

Temperatura di transizione vetrosa T_g



Ci sono due modi nei quali un polimero termoplastico compie la transizione dallo stato liquido a quello solido. Il comportamento è diverso a seconda che:

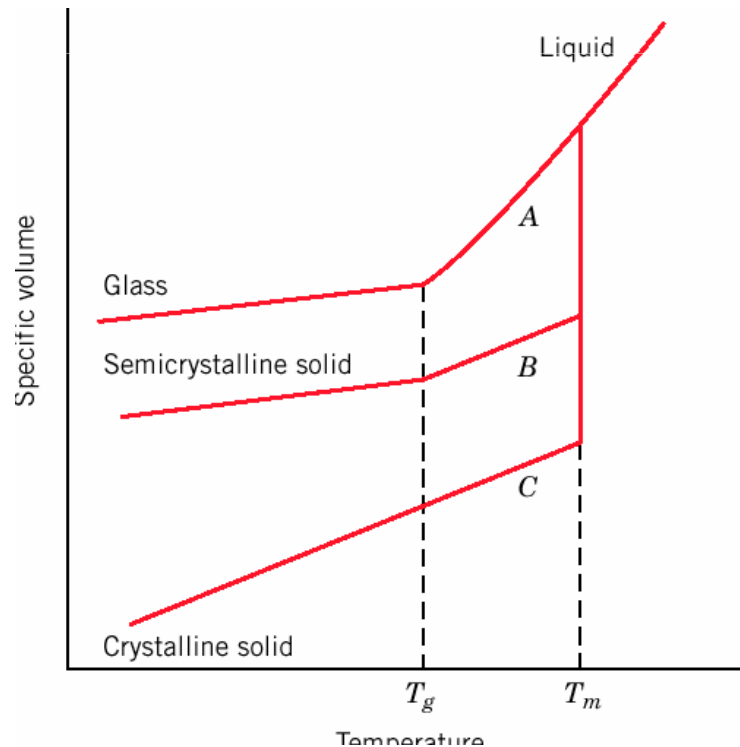
- il polimero sia parzialmente cristallizzabile
- il polimero solidifichi formando una struttura amorfa

- I polimeri amorfi non hanno temperatura di fusione, ma hanno una temperatura di transizione vetrosa, T_g .
- I materiali polimerici semicristallini hanno una temperatura di fusione della parte cristallina ed una temperatura di transizione vetrosa della parte amorfa.

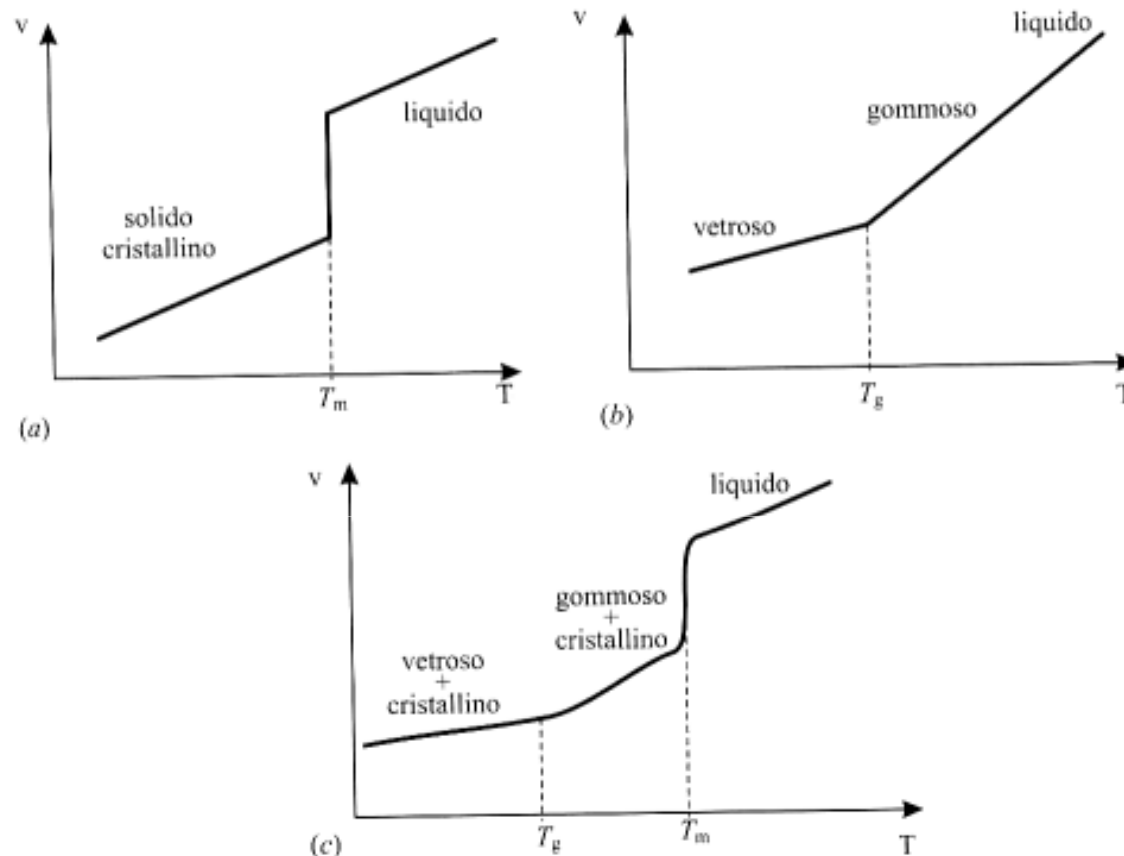
Temperatura di transizione vetrosa T_g



Considerando la curva di raffreddamento a partire dallo stato fuso di un sistema che solidifica come amorfo notiamo che il passaggio dallo stato liquido allo stato solido avviene senza il brusco abbassamento del volume specifico che si produce con la formazione del solido cristallino (in corrispondenza della temperatura T_m della transizione di fase). Nel caso dell'amorfo la transizione liquido-solido avviene ad una temperatura T_g , temperatura di transizione vetrosa, dove non si ha una transizione di "fase", ma semplicemente una diminuzione di mobilità delle molecole del sistema, che si trovano ad essere come "congelate" nello stesso stato di disordine tipico dello stato liquido.



Temperatura di transizione vetrosa T_g



T_g : Temperatura intorno alla quale avviene la rapida diminuzione di mobilità delle catene polimeriche.

Il valore di T_g si può determinare riportando la variazione di una grandezza fisica, ad esempio il volume specifico, in funzione della temperatura ed è dato da quel valore di T in corrispondenza del quale si osserva una brusca variazione di pendenza.

Temperatura di transizione vetrosa T_g



- Il passaggio dallo stato “liquido” a quello solido in corrispondenza di T_g avviene con forte diminuzione del volume libero (vuoti tra le catene).
- Il valore di T_g dipende dalla struttura delle catene, più queste sono flessibili più bassa è la T_g , maggiore è la lunghezza delle catene più alta è la T_g (dipende dal peso molecolare).

Tabella 4.1 Temperature di transizione vetrosa di alcuni polimeri ($^{\circ}\text{C}$) [3].

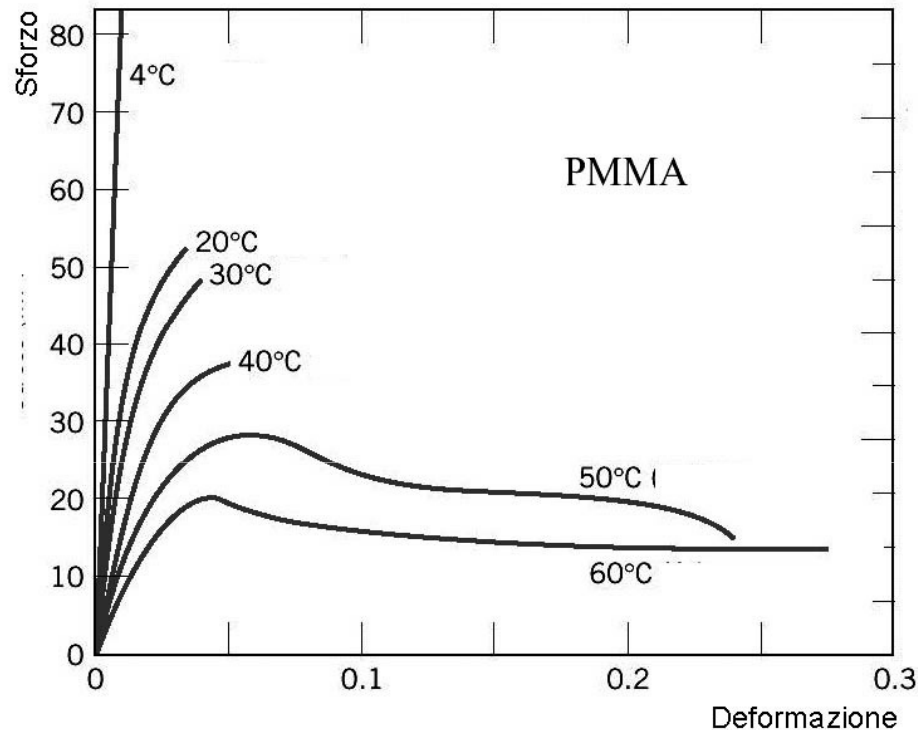
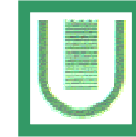
Polimero	T_g	T_m
Polietilene bassa densità (LDPE)	-130	100÷115
Polietilene alta densità (HDPE)	-130	125+135
Politetrafluoroetilene (PTFE)	-122	-
Polidimetilsilossano (gomma siliconica)	-120	-
Polibutadiene (PBD)	-83÷-105	-
Gomma naturale	-73÷-70	30
Polipropilene (PP)	-10	164÷170
Poliammide 6,6 (nylon 6,6)	50÷57	264
Polivinilcloruro (PVC)	78+81	-
Polistirene (PS)	82÷100	-
Cellulosa acetato	100	-
Polimetilmetacrilato (PMMA)	100÷125	-
Policarbonato (PC)	150	-
Nomex (poliammide aromatica)	280	375

Comportamento meccanico polimeri termoplastici



- I polimeri termoplastici presentano un ampio spettro di comportamento meccanico, che va da quello elastico fragile alle basse temperature a quello plastico, al gommoso, al viscoso, all'aumentare della temperatura.
- Il comportamento meccanico dipende dal peso molecolare, dal grado di cristallinità, dalla temperatura, dalla velocità di applicazione del carico.
- I polimeri a basso peso molecolare non possono essere impiegati come materiali di interesse ingegneristico perché dotati di proprietà meccaniche non adeguate. Dato che le catene sono corte il numero di legami secondari che le tiene unite è limitato, lo sforzo necessario per la loro rottura è basso, la rottura si manifesta per distacco delle catene. Il comportamento meccanico diventa accettabile per valori di massa molecolare 10^4 . In queste condizioni aumenta il numero di legami secondari e la frattura avviene anche per rottura dei legami covalenti all'interno delle catene.

Comportamento meccanico polimeri termoplastici: Dipendenza dalla temperatura

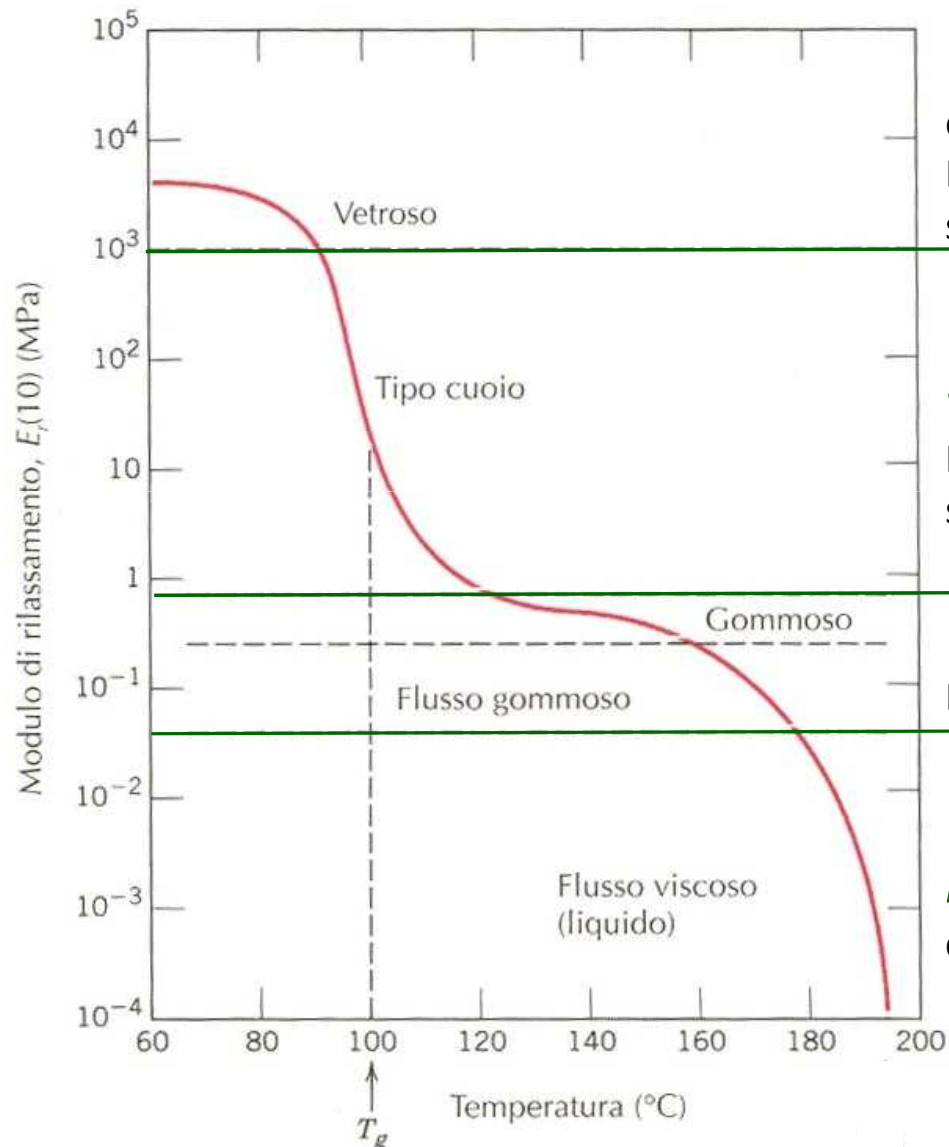


La curva sforzo-deformazione è fortemente influenzata dalla temperatura e può avere un comportamento duttile o fragile. Il comportamento fragile si manifesta a $T \leq 0.75 T_g$. Il comportamento duttile inizia a manifestarsi a qualche decina di grado al di sotto di T_g .

Variazioni notevoli di:

- Modulo Elastico
- Resistenza
- Allungamento

Variazione del modulo elastico in funzione della temperatura (polimeri termoplastici)



$T < T_g$: *regime vetroso* (comportamento elastico):

Le catene sono “congelate”. E circa 3 GPa, agiscono sia i legami primari che secondari.

T nell'intorno di T_g : *Regime di transizione*

vetroso (tipo cuoio): E scende da 3 GPa a circa 3 MPa, cominciano a rompersi gradualmente i legami secondari.

$T > T_g$: *Regime gommoso*: E si mantiene a 3

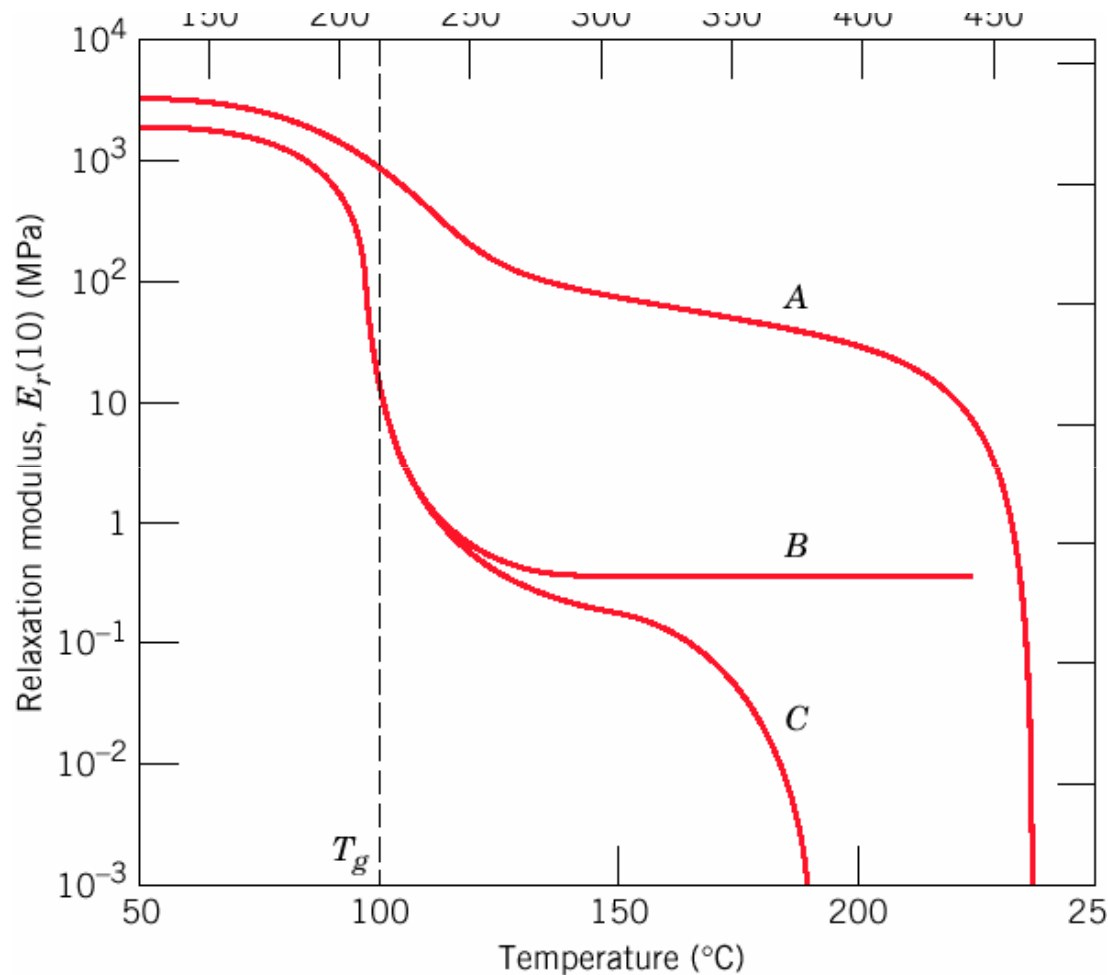
MPa. Aumento mobilità delle catene.

T prossime a quella di fusione o

rammollimento: *Regime viscoso*: il polimero comincia a scorrere come un liquido viscoso

Polimero amorfo lineare

Variazione del modulo elastico in funzione della temperatura (polimeri termoplastici)



A : PS isotattico ad elevato grado di cristallinità: transizione vetrosa molto limitata a causa della limitata quantità di polimero amorfo.

B: PS atattico poco crosslinked: la zona gommosa si estende fino alla T di decomposizione, non c'è scorrimento viscoso.

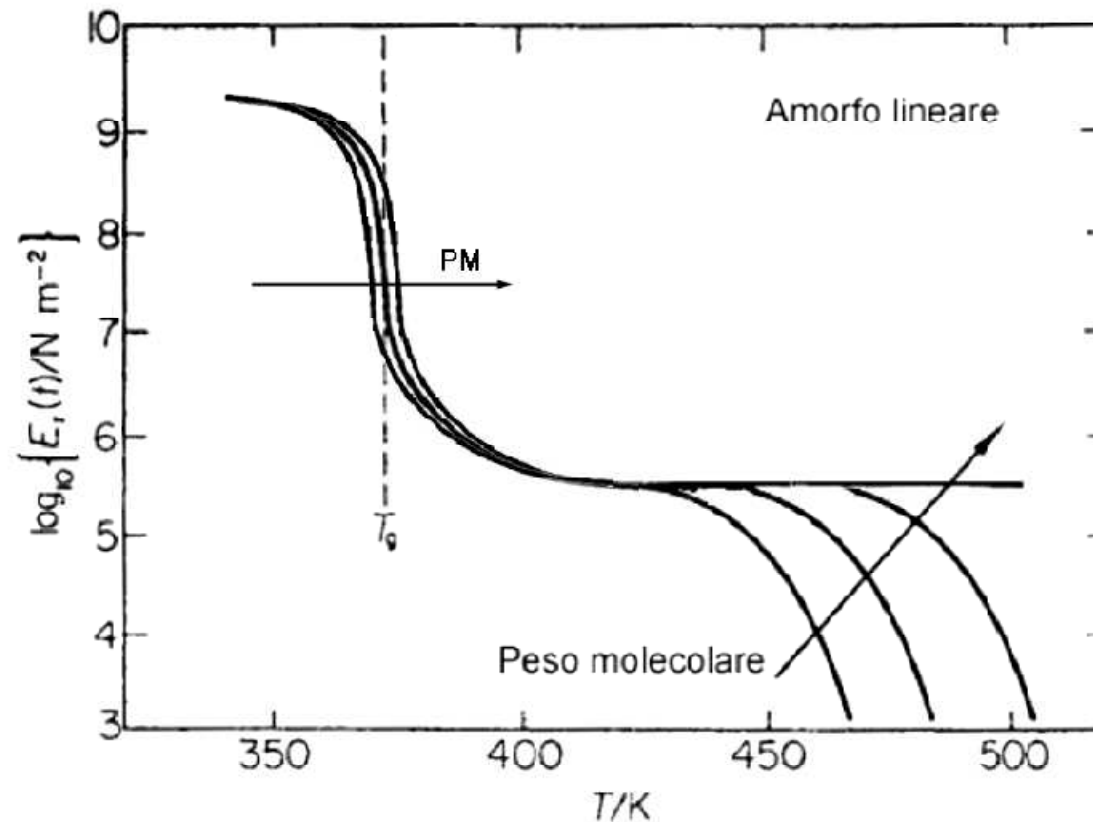
C: PS amorfo

All'aumentare della cristallinità si osserva per $T > T_g$ un aumento di E.

Variazione del modulo elastico in funzione della temperatura (polimeri termoplastici)



Effetto del peso molecolare

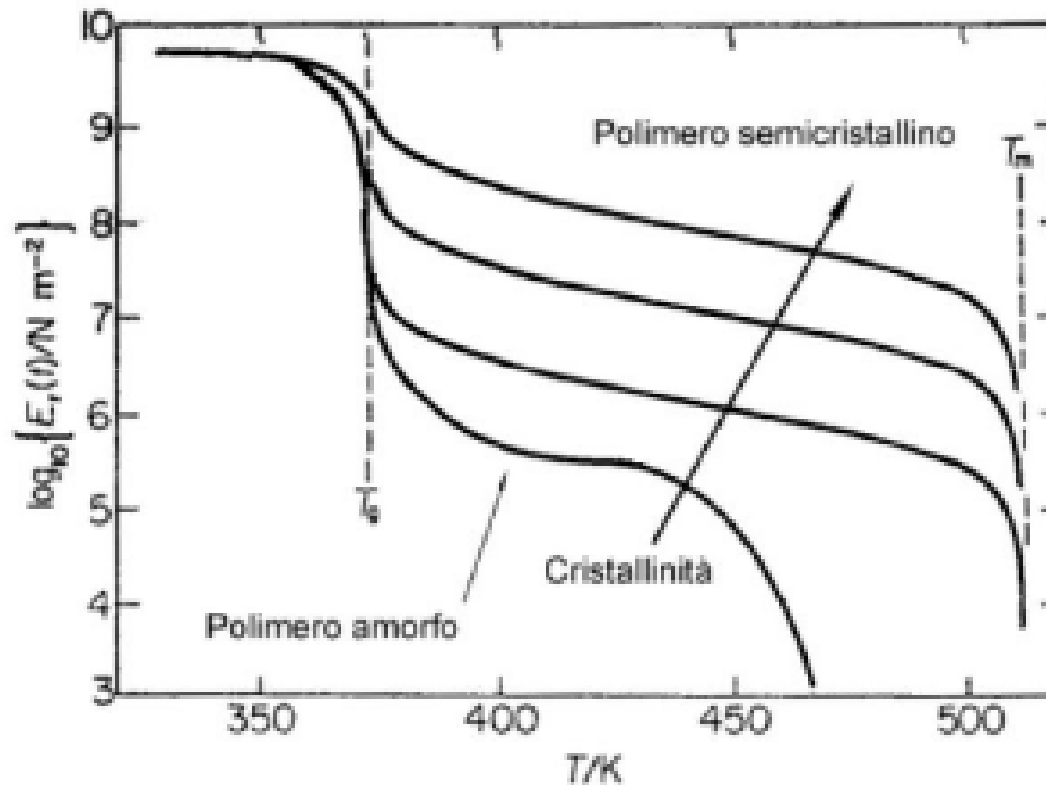


Tutto il polimero subisce transizione vetrosa. Il peso molecolare influisce principalmente sulla viscosità, sulla temperatura di fusione, sulla T_g .

Variazione del modulo elastico in funzione della temperatura (polimeri termoplastici)



Effetto del grado di cristallinità



Solo la parte amorfa subisce transizione vetrosa. Per elevati gradi di cristallinità comportamento resistente fino quasi a fusione.

Deformazione dei termoplastici



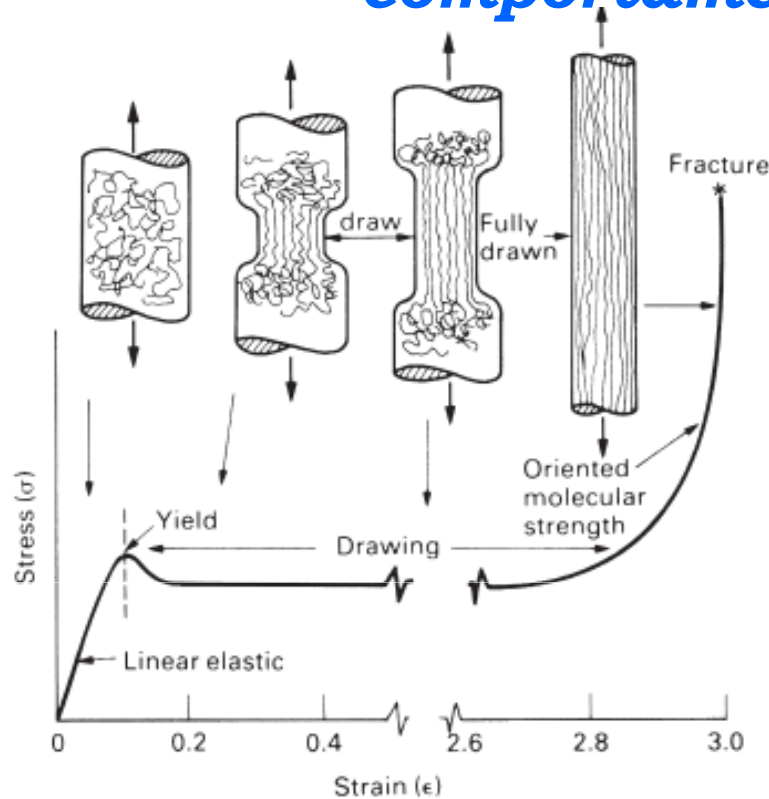
Deformazione elastica:

- Stretching dei legami intramolecolari
- Rotazione dei legami

Deformazione plastica:

- Scorrimento intermolecolare

Deformazione dei termoplastici amorfi a comportamento duttile



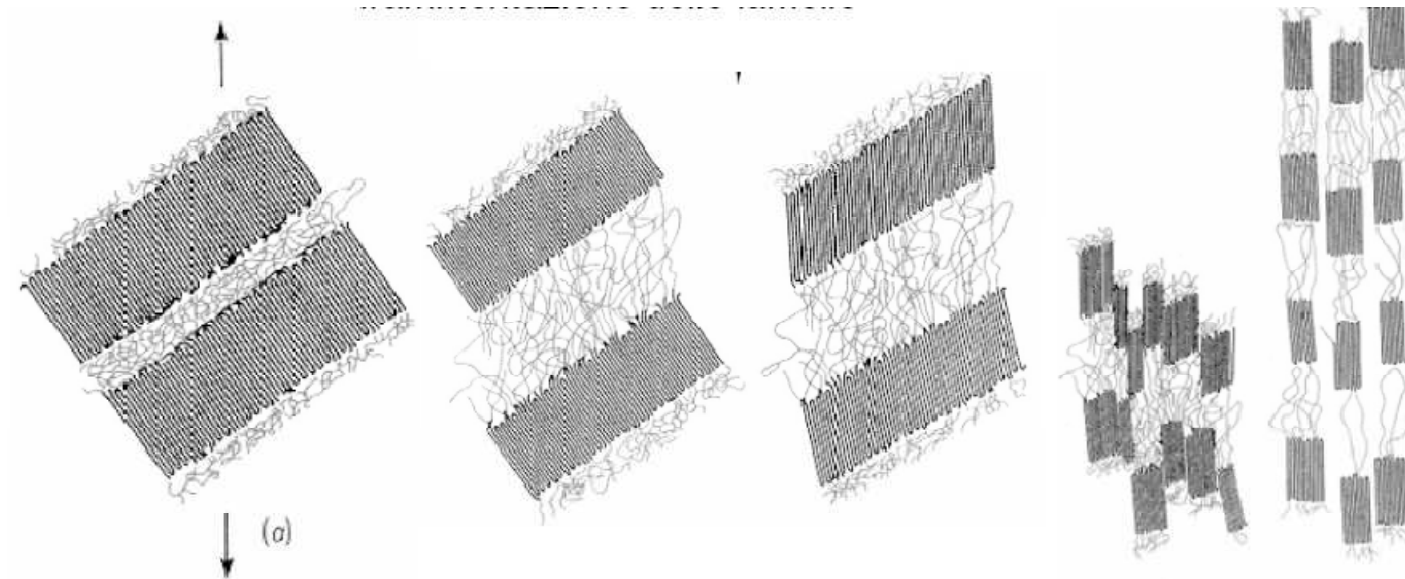
Strizione

- La strizione si manifesta con l'allineamento delle catene nella direzione dello sforzo;
- data la maggiore vicinanza fra le molecole e quindi legami di Van der Waals più forti tale regione è la più resistente del provino;
- la strizione non si concentra ma si estende a tutto il materiale.

La deformazione elastica è caratterizzata dallo stiramento dei legami covalenti. Superato il carico di snervamento le catene cominciano a **scorrere tra loro**, attraverso la rottura e la riformazione dei legami secondari. L'applicazione del carico provoca **lo stiramento delle catene** che si allineano tra loro. La zona centrale, dove si verifica di preferenza questo allineamento e dove si manifesta una **strizione**, diventa un punto di forza del provino che manifesta quindi una resistenza meccanica **superiore** rispetto al resto del provino. In questo modo la strizione si propaga a tutto il provino.

Quando una percentuale significativa delle catene si è stirata, incominciano a rompersi i legami primari ed il provino velocemente arriva a rottura.

Deformazione dei termoplastici semicristallini a comportamento duttile

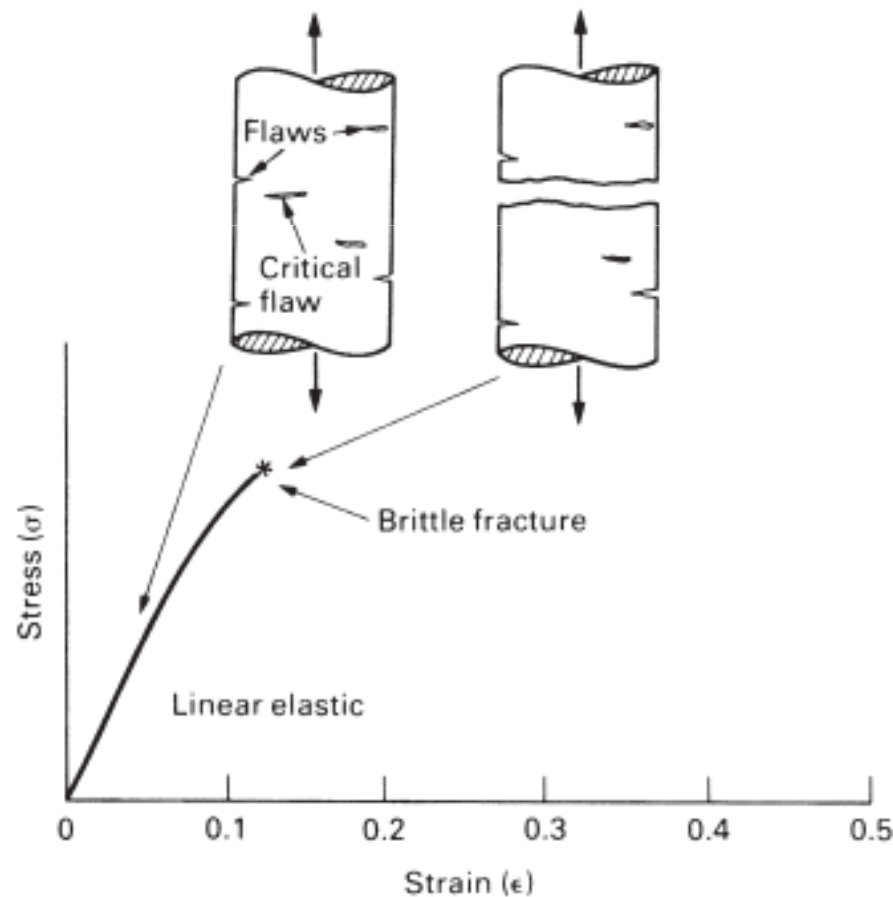


1. Deformazione delle zone amorfe tra le lamelle
2. Scorrimento all'interno delle lamelle nella direzione dello stiramento
3. Frammentazione delle lamelle
4. Allineamento dei frammenti di lamelle e di tutte le catene all'interno delle zone amorfe

Frattura fragile dei polimeri termoplastici



- La frattura fragile si presenta a circa $0.75T_g$ e segue i criteri della meccanica della frattura. In questo campo di temperature la frattura si manifesta a partire da difetti presenti nel materiale, di origine meccanica (difetti di lavorazione, da abrasione) nel momento in cui una cricca raggiunge la dimensione critica.



Deformazione dei termoplastici dipendente dal tempo (Viscoelasticità)



Fin qui abbiamo detto che la deformabilità dei polimeri è pilotata dallo scorrimento delle catene molecolari le une rispetto alle altre.

Tale scorrimento richiede una certa quantità di tempo:

- se applichiamo il carico lentamente le catene scorreranno facilmente;
- se applichiamo il carico velocemente le catene scorreranno con difficoltà.

Si dice quindi che i polimeri hanno un comportamento **VISCOELASTICO**:

- bassa velocità di deformazione o alta temperatura \longrightarrow alta duttilità
- alta velocità di deformazione o bassa temperatura \longrightarrow bassa duttilità

Il comportamento viscoelastico si manifesta a temperature nell'intorno o al di sopra di T_g .

Viscoelasticità



Il comportamento viscoelastico è caratteristico dei polimeri termoplastici o poco reticolati ed è intermedio tra quello elastico e quello dei fluidi.

Origine: contemporanea presenza di forze intermolecolari deboli e intramolecolari forti.

All'aumentare del tempo (durata di applicazione del carico):

Comportamento elastico \longrightarrow comportamento viscoso

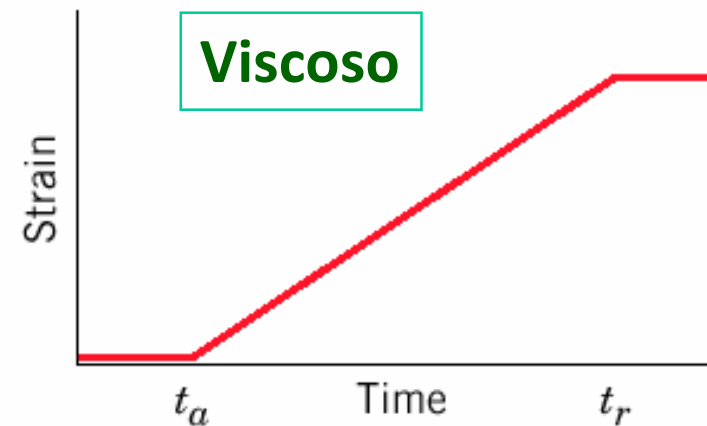
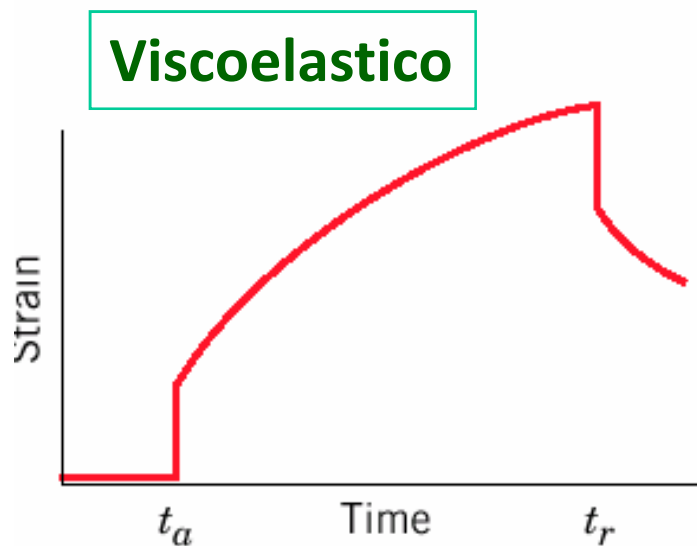
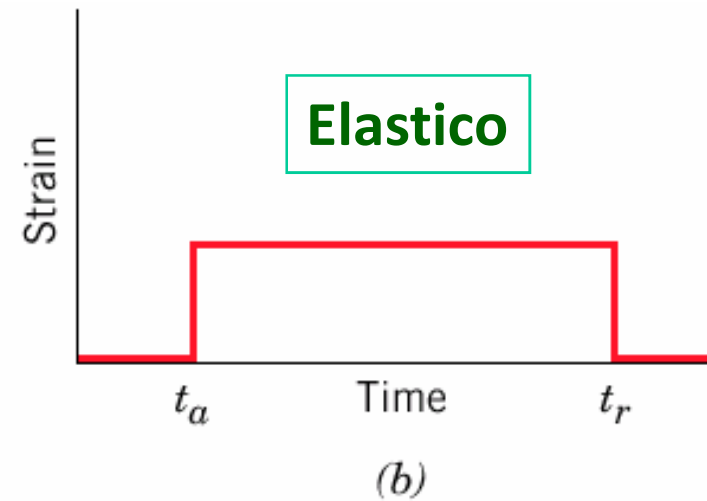
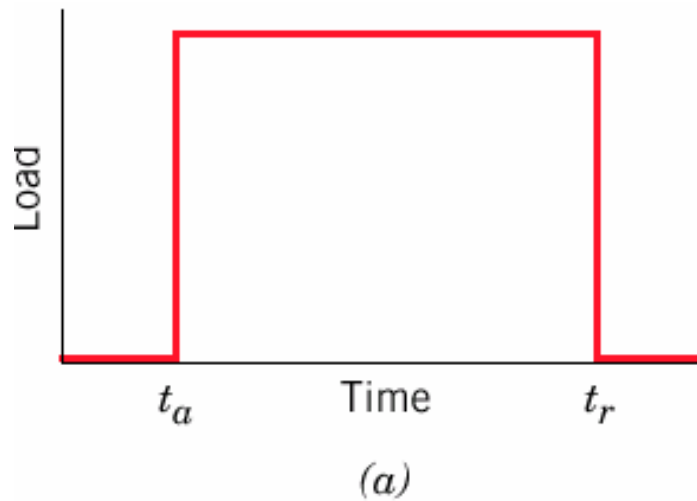
All'aumentare della temperatura:

Comportamento elastico \longrightarrow comportamento viscoso

Viscoelasticità



- Se si applica un carico al tempo t_a e si rimuove al tempo t_r

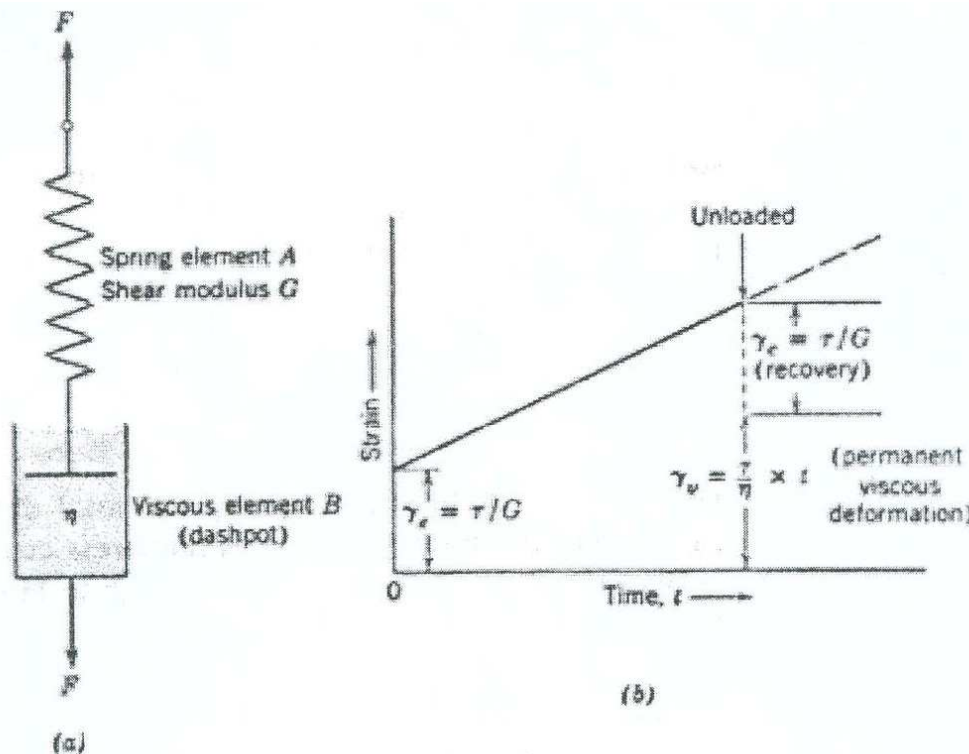


Modellizzazione del comportamento viscoelastico



•Modello di Maxwell

$$F = \text{cost}$$



All'applicazione del carico: deformazione elastica istantanea e deformazione viscosa che aumenta linearmente con il tempo.

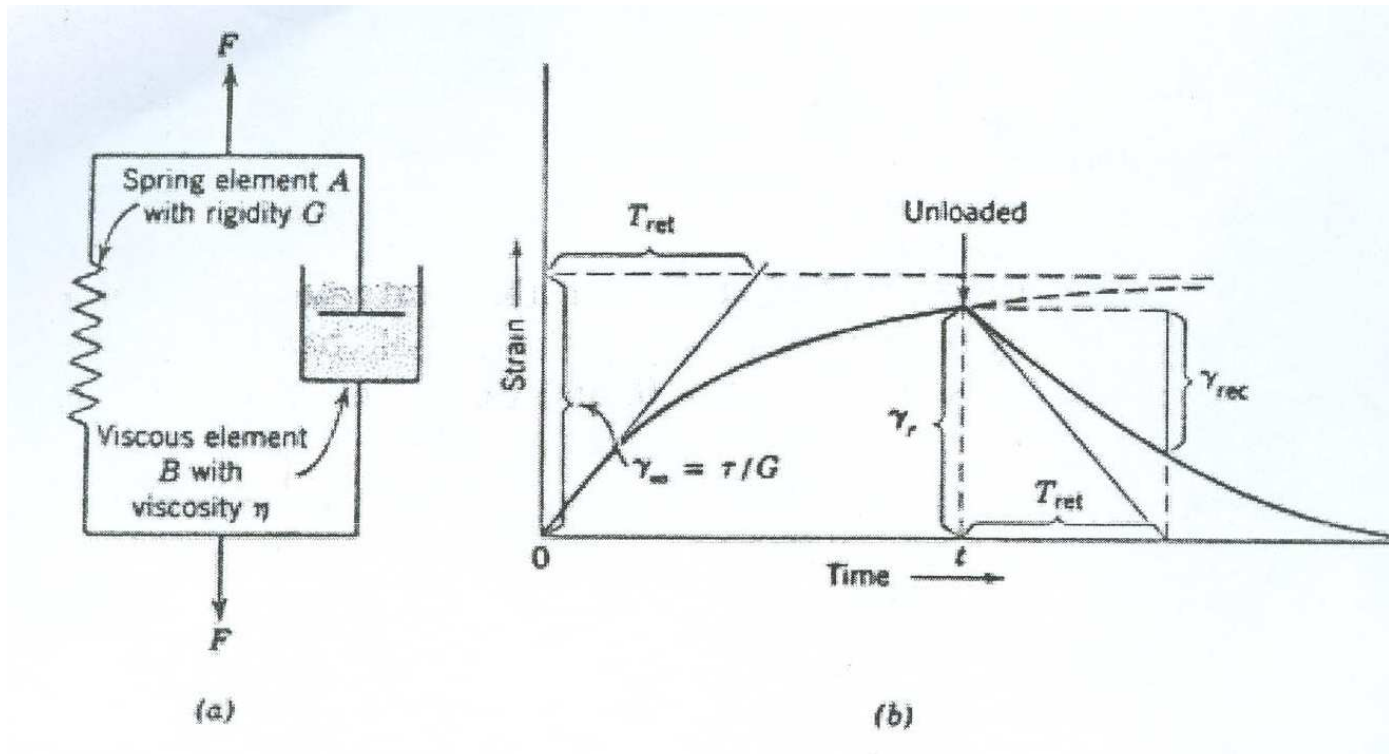
Alla rimozione del carico: Si ha il recupero della deformazione elastica e rimane la deformazione viscosa permanente.

Fig. 46 - (a) Modello di Maxwell. (b) Diagramma deformazione/tempo per un elemento di Maxwell: il materiale si deforma in modo continuo nel tempo per azione di uno sforzo costante, alla rimozione del carico si recupera solo la deformazione elastica.

Modellizzazione del comportamento viscoelastico



•Modello di Kelvin-Voight



$F = \text{cost}$

Fig. 47 – Deformazione elastica ritardata. (a) Modello di Kelvin of Voigt . (b) Diagramma deformazione/ tempo per un elemento di Kelvin; γ_{∞} è la deformazione al tempo infinito, γ_r è la deformazione al tempo t , and γ_{rec} è la deformazione recuperata dopo il tempo $t = T_{ret}$. dalla rimozione dello sforzo.

All'applicazione del carico:

deformazione elastica ritardata (tende asintoticamente al valore τ/G)

Alla rimozione del carico:

Recupero nel tempo della deformazione elastica

Modellizzazione del comportamento viscoelastico



•Modello viscoelasticità

All'applicazione del carico:

deformazione elastica istantanea e deformazione viscoelastica che aumenta nel tempo.

Alla rimozione del carico:

si ha il recupero della deformazione elastica istantanea e della deformazione elastica ritardata, ma non viene recuperata la deformazione viscosa.

$$F = \text{cost}$$

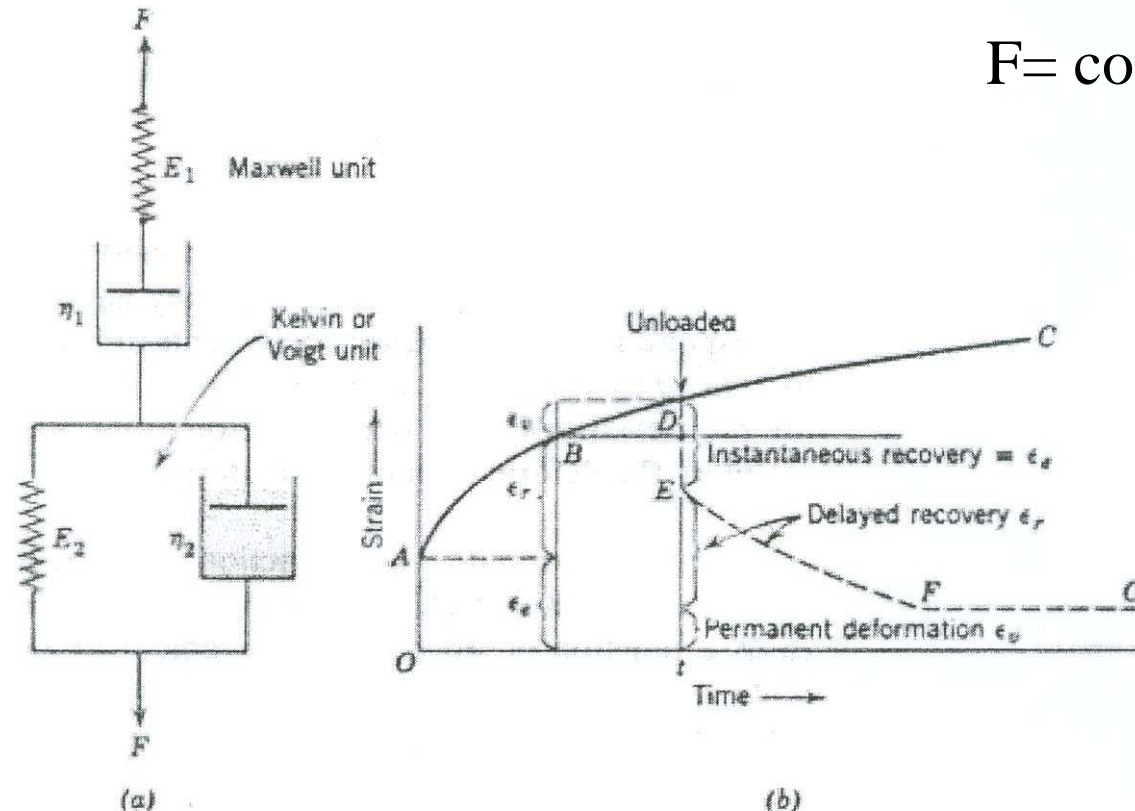
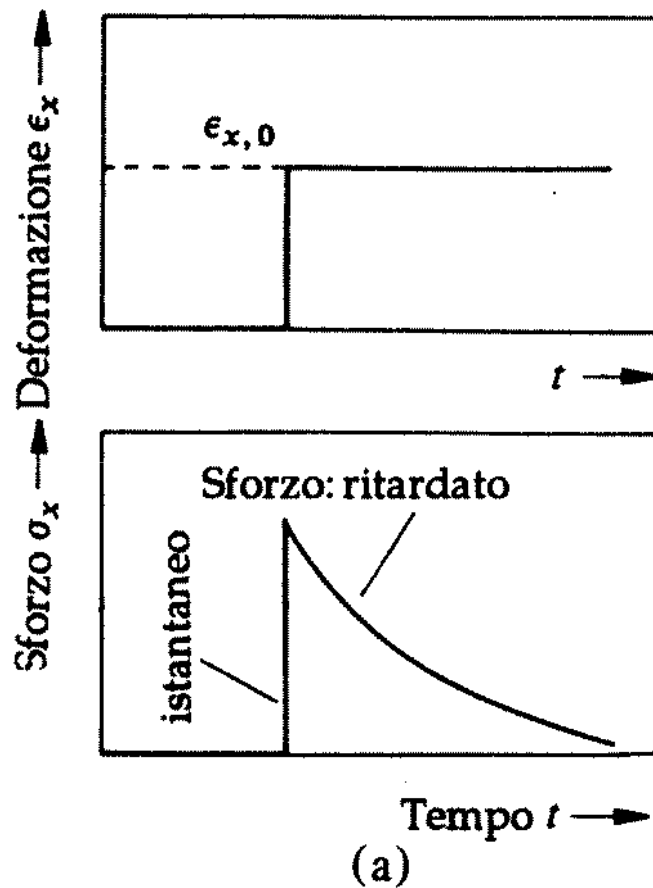
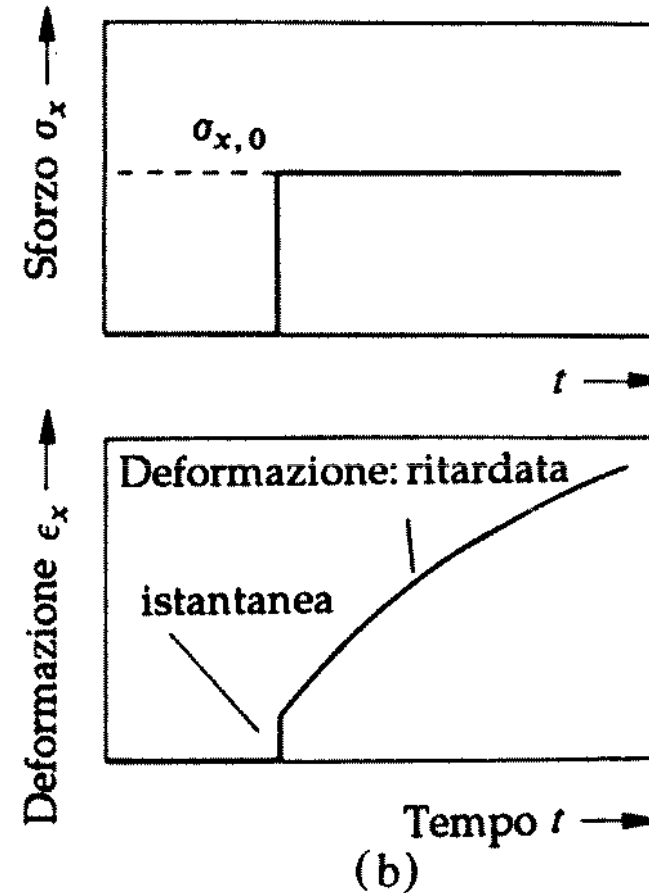


Fig. 48 - (a) Modello a quattro elementi costituito da un elemento di Maxwell ed uno di Kelvin in serie. (b) Diagramma deformazione/tempo a carico costante; in seguito alla rimozione dello sforzo (curva tratteggiata DEFG), si verifica il recupero della deformazione elastica istantanea (ϵ_e) e della deformazione elastica ritardata (ϵ_r), ma non viene recuperata la deformazione viscosa (ϵ_v).

Viscoelasticità

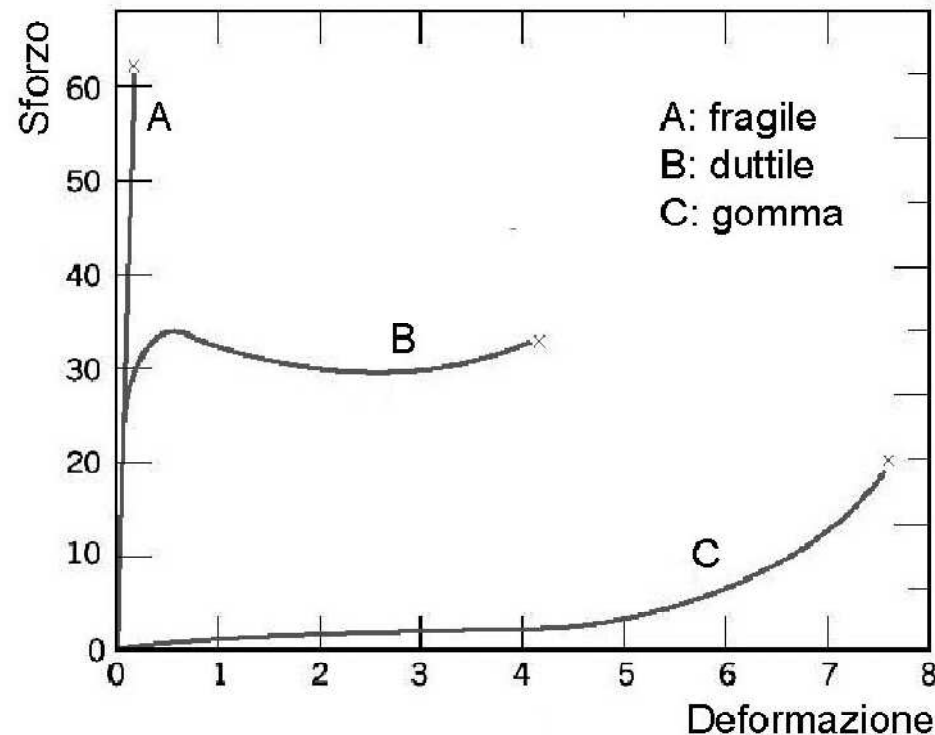
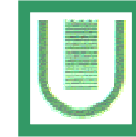


Variazione dello sforzo nel tempo quando al materiale si impone una deformazione costante (rilassamento)



Variazione della deformazione nel tempo per azione di uno sforzo costante (scorrimento)

Curve sforzo-deformazione



Il comportamento meccanico può essere molto diverso a seconda della tipologia del polimero.

In generale tre comportamenti principali:

- elastico (fragile): **TERMOINDURENTI**

- elasto-plastico: **TERMOPLASTICI**

- altamente elastico (elasticità non lineare): **ELASTOMERI**

tali caratteristiche sono correlate alla struttura dei diversi materiali polimerici.

Materiali ceramici



Definizione: i ceramici sono materiali inorganici non-metallici.

Proprietà: i materiali ceramici sono molto **duri e fragili**, dotati di **bassa tenacità e duttilità**, **isolanti** termici ed elettrici, ad **alto punto di fusione** ed **elevata stabilità chimica**.

Materiali ceramici



- Sono costituiti da *elementi metallici e non metallici* tenuti insieme da *legami ionici e/o covalenti*.
- La loro composizione chimica può variare notevolmente spaziando da *composti semplici* a materiali *costituiti da più fasi*.
- Possono essere *cristallini o amorfi*

Materiali ceramici



Composto ceramico	T fusione (°C)
HfC	4150
TiC	3120
WC	2850
MgO	2798
SiC	2500
B ₄ C	2450
Al ₂ O ₃	2050
SiO ₂	1715
Si ₃ N ₄	1900
TiO ₂	1600

Composto ceramico	Densità (g/cm ³)
Si ₃ N ₄	2.7-3.3
ZrO ₂	5.75
SiC	3.1-3.3
Al ₂ O ₃	3.97
SiO ₂	2.2
Mullite (3Al ₂ O ₃ -2SiO ₂)	2.8
MgO	3.58

I ceramici hanno densità minori rispetto ai metalli in quanto sono costituiti da atomi più leggeri (O, N, Si..) organizzati in strutture poco compatte.

Materiali ceramici



Sono costituiti da *elementi metallici e non metallici* tenuti insieme da *legami ionici e/o covalenti*.

Il carattere ionico/covalente del legame dipende dall'elettronegatività degli elementi in gioco

> *Differenza elettronegatività > carattere ionico*

CaF₂: large
SiC: small

H 2.1																				He -		
Li 1.0	Be 1.5																				Ne -	
Na 0.9	Mg 1.2																				Ar -	
K 0.8	Ca 1.0		Ti 1.5		Cr 1.6		Fe 1.8		Ni 1.8		Zn 1.8			As 2.0						Br 2.8	Kr -	
Rb 0.8	Sr 1.0																				I 2.5	Xe -
Cs 0.7	Ba 0.9																				At 2.2	Rn -
Fr 0.7	Ra 0.9																					

Table of Electronegativities

Ceramici covalenti



- La direzionalità del legame covalente impedisce la formazione di strutture molto compatte, quali quelle dei solidi metallici.
- La struttura è determinata dalla geometria degli orbitali e, in misura minore, dalla dimensione degli atomi.

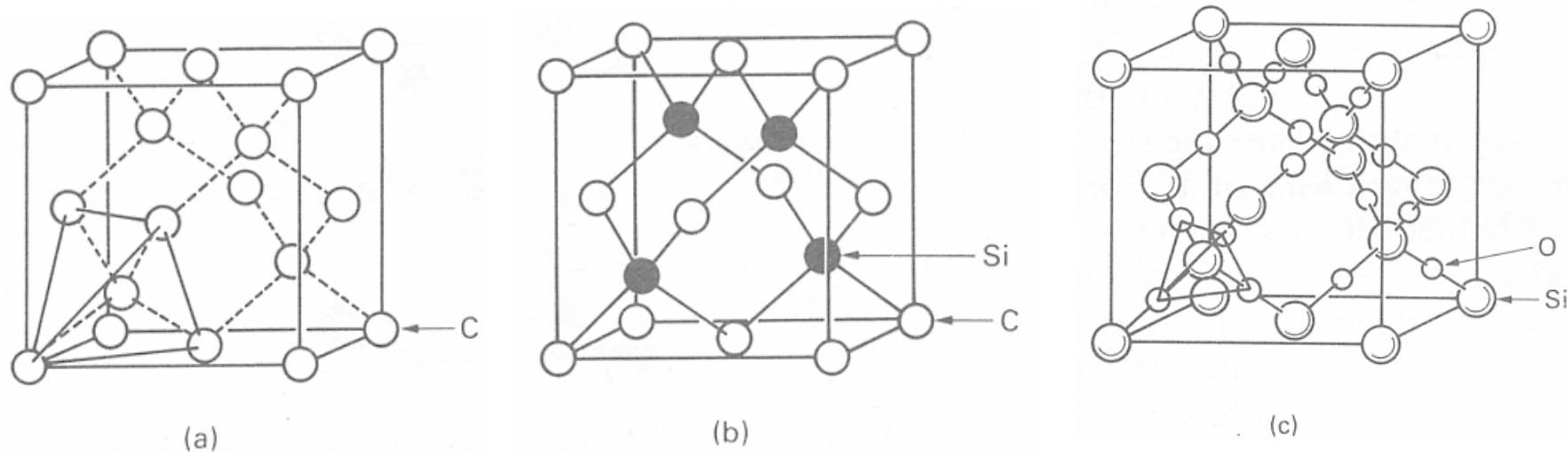
Ceramici Covalenti



Diamante - ha una struttura CFC nella quale gli atomi di C occupano le posizioni reticolari e quattro posizioni tetraedriche.

SiC - ha la stessa struttura del diamante, con gli atomi di Si che sostituiscono quelli di C nelle posizioni tetraedriche. Nel SiC ogni atomo di carbonio (o di silicio) si lega a quattro atomi di silicio (o di carbonio). Determinante, ai fini della struttura, risulta essere l'ibridizzazione sp^3 degli orbitali s e p del carbonio e del silicio.

SiO₂ cubica - i tetraedri di SiO₂ occupano le posizioni occupate dal C nella struttura del diamante.



Ceramici a struttura covalente: (a) diamante, (b) carburo di silicio SiC, (c) silice cubica SiO₂.

Ceramici Ionici



Nel caso di materiali a legame ionico la struttura dipende da:

- **valenza degli ioni** \longrightarrow **elettroneutralità**
- **dimensione degli ioni** \longrightarrow **rapporto R_c/R_a**

La disposizione relativa tra anioni e cationi richiede che sia globalmente soddisfatta la condizione di elettroneutralità e comporta che ogni catione sia circondato da anioni e viceversa.

La tendenza da parte degli ioni a disporsi nel modo più compatto possibile, così da raggiungere la condizione di minima energia, trova un limite nella dimensione relativa del catione e dell'anione.



CERAMICI: comportamento meccanico

-- Proprietà meccaniche

La presenza dei legami ionici e covalenti conferisce valori di E generalmente maggiori di quelli riscontrati nei materiali metallici. Ancora più elevato risulta generalmente il modulo specifico E/ρ per la bassa densità dei ceramici. Le fibre ceramiche e di vetro si usano come materiale di rinforzo per questi motivi (Tabella 5.14).

Material	Modulus E (GPa)	Density ρ (Mg m^{-3})	Specific modulus E/ρ (GPa/Mg m^{-3})
Steels	210	7.8	27
Al alloys	70	2.7	26
Alumina, Al_2O_3	390	3.9	100

Tab. 5.14 - Modulo specifico di ceramici e di metalli



CERAMICI: comportamento meccanico

I materiali ceramici sono i più duri di cui si disponga. Anche nel confronto di leghe metalliche la loro durezza normalizzata H/E risulta comunque superiore. I materiali metallici sono intrinsecamente teneri. I materiali ceramici sono intrinsecamente duri (Tabella 5.15).

Pure metal	H/E	Metal alloy	H/E	Ceramic	H/E
Copper	1.2×10^{-3}	Brass	9×10^{-3}	Diamond	1.5×10^{-1}
Aluminium	1.5×10^{-3}	Dural (Al4% Cu)	1.5×10^{-2}	Alumina	4×10^{-2}
Nickel	9×10^{-4}	Stainless steel	6×10^{-3}	Zirconia	6×10^{-2}
Iron	9×10^{-4}	Low alloy steel	1.5×10^{-2}	Silicon carbide	6×10^{-2}
Mean, metals	1×10^{-3}	Mean, alloys	1×10^{-2}	Mean, ceramics	8×10^{-2}

Tab. 5.15 - Valori normalizzati di durezza di metalli puri, leghe e ceramici

CERAMICI: comportamento meccanico



Il reticolo dei ceramici presenta una enorme resistenza al movimento delle dislocazioni. Nel caso dei legami covalenti il movimento delle dislocazioni comporta la rottura e la riformazione di legami molto forti nella zona in cui sono concentrati gli elettroni che formano il legame. La resistenza al

movimento delle dislocazioni è elevata su tutti i piani reticolari ed in tutte le direzioni.

Nel caso di legami ionici, la presenza di ioni positivi e negativi rende difficile il movimento delle dislocazioni lungo alcuni piani (quelli secondo i quali ioni di un segno verrebbero a trovarsi di fronte a ioni dello stesso segno). Più facile in altri (quelli che consentirebbero a ioni di segno opposto di trovarsi gli uni di fronte agli altri). Poiché i materiali ceramici sono policristallini ed i cristalli orientati casualmente, la possibilità di deformazione è ostacolata dal fatto che molti dei piani di scorrimento non sono favorevoli (Fig. 5.72).

CERAMICI: comportamento meccanico

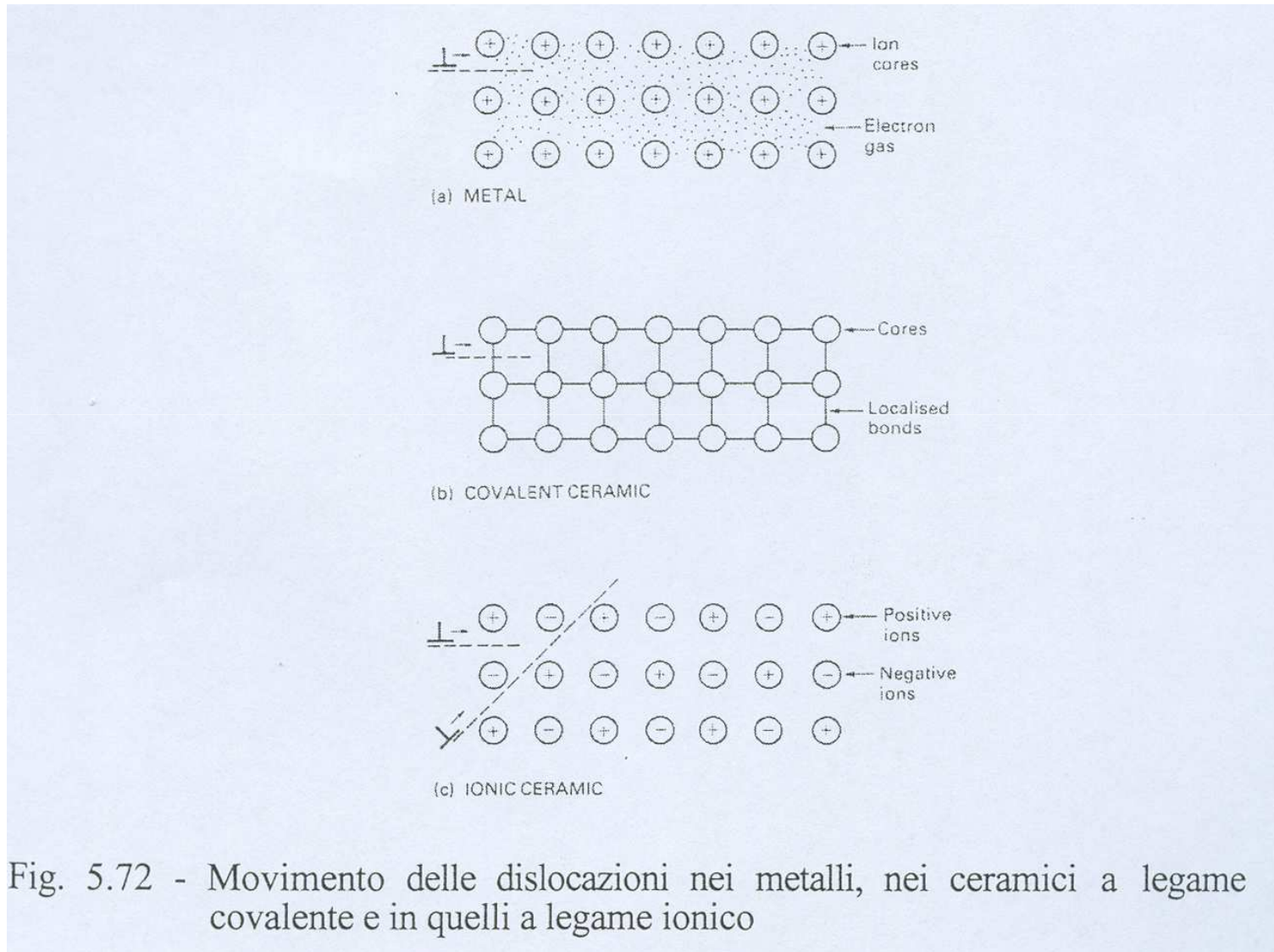


Fig. 5.72 - Movimento delle dislocazioni nei metalli, nei ceramici a legame covalente e in quelli a legame ionico

CERAMICI: comportamento meccanico.



Prove meccaniche

- Misura della resistenza meccanica

Si possono eseguire tre diversi tipi di prove che forniscono risultati diversi tra loro (Fig. 5.73):

- prova di trazione: determinerebbe il valore del carico in grado di fare propagare una cricca in modo instabile. Prova difficile da eseguire.

CERAMICI: comportamento meccanico.



Prove di trazione

La curva sforzo/deformazione dei ceramici non si valuta mediante prove di trazione perché:

- è difficile preparare provini di una particolare geometria,
- è difficile serrarli nelle morse di trazione
- Si rompono allo 0,1% di allungamento relativo pertanto bisognerebbe garantire perfetta assialità per evitare componenti di flessione.

CERAMICI: comportamento meccanico.



Prove meccaniche

- prova di compressione: mentre nel caso dei materiali metallici e plastici $\sigma_C \approx \sigma_R$ nel caso dei ceramici

$$\sigma_C \approx 15\sigma_R$$

La spiegazione di questo diverso comportamento è legata alla presenza delle microcricche che, sotto sforzo di compressione si propagano in modo stabile disponendosi in modo parallelo alla direzione di applicazione del carico.

La rottura non è causata dalla propagazione rapida di una cricca, come nel caso della trazione, ma dalla lenta propagazione di più cricche fino a determinare lo sgretolamento di una zona. Si può ancora applicare la relazione:

$$\sigma_C = C \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi a}}$$

con $C \approx 15$ e \bar{a} = dimensione media dei difetti (Fig. 5.75).

CERAMICI: comportamento meccanico.

Prove meccaniche

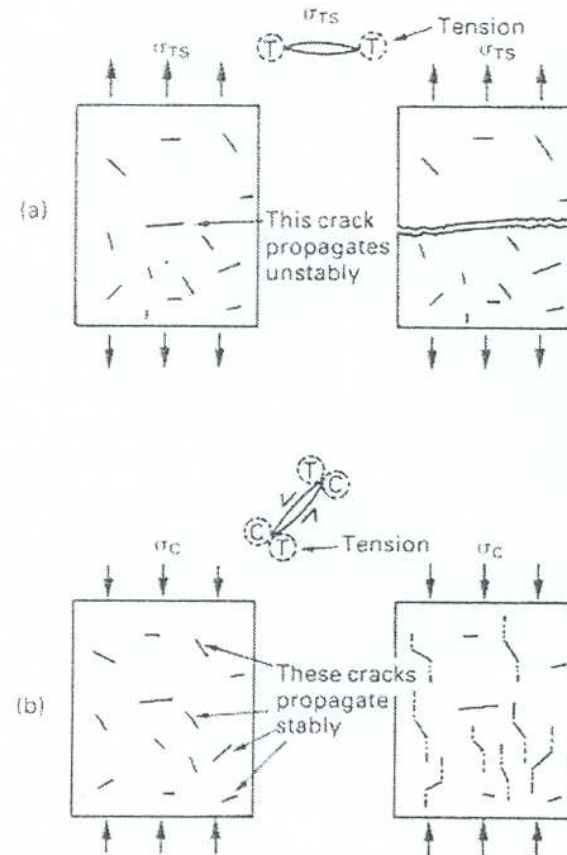


Fig. 5.75 - (a) In seguito a trazione il difetto più grande si propaga in modo instabile, (b) in compressione molti difetti si propagano in modo stabile provocando la frantumazione del pezzo

