per garantire il raggiungimento della stabilizzazione. Terminata la miscelazione, impostando la valvola by-pass in “flush”, si è proseguito con il recupero del materiale sotto forma di filamento (Figura 3.21) lasciato raffreddare sul foglio di Teflon.



Figura 3.21 Recupero del materiale microestruso

3.3.2 Preparazione dei substrati

La preparazione dei substrati richiede particolare attenzione specialmente per l'ottenimento del giusto spessore e dell'*overlap*. Per quanto riguarda la pulizia del provino invece, questa non richiede procedure particolari, visto che il provino può presentare solo piccoli residui del processo di stampaggio. La recente diffusione nel settore dell'*automotive* di materiali compositi PP è, infatti, dovuta anche a questa caratteristica che facilita l'assemblaggio riducendo i tempi di processo.

In questo lavoro, la preparazione dei substrati è stata effettuata strofinando della carta imbevuta di acetone sulle superfici dei substrati al fine di eliminare eventuali contaminanti provenienti dall'ambiente. La preparazione dei substrati è avvenuta immediatamente prima della formazione dei giunti in modo da garantire l'effettiva pulizia dei substrati al momento dell'applicazione dell'adesivo. Questa procedura di pulizia è quella consigliata da Fiat Chrysler Automobile (FCA).

3.3.3 Assemblaggio dei giunti

L'assemblaggio dei giunti è stato effettuato mediante l'utilizzo dell'apparecchiatura specifica riportata in Figura 3.22 in modo da ottenere giunti incollati di dimensioni molto precise e garantire uno spessore costante dell'adesivo interposto tra i due aderendi. I provini realizzati sono tutti *single lap joint* con spessore dell'adesivo e lunghezza dell'*overlap* variabili.

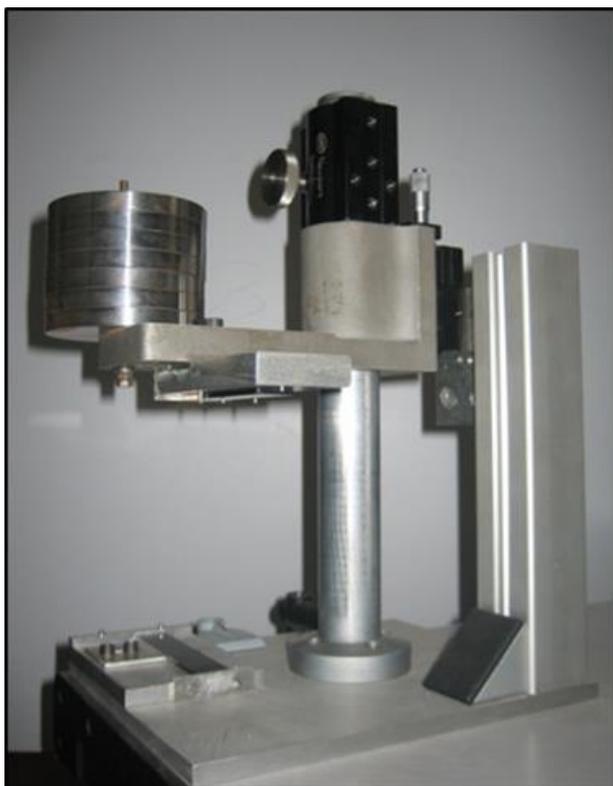


Figura 3.22 Apparecchiatura utilizzato per l'incollaggio dei giunti

Il primo passaggio effettuato nella preparazione dei campioni prevede il fissaggio dei substrati. L'aderendo inferiore viene inserito nella scanalatura della base inferiore e fissato attraverso delle linguette che ne determinano la stabilità durante la durata della preparazione. L'aderendo superiore viene fissato alla base superiore mediante una vite che consente il controllo della lunghezza dell'*overlap*. Una volta posto l'adesivo sull'aderendo inferiore, si è proseguito con l'accoppiamento dell'altro aderendo posto nella scanalatura della base superiore facendo scorrere quest'ultima sulla colonna in modo da permettere l'incollaggio del giunto. Questa operazione deve essere effettuata nel minor tempo possibile, rispettando il tempo aperto dell'adesivo. La quantità di adesivo applicata è maggiore di quella necessaria per garantire che ricopra tutta la zona di

sovrapposizione, pertanto alla base superiore è collegata una massa cilindrica di 3.5 kg, visibile in Figura 3.22, per far fuoriuscire l'adesivo in eccesso e garantire lo spessore desiderato. Si è lasciato il giunto in questa configurazione per un tempo di presa di 30s.

L'utilizzo di questa apparecchiatura consente il controllo della lunghezza dell'*overlap* e dello spessore dello strato di adesivo per mezzo di due viti. Sulla base superiore è presente una piastra scorrevole che viene fissata alla distanza desiderata per mezzo di una vite consentendo di ottenere la lunghezza dell'*overlap* voluta. Lo spessore dello strato di adesivo, invece, è controllato mediante una vite calibrata posta sulla colonna portante (Figura 3.22) che permette di regolare l'altezza della base superiore e di conseguenza di ottenere lo spessore di adesivo desiderato.

L'erogazione dell'adesivo è stata effettuata per mezzo di una pistola Bühnen specifica per applicazione di adesivi *hot-melt* (Figura 3.23). La temperatura di applicazione dell'adesivo è stata misurata tramite una termocoppia pari a 180°C.



Figura 3.23 Pistola per applicazione di adesivi hot-melt

Ciascun giunto, dopo essere stato estratto dallo stampo e dopo aver tagliato manualmente l'adesivo in eccesso ai bordi, è stato sottoposto alla verifica delle dimensioni dello

spessore dell'adesivo e della lunghezza di sovrapposizione mediante un calibro elettronico, ammettendo nelle misure una tolleranza di ± 0.05 mm.

Prima di effettuare le prove di *single lap joint*, i provini ottenuti sono stati lasciati 24 h a temperatura ambiente in modo da garantire la perfetta adesione tra adesivo e aderenti.

4

Adesivo tal quale e adesivo nanomodificato

4.1 Caratterizzazione morfologica

4.1.1.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

In una prima fase si sono analizzate al microscopio elettronico a scansione le particelle di nanomagnetite e le *nanoplatelets* di grafene per valutare le loro dimensioni e la loro morfologia in modo da poterle con più facilità riconoscere nelle immagini degli adesivi modificati. In Figura 4.1 vengono riportate le immagini rilevate con ingrandimento 100x, in elettroni secondari (SE1), delle due tipologie di particelle. L'immagine a sinistra riporta le particelle di nanomagnetite, quella a destra le *nanoplatelets* di grafene. Come è possibile notare dalle immagini, entrambe le tipologie di particelle tendono a creare agglomerati.

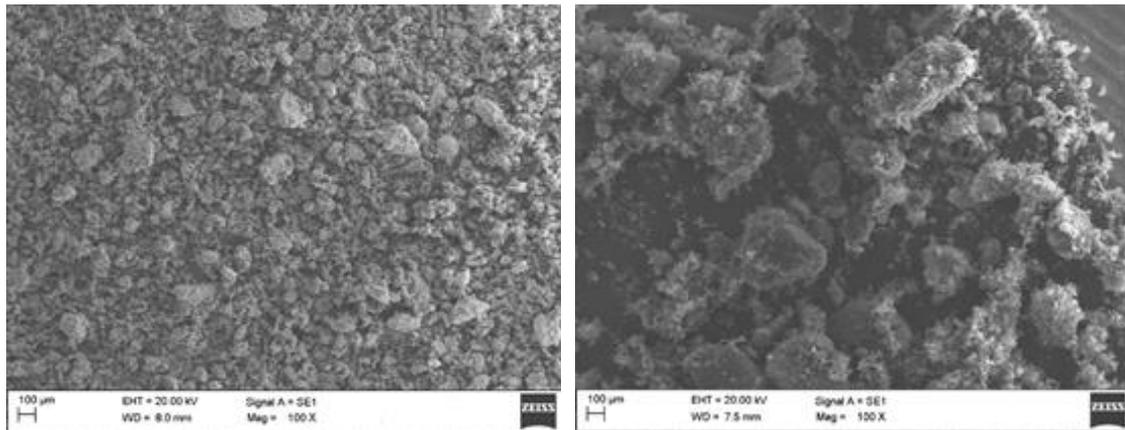


Figura 4.1 Nanomagnetite e nanoplatelets di grafene al SEM, ingrandimento 100x

Osservando la nanomagnetite riportata in Figura 4.2, con ingrandimento 1000x in SE1, essa si presenta in forma sferica ed è evidente che, diversamente da quanto dichiarato dall'azienda produttrice Beardow Adams, le particelle non hanno tutte dimensioni <50 nm. L'immagine, infatti, oltre a mostrare una grande quantità di agglomerati di piccole particelle dovuti alla naturale propensione della nanomagnetite, presenta singoli blocchetti di particelle di dimensioni relativamente elevate. Le particelle di grandezza maggiore nell'immagine sono state misurate tramite il programma Image J e le dimensioni variano da 40 µm a 80 µm, almeno tre ordini di grandezza maggiori rispetto a quelle dichiarate. La presenza di particelle di queste dimensioni è da considerare per le valutazioni successive: la miscelazione tramite microestrusione, infatti, effettuata con l'intento di separare gli aggregati di nanomagnetite, non necessariamente riesce a sgretolare una particella di grandi dimensioni.

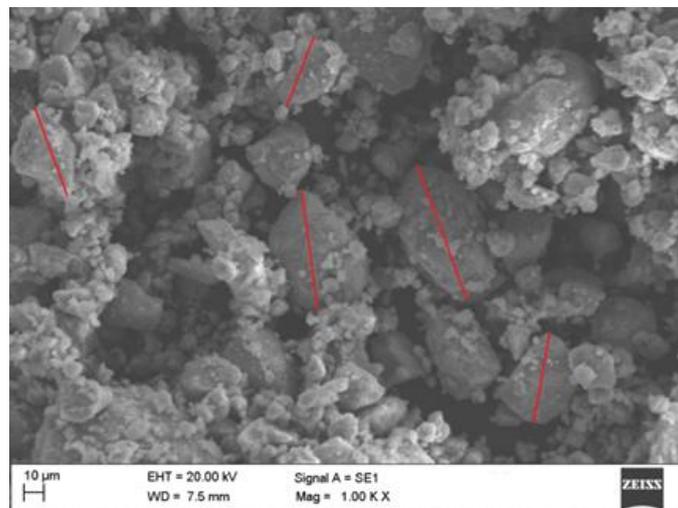


Figura 4.2 Nanomagnetite al SEM, ingrandimento 1000x

Le *nanoplatelets* di grafene, riportate in Figura 4.3 con ingrandimento 1000x, si presentano sotto forma di pile di fogli sottili e rispettano le dimensioni dichiarate nella scheda tecnica. Anche in questo caso le particelle tendono ad unirsi e a formare agglomerati.

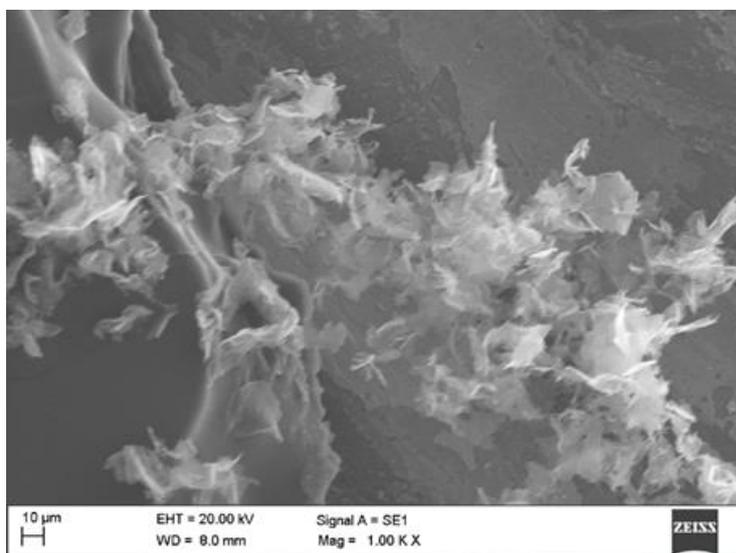


Figura 4.3 *Nanoplatelets* di grafene al SEM, ingrandimento 1000x

A seguito delle particelle, si sono analizzati gli adesivi modificati.

I campioni analizzati al SEM sono stati ottenuti mediante l'utilizzo di azoto liquido alla temperatura di -200 °C. Tramite una piastra calda si è modellato l'adesivo per ottenere un disco dallo spessore costante di 2 mm. Successivamente, l'adesivo così ottenuto è stato immerso in azoto in modo da provocare un raffreddamento veloce dell'adesivo e ottenere una frattura fragile. Una superficie così ottenuta, infatti, rende visibile le particelle in superficie. Non essendo certo che l'aggiunta di nanomagnetite e *nanoplatelets* di grafene rendesse l'adesivo conduttivo, i campioni sono stati sottoposti a *coating* d'oro. Questo passaggio consiste nel rivestire i campioni da analizzare al SEM con una patina di Au in modo da renderli conduttivi e favorire l'interazione tra campione e fascio di elettroni per avere immagini più chiare.

In Figura 4.4 e Figura 4.5 si osserva adesivo tal quale modificato con il 10% in peso di nanomagnetite con ingrandimento 500x in elettroni retrodiffusi (QBSD).

In entrambe le figure sono distinguibili le nanoparticelle di magnetite di colore grigio chiaro disperse nella matrice nera dell'adesivo.

Nel caso di adesivo miscelato manualmente, riportato in Figura 4.4, si nota la presenza di particelle di grandi dimensioni e caratterizzate da una forma circolare ben definita. La forma delle particelle conferma il fatto che si tratta di singole particelle di dimensioni maggiore e non di agglomerati. In questa immagine è stata misurata la dimensione massima delle particelle pari a 140 μm come evidenziato nell'immagine in Figura 4.4.

Nel caso di adesivo microestruso visibile in Figura 4.5 le particelle presentano una forma spigolosa e la loro dimensione risulta in questo caso minore. Questo aspetto potrebbe significare che la miscelazione tramite microestrusore è riuscita a frantumare le particelle maggiori di nanomagnetite. La dimensione massima misurata è dell'ordine dei 30 μm e su tutta la superficie del campione non si è riscontrata la presenza di particelle di dimensione maggiore.

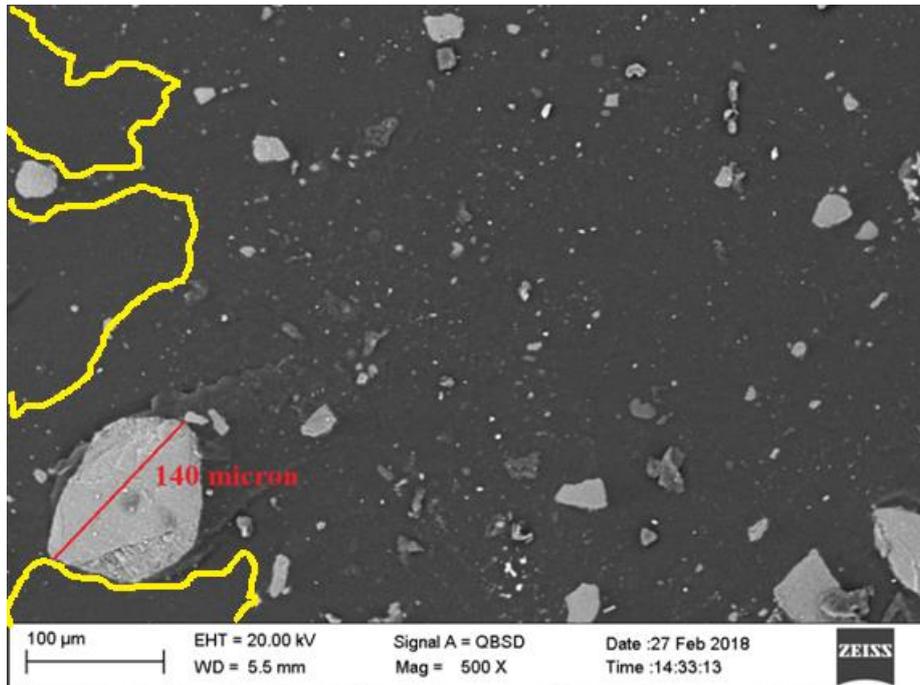


Figura 4.4 Adesivo nanomodificato miscelato manualmente

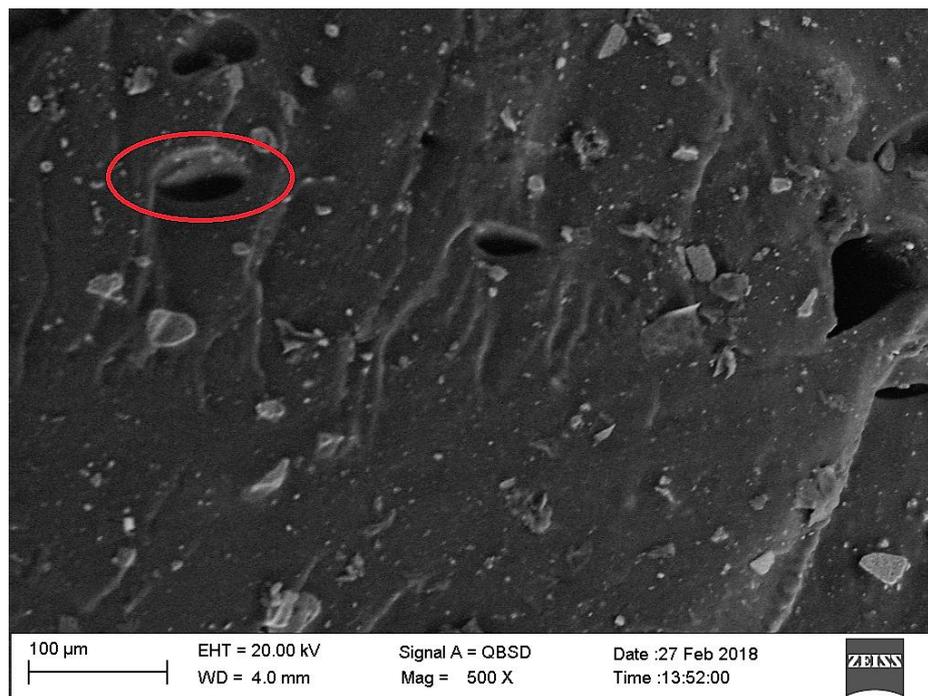


Figura 4.5 Adesivo nanomodificato miscelato tramite microestrusore

Per quanto riguarda la dispersione delle *nanofiller*, le particelle nell'adesivo microestruso in Figura 4.5 sono visibili nell'intera area analizzata, presentando una distribuzione omogenea all'interno della matrice dell'adesivo; non vi sono aree con assenza totale di particelle. Nell'immagine dell'adesivo miscelato manualmente (Figura 4.4), invece, è possibile osservare che vi sono zone, delimitate in figura da una curva gialla, in cui la presenza delle particelle è nulla o minima.

Si può dedurre dunque che la miscelazione tramite microestrusore garantisce effettivamente una migliore distribuzione delle *nanofiller* dovuta anche al fatto che si riesce ad ovviare la presenza di particelle singole di grandi dimensioni.

Inoltre, in Figura 4.5, è possibile notare la presenza di bolle (a titolo esplicativo una è stata cerchiata in rosso); si tratta di bolle d'aria inglobate dovute alla modalità di preparazione del campione.

Successivamente, si è proseguito con l'analisi al SEM dell'adesivo modificato con nanomagnetite e *nanoplatelets* di grafene. Gli adesivi sottoposti ad analisi sono modificati con il 10% in peso di nanomagnetite e tre percentuali diverse di *nanoplatelets* di grafene: 0.1% (Figura 4.6), 0.5% (Figura 4.7), 1% (Figura 4.8) in peso.

Le immagini seguenti, con ingrandimento 1000x in QBSD, mettono a confronto l'adesivo miscelato tramite microestrusore, riportato nell'immagine a sinistra, e l'adesivo miscelato manualmente tramite bacchetta di vetro, riportato nell'immagine a destra.

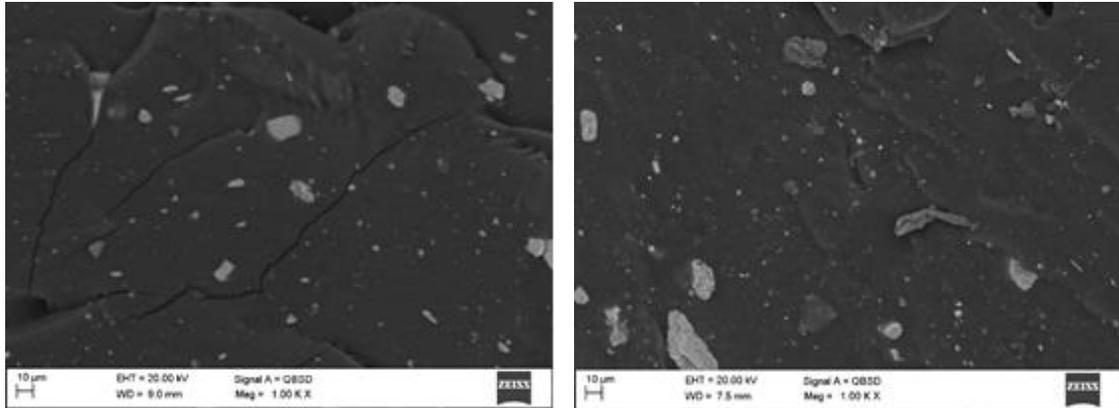


Figura 4.6 Adesivo modificato con il 10% di nanomagnetite e lo 0.1% di grafene. A sinistra microestruso, a destra miscelato manualmente

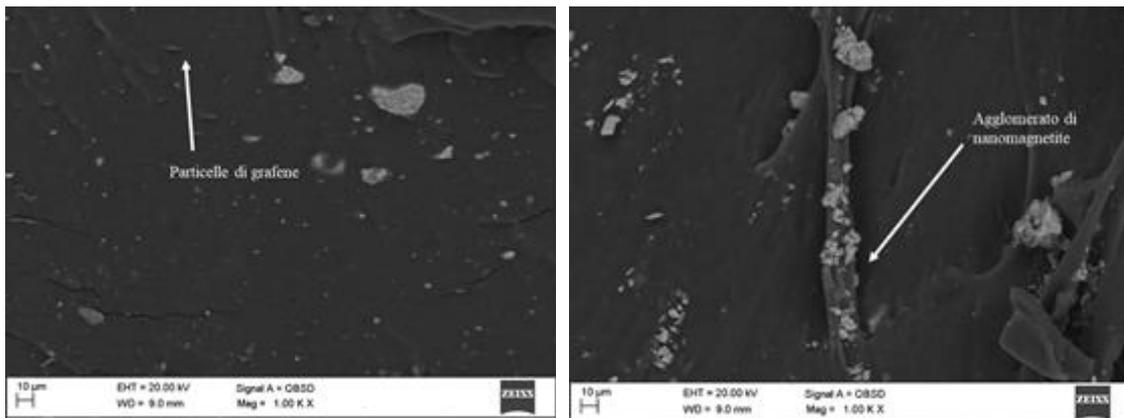


Figura 4.7 Adesivo modificato con il 10% di nanomagnetite e lo 0,5% di grafene. A sinistra microestruso, a destra miscelato manualmente

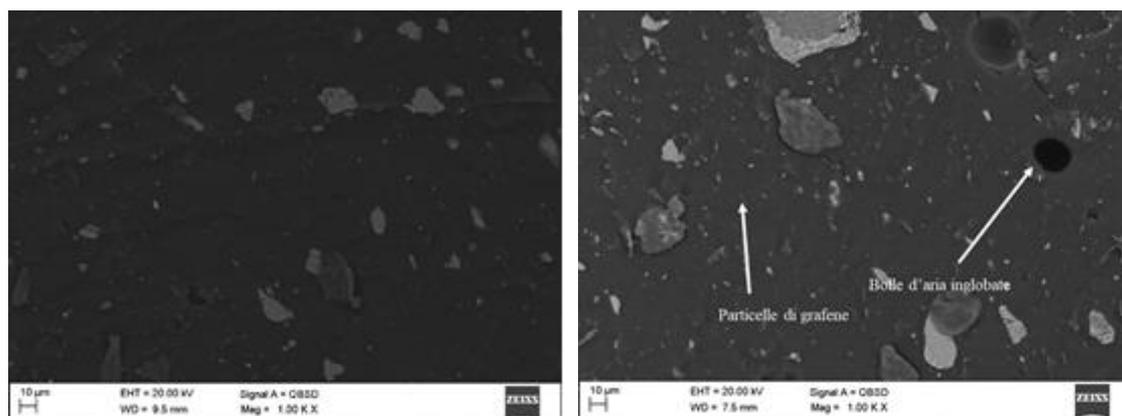


Figura 4.8 Adesivo modificato con il 10% di nanomagnetite e lo 1% di grafene. A sinistra microestruso, a destra miscelato manualmente

Confrontando le dimensioni, nell'adesivo microestruso si trovano particelle dell'ordine di 20 µm, mentre nell'adesivo miscelato manualmente dell'ordine di 100-200 µm. In particolare, in Figura 4.9 si riportano, con ingrandimento 1000x, le particelle di nanomagnetite ritrovate nell'adesivo modificato con 10% in peso di nanomagnetite e 0.5% in peso di *nanoplatelets* di grafene miscelato manualmente e le dimensioni superano i 200 µm. In caso di adesivo miscelato tramite microestrusore non si è riscontrata, in nessun caso, la presenza di particelle di tali dimensioni.

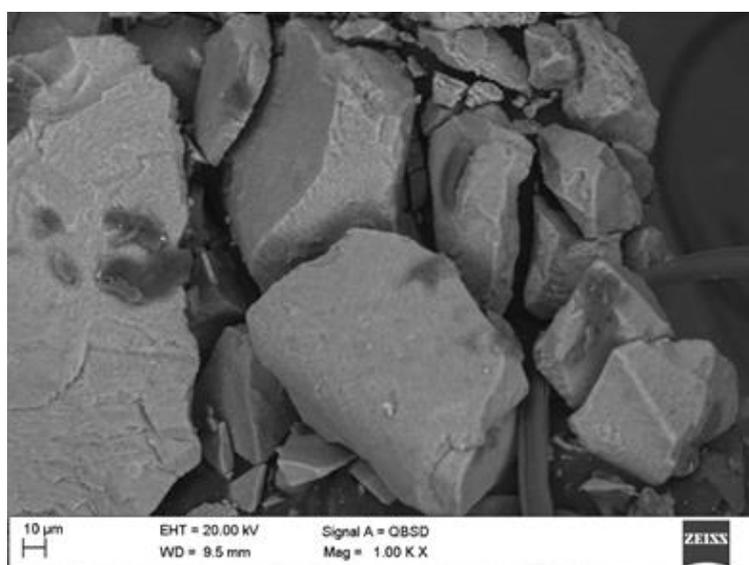


Figura 4.9 Particelle di nanomagnetite in adesivo modificato

Le *nanoplatelets* di grafene sono visibili nelle immagini in forma allungata. In Figura 4.10 si riporta l'immagine di adesivo microestruso modificato con il 10% di nanomagnetite e l'1% di grafene rilevata in elettroni secondari (SE1) con ingrandimento

1000x. In questa immagine le *nanoplatelets* di grafene sono particolarmente evidenti. Nello specifico è possibile riconoscere quelle più in superficie (cerchiate in rosso nell'immagine) che si presentano molto simili a quelle dell'immagine in Figura 4.3, mentre quelle meno in rilievo si presentano sottili e in forma allungata (una è stata indicata con una freccia nell'immagine a titolo esplicativo).



Figura 4.10 Nanoplatelets di grafene al SEM

Valutando, inoltre, la dispersione delle particelle nella matrice, il mescolamento con il microestrusore, indipendentemente dalle diverse percentuali, garantisce una migliore distribuzione delle nanocariche. A tal proposito, il confronto in Figura 4.7 risulta molto esplicativo. Infatti, è possibile notare che la miscelazione manuale (immagine a destra) non riesce ad impedire la formazione di agglomerati di nanomagnetite di dimensioni micrometriche, lasciando alcune zone della matrice prive di particelle; nell'adesivo microestruso, invece, si nota la presenza di piccole particelle in tutta la zona investigata. Dalle considerazioni effettuate, è chiaro che la miscelazione tramite microestrusore restituisce un adesivo nanomodificato con una distribuzione più uniforme di quello ottenuto con miscelazione manuale.

4.2 Caratterizzazione meccanica

4.2.1 Single-lap joint

Le prove di *single lap joint* sono state effettuate, in un primo momento, su giunti incollati tramite adesivo modificato con sola nanomagnetite e, successivamente, su giunti incollati tramite adesivo modificato con nanomagnetite e *nanoplatelets* di grafene. Le proprietà sono state confrontate con quelle dell'adesivo tal quale, anch'esso sottoposto a prova.

Nelle tabelle seguenti i valori del carico massimo sono ottenuti come la media ricavata su cinque provini testati per ogni condizione di prova; i grafici, invece, riportano l'andamento del carico in funzione della corsa ottenuto su un singolo provino scelto, a titolo esemplificativo, come campione della condizione di prova.

4.2.1.1 Adesivo tal quale

Si riportano, innanzitutto, le proprietà meccaniche dell'adesivo Prodas non modificato. Le prove con questa tipologia di adesivo sono state effettuate con l'intento di valutare l'influenza dei seguenti parametri:

- velocità di prova;
- lunghezza dell'*overlap*;
- spessore dell'adesivo.

Lo standard di Fiat Chrysler Automobile FCA suggerisce di effettuare le prove ad una velocità di 100 mm/min; tuttavia per valutare l'influenza di quest'ultima si sono effettuate prove con velocità di 5 mm/min e 200 mm/min. Le lunghezze dell'*overlap* confrontate sono pari a 10 mm e 15 mm, gli spessori, invece, sono pari a 0.5 mm, 1 mm, 1.5 mm.

In Tabella 4.1 vengono riepilogate le condizioni di prova messe a confronto.

Tipologia di adesivo	Lunghezza dell' <i>overlap</i> [mm]	velocità di prova [mm/min]	Spessore dell'adesivo [mm]
Tal quale	10	5-100-200	1
Tal quale	15	5-100-200	1
Tal quale	10	100	0.5-1-1.5
Tal quale	15	100	0.5-1-1.5

Tabella 4.1 Condizioni di prova

In Figura 4.11 si riportano gli andamenti ottenuti nel caso di lunghezza dell'*overlap* di 10 mm e spessore dello strato di adesivo di 1 mm. Mantenendo invariati i parametri geometrici del campione, dunque, si sono messi a confronto gli andamenti ottenuti in caso di velocità di 5 mm/min, 100 mm/min e 200 mm/min. Le curve sono rappresentative di una singola prova scelta come campione.

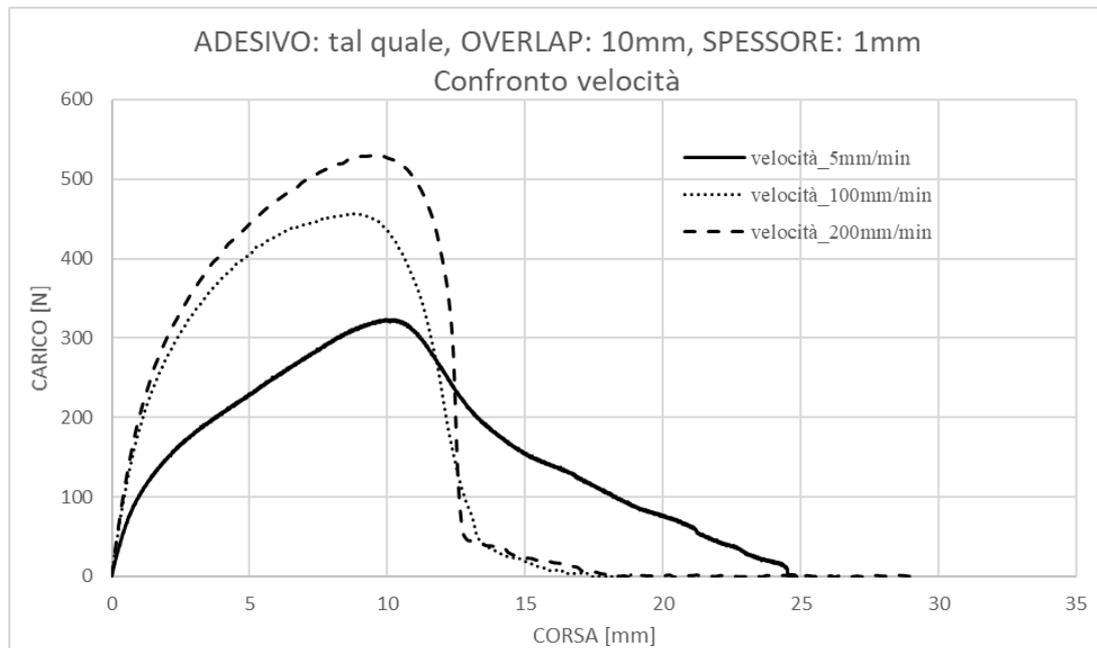


Figura 4.11 Andamento forza-corsa in funzione della velocità di prova

Dagli andamenti del carico in funzione della corsa emerge che in caso di velocità di 5 mm/min si ha un'elongazione della curva molto maggiore di quella registrata alle velocità di 100 mm/min e 200 mm/min. Considerando l'elongazione raggiunta quando il carico scende a 100 N, si calcola, in caso di velocità di 5 mm/min, un aumento dell'elongazione di circa il 45 % rispetto a quella che si ha alle velocità di 100 mm/min e 200 mm/min. Questo risultato è visibile anche osservando la Figura 4.12 che riporta un campione sottoposto a prova alla velocità di 5 mm/min. Si nota che nonostante si sia superata la corsa di 10 mm (lunghezza di sovrapposizione del campione in prova) la rottura del giunto non è ancora avvenuta. L'adesivo, dunque, alle basse velocità presenta un comportamento più duttile.

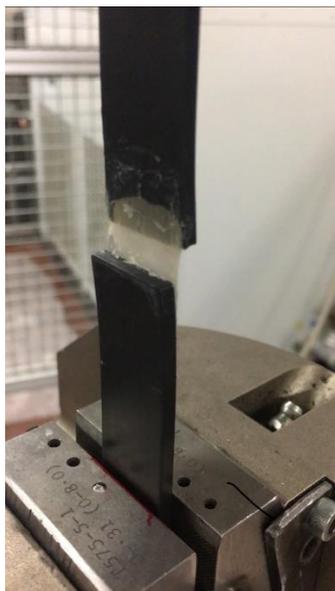


Figura 4.12 Prova SLJ a 5mm/min

Dal grafico (Figura 4.11), inoltre, risulta evidente che alla velocità di 5 mm/min la pendenza della curva è meno ripida di quella che si ha in caso di velocità di 100 mm/min e 200 mm/min e al carico di circa 150 N si evidenzia un cambiamento nell'andamento. In corrispondenza di questo carico avviene il distacco istantaneo dell'adesivo dall'aderendo provocando un ulteriore rallentamento della curva. Il distacco adesivo è evidenziato anche dalla superficie di frattura del provino che si analizzerà nell'ultima parte di questo capitolo. In caso di basse velocità, dunque, riescono a crearsi elevate sollecitazioni su tutta l'area di sovrapposizione e non solo all'estremità provocando, appunto, il distacco adesivo. Ciò si ripercuote anche sul valore del carico massimo medio a causa dell'indebolimento del campione; alla velocità di 5 mm/min, infatti, si ottiene che il carico massimo medio è inferiore del 31% rispetto al carico registrato in caso di velocità di 100 mm/min. In particolare, dai valori medi riportati in Tabella 4.2, si nota che all'aumentare della velocità la capacità di resistenza del giunto aumenta.

Lunghezza dell' <i>overlap</i> [mm]	Velocità di prova [mm/min]	Carico massimo medio[N]	Deviazioni standard [N]
10	5	322.68	7.07
10	100	465.48	15.35
10	200	527.79	17.48

Tabella 4.2 Valore del carico massimo medio al variare della velocità di prova

In Figura 4.13 si riportano gli andamenti ottenuti al variare della velocità per campioni con lunghezza di sovrapposizione di 15 mm e spessore dello strato di adesivo di 1 mm.

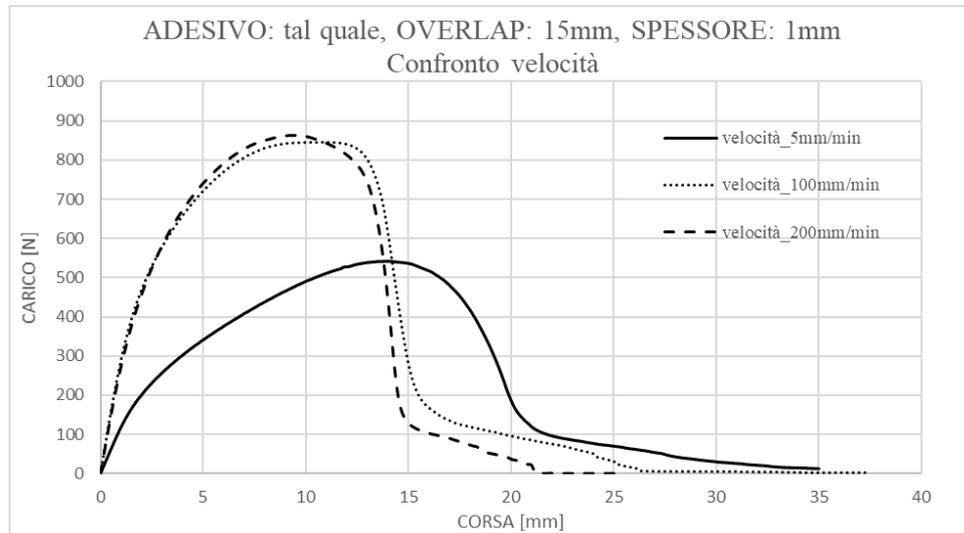


Figura 4.13 Andamento forza-corsa in funzione della velocità di prova

In questo caso gli andamenti delle curve ottenuti per le velocità di 100 mm/min e di 200 mm/min sono praticamente sovrapponibili e ciò è confermato anche dal valore del carico massimo medio riportato in Tabella 4.3. Questo valore per le velocità di 100 mm/min e 200 mm/min differisce di circa 6 N e questa differenza si annulla considerando i valori della deviazione standard.

Anche in questo caso la curva relativa alla velocità di 5 mm/min presenta una pendenza iniziale meno ripida e un cambiamento di andamento per un carico di circa 200 N in corrispondenza del quale si ha il distacco dell'adesivo dall'aderendo. La curva alle basse velocità presenta l'elongazione maggiore. Osservando il grafico in Figura 4.13 si potrebbe affermare che al diminuire della velocità di prova migliora il comportamento duttile, tuttavia in caso di velocità di 100 mm/min e 200 mm/min le curve sono molto vicine tra di loro per cui risulta difficile definire un andamento certo.

Lunghezza dell'overlap [mm]	Velocità di prova [mm/min]	Carico massimo medio [N]	Deviazione standard [N]
15	5	552.49	20.47
15	100	844.78	11.28
15	200	851.20	21.53

Tabella 4.3 Risultati ottenuti al variare dell'overlap e della velocità di prova

Osservando i risultati del carico massimo medio ottenuti in caso di lunghezza di sovrapposizione di 10 mm e 15 mm e spessore dell'adesivo costante a 1 mm, si evidenzia che all'aumentare della lunghezza dell'*overlap* il carico massimo medio aumenta.

Nel caso di velocità di 100 mm/min si passa da un valore medio di 465.48 N ad un valore medio di 844.78 N e lo stesso per i risultati ottenuti alle velocità di 5 mm/min e 200 mm/min. Questo è dovuto al fatto che aumenta il bordo dell'area di sovrapposizione, ossia aumenta la zona dove le tensioni che si sviluppano sono massime e favoriscono la resistenza del giunto. Inoltre, l'aumento del carico conferma la teoria dell'appiccicosità di cui si è parlato a proposito dei meccanismi di adesione nel capitolo uno. La teoria afferma che la resistenza del giunto è direttamente proporzionale all'estensione della parte incollata e cresce al diminuire dello spessore [4].

In secondo luogo è stata valutata l'influenza dello spessore dello strato di adesivo sottoponendo a prova campioni con spessori pari a 0.5 mm, 1 mm, 1.5 mm e lunghezza di sovrapposizione di 10 mm e 15 mm. La velocità di prova è di 100 mm/min.

Vengono riportati dapprima i risultati ottenuti in caso di lunghezza dell'*overlap* di 10 mm. In Figura 4.14 si riportano gli andamenti del carico in funzione della corsa.

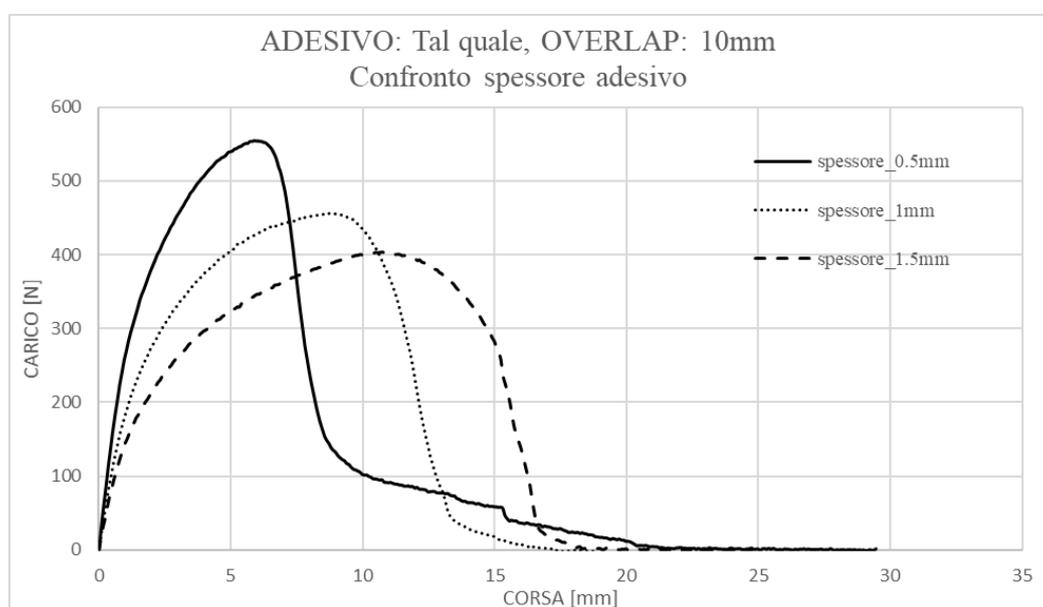


Figura 4.14 Andamento forza-corsa in funzione della sovrapposizione dell'adesivo

Un risultato molto importante evidente nel grafico (Figura 4.14) e confermato dai valori del carico massimo medio (Tabella 4.4) è che all'aumentare dello spessore dello strato di

adesivo le proprietà meccaniche decadono. Infatti, il carico massimo medio diminuisce di circa il 27% passando dallo spessore di 0.5 mm allo spessore di 1.5 mm. Questo risultato rispetta le aspettative in quanto al diminuire dello spessore le forze di adesione sono più rigide e questo si traduce in una resistenza maggiore del giunto sottoposto a prova.

Lunghezza dell'overlap [mm]	Spessore adesivo [mm]	Carico massimo medio [N]	Deviazione standard [N]
10	0.5	555.25	32.69
10	1	465.48	15.35
10	1.5	403.01	12.82

Tabella 4.4 Risultati ottenuti al variare dello spessore dell'adesivo per lunghezza di sovrapposizione di 10 mm

Osservando l'andamento delle curve in Figura 4.14 si nota una maggiore duttilità dell'adesivo all'aumentare dello spessore. In Figura 4.15 il grafico mette a confronto l'elongazione delle curve al variare dello spessore con le relative deviazioni standard. Il calcolo dell'elongazione è stato effettuato in corrispondenza del carico di 100 N poiché questo adesivo ha delle elongazioni molto elevate e, dunque, il valore dell'elongazione corrispondente al ritorno a 0 N può essere ingannevole.

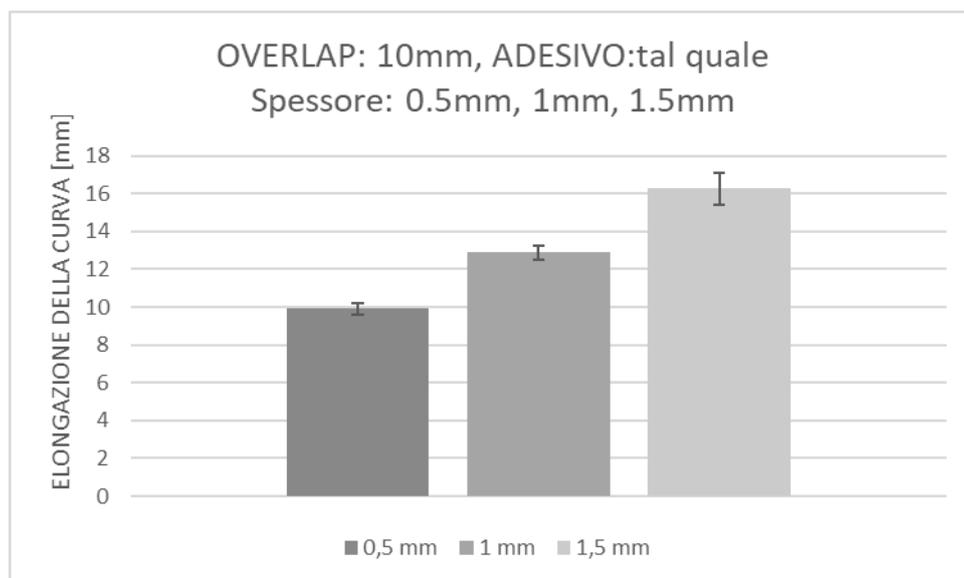


Figura 4.15 Elongazione della curva in funzione dello spessore dell'adesivo per lunghezza di sovrapposizione di 10 mm

Si passa da un'elongazione di 10 mm in caso di spessore di 1 mm ad un'elongazione di circa 16 mm in caso di spessore di 1.5 mm per la maggiore quantità di adesivo.

In Figura 4.16 si riportano gli andamenti del carico in funzione della corsa per la lunghezza di sovrapposizione di 15 mm. Coerentemente con quanto ottenuto per il caso di lunghezza di sovrapposizione di 10 mm il picco più elevato si registra in caso di spessore più piccolo.

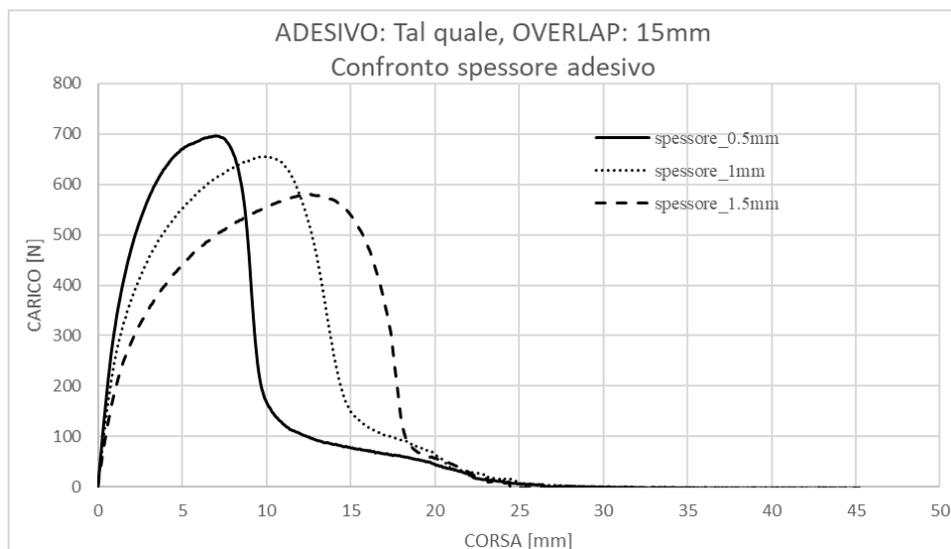


Figura 4.16 Andamento forza-corsa in funzione della sovrapposizione dell'adesivo

Il carico massimo medio, dai dati riportati in Tabella 4.5, diminuisce del 17% passando dallo spessore di 0.5 mm allo spessore di 1.5 mm. Nel caso di *overlap* di 10 mm si era calcolata una riduzione del 27%, per cui all'aumentare della lunghezza di sovrapposizione l'influenza dello spessore tende a diminuire.

Lunghezza dell'overlap [mm]	Spessore adesivo [mm]	Carico massimo medio [N]	Deviazione standard [N]
15	0.5	697.45	39.84
15	1	643.03	30.30
15	1.5	576.16	18.08

Tabella 4.5 Risultati ottenuti al variare dello spessore dell'adesivo per lunghezza di sovrapposizione di 15 mm

Dai valori del carico massimo medio è possibile notare, infine, che all'aumentare della lunghezza di sovrapposizione la resistenza del giunto migliora. In Figura 4.17 si riporta un grafico che mette a confronto gli andamenti al variare dello spessore dell'adesivo e al

variare della lunghezza dell'*overlap* in modo da evidenziare l'aumento del carico massimo medio.

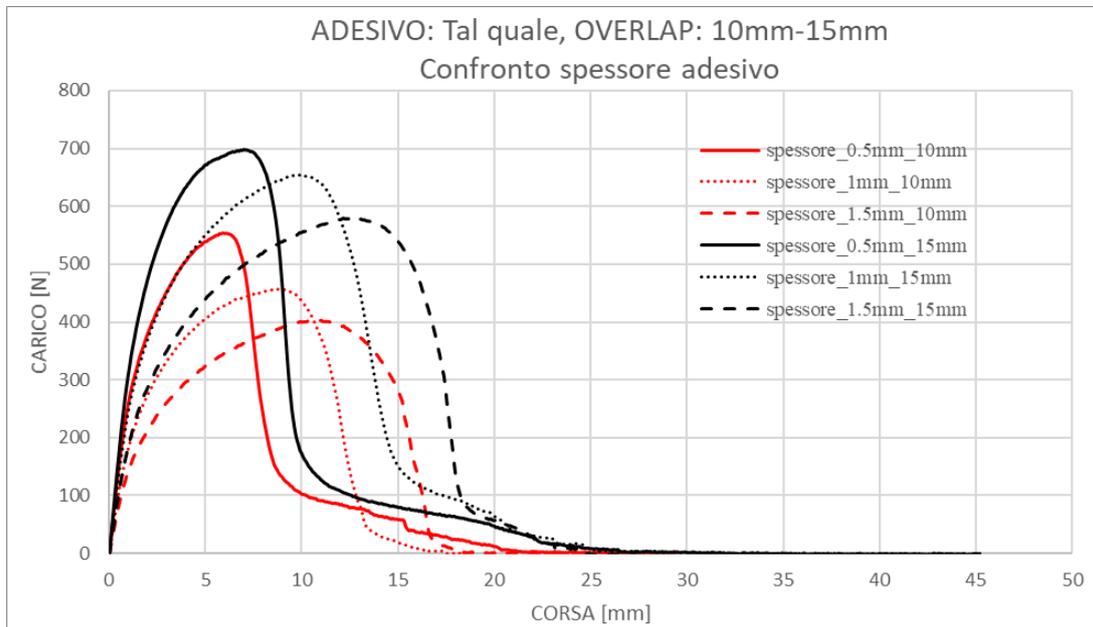


Figura 4.17 Confronto degli andamenti al variare della lunghezza di sovrapposizione

Le curve rosse che riportano gli andamenti in caso di sovrapposizione di 10 mm presentano tutte un picco del carico più basso rispetto a quello delle curve in nero che descrivono gli andamenti in caso di sovrapposizione di 15 mm. Passando dalla lunghezza dell'*overlap* di 10 mm alla lunghezza di 15 mm per spessori dell'adesivo di 0.5 mm, 1 mm, 1.5 mm il carico massimo medio aumenta rispettivamente del 25.6%, 38.1% e 43%.

4.2.1.2 Adesivo modificato con nanomagnetite

In una prima fase l'adesivo è stato modificato solo con la nanomagnetite con una percentuale del 10% in peso. L'analisi è stata svolta per valutare le proprietà meccaniche dell'adesivo nanomodificato nel caso di miscelazione manuale e nel caso di miscelazione tramite microestrusore.

Nel grafico in Figura 4.18 si riporta l'andamento del carico in funzione della corsa ottenuto per l'adesivo modificato confrontandolo con le proprietà dell'adesivo Prodas tal quale. I campioni sottoposti a prova hanno lunghezza di sovrapposizione pari a 10 mm e spessore dello strato di adesivo di 1 mm. La velocità di prova è fissata a 100 mm/min.

Le curve riportate in Figura 4.18 rispettivamente per adesivo tal quale, adesivo modificato con il 10% in peso di nanomagnetite ottenuto tramite miscelazione manuale e adesivo modificato con il 10% in peso di nanomagnetite miscelato tramite microestrusore sono state scelte come campione rappresentativo, ma si sono effettuate cinque prove per ciascuna condizione.

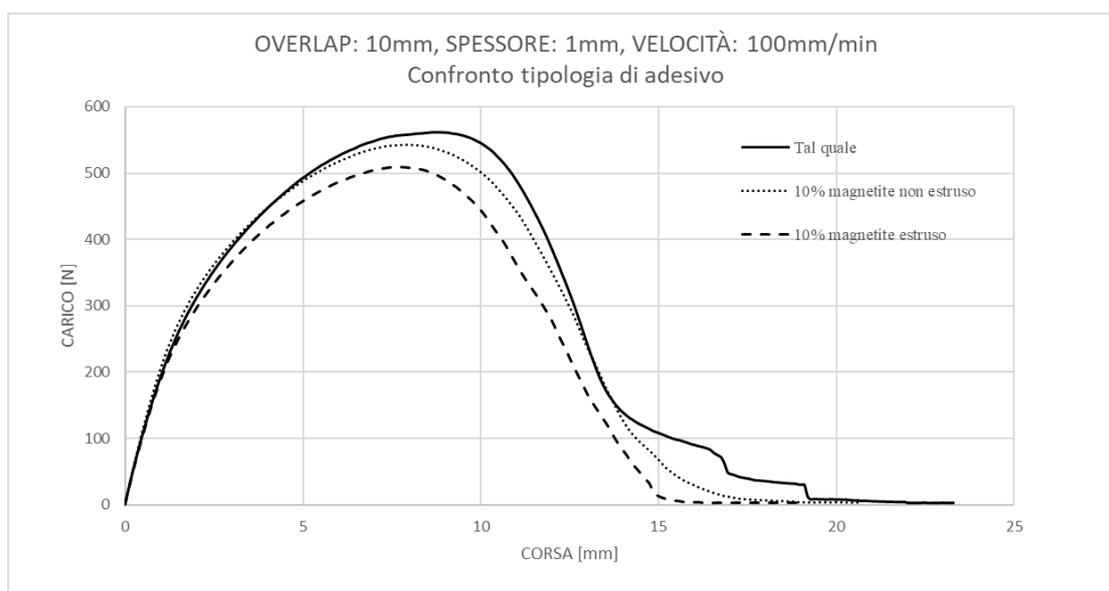


Figura 4.18 Andamento forza-corsa adesivo tal quale, adesivo nanomodificato non estruso ed estruso

Osservando gli andamenti si nota che i giunti incollati tramite adesivo modificato con il 10% di nanomagnetite presentano picchi inferiori rispetto ai giunti incollati con adesivo tal quale. Dall'analisi dei valori riportati in Tabella 4.6 si calcola che il carico massimo medio dell'adesivo modificato miscelato manualmente diminuisce di circa il 3% rispetto a quello dell'adesivo tal quale, mentre il carico massimo medio dell'adesivo modificato tramite microestrusore diminuisce di circa il 14%. Questo risultato è in disaccordo con quanto emerso in studi precedenti [13][43] in cui si era evidenziato un miglioramento della resistenza del giunto incollato con adesivo modificato miscelato manualmente rispetto all'adesivo tal quale.

Tipologia di adesivo	Carico massimo medio [N]	Deviazione standard [N]
Tal quale	574.21	35
10% magnetite non estruso	555.59	27.40
10% magnetite estruso	493.53	27.29

Tabella 4.6 Carico massimo medio e relative deviazione standard

Inoltre, il carico massimo medio in caso di adesivo microestruso è inferiore di quello calcolato in caso di adesivo miscelato manualmente. La presenza di agglomerati nell'adesivo non estruso, verificata anche con l'analisi al SEM, potrebbe essere il motivo di questa differenza di valori. La presenza di agglomerati porta ad un irrigidimento dell'adesivo che si traduce in carichi più elevati e in una maggiore duttilità dell'adesivo [43]. Si osserva, infatti, che a parità di carico l'elongazione della curva in caso di adesivo miscelato manualmente è maggiore di quella che si ha in caso di adesivo microestruso.

Dall'analisi al SEM e da queste prove preliminari, è emerso che l'adesivo nanomodificato microestruso presenta proprietà meccaniche confrontabili con le proprietà dell'adesivo tal quale e una distribuzione migliore delle particelle disperse in matrice. Pertanto, le prove successive vengono svolte solo sull'adesivo modificato miscelato tramite microestrusore.

4.2.1.3 Adesivo modificato con nanomagnetite e *nanoplatelets* di grafene

In questa seconda fase l'adesivo è stato modificato con il 10% di nanomagnetite e tre diverse percentuali di *nanoplatelets* di grafene: 0.1%, 0.5% e 1% in peso. Le percentuali di grafene sono molto più basse di quella della nanomagnetite per la sua bassa densità.

Per valutare la variazione delle proprietà meccaniche dei giunti all'aumentare delle *nanofiller* di grafene, si riporta il confronto delle curve forza-corsa ottenute per l'adesivo Prodas e per l'adesivo caricato, a velocità di prova 100 mm/min costante.

Le proprietà meccaniche conferite dall'aggiunta del grafene sono state valutate in funzione della lunghezza dell'*overlap* di 10 mm e di 15 mm con spessore dello strato di adesivo costante a 1 mm. Si precisa inoltre che in virtù dei risultati ottenuti dall'analisi al SEM e dalle prove preliminari di *single lap joint* effettuate su adesivo modificato con

nanomagnetite, le prove seguenti sono state effettuate solo con adesivo miscelato tramite estrusore.

In Figura 4.19 sono messi a confronto gli andamenti del carico in funzione della corsa in caso di giunti incollati con adesivo modificato con l'andamento della curva in caso di giunti incollati con adesivo tal quale per campioni aventi lunghezza di sovrapposizione di 10 mm.

Come già emerso in caso di adesivo modificato con sola nanomagnetite, la presenza delle *nanofiller* riduce leggermente il picco della curva. In particolare, la resistenza del giunto diminuisce di circa 50 N in caso di utilizzo di adesivo nanomodificato rispetto al caso di giunzione con adesivo tal quale. Nel caso di *overlap* di 10 mm, si è riscontrato che l'aumento della percentuale del grafene non comporta variazioni apprezzabili nella duttilità dell'adesivo in quanto le curve sono praticamente sovrapponibili.

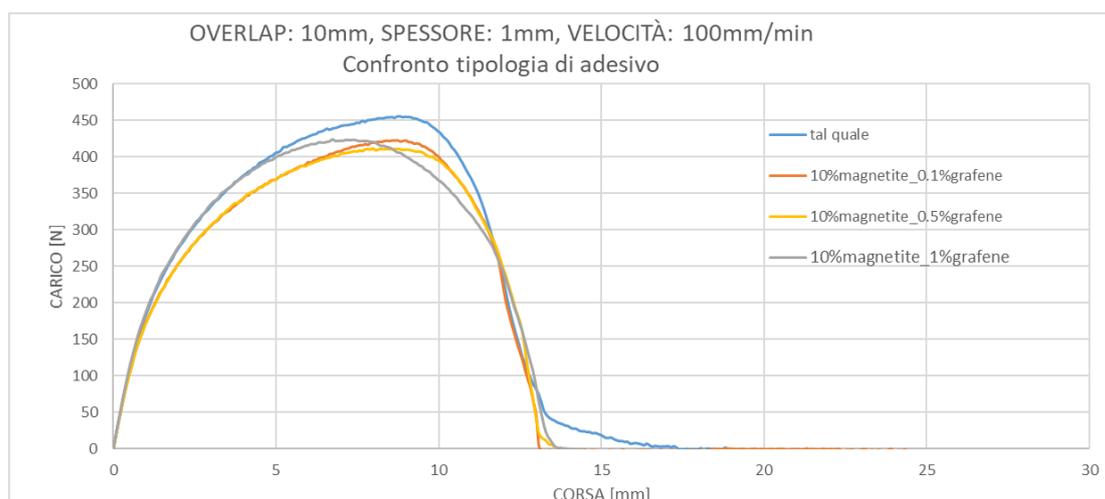


Figura 4.19 Confronto tipologia di adesivo per sovrapposizione di 10mm

Inoltre, i valori del carico massimo medio (Tabella 4.7) in caso di adesivo modificato sono compresi tra 400 N e 437 N (considerando le deviazioni standard), per cui la resistenza del giunto non varia in modo significativo al variare della percentuale di grafene. Le *nanoplatelets* di grafene hanno una bassa densità per cui a parità di volume l'adesivo modificato con l'1% di grafene contiene un numero molto maggiore di particelle rispetto all'adesivo modificato con lo 0.1% di grafene e come emerso dall'analisi al SEM sono ben disperse nell'adesivo. Pertanto, in caso di effettiva influenza

del grafene sul comportamento meccanico dell'adesivo si sarebbero ottenuti risultati significativamente diversi tra loro.

Tipologia di adesivo	Carico massimo medio [N]	Deviazione standard [N]
Tal quale	465.82	15.35
10% magnetite e 0.1% grafene	419.26	6.96
10% magnetite e 0.5% grafene	411.14	10.74
10% magnetite e 1% grafene	426.20	10.70

Tabella 4.7 Carico massimo per tipologia di adesivo in caso di overlap di 10 mm e spessore dell'adesivo 1 mm

Le curve ottenute nel caso di sovrapposizione di 15 mm e riportate in Figura 4.20 sono sovrapponibili da 0 a 12 mm, mentre nella fase finale l'adesivo modificato con 10% di nanomagnetite e 0.1% di grafene presenta un comportamento più duttile. Si tratta di un leggero miglioramento non riscontrato nel caso di sovrapposizione di 10 mm. L'adesivo tal quale è caratterizzato da un andamento simile a quello degli adesivi modificati fino a fine corsa, ma nella parte finale presenta un comportamento più duttile con elongazione della curva maggiore.

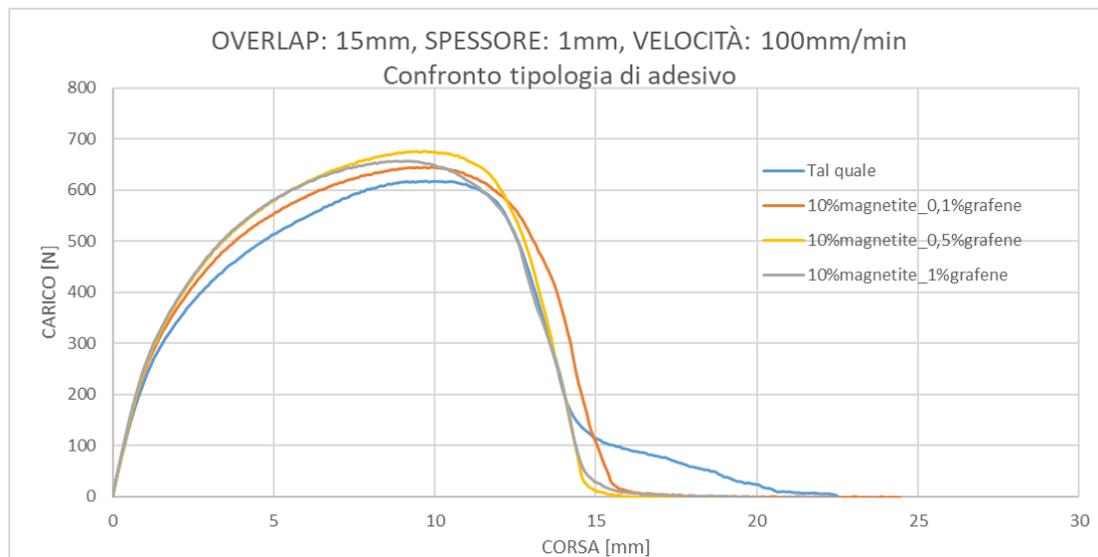


Figura 4.20 Confronto tipologia di adesivi per sovrapposizione di 15mm

In questo caso il giunto incollato con adesivo tal quale presenta un carico massimo medio di 643.03 N (Tabella 4.8) che risulta inferiore a quello registrato in caso di utilizzo di

adesivo modificato. I valori del carico medio nel caso di adesivo modificato variano da 617 N a 700 N con un incremento massimo rispetto al carico medio dell'adesivo tal quale dell'8.9% ottenuto con il 10% di nanomagnetite e lo 0.5% di grafene. Anche in questo caso, dunque, all'aumentare della percentuale di grafene non si assiste ad una variazione significativa dei risultati. Pertanto, la migliore resistenza del giunto incollato con adesivo modificato piuttosto che con adesivo tal quale, non riscontrata in caso di *overlap* di 10 mm, è da attribuire alla sola nanomagnetite. In questo caso il numero di particelle inglobate nella matrice è maggiore perché più grande è l'area di sovrapposizione (15 mm x 20 mm).

Tipologia di adesivo	Carico massimo medio [N]	Deviazione standard [N]
Tal quale	643.03	30.30
10% magnetite e 0.1% grafene	645.38	27.53
10% magnetite e 0.5% grafene	671.46	28.91
10% magnetite e 1% grafene	655.49	26.80

Tabella 4.8 Carico massimo per tipologia di adesivo in caso di *overlap* di 15 mm e spessore dell'adesivo 1 mm

4.2.1.4 Resistenza dell'adesivo

In Figura 4.21 viene confrontata la resistenza dell'adesivo tal quale e dell'adesivo modificato con 10 % in peso di nanomagnetite e 0.1%, 0.5% e 1% in peso di grafene per i due diversi spessori dell'*overlap*. La resistenza è stata calcolata dividendo i valori del carico, registrati durante le prove di *single lap joint*, per l'area di sovrapposizione del giunto. Le tensioni riportate sono date dalla media dei valori massimi delle cinque prove effettuate per ogni condizione.

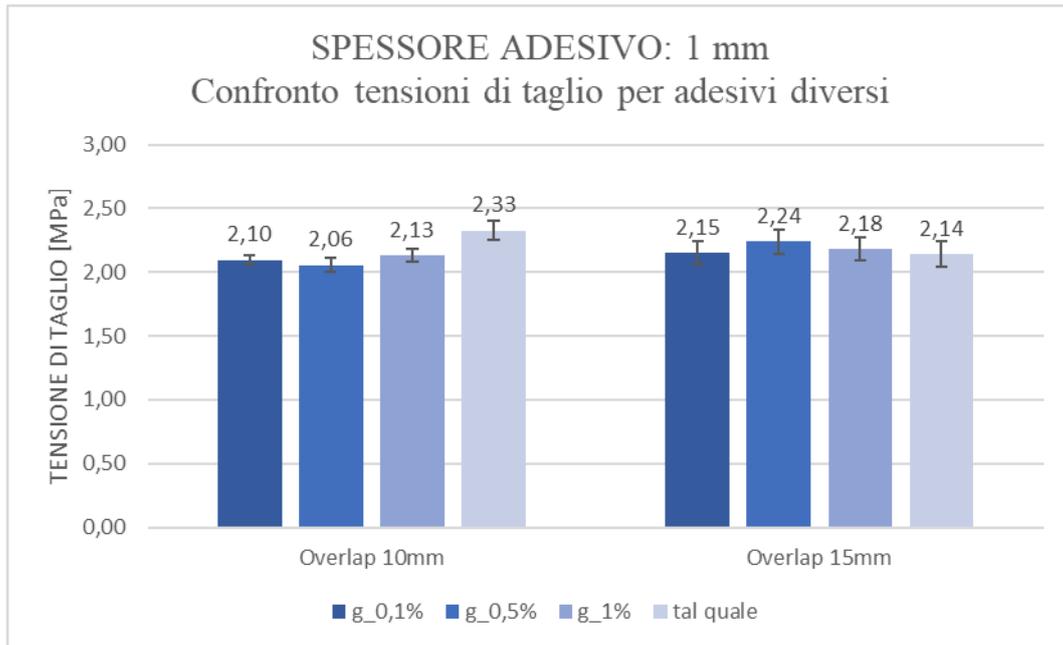


Figura 4.21 Resistenza dell'adesivo

Come già era emerso dalla valutazione del carico massimo medio nei due casi di lunghezza di sovrapposizione dell'*overlap*, i valori delle tensioni per le diverse tipologie di adesivo sono molto simili tra di loro e l'aumento della concentrazione di grafene a parità di concentrazione di nanomagnetite non apporta significativi cambiamenti. Per quanto riguarda la resistenza dell'adesivo tal quale si nota che, all'aumentare dell'*overlap*, diminuisce passando da un valore medio di 2.33 MPa (10 mm) ad un valore medio di 2.14 MPa (15 mm). Questa diminuzione è dovuta al fatto che all'aumentare dell'*overlap* la distribuzione non uniforme delle sollecitazioni è più marcata (tensioni massime alle estremità più elevate) e aumenta l'area centrale della zona di sovrapposizione che non contribuisce alla resistenza del giunto. Questo risultato è meno evidente per le resistenze degli adesivi modificati con *nanofiller* che, tuttavia, considerando le deviazioni standard, presentano valori confrontabili nel caso delle due lunghezze dell'*overlap*.

4.2.2 Calcolo tensioni mediante il metodo di Bigwood-Crocombe

Il cedimento dei giunti incollati può avvenire o a causa della tensione di decoesione, detta di *peeling*, normale alla superficie di incollaggio, o a causa della tensione di taglio, detta *shear stress*, dovuta allo scorrimento relativo degli aderenti. Queste tensioni raggiungono

valori particolarmente elevati alle estremità della zona di *overlap*, provocando la rottura dell'adesivo o il suo distaccamento dall'aderendo. Si sono calcolate le tensioni analiticamente seguendo il modello di Bigwood e Crocombe mediante un foglio di calcolo Excel.

Per il valore del modulo elastico E dell'adesivo, non essendo questo fornito dal produttore, si è considerato il coefficiente angolare della retta tangente alla parte elastica della curva σ - ε e passante dall'origine. Il modulo di Young è stato ricavato per adesivo tal quale considerando la parte elastica delle curve carico-corsa ottenute dalle prove di SLJ e il valore ottenuto dalla media di 5 misurazioni è pari a 10 MPa.

Il calcolo delle tensioni tramite il modello di Bigwood e Crocombe è funzione di:

- proprietà degli aderendi e dell'adesivo
- lunghezza dell'*overlap*;
- spessore dello strato di adesivo;
- carico all'estremo della sovrapposizione, calcolato come il rapporto tra il carico massimo ottenuto dalla condizione di prova e la lunghezza sul quale esso agisce, 20 mm (essendo la sezione trasversale del substrato utilizzato 20 mm x 3 mm).

Di seguito in Tabella 4.9 vengono riportati i valori utilizzati per modulo di Young, coefficiente di Poisson e caratteristiche geometriche per gli aderendi e per l'adesivo.

	Aderendi	Adesivo
Modulo di Young E [MPa]	980	10
Coefficiente di Poisson ν	0.4	0.4
Lunghezza L [mm]	100	variabile (10, 15)
Altezza aderendo/spessore adesivo [mm]	3	variabile (0.5, 1, 1.5)

Tabella 4.9 Parametri degli aderendi e dell'adesivo

Tramite questo modello si ottiene l'andamento delle tensioni di *peel* e di *shear* lungo tutta la lunghezza di sovrapposizione.

4.2.2.1 Adesivo modificato con nanomagnetite e *nanoplatelets* di grafene

Per gli adesivi modificati con le *nanofiller* il calcolo delle tensioni mediante il metodo di Bigwood e Crocombe è stato effettuato per giunti con lunghezza di sovrapposizione di 10

mm e di 15 mm. Il confronto viene effettuato con le tensioni in caso di adesivo tal quale. Si è verificato che anche in caso di adesivo modificato il modulo di Young può essere fissato pari a 10 MPa.

In Figura 4.22 vengono riportati gli andamenti delle tensioni di *peeling* e delle tensioni di taglio ottenuti analiticamente con il metodo di Bigwood-Crocombe per campioni con lunghezza di sovrapposizione di 10 mm.

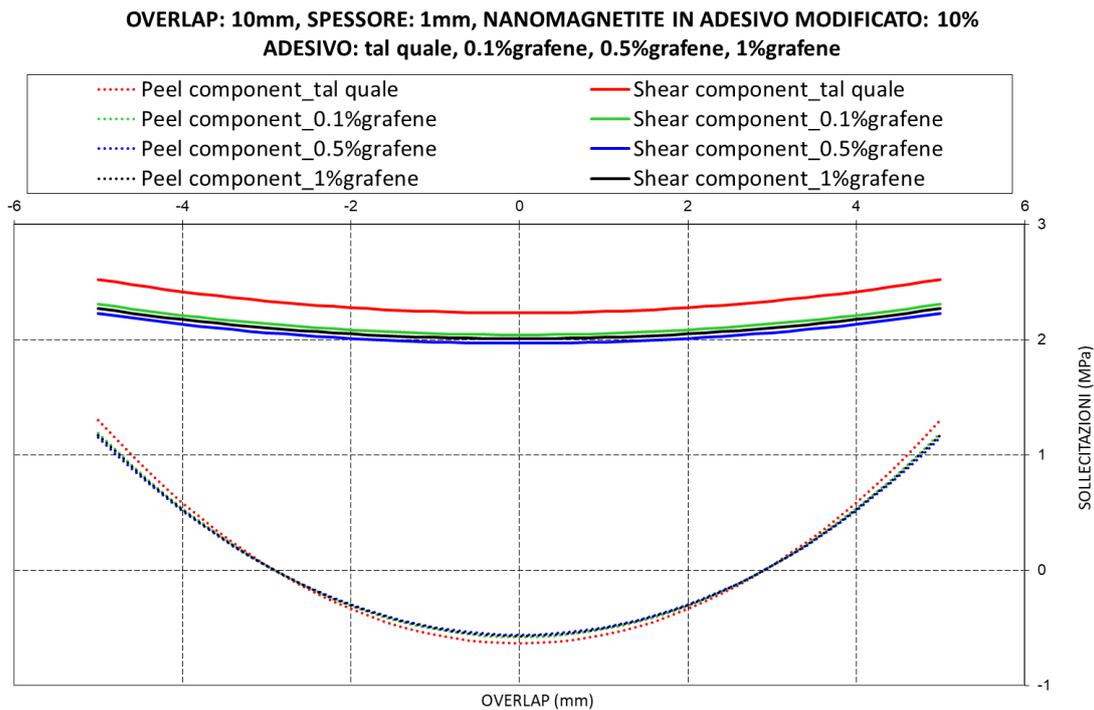


Figura 4.22 Calcolo delle tensioni con il metodo di Bigwood-Crocombe per sovrapposizione di 10 mm

L'adesivo tal quale presenta una tensione massima media di *shear* di 2.5 MPa leggermente superiore a quella degli adesivi modificati con le *nanofiller* (2.2 MPa circa). Questa differenza non si presenta in caso di *overlap* di 15 mm (Figura 4.23). Per questo caso le tensioni di *shear*, indipendentemente dalla tipologia di adesivo, presentano un valore massimo alle estremità dell'*overlap* di 2.5 MPa.

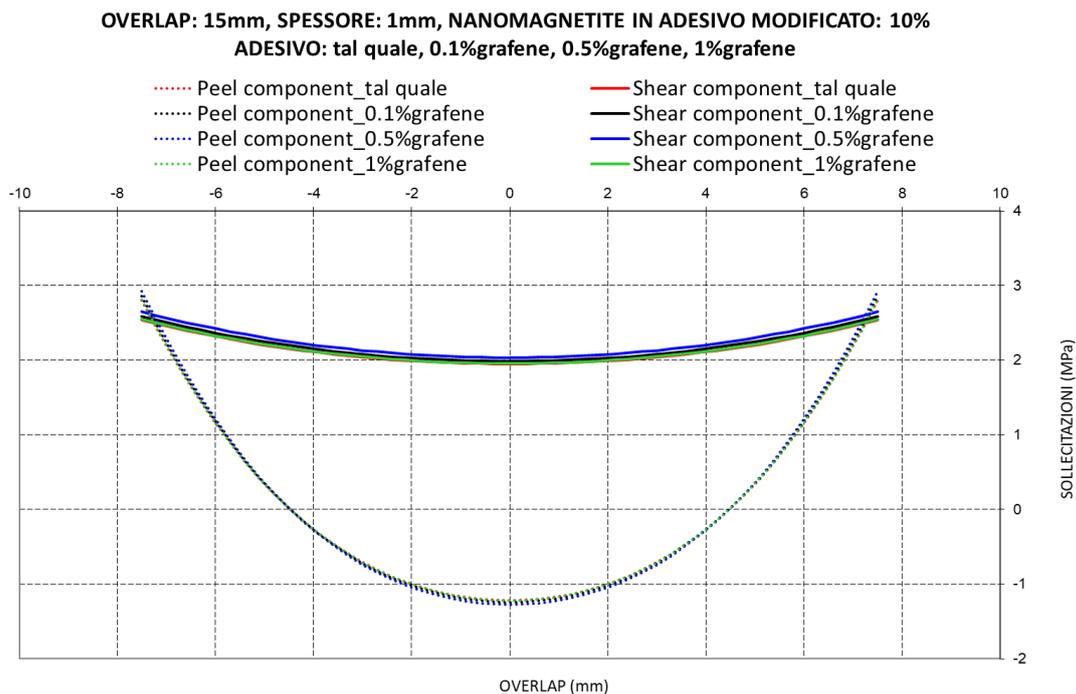


Figura 4.23 Calcolo delle tensioni con il metodo di Bigwood-Crocombe per sovrapposizione di 15 mm

Per quanto riguarda le tensioni di *peel*, queste aumentano all’aumentare dello spessore. Per rendere evidente questo aumento, nel grafico seguente (Figura 4.24) si confrontano gli andamenti ottenuti per lunghezza di sovrapposizione di 10 mm e 15 mm in caso di giunto incollato con adesivo modificato con 10% di nanomagnetite e 0.5% di grafene (scelto a titolo esemplificativo).

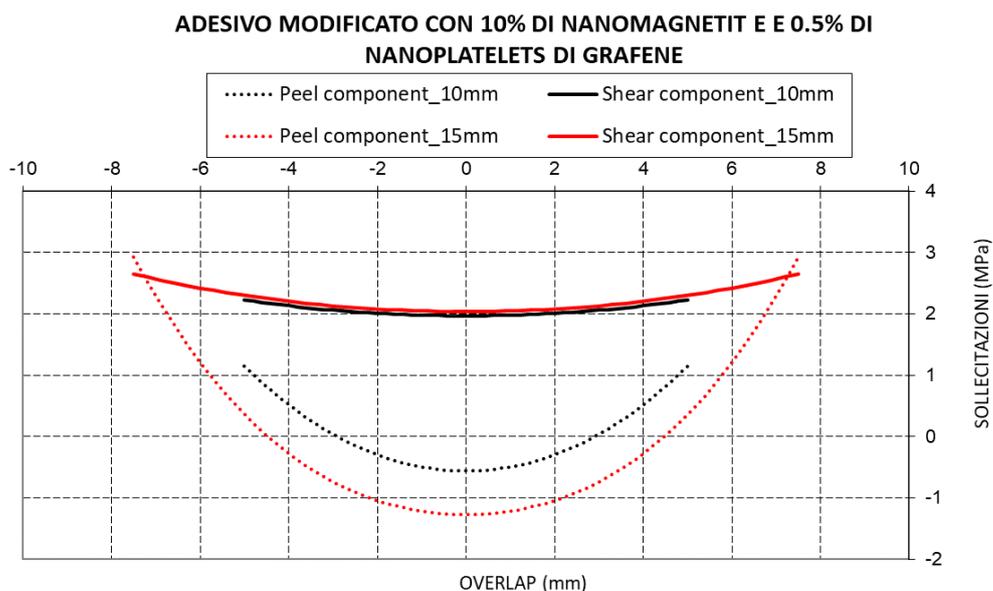


Figura 4.24 Confronto delle tensioni al variare della lunghezza di sovrapposizione

La massima tensione di *peel*, registrata alle estremità, è pari a circa 3 MPa per lunghezza di sovrapposizione di 15 mm e supera di poco 1 MPa per sovrapposizione di 10 mm. Questo risultato si deve al disallineamento della prova che aumenta all'aumentare della sovrapposizione ed è svantaggiosa per il componente in quanto potrebbe provocare un distacco adesivo maggiore e la distorsione delle parti.

Poiché, come si è detto, il metodo di Bigwood-Crocombe dipende dallo spessore dello strato di adesivo, si è calcolato l'andamento delle tensioni di *peeling* e di *shear* nel caso di *overlap* di 10 mm e spessori dell'adesivo di 0.5 mm, 1 mm, 1.5 mm. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 4.25. Si nota che le tensioni di *shear* maggiori si registrano in caso di spessore di 0.5 mm. Questo dipende dal fatto che spessori minori garantiscono forze di adesione più rigide e quindi una resistenza al taglio maggiore.

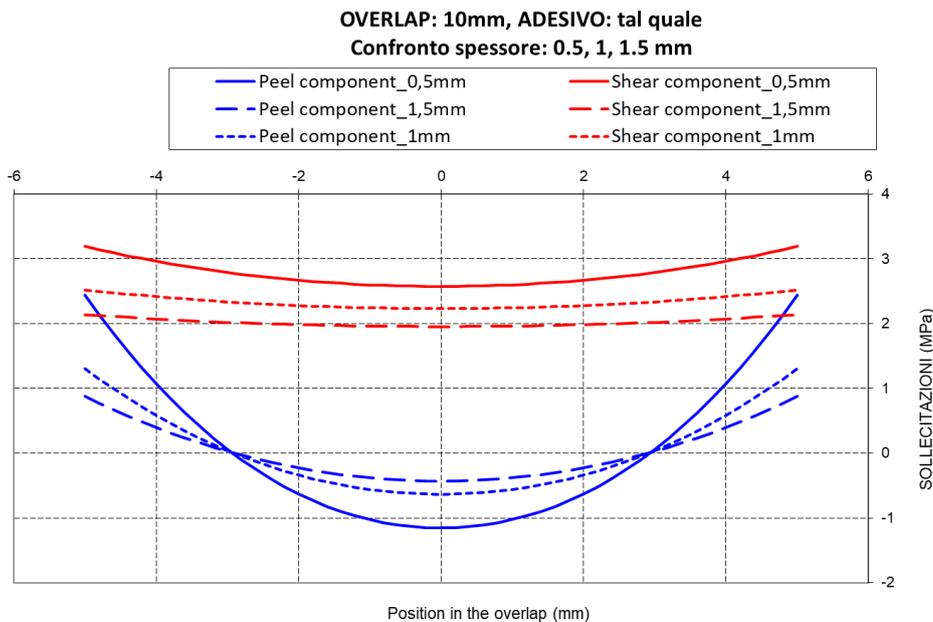


Figura 4.25 Andamento delle tensioni nel caso di spessori diversi

4.2.3 Frattura del giunto

Per una corretta valutazione delle proprietà meccaniche è necessario valutare anche la frattura del giunto a seguito delle prove di *single lap joint*. Di seguito vengono riportate le immagini dei giunti disassemblati.

In Figura 4.26 sono messe a confronto le fratture di giunti incollati tramite adesivo tal quale con sovrapposizione di 10 mm sottoposti a prova con velocità variabile.

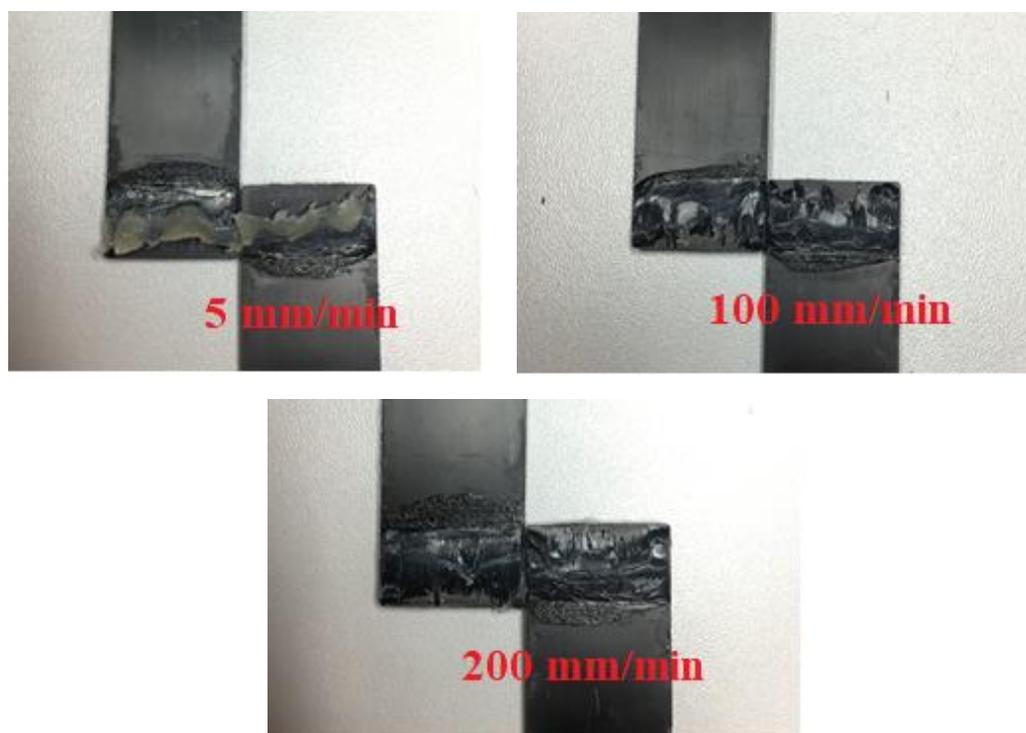


Figura 4.26 Superfici di frattura al variare della velocità di prova

Tutti e tre i giunti presentano una frattura di tipo misto, coesiva e adesiva. In particolare, l'area interessata da frattura adesiva è localizzata all'estremo della sovrapposizione dove gli sforzi di taglio risultano massimi come osservato nel grafico delle tensioni del modello di Bigwood e Crocombe nel paragrafo precedente.

La frattura ottenuta in caso di campione sottoposto a prova con velocità di 5 mm/min presenta una parte coinvolta da separazione adesiva più elevata rispetto a quella che si evidenzia alle velocità di 100 mm/min e 200 mm/min. Una superficie di frattura di questo tipo potrebbe dipendere da elevate tensioni di *peel* che si sviluppano non solo all'estremità dell'area di sovrapposizione, ma anche nella parte centrale provocando il distacco adesivo. Come visto nell'analisi precedente, la separazione adesiva indebolisce il giunto e, infatti, il carico massimo medio ottenuto a 5 mm/min risulta minore di quello ottenuto alle alte velocità.

In Figura 4.27 vengono messe a confronto le superfici di frattura ottenute in caso di adesivo modificato con 10% di nanomagnetite e 0.1%, 0.5%, 1% in peso di *nanoplatelets*

di grafene con la superficie di frattura in caso di adesivo Prodas tal quale. Il confronto viene effettuato a parità di velocità di prova di 100 mm/min, di lunghezza dell'*overlap* di 10 mm e di spessore dello strato di adesivo di 1 mm.

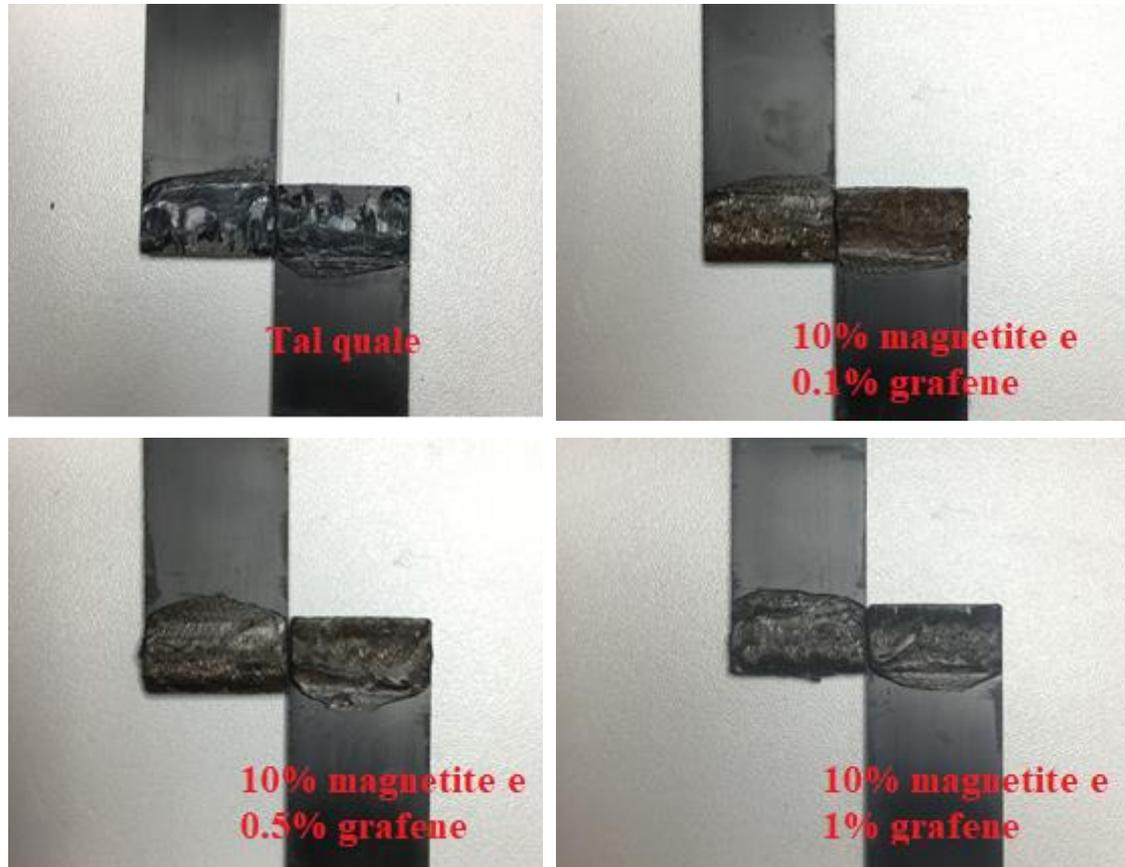


Figura 4.27 Superfici di frattura di giunti incollati con adesivo modificato con magnetite e grafene

Si osserva che rispetto al giunto con adesivo tal quale, i giunti con adesivo modificato presentano un grado di coesione maggiore. Le superfici presentano tutte una frattura di tipo misto che prevede la copresenza di frattura adesiva e frattura coesiva, ma nel caso di adesivo modificato l'area coinvolta da separazione adesiva riguarda una bassa percentuale dell'intera zona di sovrapposizione. Inoltre, di maggiore importanza è la riduzione dell'area adesiva delle superfici con adesivo modificato rispetto a quella presentata dalla superficie di frattura con adesivo tal quale.

Questo risultato è fondamentale per la valutazione delle proprietà meccaniche dell'adesivo modificato. Mette in evidenza, infatti, che le *nanofiller* riescono a migliorare le capacità adesive del Prodas ancorando l'adesivo ai substrati.

Si riportano, infine, le superfici di frattura all'aumentare dello spessore dell'adesivo per lunghezza di sovrapposizione di 10 mm. Le superfici di frattura sono relative a giunti sottoposti a prova di SLJ a velocità di 100 mm/min.

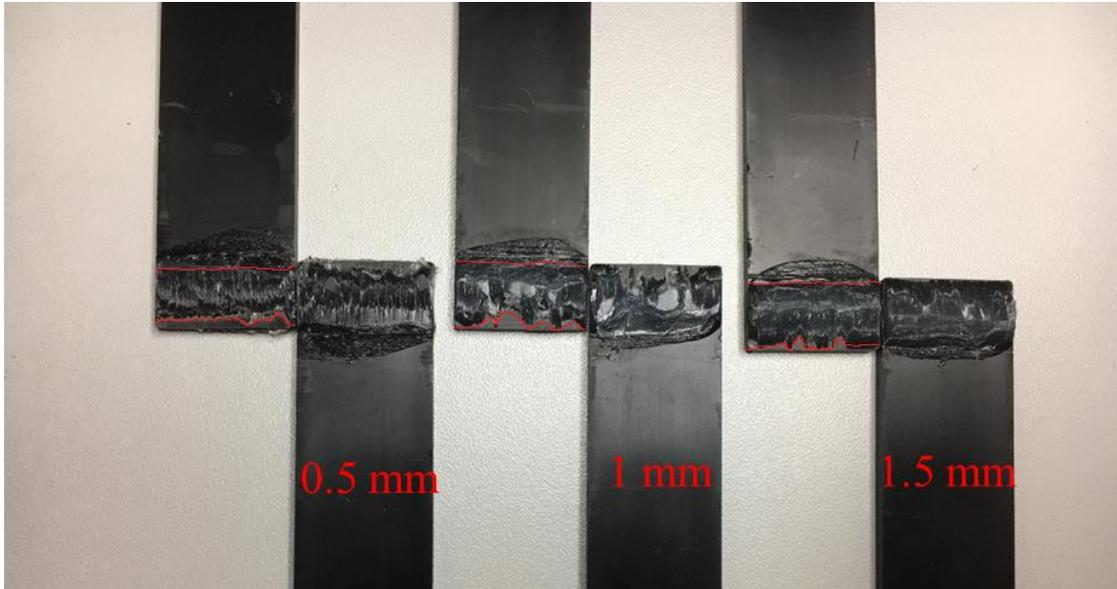


Figura 4.28 Superfici di frattura all'aumentare delle spessore dell'adesivo

L'adesivo confrontato al variare dello spessore è l'adesivo tal quale non modificato e le superfici di frattura presentano una separazione di tipo misto.

Gli andamenti (Figura 4.25) ottenuti mediante il metodo di Bigwood-Crocombe hanno evidenziato un aumento delle tensioni di *peel* al diminuire dello spessore. In particolare, in caso di spessore di 0.5 mm all'estremità dei bordi si sono ottenute tensioni pari a circa 2.5 MPa rispetto a tensioni di circa 1 MPa per gli spessori di 1 mm e 1.5 mm. Da questi risultati ci si aspetterebbe un'area coinvolta da frattura adesiva maggiore in caso di spessore di 0.5 mm; in realtà dall'ispezione visiva della frattura questa differenza non risulta particolarmente evidente. Questo è dovuto al fatto che a spessori minori le forze di adesione sono più rigide e contrastano i valori maggiori delle tensioni di *peel*. Le superfici di frattura sono molto simili tra loro presentando distacco adesivo all'estremità dell'area di sovrapposizione.

Un ulteriore aspetto che emerge dall'analisi visiva dei giunti incollati riguarda la condizione degli aderenti a fine prova. È possibile notare che gli aderenti non hanno subito deformazione in prossimità dell'area di sovrapposizione e in nessun caso si è avuta frattura dei substrati.

5

Riscaldamento dei giunti tramite induzione e microonde

5.1 Riscaldamento ad induzione

5.1.1 Adesivo modificato con nanomagnetite

In una prima fase, l'obiettivo è stato quello di stabilire se il metodo di miscelazione avesse un'influenza sulla velocità del riscaldamento del pezzo. Questa verifica si è effettuata per adesivo modificato con due diverse concentrazioni di nanomagnetite, 5% e 10% in peso.

I campioni con i quali si sono effettuate le prove sono *single lap joint* con lunghezza dell'*overlap* di 10 mm e spessore dello strato di adesivo di 1 mm. Le prove sono state effettuate impostando il generatore a corrente massima di 550 A. Questo valore è un valore fittizio della macchina. Il valore della corrente effettiva (I) viene calcolato indirettamente dalle letture della potenza erogata dal sistema (P) con l'equazione $I=P/V$, dove V è un valore noto pari a 400 V. I valori della potenza e della frequenza per il tipo di *coil* utilizzato sono pari rispettivamente a 7.3 kW e 272.5 kHz. Queste analisi preliminari sono state svolte con un *coil* a tre spire circolare aventi diametro interno di 40 mm.

L'utilizzo della termocamera rivolta sul bordo del giunto, ha permesso di tracciare l'andamento della temperatura dell'adesivo al trascorrere del tempo. Il funzionamento della termocamera prevede di registrare la massima temperatura rilevata nella zona investigata. Nel caso specifico, è l'adesivo ad aumentare la propria temperatura quando sottoposto al campo elettromagnetico. Prima di effettuare le prove, la termocamera è stata calibrata mediante una termocoppia in modo da garantire la validità dei valori di temperatura rilevati.

Per ciascuna condizione si sono effettuate cinque prove per verificare la ripetibilità dei risultati, per cui i valori del tempo e della temperatura di distacco del giunto risultano dalla media di 5 valori. In Figura 5.1 sono messi a confronto gli andamenti ottenuti per:

- adesivo modificato con il 5% in peso di nanomagnetite miscelato manualmente;
- adesivo modificato con il 5% in peso di nanomagnetite microestruto;
- adesivo modificato con il 10% in peso di nanomagnetite miscelato manualmente;
- adesivo modificato con il 10% in peso di nanomagnetite microestruso.

Per ciascuna condizione si riporta l'andamento di una sola prova a titolo esplicativo.

Innanzitutto gli andamenti (Figura 5.1) confermano che, a parità di metodo di miscelazione, all'aumentare della concentrazione di nanomagnetite il tempo di distacco diminuisce in quanto aumenta la conducibilità termica del materiale.

Per quanto riguarda l'influenza del metodo di miscelazione, dalle curve emerge che a parità di concentrazione, la miscelazione manuale consente la separazione dei giunti in un tempo minore. Inoltre, in caso di miscelazione manuale si evidenzia una differenza degli andamenti molto più marcata all'aumentare della concentrazione rispetto al caso di miscelazione microestrusa.

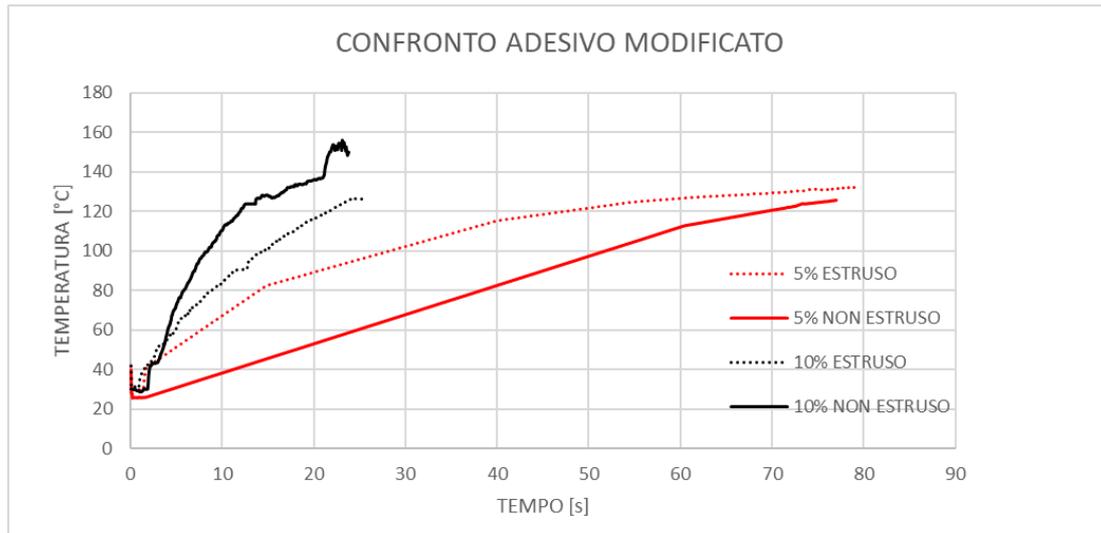


Figura 5.1 Confronto metodo di miscelazione

Per chiarire meglio quanto osservato dal grafico si analizzano i valori del tempo medio e della temperatura media riportati in Tabella 5.1 in modo da comprendere i fenomeni dai quali scaturiscono i risultati.

Tipologia di adesivo	Tempo medio [s]	Deviazione standard [s]	Temperatura media [°C]	Deviazione standard [°C]
5% non estruso	75.40	7.96	132.70	4.73
5% estruso	83.25	13.05	132.25	0.35
10% non estruso	21.50	1.29	147.37	14.15
10% estruso	23.67	3.91	133.90	13.09

Tabella 5.1 Valori ottenuti per adesivo modificato con nanomagnetite

Rispetto ai giunti incollati con adesivo microestruso, i giunti incollati con adesivo modificato manualmente presentano un tempo di separazione minore del 9.4%, in caso di concentrazione del 5% in peso, e del 9.1%, in caso di concentrazione del 10% in peso. Questa differenza potrebbe dipendere dalla presenza di un grande numero di particelle di dimensioni maggiori e agglomerati nell'adesivo miscelato manualmente, verificata con l'analisi al SEM, per cui il riscaldamento in questi giunti avviene sia per rilassamento sia per isteresi. Come anticipato nel capitolo 2, infatti, per particelle di dimensioni fino a 13 nm il riscaldamento si genera per rilassamento Néel e Brown, mentre per particelle maggiori fino a dimensioni micrometriche il riscaldamento avviene per perdite di isteresi [14].

Seppure apporta dei miglioramenti in termini di tempo di separazione del giunto, la presenza di agglomerati nell'adesivo va evitata in quanto, essendo casuale, comporta proprietà sia meccaniche sia di conducibilità termica non omogenee.

Bisogna aggiungere, inoltre, che il miglioramento è del 9%, che corrisponde, in caso di adesivo con 10% di nanomagnetite, ad una riduzione di tempo di 2.17 secondi.

La temperatura alla quale avviene la separazione del giunto non raggiunge in nessun caso la temperatura di scorrimento fissata a 150 °C. Tuttavia, la termocamera rileva la temperatura al bordo dell'adesivo, per cui all'interno dell'area di sovrapposizione si raggiungono temperature sicuramente più elevate. Inoltre, la separazione del giunto è favorita dalla configurazione in quanto il campione è sottoposto ad uno sforzo di taglio a causa della massa di 0.5 kg ad esso collegata.

La separazione avviene ad una temperatura media rilevata di 132 °C in tutti i casi fatta eccezione per i giunti incollati con adesivo con il 10% di concentrazione di nanomagnetite non estruso per i quali la temperatura di separazione è di 147 °C. È probabile che questo aumento di temperatura sia legato alla contemporanea presenza del rilassamento delle particelle e delle perdite per isteresi che generano un riscaldamento maggiore del pezzo.

5.1.2 Adesivo modificato con nanomagnetite e *nanoplatelets* di grafene

In base ai risultati ottenuti nella fase precedente si è fissata la percentuale di nanomagnetite al 10% e si sono aggiunte le *nanoplatelets* di grafene in 3 diverse concentrazioni: 0.1%, 0.5% e 1% in peso. Le *nanoplatelets* di grafene hanno una struttura a blocchi che li rende ottimi conduttori termici ed elettrici. Inoltre, grazie alla bassa densità del grafene una bassa concentrazione comporta una presenza volumetrica elevata delle particelle nell'adesivo. Pertanto, il grafene è stato aggiunto con l'intento di migliorare la conducibilità termica e ottenere, quindi, una più veloce separazione del giunto. L'obiettivo di questa seconda fase è stato, dunque, quello di verificare questa possibilità.

In questo caso, si è valutata anche l'influenza della geometria del giunto (*single lap joint*), effettuando prove su giunti con lunghezze di sovrapposizione di 10 mm e di 15 mm e spessore dello strato di adesivo di 1 mm. Le prove sono state effettuate impostando il

generatore a corrente massima. In questo caso il *coil* utilizzato è a tre spire circolari con diametro interno di 22 mm con una frequenza di 316 kHz in quanto in uno studio precedente [44] è stato dimostrato essere più efficiente. La potenza è pari a 6 kW.

I valori del tempo e della temperatura risultano dalla media di cinque prove effettuate per ciascuna condizione, invece l'andamento riportato nei grafici è rappresentativo di una prova scelta come campione di ogni condizione.

In Figura 5.2 si riporta l'andamento in caso di *overlap* di 10 mm. I grafici sono sovrapposti e all'aumentare della percentuale di grafene non corrisponde una variazione dell'andamento della temperatura in funzione del tempo.

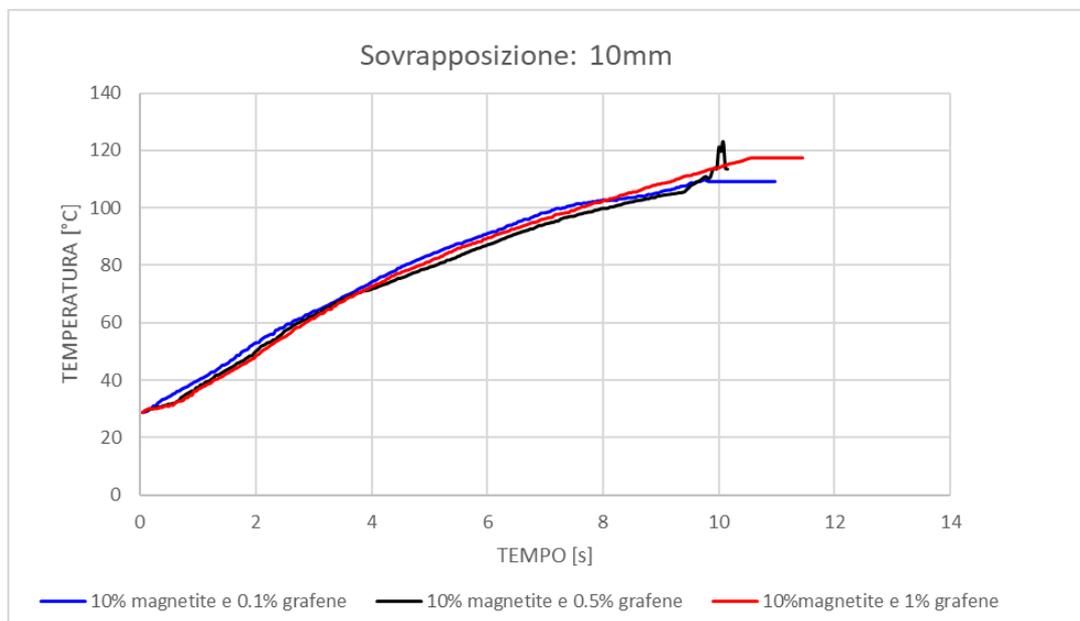


Figura 5.2 Prove induttore per adesivo modificato con overlap di 10 mm

Dai valori in Tabella 5.2 risulta evidente che i tempi medi di separazione dei giunti sono inferiori rispetto a quelli riportati nel paragrafo precedente per il caso di adesivo modificato con nanomagnetite. In particolare, a parità di metodo di miscelazione (estrusore) e di concentrazione della nanomagnetite (10% in peso) si passa da 23.67 s ad un valore medio di 10.5 s. La riduzione del 55% si deve al diverso *coil* utilizzato in questa seconda fase con frequenza maggiore. Le spire circolari hanno un diametro interno di 22 mm, pertanto il giunto risente maggiormente del campo magnetico generato accelerando il processo di separazione.

Come già evidente dagli andamenti in Figura 5.2, i valori in Tabella 5.2 confermano che l'aggiunta del grafene non dà contributo alla velocità di separazione del giunto. I risultati sono molto vicini tra loro, il valore minimo, 10.39 s, si ottiene in caso di concentrazione del grafene di 0.5%, il valore massimo, 11.21 s, in caso di concentrazione del grafene dell'1%. Inoltre, i bassi valori della deviazione standard garantiscono la ripetibilità dei risultati ottenuti.

Tipologia di provino	Tempo medio [s]	Deviazione standard [s]	Temperatura media [°C]	Deviazione standard [°C]
10% magnetite e 0.1% grafene	10.72	0.60	107.20	4.20
10% magnetite e 0.5% grafene	10.39	0.81	105.33	11.30
10% magnetite e 1% grafene	11.22	0.72	112.80	4.99

Tabella 5.2 Tempo e temperatura medi per sovrapposizione di 10 mm

Le stesse prove si sono effettuate per lunghezza dell'*overlap* di 15 mm. In Figura 5.3 sono riportati gli andamenti. Coerentemente con il caso di *overlap* di 10 mm, gli andamenti ottenuti a parità di concentrazione della nanomagnetite (10% in peso) e all'aumentare della concentrazione di grafene (0.1%, 0.5%, 1% in peso) sono sovrapposti.

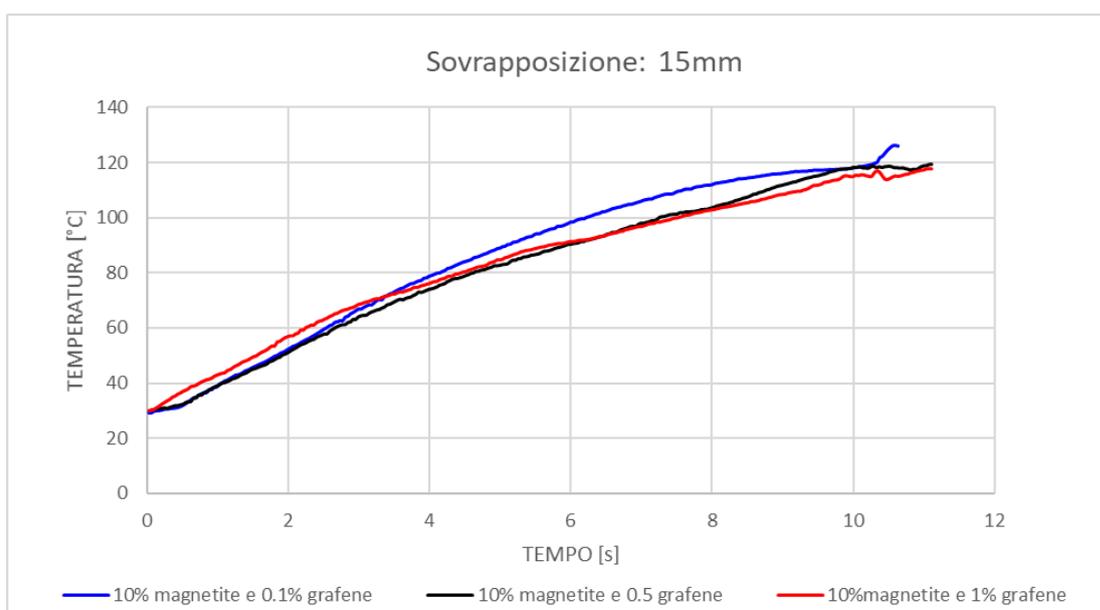


Figura 5.3 Prove induttore per adesivo modificato con overlap di 15 mm

Dai risultati del tempo medio in Tabella 5.3 per lunghezza dell'*overlap* di 15 mm emerge che il tempo di separazione del giunto non è influenzato dalla lunghezza di sovrapposizione. I valori di tempo medio sono confrontabili con quelli ottenuti in caso di *overlap* di 10 mm e variano in un *range* che va da 9.83 s a 11.35 s considerando le deviazioni standard (in caso di *overelap* di 10 mm il *range* va da 10.12 s a 11.94 s). Pertanto, il riscaldamento del giunto, nel caso in cui la zona di sovrapposizione sia perfettamente centrata nel *coil*, avviene in maniera omogenea. Inoltre, anche in questo caso il tempo medio non varia in maniera significativa all'aumentare della concentrazione del grafene: il valore medio minimo è di 10.18 s (10% magnetite e 0.1% grafene in peso) e il valore massimo è di 10.93 s (10% magnetite e 1% grafene in peso) con una differenza percentuale di circa il 7%.

Tipologia di provino	Tempo medio [s]	Deviazione standard [s]	Temperatura media [°C]	Deviazione standard [°C]
10% magnetite e 0.1%grafene_	10.18	0.35	121.27	5.50
10% magnetite e 0.5%grafene	10.35	0.29	118.37	0.49
10% magnetite e 1%grafene_	10.93	0.42	119.27	2.57

Tabella 5.3 Tempo e temperatura medi per sovrapposizione di 15 mm

Pertanto, da quanto emerge dai valori in Tabella 5.2 e in Tabella 5.3, fino all'aggiunta dell' 1% in peso, le *nanoplatelets* di grafene non contribuiscono ad un'accelerazione del fenomeno di separazione del giunto, influenzato solo dalla quantità della nanomagnetite.

Nel grafico temperatura-tempo in Figura 5.4 ciascuna condizione è rappresentata da un punto che riporta la temperatura media e il tempo medio di distacco del giunto. La barra rappresenta la deviazione standard della media del tempo.

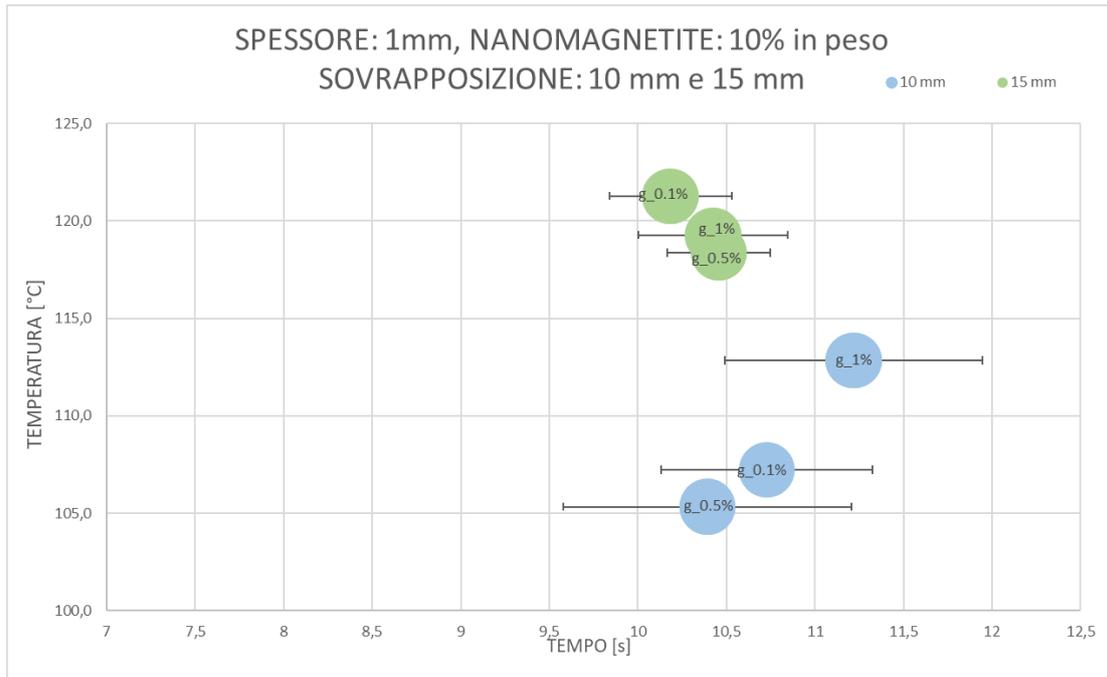


Figura 5.4 Risultati delle diverse condizioni di prova

Osservando la disposizione dei punti, si nota che in caso di sovrapposizione di 15 mm le temperature medie di separazione sono maggiori. Dal momento che i valori della temperatura di separazione sono molto vicini tra loro a parità di *overlap* (come è possibile verificare dai valori in Tabella 5.2 e Tabella 5.3), si considera un valore medio. Per lunghezza dell'*overlap* di 10 mm la temperatura media di separazione è di 108 °C, mentre in caso di *overlap* di 15 mm è di 119.6 °C. Questo aumento della temperatura è dovuto al fatto che, in caso di *overlap* di 15 mm, l'area di sovrapposizione è maggiore. Per questo, vi è un numero più elevato di *nanofiller* di magnetite, inglobati nell'adesivo, che interagiscono con il campo magnetico generato aumentando la temperatura dell'adesivo.

5.2 Microonde

L'adesivo modificato con il 10% in peso di nanomagnetite e con *nanoplatelets* di grafene in tre diverse concentrazioni, 0.1%, 0.5%, 1% in peso, è stato sottoposto a riscaldamento con microonde al fine di effettuare un confronto tra questo processo e quello precedente.

Le prove sono state effettuate alla potenza massima del microonde che corrisponde a 300 W. Il grande vantaggio di questo processo è rappresentato proprio dalle basse potenze in

gioco; infatti, l'utilizzo delle microonde richiede una potenza di 300 W, mentre la potenza in caso di riscaldamento all'induttore è di 6-7 kW. D'altra parte, per effettuare il riscaldamento a microonde è necessaria una camera schermante. Come si è visto nel capitolo 3, infatti, i campioni vengono inseriti nella camera del microonde al di sopra della quale vi è un ugello di protezione di 10 cm che non consente la dispersione delle onde nell'ambiente circostante.

Per garantire la ripetibilità dei risultati, il campione è stato posto sempre al centro della camera del microonde ed è stata effettuata la calibrazione della termocamera mediante una termocoppia. Test preliminari hanno dimostrato che questi accorgimenti permettono di ottenere risultati ripetibili a parità di parametri. Le prove sono state effettuate per campioni di adesivo di diverso peso, 0.04 g, 0.1 g e 0.2 g. Prima di essere sottoposti a prova i campioni sono stati ricoperti di uno strato di vernice nera in modo da mantenere lo stesso colore del campione durante la prova. Questo passaggio garantisce la costanza dell'emissività e quindi la corretta rilevazione della temperatura tramite la termocamera.

Nei grafici seguenti si riporta l'andamento della temperatura in funzione del tempo. Si precisa che nelle legende dei grafici è riportata solo la percentuale di grafene, ma l'adesivo è modificato con il 10% in peso di nanomagnetite e le tre diverse concentrazioni di *nanoplatelets* di grafene, 0.1%, 0.5%, 1% in peso.

Le prove vengono effettuate solo con adesivo microestruso, in quanto gli agglomerati di grafene, presenti nell'adesivo miscelato manualmente, bruciano quando sottoposti alle microonde.

In Figura 5.5 si riportano gli andamenti nel caso di campioni di 0.04 g. Le curve, nel caso di 0.1% e 0.5% in peso di grafene risultano sovrapposte e raggiungono la temperatura massima di 230 °C in circa 4 minuti. La curva rappresentativa dell'1% in peso di grafene presenta un andamento simile alle precedenti fino a 100 s, superati i quali il campione subisce un incremento di temperatura raggiungendo in 4 minuti la temperatura di 275 °C.

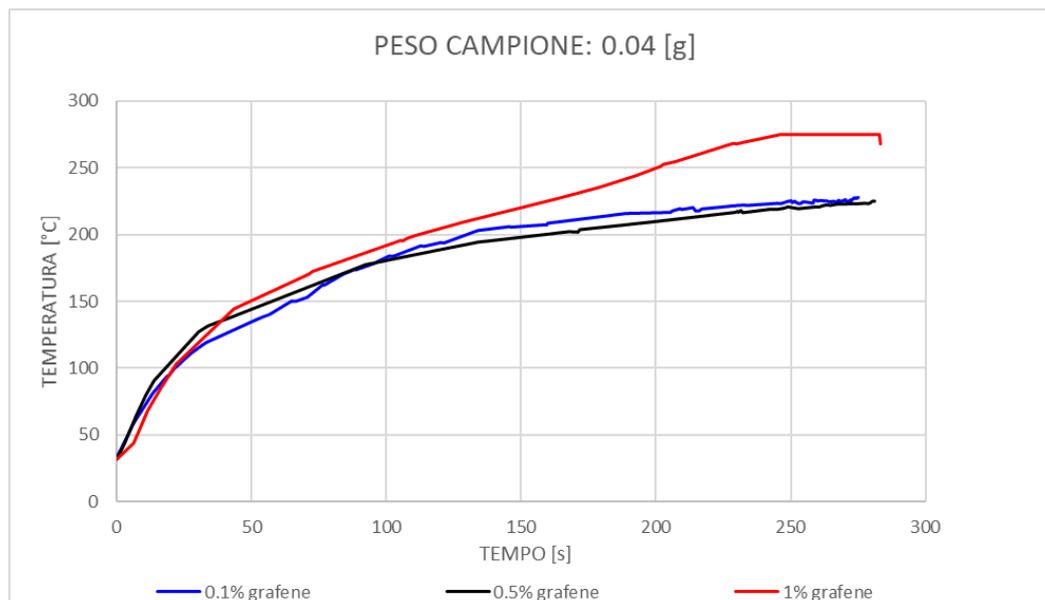


Figura 5.5 Andamento temperatura-tempo per campioni di 0,04 g

Dalla curva rossa emerge che la temperatura del campione, una volta raggiunti i 275 °C, rimane costante. In realtà, questa è la temperatura massima registrabile dalla termocamera per il *range* impostato sul *software* ad essa collegato, per cui la termocamera non rileva le temperature al di sopra di 275 °C, ma con ogni probabilità il campione ha superato questo massimo. Questo ragionamento vale anche per i grafici seguenti in presenza della costanza della temperatura a 275 °C.

Aumentando il peso del campione a 0.1 g (Figura 5.6) si nota che la curva relativa all'1% in peso di grafene presenta un andamento più ripido raggiungendo la temperatura di 275 °C in 60 s (nel caso di 0.04 g la stessa temperatura è raggiunta in 4 minuti). Gli andamenti in caso di concentrazione del grafene di 0.1% e 0.5% in peso sono molto simili e la temperatura raggiunge la stabilizzazione dopo circa 3 minuti. La temperatura massima raggiunta in caso di 0.5% in peso di grafene supera i 275 °C, mentre quella raggiunta in caso di 0.1% in peso è di circa 267 °C.

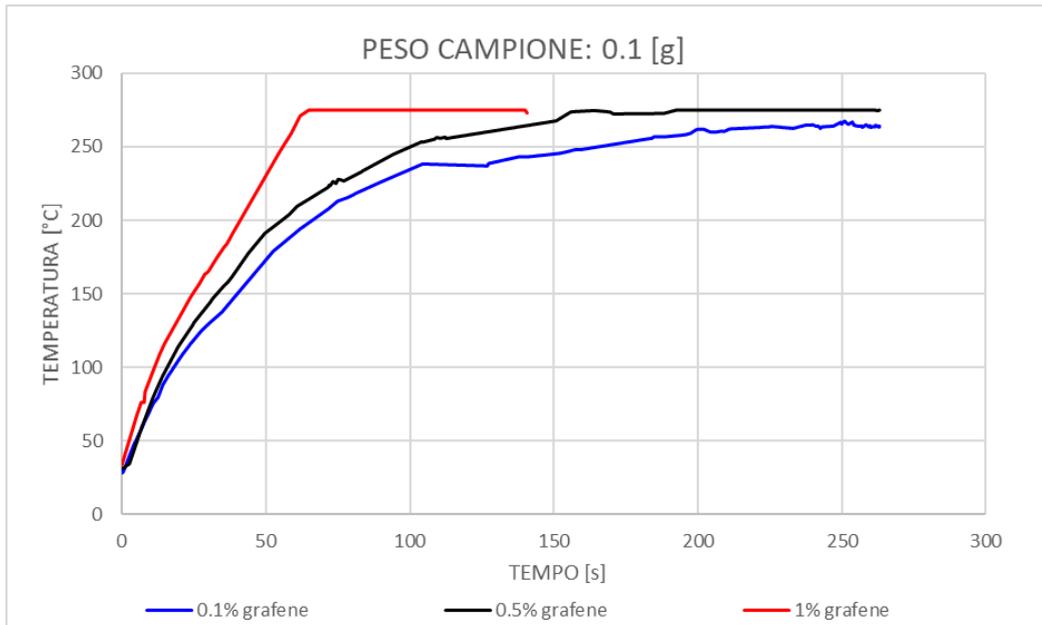


Figura 5.6 Andamento temperatura-tempo per campioni di 0.1 g

Risultati simili a quelli ottenuti per il peso del campione di 0.1 g si ottengono in caso di peso di 0.2 g (Figura 5.7). In questo caso si evidenzia la perfetta sovrapposizione delle curve fino alla temperatura di 120 °C superata la quale l'andamento relativo all'1% in peso di grafene è più ripido e raggiunge la massima temperatura (ottenuta variando il range di temperatura rilevabile dalla termocamera) di 327 °C in 80 s. Le curve relative alle concentrazioni dello 0.1% e dello 0.5% in peso di grafene sono sovrapposte per tutta la durata della prova raggiungendo la temperatura di 275 °C in circa 100 s.

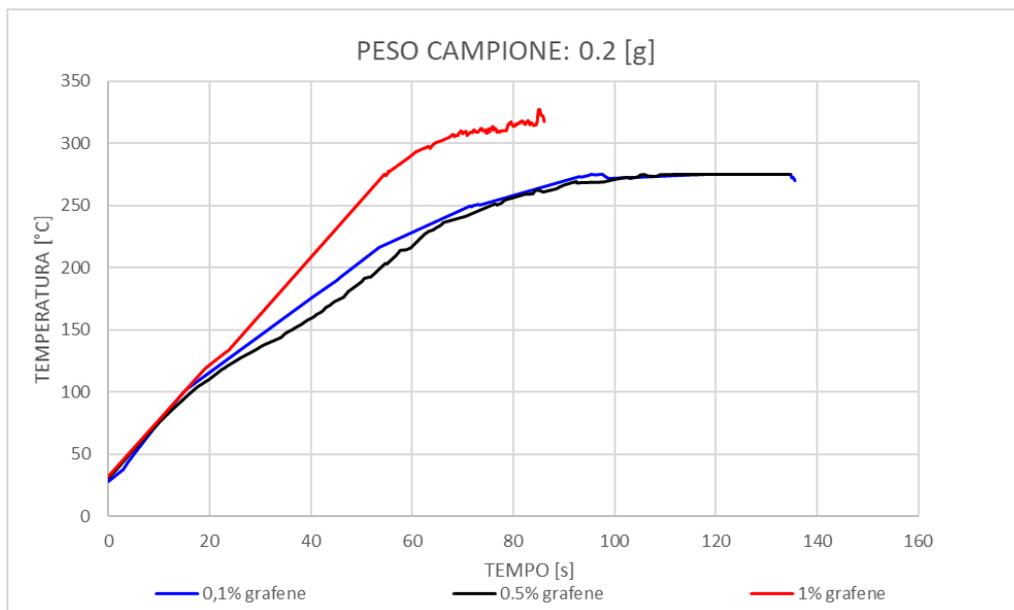


Figura 5.7 Andamento temperatura-tempo per campioni di 0.2 g

Appare evidente che all'aumentare del peso del campione, la temperatura raggiunge la stabilizzazione in un tempo più breve. Considerando il caso di concentrazione media del grafene, 0.5% in peso, il campione di 0.04 g impiega 4 minuti per raggiungere la temperatura di 275 °C, mentre il campione di 0.2 g impiega 100 s.

Dalle considerazioni effettuate emerge che solo in caso di concentrazione massima di grafene l'andamento presenta un discostamento rispetto alle due concentrazioni più basse. Tuttavia, questa differenza di andamento, oltre a non essere marcata, si evidenzia a temperature maggiori ai 150 °C quando la fusione dell'adesivo è già avvenuta. Pertanto, la presenza del grafene non sembra influenzare la velocità del riscaldamento nel *range* di interesse per la separazione del giunto.

A conferma, si osserva il grafico in Figura 5.8, in cui si riporta l'andamento ottenuto in caso di adesivo modificato con il 10% in peso di nanomagnetite messo a confronto con gli andamenti relativi ad adesivo modificato con il 10% in peso di nanomagnetite e 0.1%, 0.5%, 1% in peso di grafene. Il peso dei campioni è di 0.1 g. Concordemente con le aspettative, la curva rappresentativa del riscaldamento dell'adesivo modificato solo con *nanofiller* di magnetite è sovrapposta alle altre fino alla temperatura di fusione (150 °C) dell'adesivo tal quale. A temperature superiori ai 150 °C, l'adesivo con sola magnetite presenta un riscaldamento più lento e raggiunge la massima temperatura di 220 °C, inferiore a quella raggiungibile con l'aggiunta del grafene che supera i 275 °C per quanto detto relativamente alla massima temperatura rilevabile dalla termocamera. Si precisa che l'adesivo modificato con il grafene contiene anche il 10% di nanomagnetite, ma in legenda si riporta solo la concentrazione di grafene per maggiore chiarezza del grafico.

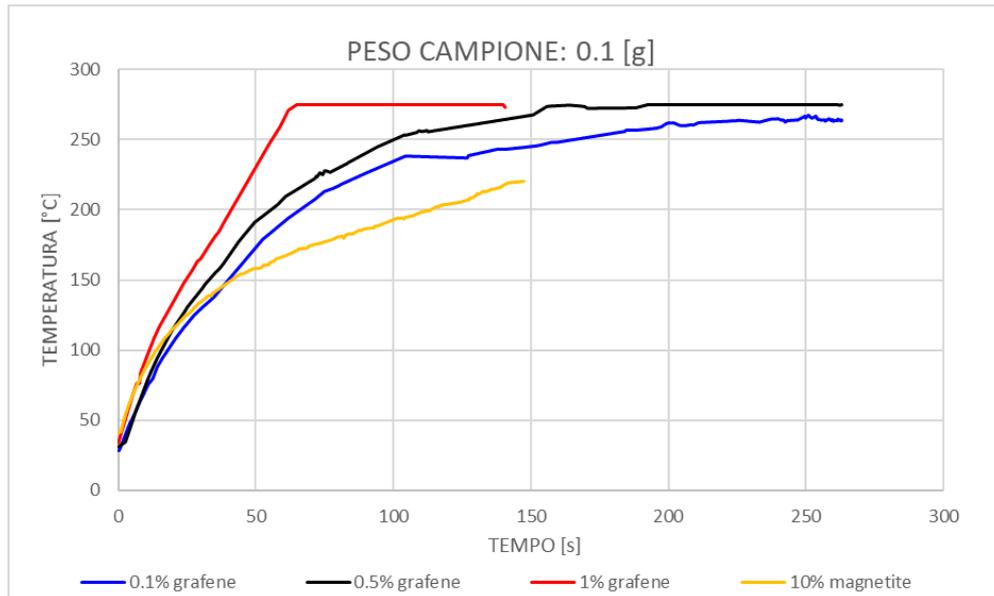


Figura 5.8 Confronto con adesivo modificato con nanomagnetite

Tuttavia, studi precedenti [31] hanno dimostrato che a 155 °C l’adesivo ha raggiunto la sua temperatura di scorrimento ed è completamente fuso consentendo la separazione dei giunti incollati. Pertanto, per avere un’effettiva stima dell’influenza del grafene si sono calcolati i tempi impiegati a raggiungere la temperatura di scorrimento fissata a 150 °C e i risultati ottenuti sono riportati nel grafico in Figura 5.9.

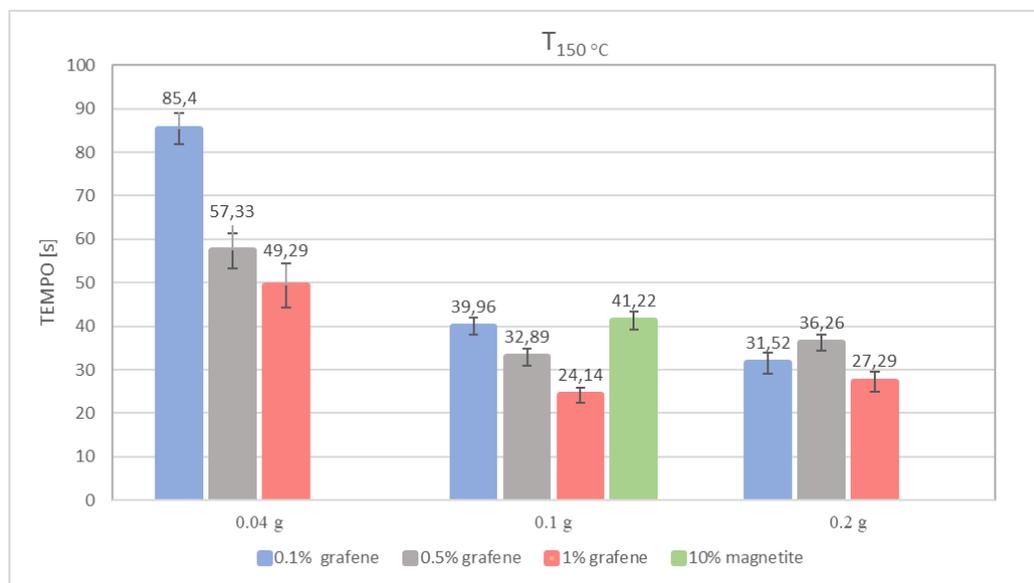


Figura 5.9 Tempi impiegati per raggiungere la temperatura di scorrimento

Dal grafico in Figura 5.9 emerge che in caso di campioni di peso minore il tempo di raggiungimento della temperatura di scorrimento diminuisce del 42% passando dall’adesivo modificato con lo 0.1% di grafene all’adesivo modificato con l’1% di

grafene. Tuttavia, in caso di peso di 0.04 g non si riesce a garantire l'attendibilità dei risultati in quanto, essendo il campione molto piccolo, la quantità di particelle inglobate è fortemente dipendente dalla zona di adesivo selezionata (i campioni sono stati ritagliati in maniera casuale e pesati mediante una bilancia analitica di precisione). Questo aspetto è evidente anche dai valori delle deviazioni standard (Figura 5.9) più elevati in caso di peso di 0.04 g a conferma di una dispersione maggiore dei risultati.

Questo miglioramento, infatti, non si riscontra in caso di campioni di 0.1 g e 0.2 g per i quali il tempo varia in un *range* piuttosto ridotto, 24°C-40°C. Inoltre, non si riesce a stabilire una reale dipendenza tra il tempo impiegato, il peso del campione e la percentuale di grafene. Infatti, diversamente da come ci si aspetterebbe, nel caso di campioni di 0.2 g e percentuale di grafene di 0.5% e 1% in peso il tempo è maggiore rispetto a quello dei corrispettivi campioni di 0.1 g. Questo è dovuto all'eccessiva vicinanza dei risultati a causa della bassa influenza delle particelle di grafene rispetto alla nanomagnetite. Questo risultato era già emerso dalla sovrapposizione degli andamenti riscontrata nei grafici fino alla temperatura di 150 °C.

5.3 Confronto tra i processi di riscaldamento

Volendo analizzare parallelamente i due processi di riscaldamento dell'adesivo, si mettono a confronto i tempi impiegati dall'adesivo modificato a raggiungere la temperatura di 150 °C. Si precisa che in caso di riscaldamento all'induttore i valori della temperatura riportati (Tabella 5.2) sono tutti inferiori a 150 °C in quanto la termocamera rileva la temperatura sul bordo dell'adesivo. Tuttavia, essendo avvenuta in tutti i casi la separazione del giunto, all'interno dell'area di sovrapposizione è stata raggiunta la temperatura di scorrimento.

I dati per le prove all'induttore sono relativi alla separazione dei giunti con *overlap* di 10 mm, mentre quelli per le prove a microonde sono relativi al peso del campione di 0.2 g, in quanto essendo il peso maggiore è confrontabile con la quantità di adesivo presente nei giunti con *overlap* di 10 mm.

Osservando i risultati (Tabella 5.4) si evidenzia che a parità di processo utilizzato per il riscaldamento e a parità di percentuale di *nanofiller* di magnetite (10% in peso), l'aumento della percentuale di grafene non apporta contributo al tempo di separazione. Pertanto, il riscaldamento è influenzato solo dalla percentuale di nanomagnetite.

L'adesivo modificato per arrivare alla temperatura di 150 °C (Tabella 5.4) impiega circa 10.5 s tramite riscaldamento all'induttore e circa 30 s tramite riscaldamento a microonde. In termini di tempo, quindi, vi è una riduzione del tempo di separazione di circa il 65% con l'utilizzo dell'induttore rispetto all'utilizzo delle microonde.

T_{150 °C}		
	Riscaldamento ad induzione elettromagnetica	Riscaldamento a microonde
10% magnetite e 0.1%grafene	10.72 (dev.st 0.60)	31.52 (dev.st 2.4)
10% magnetite e 0.5%grafene	10.39 (dev.st 0.81)	36.26 (dev.st 1.89)
10% magnetite e 1%grafene	11.22 (dev.st 0.72)	27.29 (dev.st 2.35)

Tabella 5.4 Confronto tra i due processi

Tuttavia, una più ampia valutazione confronta anche le potenze in gioco. In caso di microonde la potenza è di 300 W, in caso di induttore è stata necessaria una potenza di 6000 W. Per cui l'utilizzo delle microonde, come processo di separazione dei giunti incollati, può comportare un grande risparmio energetico.

Conclusioni

L'oggetto di studio di questo lavoro di tesi è stato il Prodas, adesivo termoplastico *hot-melt* già in uso nel campo dell'*automotive*. In particolare, si è verificata la possibilità di separare i giunti mediante la modifica dell'adesivo con *nanofiller* di magnetite e *nanoplatelets* di grafene che lo rendono sensibile ai campi elettromagnetici. Inoltre, si è perfezionata la miscelazione delle nanoparticelle nell'adesivo mediante un metodo innovativo che prevede l'utilizzo del microestrusore.

Una prima fase ha riguardato l'analisi dell'adesivo modificato al microscopio elettronico a scansione (SEM) per valutare l'effettiva efficienza della miscelazione al microestrusore. È emerso che, diversamente da quanto dichiarato dall'azienda produttrice, le *nanofiller* di magnetite presentano dimensioni anche molto maggiori di 50 nm. Infatti, nell'adesivo microestruso si è rilevata la presenza di particelle singole di dimensioni micrometriche, ma si è riuscita ad evitare la formazione di agglomerati garantendo una dispersione omogenea delle particelle.

I risultati delle prove di *single lap joint* dell'adesivo modificato con il 10% in peso di nanomagnetite e 0.1%, 0.5%, 1% in peso di *nanoplatelets* di grafene sono stati confrontati con quelli dell'adesivo tal quale e si è riscontrata una leggera diminuzione del carico massimo.

D'altra parte, tuttavia, l'analisi visiva delle superfici dei giunti a fine prova ha evidenziato la capacità delle *nanofiller* di ancorare l'adesivo ai substrati esaltando le capacità adesive del Prodas.

Le *nanoplatelets* di grafene sono state aggiunte con l'intento di aumentare la conducibilità termica dell'adesivo in modo da accelerare il processo di riscaldamento e rendere possibile una separazione più rapida del giunto. La verifica della reversibilità delle giunzioni è stata effettuata mediante riscaldamento all'induttore e alle microonde e dalle prove effettuate è emerso che l'adesivo nanomodificato raggiunge la fusione in entrambi i casi, consentendo la separazione dei giunti incollati.

Questo risultato è molto importante per la diffusione dell'utilizzo dell'adesivo nel settore dell'automobile dal momento che il riciclaggio e il reimpiego delle parti giunte è ormai una necessità economica ed ambientale.

Per quanto riguarda il contributo delle *nanoplatelets*, dalle prove è emerso che fino ad una concentrazione dell'1% in peso non vi è alcuna influenza sulle proprietà termiche dell'adesivo e che la velocità di riscaldamento dipende solo dalla percentuale delle *nanofiller* di magnetite. Si è calcolato, inoltre, che l'adesivo modificato in caso di riscaldamento alle microonde raggiunge la temperatura di scorrimento (150 °C) in 30 s circa, mentre all'induttore in 11 s circa, con una importante riduzione di tempo. Nella valutazione bisogna considerare, tuttavia, che la potenza dell'induttore è di circa 6000 W, quella delle microonde è di 300 W. Pertanto, l'utilizzo del microonde potrebbe portare ad un notevole risparmio energetico non trascurabile nella scelta del processo di riscaldamento.

Nonostante i risultati ottenuti, le *nanoplatelets* di grafene hanno una struttura a blocchi che le rende ottimi conduttori termici ed elettrici. Pertanto, uno studio simile, ma con adesivo modificato con una concentrazione in peso di *nanoplatelets* di grafene uguale alla concentrazione di nanomagnetite, potrebbe essere oggetto di una ricerca futura al fine di verificare la possibilità di aumentare la conducibilità termica ed elettrica dell'adesivo.

Bibliografia

- [1] G. Belingardi, V. Brunella, B. Martorana, R. Ciardiello, *Thermoplastic adhesive for automotive applications*, Adhesives-Applications and Properties, InTech, 2016
- [2] P. Cirillo, *Modellazione analitica di giunzioni incollate in materiale composito*, Tesi di dottorato, Dip. di ingegneria chimica, Università di Napoli Federico II, a.a 2015/2016
- [3] R. Muraro, *Impianti automatici per la saldatura: soluzioni e tendenze*, Tesi di laurea, Dip. di innovazione meccanica e gestionale, Università di Padova, a.a 2010/2011
- [4] G. Sala, L. Di Landro, A. Airoidi, P. Bettini, *Tecnologie e materiali aerospaziali – Ver.01*, Politecnico di Milano, cap. 44, <https://www.scribd.com/document/339227976/44Cap-Libro-Incollaggi>
- [5] E.E.M. Verna, *Preparazione e caratterizzazione di adesivi hot-melt attivabili mediante riscaldamento a induzione per processi di incollaggio reversibile*, Tesi di laurea Magistrale, Facoltà di Scienze M.F.N, Università di Torino, a.a 2011/2012
- [6] G. Fioranti, *Chimica delle superfici ed interfasi*, corso di Chimica delle Superfici ed Interfasi, Università degli studi dell'Aquila, 2016-2017
- [7] F. Trifirò, *Dalle molecole agli adesivi. La lunga strada della formulazione*, La chimica e l'industria, Settembre 2003

- [8] FEDERCHIMICA, AVISA Gruppi adesivi e sigillanti, *Materiali didattici incollaggio/adesivi*, Marzo 2006, https://avisa.federchimica.it/docs/default-source/default-document-library/materiali_didattici_adesivi.pdf?sfvrsn=7aaf0083_2
- [9] R. Ciardiello, B. Martorana, V.G. Lambertini, V. Brunella, *Iron-based reversible adhesives: effect of particles size on mechanical properties*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 2017
- [10] Anfia, Associazione Nazionale Filiera Industria Automobilistica, *Osservatorio sulla componentistica automotive italiana 2017*, pp. 25-66
- [11] Y. Lu, J. Broughton, P. Winfield, *A review of innovations in disbonding techniques for repair and recycling of automotive vehicles*, Int. J. of Adhesion & Adhesives 2014, 50; pp. 119-127
- [12] M.D. Banea, L.F.M. da Silva, R.J.C. Carbas, *Debonding on command of adhesive joints for the automotive industry*, International Journal of Adhesion and Adhesives 59, 2015; pp. 14-20
- [13] R. Ciardiello, G. Belingardi, B. Martorana, F. Bertocchi, F. Cristiano, M. Zanetti, V. Brunella, *Mechanical properties of a thermoplastic adhesive modified with graphene nanoplatelets for automotive applications*, 2016; pp. 1-7
- [14] P. Veronesi, C. Leonelli, G. Poli, *Esperienze preliminari di fusione di metalli mediante MWaH, riscaldamento a microonde*, la Metallurgia Italiana 5, 2004
- [15] A. Castro, *Proprietà fisiche della materia*, libreria universitaria, 2009
- [16] *Proprietà magnetiche*, capitolo 20; <http://www.edises.it/file/minicd/call002/Web/Cap20.pdf>
- [17] M. Ma, Y. Wu, J. Zhou, Y. Sun, Y. Zhang, N. Gu, *Size dependence of specific power absorption of Fe₃O₄ particles in AC magnetic field*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 268, 2004; pp. 33-39
- [18] M. Unibosi, *Studio delle proprietà magnetiche del sistema nanogranulare magnetite/idrossiapatite per potenziali applicazioni in nanomedicina*, Tesi di Laurea Magistrale, Università di Bologna, 2013/2014
- [19] A.M. Davidson, *Magnetic induction heating of superparamagnetic nanoparticles for applications in the energy industry*, Tesi, University of Texas at Austin, 2012

- [20] R.H. Kodama, *Magnetic nanoparticles*, Journal of magnetism and magnetic materials 200, 1999; pp. 359-372
- [21] R. Hergt, W. Andrä, C.G. d'Ambly, I. Hilger, W.A. Kaiser, U. Richter, H.G. Schmidt, *Physical limits of Hyperthermia using magnetite fine particles*, IEEE Transactions on Magnetics, 34 (5); pp. 3745-3754
- [22] R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W.A. Kaiser, Y. Lapatnikov, S. Margel, U. Richter, *Magnetite nanoparticles with very high AC-losses for application in RF-magnetic hyperthermia*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 270 (3), 2004; pp. 345-357
- [23] Z. Tang, T. Hong, Y. Liao, F. Chen, J. Ye, H. Zhu, K. Huang, *Frequency-selected method to improve microwave heating performance*, Applied Thermal Engineering 131, 2018; pp. 642-648
- [24] V. Rakesh, A.K. Datta, J.H. Walton, K.L. McCarthy, M.J. McCarthy, *Microwave combination heating: coupled electromagnetics-multiphase porous media modeling and MRI experimentation*, Aiche J. 58, 2012; pp. 1262-1278
- [25] F. Chen, A.D. Warning, A.K. Datta, X. Chen, *Susceptors in microwave cavity heating: modeling and experimentation with a frozen pie*, J. Food Eng. 195, 2017; pp. 191-205
- [26] P. Plaza-González, J. Monzó-Cabrera, J.M. Català-Civera, D. Sánchez-Hernandez, *Effect of mode-stirrer configurations on dielectric heating performance in multimode microwave applicators*, IEE Trans. Microw. Theory Tech. 53, 2005; pp. 92-99
- [27] D.E. Clark, W.H. Sutton, *Microwave processing of materials*, Annual Review of Materials Science 26 (1), 1996; pp. 299-331
- [28] M.D. Banea, L.F.M. da Silva, R.J.C. Carbas, S. de Barros, *Debonding on command of multi-material adhesive joints*, The Journal of Adhesion 93 (10), 2017; pp. 756-770
- [29] M.D. Banea, L.F.M. da Silva, R.J.C. Carbas, R.D.S.G. Campilho, *Structural adhesives modified with thermally expandable particles*, The Journal of Adhesion 91 (10-11), 2015; pp: 823-840
- [30] Scheda tecnica Prodas di Beardow Adams

- [31] E.G. Koricho, E. Verna, G. Belingardi, B. Martorana, V. Brunella, *Parametric study of hot-melt adhesive under accelerated ageing for automotive applications*, Int. J. of Adhesion & Adhesives 68, 2016; pp. 169-181
- [32] R. Ciardiello, A. Tridello, V. Brunella, B. Martorana, D.S. Paolino, G. Belingardi, *Impact response of adhesive reversible joints of thermoplastic nanomodified adhesive*, The Journal of Adhesion, 2017; pp. 1-16
- [33] Scheda tecnica Grafene G3Nan di NANESA S.r.l
- [34] Scheda tecnica Hostacom CR1171 di Lyondell-Basell
- [35] D.A. Bigwood, A.D. Crocombe, *Elastic analysis and engineering design formulae for bonded joints*, International journal of Adhesion and Adhesives 9 (4), 1989; pp.229-242
- [36] M. Montagnini, *Modelli previsionali per la resistenza statica di giunzioni incollate in materiale composito*, tesi di laurea, Università degli studi di Padova, 2013-2014
- [37] *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, [www-2.unipv.it/dottorati/scienzeetecnologie/fisica/XXII%20ciclo/SEM.pdf](http://www2.unipv.it/dottorati/scienzeetecnologie/fisica/XXII%20ciclo/SEM.pdf)
- [38] *Microscopia elettronica a scansione (SEM)*, www.polymertechnology.it/bacheca/nanocompositeform/.../micro_elettr-SEM.pdf
- [39] *Microscopio elettronico a scansione*, www.abidibo.net/media/pages/projects/doc/sem.pdf
- [40] D.C. Jiles, D.L. Altheron, *Theory of ferromagnetic hysteresis*, Journal of magnetism and magnetic materials 61 (1-2), 1986; pp. 48-60
- [41] S. Stankovic, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlaas, E.J. Zimney, E.A. Stacj, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Graphene-based composite materials*, nature 442 (7100), 2006; pp. 282-285
- [42] G. Pietrucci, *Proprietà dei materiali e prove meccaniche*, Lezioni di costruzione di macchine 10, <http://www1.unipa.it/giovanni.pietrucci/Disp/Materiali.pdf>
- [43] E. Verna, I. Cannavaro, V. Brunella, E.G. Koricho, G. Belingardi, D. Roncato, B. Martorana, V. Lambertini, V.A. Neamtu, R. Ciobanu, *Adhesive joining technologies activated by electro-magnetic external trims*, International Journal of Adhesion and Adhesives 46, 2013; pp. 21-25

[44]R. Ciardiello, G. Belingardi. B. Martorana, V. Brunella, *Influence of the induction heating process on a nano-modified adhesive for automotive applications*, 2016; pp. 1-4

Ringraziamenti

Giunta al termine di questo lavoro di tesi desidero ringraziare di cuore il Professor Giovanni Belingardi per avermi dato la possibilità di far parte di questa ricerca e per aver mostrato sin da subito interesse e fiducia per i miei studi.

Un particolare ringraziamento è rivolto a Raffaele Ciardiello, che con pazienza, professionalità e passione ha seguito tappa per tappa il mio lavoro, rappresentando, con le sue conoscenze e i suoi insegnamenti, un supporto prezioso e imprescindibile per la stesura di questa tesi.

Un sentito grazie va, infine, alla Professoressa Valentina Brunella per avermi dato la possibilità di svolgere parte della mia ricerca presso i laboratori dell'Università di Chimica e per essere sempre stata disponibile nei miei confronti.

Fabrizia