

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI  
"FEDERICO II"



FACOLTA' DI INGEGNERIA

TESI DI DOTTORATO DI RICERCA  
Ciclo XXI

IN  
TECNOLOGIE E SISTEMI DI PRODUZIONE  
INNOVATIVI

STUDIO TEORICO E  
SPERIMENTALE DELLA  
TECNOLOGIA DI PULTRUSIONE

Tutor

Candidato

Ch.mo Prof.

Ing. Antonio Langella

Ing. Renato Carbone

ANNO ACCADEMICO 2007-2008

## RINGRAZIAMENTI

Prima di iniziare la descrizione dell'attività svolta durante il mio dottorato, desidero utilizzare poche righe per ringraziare le persone che hanno permesso la realizzazione del presente lavoro ed altre a me care.

La prima di queste è il mio maestro, il Prof. Antonio Langella, mio relatore di tesi e poi tutor del corso di dottorato, un ringraziamento particolare per le opportunità di crescita come ingegnere concessemi in questi anni e per aver reso possibile la realizzazione del lavoro in oggetto, anche economicamente. Un grazie anche al Prof. Ignazio Crivelli Visconti che insieme al Prof. Langella hanno reso possibile la mia piccola esperienza di ricerca all'estero che non poco ha contribuito al raggiungimento della consapevolezza su ciò che significa portare avanti una attività di ricerca in piena autonomia.

Un ringraziamento va agli ex tesisti, ora ingegneri che hanno condiviso con me alcune delle attività svolte presso i laboratori del DIMP, gli ingegneri Marco Pucci e Donato Verace per l'attività preliminare utile ad indirizzare il presente lavoro sui giusti binari, e nell'ultima fase l'ormai prossimo ingegnere Raffaele Beducci. Un grazie va anche al sig. Andrea Barone, tecnico di laboratorio del DIMP, il cui apporto alla parte pratica del mio studio non può essere trascurato. Per non far torto a nessuno, desidero ringraziare tutti coloro che possano ritenere di aver contribuito, in maniera più o meno diretta, alla realizzazione del presente lavoro.

Infine, anche se non per ultimi, desidero ringraziare i miei familiari. Un grazie a mia madre e mio fratello per avermi lasciato lavorare con tranquillità nell'ultima concitata fase della stesura della presente e a mia sorella, che si è sposata al momento giusto risparmiandomi il sicuro fastidio che mi avrebbe procurato nel periodo finale del dottorato.

## INDICE

<b>INTRODUZIONE</b>	<b>1</b>
<b>1. La pultrusione: tecnologia per la produzione di materiali compositi</b>	<b>3</b>
1.1 Descrizione del processo di pultrusione	4
1.2 Descrizione di una tipica macchina di pultrusione	4
1.3 Storia del processo di pultrusione	8
1.4 Mercati della pultrusione	9
1.5 Progettazione di manufatti pultrusi	13
1.6 Forme strutturali mediante pultrusione	16
1.7 Materie prime per gli FRP	17
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	22
<b>2. La pultrusione: studi scientifici</b>	<b>23</b>
2.1 Fenomeni coinvolti nel processo di pultrusione	25
2.2 Modellazione dei fenomeni coinvolti nella pultrusione	26
2.3 Studi sulla pultrusione, una sintesi	28
2.4 Simulazione dei profili termici e di cura in aste pultruse in composito	30
2.5 Modellazione numerica di una trave composita ad I	39
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	49

<b>3. La pultrusione: analisi teorico-numerica del processo</b>	<b>51</b>
3.1 Il metodo degli elementi finiti	52
3.2 Equazioni adoperate nel modello del processo di pultrusione	53
3.3 Parametri fisici dei materiali impiegati	55
3.4 Analisi numerica preliminare	57
3.5 La pultrusione a step	59
3.5.1 Valutazioni sperimentali sulle superfici curate	61
3.6 Modello numerico per la pultrusione a step	62
3.6.1 Descrizione del modello	63
3.6.2 Le proprietà termiche	68
3.6.3 I risultati	72
3.7 Ottimizzazione della velocità di tiro	73
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	76
<b>4. Realizzazione dei provini</b>	<b>77</b>
4.1 Schematizzazione di un apparato per la pultrusione a step	77
4.2 Problematiche iniziali	79
4.3 Materiali impiegati	81
4.4 Descrizione dell'attrezzatura di pultrusione	85
4.5 Piano sperimentale	93
4.6 Produzione sperimentale dei profili pultrusi	94
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	101

<b>5. Caratterizzazione meccanica dei provini</b>	102
5.1 Misurazione del diametro dei provini	102
5.2 Descrizione dei test meccanici: la prova di trazione	104
5.3 Analisi dei risultati	108
5.4 Pultrusione e pultrusione a step, confronto conclusivo	116
<b>CONCLUSIONI</b>	120

## INTRODUZIONE

In questo lavoro di tesi di dottorato di ricerca saranno presentati i risultati dell'attività, svolta presso il Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione dell'Università degli Studi di Napoli Federico II, concentrata sullo studio del miglioramento della tecnologia di pultrusione per la fabbricazione di elementi a simmetria cilindrica in materiali compositi.

La tesi a partire dalla descrizione del processo tradizionale ne segue le tappe fondamentali dello sviluppo tecnico e scientifico. Nel 1951 si ebbe il deposito del primo brevetto negli USA mentre negli anni successivi e specialmente negli ultimi venti anni si è avuto un incremento costante in diversi settori di mercato anche in Europa. Una breve analisi della situazione attuale e futura del mercato dei prodotti pultrusi è stata affrontata anche in considerazione al mercato globale e al rafforzarsi delle potenze asiatiche emergenti, Cina ed India, nel settore tecnologico-produttivo.

Lo studio della bibliografia tecnica e scientifica disponibile ha consentito di ampliare le conoscenze sulla modellazione del processo di pultrusione al fine di verificare l'influenza dei parametri che concorrono alla realizzazione dei profili dei manufatti pultrusi.

Sono state approfondite, in questa fase, sia le conoscenze sui principali fenomeni che regolano il processo e come essi interagiscono tra loro che le conoscenze sulle tecniche di modellazione numeriche.

Dagli studi condotti e da una idea originale è stato studiato un nuovo tipo di processo per pultrusione indicato nella presente tesi come "pultrusione a step".

Lo studio di questo processo è stato affrontato con lo sviluppo di un modello numerico e con la successiva ampia sperimentazione realizzata su di un impianto prototipale appositamente sviluppato e realizzato.

## Capitolo 1

### **La Pultrusione: tecnologia per la produzione dei materiali compositi**

Un composito pultruso consiste di materiali di rinforzo, della resina che lega gli strati di rinforzo tra di loro, una eventuale strato di mat allo scopo di migliorare la resa superficiale del composito, la resistenza chimica e la resistenza alle condizioni ambientali, e una varietà di materiali secondari tali come pigmenti per impartire il colore desiderato, un accelerante per la cura della resina, un agente distaccante interno, riempitivi inerti, ecc.

Il materiale di rinforzo normalmente usato sono le fibre di vetro in forma di trefoli intrecciati in stuoie e roving continuo. Laddove la reperibilità delle fibre di rinforzo in forma di stuoie risulta difficoltosa, devono essere utilizzate stuoie di fibre tagliate a bassa solubilità [1]. La resina impiegata può essere una resina poliestere insatura, una resina vinil-estere oppure una resina epossidica, ma approssimativamente il 90% dei produttori di pultrusi usano correntemente resina poliestere [1].

La figura 1.I mostra una vista esplosa di un tipo di composito pultruso contenente sia le stuoie che i roving di rinforzo. Questa formulazione dovrebbe essere bilanciata per prevenire che l'elemento curato presenti torsioni o curvature. Profili non bilanciati vengono talvolta realizzati per specifiche ragioni di progetto. Alcuni pultrusi come barre o barre di assemblaggio, contengono solamente roving come rinforzo.

## 1.1 Descrizione del processo di pultrusione

Il processo di pultrusione generalmente consiste di fibre di rinforzo più comunemente di vetro in forma di roving e/o stuoie continue, che attraversano un bagno di resina realizzando la fase di impregnazione, e poi in un sistema di preforma in cui la sezione è parzialmente formata e l'eccesso di resina e/o aria sono rimossi, ed infine un die riscaldato in cui passano le fibre impregnate ed il profilo è curato con continuità.

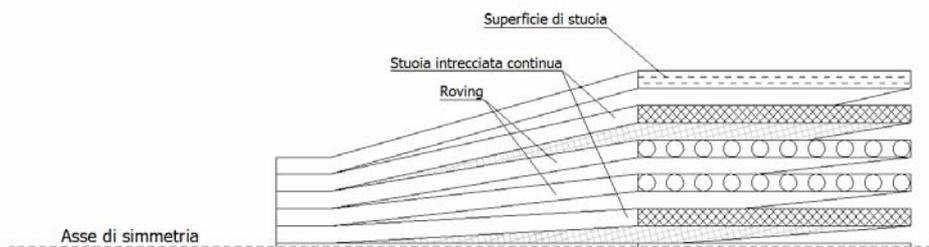


Figura 1.I Vista esplosa di un laminato pultruso.

## 1.2 Descrizione di una tipica macchina di pultrusione

Un'attrezzatura tipica di pultrusione consiste dei seguenti elementi, come mostrato in figura 1.II:

1. Rastrelliera
2. Recipiente di Resina
3. Die di formatura
4. Die riscaldato di metallo accoppiati
5. Meccanismo di tiro
6. Sistema di taglio

Per forme con cavità un mandrino è installato in testa al recipiente di resina e si estende attraverso la sezione di formatura come mostrato in figura 1.III [2].

### LA RASTRELLIERA

La rastrelliera per roving continui in genere consiste di una semplice scaffalatura per inserire i rotoli di roving da tirare e da piastre forate in materiale ceramico posizionate immediatamente sopra il centro di tiro dei rotoli ad intervalli convenienti per condurre le fibre di rinforzo attraverso il bagno di resina. Nella preparazione del processo di

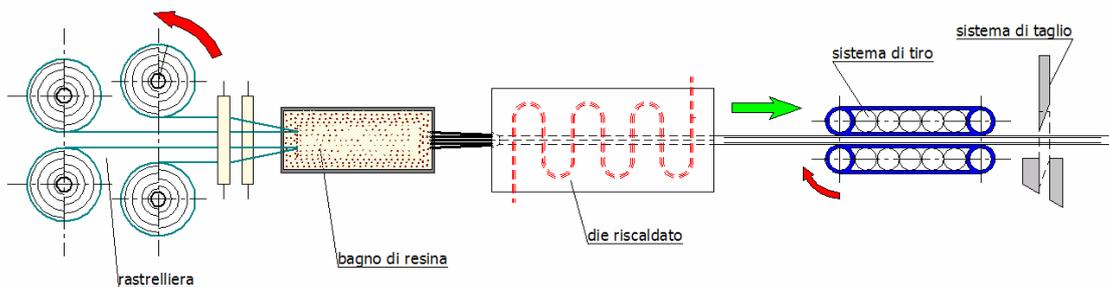


Figura 1.II Schematizzazione di un tipico apparato di pultrusione.

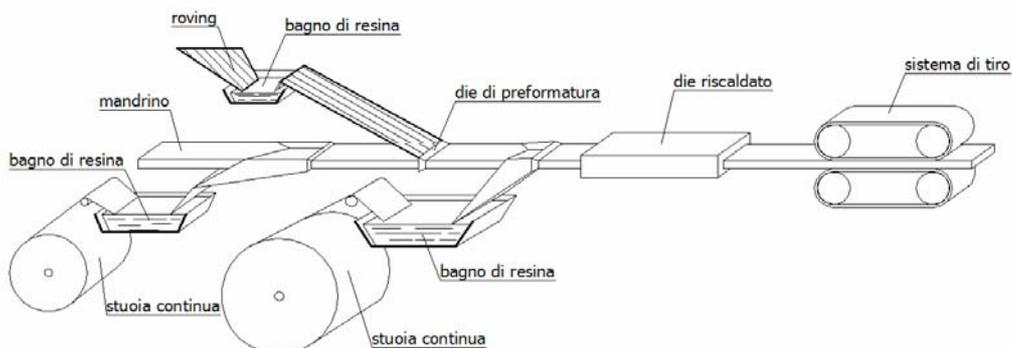


Figura 1.III Schema di pultrusione con mandrino.

pultrusione bisogna tenere la massima cura per assicurare che i filamenti non frizionino l'uno contro l'altro generando una considerevole carica statica e causare "increspature" (fuzz balls) nel recipiente della miscela di resina, incrementando la sua viscosità [1]. Scaffalature metalliche rappresentano la migliore scelta poiché esse possono essere collegate al sistema di messa a terra e dissipare così la carica statica. Un'alternativa all'uso di guide con fori ceramici e un più elementare sistema di tubi in vinile per guidare i filamenti di rinforzo dalla rastrelliera al recipiente di resina, ciò potrebbe prevenire molti dei problemi precedentemente introdotti.

### *RECIPIENTE DI RESINA*

Il bagno di resina, o più in generale il recipiente di resina, è in lamiera di metallo o alluminio contenente all'interno rulli che forzano il materiale di rinforzo al di sotto della superficie della miscela di resina liquida. Molti recipienti di resina ben realizzati contengono un insieme di rulli o fessure all'estremità di uscita che possono essere regolati per asportare parte dell'eccesso di resina dalle fibre di rinforzo. Un pettine o una piastra grigliata generalmente è prevista all'estremità di ingresso ed uscita del recipiente del bagno di resina per tenere i filamenti di rinforzo in allineamento orizzontale nell'attraversamento del recipiente. Il recipiente dovrebbe anche avere un tappo di drenaggio per svuotare la miscela.

### SISTEMA DI PREFORMATURA

Il sistema di preformatura consolida la fase di rinforzo avvicinando la forma del composito verso quella finale fornita dal die. Questi possono essere costruiti in flourocarbonato o di polietilene ad alto peso molecolare poiché essi sono facili da fabbricare e da pulire, o di piastre di acciaio al cromo per una durata maggiore su lunghi cicli di produzione.

### DIE RISCALDATI

Le piastre metalliche al cromo accoppiate possono essere riscaldate da cartucce elettriche, da nastri riscaldanti o attraverso oli caldi. Sezioni sottili sono, in genere, riscaldate più facilmente mediante conduzione. La cura di sezioni unidirezionali spesse può essere accelerata e resa più uniforme usando sia le radiazioni per radiofrequenze (RF) che scambi termici conduttivi. Per cure con radio frequenze (RF) è necessario avere una sezione corta dello stampo costruita in un materiale trasparente alle radiazioni RF, tale come il Teflon<sup>TM</sup> [1] o per supportare i filamenti di rinforzo impregnati su ciascun lato della stazione RF aperta, con griglie o elementi guida.

### SISTEMA DI TIRO

Il sistema di tiro può essere costituito sia da un paio di caterpillar contenenti cuscinetti imbottiti che ingaggiano il pultruso, che da un doppio set di cilindri di afferraggio con cuscinetti imbottiti che possono essere sincronizzati per un tiro continuo, o infine un singolo cilindro per un tiro intermittente.

### SISTEMA DI TAGLIO

Un conveniente sistema di taglio impiega un disco abrasivo o un filo continuo diamantato e qualche volta un sistema di raffreddamento spray. In aggiunta al raffreddamento del disco di taglio e al miglioramento della apparenza della sezione di taglio, lo spray di raffreddamento minimizza anche le quantità di polveri. Il sistema di taglio lavorerà durante la corsa di andata. Il carrello portante il sistema di taglio è vincolato al prodotto pultruso durante l'effettiva operazione di taglio.

### **1.3 Storia del processo di pultrusione**

Probabilmente la prima macchina di pultrusione operativa è stata al Polygon Plastic [3]. Il brevetto iniziale negli Stati Uniti fu emesso nel 1951 [4]. Nei primi anni '50 gli apparati di pultrusione per la produzione di semplici barre solide di assemblaggio furono operativi in diversi impianti. Molti di quelle macchine risultavano progettate e costruite in "casa" e dotate di sistemi di tiro intermittente [1].

Nella metà degli anni '50, furono disponibili macchine per la pultrusione in continuo [3]. Dalla fine degli anni '50 iniziò la produzione di forme strutturali di pultrusi. Negli anni '70 approssimativamente 20 pultrusori realizzavano circa 10 mln di chilogrammi di compositi negli Stati Uniti.

L'introduzione di forme strutturali diede un buon impulso alla diffusione della pultrusione e dal 1976 quaranta pultrusori industriali dedicati e di piccole dimensioni realizzarono 40 mln di pounds di compositi (i dettagli del mercato è riportato in tabella 1.I). Nel 1996, da un'indagine svolta presso la Omega Polymer Technology

Inc. [5] è emerso che il mercato per i prodotti pultrusi negli Stati Uniti si aggirava tra i 61 e 91 mln di chilogrammi considerando anche la produzione di parti assemblate, con un incremento atteso del 5%.

**Tabella 1.I** Dati mercato beni prodotti mediante pultrusione.

AREA MERCATO	1976		1981		1983	
	10 <sup>6</sup> kg	%	10 <sup>6</sup> kg	%	10 <sup>6</sup> kg	%
Elettrico/Elettronico	15000	37.5	19800	36.0	21000	33.3
Res. alla corrosione	3100	7.7	14300	26.0	16000	25.5
Consumo/Ricreativo	15500	38.8	12900	23.5	14000	22.2
Costruzioni	1800	4.4	2900	5.2	5000	7.9
Trasporti terrestri	2500	6.3	4300	7.8	5000	7.9
Misti	2100	5.3	800	1.5	2000	3.2
<b>Totale</b>	<b>40000</b>	<b>100</b>	<b>55000</b>	<b>100</b>	<b>63000</b>	<b>100</b>

Fonte: Pultrusion Technology, Inc.

#### 1.4 Mercati della pultrusione

I prodotti inizialmente realizzati mediante il processo di pultrusione riguardarono l'ambito degli oggetti destinati al mercato ricreativo/sportivo (es. canne da pesca) e nel mercato elettrico (barre spaziatrice nei trasformatori). Nei primi anni il mercato elettrico dominò la commercializzazione della pultrusione con la maggior parte dei pultrusori dedicati a quest'area. Non appena nuovi pultrusori si affacciarono sul mercato la quantità delle applicazioni per i prodotti pultrusi aumentò. I dettagli del mercato per gli anni 1976, 1981 e 1983 sono mostrati in tabella 1.I.

Il mercato dei beni di consumo/ricreativo ed elettrico dominarono il commercio della pultrusione nel 1976. Successivamente il mercato elettrico ha continuato ad espandersi. La lista riportata di seguito contiene un dettaglio delle applicazioni elettriche, che ancora oggi risulta un vasto campo di impiego delle plastiche fibro-

rinforzate (FRP) in forma pultrusa. Tale lista è seguita da un'altra simile riferita al campo dei beni di consumo/ricreativo. Entrambi i mercati hanno incrementato la loro produzione ma non con lo stesso ritmo delle altre aree di mercato così che la loro quota totale di mercato negli anni è declinata leggermente. Nel periodo 1976-1981 il mercato dei prodotti resistenti alla corrosione è esteso più velocemente delle altre aree così che dal 1981 questo si è piazzato al secondo posto in termini di volume di prodotti commercializzati, alle spalle del mercato per le applicazioni elettriche.

#### *Applicazioni elettriche per prodotti pultrusi*

- |  |                                    |
|--|------------------------------------|
| 1. Barre spaziatrici nei trasformatori         | 6. Cunei ad U per motori statorici |
| 2. Pali per linee elettriche                   | 7. Bracci di servizio per carri    |
| 3. Scale                                       | 8. Attuatori di interruttori       |
| 4. Barre supporto dei canali per comunicazione | 9. Tubi di fusibili                |
| 5. Vassoi di supporto cavi                     |                                    |

#### *Applicazioni di elementi di consumo/ricreative per prodotti pultrusi*

- |                            |                                   |
|----------------------------|-----------------------------------|
| 1. Canne da pesca          | 11. Pale di eliche                |
| 2. Stecche per vele        | 12. Archi e frecce                |
| 3. Aste per tende          | 13. Balestre                      |
| 4. Antenne CB              | 14. Mazze da golf                 |
| 5. pattini per tavoli      | 15. Aste per bandiere             |
| 6. Maniche per utensili    | 16. Aste per il salto dell'asta   |
| 7. Aste da sci             | 17. Barre per xilofono            |
| 8. Mazze da hockey         | 18. Aste per ombrelli             |
| 9. Sostegno per recinzioni | 19. Elementi per gatti delle nevi |
| 10. Elementi per moto      |                                   |

Mentre le applicazioni elettriche e di consumo/ricreative hanno dominato il commercio della pultrusione, il segmento che ancora oggi mostra forti ritmi di crescita è il mercato dei prodotti resistenti alla corrosione, mostrate nella lista seguente [1, 6].

*Forme pultruse per oggetti resistenti alla corrosione*

- |                           |   |
|---------------------------|---|
| 1. Ponti e piattaforme    | 10. Guide di scorrimento                      |
| 2. Griglie per pavimenti  | 11. Condotti per barre di aspirazione olio    |
| 3. Rotaia a mano          | 12. Supporti interni per recipienti           |
| 4. Telai per impalcature  | 13. Lame dispositivi antiappannamento         |
| 5. Supporti tubi          | 14. Forme strutturali                         |
| 6. Scale                  | 15. Spazzole bagnate per industrie di potenza |
| 7. Supporti strutturali   | 16. Vassoi per supporti cavi                  |
| 8. Condotture e tubi      |   |
| 9. Piastre di sbarramento |   |

Il mercato dei trasporti per le forme pultrusi, come mostrato sotto è stato inizialmente deludente, ma c'è stato un considerevole lavoro di sviluppo in questa area. Alcuni di questi sviluppi ha coinvolto la pultrusione di prodotti allo stadio B modellato poi in stampi metallici accoppiati [7].

*Forme pultruse per usi del trasporto*

- |   |   |
|---|---|
| 1. Barre di carico per autocarri e carri ferroviari | 5. Porta pacchi autobus                     |
| 2. Piastre per pedate                               | 6. Sedute                                   |
| 3. Montante sostegno rimorchio                      | 7. Lamiere piatte per autocarri refrigerati |
| 4. Copri contatto traversa per metropolitane        | 8. Paletta per sospensioni                  |

L'uso di forme pultruse per usi costruttivi è più sviluppato in Europa rispetto agli USA, la lista seguente riporta gli elementi più comunemente realizzati mediante pultrusione [1, 8].

*Forme pultruse per usi costruttivi*

- |                                    |   |
|------------------------------------|---|
| 1. Piattaforme di lavoro portabili | 7. Strutture per case ecologiche              |
| 2. Sostegno di segnali             | 8. Sezioni di pannelli per costruzioni        |
| 3. Sostegni lampioni               | 9. Segnali                                    |
| 4. Orature dei tetti               | 10. Indicatori di delimitazione di autostrade |
| 5. Grondaie                        | 11. Tiranti per ponti                         |
| 6. Sistemi per vetrate             |   |

Esistono anche utilizzi misti dei profili pultrusi, tra i quali troviamo le applicazioni agricole grazie alla loro resistenza chimica quando questi vengono in contatto con fertilizzanti, acque di scolo, terreno, ecc.

*Forme pultruse per usi misti*

- |                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| 1. Schermi termici per fotocopiatrici | 3. Carri per fattorie                                    |
| 2. Stecche per recinti di animali     | 4. Piattaforme per impianti nel<br>processamento di cibo |

Nel 2006 in occasione della conferenza tenuta dalla European Pultrusion Technology Association (EPTA), l'espansione del mercato dei prodotti pultrusi fu analizzato considerando il fenomeno della globalizzazione e dei nuovi mercati emergenti. Il mercato cinese, indiano e dell'est Europa sono risultati quelli maggiormente in espansione rispetto ai tradizionali mercati (USA e Europa occidentale). La ragione

principale di ciò non deve essere ritenuto solamente il basso costo del lavoro, ma anche le opportunità di vendita nell'area geografica di tali paesi [6]. Per la sola Cina è stato stimato che circa 60 mln di chilogrammi di fibre di vetro sono impiegate per l'industria della pultrusione, con l'intenzione di quest'ultima di ridurre ulteriormente la propria dipendenza da aziende straniere coltivando e sviluppando proprie tecnologie.

### **1.5 Progettazione di manufatti pultrusi**

I principi usati nella progettazione strutturale con gli FRP possono essere confrontati con quelli per l'acciaio o alluminio. Nella normale progettazione di strutture in metallo nell'ambito del campo elastico si assume che le tensioni in tali metalli non saranno mai più elevate dei rispettivi limiti di proporzionalità. All'interno di questo campo elastico si dice che i materiali obbediscono la legge di Hook; cioè, la tensione unitaria è proporzionale all'unità di deformazione. Nessun materiale è perfettamente elastico ma mediante esperimenti è stato trovato che per molti materiali di uso ingegneristico approssimano questa condizione abbastanza fedelmente, all'interno di certi limiti. Con i materiali FRP non c'è nessun punto nella curva tensione-deformazione come è presente, invece, nei diagrammi per gli acciai. La tensione è direttamente proporzionale al carico applicato fino al punto di cedimento catastrofico.

Nella progettazione con laminati FRP per strutture sottoposte a carichi è indispensabile considerare i coefficienti di progetto. Il coefficiente di progetto o il coefficiente di sicurezza è definito come rapporto tra la resistenza ultima del

materiale e la tensione di esercizio permessa. In molti campi le tensioni permesse sono specificate da regolamenti emessi da rispettivi enti autorizzati.

**Tabella 1.II** Effetto del tipo di carico sui fattori di progetto.

TIPO CARICO	Minimo Fattore di Progetto
Carichi statici di breve durata	2.0
Carichi statici di lunga durata	4.0
Carichi variabili o che cambiano	4.0
Carichi ripetuti, Carichi di inversione, Carichi di fatica	6.0
Carichi da impatti	10.0

Le tensioni ultime dei laminati FRP in trazione, compressione e flessione, possono essere forniti dai produttori di tali elementi, ma è in genere al progettista scegliere l'opportuno coefficiente di progetto della parte. La natura del carico a cui la struttura sarà sottoposta e le condizioni termiche dell'ambiente in cui essa lavorerà influenzano direttamente la fase di progettazione. Le proprietà di resistenza degli FRP tendono ad aumentare con la diminuzione della temperatura e viceversa. La tabella 1.II elenca i coefficienti di progettazione per diversi tipi di carichi [9] mentre la tabella 1.III riporta gli effetti della temperatura su un sistema FRP. Una struttura che in servizio si troverà a lavorare a temperature diverse da quella normale, sarebbe desiderabile testare il laminato alla temperatura di esercizio.

**Tabella 1.III** Effetto Della temperatura su un sistema FRP.

Temperatura	Resistenza a Trazione [MPa]	Modulo di Elasticità [GPa]
24 °C	137.90	15.86
52 °C	110.32	12.41
80 °C	82.74	9.65
94 °C	68.95	8.27

Fonte [9]

**Tabella 1.IV** Proprietà dei materiali strutturali.

PROPRIETA'	Pultrusi		SMC Stampati	Lamiere Alluminio	Acciaio Inossidabile	Acciaio a basso tenore di Carbonio
	Aste e Barre	Lamiere				
Contenuto Vetro (perc. In peso)	70	60	25-35	-	-	-
Resistenza a Flessione [MPa]	689.50	206.85	170-270	138.00	205-240	193.06
Modulo a Flessione [GPa]	41.37	13.79	8.96-12.41	68.95	193.06	206.85
Resistenza a Trazione [MPa]	689.50	137.90	83-138	41-186	205-240	186-228
Modulo a Trazione [GPa]	41.37	12.41	6.20-14	68.95	193.06	206.85
Resistenza ad Impatto [J/m]	2615.9	960.9	534-1067	-	455-590	-

Fonte: Ashland Chemical Company

In tabella 1.IV sono riportate le proprietà di aste pultruse con il 70% di contenuto in vetro, laminati pultrusi con il 60% del contenuto in vetro, SMC, alluminio, acciaio inossidabile ed acciaio a basso tenore di carbonio. Confrontando i moduli elastici, per esempio, l'asta pultrusa al 70% in vetro con l'alluminio, può essere visto che dal punto di vista della rigidità è necessario un pultruso con spessore maggiore a parità di larghezza per poter uguagliare quello dell'alluminio.

## **1.6 Forme strutturali mediante pultrusione**

Forme strutturali pultruse rappresentano un'importante mercato in espansione. Queste forme risultano particolarmente utili negli impianti chimici, negli impianti per il trattamento di acque ed acque reflue, piattaforme di trivellazione off-shore, griglie, ecc. Le prime forme strutturali pultruse furono realizzate in conformità agli standard per gli acciai. Ma emerse, quasi immediatamente, il problema del corrugamento del rinforzo legato alla natura eterogenea dell'FRP e del fenomeno di ritiro durante la cura in relazione al tipo e quantità di resina impiegata. Questo problema può essere illustrato mediante la progettazione di una struttura angolare [1]. In figura 1.IV la struttura angolare in acciaio è riportata in sezione. La grande quantità di materiale presente nella zona d'angolo è particolarmente nociva. Ciò causa la riduzione dell'angolo tra le superfici perpendicolari delle parti, come mostrato in figura. Lo spostamento dalla forma geometrica "ideale" peggiora al crescere delle dimensioni lineari delle sezioni. Per risolvere questo problema l'angolo della sezione trasversale deve essere ridisegnato come mostrato in figura 1.IV.

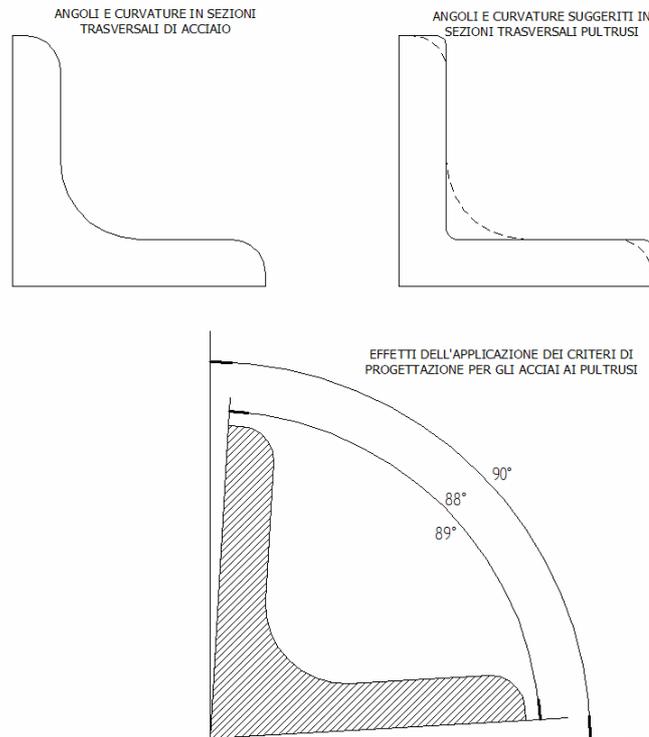


Figura 1.IV Differenze tra la progettazione angolare in acciaio e in FRP.

## 1.7 Materie prime per gli FRP

Di seguito saranno brevemente analizzate le caratteristiche dei materiali più comunemente utilizzati nella produzione delle Plastiche Fibro-Rinforzate (FRP), con particolare enfasi per quelli impiegati nella pultrusione.

### RESINE POLIESTERE INSATURE

Il tipo di resina poliestere usata nei sistemi FRP è una resina rigida altamente reattiva. Una delle resine più impiegata per la produzioni di parti automobilistico è la resina maleic-propilen-glicolo in cui la resina di per se conferisce un comportamento molto fragile. Gli additivi termoplastici, in aggiunta alla loro funzione primaria di

conferire proprietà superiori di superfici, aiuta a plasticizzare parzialmente il sistema per superare in parte tale fragilità. Le resine poliestere isoftaliche sono altre resine di impiego comune, molto reattive e rigide.

Le resine poliestere (sia di tipo ortoofaliche che isoftaliche) sono usate per la realizzazione di circa il 90% degli elementi pultrusi.

Tutte le resine contengono inibitori per consentire una opportuna durata al prodotto in termini di conservazione prima e dopo la vendita. In alcune resine è possibile migliorare le velocità di pultrusione riducendo o rimuovendo questi inibitori.

### *RESINE VINILESTERE*

Le resine vinilesteri sono resine con resistenza chimica e proprietà fisiche superiori alle poliesteri, le proprietà di trattamento di queste resine sono superiori sia alle poliestere che le epossidiche, mantenendo allo stesso tempo un altro grado di resilienza.

### *RESINE EPOSSIDICHE*

Le resine epossidiche possiedono buone proprietà elettriche, chimiche e termiche. Tali resine esibiscono un fenomeno di ritiro molto basso durante il processo di cura e forniscono una buona adesione ad una varietà di superfici e materiali.

### ADDITIVI TERMOPLASTICI

Molte delle più vecchie resine termoplastiche a basso costo hanno trovato impiego come additivi non in vista nei sistemi FRP, la letteratura comprende molte tipologie di resine termoplastiche impiegabili nella realizzazione di parti in FRP ma non tutte lo sono dal punto di vista economico. Un esempio di additivo termoplastico impiegabile è il polivinil acetato.

### RIEMPITIVI INORGANICI

I principi che regolano l'utilizzo di riempitivi inorganici in una formulazione degli FRP sono i seguenti [10]

1. riduzione della contrazione da polimerizzazione
2. regolazione della plasticità del composito.

I riempitivi dovrebbero essere asciutti, cioè dovrebbero avere un contenuto di acqua inferiore allo 0.5%; dovrebbero essere uniformi e privi di contaminanti.

I riempitivi si suddividono a seconda delle dimensioni delle particelle che lo compongono, in grossolani e fini. Quelli grossolani sono formati da particelle aventi dimensioni medie di 8 micron o superiori. I riempitivi fini sono quelli con dimensione medie delle particelle di 5 micron o meno [11, 12].

### FIBRE DI RINFORZO – ROVING

Un trefolo continuo di roving in fibre di vetro è una collezione di filamenti continui di vetro. Questo trefolo è raccolto senza torsione meccanica ed è avvolto anche sotto

tensione in balle cilindriche su macchine avvolgitrici universali. I trefoli che formano questi roving risultano composti ciascuno di un gruppo di filamenti continui o fibre di vetro singole. La miscela denominata "size" in letteratura inglese rappresenta un miscuglio di elementi quali: agente accoppiante, lubrificante, modificatori, ecc. alla quale è conferito il compito di mantenere legati i singoli filamenti nel trefolo e proteggere lo stesso trefolo durante futuri processamenti.

### STUOIE DI RINFORZO

Generalmente sono di due tipi: stuoie di fibre corte e stuoie di fibre continue. Entrambe le tipologie offrono lo stesso grado di non direzionalità del rinforzo, ma hanno differenti caratteristiche di manipolazione e trattamento. Le stuoie a fibre corte sono disponibili in molti spessori descritti in termini di peso per unità di superficie, mentre le stuoie continue sono impiegate nei prodotti pultrusi per fornire un rinforzo laterale al profilo o al laminato.

### PEROSSIDI ORGANICI

Perossidi organici sono utili come iniziatori o agenti reticolanti [13]. La velocità a cui un perossido si decompone in radicali liberi è dipendente dalla temperatura [14], all'aumento della temperatura la decomposizione del perossido cresce. Poiché la reazione di polimerizzazione avviene a varie temperature, perossidi organici sono stati sviluppati con differenti velocità di decomposizione che sono convenientemente

espresse mediante "half-life time" intervalli di mezza vita (il tempo richiesto dal perossido in una soluzione diluita per decomporsi del 50% ad una data temperatura).

### AGENTI DISTACCANTI

I lubrificanti o gli agenti distaccanti devono rispettare le seguenti caratteristiche:

1. devono essere compatibili al processo;
2. non influenzare negativamente le proprietà finali del prodotto;
3. non conferire colori indesiderati
4. devono essere facilmente aggiunti alla miscela di resina.

La scelta del lubrificante diventa un compromesso con la scelta del sistema di resina.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. Raymond W. Meyer, B. S. Ch. E., Handbook of Pultrusion Technology. Chapman and Hall, New York 1985
2. Tickle J. D., Pultrusion Step Up the Challenge to Structural Steels. Machine Design, 1977, pp.163-167
3. Martin J., Plastics Products Design Handbook. Part B, Chapter 3: Pultrusion. Marcel Dekker, New York 1983
4. Howald A. M., Meyer L. S., U.S. Patent 2.571.717, Shaft For Fishing Rod, 1951
5. Weaver A., Reinforced Plastics. May 1996 pp. 44-46
6. Jacob A., Reinforced Plastics. May 2006 pp. 38-41
7. Anon, Pultrusion Processing: New Technology That Borders On the Exotic. Plas. Mach. And Equip., 1980, pp.30-38
8. Jacob A., Reinforced Plastics. June 2004 pp. 30-32
9. Gaylord M. W., Reinforced Plastics-Theory and Practice. Cahnners Books, Boston 1974
10. Ferrigno T. H., Effects of Fillers on the Surface Appearance of Molded Premix Compound. Minutes SPI Premix Committee Meeting, New York City 1965
11. Copeland J. R., Rush O. W., Reinforcing with Wollastonite Filler Makes for a Tougher Polypropylene. Modern Plastics 56, 1979 pp. 68-70
12. Key W. W., Chalk and Whiting. In Industrial Minerals and Rocks, 3<sup>rd</sup> ed. J. L. Gillson, ed. , A.I.M.E., New York 1960
13. Mageli O. L., Kolczynski R., Ind. Engr. Chemistry 58, 1966 p. 25
14. Mageli O. L., Shephard C. S., Organic Peroxides. Chap. 1, Sweon; Wiley Interscience, New York 1970

## Capitolo 2

### **La pultrusione: studi scientifici**

Nel capitolo precedente è stato visto che il primo processo di pultrusione è stato realizzato agli inizi degli anni '50 [1], ma solamente nei successivi anni '70 tale tecnologia ha trovato un'ampia diffusione anche grazie alla messa a punto del processo e all'ampliamento del mercato dei suoi prodotti. Dagli anni '80 diversi lavori scientifici sulla tecnologia di pultrusione sono stati condotti al fine di studiare gli effetti dei parametri del processo sulla produttività e qualità degli oggetti con essa realizzati. Infatti, tale necessità è definita in [2] dove si evidenzia che per la produzione di profili pultrusi con una qualità alta e costante è necessario adattare e controllare il processo di pultrusione. Per raggiungere un'uniforme grado di cura nella sezione trasversale di un prodotto è essenziale che l'andamento della temperatura all'interno del die segua un definito profilo. Su tali basi, la necessità di sviluppare degli opportuni modelli per simulare ed ottimizzare il processo di pultrusione è divenuto il principale obiettivo della ricerca in questo settore. Su tale aspetto le ricerche condotte da diversi gruppi di lavoro hanno beneficiato della crescita e sviluppo dei mezzi di calcolo, ecco perché a partire dagli anni '80 modelli più o meno sofisticati per il processo di pultrusione sono stati realizzati e talvolta verificati mediante approcci sperimentali.

Un limite della pultrusione, che ad oggi si cerca di superare è la realizzazione di soli profili a sezione unidirezionale e costante [3]; infatti presso il Warwick Manufacturing Group dell'Università di Warwick è stato messo a punto un processo di pultrusione tridimensionale in grado di inserire curve ed angoli adoperando un die montato su di un braccio robotico. È ancora lontana l'applicabilità di tale processo tecnologico nell'ambito produttivo.

Per quanto concerne la modellazione del processo di pultrusione, obiettivo di molti ricercatori, è necessario evidenziare che i fenomeni che intervengono durante il suddetto processo sono multipli, e possono essere presi in esame tutti o alcuni in base al tipo di studio che si è intesi realizzare. Essenzialmente i fenomeni presenti sono i seguenti:

1. Scambio termico;
2. Cinetica di cura o polimerizzazione;
3. Flusso della resina all'interno della matrice;
4. Espansione del profilo durante la cura.

Di questi fenomeni i primi due risultano i principali nell'ambito di tale processo tecnologico, mentre il terzo è generalmente trascurato ed il quarto è coinvolto negli studi che hanno l'obiettivo di valutare lo stato tensionale sul profilo e la valutazione delle forze di tiro.

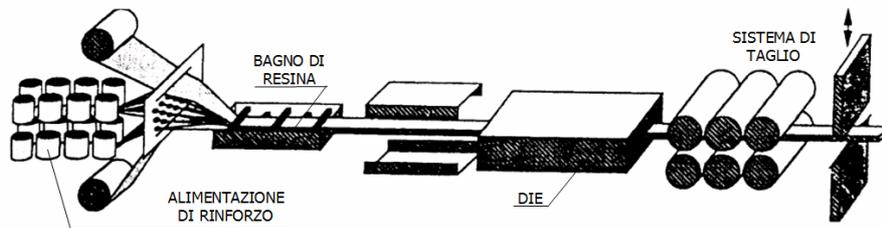


Figura 2.I Schema di un pultrusore per materiali compositi.

## 2.1 Fenomeni coinvolti nel processo di pultrusione

In questa sezione saranno riassunti brevemente i fenomeni interessati durante la pultrusione di materiali compositi, figura 2.I. Assumiamo di seguire il percorso delle fibre impregnate all'interno del die, si osserva che non appena il sistema resina-fibre entra all'interno del die riscaldato il calore è trasferito dalle pareti del die alla miscela resine fibre che contemporaneamente sono compattate in seguito alla geometria imposta dalla cavità della matrice (die). A causa della bassa conduttività termica della miscela, la temperatura al centro del materiale è più basso di quella in vicinanza delle pareti del die. Comunque, quando la temperatura nel sistema resina-fibre raggiunge un livello critico a cui la catalisi risulta attivata, la reazione di cura si innesca e genera calore attraverso la reazione esotermica della resina. Tale situazione determina un innalzamento della temperatura al centro del profilo, superando quella in vicinanza delle pareti del die. Il profilo di temperatura nel materiale composito all'interno del die di formatura è un bilancio del fenomeno di scambio termico e della reazione esotermica della resina.

## 2.2 Modellazione dei fenomeni fisici coinvolti nella pultrusione

Con riferimento al paragrafo precedente, di seguito saranno analizzate le equazioni che regolano i principali fenomeni coinvolti durante un tipico processo di pultrusione. In particolare, saranno analizzate le equazioni dello scambio termico e della cinetica di reazione di cura.

### EQUAZIONE SCAMBIO TERMICO

L'equazione generale dello scambio termico decurtata del termine convettivo, nella forma più comunemente impiegata per lo studio del processo di pultrusione, può essere scritta come di seguito [4]:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \rho c \underline{u} \cdot \nabla T = Q \quad (2.1)$$

L'equazione (2.1) rappresenta la classica equazione per lo scambio termico conduttivo con l'aggiunta del termine convettivo (quarto termine a sinistra) in un sistema di riferimento cartesiano ( $Oxyz$ ) nelle tre direzioni dello spazio. Il primo termine presente nella (2.1) è il così detto termine in stazionario, tiene conto della variazione nel tempo della variabile dipendente  $T$ , temperatura. Gli altri termini presenti al primo membro della (2.1) rappresentano i termini dello scambio termico conduttivo nelle rispettive direzioni coordinate, in cui appaiono i coefficienti di conducibilità termica  $\underline{k}$ , infine, al secondo membro è presente il termine di

generazione termica  $Q$ . Gli altri termini presenti nella (2.I) sono la densità  $\rho$  ed il calore specifico  $c$ .

### EQUAZIONE DELLA CINETICA DI REAZIONE DI CURA

In letteratura sono disponibili diversi modelli empirici o semi-empirici per la descrizione della cinetica di reazione di cura delle resine termoindurenti, quelle cioè maggiormente coinvolte nella produzione di profili pultrusi [5]. Tali modelli si differenziano per le diverse tipologie di resina e delle miscele che le compongono, presentando un numero crescente di termini se il sistema reticolante è dotato di auto-catalisi o meno; solitamente sono rappresentazioni del tipo Arrhenius in cui sono presenti termini esponenziali. Senza scendere nei dettagli dei sistemi polimerizzanti, e come le diverse componenti possono essere rappresentate nei modelli cinetici, diamo di seguito una rappresentazione funzionale generale di tali modelli:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (A_i, R, T) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.II)$$

Nella (2.II) è rappresentato il tasso di cura, cioè il grado di reticolazione riferito all'unità di tempo ( $1/[t]$ ), come funzione di tre parametri,  $A_i$ , la costante dei gas ideali  $R$  e la temperatura  $T$ . Il parametro  $A_i$  è stato utilizzato per indicare la presenza di altri fattori presenti in numero variabile nelle equazioni di cura, tipicamente si

tratta di fattori pre-esponenziali, termini energetici ed ordini di reazione. Il parametro  $\alpha$  rappresenta il grado di cura o anche detto grado di conversione, misura della frazione di resina che dallo stato liquido solidifica.

### **2.3 Studi sulla pultrusione, una sintesi**

Modelli relativi al processo di pultrusione sono stati realizzati e risolti impiegando essenzialmente metodi numerici del tipo a differenze finite (FDM) o del tipo ad elementi finiti (FEM). L'impiego delle tecniche FDM per la modellazione del processo di pultrusione, è stato preferito soprattutto nei lavori meno recenti, in cui la mancanza di strumenti di calcolo avanzati e codici specifici risultava determinante nell'utilizzo di processi di calcolo iterativi "più diretti" e facili da realizzare e controllare. L'avvento di sistemi di calcolo automatici con prestazioni più elevate e successivamente anche da codici "general purpose" coadiuvati da interfacce grafiche per la visualizzazione dei risultati ha rappresentato una svolta per l'impiego di tecniche FEM per tali studi.

In uno studio condotto nel 1987, Batch e Macosko [6] svilupparono un modello per descrivere gli effetti del preriscaldamento con radio frequenze (RF), i cambiamenti delle proprietà termiche con la temperatura ed il grado di cura, l'impedimento al raffreddamento a causa della contrazione del profilo lontano dalle pareti del die ed il raffreddamento del profilo mediante aria all'uscita dal die. L'equazione dello scambio termico e della reazione di cura furono risolte adoperando una tecnica FDM implicito.

Uno studio pubblicato nel 1989 ed ampliato nel 1992 da parte di Hackett e Prasad [7, 8] utilizzò il metodo agli elementi finiti (FEM) per risolvere un modello unidimensionale del processo di pultrusione per risolvere l'equazione dello scambio termico in cui erano presenti due sub-modelli per la parte solida e liquida al fine di definire il punto di gelificazione. Tale approccio fu poi ampliato, come detto, per predire la distribuzione della temperatura e del grado di cura all'interno del composito pultruso lungo il die.

Nel 1993, un lavoro pubblicato da Ma e Chen [9], propose la modellazione mediante tecniche FDM accoppiando le equazioni della cinetica di cura e di scambio termico per prevedere profili di temperatura e del grado di cura per un composito in fibre di vetro a sezione rettangolare per un blocco di poliuretano. Da tale studio risultò che il modello cinetico di cura proposto descriveva bene il comportamento di cura del sistema con gli appropriati parametri cinetici.

Gorthala ad altri [10] svilupparono dei modelli per descrivere gli effetti della velocità di tiro dei profili, la velocità di scorrimento come anche la lunghezza di gelificazione nel processo di pultrusione. In tale studio furono simulati grado di cura, viscosità e gelificazione della resina coinvolta.

In [11] Liu ed altri svilupparono una procedura numerica per l'analisi dello scambio termico e della cinetica di cura per il processo di pultrusione, differenziandosi dai modelli precedenti per l'utilizzo di un software commerciale di uso generico e simulando contemporaneamente al profilo pultruso anche il die. Su tali sistemi fu

possibile estrarre i profili termici e di cura ma per il solo profilo composito, sotto diverse condizioni di processo.

Di seguito saranno analizzati due lavori condotti sul processo di pultrusione mediante simulazioni numeriche del tipo stazionarie e transitorie su semplici aste circolari e travi con sezione ad I, rispettivamente.

#### 2.4 Simulazione dei profili termici e di cura in aste pultruse in composito

Tale lavoro condotto da Surtano ed altri, utilizza un software commerciale per l'analisi accoppiata sullo scambio termico e sulla cinetica di cura di un semplice processo di pultrusione su asta circolare [2]. Tale lavoro si è basato sulle seguenti assunzioni:

1. il processo è bi-dimensionale in stato stazionario,
2. la matrice (sistema di resine polimerizzante) e le fibre hanno la stessa temperatura in ogni punto,
3. l'influenza della pressione sul calore di reazione è trascurato.

L'equazione (2.I) è semplificata come segue:

$$\rho c u \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) - Q = 0 \quad (2.III)$$

In cui  $\underline{u}$  è la velocità di tiro del sistema, mentre il termine  $Q$  si particolarizza come segue:

$$Q = H_r \rho m_m \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (2.IV)$$

I nuovi termini presenti nella (2.IV) sono  $H_r$ , che rappresenta il calore di reazione ed  $m_m$  la frazione in massa di resina.

### SCAMBIO TERMICO

Poiché in [2] si assume che la piastra superiore ed inferiore del die siano alla stessa temperatura, il processo è simmetrico rispetto al suo piano medio. Per tale motivo il processo è stato simulato solamente per la metà inferiore del sistema, in figura 2.II.

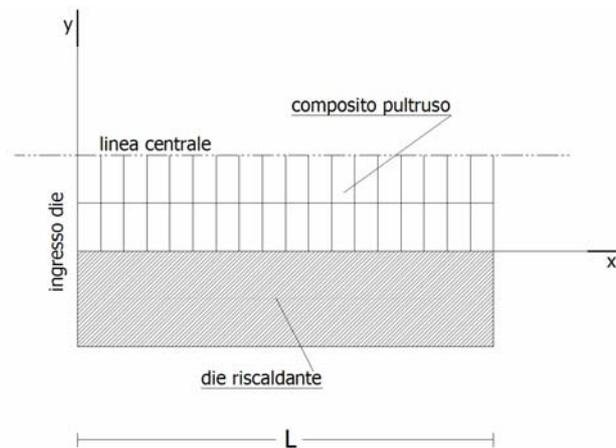


Figura 2.II Il modello di pultrusione in coordinate cartesiane.

Le condizioni al contorno imposte nel modello sono di seguito riportate:

$$\begin{aligned} T(0, y) &= T_0 \\ T(x, 0) &= T_D(x) \end{aligned} \quad (2.V)$$

Dove  $T_0$  è la temperatura del materiale all'ingresso del die e  $T_D$  è la temperatura delle pareti del die.

In tale studio è stata adoperata una procedura iterativa di soluzione, cioè la soluzione è stata computata inizialmente per la sola parte termica, successivamente con lo stato termico è stata risolta la parte riguardante la cinetica di reazione. Successivamente con la soluzione cinetica è stata nuovamente computata la soluzione della parte termica; la differenza tra le temperature valutate nei due step contigui è stata la misura della convergenza del processo di soluzione globale, arrestata allorché lo scarto realizzato sia risultato inferiore ad un predefinito valore.

Le proprietà termiche presenti nella (2.III) sono state considerate indipendenti dallo stato di cura, nella fattispecie valutate secondo le regole della micromeccanica per i materiali compositi [12]:

$$\rho = \rho_m v_m + \rho_f (1 - v_m) \quad (2.VIa)$$

$$c = m_m c_m + (1 - m_m) c_f \quad (2.VIb)$$

$$k_{x,y} = \frac{1}{\frac{m_m}{k_m} + \frac{1 - m_m}{k_{fx,y}}} \quad (2.VIc)$$

Nelle relazioni (VI) i pedici m ad f si riferiscono al sistema di resina e alle fibre, mentre  $k_{x,y}$  è la conducibilità termica nelle direzioni  $x$  ed  $y$ , con  $v_m$  è indicata la frazione volumetrica della resina,  $m_m$  la frazione massica della resina.

In tabella 2.I sono riportate le proprietà termiche del sistema resina e fibre in [2].

**Tabella 2.I** Proprietà termiche resina e fibre.

MATERIALI	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	Calore specifico [J/gK]	Conducibilità termica [W/mK]
Fibre	2.54	712	$k_{fy} = 11.6$ $k_{fx} = 66.0$
Matrice	1.26	1255	0.2

### MODELLO DI CURA

Considerando la complessità del processo di reazione chimica all'interno del pultruso composito [8]. In particolare per lo studio in esame, la relazione di cura adoperata per descrivere la cinetica di cura è stata di seguito riportata [13]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_A}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (2.VII)$$

Dove i termini nella (2.VII) sono il termine pre-esponenziale  $k_0$ , L'energia di attivazione  $\Delta E_A$ , l'ordine di reazione  $n$ ; tutti valutati mediante investigazione

scansione calorimetrica differenziale con la quale è stato ricavato anche il calore di reazione esotermica. In tabella 2.II sono riportate le proprietà cinetiche di reazione della resina adoperata.

**Tabella 2.II** Proprietà cinetiche di cura della resina.

PARAMETRI	Simbolo	Valore
Fattore pre-esponenziale [s]	$k_0$	$19.14 \times 10^4$
Energia di attivazione [J/mol]	$\Delta E_A$	$60.5 \times 10^3$
Calore o Entalpia di reazione [J/g]	$H_r$	323.7
Ordine di reazione	$n$	1.69

### SIMULAZIONE NUMERICA

Secondo lo schema iterativo precedentemente discusso, il modello termo-cinetico è stato risolto imponendo la condizione di grado di cura nulla all'ingresso del die.

Considerando che l'analisi è stata condotta in stato stazionario, il tasso di cura variazione di  $\alpha$  rispetto al tempo è stata trasformata rispetto alla direzione di tiro come segue:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x} = \frac{1}{u} \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (2.VIII)$$

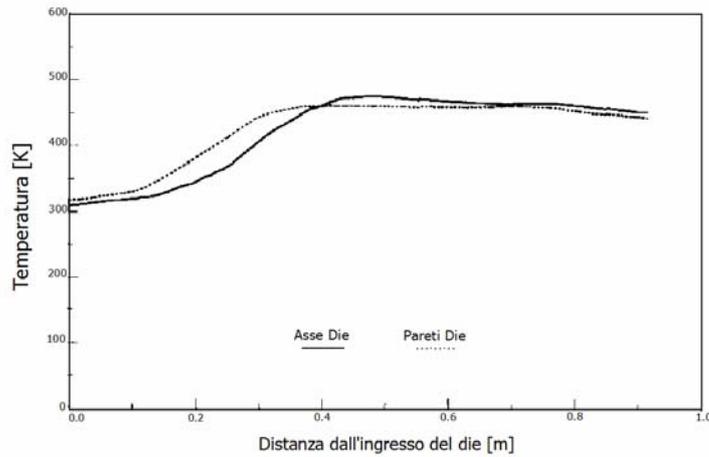
Quindi una volta calcolato lo stato termico, e successivamente il tasso di cura secondo (2.VIII) per ciascun elemento, il prossimo passo è stato integrare il gradiente (2.VIII) per ricavare il grado di cura  $\alpha$  [8]:

$$\alpha(x + \Delta x, y) = \alpha(x, y) + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \alpha}{\partial x}(x, y) + \frac{\partial \alpha}{\partial x}(x + \Delta x, y) \right] \Delta x \quad (2.IX)$$

dove  $\Delta x$  è la distanza tra i centri di due elementi adiacenti.

### RISULTATI

Il modello è stato poi applicato al caso di un'asta pultrusa in composito del diametro di 95 mm, ed i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti in [13]. Nella simulazione la lunghezza del die è stata di 914 mm con tre diverse velocità di tiro: 20, 30 e 40 cm/min. In figura 2.III si evidenziano le differenze tra i profili di temperatura valutati sulle pareti del die e lungo l'asse. Il die può essere suddiviso in due zone, quella più vicina all'ingresso in cui la temperatura vicino le pareti del die è maggiore di quella nella zona centrale, e la zona del die prossima a quella di uscita in cui grazie alla reazione esotermica la temperatura all'interno del pultruso supera quella in prossimità delle pareti. La lunghezza della prima zona tende a ridursi all'aumentare della velocità di tiro.

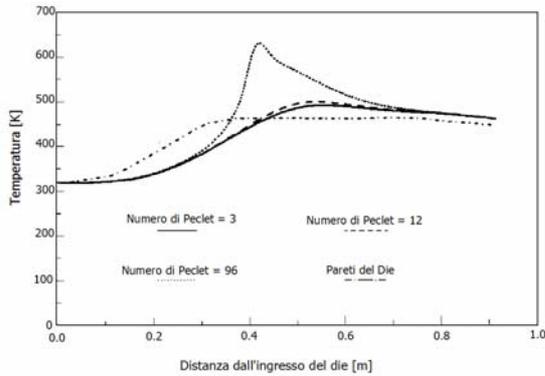


**Figura 2.III** Profili di temperatura per il processo di pultrusione.

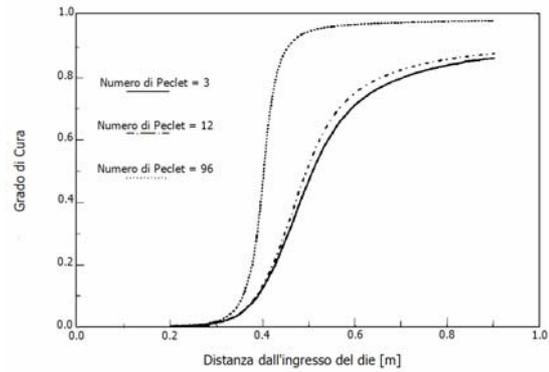
Un'analisi di sensibilità della mesh è stata condotta per analizzare l'effetto della dimensione degli elementi discretizzanti. Le figura 2.IV e 2.V mostrano i risultati di tale analisi sulla temperatura e sul grado di cura. Infatti essendo il calore trasportato dal die al composito attraverso la convezione e la conduzione, la quantità di calore trasferita è espresso dal numero di Peclet  $Pe$  [14]:

$$Pe = \frac{\rho c u L}{k} \quad (2.X)$$

con  $L$  la lunghezza dell'elemento. Dai casi di discretizzazione corrispondenti ai valori di  $Pe$  inferiori a 12 i profili di temperatura risultarono prossimi a quelli valutati sperimentalmente in [13].

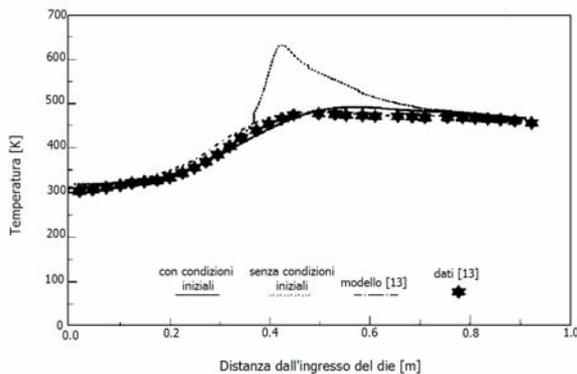


**Figura 2.IV** Profili di temperatura per diversi  $Pe$ .

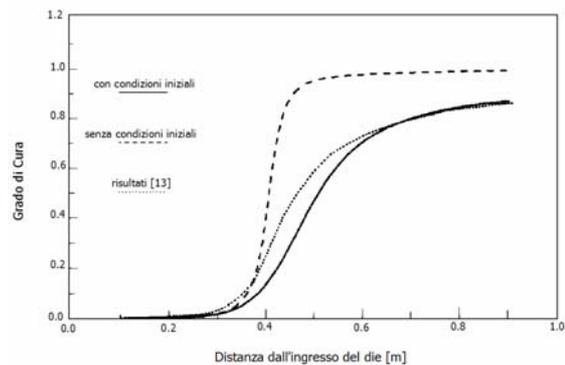


**Figura 2.V** Andamenti grado di cura per diversi  $Pe$ .

Lo studio dell'effetto delle condizioni al contorno sulla sezione di ingresso del die è stato riportato in forma di profili in figura 2.VI e 2.VII. Da cui è stato evidenziato come l'assenza di condizioni di temperatura e grado di cura all'ingresso del die produce risultati anormali confrontati con quelli sperimentati. È stato notato, figura 2.VIII, che anche escludendo le condizioni al contorno all'ingresso del die ma



**Figura 2.VI** Profili di temperatura con e senza condizioni al contorno.



**Figura 2.VII** Andamento grado di cura con e senza condizioni iniziali.

adottando una mesh molto fitta i profili termici risultano quasi coincidenti, ad eccezione della zona prossima all'ingresso.

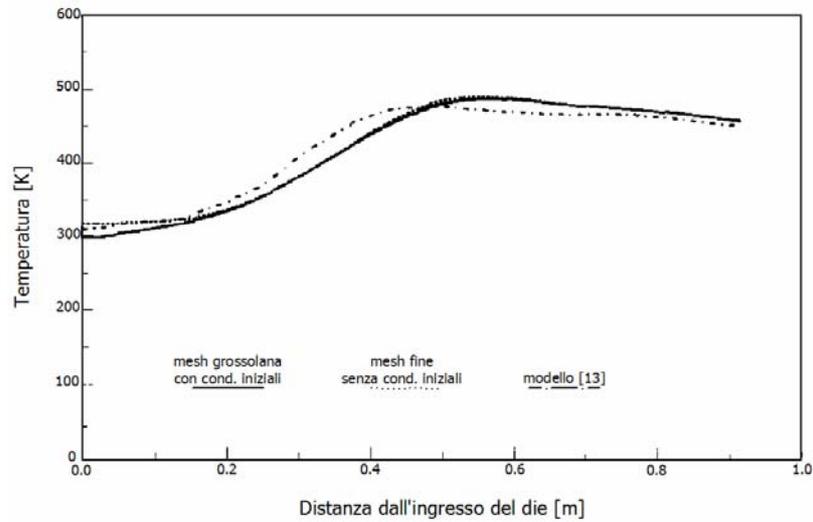


Figura 2.VIII Effetti delle dimensioni delgi elementi sui profili di temperatura.

Infine, le figure 2.IX e 2.X mostrano l'effetto delle velocità di tiro sui profili di temperatura e di cura impiegando il modello messo a punto nelle fasi precedenti. Alte velocità hanno significato temperature massime più alte e spostate verso l'uscita del die e gradi di cura all'uscita più bassi.

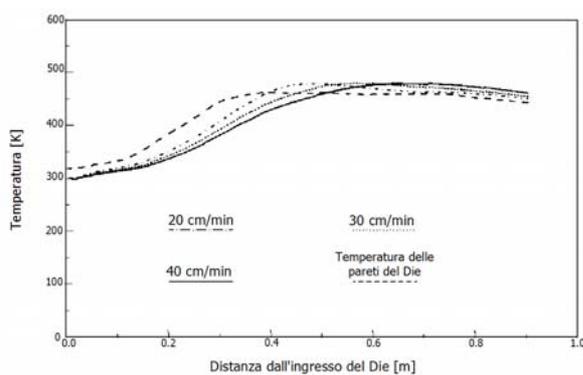


Figura 2.IX Effetto della velocità di tiro sui profili di temperatura.

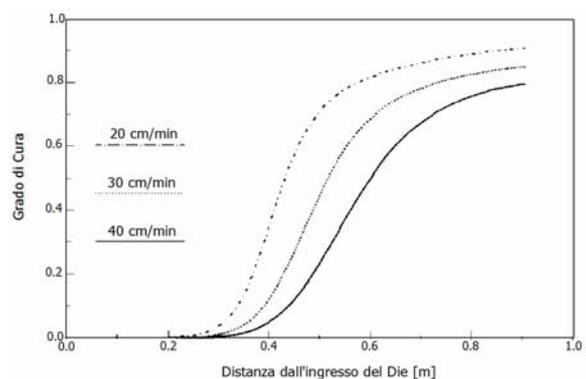
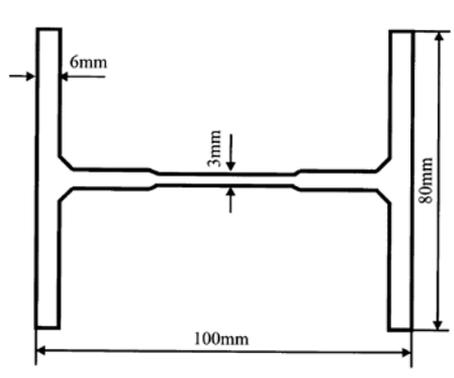


Figura 2.X Effetto della velocità di tiro sul grado di cura.

## 2.5 Modellazione numerica di una trave composta ad I

Il lavoro esaminato, è stato pubblicato da Liu [15] nel 2001, questo è parte di un progetto più vasto riguardante la messa a punto di un modello numerico risolto con tecniche FEM utilizzando un pacchetto software "general purpose". I risultati ottenuti, riferiti ad un processo effettivamente in essere, hanno permesso una verifica sperimentale. In tale studio è stato modellato un processo di pultrusione per la realizzazione di profili con sezione trasversale ad I, figura 2.XI, impiegando come resina una matrice vinil-estere e come rinforzo, fibre di vetro. Differentemente dal caso esaminato al paragrafo precedente, la modellazione non ha riguardato solamente il profilo composto, ma anche il die attraverso il quale si ha la cura della resina. Il modello descritto è stato risolto mediante un'analisi di tipo transitoria.



**Figura 2.XI** Sezione trasversale della trave ad I.

La modellazione del die è stata realizzata mediante l'equazione del bilancio energetico simile a quella proposta nella (2.I), in cui compare il termine in stazionario, in cui i parametri termici quali: conducibilità, calore specifico e densità,

debbono intendersi riferiti al metallo di cui il die è realizzato. Mentre con  $Q$ , è stato indicato il flusso di energia scambiato mediante il contorno.

L'equazione modellante il profilo pultruso è stata ricavata anch'essa dal bilancio di energia sul sottodominio analizzato, assumendo l'ipotesi di assenza di flussi di resina.

In dettaglio, l'equazione adoperata è stata:

$$\rho c \left( \frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q \quad (2.XI)$$

In cui i termini, nella (2.XI), conservano lo stesso significato di quelli precedentemente specificati; in tal caso il termine  $Q$  si riferisce alla generazione termica attraverso la reazione di cura. Le proprietà termiche del composito, anche in questo caso sono state ricavate mediante le regole della micromeccanica [12].

Di seguito sono riportati i passaggi adoperati da Liu [15] per ottenere l'equazione cinetica da adoperarsi per la modellazione della reazione di cura durante il processo di pultrusione. Con  $\alpha$  è stato indicato il grado di cura rappresentato dal rapporto tra l'entalpia di reazione al tempo  $t$  e l'entalpia totale di reazione:

$$\alpha = \frac{H(t)}{H_r} \quad (2.XII)$$

Il tasso di cura, ovvero la derivata del grado di cura rispetto al tempo, che risulta la grandezza per cui sono note diverse formulazioni empiriche per lo studio della cinetica di reazione, è ottenuta dalla (2.XII) come segue:

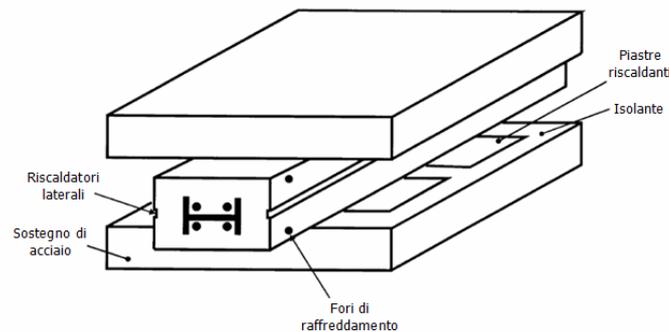
$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH(t)}{H_r dt} = C_R \quad (2.XIII)$$

Considerando la (2.XIII), l'equazione governante la cinetica di trasformazione delle specie chimiche implementata nel modello di Liu [15] è stata:

$$\frac{\partial\alpha}{\partial t} = C_R - u \frac{\partial\alpha}{\partial x} \quad (2.XVI)$$

che tiene conto della variazione del tempo e nello spazio della variabile dipendente  $\alpha$ .

Gli elementi modellati nell'ambito della simulazione analizzata, sono riportati in figura 2.XII. Le condizioni iniziali ( $t=0$ ) riguardarono la temperatura iniziale  $T_0$  e il



**Figura 2.XII** Configurazione del sistema di riscaldamento.

grado di cura iniziale  $\alpha_0$ . La temperatura all'ingresso del die fu imposta pari a quella di preriscaldamento della resina. Un contatto termico fu introdotto per la superficie di separazione die-pultruso, mentre fu imposto un gradiente termico nullo all'estremità di uscita della parte.

L'implementazione numerica per risolvere il modello è stata dal punto di vista dell'algoritmo simile a quella impiegata in [2], salvo introdurre la variabile tempo.

Il processo di pultrusione modellato è stato realizzato impiegando un die in acciaio lungo 1020 mm riscaldato da due piastre poste al di sopra e al di sotto dello stesso, con altre due resistenze riscaldanti poste lateralmente, figura 2.XII, riscaldate rispettivamente a 1.6 e 1.5 KW.

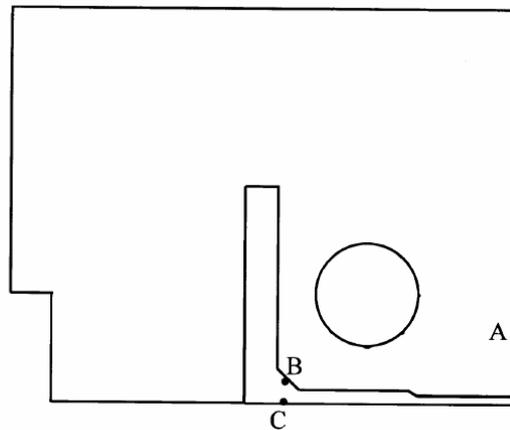
Il modello riproposto, è stato quindi risolto variando alcuni parametri del processo; le velocità di tiro  $u$ : 300 mm/min, 240 e 360 mm/min; le temperature di controllo  $T_c$ : 128°C, 123 e 133°C; il contenuto di fibre di rinforzo: 35-65%.

**Tabella 2.III** Parametri cinetici di cura della resina.

PARAMETRI	Simbolo	Valore
Fattore pre-esponenziale [s]	$k_0$	$19.14 \times 10^4$
Energia di attivazione [J/mol]	$\Delta E_A$	$60.5 \times 10^3$
Calore o Entalpia di reazione [J/g]	$H_r$	323.7
Ordine di reazione	n	1.69

Le proprietà termiche di resina, die e fibre, e quelle cinetiche della resina, sono riproposte in tabella 2.III e 2.IV rispettivamente. Come in [2], anche nel lavoro di Liu [15], un'espressione di tipo Arrhenius fu adoperata per modellare la reazione di polimerizzazione della resina.

La figura 2.XIII riporta i punti rispetto ai quali sono riferiti i risultati del modello analizzato, i profili termici in A sono misurati mediante 10 termocopie posizionate

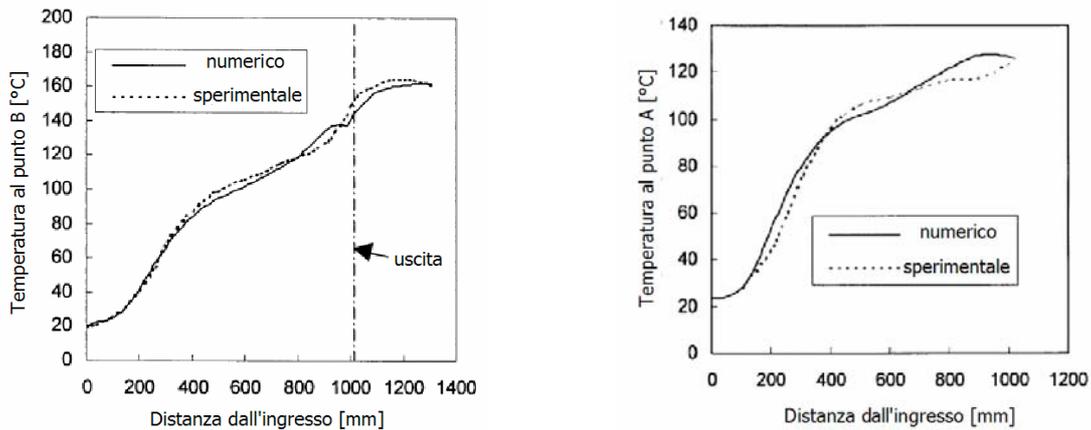


**Figura 2.XIII** Posizione dei punti di misura sulla sezione trasversale del sistema die - pultruso.

**Tabella 2.IV** Parametri termici del sistema resina fibre.

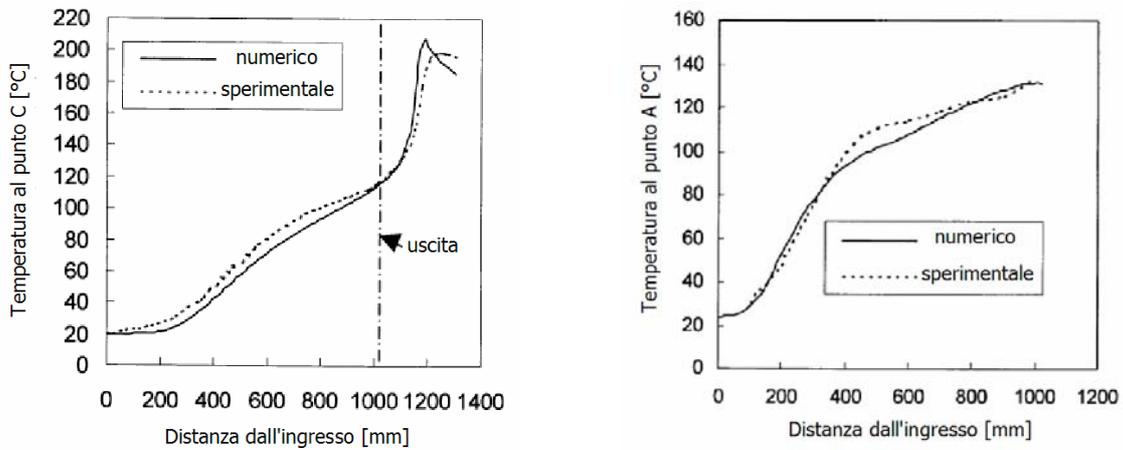
MATERIALI	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	Calore specifico [J/gK]	Conducibilità termica [W/mK]	
Acciaio (die)	7860	486	51	
Alluminio (piastre riscaldanti)	2700	896	180	
Resina vinil-estere	1100	1640	0.169	
Fibre di vetro	2560	670	11.4 (dir. fibre)	1.04 (dir. trasversale)
Proprietà equivalenti $v_f = 0.35$	1611	1100	0.372	0.316
Proprietà equivalenti $v_f = 0.45$	1757	1004	0.477	0.375
Proprietà equivalenti $v_f = 0.55$	1903	922	0.623	0.444
Proprietà equivalenti $v_f = 0.65$	2049	852	0.845	0.528

lungo il die, mentre per i punti B e C si sono adoperate termocoppie inserite tra le fibre di rinforzo.



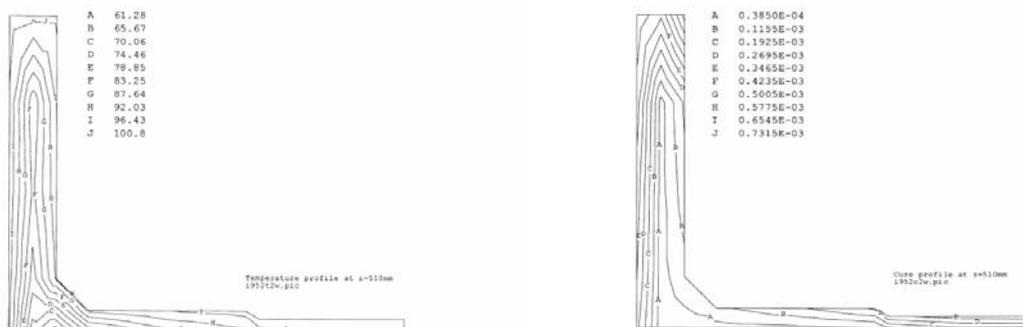
**Figura 2.XIV** Profili termici per la prima coppia di parametri di processo.

Le figure 2.XIV e 2.XV rappresentano i profili termici nel caso delle coppie di parametri ( $u = 300$  mm/min e  $T_c = 123^\circ\text{C}$ ) e ( $u = 360$  mm/min e  $T_c = 128^\circ\text{C}$ ). In

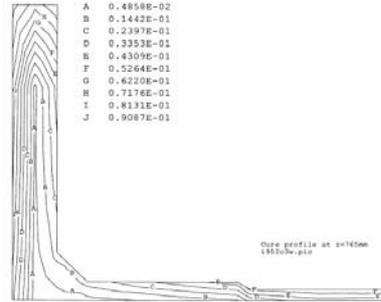
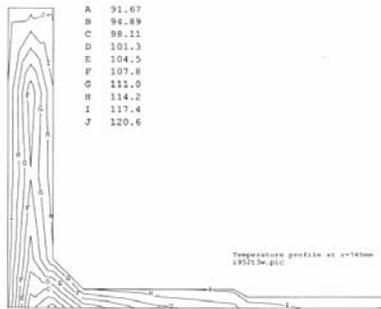


**Figura 2.XV** Profili termici per la seconda coppia di parametri di processo.

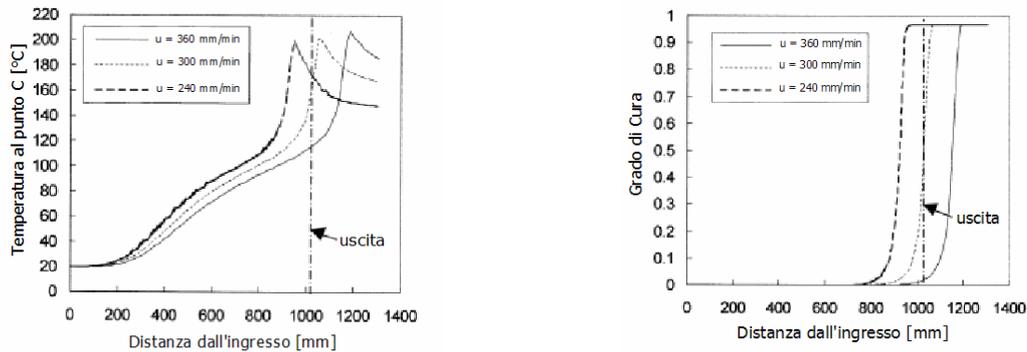
figura 2.XVI sono riportate le distribuzioni di temperature, relative alla seconda coppia di parametri di processo, sul profilo trasversale del pultruso per diverse posizioni lungo il die. Da questi risultati emerge che un basso livello di cura si ha prima del raggiungimento dei  $\frac{3}{4}$  di die. La zona a temperatura più bassa risulta essere quella di giunzione, anche in corrispondenza della sezione di uscita del die in cui complessivamente le temperature sono aumentate grazie anche all'occorrenza reazione esotermica di cura; lo stesso dicasi per la distribuzione del grado di cura.



**Figura 2.XVI** Distribuzione di temperatura (sx) e grado di cura (dx) a  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$  e all'uscita dal die. (continua>>)



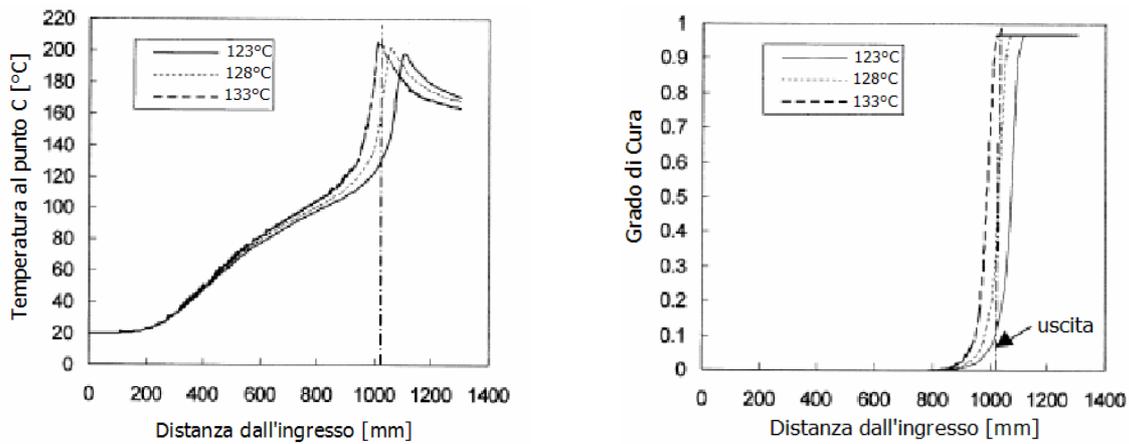
L'influenza delle diverse velocità di tiro sulla distribuzione di temperatura nel processo di pultrusione, è stata studiata impostando la temperatura di controllo a 128°C; i risultati sono riportati in figura 2.XVII per il punto C. Nel processo più lento, maggiore calore è trasferito al pultruso essendo maggiore il tempo di permanenza del profilo all'interno del die; conseguentemente una più alta temperatura e grado di cura sono raggiunte in corrispondenza della sezione di uscita dal die.



**Figura 2.XVII** Effetto della velocità di tiro sui profili di temperatura e grado di cura.

L'influenza delle temperature di controllo sul processo di pultrusione sono state investigate nel lavoro di Liu [15], inserendo i risultati riportati in figura 2.XVII; la velocità di tiro è stata mantenuta costantemente pari a 300 mm/min. È stato notato che l'aumento della temperatura di controllo  $T_c$  si produceva un effetto analogo a quello di adoperare velocità di tiro più basse.

Nel lavoro esaminato, Liu [15] giunge alla conclusione per cui in considerazione dei risultati globali, i migliori parametri di processo per produrre travi ad I con resina vinil-estere con un contenuto del 65% di fibre di vetro risultarono essere  $u = 300\text{mm/min}$  e  $T_c = 133^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.XVII** Effetto della temperatura di controllo  $T_c$  sui profili termici e grado di cura.

La figura 2.XVIII mostra i profili di temperatura e grado di cura nel punto C impiegando diversi valori per il contenuto di rinforzo. Un maggiore contenuto di rinforzo ha corrisposto a temperature e livelli di cura, all'interno del profilo pultruso, inferiori giustificati dalla corrispondente riduzione della massa termica specifica ( $\rho c_p$ ) del sistema resina-fibre.

Tra gli ultimi parametri di processo investigati da Liu [15] è stata considerata la presenza o meno dei riscaldatori laterali, da cui è emerso una sostanziale loro ininfluenza fatta eccezione per una piccola maggiore uniformità di temperatura nella zona di giunzione che resta comunque la zona più fredda.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. Howald A. M., Meyer L. S., U.S. Patent 2.571.717, Shaft For Fishing Rod, 1951
2. Suratino B. R., Ye L., Mai Y. W., Simulation of Temperature and Curing Profiles in Pultruded Composite Rods. *Composites Science and Technology*; 58, 1998 pp191-197
3. Jacob A., Corners and Curves: New Opportunities for Pultrusion. *Reinforced Plastics*, March 2000 pp.54-56
4. Comsol Multiphysics version 3.4 – Heat Transfer Module User's Guide. October 2007
5. Halley P. J., Mackay M. E., Chemorheology of thermosets – an overview. *Polymer Engineering and Science*; 36, 1996 pp 593-609
6. Batch G. L., Macosko C. W., A Computer Analysis of Temperature and Pressure Distribution in a Pultrusion Die. In Proc. 42<sup>nd</sup> Annual Conf. and Expo'87. The Composite Institute of Society of the Plastics Industry, Inc.; New York 1987 pp. 12-B/I
7. Hackett R. M., Prasad S. N., Pultrusion process modelling, In *Advances in Thermoplastic Matrix Composite Materials*. ASTM STP 1044, ed G. M. Newaz. American Society for Testing and Materials; Philadelphia 1989 pp.62-70
8. Hackett R. M., Zhu S., Two-dimensional finite element model of the pultrusion process, *J. Reinf. Plast. Compos.*; 2, 1992 pp.1322-1351
9. Ma E. M., Chen C., The development of a mathematical model for the pultrusion of blocked polyurethane composites, *J. Appl. Polym. Sci.*; 50, 1993 pp.759-764
10. Gorthala R., Roux J. A., Vaughan J. G., Resin flow, cure and heat transfer analysis for pultrusion process, *J. Compos. Mater.*; 28, 1994 pp.486-506
11. Liu X. L., Crouch I. G., Lam Y. C., Simulation of heat transfer and cure in pultrusion with a general-purpose finite element package, *Composites Sci. Technol.*; 60, 2000 pp.857-864
12. Jones R. M., *mechanics of Composite Materials*; McGraw-Hill, New York, 1980

13. Valliappan M., Roux J. A., Vaughan J. G., Arafat E. S., Die and post-die temperature and cure in graphite/epoxy composites, *Composites: Part B*; 27B, 1996 pp.1-9
14. Huang H. C., Usmani A. S., *Finite Element Analysis for Heat Transfer*, Springer-Verlag; London 1994
15. Liu X. L., Numerical modeling on pultrusion of composite I beam, *Composites: Part A*; 32, 2001 pp.663-681

## Capitolo 3

### **La pultrusione: analisi teorico-numerica del processo**

Nel presente capitolo uno studio del processo di pultrusione è ottenuta mediante la soluzione di un modello matematico adoperando il metodo degli elementi finiti (FEM). Uno studio preliminare è stato realizzato attraverso un'analisi stazionaria del processo tradizionale di pultrusione al fine di evidenziare le influenze sul prodotto finale da parte delle caratteristiche geometriche del die (trafila).

L'obiettivo di questa sezione è stato quello di verificare la possibilità di migliorare sotto l'aspetto qualitativo e/o quantitativo , cioè in termini di produttività, la tradizionale tecnologia di pultrusione mediante l'utilizzo di nuove configurazioni del "classico" apparato di produzione.

Per la costruzione del modello numerico del processo di pultrusione si è cercato di riprodurre quelle che sono le caratteristiche del pultrusore sperimentale presente nei laboratori del DIMP, in termini di geometrie del die e i materiali adoperati.

Lo strumento software adoperato per portare avanti tale studio è stato un codice "general purpose" Comsol Multiphysics della COMSOL AB. Mediante l'ambiente ad interfaccia utente è stato risolto il modello stazionario per lo studio preliminare del processo di pultrusione, mentre per la successiva analisi transitoria si è adoperato l'ambiente Comsol SCRIPT che ha consentito la scrittura come file di testo del

modello risolto con le tecniche FE. Nel proseguo saranno discusse le fasi salienti di tale studio.

### 3.1 Il metodo degli elementi finiti

Il metodo degli elementi finiti (FEM) permette di approssimare un problema descritto da equazioni differenziali a derivate parziali (PDE) con un problema che presenta un numero finito di parametri incogniti, mediante una discretizzazione del problema originario [1]. Il punto di partenza, adoperando la tecnica FEM, è la partizione della geometria in piccole unità di forme semplici detti elementi di mesh, l'operazione di discretizzazione è detta meshatura.

L'analisi di un problema mediante la discretizzazione in mesh consente di calcolare i valori delle variabili dipendenti introducendo un certo grado di approssimazione.

In questa sede è di limitato interesse la trattazione del metodo agli elementi finiti in termini approfonditi, pertanto sarà fatto solamente un breve cenno sulle basi di tali tecniche. Concentriamo il nostro interesse al caso di una sola variabile incognita  $u$ , l'idea è quella di approssimare  $u$  con una funzione che possa essere descritta con un numero finito di parametri detti gradi di libertà (DOF), ovviamente ciò è fatto limitatamente al dominio di interesse. L'utilizzo di tale funzione approssimante sui gradi di libertà del problema genera un sistema di equazioni da risolvere per ottenere la stima approssimata di  $u$  su tutto il dominio di interesse. Nel caso di elementi lineari uni-dimensionali con una mesh di soli due elementi definiti nei seguenti intervalli:  $0 < x < 1$  e  $1 < x < 2$ . Elementi lineari, significa che in ciascun intervallo della mesh

la funzione continua approssimante  $u$  è lineare. La cosa da fare per definire in maniera univoca  $u$  è valutarla ai punti nodali  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = 1$  ed  $x_3 = 2$ . Questi sono i gradi di libertà del problema, indicati come  $U_1 = u(0)$ ,  $U_2 = u(1)$  ed  $U_3 = u(2)$ .

La funzione  $u(x)$  può scriversi come segue:

$$u(x) = U_1\varphi_1(x) + U_2\varphi_2(x) + U_3\varphi_3(x) \quad (3.1)$$

Dove le funzioni  $\varphi_i(x)$  sono pezzi di funzioni lineari, definite su ciascun elemento dell'intervallo di mesh, per esempio  $\varphi_1(x)$  è lineare sull'elemento 1, mentre è nulla altrove. Le funzioni  $\varphi_i(x)$  sono le così dette funzioni di base, l'insieme delle funzioni  $u(x)$  formano lo spazio delle funzioni lineari. Per maggiore un'accuratezza nella descrizione del problema possono essere usati elementi quadratici per la mesh a cui corrisponde una formulazione di  $u(x)$  per ciascun elemento del tipo polinomiale del secondo ordine, così come  $\varphi_i(x)$  quadratica sul rispettivo intervallo. La descrizione delle funzioni di base è semplificata se descritta in un riferimento locale con opportune coordinate, anch'esse locali. La descrizione locale delle funzioni di base sono dette funzioni di forma [1].

### 3.2 Equazioni adoperate nel modello del processo di pultrusione

Con riferimento al capitolo precedente richiamiamo in questa sezione le equazioni adoperate nello studio numerico svolta in questa sede. In termini energetici, legati ai

flussi di calore per conduzione, l'equazione adoperata è la (2.I) semplificata come segue, in un caso stazionario:

$$\rho c u \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) = Q \quad (3.II)$$

La (3.II) è semplificata al caso bi – dimensionale, con flussi di materia nulla in direzione trasversale alla direzione di pultrusione. Infatti volendo simulare il processo su di una geometria cilindrica, si è sfruttata la simmetria attorno l'asse di rivoluzione. Il termine  $Q$  ha tenuto conto del calore sviluppato durante la reazione esotermica di cura della resina, secondo la relazione (2.IV) come di seguito riportata [2]:

$$Q = H_r \rho m_m \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (3.III)$$

dove  $\alpha$  è il grado di cura della resina.

La parte relativa alla cinetica della reazione di cura è stata descritta mediante l'equazione semi-empirica descritta di seguito [3, 4]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (3.IV)$$

I parametri presenti nella (3.IV) sono il fattore pre – esponenziale  $Z$ , l'energia di attivazione  $E$  e l'ordine di reazione  $n$ , tutti valutati sperimentalmente mediante un'analisi calorimetria differenziale (DSC).

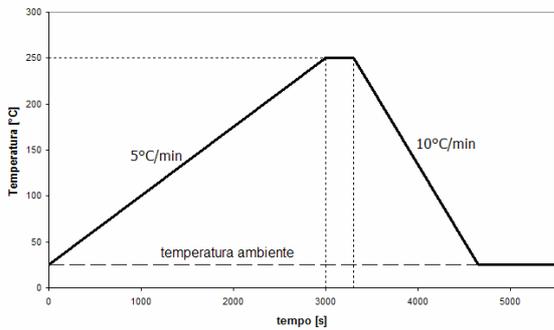
### 3.3 Parametri fisici dei materiali impiegati

Allo scopo di dare delle valutazioni previsionali del processo di pultrusione realizzato sperimentalmente presso i laboratori del DIMP e descritto nei capitoli successivi, le simulazioni numeriche saranno condotte adoperando le proprietà fisiche dei materiali effettivamente impiegati nella sperimentazione, vale a dire fibre di vetro in forma di roving come rinforzo unidirezionale e resina epossidica del tipo bi – componente BECOR 6213 e Indurente 6214. I parametri termici adoperati nel modello, per fibre e resina sono contenuti in tabella 3.I; le proprietà equivalenti fibre/matrice sono state valutate con l'ausilio delle relazioni (2.VI) del precedente capitolo.

**Tabella 3.I** Proprietà termiche fibre e matrice.

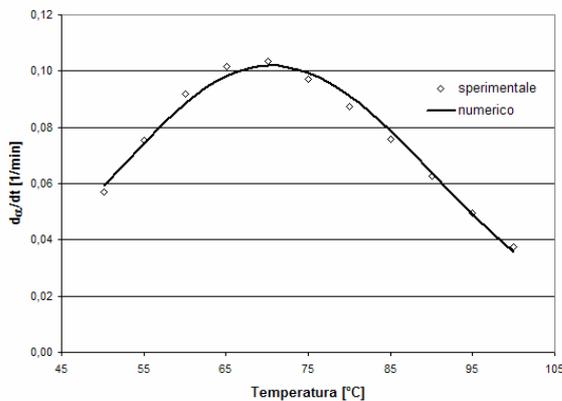
Proprietà	Resina	Fibre di vetro
$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1100	2540
$c_p$ [J/kg K]	1255	803.33
$k$ [W/m K]	0.21	11.40 direzione fibre 1.04 direzione trasversale fibre

Per determinare i parametri cinetici del sistema polimerizzante presenti nella (3.IV) è stata condotta un'analisi calorimetria mediante una scansione differenziale (DSC) su di un campione di resina, figura 3.I.



**Figura 3.I** Profilo termico impostato al campione di resina (sx), campione di resina analizzato (dx).

I punti ottenuti sperimentalmente sono stati elaborati mediante la (3.IV) da cui sono stati estratti i parametri incogniti, figura 3.II, riportati in tabella 3.II.



**Tabella 3.II** Parametri cinetici della resina.

Parametri cinetici	Sistema resina/indurente
Z [1/s]	$2.15 \times 10^7$
E [J/mol]	$63.5 \times 10^3$
n	1.70
$\Delta H$ [J/g]	398.44
$c_{ps}$ [J/kg K]	3440

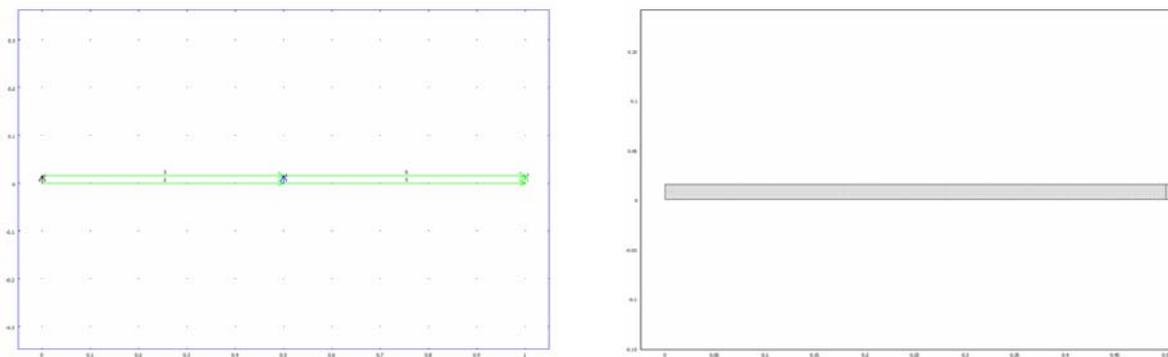
**Figura 3.II** Confronto punti sperimentali - modello (3.IV).

È da evidenziare che l'analisi calorimetrica ha permesso di valutare anche l'entalpia specifica di reazione da utilizzare nel termine di generazione (3.III).

### 3.4 Analisi numerica preliminare

Il modello numerico è stato realizzando accoppiando l'equazione (3.II) e la (3.IV) tenendo conto del termine di generazione (3.III) su di un dominio rettangolare, figura 3.III, per i casi riportati in tabella 3.III. La geometria modellata ha rappresentato il volume di controllo cilindrico all'interno del die attraversato dal pultruso durante il processo. Gli effetti dei parametri analizzati in questo studio numerico preliminare del processo di pultrusione sono stati la lunghezza del die e la dimensione trasversale del pultruso per diversi valori della velocità di tiro del profilo, adoperando una frazione volumetrica del rinforzo pari al 50%.

La soluzione accoppiata del problema è avvenuta mediante un processo iterativo controllato dal software sostituendo ripetutamente i valori delle variabili dipendenti temperatura  $T$  e grado di cura  $\alpha$  fino a quando l'errore relativo si è attestato abbondantemente al di sotto della tolleranza relativa impostata dall'utente, in questo caso è stata pari a  $10^{-6}$ .

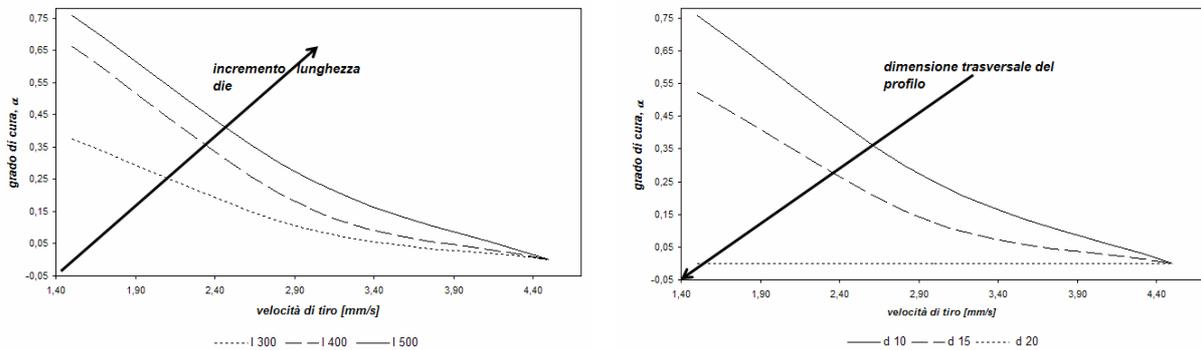


**Figura 3.III** Geometria del modello numerico, selezione condizioni al contorno (sx), particolare della mesh (dx).

**Tabella 3.III** Parametri cinematici e geometrici adoperati nello studio numerico preliminare.

<b>Velocità di tiro</b> [mm/s]	<b>Lunghezza die</b> [mm]	<b>Diametro profilo</b> [mm]
1.5	300	10
	400	10
	500	10, 15, 20
3.0	300	10
	400	10
	500	10, 15, 20
4.5	300	10
	400	10
	500	10, 15, 20

I risultati del modello sono stati ottenuti imponendo la temperatura all'ingresso del die pari a  $T(x=0) = T_a$ , temperatura ambiente, e la temperatura sui bordi pari a quella imposta alle pareti del die,  $T(y=d/2) = T_w$ . Per ciò che riguarda la parte del modello relativa alla cinetica della reazione di cura, un valore di  $\alpha = 0$  è stato imposto all'ingresso del die mentre la condizione di flusso imposto detta condizione di Neumann è stata selezionata sulle pareti del die [5], in particolare di flusso nullo. Poiché in questa fase si è voluto studiare l'effetto dei parametri di tabella 3.III sul livello di cura raggiunto nella sezione di uscita del die, i risultati ottenuti sono stati riportati in forma di profili di  $\alpha$  in funzione della velocità di tiro per lunghezza di die e dimensione delle sezione trasversali, figura 3.IV.



**Figura 3.IV** Profili di cura in funzione della velocità di tiro: per diverse lunghezze del die (sx), per diverse dimensioni trasversali (dx).

Alcune considerazioni possono essere estratte da questa indagine preliminare; il livello di cura raggiunto all'uscita del die si riduce all'aumentare della velocità di tiro; incrementando la lunghezza del die e/o riducendo le dimensioni trasversali del profilo è possibile ridurre o annullare, dipendentemente dai valori applicati, l'effetto negativo sul grado di cura di alte velocità del profilo.

### 3.5 La pultrusione a step

Dalle considerazioni raggiunte al paragrafo precedente, sono state valutate alcune soluzioni all'obiettivo di incrementare la produttività del processo e/o la qualità dei profili pultrusi. Tali obiettivi consistono nel realizzare profili con elevati livelli di cura all'uscita del die anche impiegando velocità di tiro più alte.

Considerando il tradizionale processo di pultrusione e i risultati di figura 3.IV è stata ritenuta una proposta fondata quella di suddividere il processo di cura in più step. Con il processo di pultrusione a step si intende un processo che utilizzi due o più

stazioni riscaldate di cura aventi dimensioni trasversali della cavità di formatura crescenti nella direzione di tiro fino al raggiungimento delle dimensioni finali del profilo pultruso. In corrispondenza di ciascuna stazione di cura è previsto l'ingresso di fibre impregnate da polimerizzare, figura 3.V.

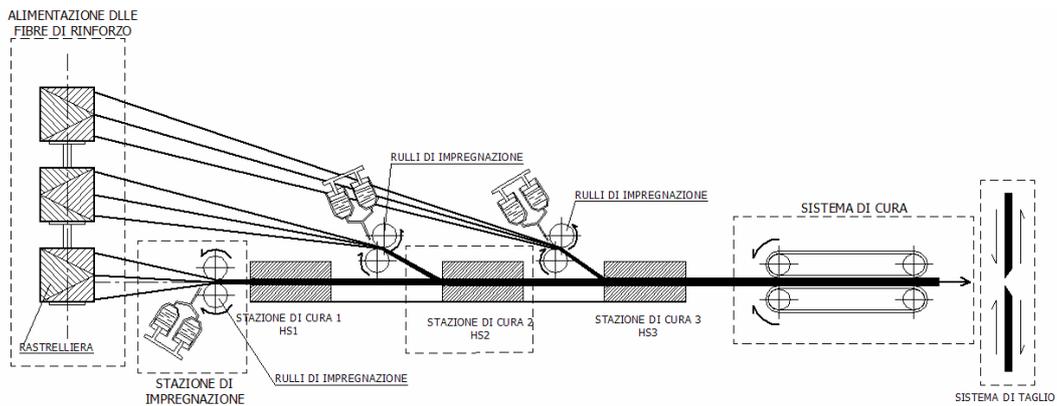


Figura 3.V Schema di una pultrusione a step.

La crescita delle sezioni per ciascuna stazione di cura è presentata in figura 3.VI.

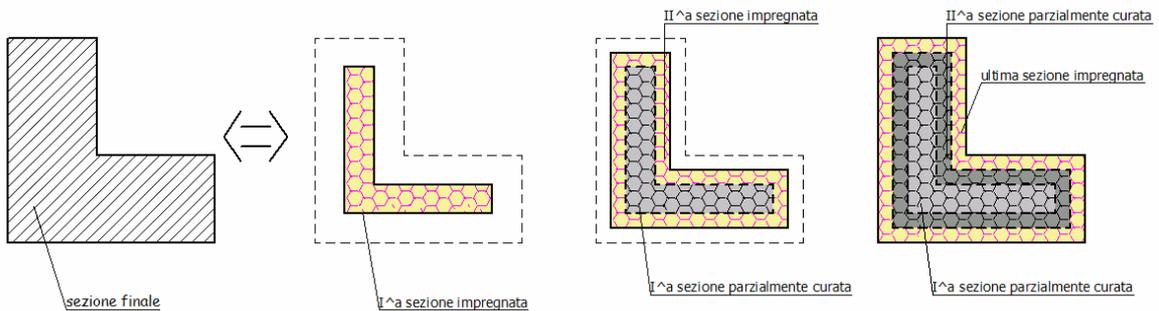
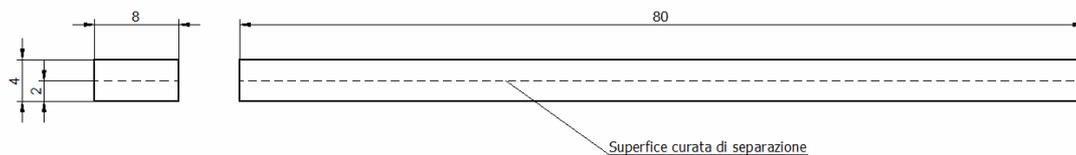


Figura 3.VI Sezioni trasversali del profilo lungo il processo di pultrusione a step.

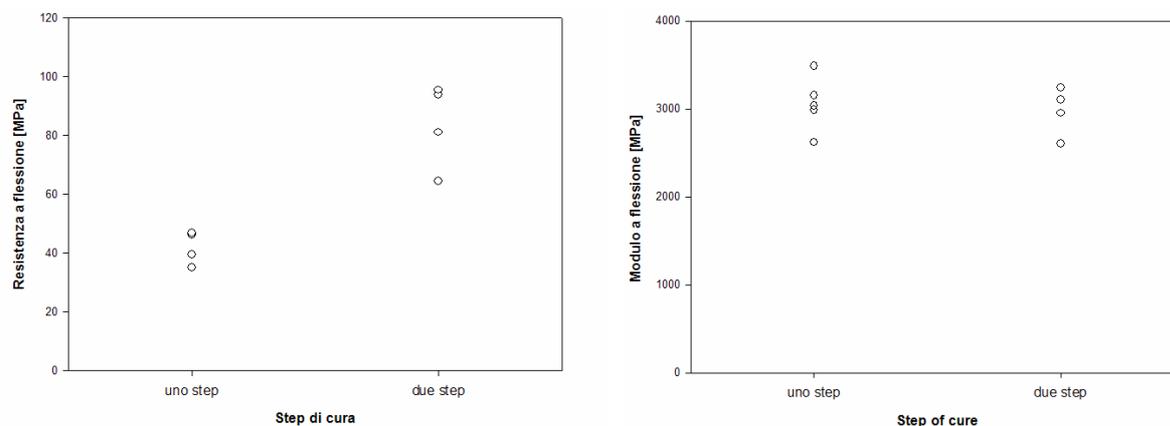
### 3.5.1 Valutazioni sperimentali sulle superfici curate

Al fine di valutare eventuali effetti negativi dovuti a processi di cura successivi di parti dello stesso manufatto, sono stati realizzati dei provini di resina secondo la normativa ASTM D790 – 07E1 [6], e testati a flessione. Tali provini, geometria in figura 3.VII, sono stati realizzati adoperando la sola resina (BECOR 6213 e Indurente 6214) senza nessuna



**Figura 3.VII** Geometria dei provini di resina.

fase di rinforzo al fine di amplificare eventuali effetti negativi; la preparazione è avvenuta secondo due diverse modalità, attraverso un'unica oppure due successive polimerizzazioni stratificate mantenendo identico il tempo totale di cura a 80°C. I risultati sono presentati in figura 3.VIII.



**Figura 3.VIII** Resistenza e modulo elastico a flessione dei provini di resina.

Dal confronto dei risultati delle prove meccaniche non è stato rilevato alcun effetto negativo di stratificati di resina polimerizzate in fasi successive.

### 3.6 Modello numerico per la pultrusione a step

Una modellazione numerica per la previsione della distribuzione delle temperature e del grado di cura sul profilo è stata realizzata al fine di valutare la bontà del processo di pultrusione a step.

Sono stati realizzati tre differenti modelli numerici per confrontare la pultrusione a step con quella tradizionale; si è considerato lunghezza fissa del die cambiando solamente il numero di elementi coinvolti, rispettivamente uno (configurazione tradizionale), due e tre. Tutti i modelli numerici sono stati risolti con tecniche FEM conducendo analisi transitorie dipendenti dal tempo. Di seguito sarà data una descrizione più approfondita dei modelli.

### 3.6.1 Descrizione del modello

La geometria analizzata è stata, come per il caso precedente, un cilindro a sezione circolare; la presenza dell'asse di simmetria ha consentito l'uso di una forma bi-dimensionale rettangolare che ha semplificato la fase solutiva del problema. Le variabili dipendenti del modello, la temperatura  $T$  ed il grado di cura  $\alpha$ , sono state determinate prevedendo un perfetto accoppiamento dei due fenomeni considerati attraverso un processo risolutivo iterativo con il raggiungimento della convergenza mediante un errore massimo ammissibile impostato a  $10^{-8}$ , per ciascun passo della soluzione nel dominio del tempo.

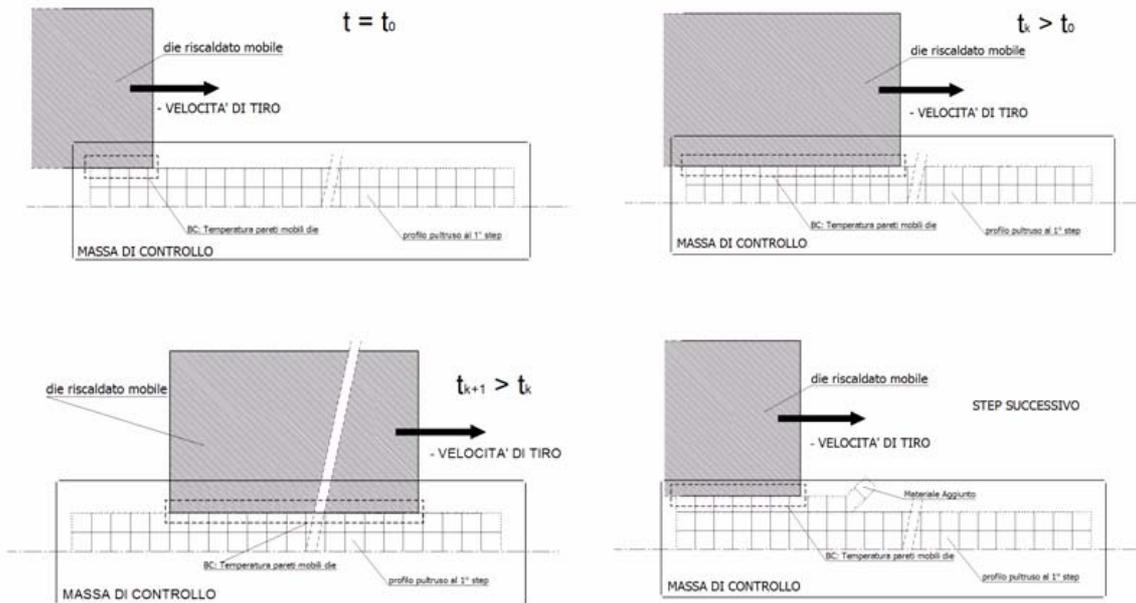
Al fine di tener conto del passaggio multiplo da parte della zona più interna del profilo pultruso nelle trafilate riscaldate è stato necessario adoperare le "moving boundary condition", cioè condizioni al contorno mobili. Contrariamente al classico approccio adoperato in letteratura per la simulazione dei processi di pultrusione, che impiega volumi di controllo attraverso cui studiare i fenomeni coinvolti durante la fase di polimerizzazione, nella presente analisi è stata impiegata una massa di controllo. Lo studio del processo di pultrusione ha interessato pertanto una definita quantità di materia fissa nello spazio cartesiano, quindi dotata di velocità nulla, sulla quale sono state applicate le condizioni al contorno variabili nello spazio con leggi temporali, funzioni di  $t$  mediante una velocità pari a quella imposta di tiro.

La parte termica del processo di pultrusione è stata simulata attraverso l'equazione (2.1), semplificata per il caso bi-dimensionale e velocità della materia nulla:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) = Q \quad (3.V)$$

La (3.III) è stata impiegata per tener conto della generazione termica provocata dalla reazione esotermica della resina, infine la cinetica di reazione è stata modellata attraverso la (3.IV).

La figura 3.IX mostra l'evoluzione delle condizioni al contorno applicate sulla fissata massa di controllo. Inizialmente le condizioni al contorno modellanti la trafila investono il sistema, fibra più resina, da curare. Tale materiale si trova inizialmente ( $t=0$ ) alle condizioni ambientali di temperatura  $T(t=t_0)=T_a$  e grado di cura nullo  $\alpha(t=0)=0$ . Il movimento della trafila, e conseguentemente il movimento delle condizioni imposte ai bordi della massa di controllo  $T=T_w$ , è identico alla velocità di tiro normalmente imposta mediante le fibre di rinforzo al materiale salvo per la direzione che ovviamente risulta invertita.



**Figura 3.IX** Sequenza delle condizioni coinvolte durante i processi di pultrusione e pultrusione a step.

Tale condizione è stata applicata sia per il modello della pultrusione che per quello della pultrusione a step; l'unica differenza fra i due casi è che nella configurazione a step, tra una trafila e la successiva, c'è stata anche l'aggiunta di nuovo materiale non ancora polimerizzato (nemmeno parzialmente) come mostrato nella quarta immagine di figura 3.IX. Quindi sul bordo della massa di controllo sono venuti a trovarsi le seguenti condizioni, anche contemporaneamente, figura 3.X: temperatura ambiente, temperatura pareti die, convezione naturale ed eventuale aggiunta di materiale; tale successione è stata ripetuta più volte nel caso di pultrusione a step.

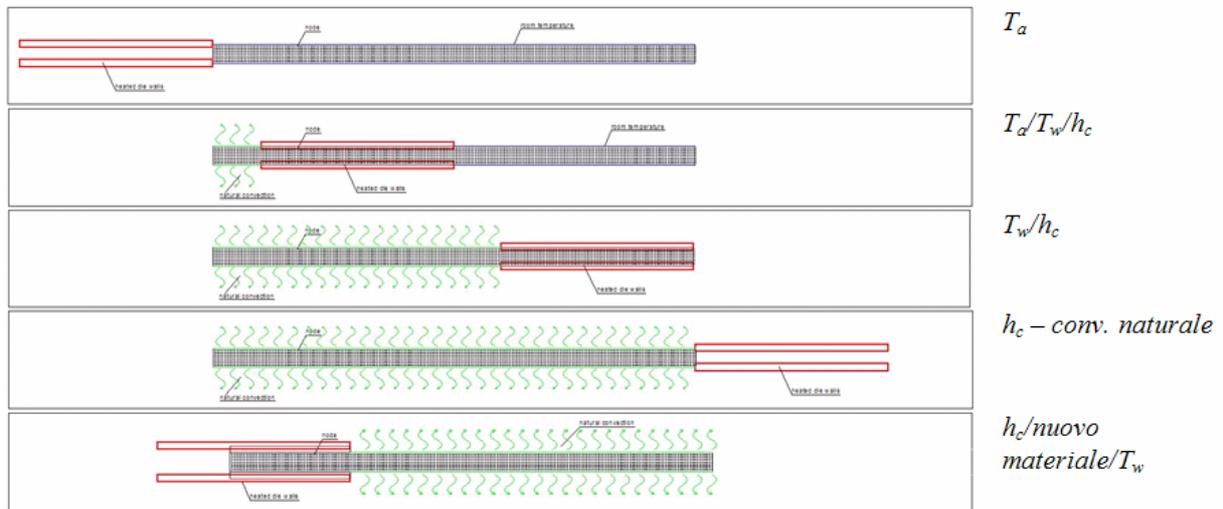


Figura 3.X Successione delle condizioni al contorno termiche.

Le equazioni applicate per il caso termico sui bordi della geometria modellata sono riportate in tabella 3.IV. Per quanto concerne il coefficiente di scambio termico per convezione naturale, si rimanda al paragrafo di trattazione delle proprietà termiche (paragrafo 3.6.2).

Tabella 3.IV Equazioni applicate come condizioni al contorno della parte termica.

$$\begin{array}{lll}
 T = T_a(x(t)) & x < u \cdot t & 0 \leq t < \frac{L}{u} \\
 \\
 T = T_w(x(t)) & x < u \cdot \left( t - k \frac{L}{u} \right) & k \frac{L}{u} \leq t \leq (1+k) \frac{L}{u} \\
 & & k = 0, \dots, 2n-1 \\
 \\
 h = h_c(k, D, g, \Delta T, \beta, \nu, \alpha_d) & x \geq u \cdot \left( t - k \frac{L}{u} \right) & k \frac{L}{u} \leq t < (1+k) \frac{L}{u} \\
 & & k = 1, \dots, 2n-1
 \end{array}$$

Le condizione al contorno per la parte cinetica di reazione è stata la condizione di Neumann con flusso imposto nullo attraverso le pareti del die.

Le simulazioni sono state condotte considerando un die di lunghezza pari a 300 mm, cioè delle stesse dimensioni delle trafilie disponibili per il pultrusore sperimentale del DIMP, impiegati in numero variabile a seconda dei casi analizzati.

La discretizzazione del sottodominio “massa di controllo” è avvenuta mediante elementi quadrati con dimensione lineare pari a 0.5 mm, scelta dopo una serie di test condotti impiegando dimensioni maggiori. La formulazione della funzione di forma scelta per gli elementi della mesh è stata di tipo quadratica.

In tabella 3.V sono riportate le condizioni simulate mediante il modello numerico proposto.

**Tabella 3.V** Casi simulati mediante il modello numerico di pultrusione proposto.

<b>Numero di step</b>	<b>Lunghezza totale die [mm]</b>	<b>Diametro [mm]</b>	<b>Velocità di tiro [mm/s]</b>	<b>Tempo di permanenza nel die [s]</b>
uno, processo tradizionale	300	5	1.50	200
due	300+300	3/4→5	3.00	200
tre	300+300+300	3→4→5	4.50	200

Come si evince dalla tabella 3.V, diverse velocità sono state adoperate per i diversi casi simulati secondo un principio di velocità “equivalente” di tiro, vale a dire velocità corrispondente a tempi di permanenza identici all’interno della lunghezza totale del die, anche se tale condizione risulta leggermente sfavorire i casi di pultrusione a step. La temperatura del processo è stata controllata per ottenere una temperatura

in prossimità delle pareti del die attorno agli 80°C. Il modello è stato realizzato mediante uno script, scrivendo cioè le istruzioni in un file di testo, e fatto eseguire dal solutore FEM.

### 3.6.2 Le proprietà termiche

Le proprietà termiche adoperate sono state identiche a quelle riportate nel paragrafo 3.3, in particolare nella tabella 3.I per ciò che riguarda densità conducibilità e calore specifico di resina e fibre. Lo stesso vale per i parametri cinetici della resina, che sono gli stessi di quelli riportati in tabella 3.II.

Le proprietà equivalenti fibre/matrice sono state ricavate impiegando le (2.VIa) e (2.VIb), per quanto riguarda il calore specifico è stato valutato mediante la seguente relazione:

$$c = \left[ c_{ps} \cdot \alpha + c_{pm} \cdot (1 - \alpha) \right] \cdot \frac{(1 - v_f) \rho_m}{\rho} + c_{pf} \cdot \frac{v_f \rho_f}{\rho} \quad (3.VI)$$

In oltre a pesare il contributo delle fibre e della resina al calore specifico, la (3.VI) tiene conto anche della frazione di resina polimerizzata durante il processo di pultrusione. Il valore  $c_{ps}$  è stato misurato mediante analisi DSC e vale 3440 J/kg K.

Particolare attenzione è stata posta nella valutazione del coefficiente di scambio termico per convezione naturale  $h_{cr}$  in quanto tale parametro ha controllato l'interazione tra profilo pultruso ed ambiente nel passaggio da una stazione di cura

alla successiva nella modellazione del processo di pultrusione a step. In [7] il coefficiente  $h_c$  è posto come funzione di otto parametri:

$$h_c = h_c(\Delta T, D, g, \beta, \nu, \alpha_d, k) \quad (3.VII)$$

Le grandezze di cui  $h_c$  è funzione sono: la differenza di temperatura tra le pareti e l'aria circostante  $\Delta T = |T_w - T_\infty|$ , la dimensione  $D$  (un diametro oppure una lunghezza, dipendentemente dal problema), l'accelerazione di gravità  $g$ , il coefficiente di espansione termica volumetrica  $\beta$ , il coefficiente di viscosità cinematica  $\nu$ , il coefficiente di diffusività termica  $\alpha_d$  ed il coefficiente di conducibilità termica  $k$ . Nel nostro caso, avendo a che fare con un profilo pultruso di forma cilindrica, lo studio del fenomeno di convezione naturale adoperando i gruppi adimensionali [7] consente di valutare  $h_c$  dalle seguenti relazioni:

$$Nu_D = \frac{h_c D}{k} \quad Pr = \frac{\nu}{\alpha} \quad Gr_D = \frac{g \beta \Delta T D^3}{\nu^2} \quad (3.VIII)$$

Tali relazioni rappresentano il numero dimensionale di Nusselt  $Nu_D$ , di Prandtl  $Pr$  e Grashof  $Gr_D$ . Adottando la relazione funzionale che lega i tre gruppi adimensionali:

$$Nu_D = fn(Ra, Pr) \quad (3.IX)$$

con:

$$Ra_D = Gr_D Pr$$

Con  $Ra_D$  si è definito il gruppo adimensionale che va sotto il nome di numero di Rayleigh, variabile indipendente primaria ottenuta dal prodotto di altri due gruppi adimensionali.

Una relazione proposta da Churchill e Chu [8] per valutare  $Nu_D$  per geometrie cilindriche in condizioni isoterme è stata riportata di seguito:

$$Nu_D = \left\{ 0.60 + 0.387 \frac{Ra_D}{\left[ 1 + \left( \frac{0.559}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{16}{9}}} \right\}^{\frac{1}{6}} \quad (3.X)$$

La (3.X) è valida per  $Ra_D \geq 10^{-6}$ .

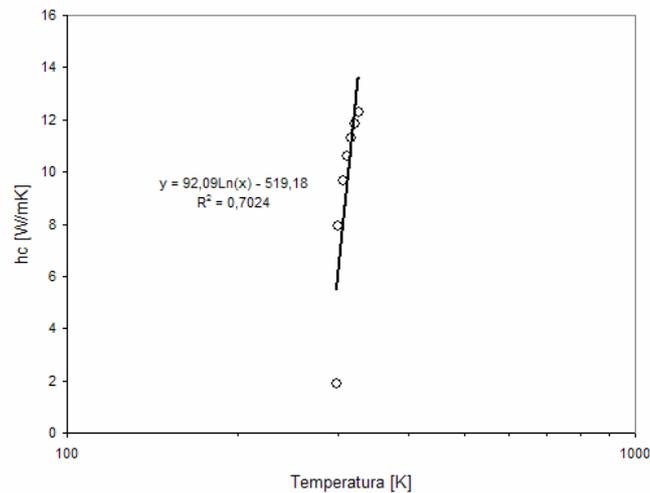
Al fine di ricavare un'espressione di  $h_c$  in funzione della temperatura della parete del pultruso  $T_w$ , la (3.X) è stata risolta per i diversi valori di temperatura definiti nel range 273.15 – 422.15 K (0 – 149°C) e temperatura ambiente pari a 293.15K (25°C). In tabella 3.VI sono riportati i parametri fisici per l'aria presenti nella (3.VII) [9].

**Tabella 3.VI** Proprietà fisiche dell'aria.

Temperatura [K]	$\beta$ [1/K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	$\alpha$ [m <sup>2</sup> /s]	$k$ [W/mK]
273.15	0.00365	0.0000135	0.0000186	0.0241904
311.15	0.00322	0.0000168	0.0000234	0,026749
366.15	0.00274	0.0000222	0.0000311	0,0301217
422.15	0.00238	0.0000285	0.0000394	0,0333781

Il grafico in figura 3.XI riporta i valori di  $h_c$  in funzione della temperatura  $T_w$  in scala logaritmica e la linea di tendenza con l'espressione riposta anche di seguito:

$$h_c = 92.09 \ln(T) - 519.18 \quad (3.XI)$$

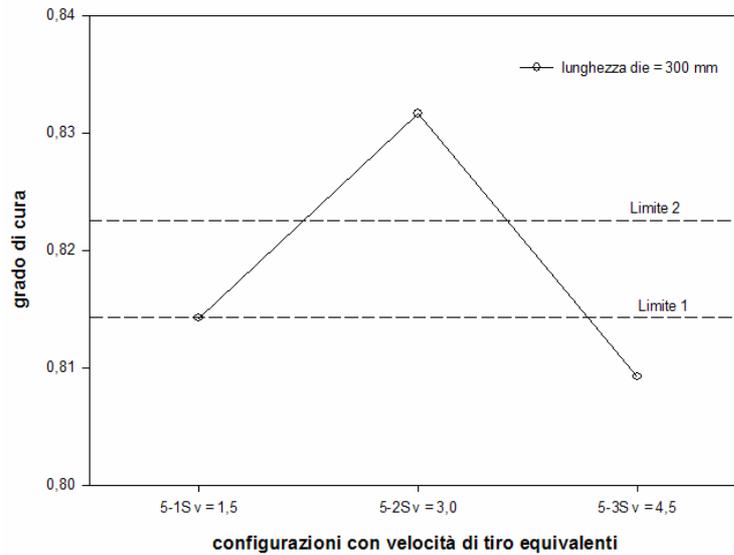


**Figura 3.XI** Coefficiente di scambio termico per convezione naturale in geometrie cilindriche in funzione della temperatura.

### *3.6.3 I risultati*

In figura 3.XII sono riportati i punti relativi al libello di cura raggiunto in corrispondenza della sezione di uscita della trafilatura, nel caso di pultrusione tradizionale, o dell'ultima trafilatura per la pultrusione a step. Il livello di cura è stato calcolato mediante integrale numerico del grado di cura sulla predetta sezione.

La figura 3.XII proietta anche due limiti mediante linea tratteggiata; tali linee si riferiscono ai risultati di ulteriori due analisi, entrambi processi di pultrusione tradizionale; il primo con lunghezza die di 600 e velocità di tiro di 3.00 mm/s, il secondo con lunghezza die di 900 mm e velocità di tiro di 4.50 mm/s. Il limite1 rappresenta il livello di cura della prima simulazione aggiuntiva (si può notare che è molto prossimo al valore ottenuto con un die di 300 mm con velocità di tiro equivalente), il limite2 rappresenta il livello di cura della seconda simulazione aggiuntiva.



**Figura 3.XII** Livelli di cura in corrispondenza della sezione di uscita del die.

Valutando il livello di cura nella sezione di uscita come parametro principale del modello del processo di pultrusione, i risultati delle simulazioni hanno mostrato che la configurazione a due step è risultata il miglior compromesso tra lunghezza totale della trafila e velocità di tiro del profilo.

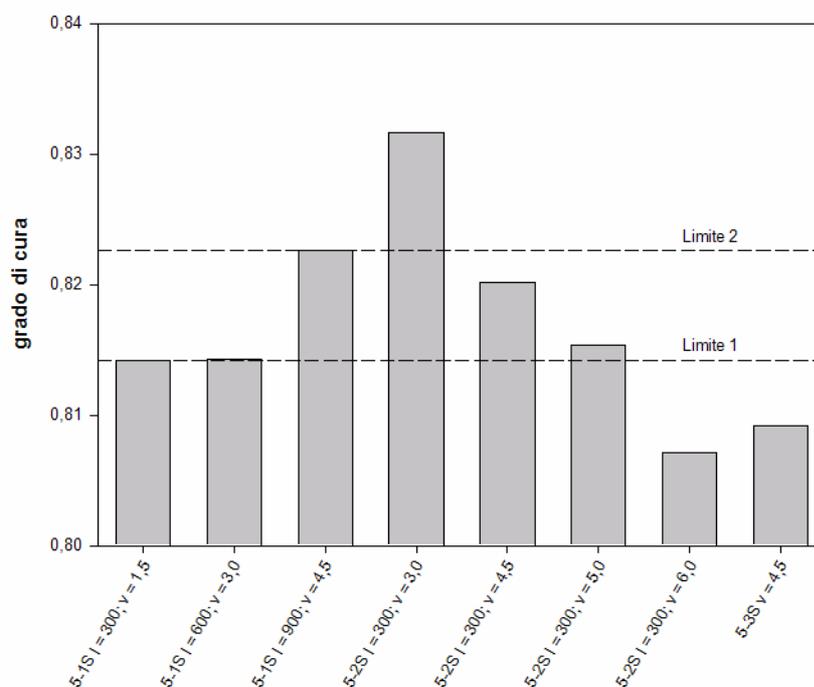
### 3.7 Ottimizzazione della velocità di tiro

Dalla figura 3.XII è emerso che la configurazione a due step permetteva il raggiungimento del più alto livello di cura rispetto agli altri casi analizzati; si è pensato allora di sfruttare tale circostanza per incrementare la velocità di tiro al fine di valutare quale incremento di produttività era possibile raggiungere [4]. Altre tre simulazioni sono state condotte secondo le condizioni riportate in tabella 3.VII.

**Tabella 3.VII** Condizioni adoperate per l'analisi di ottimizzazione.

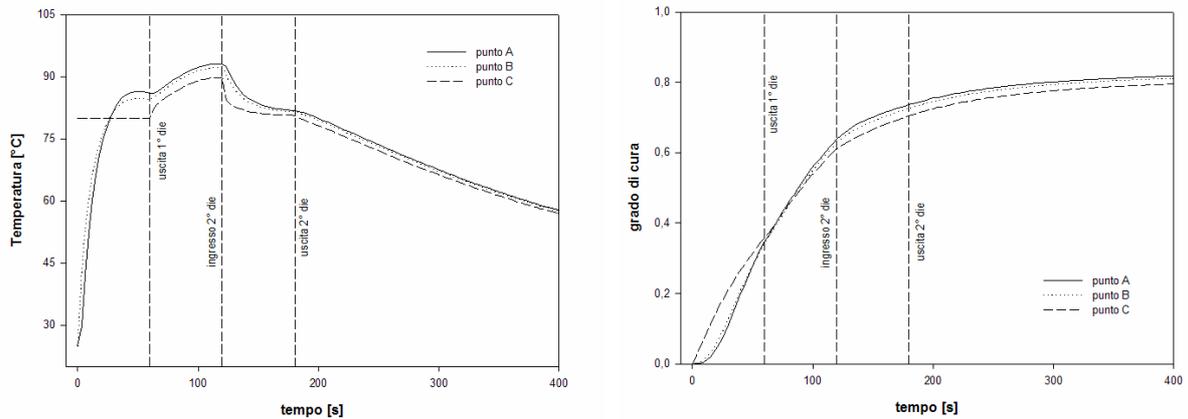
Numero di step	u1 [mm/s]	u2 [mm/s]	u3 [mm/s]	u4 [mm/s]
due	3.00	4.50	5.00	6.00

L'istogramma in figura 3.XIII riporta i livelli di cura all'uscita del die valutati per tutti i casi presentati, da cui si evince che fino ad una velocità di 5.0 mm/s è possibile

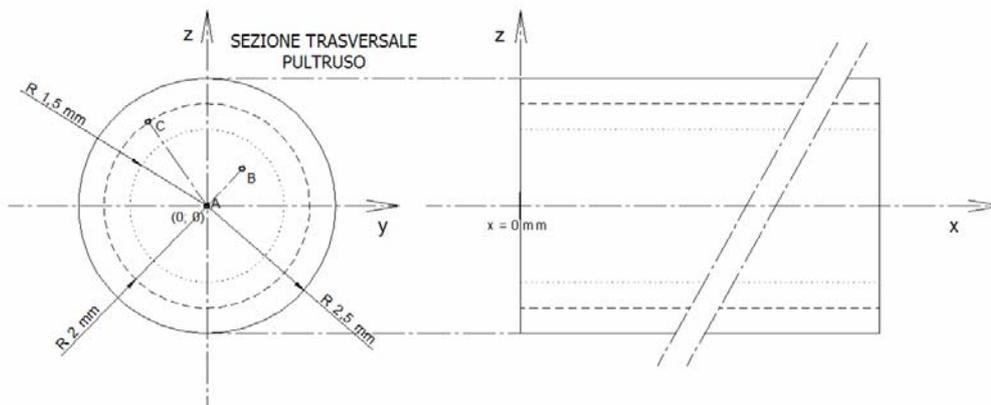


**Figura 3.XIII** Livelli di cura valutati per tutti i casi analizzati.

ottenere un livello di cura ancora leggermente superiore all'equivalente caso tradizionale, cioè con un solo step. La figura 3.XIV riporta i profili termici e di cura per i punti fissi sulla sezione trasversale di figura 3.XV ottenuti per il caso di pultrusione a due step con velocità di tiro pari a 5.00 mm/s.



**Figura 3.XIV** Profili di temperatura (sx) e di cura (dx) per pultrusione a 2 step con velocità di tiro 5.00 mm/s in funzione del tempo.



**Figura 3.XV** Posizione dei punti di valutazione dei profili termici e di cura sulla sezione del profilo pultruso.

Dalla figura 3.XIV emerge che per la velocità di tiro pari a 5.00 mm/s il massimo della temperatura si raggiunge sull'asse del die, il punto più lontano dalle pareti ad una temperatura superiore a quella di controllo del processo quando il profilo si trova tra l'uscita della prima e l'ingresso della seconda trafila. Si nota anche come la temperatura in B, prossimo alle pareti della trafila, è superiore a quella assiale.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. Comsol Multiphysics version 3.4 – References Guide. October 2007
2. Suratino B. R., Ye L., Mai Y. W., Simulation of Temperature and Curing Profiles in Pultruded Composite Rods. *Composites Science and Technology*; 58, 1998 pp191-197
3. ASTM E2041-03, Standard Method for Estimating Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimeter Using the Borchardt and Daniels Method; American Society for Testing and Materials, Book of Standard Volume: 14.02
4. Carbone R. and Langella A., Numerical Time-Dependent Simulation and Comparison Results between a Traditional and More Steps Pultrusion Process Using Comsol Script Environment. In Proc. European Comsol Users Conferences; Hannover 2008
5. Quarteroni A., *Modellistica numerica per problemi differenziali*; Springer-Verlag Italia 2006
6. ASTM D790-07E1, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials; American Society for Testing and Materials, Book of Standard Volume: 08.01
7. Lienhard J. H. IV, Lienhard J. H. V, *A Heat Transfer Textbook*; Phlogiston Press, Cambridge, Massachusetts; U.S.A. 2008
8. Churchill S.W: and Chun H. H. S., Correlating equations for laminar and turbulent free convection from a horizontal cylinder. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 18; 1975 pp.1049-1053
9. Kreith F. and Bohn M., *Principles of heat transfer*. Thomson Brooks/Cole, 2001

## Capitolo 4

### **Realizzazione dei provini**

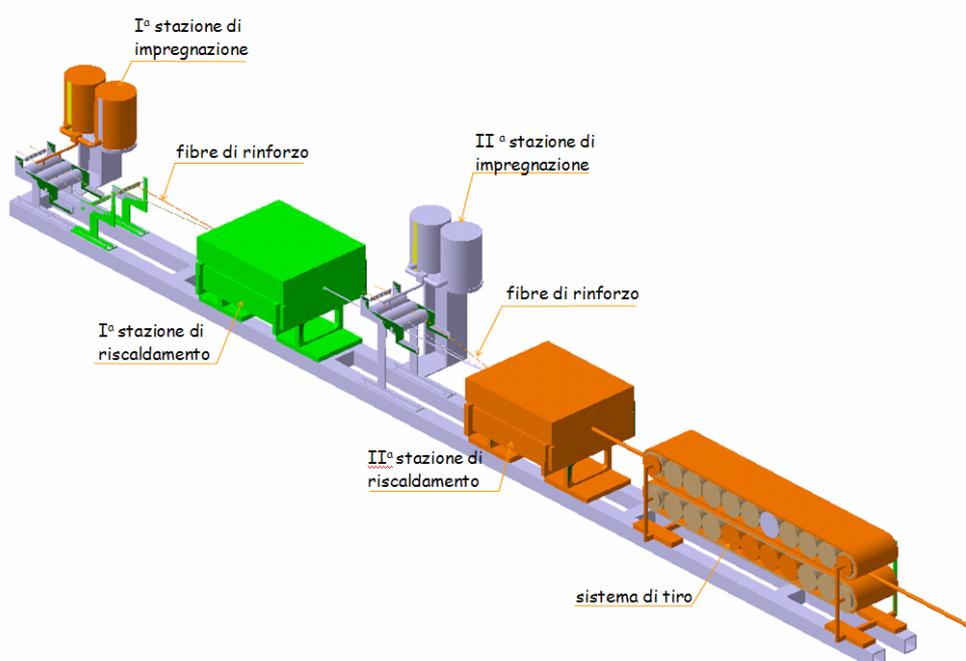
Partendo dalle considerazioni del precedente capitolo, è stato messo a punto un piano sperimentale per la realizzazione di profili pultrusi impiegando sia il tradizionale processo che prevede la cura della resina attraverso un unico passaggio nel die, sia la realizzazione di profili impiegando il processo di step pultrusion. Il programma sperimentale che sarà meglio definito nei suoi dettagli nel proseguo del presente capitolo, ha la finalità di verificare l'effettiva efficacia della suddivisione del processo di cura in più intervalli con sezioni ridotte di pultruso secondo quelle che sono state le indicazioni ricavate dalle analisi FEM mostrate nel capitolo precedente.

Nel caso specifico di produzione di profili circolari attraverso la step pultrusion, l'intenzione è quella di arrivare ad un diametro finale attraverso un progressivo aumento dello stesso, ove ogni "step" è inteso come una fase intermedia di produzione.

#### **4.1 Schematizzazione di un apparato per la pultrusione a step**

Per la realizzazione di profili mediante la step pultrusion, si è pensato di lavorare con più stazioni montate in serie, ognuna costituita da un sistema di impregnazione, identico per tutte, e uno stampo (die) con diametro crescente dalla prima all'ultima.

In tal modo l'aumento di diametro è realizzato aggiungendo delle fibre impregnate ad un pezzo finito proveniente da una stazione precedente, come mostrato in figura 4.I. In tale schema di pultrusore sperimentale, sono presenti due stazioni di impregnazione, ma ne potrebbero essere previste anche più di due, aumentando cioè il numero di step. In esso, le fibre, provenienti dalla rastrelliera sono schiacciate fra due cilindri, che ne aumentano la bagnabilità. L'impregnazione è ottenuta mediante un sistema di iniezione direttamente in aria, ma la stessa poteva ottenersi mediante l'uso di una vasca tradizionale.



**Figura 4.I** Schema di un pultrusore a più step.

Per la realizzazione dei provini necessari per il presente studio, è stato realizzato ed utilizzato un pultrusore sperimentale, presso i laboratori del D.I.M.P. La particolarità

di tale pultrusore consiste nel fatto che esso presenta tre postazioni in asse tra loro, ognuna delle quali equipaggiata con uno stampo riscaldato, in modo da poter essere usate contemporaneamente per sperimentare questo nuovo sistema di produzione, figura 4.II.



Figura 4.II Pultrusore sperimentale al DIMP.

## 4.2 Problematiche iniziali

Uno studio preliminare è stato rivolto principalmente alla ricerca di una resina idonea al processo da realizzare.

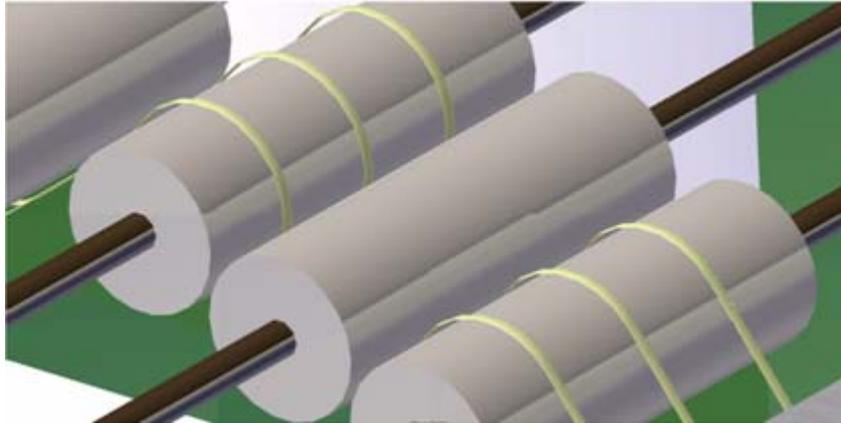
Generalmente nella realizzazione di pultrusi che non debbano avere particolari caratteristiche meccaniche è possibile usare delle resine poliesteri, le quali, grazie all'accoppiamento con opportuni catalizzatori, presentano un basso gel time, definito

come il tempo necessario affinché, dopo la miscelazione dei reagenti, il prodotto passi dallo stato liquido a quello di gel in condizioni di temperature prestabilite, permettendo così di lavorare con elevate velocità.

Il limite all'uso di tali resine è rappresentato dal fatto che esse, nella polimerizzazione, emettono notevoli quantità di stirene, sostanza tossica e dal cattivo odore, difficilmente smaltibile nei laboratori in cui si è svolto il presente lavoro [1].

Per tale motivo la scelta è caduta obbligatoriamente su una resina a base epossidica, e la difficoltà è consistita nell'individuare una con un gel time sufficientemente basso anche se, la stessa resina, ha causato altri tipi di problemi per via del suo basso pot life, ovvero un basso tempo di lavorabilità a temperatura ambiente.

Individuata la resina, il problema successivo ha riguardato la fase di impregnazione, che a causa del basso pot life a temperatura ambiente non ha consentito l'uso della tradizionale vasca di impregnazione. Per tale motivo si è dovuto pensare ad un sistema ad iniezione per realizzare la fase di impregnazione delle fibre di rinforzo, sistema che ha consentito la miscelazione della resina e dell'indurente al momento del loro impiego ed in modalità continua. Tale sistema ha richiesto anche l'introduzione di una serie di rulli (o cilindri) montati a monte del die, per comprimere ed aprire le fibre, migliorandone la bagnabilità, figura 4.III; su tali cilindri è avvenuta l'iniezione di resina.



**Figura 4.III** Rulli per l'impregnazione.

Per ciò che riguarda la scelta delle dimensioni dei profili da realizzare, questa è stata decisa attraverso un compromesso tra la percentuale di rinforzo in termini volumetrici all'interno dei pultrusi, e dall'ingombro prodotto dall'impiego di un numero elevato di bobine di roving. Supponendo una percentuale attorno al 50% di fibre con una grammatura di 2400 tex la realizzazione di profili con un diametro di 5 mm è risultata in un impiego di sette bobine con le dette caratteristiche, valutata come migliore scelta data la disponibilità di spazio, in considerazione anche dei limiti del sistema di tiro.

### **4.3 Materiali impiegati**

#### **FIBRE**

Per la produzione in laboratorio di pultrusi sono state utilizzate delle fibre di vetro E del tipo RO99 P192 come fase di rinforzo, sigla con la quale la casa produttrice, la

Saint - Gobain Vetrotex, caratterizza i roving appositamente fabbricati per il filament winding e per la pultrusione, figura 4.IV.

Il parametro che caratterizza i diversi tipi di bobine è il tex, una unità di misura per la densità lineare delle fibre, definito come la massa espressa in grammi di 1.000 metri di filo o di filato.

Per la realizzazione dei nostri provini abbiamo utilizzato roving del tipo 1200 tex e 4800 tex.



**Figura 4.IV** Bobine di roving.

Le tabelle 4.I e 4.II che seguono, fornite direttamente dalla casa produttrice, riportano le proprietà più importanti delle fibre utilizzate, nonché le dimensioni di ogni bobina.

**Tabella 4.I** Caratteristiche tecniche roving RO99 P192.

Densità lineare [tex]	Diametro della fibra [mm]	Perdita alla combustione %	Contenuto di umidità %
ISO 1889		ISO 1887	ISO 3344
600	17		
1200	17		
2400	17		
3200	24	0.50	≤ 0.20
4800	24		
9600	24		

**Tabella 4.II** Caratteristiche di una bobina di roving RO99 P192.

Diametro interno [mm]	Diametro esterno [mm]	Altezza [mm]	Peso [kg]
165	310	260	22

### RESINA

La resina utilizzata per l'impregnazione del rinforzo in fibre di vetro è stata la ORSX100000 prodotta da Mates Italiana srl; tale resina è un sistema epossidico bi-componente (BECOR 6213 e Indurente 6214) senza solventi a elevata reattività, particolarmente adatta per la fabbricazione di manufatti rinforzati con fibre.

Il sistema presenta dopo miscelazione una viscosità relativamente bassa e buone proprietà di impregnazione delle fibre; inoltre conferisce al prodotto finito alte caratteristiche meccaniche e una medio-alta temperatura di transizione vetrosa anche dopo brevi cicli di indurimento.

Di seguito vengono riportate nelle tabelle 4.III e 4.IV alcune proprietà caratteristiche e di utilizzo ricavate dalla scheda tecnica della resina impiegata. Da notare è il tempo

di gelificazione (2 min), parametro che, come detto nei paragrafi precedenti, più degli altri ha influenzato la scelta della resina.

**Tabella 4.III** Proprietà fisiche della resina e dell'indurente.

PROPRIETA'	Becor 6213	Indurente 6214
Natura chimica	Resina epossidica modificata	Poliammmina eterociclica modificata
Stato fisico	Liquido trasparente	Liquido trasparente
Viscosità a 25 °C [mPas]	1500 ± 500	500 ± 150
Densità a 20 °C [g/cm <sup>3</sup> ]	1.15 ± 0.05	1.05 ± 0.05
Punto di infiammabilità [°C]	> 95	> 95
Parti in peso	100	33
Parti in volume	100	36

**Tabella 4.IV** Proprietà fisiche e meccaniche della miscela resina indurente.

PROPRIETA'	Miscela resina-indurente
Viscosità a 25 °C [mPas]	≈1200
Pot-life (100g) a 20 °C [min]	5-7
Gel-time a 20 °C [min]	60-90
Gel-time a 80 °C [min]	2

**Caratteristiche dopo ciclo di indurimento di 15 minuti a 80°C**

Coefficiente di conversione	0.96 – 0.98
Temperatura di transizione vetrosa [°C]	83 - 88
Resistenza a trazione (UNI 5819) [N/mm <sup>2</sup> ]	75 – 95
Allungamento a rottura (UNI 5819) (%)	3 – 5
Resistenza a compressione (UNI 4279) [N/mm <sup>2</sup> ]	115 – 125
Resistenza a flessione (UNI 4274) [N/mm <sup>2</sup> ]	105 – 120
Freccia (UNI 4274) [mm]	9 - 13

#### 4.4 Descrizione dell'attrezzatura di pultrusione

##### ALIMENTAZIONE DEL RINFORZO

Le bobine di roving sono state posizionate su un'apposita scaffalatura adiacente alla macchina. L'unica particolarità che la caratterizza, è la presenza di opportune guide ad anello, che hanno la doppia funzione di separare i fili di vetro e di eliminare l'azione elettrostatica e la degradazione del vetro, figura 4.V.



**Figura 4.V** Guida ad anello (sx); Scaffalatura (dx).

Il calcolo del numero di bobine di roving necessarie per la realizzazione di un provino cilindrico, viene effettuato confrontando la sezione dello stampo e quella di ciascuna fibra.

Il dato di partenza è la densità lineare delle fibre ( $g$ , espressa in tex; tale valore della densità lineare va diviso per il valore della densità ( $\rho$ , del materiale di cui sono fatte

le fibre, in modo da ottenere la sezione di ciascuna fibra secondo la seguente formula:

$$A_{fibra} = \frac{g}{\rho} = \frac{[tex]}{[g/cm^3]} = \frac{\left[\frac{g}{1000m}\right]}{\left[\frac{g}{m^3} \cdot 10^{-6}\right]} = [m^2]$$

Il numero di fibre necessarie, è stato ricavato come segue:

$$N.ro_{FIBRE} (50\%) = \frac{A_{die}}{2 \cdot A_{fibra}}$$

ricordando che, nel nostro caso,  $A_{die} = \pi \cdot r_{die}^2$ ; inoltre il fattore 2 al denominatore tiene conto del contenuto di fibre sia del 50% del volume del pezzo finito, essendo l'altra metà costituita di resina.

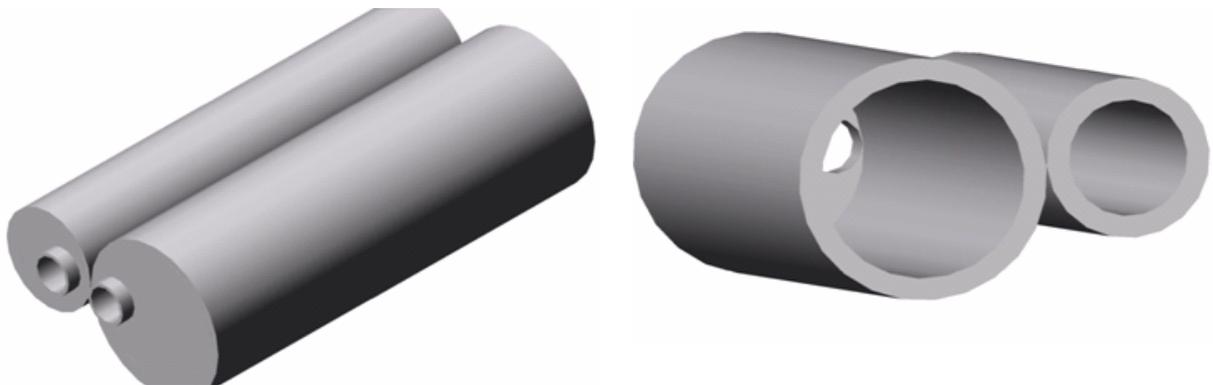
### SISTEMA DI IMPREGNAZIONE

Come precedentemente anticipato, l'utilizzo della resina epossidica descritta avente a temperatura ambiente ha un tempo massimo di lavorabilità pari a solo 7 min (pot-life) a seguito miscelazione, ha caratterizzato notevolmente il sistema di impregnazione.

Tale parametro ha reso assolutamente necessario l'utilizzo di un meccanismo che potesse contemporaneamente dosare e miscelare la resina e l'indurente.

Diversamente a quanto presentato in figura 4.I, è stato progettato e realizzato in maniera artigianale un miscelatore che spruzzasse la miscela direttamente sulle fibre che attraversavano i rulli d'impregnazione, in modalità manuale anziché automatica.

Il dato di partenza per rispettare un corretto dosaggio dei due componenti è stato il rapporto in volume della resina e dell'indurente (100/36 tabella 4.III). Si sono realizzate, per questo, due cartucce i cui diametri interni rispettassero il rapporto  $d_1^2/d_2^2 = 2.777$ , figura 4.VI.



**Figura 4.VI** Particolare delle cartucce per il miscelatore.

Tali cartucce, che sono state ricavate da tubi in PVC disponibili in commercio, sono state poi accoppiate a due stantuffi solidali tra loro, la cui corsa è regolata da un meccanismo con molla di contrasto azionabile manualmente. Il collegamento tra i

due cilindri è stato realizzato mediante tubi flessibili in polietilene terminanti in un tappo filettato su cui è stato avvitato un miscelatore statico monouso, sostituito al



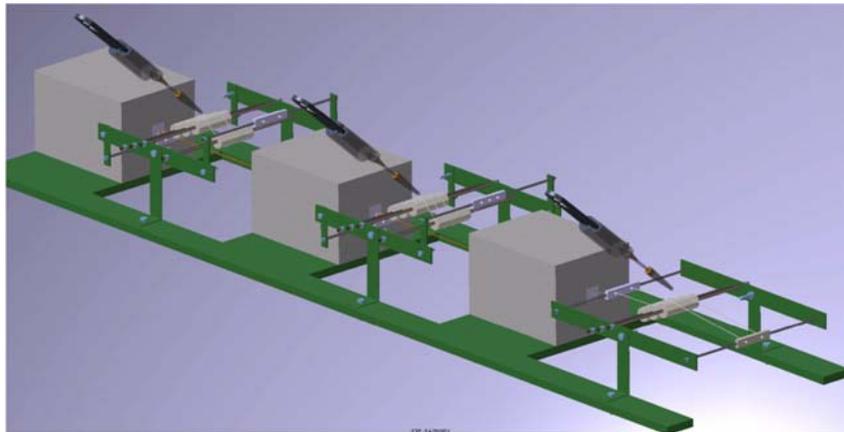
**Figura 4.VII** Miscelatore statico (sx), collegamento tra il miscelatore e le cartucce (dx).

termine di ogni utilizzo, figura 4.VII e 4.VIII. L'utilizzo del miscelatore statico si è reso necessario per ottenere un'intima miscelazione tra la resina e l'indurente.



**Figura 4.VIII** Sistema di impregnazione progettato (sx), utilizzo del miscelatore durante la pultrusione (dx).

Per una corretta impregnazione si è posizionato il miscelatore in prossimità della superficie di contatto dei primi due rulli, in modo che le fibre venissero schiacciate contemporaneamente all'impregnazione. La figura 4.IX, mostra lo schema di una pultrusione a tre step con la posizione dei miscelatori rispetto ai cilindri di impregnazione seguita durante la fase sperimentale di produzione.



**Figura 4.IX** Configurazione di una pultrusione a tre step.

Prima e dopo i rulli, come si vede dalla figura 4.IX, sono state inserite due placchette forate di teflon opportunamente forate, aventi la funzione di direzionare le fibre sui rulli e, per quella che precede lo stampo, la funzione di eliminare la resina in eccesso accumulatasi sulle fibre.

### STAMPO – TRAFILA

Lo stampo utilizzato consiste in una barra a sezione quadrata con un foro passante in senso longitudinale e posizionato centralmente.

Solitamente le trafile vengono realizzate in acciaio cromato, ma nel nostro caso si è scelto l'ottone, essendo questo materiale più facilmente lavorabile mediante le attrezzature disponibili all'interno del laboratorio, e garantendo comunque buone proprietà compatibilmente al tipo di produzione che bisognava effettuare.

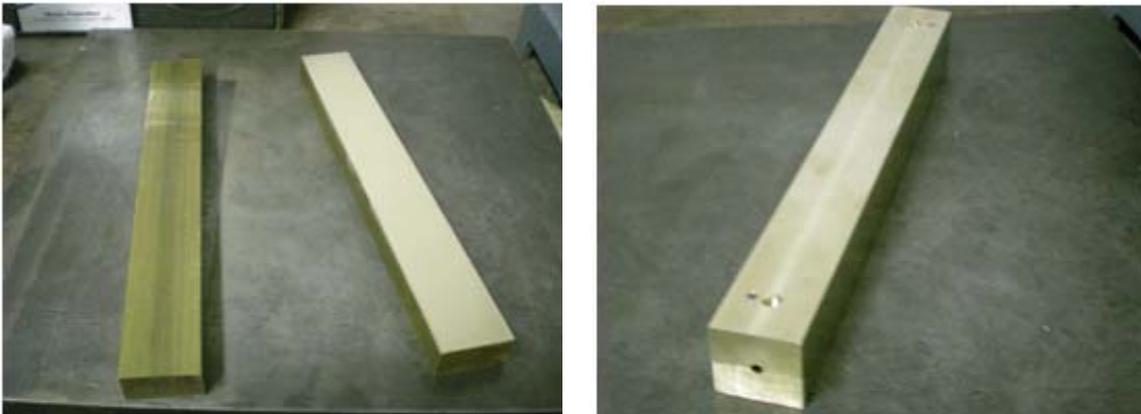


Figura 4.X Barre di ottone prima e dopo le lavorazioni meccaniche.

Al fine di facilitare l'apertura per una eventuale pulizia, quasi sempre indispensabile nel momento in cui si lavora con delle resine, si è pensato di realizzare i die (trafile) in due parti perfettamente simmetriche e bloccate tra di loro, figura 4.X. Si è partiti da barre di ottone di sezione 20 mm x 20 mm, la prima operazione effettuata è stata quella di spianatura seguita da una fresatura longitudinale per ricavare un solco semicilindrico sulla coppia di facce. Per consentire un idoneo accoppiamento tra le parti della trafilatura in ottone, sono state utilizzate una serie di spine elastiche inserite in altrettanti fori; sulla superficie, inoltre alcuni fori sono stati realizzati superficialmente

alle trafilare per l'alloggiamento di perni volti a impedire un'eventuale slittamento rispetto agli involucri fissi e riscaldati del pultrusore, figura 4.XI.



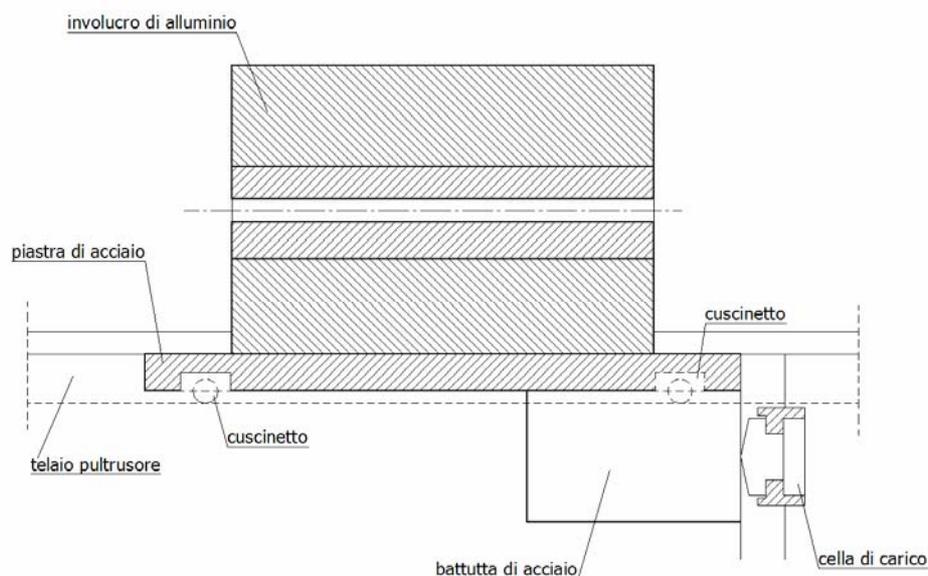
**Figura 4.XI** Operazione di fresatura sulla barra di ottone (sx), spina di accoppiamento e foro di bloccaggio (dx).

La trafilare in ottone è montata in un involucro di alluminio, costituito da due parti simmetriche, al cui esterno sono presenti gli alloggiamenti per gli elementi riscaldanti (resistenze elettriche) e per il sensore di temperatura (termocoppia), figura 4.XII. Come mostrato in figura 4.II, il pultrusore sperimentale del DIMP presenta un totale di tre involucri riscaldanti con una lunghezza di 300 mm ciascuno.



**Figura 4.XII** Involucro riscaldato con resistenze elettriche e termocoppia.

Le resistenze e la termocoppia sono collegate a un regolatore-controller di temperatura, il quale funziona anche come sistema di acquisizione di forze mediante celle di carico assiali montate in corrispondenza della battuta dei tre involucri di alluminio, secondo lo schema di figura 4.XIII.



**Figura 4.XIII** Schema sistema acquisizione forze.

### SISTEMA DI TRAZIONE

Il sistema di trazione figura 4.XIV, modello CANZIANI TRN – 6, di potenza 1 KW e peso 400 Kg, è costituito da un traino a caterpillar con piano di contatto che va da un minimo di 300 mm a un massimo di 1500 mm, velocità variabile da 0,08 a 10,00 m/min attraverso un meccanismo digitale dotato di display, sistema di apertura e chiusura manuale o pneumatica.



Figura 4.XIV Sistema di tiro a caterpillar in funzione presso i laboratori del DIMP.

### **4.5 Piano sperimentale**

L'apparato sperimentale di pultrusione realizzato presso il DIMP ha influenzato il programma sperimentale per lo studio di tale tecnologia. In particolare la lunghezza dei tre involucri disponibili sulla linea di produzione ha vincolato il numero massimo di step in cui suddividere il processo per la realizzazione di pultrusi, ma anche la lunghezza delle trafilate adoperate nella pultrusione tradizionale avendo utilizzato gli stessi involucri montati in maniera contigua tra loro per contenerle.

Dall'analisi numerica del processo, realizzata nel precedente capitolo, si è visto come la lunghezza del die influisce sulla velocità applicabile al profilo in quanto è necessario ottenere un adeguato livello di cura all'uscita dalla stazione di polimerizzazione o per lo meno prima che si abbia il contatto tra il pultruso ed il sistema di tiro che lo deformerebbe in maniera irrimediabile qualora non fosse ben consolidato.

#### **4.6 Produzione sperimentale dei profili pultrusi**

Volendo realizzare profili circolari del diametro di 5 mm, una configurazione del pultrusore rispettivamente a tre e due step è stata impiegata; nel primo caso la parte più interna del profilo ha attraversato tutte le tre stazioni di cura per una lunghezza complessiva di 900 mm, nel secondo caso questa è stata di 600 mm. Per realizzare un confronto adeguato con il processo tradizionale di pultrusione, che avviene mediante l'utilizzo di un'unica trafilatura, due configurazioni aventi diverse lunghezze sono state adoperate, tali lunghezze sono state di 900 e 600 mm. Lo scopo di questa sperimentazione è innanzitutto valutare le velocità ottimali del processo per tutti i casi esaminati per poi confrontare quali possono essere i vantaggi nell'applicare la pultrusione a step anziché la tecnologia tradizionale. La maniera più oggettiva per fare ciò è stata di confrontare i risultati ottenuti mediante la configurazione a tre step con quelli della pultrusione con una trafilatura di 900 mm di lunghezza, così come confrontare i risultati relativi alla pultrusione a due step con quelli ottenuti con una sola trafilatura lunga 600mm. La tabella 4.V riassume le configurazioni impiegate; la

valutazione, descritta nel prossimo capitolo, è realizzata mediante prove meccaniche di trazione sui profili prodotti.

**Tabella 4.V** Configurazioni adoperate nella realizzazione dei pultrusi.

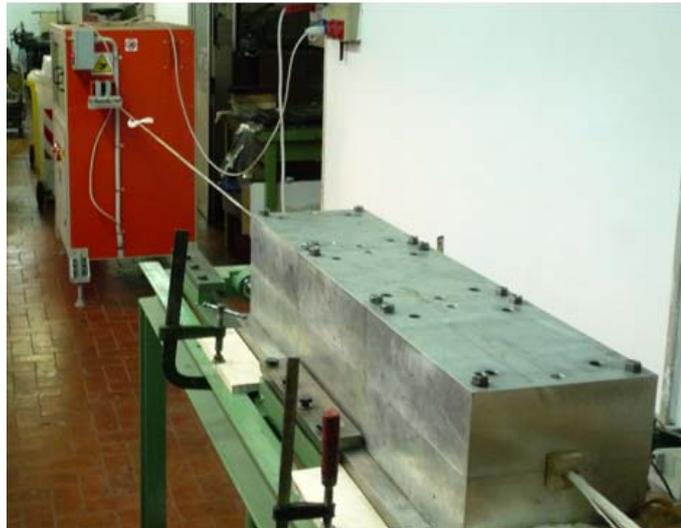
NUM. STEP	5 mm – 3 step diametro	5 mm – 1 step diametro	5 mm – 2 step diametro	5 mm – 1 step diametro
1° STEP	3 mm	5 mm	3 mm	5 mm
2° STEP	4 mm	-	5 mm	-
3° STEP	5 mm	-	-	-

Di seguito sarà data una descrizione del processo per ciascuna configurazione impiegata indicando le velocità di tiro utilizzate e le forze misurate in condizioni stazionarie.

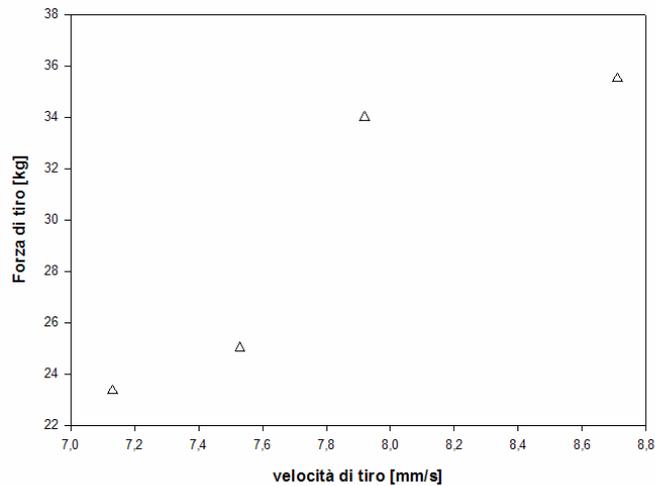
#### PULTRUSIONE TRADIZIONALE

Con tale configurazione, indicata anche come pultrusione ad uno step, sono stati realizzati profili composti impiegando trafilati di 900 e 600 mm.

Per la trafilatura lunga 900 mm, figura 4.XV, sono state impiegate quattro velocità di tiro rispettivamente di 7.13, 7.53, 7.92 e 8.71 mm/s. I punti in figura 4.XVI riportano i valori della forza di tiro misurate mediante cella di carico.



**Figura 4.XV** Processo di pultrusione con trafilata lunga 900 mm.

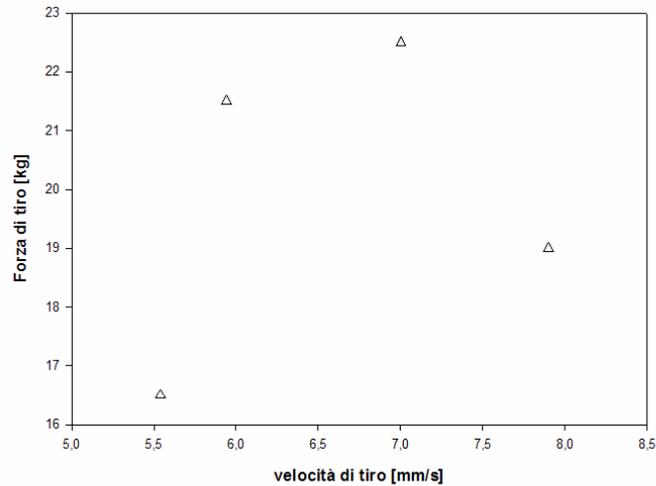


**Figura 4.XVI** Forze di tiro in funzione della velocità rilevate sperimentalmente con trafilata di 900 mm.

Per tutte le velocità di tiro il profilo pultruso è uscito gelificato dal die, la tendenza manifestata dai rilievi sperimentali sono apparsi in accordo con quelli riportati in [2].

Per la trafilata lunga 600 mm, sono state impiegate ancora una volta quattro velocità di tiro realizzando altrettanti profili. Le velocità applicate sono state di 5.00, 5.50, 5.90,

7.00 e 7.90 mm/s. I punti in figura 4.XVII sono alcuni valori delle forze di tiro misurate sperimentalmente.



**Figura 4.XVII** Forze di tiro in funzione della velocità rilevate sperimentalmente con trafilatura di 600mm.

Dalla figura si nota come le forze di tiro sono state crescenti per basse velocità con una pendenza minore al crescere di quest'ultima, infine per velocità superiori a 7.5 mm/s si è registrato un calo nella forza rilevata corrispondente all'uscita dalla trafilatura di un profilo pultruso poco consolidato. In particolare dal profilo ottenuto impiegando la velocità di 7.90 mm/s sono stati ricavati solamente quattro provini in quanto il processo è stato arrestato per impedire che il pultruso non ancora consolidato aderisse al sistema di tiro; tale circostanza ha reso necessaria anche una fase di post cura del profilo.

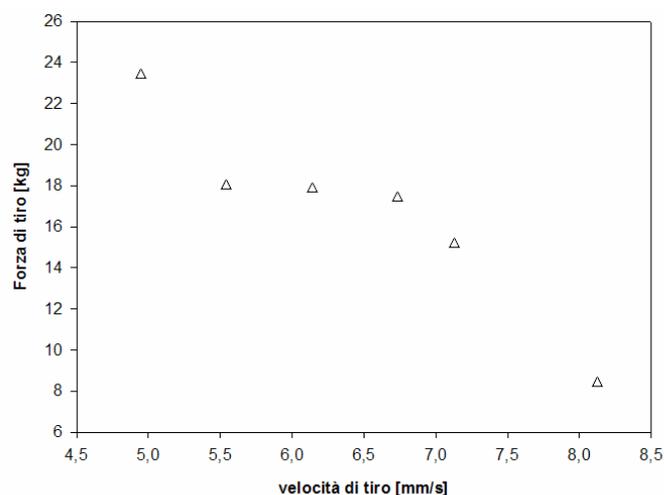
### PULTRUSIONE MEDIANTE TRE STEP

In figura 4.XVIII è riportata la configurazione del pultrusore sperimentale quando tutte le stazioni riscaldate sono impiegate per la produzione dei profili in materiale composito.



**Figura 4.XVIII** Produzione di profili pultrusi impiegando tre step.

I profili pultrusi, idonei alla successiva fase di caratterizzazione meccanica, sono stati ottenuti mediante le velocità di tiro di 4.95, 5.94 e 6.93 mm/s; la figura 4.XIX riporta le forze di tiro misurate per diverse velocità. Per velocità di tiro superiori a 5 mm/s il consolidamento del profilo è avvenuto all'esterno del die e per velocità ancora superiori è stato necessario l'utilizzo di sistemi di post cura posizionati davanti al sistema di tiro, pertanto questi profili non sono stati utilizzati nella successiva caratterizzazione meccanica.



**Figura 4.XIX** Forze di tiro per una configurazione a tre step del pultrusore.

### PULTRUSIONE MEDIANTE DUE STEP

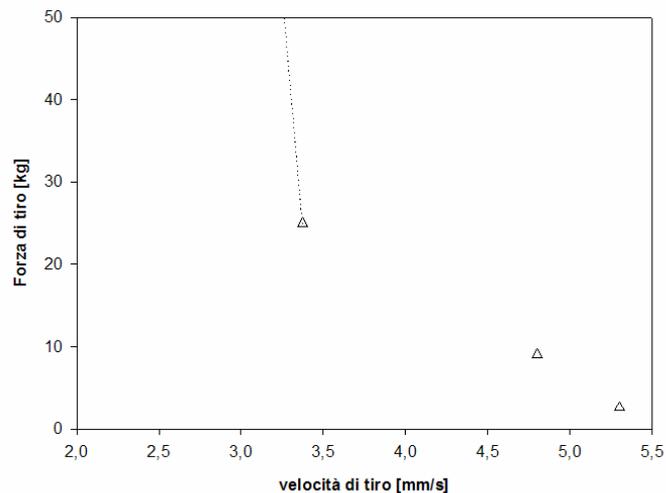
La figura 4.XX mostra la produzione di profili pultrusi mediante due stazioni di riscaldamento.



**Figura 4.XX** Pultrusione a due step.

La figura 4.XXI riporta i valori di forza misurata per diverse velocità di tiro per tale configurazione della macchina. I profili prodotti ed adoperati per la successiva fase di

caratterizzazione meccanica sono stati realizzati con una velocità di tiro pari a 4.95 e 2.98 mm/s. In corrispondenza della velocità più bassa riportata, si è prodotto un'interruzione del processo a causa del bloccaggio del profilo all'interno della prima stazione di cura. Valori di velocità superiori ai 4.95 mm/s hanno prodotto profili non consolidati almeno nella parte più esterna.



**Figura 4.XXI** Forze di tiro per la configurazione a due step.

A termine di questo capitolo si vuole evidenziare che le basse velocità di tiro e le difficoltà nella polimerizzazione dei profili pultrusi sono state associate, in questo caso, ad un'errata scelta della suddivisione degli step rispettivamente a 3 e 5 mm di diametro come dimostrato dalla formazione del tappo di cura nel primo step mentre contemporaneamente si ottenevano bassi valori di polimerizzazione all'uscita dal secondo step.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. Raymond W. Meyer, B. S. Ch. E., Handbook of Pultrusion Technology. Chapman and Hall, New York 1985
2. Kim D. H., Han P. G., Jin G. H. and Lee W. I., A Model for Thermosetting Composite Pultrusion Process; J. Composite Materials 31, 1997 pp. 2105-2122

## Capitolo 5

### **Caratterizzazione meccanica dei provini**

Al fine di valutare e confrontare le diverse metodologie di fabbricazione impiegate per ottenere i provini si è ricorso ad una caratterizzazione meccanica mediante prove di trazione rilevando la tensione di rottura ed il modulo di elasticità.

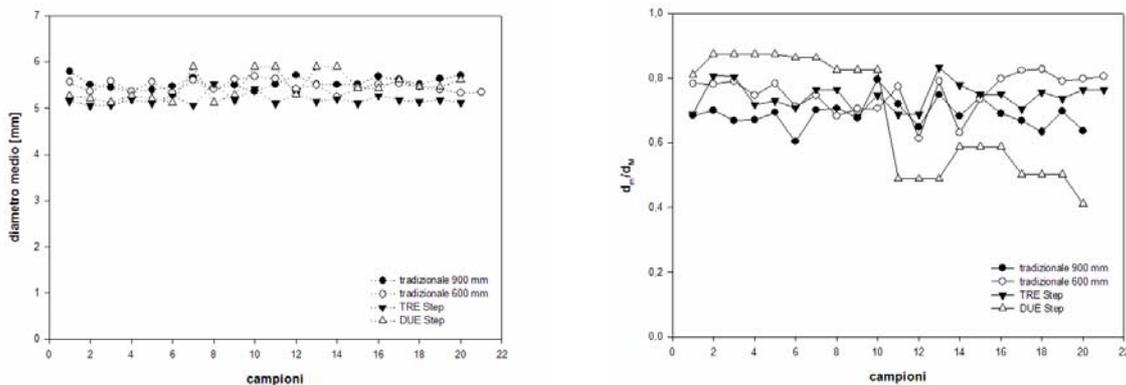
In questo capitolo si daranno alcuni dettagli inerenti le modalità d'esecuzione delle prove di trazione condotte sui provini e alcune conclusioni saranno da esse estrapolate.

È stata inoltre effettuata una indagine microscopica al fine di evidenziare la distribuzione delle fibre nella sezione di alcuni provini oltre ad una verifica dell'effettiva frazione volumetrica di fibra di rinforzo presente nei profili.

#### **5.1 Misurazione del diametro dei provini**

La misurazione delle dimensioni trasversali, necessaria per l'elaborazione dei dati ottenuti mediante caratterizzazione meccanica, ha da subito evidenziato una forte irregolarità della sezione dei profili pultrusi; per tale ragione si è deciso di effettuare una serie misure del diametro su tre sezioni di ciascun campione di pultruso testato. Le sezioni considerate nell'operazione di misura sono state quelle estreme e quella centrale e su ognuna di tale sezione sono state registrate cinque misure, la figura 5.I riporta le medie del diametro misurato su ciascun campione e l'andamento del

rapporto  $d_m/d_M$  tra diametro minimo e massimo rilevato su ciascun campione all'interno delle diverse tipologie. Un valore del suddetto rapporto diverso da zero è indice dell'ellitticità delle sezioni e come si può osservare dalla figura, i profili con sezione maggiormente ellittica sono stati quelli ottenuti mediante trafila di 900 mm ed alcuni provini realizzati con la pultrusione a due step.

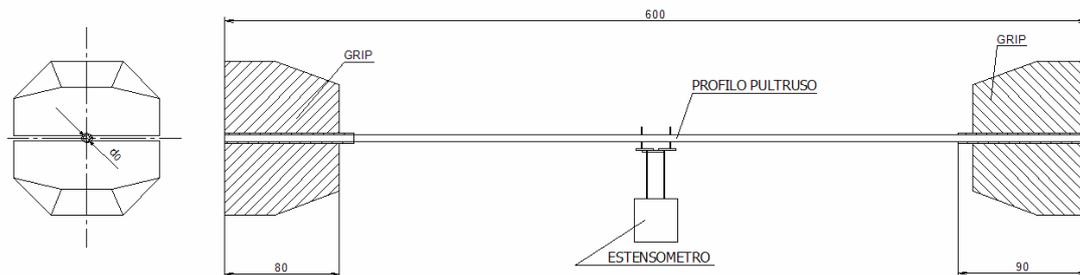


**Figura 5.1** Valori medi dei diametri ( $s_x$ ) e rapporti tra il diametro minimo e massimo rilevati nei provini testati ( $d_x$ ).

La causa di tale deviazione geometrica è stata, per la trafila lunga 900 mm, l'operazione meccanica di fresatura per la realizzazione della cavità, nel caso dei profili a due step la causa è stata imputata allo schiacciamento del profilo all'interno dal sistema di tiro. Si vuole sottolineare che la sezione di progetto del profilo pultruso doveva essere circolare con diametro di 5 mm.

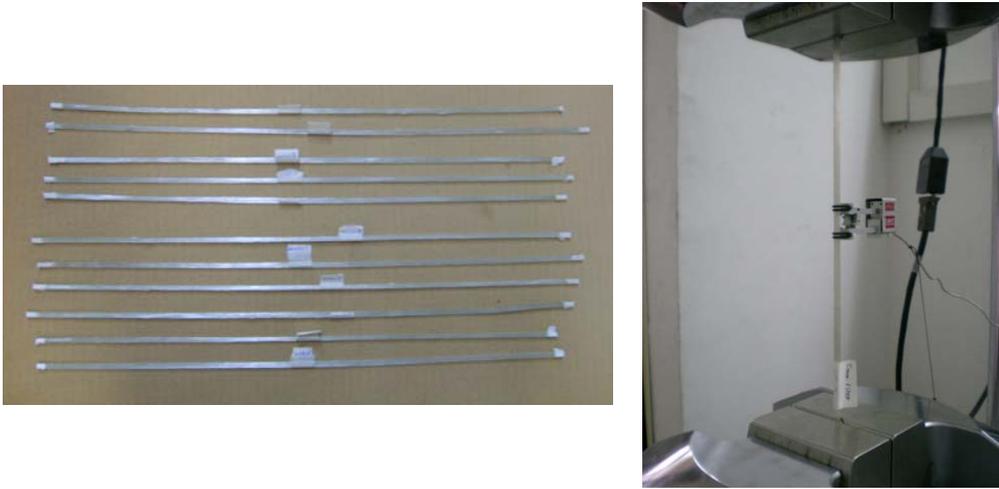
## 5.2 Descrizione dei test meccanici: la prova di trazione

Per ogni tipologia di provini sono stati testati un numero di campioni variabile da quattro a sei, di lunghezza pari a 600 mm. Tali campioni sono stati sottoposti ad una prova di trazione impiegando un'apparecchiatura idraulica di prova, l' MTS (Material Test Systems) 318.50 con cella di carico di 500kN, controllata via software. Per registrare la deformazione durante l'esecuzione della prova è stato adoperato un estensimetro del tipo MTS 634.31F – 24, con distanza tra i coltelli uguale a 20 mm. La configurazione del provino durante il test meccanico è riportata in figura 5.II.



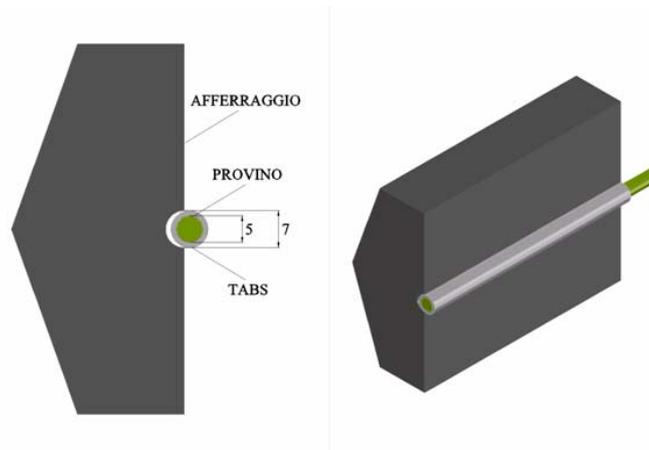
**Figura 5.II** Configurazione del provino pultruso nella macchina di prova.

La figura 5.III mostra alcuni gruppi di provini caratterizzati a trazione ed il campione inserito nell'attrezzatura di prova prima di avviare il test meccanico.



**Figura 5.III** Gruppo di provini testati (sx) e campione pultruso montato sull'attrezzatura di prova (dx).

Essendo lo spessore minimo bloccabile dagli afferraggi di 7 mm, per poter montare correttamente i provini che di diametro variabile intorno i 5 – 5.5 mm, si è dovuto provvedere a creare degli appositi tabs (figura 5.IV), la cui funzione è stata quella di aumentare il diametro del provino nella zona di afferraggio e trasferire il carico senza danneggiare la superficie del provino sotto l'azione della forza di serraggio evitando un danno localizzato in tale zona rendendo inutilizzabili i risultati della prova.



**Figura 5.IV** Zona di afferraggio con tabs per i provini pultrusi testati.

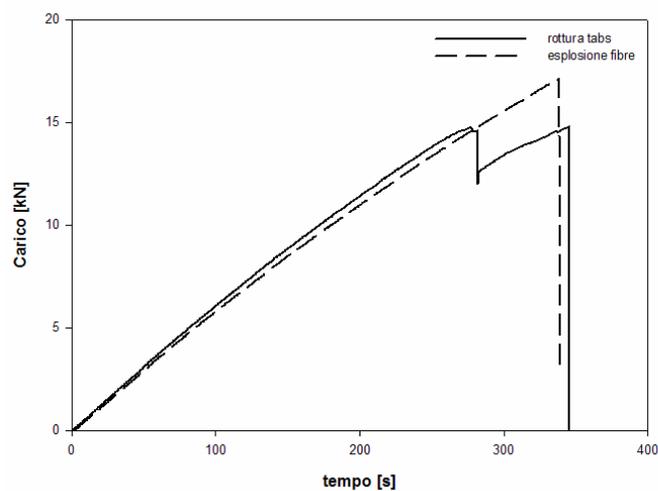
Tutte le prove di trazione sono state condotte imponendo una deformazione pari a 2mm/min, rilevando i valori di carico, spostamento della traversa e deformazione con una frequenza pari a 2.5Hz.

In figura 5.V è mostrato l'aspetto di due provini successivo alla rottura, nell'immagine di sinistra il provino ha raggiunto lo stato di rottura con la classica "esplosione" dovuta alla unidirezionalità del rinforzo al suo interno; l'immagine a destra raffigura un provino rotto a seguito della parzializzazione della sezione trasversale provocata dalla frattura generatasi al tabs.



**Figura 5.V** Rottura dei profili per “esplosione” delle fibre (sx), rottura del profilo per parzializzazione della sezione trasversale (dx).

Le modalità di rottura sono evidenziate anche dal grafico carico – tempo visualizzato dal sistema di controllo dell’apparato di prova e riprodotto in figura 5.VI. In tale grafico si vede che nel caso di parzializzazione della sezione trasversale causata



**Figura 5.VI** Andamento carico - tempo per due provini con diverse modalità di rottura.

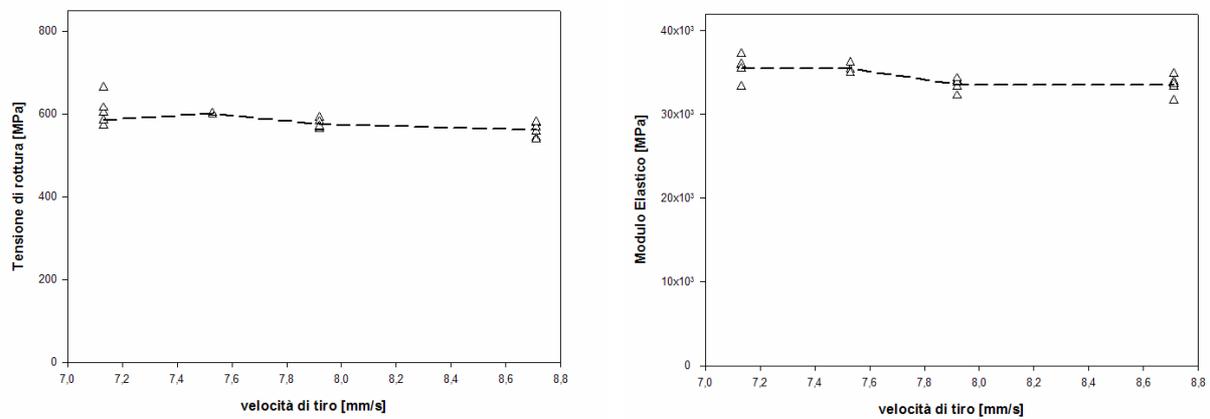
dall'innesco della frattura al tabs (linea continua) il carico ha subito un brusco calo per poi risalire fino alla rottura definitiva del campione; nel caso di rottura per "esplosione" del rinforzo (linea tratteggiata), il carico è stato crescente fino al sopraggiungere di questa, è da osservare la differenza dei valori del carico di rottura per provini appartenenti alla stessa tipologia e quindi con dimensioni trasversali molto vicine.

### **5.3 Analisi dei risultati**

Di seguito saranno esposti i risultati ottenuti dalla caratterizzazione meccanica dei campioni estratti dai profili pultrusi. L'elaborazione delle prove è stata eseguita per ciascun gruppo di esemplari appartenente ad ognuna delle configurazioni dell'apparato di pultrusione; una prima analisi è stata fatta all'interno di ciascuna tipologia al fine di stabilire la "migliore" velocità di tiro relativamente al comportamento meccanico esibito, successivamente i valori corrispondenti alle "migliori" velocità di tiro di ciascun gruppo sono stati confrontati tra di loro per esprimere un giudizio complessivo tra la tecnologia di pultrusione e della pultrusione a step nella realizzazione di profili circolari come quelli prodotti.

#### *PULTRUSIONE TRADIZIONALE CON TRAFILA DI 900 mm*

La figura 5.VII riporta la tensione di rottura a trazione ed il modulo elastico dei provini realizzati a diverse velocità di tiro adoperando una trafila lunga 900 mm.



**Figura 5.VII** Tensione di rottura e modulo elastico per diverse velocità di tiro e lunghezza die di 900mm.

Si nota una dispersione dei dati relativamente alla più bassa e alla più alta velocità di tiro impiegata; la linea tratteggiata in figura unisce i valori medi per ciascuna velocità. Accelerando il tiro del pultruso si può osservare solo una leggera diminuzione delle proprietà meccaniche, che comunque restano sui medesimi ordini di grandezza. In ogni caso per il successivo confronto globale sono stati scelti i risultati relativi alla velocità di tiro di 7.92 mm/s manifestando, i risultati, una dispersione inferiore al quella ottenuta in corrispondenza della velocità più elevata. La figura 5.VIII riporta per completezza i rilievi sperimentali del carico massimo e deformazione a rottura degli stessi campioni.

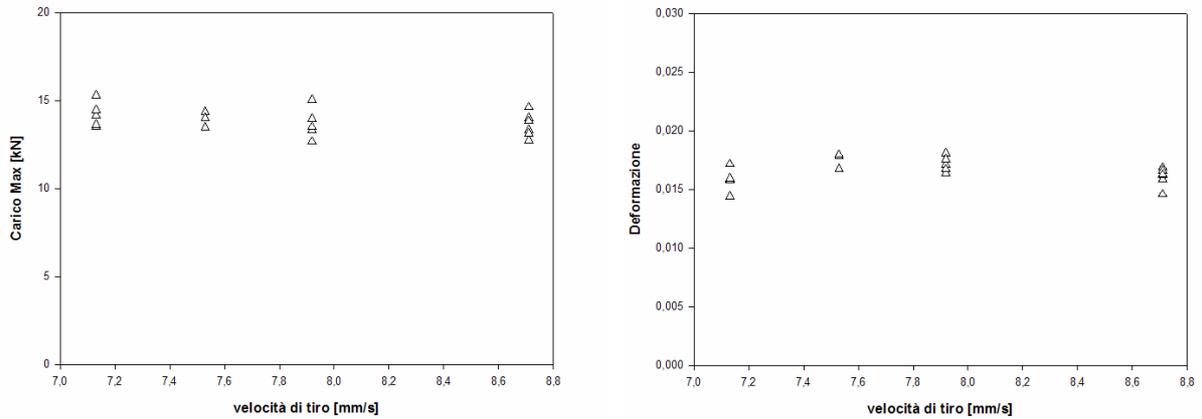


Figura 5.VIII Carico e deformazione di rottura in funzione della velocità di tiro per trafilata di 900 mm.

PULTRUSIONE TRADIZIONALE CON TRAFILA DI 600 mm

La figura 5.IX riporta la tensione di rottura a trazione ed il modulo elastico dei provini realizzati a diverse velocità di tiro adoperando una trafilata lunga 600 mm.

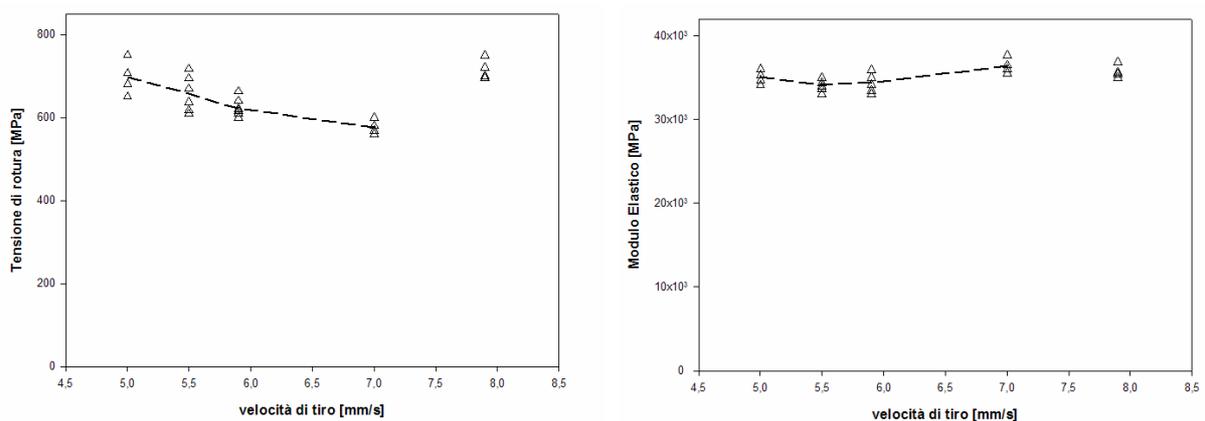


Figura 5.IX Tensione di rottura e modulo elastico per diverse velocità di tiro e lunghezza die di 600mm.

Si nota una dispersione dei dati relativamente alle velocità di tiro più basse; la linea tratteggiata in figura unisce i valori medi per ciascuna velocità con eccezione dei risultati ottenuti per velocità pari a 7.90 mm/s in quanto i profili così realizzati hanno necessitato di una forte post-cura e pertanto sono stati esclusi dalle successive valutazioni. Accelerando il tiro del pultruso si può osservare una diminuzione della resistenza a trazione, mentre il modulo elastico non è sembrato risentire dell'effetto velocità in maniera molto apprezzabile mantenendo gli stessi ordini di grandezza. Per il successivo confronto globale sono stati scelti i risultati relativi alla velocità di tiro pari a 5.94 mm/s prima dell'ulteriore calo della resistenza a trazione. Per completezza la figura 5.X riporta i rilievi sperimentali del carico massimo e deformazione a rottura degli stessi campioni.

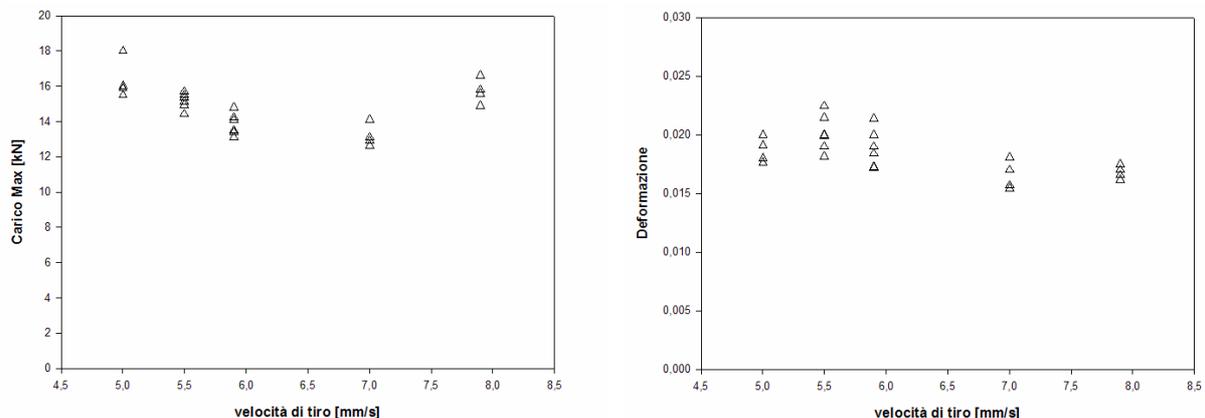
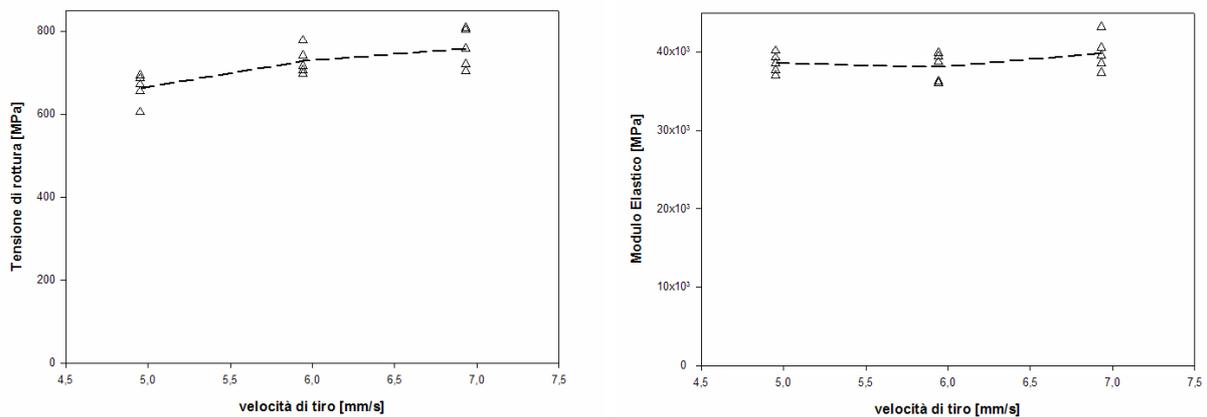


Figura 5.X Carico e deformazione di rottura in funzione della velocità di tiro per trafilata di 600 mm.

**PULTRUSIONE A TRE STEP**

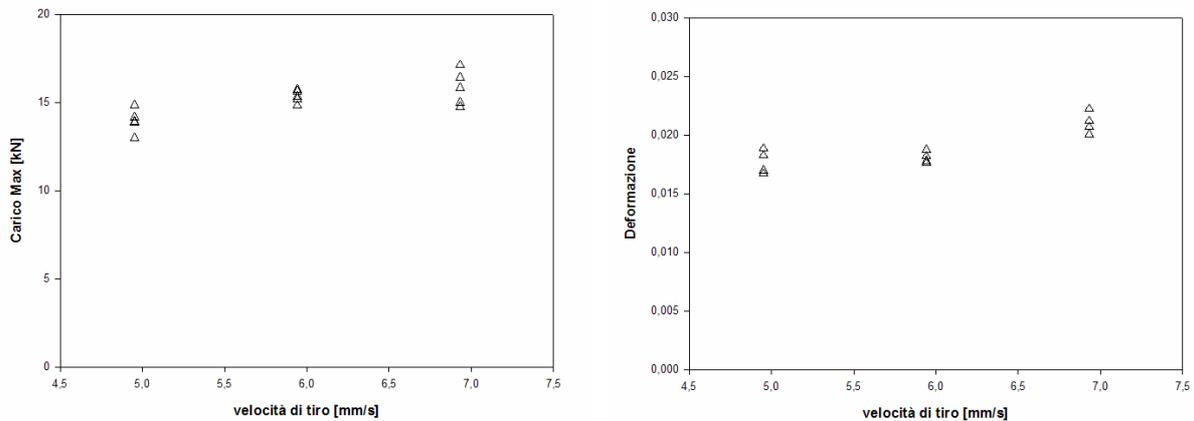
La figura 5.XI riporta la tensione di rottura a trazione ed il modulo elastico dei provini realizzati a diverse velocità di tiro adoperando il processo di pultrusione a tre step.



**Figura 5.XI** Tensione di rottura e modulo elastico per la pultrusione a tre step a diverse velocità di tiro.

Si nota una leggera dispersione dei dati, anche in questo caso la linea tratteggiata in figura unisce i valori medi per ciascuna velocità di tiro. Accelerando il tiro del pultruso si può osservare un aumento della resistenza a trazione; tale comportamento potrebbe essere attribuito al leggero danneggiamento superficiale dei provini per bassi valori delle velocità di tiro durante il passaggio all'interno delle trafilie causato dal completo consolidamento al loro interno del pultruso a cui è corrisposto una forza di tiro più elevata (paragrafo 4.6) a causa probabilmente di un attrito maggiore pultruso-pareti die, fenomeno che poi si è ridotto incrementando la velocità. Anche in questo caso il modulo elastico non è sembrato risentire dell'effetto velocità in

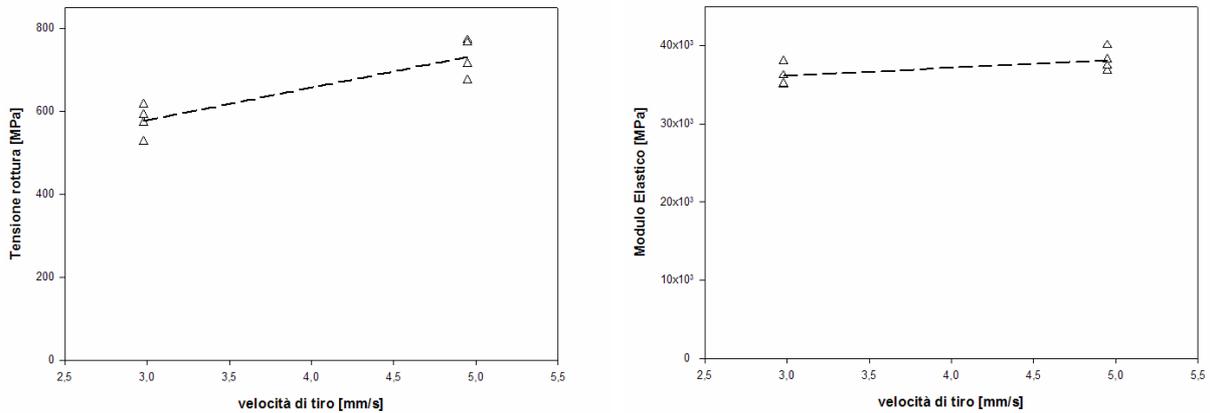
maniera molto apprezzabile eccetto per una maggiore dispersione dei risultati per la velocità di tiro più elevata. Per il successivo confronto globale sono stati scelti i risultati relativi alla più alta velocità di tiro applicata, pari a 6.93 mm/s. Per completezza la figura 5.XII riporta i rilievi sperimentali del carico massimo e deformazione a rottura degli stessi campioni.



**Figura 5.XII** Carico e deformazione di rottura per una pultrusione a tre step in funzione della velocità di tiro.

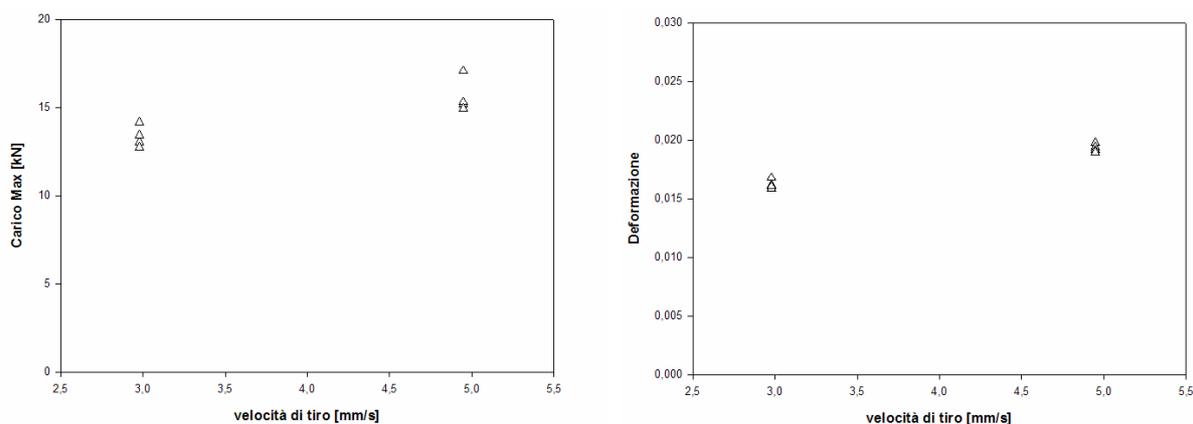
### PULTRUSIONE A DUE STEP

La figura 5.XIII riporta la tensione di rottura a trazione ed il modulo elastico dei provini realizzati a diverse velocità di tiro adoperando il processo di pultrusione a due step.



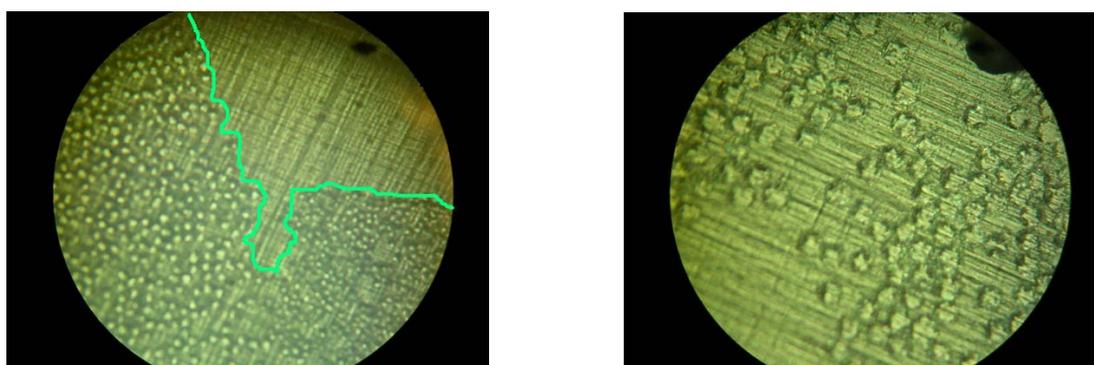
**Figura 5.XIII** Tensione di rottura e modulo elastico per la pultrusione a due step a diverse velocità di tiro.

Si osserva una dispersione dei dati relativamente alla trazione, anche in questo caso la linea tratteggiata in figura unisce i valori medi per ciascuna velocità di tiro. Accelerando il tiro del pultruso si può osservare un aumento della resistenza a trazione che può essere riportato al caso precedente, inoltre è ricordato che per tale configurazione si è avuto il bloccaggio del profilo pultruso all'interno della prima stazione di cura (paragrafo 4.6) tale circostanza ha fatto pensare ad una fenomeno di danneggiamento superficiale amplificato, ottenuto alle più basse velocità di tiro vicine a quella di interruzione. Analogamente ai casi precedenti il modulo elastico non è sembrato risentire dell'effetto velocità in maniera molto apprezzabile, sebbene siano riportati i risultati per soli due gruppi di campioni. Per il successivo confronto globale sono stati scelti i risultati relativi alla più alta velocità di tiro applicata, pari a 4.95 mm/s. Per completezza la figura 5.XIV riporta i rilievi sperimentali del carico massimo e deformazione a rottura degli stessi campioni.



**Figura 5.XIV** Carico e deformazione di rottura per una pultrusione a due step in funzione della velocità di tiro.

A corredo della caratterizzazione meccanica è stata eseguita un'indagine al microscopio ottico sulle sezioni dei profili pultrusi realizzati con il processo a step. Alcune sezioni di tali profili sono state tagliate ed inglobate adottando resina epossidica SX10 ed un opportuno colorante per aumentare il contrasto con il bordo del pultruso, dopo una successiva fase di lappatura e lucidatura eseguita sui campioni da osservare, sono state realizzate alcune foto riportate in figura 5.XV e 5.XVI.



**Figura 5.XVI** Foto al microscopio ottico, a 20x del pultruso a tre step (sx), a 50x per lo stesso pultruso.

Le due immagini si riferiscono rispettivamente a l'irregolarità del bordo del profilo pultruso a tre step a causa della finitura della trafilatura di 5 mm di diametro e lunga 300mm e la densità di distribuzione delle fibre di rinforzo per lo stesso pultruso. In figura 5.XVII sono riportate le immagini di una sezione di pultruso a due step in cui sono evidenti gli effetti della segregazione dei trefoli di fibra, causati probabilmente dall'aggiunta di nuova fibra e matrice su di un profilo completamente consolidato nella stazione di cura precedente.

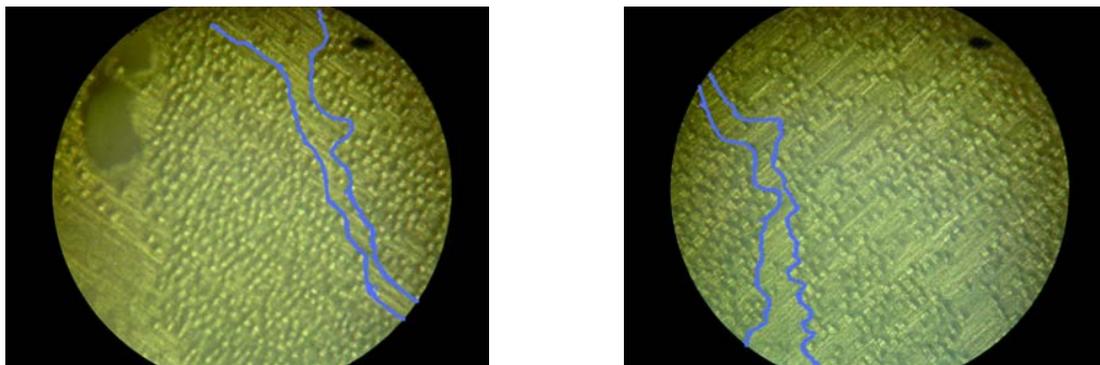
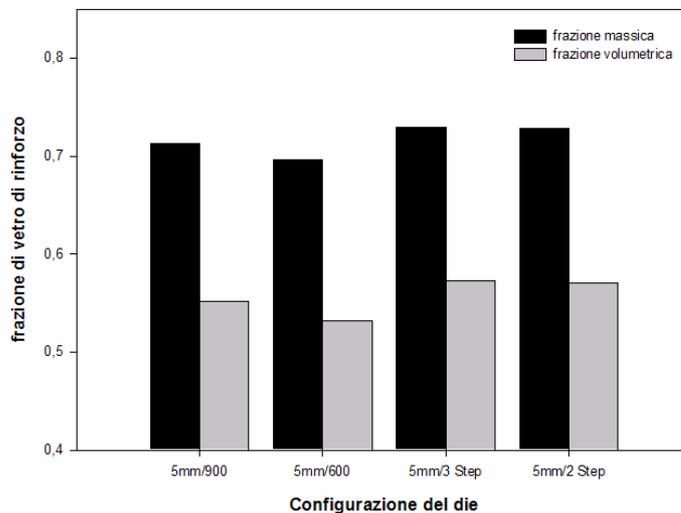


Figura 5.XVII Fenomeno di segregazione dei trefoli di fibra di rinforzo a 20x.

#### 5.4 Pultrusione e pultrusione a step, confronto conclusivo

Al fine di realizzare un confronto omogeneo tra i risultati dei test meccanici condotti sulle diverse tipologie di provini pultrusi è stata condotta un'indagine per determinare l'effettiva frazione di rinforzo in essi contenuta. Tale fase è stata necessaria dall'osservazione, al paragrafo 5.1, della deviazione della forma e delle dimensioni da quelle originarie di progetto, vale a dire la forma circolare e il diametro di 5 mm.

La misurazione della frazione di rinforzo è stata effettuata pesando dei campioni rappresentativi di ciascuna tipologia prima e dopo l'esposizione ad una temperatura di 650°C per sei ore al fine di provvedere alla completa combustione della matrice del profilo composito. La frazione in peso ed in volume è riportata, in funzione delle diverse tipologie di produzione, in forma di istogramma in figura 5.XVIII.



**Figura 5.XVIII** Contenuto di fibre per le diverse tipologie di rinforzo.

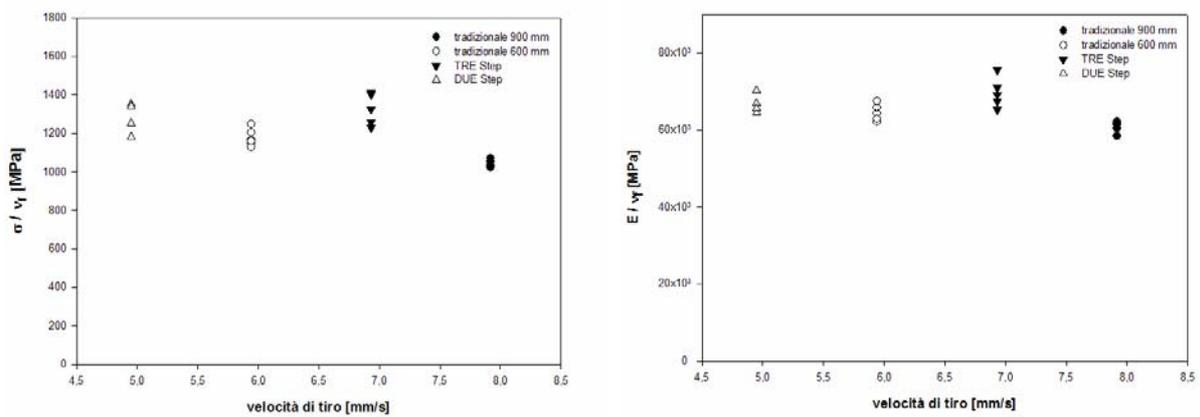
Dalla figura si evince che ad eccezione della tipologia di profili realizzata con il tradizionale processo di pultrusione adoperando una trafilatura lunga 600 mm in cui la frazione volumetrica è circa 0.53, per il resto la frazione di rinforzo presente è quasi la stessa ed intorno allo 0.55 (frazione volumetrica).

Con le corrispondenti frazioni volumetriche di rinforzo, le caratteristiche meccaniche di resistenza e modulo elastico a trazione sono state omogeneizzate rispetto al

contenuto effettivo di fibre di rinforzo adoperando le semplici relazioni di seguito riportate:

$$\overline{\sigma}_R = \frac{\sigma}{V_f} \qquad \overline{E} = \frac{E}{V_f}$$

La figura 5.XIX riporta la resistenza ed il modulo elastico a trazione per le diverse tipologie prodotte in funzione delle rispettive “migliori” velocità di tiro applicate durante la loro realizzazione.



**Figura 5.XIX** Resistenza e modulo elastico a trazione delle le migliori condizioni produttive per le rispettive velocità di tiro.

Da quanto si evince dalla figura 5.XIX se l’unico parametro di giudizio fosse la velocità di tiro, quindi la produttività del processo, la migliore configurazione dell’apparato di pultrusione sarebbe quella tradizionale con lunghezza del die di 900 mm; combinando le risposte meccaniche dei provini con le velocità di tiro

applicata è stato ritenuto, invece, più idoneo concludere che la configurazione a tre step è la migliore perché con una velocità inferiore di circa 1 mm/s rispetto al processo tradizionale consente di realizzare manufatti pultrusi a sezione circolare con proprietà meccaniche evidentemente superiori. Inoltre dall'esperienza acquisita durante la messa a punto dell'apparato e la produzione dei profili si è portati a pensare che a parità della lunghezza totale degli step coinvolti una distribuzione differente e non uniforme delle lunghezze per ciascuna delle stazioni di riscaldamento insieme ad una ottimizzazione dei diametri interni al processo di pultrusione a step dovrebbe risultare in un incremento della produttività ovvero all'applicabilità di una più elevata velocità di tiro grazie al miglioramento del processo di cura della resina.

## CONCLUSIONI

Dalla presentazione dei risultati mostrati in questo lavoro di tesi emerge che le attività svolte hanno permesso di approfondire le conoscenze sui sistemi di fabbricazione mediante pultrusione e sui sistemi di polimerizzazione evidenziando le leve su cui agire per poterle controllare.

Lo studio termodinamico e della cinetica di cura del processo ha aiutato a comprendere l'evoluzione del sistema durante la polimerizzazione della resina attraverso i profili di temperatura e di cura per il tradizionale processo di pultrusione prima e quello di pultrusione a step poi. I risultati del modello numerico, originale, hanno dato riscontro positivo in termini di raggiungimento dell'obiettivo preposto quando si sono confrontate le risposte ottenute dal modello di pultrusione a step rispetto al quello tradizionale, anche se è creduto che un affinamento del modello è ancora possibile controllando, durante il processo, un flusso di calore attraverso le pareti della matrice anziché la temperatura.

Per il conforto dei calcoli previsionali è stato realizzato un ampio programma sperimentale consistito nella messa a punto di un pultrusore sperimentale presso i laboratori del DIMP e la realizzazione di pultrusi mediante il processo tradizionale e quello a step, impiegando diverse velocità di tiro compatibilmente all'ottenimento di profili ben consolidati senza l'esigenza di post-cura. In tale circostanza sono state misurate le forze di tiro necessarie alle diverse configurazioni e parametri di processo; ed una successiva fase di caratterizzazione meccanica ha seguito la

precedente produzione sperimentale. Dai profili realizzati sono stati ricavati numerosi campioni sottoposti a prove di trazione al fine di esprimere un giudizio sui corrispondenti parametri e configurazioni di processo impiegati nel realizzarli. Analisi di contorno, microscopio e della frazione di rinforzo, sono state eseguite per eliminare, ridurre o in qualche caso evidenziare l'effetto dovuto al deterioramento dell'integrità dell'apparato di cura sulla geometria dei profili. Il confronto dei valori ottenuti nella fase di valutazione dei processi produttivi ha permesso di evidenziare la consistenza del processo di pultrusione a tre step in relazione alle geometrie dei profili e delle trafilate adoperate nella descritta attività. È creduto in tal caso che un ulteriore passo in avanti è realizzabile effettuando uno studio sull'ottimizzazione delle lunghezze delle trafilate e delle dimensioni trasversali interne alle diverse stazioni in un apparato di pultrusione a step.