

**Designtech**<sup>®</sup>

In collaborazione con:



# GUIDA AI MATERIALI

Roboze PEEK, Roboze Carbon PEEK, Roboze Carbon PA PRO

---

*ADDITIVE DESIGN LAB*

# Roboze PEEK

SCHEMA TECNICA

# Roboze PEEK



## Panoramica

Il polietereeterchetone (PEEK) è un termoplastico semicristallino ad alte prestazioni. Appartiene alla famiglia dei polimeri dei polichetoni (PEK, PEEK, PEEKK, PEKK, PEKEKK) e tra questi è il più utilizzato e prodotto su larga scala.

Il PEEK offre una combinazione unica di proprietà meccaniche come resistenza agli agenti chimici, all'usura, alla fatica e allo scorrimento, nonché una resistenza alle temperature eccezionalmente elevate. Presenta inoltre una buona resistenza alla combustione e buone prestazioni elettriche. L'elevata stabilità termica è fornita dai gruppi difenilchetone, che conferiscono elevata resistenza all'ossidazione. La flessibilità nella struttura polimerica è fornita da legami eteri. A causa della natura semicristallina di questo polimero, della sua bassa tendenza allo scorrimento e la buona resistenza all'usura, le proprietà vengono mantenute in un ampio intervallo di temperature.

Il PEEK è conosciuto per la sua eccellente resistenza chimica a molti prodotti chimici organici e inorganici e per la sua eccezionale resistenza all'idrolisi in acqua calda. Per questa ragione, il polimero è spesso sottoposto a processi in autoclave.

## Applicazioni

Il PEEK trova applicazione in una vasta gamma di settori industriali. Grazie alla sua buona resistenza all'usura, ottime proprietà meccaniche e lavorabilità, le parti meccaniche possono essere prodotte in PEEK per sostituire l'acciaio in alcune applicazioni. Esempi sono i rotori ad alta velocità, i intricate bearing shells (?), i coprimozzi del carrello di atterraggio degli aerei e i morsetti a P aerospaziali. I polieterechetoni di solito non vengono attaccati dall'esposizione prolungata all'acqua (di mare) o al vapore, il che li rende candidati ideali per l'uso in applicazioni come dispositivi medici, apparecchiature sottomarine e componenti di valvole.

## Fase di progettazione

La preparazione dei campioni e l'esecuzione delle singole prove hanno seguito le linee guida imposte dalla normativa associata. Le analisi sui campioni pertinenti sono state effettuate da un laboratorio terzo accreditato, indipendente e imparziale.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sebbene i dati misurati in ambiente controllato possano fornire un'indicazione delle proprietà chimico/fisiche e meccaniche del materiale e quindi consentire il confronto tra materiali diversi, i risultati di questi test potrebbero non essere gli stessi di quelli osservati nel componente finale.

Questo fenomeno può essere causato dalla presenza di caratteristiche geometriche o condizioni di fabbricazione che possono contribuire a modificare il comportamento del materiale. Inoltre, le proprietà dei materiali polimerici sono funzione sia della temperatura che dei fattori ambientali (radiazione solare, umidità, ecc.), motivo per cui l'effetto di queste variabili dovrebbe essere considerato anche in fase di progettazione, sia nel caso di esposizione a breve termine che a lungo termine.

In considerazione di quanto sopra, si consiglia di realizzare preventivamente un prototipo in fase di progettazione per verificarne empiricamente le proprietà nelle condizioni operative richieste dalla specifica applicazione

SCHEMA TECNICA

# Roboze PEEK

## Processo di produzione

I campioni sono stati prodotti su una Roboze ARGO 500 alimentata con un filamento dal diametro di  $1,75 \pm 0,05$  mm. Questo filamento termoplastico è stato successivamente estruso attraverso un ugello del diametro di 0,6 mm. Per ridurre al minimo la concentrazione di molecole d'acqua adsorbite e assorbite dal filamento a causa dell'esposizione all'ambiente atmosferico, prima di iniziare il processo di stampa, le bobine di PEEK sono state sottoposte ad un ciclo di essiccazione alla temperatura di  $100^{\circ}\text{C}$  per 12 ore in HT Dryer.

La temperatura della camera di lavoro è stata impostata a  $160^{\circ}\text{C}$ . Per consentire condizioni isotermitiche all'interno della camera calda, si è atteso 2 ore prima di avviare il processo di stampa.

Le condizioni di stampa per le seguenti tabelle di dati erano:

- Temperatura della camera =  $160^{\circ}\text{C}$
- Temperatura di estrusione =  $470^{\circ}\text{C}$
- Velocità di stampa = 1200 mm/min
- Altezza Layer = 0,2 mm
- Percentuale di Infill = 100%
- 2 Shells

Al termine del processo di stampa sono stati rimossi i supporti manualmente.

La tecnologia di manifattura additiva produce componenti intrinsecamente anisotropi. Al cambiamento dell'orientamento del componente sul piano di stampa, sarà possibile osservare variazioni in termini sia di proprietà del prodotto finale che di produttività del processo di stampa. Tenendo a mente quanto detto, è possibile identificare tre diversi orientamenti sul piano di lavoro, chiamati come segue:

- Flat (or XY)
- On Edge (or XZ)
- Upright (or ZX)

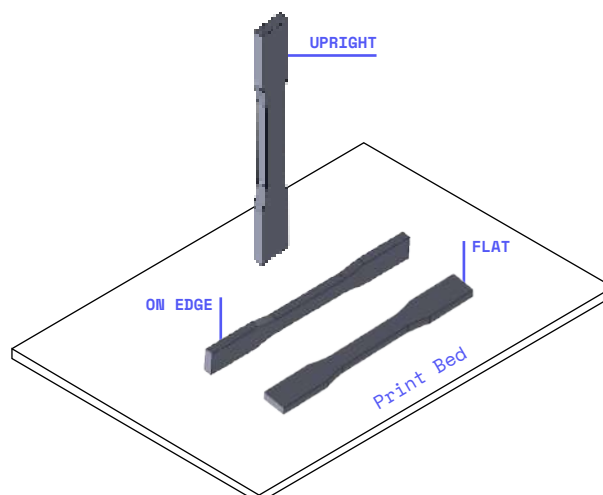


Figura 1 Esempio di orientamento On Edge, Upright e Flat sul piano di lavoro

SCHEDA TECNICA

# Roboze PEEK

## Elenco delle proprietà del PEEK

PROPRIETÀ MECCANICHE

PROPRIETÀ	CONDIZIONI DI ESERCIZIO	UNITÀ	ORIENTAMENTO				METODO DI PROVA
			XZ	XY 0°	XY 45°	ZX	
Resistenza a Trazione	25°C	MPa	95	89,9	87,4	53,0	ASTM D638
Modulo di Young	25°C	GPa	3,5	3,5	3,4	3,3	ASTM D638
Allungamento a Trazione	25°C	%	4,8	4,7	4,5	1,9	ASTM D638
Resistenza a Trazione	80°C	MPa			66,5		ASTM D638
Modulo di Young	80°C	GPa			3,4		ASTM D638
Allungamento a Trazione	80°C	%			3,2		ASTM D638
Resistenza a Trazione	120°C	MPa			56,9		ASTM D638
Modulo di Young	120°C	GPa			3,3		ASTM D638
Allungamento a Trazione	120°C	%			3,0		ASTM D638
Resistenza a Trazione	200°C	MPa			37,2	20,5	ASTM D638
Modulo di Young	200°C	GPa			0,5	0,3	ASTM D638
Allungamento a Trazione	200°C	%			185	70	ASTM D638
Resistenza alla flessione	25°C	MPa			116,0		ASTM D790
Modulo di flessione	25°C	GPa			2,8		ASTM D790
Resistenza alla compressione @ $\epsilon=1\%$	25°C	MPa				111,8	ASTM D695
Resistenza alla compressione @ $\epsilon=20\%$	25°C	MPa				135,0	ASTM D695
Modulo di compressione	25°C	GPa				4,0	ASTM D695
Durezza Shore	D scale				83,7		ASTM D2240
Coefficiente di attrito	10 N				0,25		Pin on Disk

SCHEMA TECNICA

# Roboze PEEK

## Elenco delle proprietà del PEEK

### PROPRIETÀ FISICHE

PROPRIETÀ	CONDIZIONI DI ESERCIZIO	UNITÀ	ORIENTAMENTO				METODO DI PROVA
			XZ	XY 0°	XY 45°	ZX	
Temperatura di fusione		°C	338				DSC
Temperatura di transizione vetrosa		°C	146				DSC
Temperatura di deflessione termica	1.82 MPa	°C			161		DMTA
Coefficiente di espansione termica	20°C - 50°C	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	46				ASTM E228
Coefficiente di espansione termica	20°C - 100°C	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	48				ASTM E228
Coefficiente di espansione termica	20°C - 140°C	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	52				ASTM E228
Coefficiente di espansione termica	150°C - 200°C	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	127				ASTM E228
Conduttività termica*	25°C	W/m-K			0,25		
Conduttività termica	250°C	W/m-K			0,42		
T <sub>5</sub> %	Air	°C	569				TGA
T <sub>5</sub> %	N2	°C	569				TGA
Prova del filo incandescente - GWFI*	2mm thickness	°C	960				IEC 60695-2-12
Service Temperature*	During lifetime max 200h	°C	260°C				
Insulation Resistance Strip Electrode *	R25	Ω	>10 <sup>12</sup>				DIN IEC 60127 A
Resistività superficiale*	ROB	Ω	>10 <sup>12</sup>				DIN IEC 60093
Costante dielettrica*	23°C 1 kHz		3,1				IEC 60250
Costante dielettrica*	23°C 50 Hz		3				IEC 60250

### GENERALI

PROPRIETÀ	CONDIZIONI DI ESERCIZIO	UNITÀ	VALORE	METODO DI PROVA
Peso Specifico		g/cm <sup>3</sup>	1,31	ISO 1183-3
Assorbimento di acqua	23°C/24h	%	<0.1	ISO 62
Melt Volume Rate		cm <sup>3</sup> /10min	22	ISO 1133
Melt Viscosity	400°C	Pa • s	350	ISO 11443
Colore			Beige	

\*Le informazioni possono provenire dalla materia prima, dal semilavorato o da un preventivo. Si consigliano prove individuali specifiche in funzione delle condizioni applicative richieste per la realizzazione finale..

SCHEMA TECNICA

# Roboze PEEK

## Proprietà Meccaniche

### Proprietà di Trazione

La prova di trazione è una prova distruttiva utile per caratterizzare le proprietà dei materiali quando sono sottoposti a carichi di trazione monoassiali. Il provino di dimensioni standard, con una geometria a "osso di cane", viene bloccato per mezzo di morsetti appropriati a due traverse. La traversa mobile può muoversi verso l'alto, portando così il provino in uno stato di trazione. Una volta impostata la velocità di spostamento della traversa, durante la prova vengono monitorati il carico applicato e la deformazione subita dal provino.

In output il sistema è in grado di fornire un grafico cartesiano dove sulle ordinate è rappresentato lo stress ( $\sigma$ ), cioè il rapporto tra la forza applicata per muovere la traversa mobile a velocità costante e la sezione minima del provino "dogbone"; mentre sulle ascisse è riportato lo strain ( $\epsilon$ ) cioè il rapporto percentuale tra la variazione di lunghezza del provino rispetto alle sue dimensioni iniziali ( $\Delta\ell$ ) e la sua lunghezza nominale prima dell'inizio della prova ( $\ell_0$ ).

La curva sforzo-deformazione sarà una funzione della natura del materiale. I parametri caratteristici che possono essere derivati da questa curva sono: resistenza alla trazione ( $\sigma_M$ ), modulo di Young (E) e deformazione a rottura ( $\epsilon_b$ ).

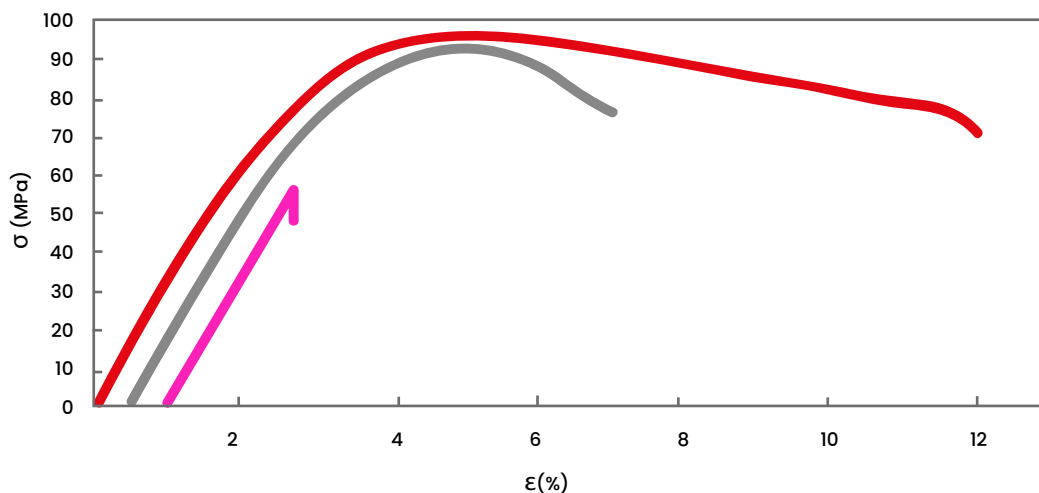


Figura 2 Confronto tra il comportamento del test di trazione di campioni in PEEK costruiti con orientamenti diversi

La sezione iniziale della curva mostra una regione di deformazione elastica lineare. In questa regione (chiamata anche regione Hookeana del materiale), il materiale subisce una deformazione istantanea e reversibile linearmente dipendente dalla sollecitazione applicata.

Il coefficiente angolare della linea tangente alla regione elastica lineare è definito come modulo di Young, che è la costante di proporzionalità tra la deformazione subita dal materiale e la sollecitazione applicata. Il modulo di Young è generalmente misurato dalle sollecitazioni allo 0.05% e 0.25% di deformazione.

SCHEDA **TECNICA**

# Roboze PEEK

I componenti prodotti con la manifattura additiva hanno proprietà meccaniche anisotrope. Poiché lo scopo del processo di produzione additiva è spesso quello di creare parti di geometria arbitrariamente complessa, è molto difficile allineare il campione nella direzione che massimizza le sue proprietà meccaniche.

Variazioni nell'orientamento spaziale portano non solo a una variazione dei valori di resistenza meccanica del componente, ma influiscono anche sul meccanismo di frattura: nel caso di campioni con orientamento XZ, il provino mostra una maggiore tenacità, mostrando il fenomeno della strozzatura prima della frattura. Nel caso di provini stampati con orientamento ZX, il comportamento a frattura è tipico di un materiale fragile, poiché la frattura avviene lungo il tratto elastico lineare della curva  $\sigma-\epsilon$ .

Lo standard seguito per eseguire la caratterizzazione dei campioni è stato ASTM D638. Per calcolare il modulo di trazione è stata utilizzata una velocità di 1 mm/min, successivamente la velocità è stata aumentata fino a 50 mm/min fino a quando il provino si è guastato. Si ricorda che i risultati della prova di trazione sono funzione della velocità di prova impostata, motivo per cui per un corretto confronto tra materiali diversi è importante conoscere in anticipo la velocità con cui è stata eseguita la prova.

*Tabella 1 Proprietà di trazione del PEEK misurato a 25°C per diversi orientamenti del provino*

TEST DI TRAZIONE ASTM D638	UNITÀ DI MISURA	ORIENTATION			
		XZ	XY 0°	XY ±45°	ZX
Resistenza a trazione	MPa	95	89,9	87,4	53,0
Allungamento a rottura	%	4,8	4,7	4,5	1,9
Modulo di Young	GPa	3,4	3,5	3,4	3,3

## Comportamento sforzo-deformazione a diverse temperature

I polimeri termoplastici, per loro natura, subiscono una progressiva riduzione della loro viscosità all'aumentare della temperatura. Questo porta ad un progressivo rammollimento del materiale fino a raggiungere la completa fusione.

Ovviamente, come è possibile intuire, le proprietà meccaniche del prodotto finale dipenderanno dalla temperatura di esercizio: maggiore è la temperatura, minore è la resa del materiale. Tuttavia, i polimeri termoplastici semicristallini come il PEEK, grazie alla presenza di domini cristallini, possono mantenere elevate proprietà meccaniche anche a temperature superiori alla temperatura di transizione vetrosa.

La variazione delle proprietà meccaniche in funzione della temperatura può essere analizzata eseguendo prove di trazione in camera riscaldata alla temperatura desiderata.



SCHEDA **TECNICA**

# Roboze PEEK

Tabella 2 Proprietà di trazione del PEEK misurato a 80°C per diversi orientamenti del provino

TEST DI TRAZIONE ASTM D638			
TEMPERATURA		UNITÀ DI MISURA	XY ±45°
80°C	Resistenza a Trazione	MPa	66,5
	Modulo di Young	GPa	3,4
	Allungamento a rottura	%	3,0

Tabella 3 Proprietà di trazione del PEEK misurato a 120°C per diversi orientamenti del provino

TEST DI TRAZIONE ASTM D638			
TEMPERATURA		UNITÀ DI MISURA	XY ±45°
120°C	Resistenza a Trazione	MPa	56,9
	Modulo di Young	GPa	3,3
	Allungamento a rottura	%	3,0

Tabella 4 Proprietà di trazione del PEEK misurato a 200°C per diversi orientamenti del provino

TEST DI TRAZIONE ASTM D638			
TEMPERATURA		UNITÀ DI MISURA	XY ±45°
200°C	Resistenza a Trazione	MPa	37,2
	Modulo di Young	GPa	0,5
	Allungamento a rottura	%	185

La variazione della resistenza a trazione in funzione della temperatura per provini XY ±45° è indicata sotto.

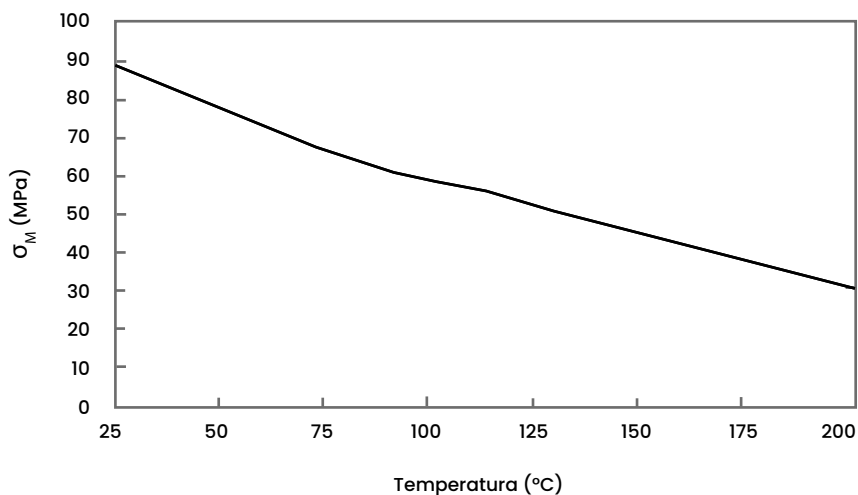


Figura 3 Variazione della resistenza a trazione in funzione della temperatura da 25°C a 200°C

SCHEDA TECNICA

# Roboze PEEK

## Proprietà Flessionali

In fase di progettazione, la conoscenza del comportamento a flessione di un materiale, risulta essere un parametro chiave essenziale per il corretto dimensionamento strutturale del componente.

Ipotizzando di considerare una barra di materiale supportata in due punti all'estremità e caricata con un carico in direzione perpendicolare al centro, è possibile dimostrare come le sollecitazioni originatesi all'interno del corpo presentino una distribuzione assiale delle sollecitazioni di tipo lineare: la sollecitazione  $\sigma$  raggiunge valori massimi in modulo e segno opposto agli estremi della sezione ed è zero sull'asse neutro.

Motivo per cui i punti al di sotto dell'asse neutro (e quindi la superficie su cui insiste il carico applicato) saranno in stato di compressione, mentre i punti al di sopra dell'asse neutro (e quindi appartenenti alla superficie libera dall'azione del carico) presenterà uno stato di trazione.

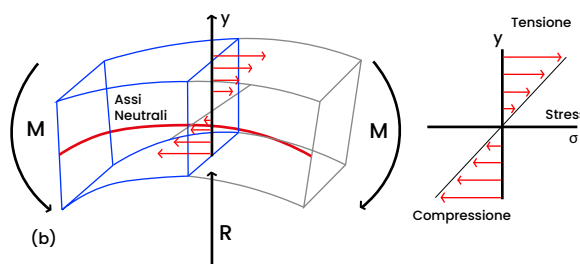


Figura 4 Variazione delle sollecitazioni lungo la sezione trasversale di una trave soggetta a carichi flessionali

Il comportamento alla flessione del PEEK è stato valutato secondo ASTM D790. I campioni sono barre con dimensioni 12,7 mm x 127 mm x 3,2 mm.

La velocità di prova è stata fissata a 1,35 mm/min e la distanza tra i supporti era di 50,8 mm. La resistenza è determinata dalla sollecitazione a rottura mentre il modulo è calcolato con il metodo della tangente.

Tabella 5 Proprietà flessionali del PEEK

ORIENTAMENTO	$E_f$ (MPa)	$\sigma_f$ (MPa)
XY $\pm 45^\circ$	2,8	116,0

## Proprietà di Compressione

Gli stress da compressione sono intrinsecamente presenti in molti sistemi di ingegneria sia a causa dell'applicazione di un carico di compressione direttamente sul componente sia a causa dell'applicazione di carichi d'urto o di flessione.

Un altro fenomeno direttamente correlato ai carichi di compressione è l'instabilità, che limita fortemente l'efficienza dei sistemi portando ad un sottoutilizzo delle reali proprietà del materiale.

SCHEDA **TECNICA**

# Roboze PEEK

Lo standard di riferimento utilizzato per la determinazione delle proprietà di compressione del PEEK è stato ASTM D695. I provini utilizzati sono prismi a base quadrata con altezze diverse a seconda che si voglia misurare: il modulo o la sollecitazione.

Le dimensioni caratteristiche dei provini sono le seguenti:

- Resistenza alla compressione: (b) 12.7mm x (h) 12.7mm x ( $\ell$ ) 25.4mm
- Modulo di compressione: (b) 12.7mm x (h) 12.7mm x ( $\ell$ ) 50.8mm

Per entrambe le prove, è stata impostata una velocità di test di 13 mm/min.

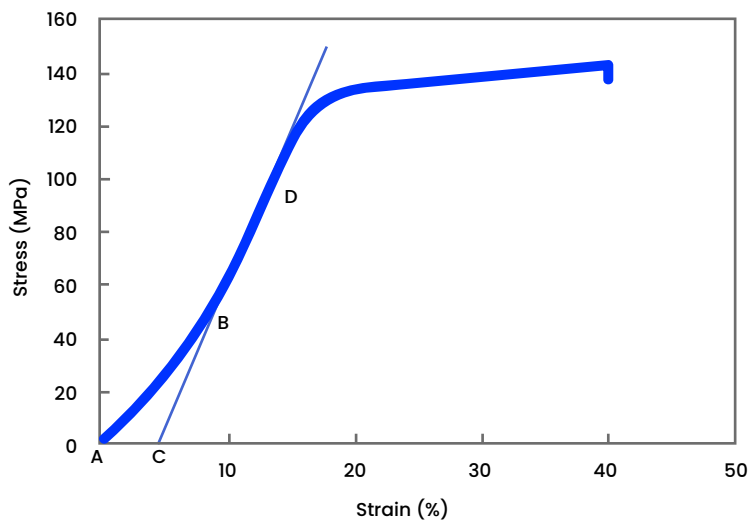


Figura 5 Curva sforzo-deformazione per un campione di PEEK sottoposto a test di compressione

Fatta eccezione per la regione iniziale della punta AC (tipico artefatto di misurazione che non rappresenta una proprietà del materiale), il PEEK mostra un comportamento hookeiano (lineare). Il punto di intersezione (C) tra l'asse x e l'estensione della sezione lineare (BD) è il punto di origine corretto sull'asse x da cui sono state misurate tutte le deformazioni.

Tabella 6 Valori di resistenza a compressione e modulo del PEEK a 25°C

$E_c$	$\sigma_c @ \epsilon=1\%$	$\sigma_c @ \epsilon=20\%$
4,0	111,8	135,0

I dati riportati nella tabella rappresentano il valore medio misurato su campioni posizionati in 15 diverse coordinate spaziali all'interno della camera di lavoro<sup>2</sup>.

# Roboze PEEK

## Test di Durezza

La durezza è un valore numerico che indica le caratteristiche di deformabilità plastica di un materiale e permette di determinare la resistenza offerta da un materiale alla penetrazione di un altro (penetratore). Il test di durezza utilizzato per caratterizzare il comportamento del PEEK è il metodo di prova ASTM D2240 Shore D. In questo test, il campione viene prima posizionato su una superficie piana e dura. Quindi si preme il penetratore nel provino assicurandosi che sia parallelo alla superficie e infine si legge la durezza entro un certo tempo di fermo contatto con il provino.

Tabella 7 Valori di durezza Shore D del PEEK

DUREZZA SHORE D	ASTM D2240	83,7
-----------------	------------	------

## Coefficiente di attrito

I detriti che si originano dal processo di usura generano un film all'interfaccia tra la superficie del campione in esame e la controparte, che consente di ridurre il coefficiente di attrito e facilitare lo scorrimento. Lo studio sulle proprietà tribologiche del PEEK è stato eseguito su un tribometro pin-on-disc. La metodologia del test consiste nel fissare il disco in PEEK su un piatto rotante e il perno in acciaio (controparte) viene spinto contro il disco con un carico di 10 N. Il perno rimane sul disco con due gradi di libertà: uno verticale, che ne consente il contatto diretto con la superficie del disco, e l'altro orizzontale, responsabile del contatto dell'attrito. La controparte è una sfera in acciaio 100Cr6 del diametro di 6 mm. Prima di ogni prova, la sfera è stata lavata con acetone per rimuovere ogni residuo e contaminazione. Le condizioni di prova erano le seguenti:

- Carico Applicato: 10 N
- Raggio della traccia: 15 mm
- Velocità di scorrimento: 20 cm/s
- Distanza di scorrimento: 1000 m

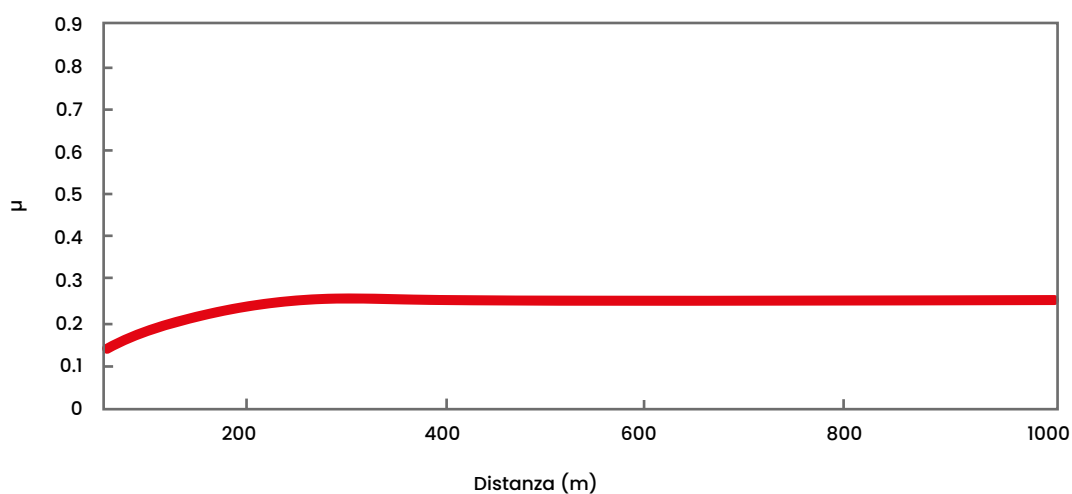


Figura 6 Variazione del coefficiente di attrito in funzione della distanza di scorrimento

Si può osservare l'evoluzione del coefficiente di attrito. Inizialmente si è osservato un aumento del coefficiente di attrito associato al periodo di rodaggio iniziale che poi si stabilizza intorno a valori di 0,25.

SCHEDA **TECNICA**

# Roboze PEEK

Tabella 8 Sintesi dei dati sperimentali per il test pin on disc

CONDIZIONE DEL TEST PIN ON DISC	VALORE
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carico applicato: 10 N</li> <li>• Raggio della traccia: 15 mm</li> <li>• Velocità: 20 cm/s</li> <li>• Distanza: 500 m</li> <li>• Pin : Steel 100Cr6</li> </ul>	0,24

## Compatibilità Chimica

Il PEEK è noto per la sua eccellente resistenza chimica a molti prodotti chimici organici e inorganici e per la sua eccezionale resistenza all'idrolisi in acqua calda. Gli anelli arilici in PEEK sono collegati tramite gruppi chetonici ed eterei in posizione "para" (cioè posti alle estremità opposte dell'anello).

La struttura chimica stabilizzata per risonanza del PEEK provoca la delocalizzazione di elettroni orbitali superiori lungo l'intera macromolecola, rendendola eccezionalmente non reattiva e intrinsecamente resistente alla degradazione chimica.

### CHART CODES

R - Resistente

LR - Limitata Resistenza

NR - Non Raccomandato

ND - No Data

AGENTE CHIMICO	RESISTENZA		
	20°C/68°F	60°C/140°F	100°C/212°F
Acetaldeide	NR	NR	R
Acetilene	R	R	R
Acetone	R	R	R
Acidi grassi (<C6)	R	R	R
Acido Carbonico	R	R	R
Acido Cianidrico	R	R	R
Acido Cloridrico (10%)	R	R	R
Acido Cloridrico Concentrato	R	R	ND
Acido Fluoridrico	NR	NR	NR
Acido Fosforico (20%)	R	R	R
Acido Fosforico (50%)	R	R	R
Acido Fosforico (95%)	R	R	R

SCHEDA **TECNICA**

# Roboze PEEK

Acido Lattico (90%)	R	R	R
Acido Nitrico (<25%)	R	R	R
Acido Nitrico (50%)	R	R	R
Acido Nitrico (90%)	NR	NR	NR
Acido Nitrico (fumo)	NR	NR	NR
Acido Solforico (<50%)	R	ND	ND
Acido Solforico (70%)	R	R	R
Acido Solforico (95%)	NR	NR	NR
Acqua di mare	R	R	R
Acqua Distillata	R	R	R
Acqua Dolce	R	R	R
Acqua Dura	R	R	R
Alcol	R	R	R
Ammoniaca Acquosa	R	R	R
Aria Umida	R	R	R
Benzene	R	R	R
Carbonato di Sodio	R	R	R
Cicloesano	R	R	R
Clorobenzene	R	R	R
Cloruro Ferrico	R	R	R
Detergenti, sintetici	R	R	R
Esteri Alifatici	R	R	R
Etere	R	R	R
Fluidi in silicone	R	R	R
Formaldeide (40%)	R	R	R
Fumi acidi	R	R	R
Glicole Etilenico	R	R	R
Ipocloriti (Na 12-14%)	NR	NR	NR
Mercurio	R	R	R
Metanolo	R	R	R
Naftalene	R	R	R
Nitrato d'Argento	R	R	R
Oli Essenziali	R	R	R
Oli, diesel	R	R	R
Oli, minerali	R	R	R
Oli, vegetali e animali	R	R	R
Ozono	R	R	R
Perossido di Idrogeno (30% - 90%)	R	R	ND
Perossido di Idrogeno (30%)	R	R	R
Prodotti latteiro-caseari	R	R	R
Sali di Nichel	R	R	R
Sali di Rame	R	R	R
Soda Caustica e Potassa	R	R	R
Solfiti	R	R	R
Solfuro di Idrogeno	R	R	R
Solventi Aromatici	R	R	R
Urea (30%)	R	R	R

# Roboze PEEK

## Proprietà Termiche

### Temperatura di Transizione Vetrosa e di Fusione

A differenza dei polimeri termoindurenti, quando vengono riscaldati, i polimeri termoplastici subiscono un progressivo processo di rammollimento fino a quando raggiungono la completa fusione. L'energia fornita attraverso l'irradiazione di calore può indebolire e progressivamente rompere i legami Van der Waals tra le diverse catene polimeriche. Questo fenomeno comporta una riduzione della rigidità del polimero, che finisce di comportarsi come un solido elastico e inizia ad assumere un tipico comportamento da materiale viscoelastico.

Maggiore è la temperatura, maggiore sarà la componente viscosa rispetto a quella elastica. La temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) è descritta come la temperatura alla quale 30-50 catene di carbonio della regione amorfa iniziano a muoversi. All'aumentare della temperatura, l'energia fornita al sistema aumenta, consentendo la progressiva dissoluzione dei domini cristallini. La temperatura alla quale si verifica questo fenomeno è detta temperatura di fusione ( $T_m$ ).

La tecnica che permette di determinare la  $T_g$  e la  $T_m$  è la Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC).

Le analisi DSC sono state eseguite secondo il seguente ciclo: riscaldamento da 80 a 400°C a 10°C/min, step is termico di 3 min a 400°C, raffreddamento da 400°C a 80°C a 10°C/min, step is termico di 5 min a 80°C, riscaldamento finale da 80 a 400°C a 10°C/min. Il test è stato eseguito in atmosfera azotata.

La figura mostra lo spettro DSC del filamento PEEK utilizzato per la stampa dei campioni. Dal diagramma è possibile analizzare il comportamento del materiale durante il primo ciclo di riscaldamento, la successiva fase di raffreddamento a temperatura ed infine il secondo ciclo di riscaldamento (curva rossa, nera e verde rispettivamente). Tale scansione della temperatura fornisce diverse informazioni sul campione.

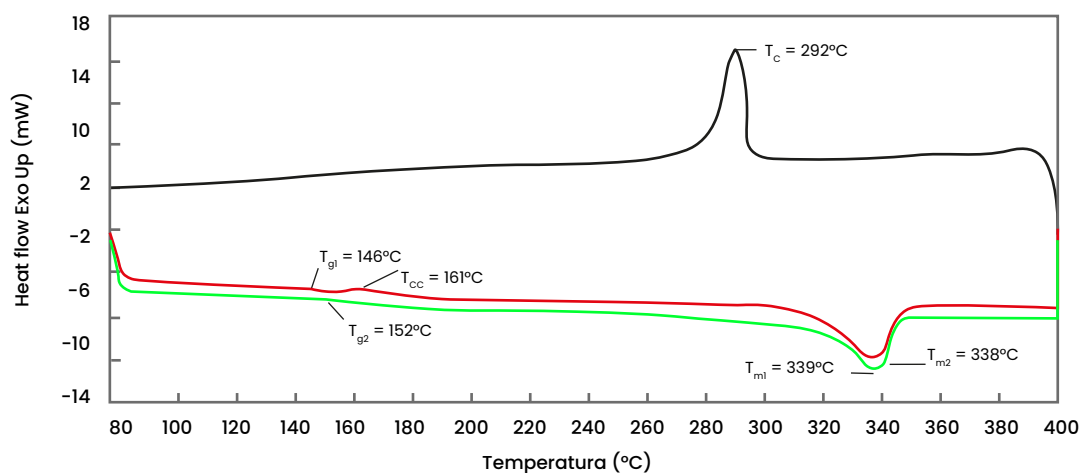


Figura 7 Spettro DSC del campione rappresentante i tre cicli termici

# Roboze PEEK

Le informazioni sul coefficiente di espansività termica forniscono la caratterizzazione quantitativa delle proprietà di espansione, che è un importante indice di progettazione della struttura composita. L' $\alpha_t$  più basso offre un vantaggio di stabilità durante la fase di stampa o nell'utilizzo del processo in ambienti ad alta temperatura.

I materiali mostrano dipendenza dalla temperatura nel loro coefficiente di espansività termica, specialmente sopra  $T_g$ . Pertanto, un singolo numero riportato per CLTE non rifletterà accuratamente il comportamento di espansione, tranne al di sotto di  $T_g$  dove  $\alpha$  cambia poco. Tuttavia, è consuetudine selezionare un valore rappresentativo di CLTE a scopo di confronto.

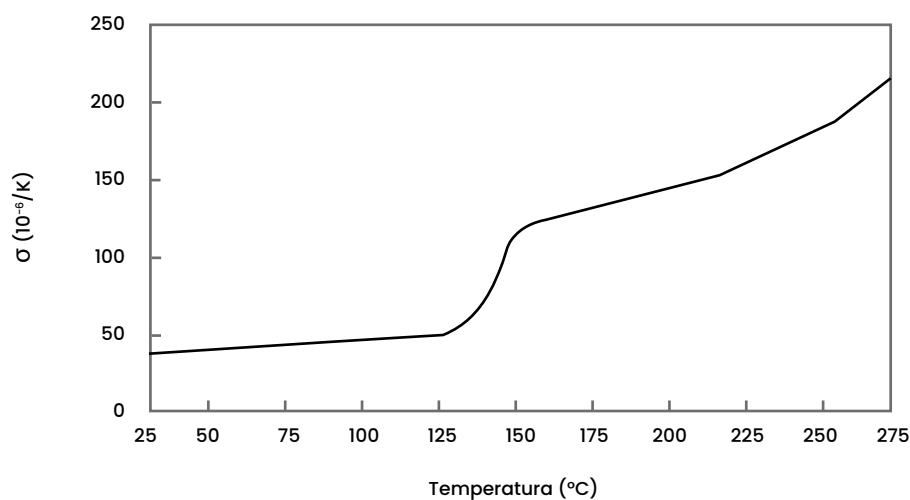


Figura 8 Variazione del coefficiente di dilatazione termica lineare con la temperatura

## Analisi termica meccanica dinamica (DMTA)

L'analisi termica meccanica dinamica (DMTA) è stata eseguita in una configurazione a doppio cantilever. Sono stati impostati un intervallo di temperatura da 25 a 300°C, una velocità di riscaldamento di 3°C/min, una frequenza di 1 Hz e un'ampiezza di oscillazione dello 0,05% (il test è stato eseguito in modalità a deformazione controllata). Le misurazioni DMTA vengono utilizzate per valutare la rigidità del polimero e la mobilità delle macromolecole in condizioni dinamiche. È stato studiato il comportamento meccanico dinamico dei campioni di PEEK e la figura seguente mostra la variazione dei moduli di conservazione ( $E'$ ) e di perdita ( $E''$ ) con la temperatura.

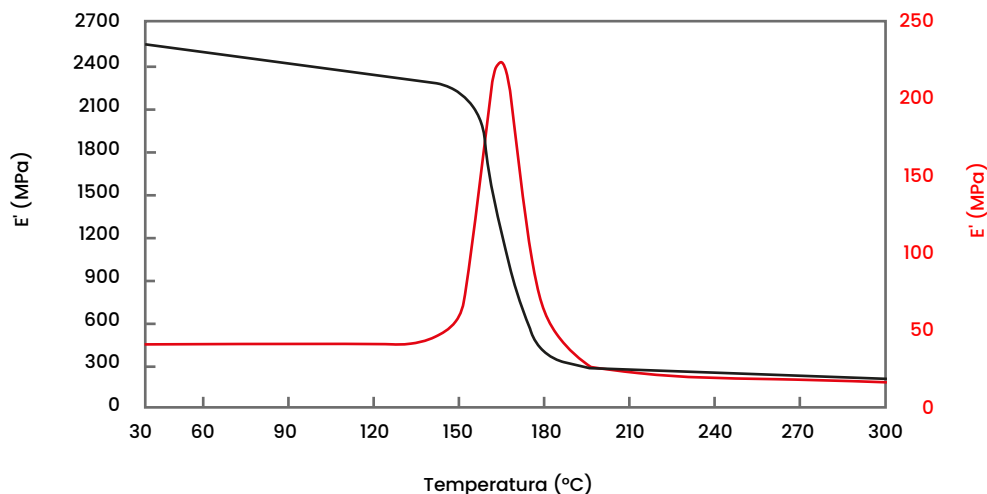


Figura 9 Sviluppo del modulo di accumulo ( $E'$ ) e di perdita ( $E''$ ) in funzione della temperatura



# Roboze PEEK

Nell'intervallo di temperatura di 30-130°C, il materiale ha un modulo di accumulo relativamente alto e un modulo di perdita basso. Ciò deriva dal fatto che in questo intervallo di temperatura le catene sono bloccate in una rete rigida.

Nell'intervallo 130-200°C si ha un marcato calo del modulo di accumulo, che è accompagnato da un picco del modulo di perdita; in questa regione le catene polimeriche acquisiscono maggiore mobilità, ed il polimero subisce un progressivo passaggio di fase dalla condizione di materiale vetroso rigido a quella di fluido viscoso. Infine, nell'intervallo 200-300°C, si osserva un plateau gommoso in cui entrambi i moduli rimangono costanti.

Qui, i movimenti traslazionali che avvengono allo stato liquido sono limitati dagli entanglement delle macromolecole che agiscono come reticolazioni temporanee. La temperatura di deflessione al calore (HDT) è stata estrapolata dal grafico del modulo di accumulo. L'HDT a 1,82 MPa è stata determinata come la temperatura alla quale il modulo di accumulo raggiunge gli 800 MPa nei test DMTA.

Tabella 10 Deflection Temperature

DEFLECTION TEMPERATURE AT 1.8 MPa	DMTA	°C	161
-----------------------------------	------	----	-----

## Conduktività Termica

Tra i principali parametri termofisici per caratterizzare le proprietà di scambio termico di un materiale troviamo la Conduktività Termica.

Per determinare la conduktività termica, è importante registrare la diffusività termica e la capacità termica specifica. La diffusività termica è stata misurata con il metodo del flash laser. L'impulso di calore laser è stato irradiato sul lato anteriore del campione cilindrico (Ø12,5 × 3 mm), il calore viene trasmesso attraverso la direzione dello spessore del campione e l'aumento di temperatura risultante sulla faccia posteriore del campione viene registrato in funzione del tempo. Maggiore è la diffusività termica del campione, minore è il tempo necessario per riscaldare il lato opposto del campione.

Il calore specifico è stato misurato tramite calorimetria per scansione differenziale. La conducibilità termica può essere ottenuta dalla seguente equazione:

$$k = \alpha C_p \rho$$

dove  $k$  è la conduktività termica,  $\alpha$  è la diffusività termica,  $C_p$  è la capacità termica e  $\rho$  la densità

La conducibilità termica di un polimero semicristallino può essere descritta mediante il modello di Maxwell modificato, che presuppone che un polimero semicristallino sia costituito da cristalliti sferici anisotropi immersi in una matrice amorfa isotropa. La conducibilità termica sarà quindi funzione non solo della temperatura ma anche della percentuale di cristallinità del polimero.

Tabella 11 Conduktività Termica del PEEK a 250°C

CONDUTTIVITÀ TERMICA @ 250°C	W/m-K	0,25
CONDUTTIVITÀ TERMICA @ 250°C	W/m-K	0,42

# Roboze PEEK

Infatti, il primo ciclo termico fornisce informazioni sul prodotto, considerando quindi la precedente storia termica a cui è stato sottoposto prima dell'analisi. Il ciclo di raffreddamento, invece, permette di analizzare il comportamento del materiale durante la solidificazione. La temperatura di raffreddamento lenta e controllata permette al materiale di solidificare in condizioni che favoriscono il riordino delle catene polimeriche in una configurazione ordinata. Infine, il secondo ciclo termico consente di ottenere informazioni sulle proprietà intrinseche del materiale, poiché l'influenza della storia termica del prodotto è stata cancellata durante la fusione avvenuta al termine del primo ciclo. Dal grafico il secondo ciclo di riscaldamento mostra un andamento simile a quello mostrato per il primo ciclo di riscaldamento, il picco di fusione ha ampiezza e temperatura di picco comparabili tra le due scansioni; tuttavia, in questo caso non è stato possibile osservare il picco di cristallizzazione a freddo.

Guardando al ciclo di raffreddamento, invece, grazie alla fase di raffreddamento controllato, le catene polimeriche del PEEK hanno tempo sufficiente per organizzarsi in strutture ordinate e quindi generare domini cristallini. Il picco di cristallizzazione è chiaramente visibile nella curva di raffreddamento.

Soffermandosi sul primo ciclo di riscaldamento, si osserva un picco esotermico a 161 °C, imputabile al fenomeno della cristallizzazione a freddo. All'aumentare della temperatura, le catene polimeriche possono diventare abbastanza mobili da allinearsi in ulteriori regioni cristalline. Quando ciò accade, viene rilasciato calore e lo strumento registra un picco esotermico. Dal grafico è evidente un picco endotermico a 338°C, picco causato dalla fusione di tutti i cristalli del campione. Come ci si aspetterebbe, il picco endotermico è maggiore del picco esotermico perché il picco esotermico include l'energia combinata per fondere tutti i cristalli formati, sia durante la precedente storia termica del materiale che durante il test DSC. La percentuale di cristallinità del filamento di alimentazione è risultata essere del 36%.

Tabella 9 Riepilogo dei dati sperimentali ottenuti tramite analisi DSC

T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	ΔH <sub>cc</sub> (J/g)	x <sub>c</sub> (%)
146	338	47,5	0,5	36%

## Coefficiente di Espansione Termica (α<sub>T</sub>)

Quando un materiale allo stato solido è sottoposto a cicli di raffreddamento e/o riscaldamento tende a contrarsi/dilatarsi. Il fenomeno dell'espansione dei corpi è direttamente correlato alla forza del legame atomico. Infatti, fornendo calore al Sistema, si favorisce l'aumento dell'ampiezza di vibrazione del legame atomico, provocando così la dilatazione del corpo. Maggiore è la forza di adesione, minore è l'espansione del materiale.

Il coefficiente lineare di espansività termica (α<sub>T</sub>) è la variazione di lunghezza per un intervallo di temperatura infinitamente ristretto, a qualsiasi temperatura T, ed è definito come segue:

$$\alpha_T = \frac{1}{L_0} \left( \frac{dL}{dT} \right)_T$$

Dove L è la lunghezza del campione, T la sua temperatura e L<sub>0</sub> la sua lunghezza iniziale. Il coefficiente di espansione termica rappresenta quindi il coefficiente di correlazione tra la deformazione subita dal materiale e la variazione di temperatura.

# Roboze PEEK

## Analisi Termogravimetrica (TGA)

Il PEEK ha proprietà ignifughe e un'elevata stabilità termica. L'analisi termogravimetrica è un metodo efficiente per studiare le temperature di decomposizione termica di un materiale utilizzando poche decine di milligrammi del campione stesso. Riscaldando il materiale in atmosfera controllata (condizioni pirolitiche), la temperatura è l'unico fattore che influenza la decomposizione del materiale. Tuttavia, in uno scenario di incendio, dovrebbe essere considerata anche l'influenza dell'ossigeno sulla decomposizione e sul comportamento di combustione. In questo caso il materiale è soggetto a degradazione termo-ossidativa. È quindi altrettanto importante determinare la stabilità termica del materiale in aria. Pertanto, il campione è stato analizzato sia in atmosfere inerti che ossidanti.

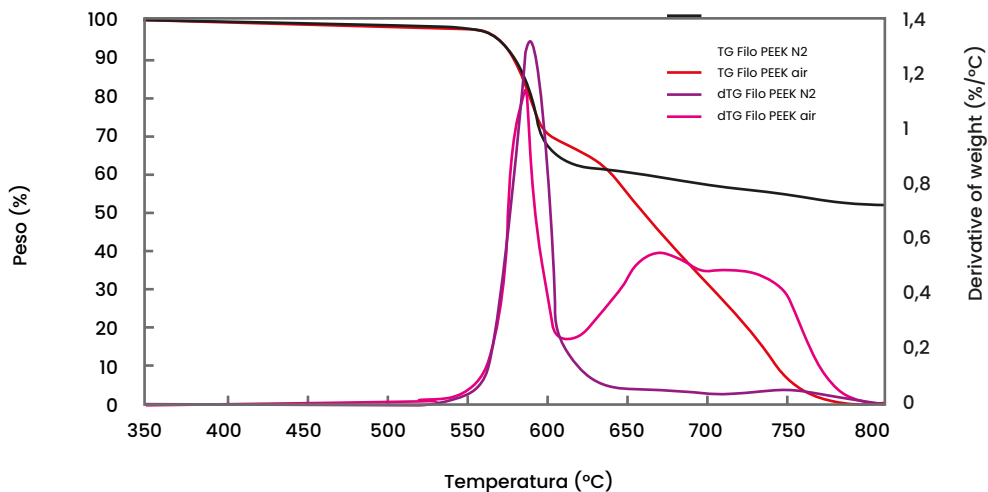


Tabella 10 Spettro TGA del campione in PEEK

In atmosfera inerte, la temperatura di inizio della decomposizione termica del PEEK (T5%) è stata valutata a 569°C e la velocità massima di perdita di massa (1,3%/°C) si verifica a 583°C. A temperature più elevate, la perdita di massa registrata è minima. Infatti, la massa residua finale di PEEK a 800°C sotto azoto è del 54%.

Da ciò si deduce che il prodotto che si forma durante la pirolisi del PEEK è abbastanza stabile in atmosfera inerte a questa temperatura. È noto dalla letteratura che il PEEK è un polimero che tende a formare strutture di carbonio quando sottoposto a pirolisi. Ciò suggerisce che durante la decomposizione in azoto, la reazione che si verifica porta ad una struttura carboniosa termodinamicamente stabile.

Quando si testa il campione in atmosfera ossidante, il grafico TG non mostra variazioni di temperatura evidenti all'inizio della decomposizione. Ciò è evidenziato dalla temperatura alla quale il campione registra una perdita di massa del 5%, che è simile al caso precedente. Da ciò, quindi, si può dedurre che la natura ossidativa dell'atmosfera in cui il PEEK viene riscaldato ha scarso effetto sulla temperatura alla quale inizia a decomporsi. Questa ipotesi è confermata osservando la temperatura alla quale si verifica la perdita di massa di picco, che è simile al caso precedente (582 °C).

Tuttavia, i grafici TG mostrano anche che la presenza di un'atmosfera ossidante modifica il meccanismo di decomposizione che avviene a temperature superiori a 600°C. Si osserva infatti un valore di DTG diverso da zero anche a temperature comprese tra 605°C e 800°C. Ciò suggerisce anche che la degradazione termo-ossidativa del PEEK è un processo di almeno due fasi, una che si verifica all'inizio della decomposizione, che comporta la formazione di un residuo carbonioso, seguito dalla lenta ossidazione di questo residuo carbonioso ad alte temperature.

# Roboze PEEK

Inoltre, è interessante notare che a 800°C solo il grafico TG del PEEK in azoto mostra una certa massa residua pari a quasi la metà della massa iniziale del materiale. Ciò significa che la struttura carbonizzata formatasi durante la fase iniziale di decomposizione termica in presenza di ossigeno tende ad ossidarsi completamente passando in una fase volatile a concentrazioni di ossigeno del 22%.

## Prova del filo incandescente

Grazie alle sue eccellenti proprietà isolanti e alla sua intrinseca infiammabilità, il PEEK è particolarmente utilizzato nell'industria elettronica. Il test del filo incandescente viene utilizzato per determinare la capacità autoestinguente di un polimero quando viene portato a contatto con una resistenza elettrica riscaldata ad una data temperatura.

La temperatura più alta alla quale durante tre prove successive, la fiamma o l'incandescenza del provino si estingue entro 30 secondi dalla rimozione del filo incandescente senza l'accensione dell'indicatore è chiamata Temperatura di infiammabilità del filo incandescente (GWFI).

Tabella 12 Prova del filo incandescente del PEEK

PROPRIETÀ	CONDIZIONI DI ESERCIZIO	UNITÀ DI MISURA	VALORE	METODO DI PROVA
PROVA FILO INCANDESCENTE	2mm THICKNESS	°C	960	IEC 60695-2-12

## Proprietà Elettriche

### Resistività Superficiale

La resistività superficiale è descritta come il rapporto tra una tensione continua e la corrente che scorre tra due elettrodi che sono in contatto con la stessa superficie del provino in prova. L'unità fisica della resistenza superficiale è Ohm ( $\Omega$ ). Viene utilizzato il metodo di prova DIN IEC 60093.

Tabella 13 Resistività Superficiale del PEEK

RESISTIVITÀ SUPERFICIALE	DIN IEC 60093	$>10^{12} \Omega$
--------------------------	---------------	-------------------

### Costante dialettica

La permittività elettrica, nota anche come costante dielettrica, è una grandezza fisica che quantifica la capacità di un materiale di resistere all'intensità del campo elettrico al suo interno. Da un punto di vista matematico è possibile definire la costante dielettrica come un rapporto, dove il numeratore è la capacità di un condensatore utilizzando il materiale in questione come specie dielettrica, e il denominatore è la capacità di un condensatore simile utilizzando un vuoto come dielettrico. Il valore della costante dielettrica è funzione di diverse variabili quali frequenza, temperatura di esercizio e umidità. IEC 60250 è il test utilizzato per verificare la costante dielettrica del PEEK.

Tabella 14 Costante dielettrica del PEEK

PROPRIETÀ	CONDIZIONI	VALORE	METODO DI PROVA
COSTANTE DIALETTICA	23°C 1 KHZ	3,1	IEC 60250
COSTANTE DIALETTICA	23°C 50 HZ	3,0	IEC 60250

# Roboze Carbon PEEK

SCHEMA TECNICA

# Roboze Carbon PEEK



## Panoramica

Il Carbon PEEK è un materiale composito con una matrice PEEK rinforzata con il 20% di fibre corte di carbonio. Queste migliorano notevolmente la resistenza alla compressione, la rigidità e la capacità di carico del composito rispetto al PEEK vergine, aumentando notevolmente il ventaglio di applicazioni possibili.

Il Carbon PEEK ha una conduttività termica ed elettrica maggiore rispetto al PEEK puro e quindi riduce il suo tasso di espansione termica con un coefficiente di espansione termica lineare (CLTE) inferiore. Insieme alla resistenza chimica tipica dei polimeri semicristallini, offre ottime proprietà meccaniche e stabilità.

Grazie all'aggiunta di fibre di carbonio, il Carbon PEEK offre anche un coefficiente di attrito a secco inferiore a causa della maggiore conduttività termica delle particelle. È molto resistente all'idrolisi in acqua bollente e vapore surriscaldato, nonché a sostanze organiche, acidi e basi. Il Carbon PEEK è considerato tra i più resistenti di tutti i termoplastici a temperatura ambiente grazie alle sue proprietà superlative che, insieme alla sua eccellente resistenza all'usura e all'abrasione, lo rendono ideale per la sostituzione dei metalli in ambienti estremi.

## Applicazioni

Il Carbon PEEK può essere utilizzato sia per prototipi funzionali che per parti finite grazie alle sue eccellenti proprietà meccaniche.

È utilizzato in un'ampia gamma di settori, dall'aerospazio e difesa all'automotive, dall'oil&gas alla produzione fino al motorsport. La sua notevole durabilità lo rende una scelta comune per ambienti estremi. Le applicazioni tipiche includono fermi dei cuscinetti, boccole, strumenti di lavorazione per l'oil&gas, guarnizioni, rondelle di spinta, componenti di pompe e compressori, hardware e dispositivi di fissaggio di aeromobili, componenti meccanici di aeromobili.

Grazie alle sue eccellenti proprietà, tra cui alta tenacità, temperatura di esercizio continuo e temperatura di transizione vetrosa molto elevate e alto punto di fusione, è il candidato perfetto per applicazioni di metal replacement, che si traducono in notevoli risparmi in termini di peso, un fatto particolarmente rilevante nelle industrie come l'aerospazio e la difesa.

## Fase di progettazione

La preparazione dei campioni e l'esecuzione dei singoli tests hanno seguito le linee guida imposte dai regolamenti associati. Le analisi sui campioni rilevanti sono state eseguite da un laboratorio esterno accreditato, indipendente e imparziale.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sebbene i dati misurati in ambiente controllato possano fornire un'indicazione delle proprietà chimico/fisiche e meccaniche del materiale e quindi consentire il confronto tra materiali diversi, i risultati di queste prove potrebbero non essere gli stessi di quelli osservati nel componente finale.

Questo fenomeno può essere causato dalla presenza di caratteristiche geometriche o difetti di fabbricazione che possono contribuire a modificare il comportamento del materiale. Storia termica, variazioni di cristallinità, alterazione della distribuzione, dispersione e orientamento della fase di rinforzo sono altri fattori che potrebbero indurre il suddetto fenomeno. Inoltre, le proprietà dei materiali polimerici sono funzione sia della temperatura che di fattori ambientali (irraggiamento solare, umidità, ecc.), motivo per cui l'effetto di queste variabili dovrebbe essere considerato anche in fase di progettazione, sia nel caso di esposizione a breve e a lungo termine.

Alla luce di quanto sopra, si raccomanda di realizzare preventivamente un prototipo in fase di progettazione per verificarne empiricamente le proprietà nelle condizioni operative richieste dalla specifica applicazione.

SCHEMA TECNICA

# Roboze Carbon PEEK

## Processo di produzione

I provini sono stati prodotti sulla Roboze ARGO 500, alimentata con un filamento dal diametro di  $1.75 \pm 0.05$  mm. Questo filamento termoplastico è stato successivamente estruso attraverso un nozzle dal diametro di 0.6 mm. Per ridurre al minimo la concentrazione di molecole d'acqua adsorbite e assorbite dal filamento a causa dell'esposizione all'ambiente atmosferico, prima di iniziare il processo di stampa, le bobine di Carbon PEEK sono state sottoposte ad un ciclo di essiccazione ad una temperatura di 120 °C per 8 ore all'interno dell'HT Dryer.

La temperatura della camera di lavoro è stata impostata a 160 °C. Per consentire condizioni isotermitiche all'interno della camera calda, si è atteso 2 ore prima di avviare il processo di stampa.

Le condizioni di stampa per le seguenti tabelle di dati sono state:

- Temperatura della camera = 160 °C
- Temperatura di estrusione = 440 °C
- Velocità di stampa = 2100 mm/min
- Altezza layer = 0,27 mm
- Percentuale di infill = 100 %
- 2 Shells

Al termine del processo di stampa i supporti sono stati rimossi manualmente.

La tecnologia di manifattura additiva produce componenti intrinsecamente anisotropi. Al cambiamento dell'orientamento del componente sul piano di stampa, sarà possibile variazioni in termini sia di proprietà del prodotto finale che di produttività del processo di stampa. Tenendo a mente quanto detto, è possibile identificare tre diversi orientamenti sul piano di lavoro, chiamati come segue:

- Flat (or XY)
- On Edge (or XZ)
- Upright (or ZX)

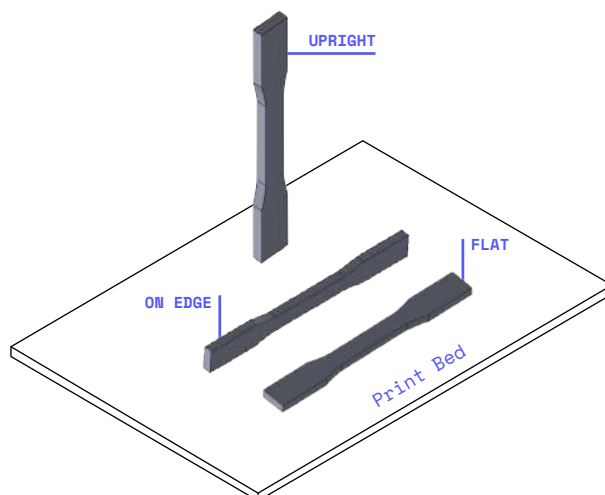


Figura 1. Esempio di orientamento On Edge, Upright e Flat sul piano di lavoro

SCHEDA **TECNICA**

# Roboze Carbon PEEK

## Elenco delle proprietà del Carbon PEEK

### PROPRIETÀ MECCANICHE

PROPRIETÀ	CONDIZIONI OPERATIVE	UNITÀ	ORIENTAMENTO		METODO DI PROVA
			XZ	ZX	
Resistenza a trazione	25 °C	MPa	125	55	ASTM D638, type IV
Modulo di Young	25 °C	GPa	10.1	3.7	ASTM D638, type IV
Allungamento a rottura	25 °C	%	2	2	ASTM D638, type IV

### PROPRIETÀ FISICHE

PROPRIETÀ	CONDIZIONI OPERATIVE	UNITÀ	VALORE	METODO DI PROVA
Peso specifico		g/cm <sup>3</sup>	1.41	ASTM D792
Temperatura di transizione vetrosa (T <sub>g</sub> )	Velocità di riscaldamento e raffreddamento di 20 °C/min, in aria	°C	149	Calorimetria differenziale a scansione (DSC)
Temperatura di fusione (T <sub>m</sub> )	Velocità di riscaldamento e raffreddamento di 20 °C/min, in aria	°C	341	Calorimetria differenziale a scansione (DSC)
Fase di rinforzo (fibre di carbonio)		% di peso	20	
Colore			Nero opaco	

Le informazioni possono provenire dalla materia prima, dal semilavorato o da un preventivo. Si consigliano prove individuali specifiche in funzione delle condizioni applicative richieste per la realizzazione finale.



SCHEMA TECNICA

# Roboze Carbon PEEK

## Proprietà Meccaniche

### Proprietà di trazione

La prova di trazione è una prova distruttiva utile per caratterizzare le proprietà dei materiali quando sono sottoposti a carichi di trazione monoassiali. Il provino di dimensioni standard, con una geometria a "osso di cane", viene bloccato per mezzo di morsetti appropriati a due traverse.

La traversa mobile può muoversi verso l'alto, portando così il provino in uno stato di trazione. Una volta impostata la velocità di spostamento della traversa, durante la prova vengono monitorati il carico applicato e la deformazione subita dal provino.

In output il sistema è in grado di fornire un grafico cartesiano dove sulle ordinate è rappresentato lo stress ( $\sigma$ ), cioè il rapporto tra la forza applicata per muovere la traversa mobile a velocità costante e la sezione minima del provino "dogbone"; mentre sulle ascisse è riportato lo strain ( $\epsilon$ ), cioè il rapporto percentuale tra la variazione di lunghezza del provino rispetto alle sue dimensioni iniziali ( $\Delta\ell$ ) e la sua lunghezza nominale prima dell'inizio della prova ( $\ell_0$ ).

La curva sforzo-deformazione sarà una funzione della natura del materiale. I parametri caratteristici che possono essere derivati da questa curva sono: resistenza alla trazione ( $\sigma_M$ ), modulo di Young (E) e allungamento a rottura ( $\epsilon_0$ ).

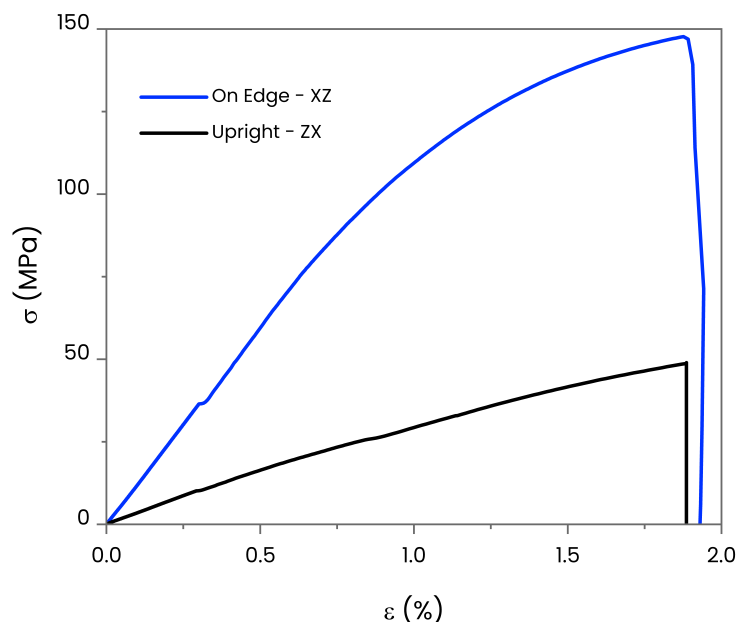


Figura 2. Confronto nel comportamento durante la prova di trazione di campioni di Carbon PEEK costruiti con orientamenti diversi

SCHEDA **TECNICA**

# Roboze Carbon PEEK

La sezione iniziale della curva mostra una regione di deformazione elastica lineare. In questa regione (chiamata anche regione Hookeana del materiale), il materiale subisce una deformazione istantanea e reversibile linearmente dipendente dalla sollecitazione applicata.

Il coefficiente angolare della retta tangente alla regione elastica lineare è definito Modulo di Young, che è la costante di proporzionalità tra la deformazione subita dal materiale e la sollecitazione applicata. Il modulo di Young è generalmente misurato dalle sollecitazioni allo 0,05% e allo 0,25% di deformazione. Va notato che i componenti fabbricati mediante produzione additiva hanno proprietà meccaniche anisotrope quindi, in particolare con geometrie molto complesse, può essere difficile massimizzare la risposta meccanica. Tipicamente, la pratica migliore consiste nell'identificare la direzione principale del carico e orientare la parte in relazione a questa.

I campioni sono stati caratterizzati utilizzando lo standard ASTM D638. I campioni orientati allo ZX sono stati fresati da una lastra di 120x3,2x60 mm per valutare le proprietà di adesione tra gli strati con una minima interferenza da fenomeni spuri. È stata utilizzata una velocità di 1 mm/min per calcolare il modulo di trazione, quindi la velocità è stata aumentata fino a 50 mm/min fino a quando il campione non si è guastato. Si precisa che i risultati delle prove di trazione sono in funzione della velocità di prova, pertanto per un corretto confronto tra diversi materiali è importante conoscere in anticipo la velocità alla quale è stata eseguita la prova.

*Tabella 1 Proprietà di trazione del Carbon PEEK misurate a 25°C per diversi orientamenti del provino*

PROPRIETÀ	CONDIZIONI DI ESERCIZIO	UNITÀ	ORIENTAMENTO		METODO DI PROVA
			XZ	ZX	
Resistenza a trazione	25 °C	MPa	125	55	ASTM D638, type IV
Modulo di Young	25 °C	GPa	10.1	3.7	ASTM D638, type IV
Allungamento a rottura	25 °C	%	2	2	ASTM D638, type IV

# Roboze Carbon PA PRO

SCHEMA TECNICA

# Roboze Carbon PA PRO



## Panoramica

Le poliammidi (PA) sono polimeri caratterizzati da unità ripetitive (monomeri) legate da legami ammidici (CO-NH), da cui dipendono molte proprietà di questo tipo di composto. Le PA appartengono alla categoria dei polimeri semicristallini, cioè polimeri in cui le catene macromolecolari allo stato solido tendono a disporsi in regioni cristalline dette "cristalliti". L'ordinata distribuzione delle catene polimeriche è assicurata dalle interazioni tra il gruppo amminico di una catena e il gruppo carbossilico della macromolecola adiacente.

La Carbon PA PRO di Roboze si basa su una PA 6 rinforzata con fibre di carbonio (15 % in peso). La matrice è stata progettata per ridurre al minimo la temperatura di fusione (234 °C) della fase cristallina e quindi ridurre la temperatura di estrusione, consentendo una più facile lavorazione del materiale. L'aggiunta di fibre di carbonio corte si traduce in un materiale composito con elevata resistenza meccanica, rigidità e resistenza termica. Inoltre, la matrice in poliammide offre un'elevata tenacità alle basse temperature e una facile lavorazione.

La Carbon PA PRO ha un basso tasso di assorbimento dell'umidità, nonché una bassa deformazione e un'elevata stabilità dimensionale. Inoltre, offre una buona resistenza a una varietà di idrocarburi, come benzina, diesel, eteri ed esteri.

La Carbon PA PRO di Roboze è ideale per le applicazioni di sostituzione dei metalli grazie alla sua elevata resistenza alla trazione (Tabella 1). Significative riduzioni di peso sono possibili anche grazie alla sua bassa densità (1.232 g/cm<sup>3</sup>) ed è possibile ottenere un'eccellente levigatezza e aspetto superficiale. L'uso di un plastificante spray renderà impermeabili le parti stampate con la Carbon PA PRO, diminuendo anche la rugosità superficiale e rendendo i componenti più resistenti ai raggi UV.

## Applicazioni

La Carbon PA PRO offre le migliori prestazioni in applicazioni ad alto stress meccanico come nel motorsport, dove è stato utilizzato con successo negli spoiler e in altre parti aerodinamiche. Le sue eccezionali proprietà lo rendono anche un materiale eccellente per la produzione di componenti strutturali nell'aviazione come i telai per i droni. Inoltre, trova molti usi nell'industria manifatturiera, ad esempio per i telai di supporto nelle linee di produzione robotica e, in particolare se combinata con la libertà di progettazione della stampa 3D, per la produzione di utensili come dispositivi di centraggio e dita di presa.

## Fase di progettazione

La preparazione dei campioni e l'esecuzione dei singoli tests hanno seguito le linee guida imposte dai regolamenti associati. Le analisi sui campioni rilevanti sono state eseguite da un laboratorio di terza parte accreditato, indipendente e imparziale.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sebbene i dati misurati in ambiente controllato possano fornire un'indicazione delle proprietà chimica/fisiche e meccaniche del materiale e quindi consentire il confronto tra materiali diversi, i risultati di queste prove potrebbero non essere gli stessi di quelli osservati nel componente finale.

Questo fenomeno può essere causato dalla presenza di caratteristiche geometriche o difetti di fabbricazione che possono contribuire a modificare il comportamento del materiale. Storia termica, variazioni di cristallinità, alterazione della distribuzione, dispersione e orientamento della fase di rinforzo sono altri fattori che potrebbero indurre il suddetto fenomeno. Inoltre, le proprietà dei materiali polimerici sono funzione sia della temperatura che di fattori ambientali (irraggiamento solare, umidità, ecc.), motivo per cui l'effetto di queste variabili dovrebbe essere considerato anche in fase di progettazione, sia nel caso di esposizione a breve e a lungo termine. Alla luce di quanto sopra, si raccomanda di realizzare preventivamente un prototipo in fase di progettazione per verificarne empiricamente le proprietà nelle condizioni operative richieste dalla specifica applicazione.

SCHEMA TECNICA

# Roboze Carbon PA PRO

## Processo di produzione

I provini sono stati prodotti sulla Roboze Plus PRO, alimentata con un filamento dal diametro di  $1.75 \pm 0.05$  mm. Questo filamento termoplastico è stato successivamente estruso attraverso un nozzle dal diametro di 0.6 mm. Per ridurre al minimo la concentrazione di molecole d'acqua adsorbite e assorbite dal filamento a causa dell'esposizione all'ambiente atmosferico, prima di iniziare il processo di stampa, le bobine di Carbon PA PRO sono state sottoposte ad un ciclo di essiccazione ad una temperatura di 90 °C per 12 ore all'interno dell'HT Dryer.

La temperatura della camera di lavoro è stata impostata a 90 °C. Prima di iniziare il processo di stampa, si è atteso 30 minuti per l'equilibratura termica.

I parametri di stampa per le seguenti tabelle di dati erano:

- Temperatura della camera = 90 °C
- Temperatura di estrusione = 270 °C
- Velocità di stampa = 3600 mm/min
- Altezza layer = 0.27 mm
- Percentuale di Infill = 100%

Al termine del processo di stampa sono stati rimossi i supporti manualmente.

La tecnologia di manifattura additiva produce componenti intrinsecamente anisotropi. Al cambiamento dell'orientamento del componente sul piano di stampa, sarà possibile osservare variazioni in termini sia di proprietà del prodotto finale che di produttività del processo di stampa. Tenendo a mente quanto detto, è possibile identificare tre diversi orientamenti sul piano di lavoro, chiamati come segue:

- Flat (or XY)
- On Edge (or XZ)
- Upright (or ZX)

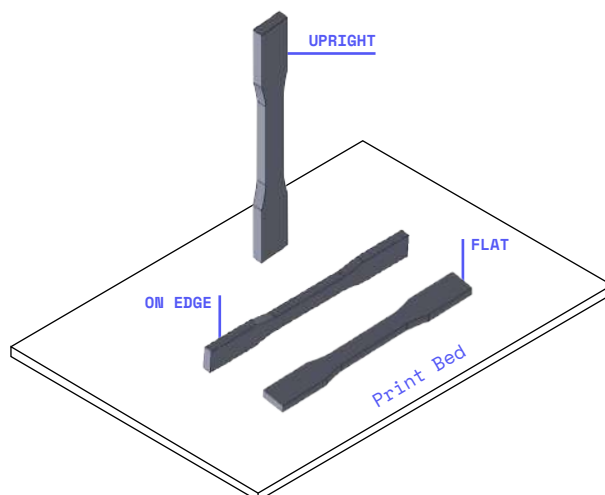


Figura 1. Esempio di orientamento On Edge, Upright e Flat sul piano di lavoro

## SCHEDA TECNICA

# Roboze Carbon PA PRO

## Elenco delle proprietà della Carbon PA PRO di Roboze

### PROPRIETÀ MECCANICHE

PROPRIETÀ	CONDIZIONI OPERATIVE	UNITÀ	ORIENTAMENTO			METODO DI PROVA
			XZ	XY ± 45°	ZX	
Resistenza a trazione	25 °C	MPa	171	141	32	ASTM D638, type IV
Modulo di Young	25 °C	GPa	13.1	8.8	2.6	ASTM D638, type IV
Allungamento a rottura	25 °C	%	1.58	2	1.48	ASTM D638, type IV

### PROPRIETÀ FISICHE

PROPRIETÀ	CONDIZIONI OPERATIVE	UNITÀ	VALORE	METODO DI PROVA
Peso specifico		g/cm <sup>3</sup>	1.232	ISO 1183-1
Temperatura di transizione vetrosa (T <sub>g</sub> )	Velocità di riscaldamento e raffreddamento di 20 °C/min, in aria	°C	70	ISO 11357-2 DSC
Temperatura di fusione (T <sub>m</sub> )	Velocità di riscaldamento e raffreddamento di 20 °C/min, in aria	°C	180	ISO 11357-3 DSC
Temperatura di cristallizzazione (T <sub>c</sub> )	Velocità di riscaldamento e raffreddamento di 20 °C/min, in aria	°C	234	ISO 11357-3 DSC
Melt volume flow rate	275 °C, 5 kg	cm <sup>3</sup> /10 min	42.2	ISO 1133
Fase di rinforzo (fibre di carbonio)		% in peso	15	
Colore			Nero	

# Roboze Carbon PA PRO

## Proprietà meccaniche

### Proprietà di trazione

La prova di trazione è una prova distruttiva utile per caratterizzare le proprietà dei materiali quando sono sottoposti a carichi di trazione monoassiali. Il provino di dimensioni standard, con una geometria a "osso di cane", viene bloccato per mezzo di morsetti appropriati a due traverse.

La traversa mobile può muoversi verso l'alto, portando così il provino in uno stato di trazione. Una volta impostata la velocità di spostamento della traversa, durante la prova vengono monitorati il carico applicato e la deformazione subita dal provino.

In output il sistema è in grado di fornire un grafico cartesiano dove sulle ordinate è rappresentato lo stress ( $\sigma$ ), cioè il rapporto tra la forza applicata per muovere la traversa mobile a velocità costante e la sezione minima del provino "dogbone"; mentre sulle ascisse è riportato lo strain ( $\epsilon$ ), cioè il rapporto percentuale tra la variazione di lunghezza del provino rispetto alle sue dimensioni iniziali ( $\Delta\ell$ ) e la sua lunghezza nominale prima dell'inizio della prova ( $\ell_0$ ).

La curva sforzo-deformazione sarà una funzione della natura del materiale. I parametri caratteristici che possono essere derivati da questa curva sono: resistenza alla trazione ( $\sigma_M$ ), modulo di Young (E) e allungamento a rottura ( $\epsilon_0$ ).

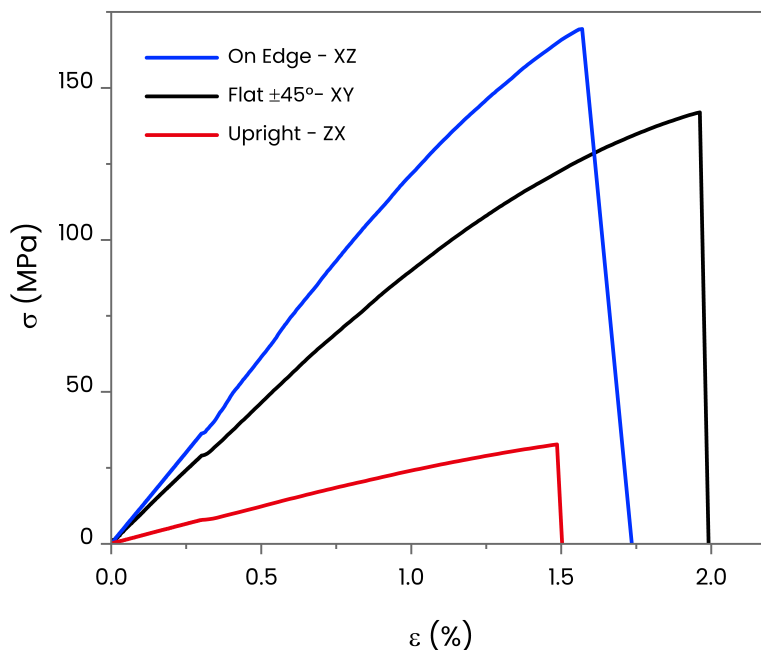


Figura 2. Confronto nel comportamento durante la prova di trazione di campioni di Carbon PA PRO costruiti con orientamenti diversi

SCHEDA **TECNICA**

# Roboze Carbon PA PRO

La sezione iniziale della curva mostra una regione di deformazione elastica lineare. In questa regione (chiamata anche regione Hookeana del materiale), il materiale subisce una deformazione istantanea e reversibile linearmente dipendente dalla sollecitazione applicata.

Il coefficiente angolare della retta tangente alla regione elastica lineare è definito Modulo di Young, che è la costante di proporzionalità tra la deformazione subita dal materiale e la sollecitazione applicata. Il modulo di Young è generalmente misurato dalle sollecitazioni allo 0,05 % e allo 0,25 % di deformazione. Va notato che i componenti fabbricati mediante produzione additiva hanno proprietà meccaniche anisotrope quindi, in particolare con geometrie molto complesse, può essere difficile massimizzare la risposta meccanica. Tipicamente, la pratica migliore consiste nell'identificare la direzione principale del carico e orientare la parte in relazione a questa.

Dopo l'essiccazione in forno a 90 °C, i campioni sono stati testati utilizzando lo standard ASTM D638 (Tipo IV). I campioni orientati allo ZX sono stati fresati da una lastra di 120x3,2x60 mm per valutare le proprietà di adesione tra gli strati con una minima interferenza da fenomeni spuri. È stata utilizzata una velocità di 1 mm/min per calcolare il modulo di trazione, quindi la velocità è stata aumentata fino a 50 mm/min fino a quando il campione non si è rotto. Si precisa che i risultati delle prove di trazione sono in funzione della velocità di prova, pertanto per un corretto confronto tra diversi materiali è importante conoscere in anticipo la velocità alla quale è stata eseguita la prova.

*Tabella 1: Proprietà di trazione della Carbon PA PRO misurate a 25 °C per diversi orientamenti del provino*

PROPRIETÀ	CONDIZIONI DI ESERCIZIO	UNITÀ	ORIENTAMENTO			METODO DI PROVA
			XZ	XY ±45°	ZX	
Resistenza a trazione	25 °C	MPa	171	141	32	ASTM D638, type IV
Modulo di Young	25 °C	GPa	13.1	8.8	2.6	ASTM D638, type IV
Allungamento a rottura	25 °C	%	1.58	2	1.48	ASTM D638, type IV



## SCHEMA TECNICA

# Roboze Carbon PA PRO

## Proprietà fisiche

### Assorbimento di acqua e umidità

Il filamento di Carbon PA PRO deve essere conservato a 15 – 25 °C nella sua confezione originariamente sigillata in un ambiente pulito e asciutto. Se vengono rispettate le condizioni di conservazione consigliate, i prodotti avranno una durata minima di 12 mesi. Poiché l'umidità residua nel filamento può causare diversi problemi durante il processo di stampa, si consiglia di tenerlo in essiccazione per almeno 4 ore (e un massimo di 16 ore) a 90 °C prima della stampa. Le molecole d'acqua adsorbite e assorbite dal materiale possono innescare fenomeni di idrolisi durante l'estrusione a causa dell'elevata temperatura del processo. Inoltre, è buona norma conservare le parti stampate in un ambiente asciutto. Il motivo è che poiché l'acqua si comporta come un plastificante con le PA, parametri meccanici tecnicamente rilevanti (ad es. Modulo di Young) delle parti stampate possono essere influenzati negativamente dall'umidità assorbita.

### Temperature di fusione e transizione vetrosa

A differenza dei termoindurenti, i polimeri termoplastici riscaldati subiscono un progressivo processo di rammollimento fino a raggiungere la completa fusione. L'energia fornita dal irraggiamento termico può indebolire e rompere progressivamente i legami di van der Waals tra le varie catene polimeriche.

Questo fenomeno comporta una riduzione della rigidità del polimero, che smette di comportarsi da solido elastico e comincia ad assumere il comportamento tipico di un materiale viscoelastico. Maggiore è la temperatura, maggiore sarà la componente viscosa rispetto a quella elastica.

All'aumentare della temperatura, l'energia fornita al sistema aumenta, provocando il movimento delle catene di carbonio. Questo cambia il materiale da uno stato "vetroso" duro e relativamente fragile a uno viscoso o "gommoso", questo avviene a una temperatura nota come temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ). Un ulteriore riscaldamento permette la progressiva dissoluzione dei domini cristallini, che avviene alla temperatura di fusione ( $T_m$ ). I domini cristallini vengono generati durante il raffreddamento del materiale e ciò avviene a una temperatura nota come temperatura di cristallizzazione ( $T_c$ ). Le temperature caratteristiche della Carbon PA PRO sono riportate nella tabella seguente.

Tabella 2: Temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), temperatura di fusione ( $T_m$ ), e temperatura di cristallizzazione ( $T_c$ ) della Carbon PA PRO

PROPRIETÀ	UNITÀ	VALORE	METODO DI PROVA
TEMPERATURA DI TRANSIZIONE VETROSA ( $T_g$ )	°C	70	DSC
TEMPERATURA DI CRISTALLIZZAZIONE ( $T_c$ )	°C	180	DSC
TEMPERATURA DI FUSIONE ( $T_m$ )	°C	234	DSC

**Designtech<sup>®</sup>**

In collaborazione con:

