

**L. CAPODIECI, F. CARETTO, G. CASCIARO,
F. DE PASCALIS, M. NACUCCHI,
B. PALAZZO, F. VALENTINO**

Dipartimento Sostenibilità, circolarità e adattamento al
cambiamento climatico dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Tecnologie e materiali per l'Industria
Manifatturiera Sostenibile
Laboratorio Materiali Ceramici e Compositi per
l'Industria Manifatturiera
Centro Ricerche Brindisi

A. DONATELLI

Dipartimento Tecnologie Energetiche e Fonti Rinnovabili
Sezione Supporto Tecnico Strategico
Centro Ricerche Brindisi

A. GRAZIA SCALONE

Dipartimento Sostenibilità, circolarità e adattamento al
cambiamento climatico dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Sistemi Agroalimentari Sostenibili
Laboratorio Innovazione delle Filiere Agroalimentari
Centro Ricerche Brindisi

M. SCHIOPPA

Dipartimento Sostenibilità, circolarità e adattamento al
cambiamento climatico dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Economia Circolare
Laboratorio Tecnologie per Rifiuti e Materie Prime Seconde
Centro Ricerche Brindisi

SVILUPPO, PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI COMPOSITI MULTISTRATO IN rCF-PA6

RT/2024/14/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

**L. CAPODIECI, F. CARETTO, G. CASCIARO,
F. DE PASCALIS, M. NACUCCHI,
B. PALAZZO, F. VALENTINO**

Dipartimento Sostenibilità, circolarità e adattamento al
cambiamento climatico dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Tecnologie e materiali per l'Industria
Manifatturiera Sostenibile
Laboratorio Materiali Ceramici e Compositi per
l'Industria Manifatturiera
Centro Ricerche Brindisi

A. DONATELLI

Dipartimento Tecnologie Energetiche e Fonti Rinnovabili
Sezione Supporto Tecnico Strategico
Centro Ricerche Brindisi

A. GRAZIA SCALONE

Dipartimento Sostenibilità, circolarità e adattamento al
cambiamento climatico dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Sistemi Agroalimentari Sostenibili
Laboratorio Innovazione delle Filiere Agroalimentari
Centro Ricerche Brindisi

M. SCHIOPPA

Dipartimento Sostenibilità, circolarità e adattamento al
cambiamento climatico dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Economia Circolare
Laboratorio Tecnologie per Rifiuti e Materie Prime Seconde
Centro Ricerche Brindisi

SVILUPPO, PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI COMPOSITI MULTISTRATO IN rCF-PA6

RT/2024/14/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina www.enea.it

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

SVILUPPO, PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI COMPOSITI MULTISTRATO IN rCF-PA6

L. Capodiecì, F. Caretto, G. Casciaro, F. De Pascalis, A. Donatelli, M. Nacucchi, B. Palazzo, A. Grazia Scalone, M. Schioppa, F. Valentino

Riassunto

Il presente Rapporto Tecnico riassume le attività di R&S finalizzate alla produzione di compositi laminati realizzati mediante stampaggio per compressione a caldo di multistrato di tessuti (anche detti organo-sheets). Le attività sono state svolte all'interno del progetto EcoCarbonio "Circular Economy for the Carbon Fiber Industry", (POR FESR 2014-2020, ID_1170458), finanziato con il Bando "Call Hub Ricerca e Innovazione" per Progetti Strategici di Ricerca, Sviluppo e Innovazione.

Più nello specifico, i tessuti unidirezionali sono realizzati impiegando dei filati ibridi in fibra di carbonio da riciclo (rCF) e poliammide 6 (nylon 6) sviluppati e prodotti presso i laboratori di materiali compositi del Centro di Ricerche ENEA di Brindisi con lo scopo valorizzare un materiale di scarto (la fibra di carbonio presente in materiali compositi a fine vita o proveniente da scarti di lavorazione) che in questo modo diventa una materia prima seconda per la realizzazione di nuovi prodotti. I tessuti unidirezionali realizzati con i filati ibridi sviluppati sono quindi sovrapposti a realizzare un semilavorato multistrato che successivamente è compresso in una pressa a caldo, raggiungendo temperature che consentono la fusione del polimero termoplastico (PA6) che in tal modo funge da collante per le fibre di carbonio e conferisce stabilità strutturale e consistenza al componente (thermobonding).

Le attività svolte sono state orientate alla determinazione dei parametri di processo che consentono di ottimizzare il composito laminato finale, in termini di geometria, spessore, planarità della superficie e in particolare prestazioni meccaniche. I prodotti ottenuti sono stati sottoposti ad un'intensa campagna di caratterizzazione, che include test meccanici e termici, microscopia elettronica a scansione e analisi micro-tomografica, al fine di individuare i potenziali campi di applicazione.

Infine, è stata verificata la possibilità di riciclo degli organo-sheets così realizzati, una volta raggiunto lo status di fine vita, attraverso comminazione dei materiali e successivo stampaggio per compressione che ha consentito la realizzazione di compositi ben strutturati e compatti. La successiva caratterizzazione ha tuttavia messo in evidenza una significativa riduzione delle proprietà meccaniche dei prodotti riciclati, come era lecito attendersi data la diversa architettura del materiale.

Parole chiave: fibra di carbonio, riciclo, filati, tessuti, compositi laminati, organo-sheets, termoformatura.

Abstract

This Technical Report summarizes the R&D activities aimed at the production of laminated composites made by hot compression molding of multilayer fabrics (also referred to as organo-sheets). The activities were carried out within the EcoCarbonio project "Circular Economy for the Carbon Fiber Industry", (POR FESR 2014-2020, ID_1170458), financed by the "Call Hub Ricerca e Innovazione" for Strategic Research, Development and Innovation Projects.

More specifically, the unidirectional fabrics are manufactured using recycled carbon fiber (rCF) and polyamide 6 (nylon 6) based hybrid yarns, developed and produced at the composite materials laboratories of the ENEA Research Centre in Brindisi with the aim of valorising a waste material (the carbon fibers in end-of-life composite materials or coming from processing waste) which in this way becomes a secondary raw material for the creation of new products. The unidirectional fabrics made with the developed hybrid yarns are then superimposed to create a multilayer semi-finished product that is subsequently compressed in a hot press, reaching temperatures that allow the melting of the thermoplastic polymer (PA6) that in this way acts as a glue for the carbon fibers and gives structural stability and consistency to the component (thermobonding).

The activities carried out were oriented to the determination of the process parameters that allow to optimize the final laminated composite, in terms of geometry, thickness, surface planarity and in particular mechanical performance. The products obtained were subjected to an intense characterization campaign, which includes mechanical and thermal tests, scanning electron microscopy and micro-tomographic analysis, in order to identify the potential fields of application.

Finally, the possibility of recycling the organo-sheets thus produced, once they have reached the end-of-life status, was verified through comminution of the materials and subsequent compression molding that allowed the creation of well-structured and compact composites. However, subsequent characterization highlighted a significant reduction in the mechanical properties of the recycled products, as expected given the different architecture of the material.

Keywords: Carbon fiber, recycling, yarns, fabrics, laminated composites, organo-sheets, thermoforming.

Sommario

INTRODUZIONE	2
MATERIALI	2
DETERMINAZIONE GRAMMATURA DEI TESSUTI	4
ANALISI TERMICA SIMULTANEA TGA-DSC (STA)	6
MISURE DSC	7
DETERMINAZIONE DELLA COMPOSIZIONE DEI TESSUTI	9
OS 30rCFPA6	11
ATTIVITÀ PRELIMINARI (svolte presso C.R. ENEA Brindisi)	12
OTTIMIZZAZIONE PROCESSO PRODUTTIVO (presso C.R. ENEA Casaccia)	15
OS 50rCFPA6	19
PRODUZIONE ELEMENTO A GEOMETRIA COMPLESSA	20
CARATTERIZZAZIONE	21
MISURE DSC	21
TEST MECCANICI	22
Test di trazione	22
Test di flessione	23
Test di impatto	24
Analisi dinamico meccanica (DMA)	24
ANALISI MORFOLOGICHE AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE	27
Campione analizzato	28
Condizioni analitiche	28
Risultati	28
ANALISI MICRO-TOMOGRAFICA	32
Micro-Tomografia	33
Risultati	35
PROCESSO DI RICICLO	38
Riutilizzo di sfridi in fibre di carbonio e scampoli di tessuto	39
Riciclo materiali multistrato	41
Caratterizzazione prodotti del riciclo	41
CONCLUSIONI.....	43

INTRODUZIONE

Nell'ambito del Progetto ECOCARBONIO “*Circular Economy for the carbon fiber Industry*” (POR FESR 2014-2020, ID_1170458), presso i laboratori di materiali compositi del C.R. ENEA di Brindisi sono stati sviluppati e prodotti dei filati composti da fibre di carbonio da riciclo (rCF) e poliammide 6 (nylon 6), con lo scopo valorizzare un materiale di scarto (fibra di carbonio presente in materiali compositi a fine vita o proveniente da scarti di lavorazione) che in questo modo diventa una materia prima seconda per la realizzazione di nuovi prodotti. La scelta di questo approccio rientra nell'ambito di implementazione di soluzioni basati su un nuovo paradigma di circolarità dei processi produttivi.

I filati realizzati si prestano all'implementazione di diverse tecnologie di processo per la produzione di materiali compositi. Una di queste è la produzione di compositi laminati realizzati mediante stampaggio per compressione a caldo di multistrato di tessuti (*organo sheets*, in breve OSs). Più nello specifico, i filati in rCF/PA6 sono impiegati per realizzare dei tessuti unidirezionali, e successivamente sovrapposti a realizzare un multistrato. Il semilavorato così ottenuto è compresso in una pressa a caldo, raggiungendo temperature che consentono la fusione del polimero termoplastico (PA6) che in tal modo funge da collante per le fibre di carbonio e conferisce stabilità strutturale e consistenza al componente (*thermobonding*).

MATERIALI

Presso i laboratori di materiali compositi del C.R. ENEA di Brindisi sono stati realizzati dei laminati compositi mediante compressione a caldo di tessuti prodotti dal partner di progetto OLCESE FERRARI, Fibertech Group. I tessuti unidirezionali, in rotoli di larghezza 1 m e lunghezza 12 metri (Figura 1), sono composti da filati in rCF in mescola con PA6 di differente composizione così definita:

- Lotto Fiber RC UD 500 (30%*m/m* rCF – 70%*m/m* PA6)
- Lotto Fiber RC UD 270 (50%*m/m* rCF – 50%*m/m* PA6)

Più nello specifico, i filati sono unidirezionali e tenuti assieme da fibre di vetro posti ortogonalmente (Figura 2).



Figura 1. Rotolo di tessuto semilavorato rCF-PA6.

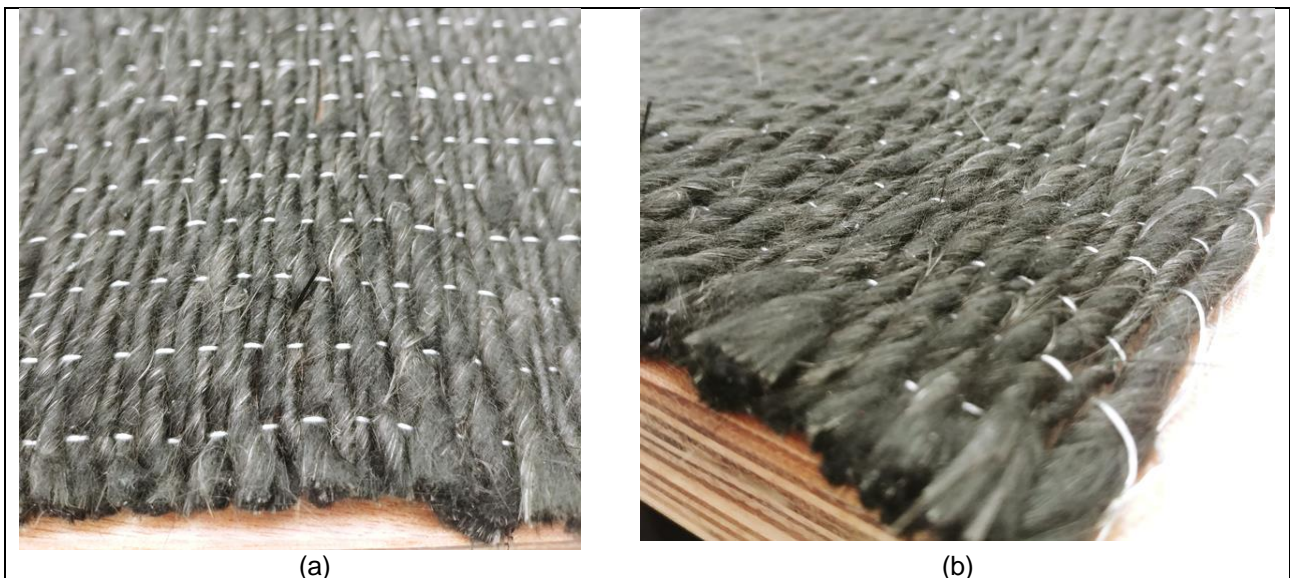


Figura 2. Particolare del tessuto unidirezionale di filati rCF-PA6.

Dai tessuti sono stati ricavati dei fogli di dimensione 20cm × 20cm impiegati per la realizzazione dei laminati.

Per i tessuti impiegati è stata utilizzata la seguente denominazione interna:

- 30rCFPA6 (tessuto o laminato ottenuto utilizzando il materiale del Lotto Fiber RC UD 500)
- 50rCFPA6 (tessuto o laminato ottenuto utilizzando il materiale del Lotto Fiber RC UD 270)

DETERMINAZIONE GRAMMATURA DEI TESSUTI

I lotti di tessuto sono stati sottoposti a misura della grammatura e valutazione del grado di uniformità. Più nello specifico sono stati preparati:

- i. N=3 campioni di dimensione 50×50 cm, per la misura della grammatura,
- ii. N=36 campioni di dimensione 6×6 cm, per la misura del grado di uniformità del tessuto (Figura 3)



Figura 3. Preparazione campioni 6x6 cm per studio distribuzione grammatura.

I campioni sono pesati per la determinazione della grammatura.

Grammatura:

30rCFPA6		50rCFPA6	
Campione	Massa [g]	Campione	Massa [g]
1	129,17		70,79
2	125,77		71,07
3	127,84		72,00
Valore medio	127,59		70,95
Grammatura	510,4 g/m²		283,8 g/m²

Dalle misurazioni si evince un'evidente differenza tra le due grammature, che più che dalla diversa composizione dei tessuti è da imputare ad una trama meno fitta del tessuto appartenente al 50rCFPA6 come mostrato in Figura 4.

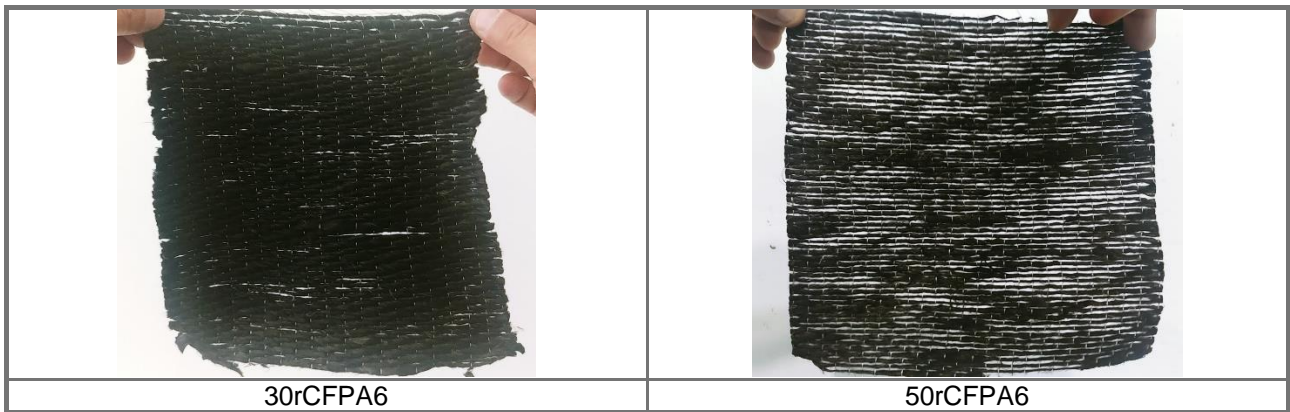
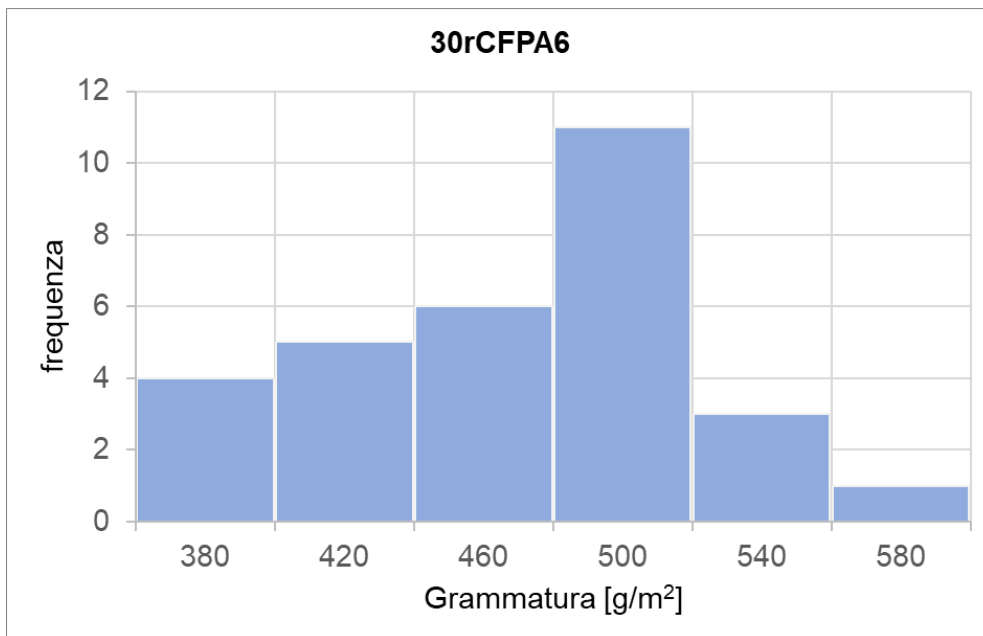
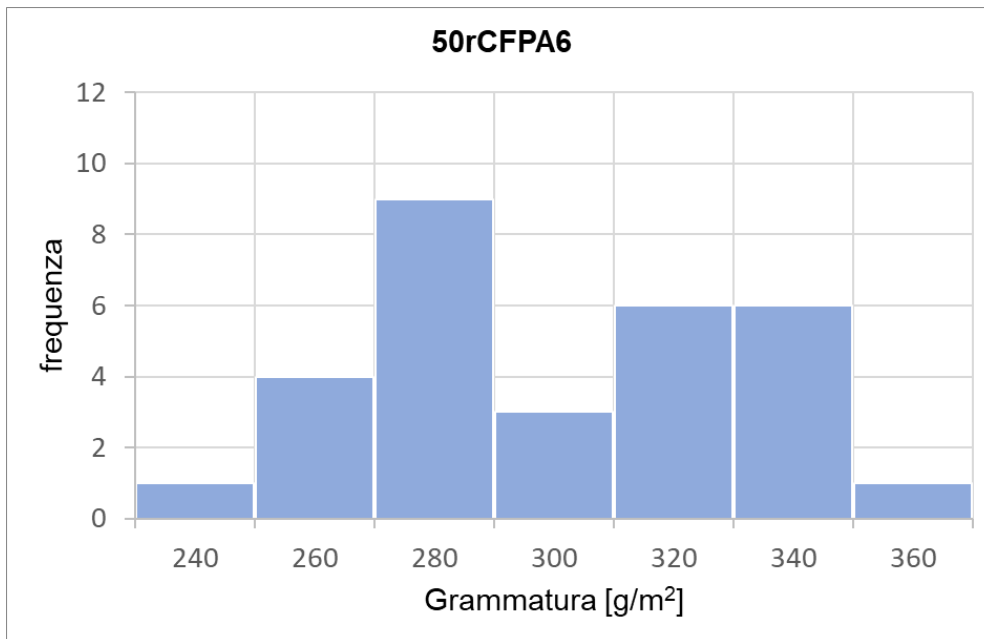


Figura 4. Confronto tra le trame dei tessuti investigati.

Distribuzione grammatura:

30rCFPA6		50rCFPA6	
Intervallo grammatura [g/m ²]	Numero campioni	Intervallo grammatura [g/m ²]	Numero campioni
360-400	4	230-250	1
400-440	5	250-270	4
440-480	6	270-290	9
480-520	11	290-310	3
520-560	3	310-330	6
560-600	1	330-350	5
		350-370	1





ANALISI TERMICA SIMULTANEA TGA-DSC (STA)

Allo scopo di valutare la stabilità termica dei tessuti, sono state eseguite delle misure di analisi termica simultanea TGA-DSC (STA) nel range di temperatura 25-800°C. Le misure STA eseguite con un analizzatore termico simultaneo TA Instruments mod. SDT Q600 (Figura 5), sono state realizzate riscaldando alla velocità costante di 10°C·min⁻¹ in atmosfera di azoto circa 10 mg di tessuto. Su ciascuna tipologia di materiale è stata eseguita una prova. In Figura 6 è riportato il termogramma di confronto dei segnali termici acquisiti sui campioni analizzati.



Figura 5. *Analizzatore termico simultaneo mod. SDT Q600 TA Instruments.*

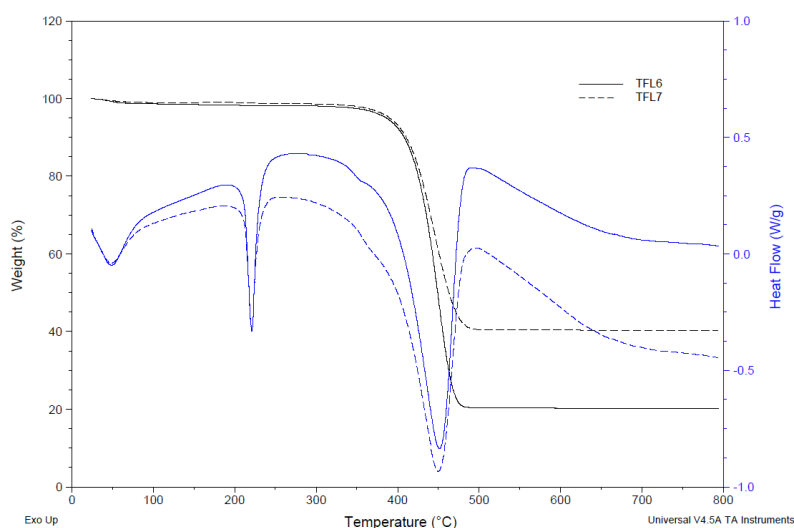


Figura 6. . Termogramma di confronto dei tessuti 30rCFPA6 e 50rCFPA6.

Nel termogramma di confronto (Figura 6), il segnale termogravimetrico (curva nera) evidenzia che il processo di decomposizione termica in atmosfera inerte inizia intorno ai 400°C. A fine degradazione nel campione 30rCFPA6 alla temperatura di 500°C si è misurato un residuo di fibre di carbonio del 20,4%, mentre per il campione 50rCFPA6 si è registrato un residuo del 40,3%, in linea con il contenuto teorico iniziale di rCFs dei due tessuti, rispettivamente del 30% e del 50%.

Il segnale DSC (curva blu) riportato nel termogramma di confronto di Figura 6 descrive il comportamento calorimetrico dei due tessuti. La curva DSC di entrambi i materiali è caratterizzata da una serie di picchi endotermici. A basse temperature i tessuti evolvono umidità residua. A temperature più elevate si registra il processo di fusione delle fibre poliammidiche (molto probabilmente appartenenti alla famiglia dei nylon 6) e successivamente si rileva il picco di decomposizione termica della componente polimerica.

Dal confronto dei segnali DSC emerge che i tessuti investigati contengono la stessa tipologia di fibra poliammidica, avendo in comune lo stesso picco di fusione ascrivibile ad un nylon 6.

MISURE DSC

Al fine di misurare accuratamente le temperature di transizione vetrosa e di fusione dei tessuti, sono stati eseguiti dei test di calorimetria differenziale a scansione (DSC). Le misure

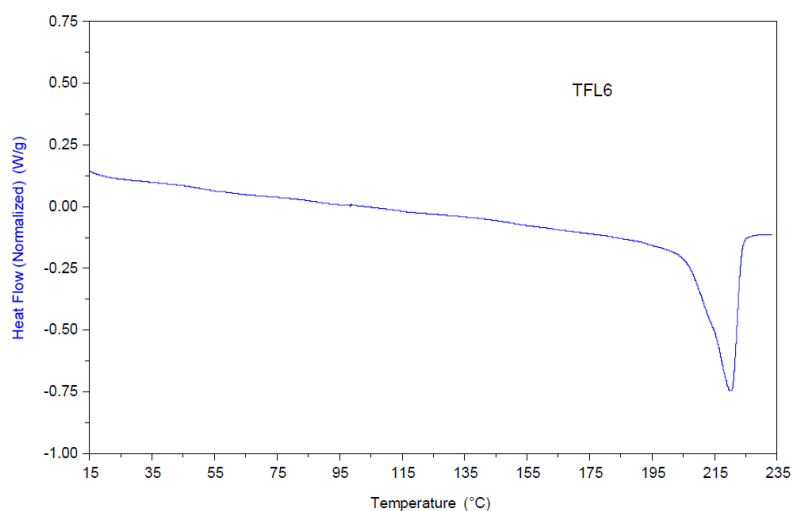
DSC realizzate utilizzando un calorimetro differenziale a scansione mod. DSC Discovery TA Instruments (Figura 7) sono state eseguite sul tessuto 30 rCFPA6.

Le misure calorimetriche sono state condotte in atmosfera di azoto, effettuando un primo riscaldamento alla velocità di $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ fino alla temperatura di fusione (T_m) per eliminare la storia termica del materiale; in seguito ad un raffreddamento controllato è stato eseguito un secondo riscaldamento nelle stesse modalità del primo.

In Figura 8 è riportato il termogramma acquisito su un campione di tessuto 30rCFPA6.



Figura 7. Calorimetro differenziale a scansione mod. DSC Discovery TA Instruments.



Exo Up

Figura 8. Segnale DSC rilevato sul TFL 6.

Nel termogramma di Figura 8, a basse temperature il fenomeno della transizione vetrosa è debolmente accennato, mentre a circa 200°C ha inizio il processo di fusione delle fibre sintetiche.

In Tabella 1 sono stati riportati i valori delle temperature caratteristiche rilevate sul campione investigato.

Tabella 1. Risultati DSC: Tg e Tm del tessuto 30rCFPA6.

CAMPIONE	Tg _{midpoint} (°C)	T _{monset} (°C)	T _{mpeak} (°C)
30rCFPA6	51,55	205,49	220,29

DETERMINAZIONE DELLA COMPOSIZIONE DEI TESSUTI

Al fine di individuare la composizione di fibra di carbonio e fibra polimerica nei tessuti investigati, alcuni campioni di lotti 30rCFPA6 e 50rCFPA6 sono stati sottoposti a prove di pirolisi in muffola Lenton, Modello EF 11/8B (massima temperatura di esercizio = 1100 °C) sotto flusso di azoto e ad un successivo trattamento post-ossidativo ¹.

I tessuti sono stati decurtati della fibra di vetro utilizzata per assemblare i fasci di fibre, quindi posizionati in crogioli di allumina a barchetta e pesati alla quinta cifra decimale, in quantità di circa 100 mg. I crogioli contenenti le porzioni di tessuto sono stati a loro volta sistemati in posizione centrale all'interno della muffola e sottoposti a pirolisi in azoto a 500 °C per 45 min (Fig. 9).

¹ G. Oliveux, Luke O. Dandy, Gary A. Leeke. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. Progress in Materials Science 72 (2015) 61–99

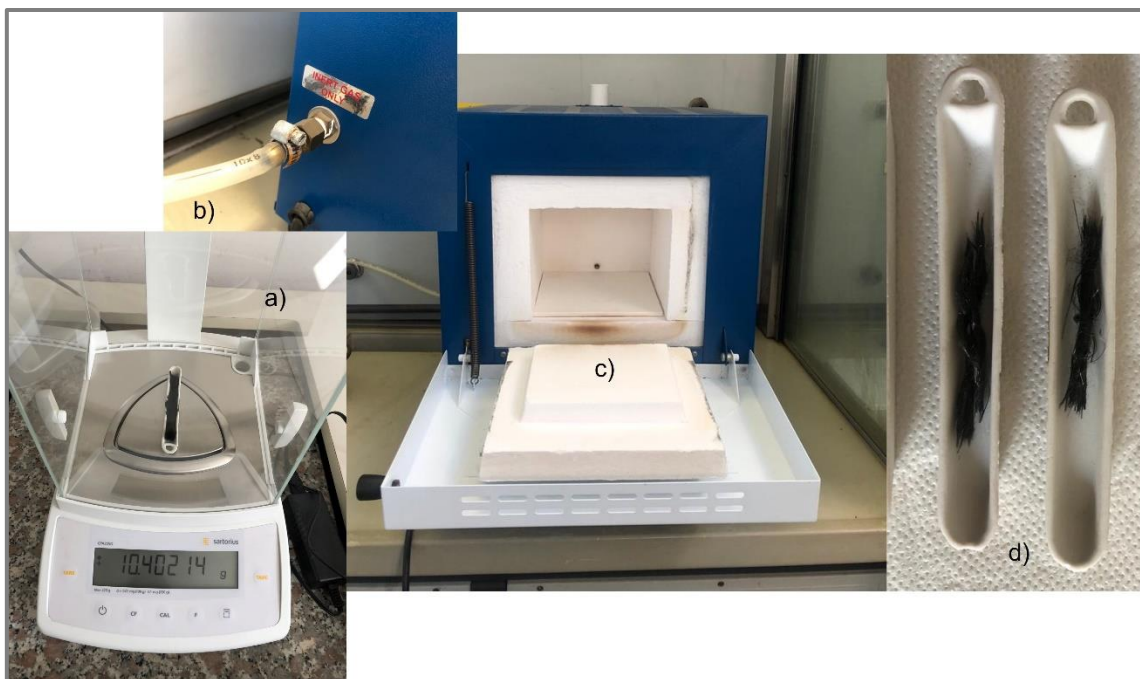


Figura 9. Immagini relative alla procedura di pirolisi e post ossidazione, ovvero preparazione e pesata del campione a), muffola con attacco per gas inerte b), c), campione a valle del trattamento d).

Più in dettaglio il forno è stato condizionato a 100 °C sotto azoto, quindi i campioni sono stati inseriti all'interno e la temperatura di 500 °C è stata raggiunta con una rampa di circa 20 °C/min. Dopo una stasi di circa 45 min., si è impostato il raffreddamento, avvenuto con una velocità inferiore a 2 °C/min. A circa 300 °C il flusso di azoto è stato interrotto in modo da far entrare in muffola l'aria e verosimilmente effettuare l'ossidazione dei residui di carbonio rimanenti sulle fibre. I campioni sono stati portati a circa 450 °C, con una successiva stasi di circa 15 min. Infine il raffreddamento è stato effettuato in aria. Raggiunti i 45 °C il forno è stato aperto ed i campioni ripesati al fine di stimare il contenuto percentuale di carbonio. (Tabella 1). Si sono eseguite tre prove per lotto.

$$\% RCF = \frac{(W_{tessuto} - W_{tessuto\ trattato})}{W_{tessuto}} \% \quad (1)$$

Tabella 2. Contenuto percentuale di fibra di carbonio dei tessuti stimato mediante pirolisi + post ossidazione.

Materiale	30rCFPA6	Dev. St.	50rCFPA6	Dev. St.
Contenuto % di carbonio (residuo percentuale a 500 °C)	29 %	5 %	49 %	2 %

Al fine di valutare qualitativamente l'efficacia del processo di pirolisi e post ossidazione nella capacità di rimuovere i polimeri, il tessuto 30rCFPA6 è stato osservato al microscopio ottico prima e dopo il trattamento in muffola (Figura 10). A seguito del processo le fibre appaiono integre e la presenza su di esse di "beads" di carbonio incombusto risulta trascurabile.

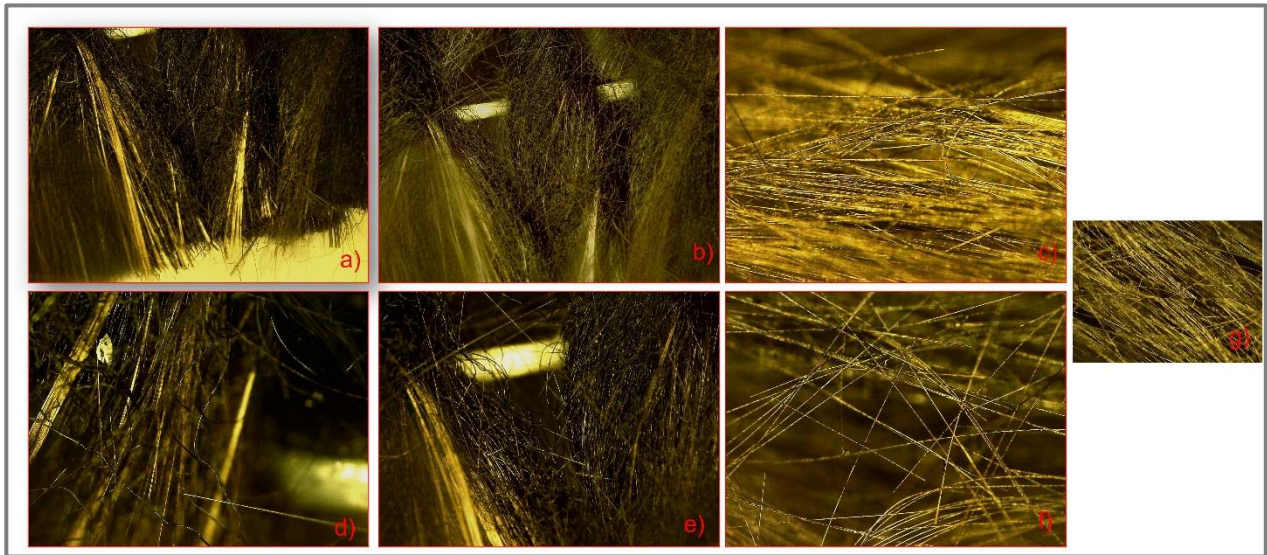


Figura 10. Immagine MO delle fibre componenti il tessuto 30rCFPA6 (a, b, d, e) e delle fibre di carbonio dopo il trattamento in muffola (c,f,g).

PROCESSO DI PRODUZIONE ORGANO SHEETS

OS 30rCFPA6

I fogli di tessuto di dimensione 20cm × 20cm sono sovrapposti manualmente, secondo un orientamento prestabilito, e inseriti in una pressa Collin mod. P300 P/M (Figura 11) dotata di un cilindro di lavoro di diametro 160 mm. Le piastre della pressa sono riscaldate e consentono, se richiesto, una rampa di raffreddamento controllato.



Figura 11. Pressa da laboratorio Collin mod. P 300P/M (a) e relativo sinottico (b).

I parametri di processo dello stampaggio a compressione sono:

- numero di strati sovrapposti;
- Pressione (bar);
- Temperatura delle piastre (°C);
- tempo di permanenza del campione a Temperatura e Pressione di lavoro;

Una volta settate Temperatura e Pressione di lavoro, i fogli di tessuto, nel numero prescelto, vengono sovrapposti e collocati in pressa. A questo punto è applicato il carico per un intervallo di tempo definito, al termine del quale la pressione è scaricata, le piastre sono mantenute chiuse e sono raffreddate mediante discesa libera (raffreddamento non forzato).

ATTIVITÀ PRELIMINARI (svolte presso C.R. ENEA Brindisi)

Attività svolte preliminarmente hanno avuto come finalità l'individuazione di massima dei parametri di processo, che consentissero cioè la realizzazione di organo sheets (OSs) ritenuti idonei in termini di geometria, spessore, planarità della superficie e consistenza.

I primi test preliminari sono stati effettuati utilizzando 2 strati di fogli di tessuto, disposti ortogonalmente (0°/90°), con i restanti parametri di processo come da Tabella 3.

Tabella 3. *Parametri di processo prima serie di stampaggio laminati.*

# Test	Numero di strati	Tempo di permanenza a carico [min.]	Pressione [bar]	Temperatura piastre [°C]
1	2	10	50	250
2	2	10	12,5	200
3	2	10	12,5	230
4	2	10	5	220
5	4	10	5	220

Il test 1 ha prodotto come risultato un manufatto in cui l'eccessiva pressione ha provocato irregolarità e compromesso la buona riuscita dello stampaggio (Figura 12a). Il test 2, a pressione inferiore non ha portato alla compattazione dei tessuti che sono rimasti completamente distinti, a causa di un valore di temperatura troppo basso (Figura 12b). L'incremento della temperatura ad un valore pari 230 °C ha comportato l'ottenimento di un materiale più omogeneo e compatto, di spessore molto ridotto e con la presenza di striature sulla superficie (Figura 12c), probabilmente per valori ancora un po' elevati di Temperatura e Pressione. Per correggere questo difetto residuo, il test numero 4 è stato condotto a pressione e temperatura leggermente inferiori (P=5 bar, T=220 °C), che hanno consentito la produzione di un manufatto compatto, omogeneo, di spessore 1 mm, privo delle precedenti striature sulla superficie, a indicazione che i parametri di processo scelti sono quelli più corretti (Figura 12d).

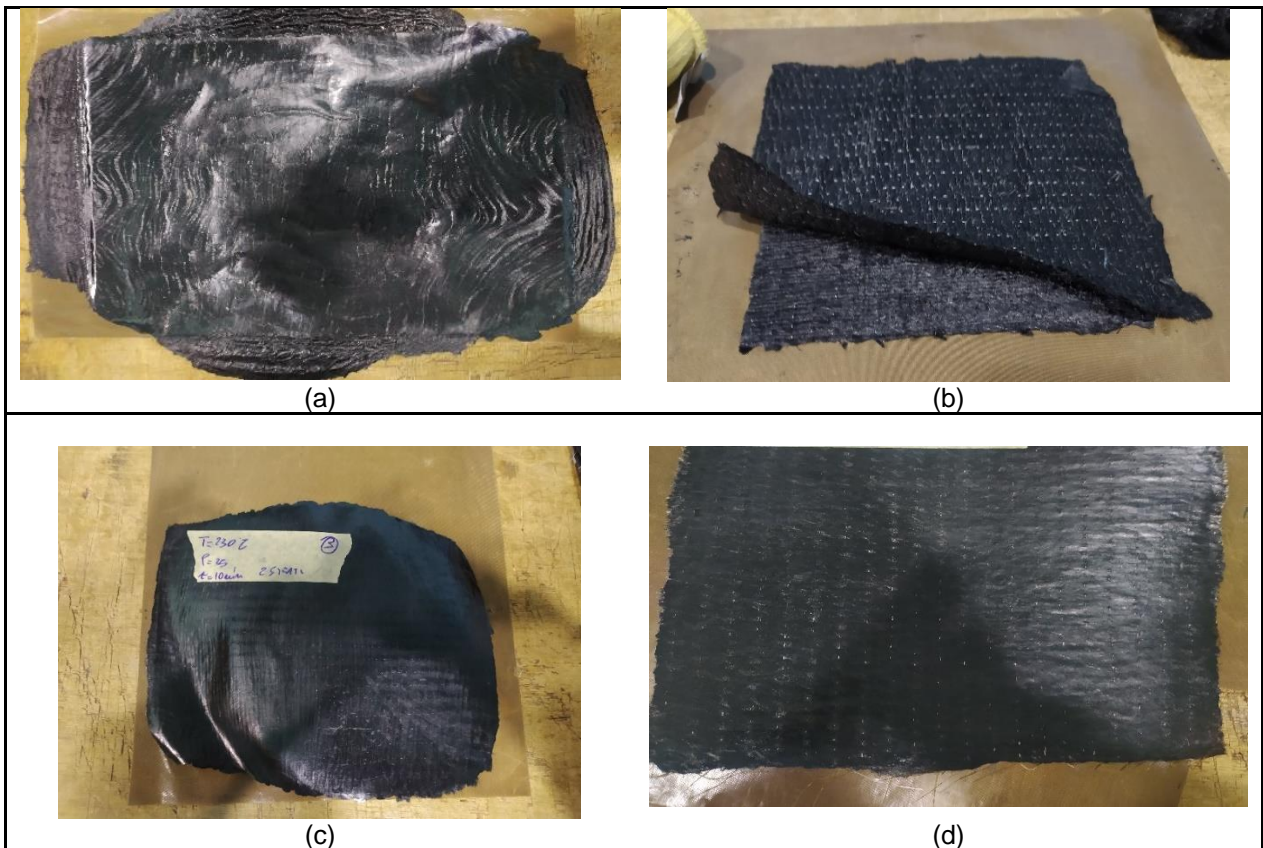


Figura 12. *Campioni di OSs ottenuti nelle prove preliminari.*

Definiti in tal modo i valori di temperatura e pressione, un successivo test (numero 5) è stato effettuato conservando i valori di P, T e t utilizzati nel test 4 ma sovrapponendo 4 strati, disposti secondo la geometria di orientamento $0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ$. Il laminato ottenuto (Figura 13) risulta essere di buona qualità compatto è omogeneo, tuttavia, nonostante il raffreddamento spontaneo in pressa, presentava irregolarità superficiali che indicavano la presenza di tensioni di ritiro. In prima ipotesi tale inconveniente è stato ritenuto risolvibile con un più adeguato orientamento relativo dei tessuti.



Figura 13. OS prodotto utilizzando 4 strati a $p=10$ bar, $T=220$ °C.

A valle di questo primo set di test, sono stati eseguiti ulteriori test con l'obiettivo di ridurre la pressione di esercizio e aumentare il numero di strati, al fine di raggiungere spessori maggiori del manufatto finale. In Tabella 4 sono riepilogati i successivi test effettuati.

Tabella 4. Parametri di processo seconda serie di stampaggio laminati.

# Test	Numero di strati	Tempo di permanenza a carico [min.]	Pressione [bar]	Temperatura a piastre [°C]	Orientamento strati
6	4	10	5	220	0°/90°/0°/90°
7	4	10	3	220	0°/90°/0°/90°
8	7	10	5	220	0°/+45°/-45°/90°/-45°/+45°/0°
9	7	10	3	220	0°/+45°/-45°/90°/-45°/+45°/0°
10	11	15	5	220	90°/0°/+45°/-45°/90°/0°/90°/-45°/+45°/0°/90°

I risultati dei test confermano la bontà dei manufatti ottenuti, in termini di geometria, spessore, planarità della superficie e compattezza (Figura 14a-14e). Le indicazioni così ottenute dai test preliminari svolti hanno consentito di stabilire in maniera seppure ancora approssimativa i valori di parametri di processo (numero strati e relativo orientamento, Temperatura, Pressione, tempo di permanenza a carico) intorno a i quali svolgere un ulteriore studio teso ad individuare le condizioni ottimali in termini di caratteristiche meccanico-fisiche del laminato.

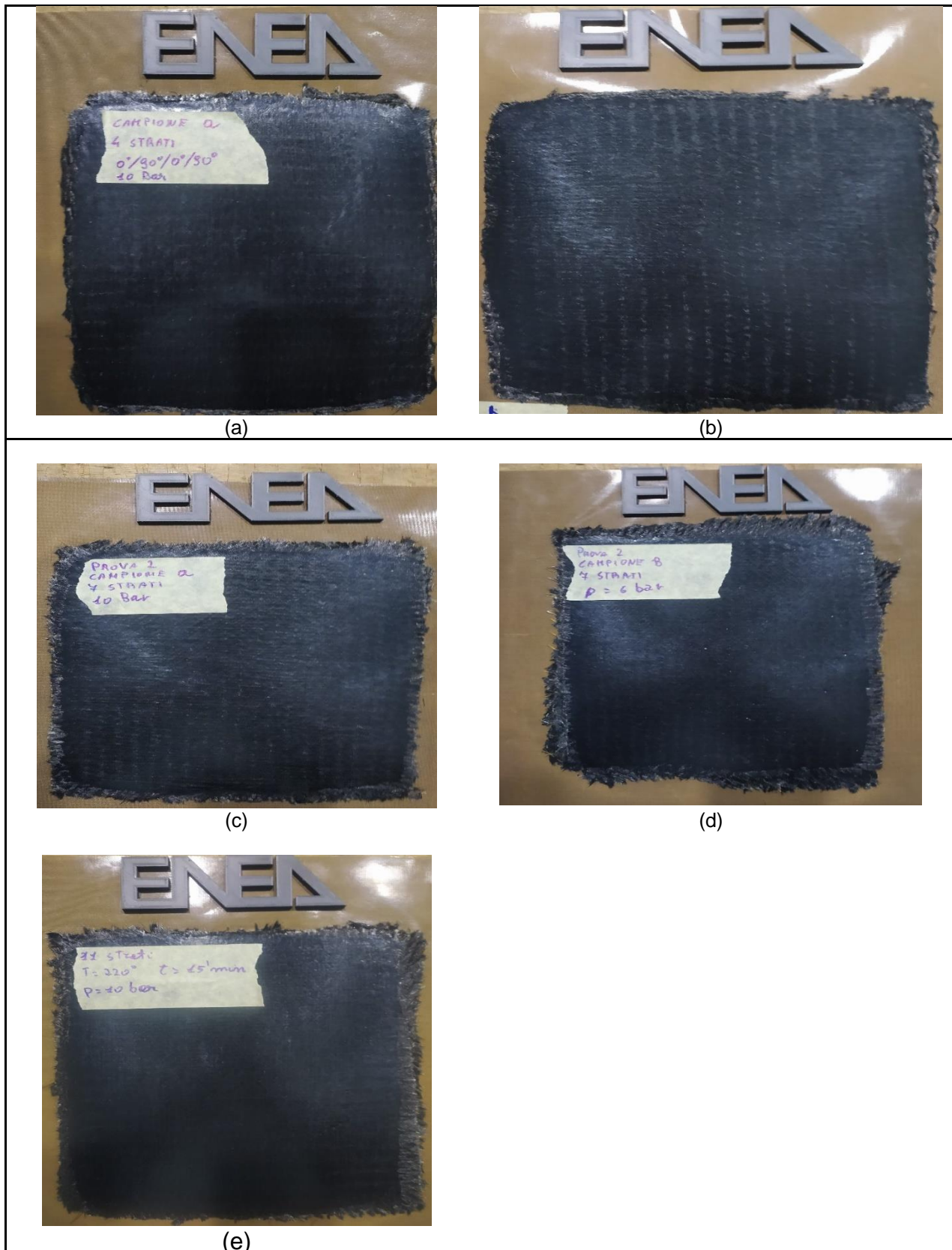


Figura 14. Campioni di OSs ottenuti nella seconda serie di prove preliminari.

OTTIMIZZAZIONE PROCESSO PRODUTTIVO (presso C.R. ENEA Casaccia)

La seconda fase di attività sperimentali è programmata con l'obiettivo di ottimizzare i parametri di processo in termini di comportamento meccanico a trazione dei compositi


laminati. I test sono stati eseguiti presso i laboratori del C.R. ENEA Casaccia su un multistrato composto da 7 fogli di tessuti, con orientamento: $0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/+45^\circ/0^\circ$ e come da Tabella 5.



Tabella 5. *Ottimizzazione processo di termoformatura OSs.*

# Test	Numero di strati	Orientamento strati	Temperatura piastre [°C]	Tempo di permanenza a carico [min.]	Pressione [bar]	Carico [ktons]	
A	1	7	$0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/+45^\circ/0^\circ$	215	5	5	1125
B	2	7	$0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/+45^\circ/0^\circ$	215	10	2	450
C	3	7	$0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/+45^\circ/0^\circ$	215	15	3	675
D	4	7	$0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/+45^\circ/0^\circ$	220	5	5	1125
E	5	7	$0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/+45^\circ/0^\circ$	220	10	3	675
F	6	7	$0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/+45^\circ/0^\circ$	220	15	2	450
G	7	7	$0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/+45^\circ/0^\circ$	225	5	3	675
H	8	7	$0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/+45^\circ/0^\circ$	225	10	2	450
I	9	7	$0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/+45^\circ/0^\circ$	225	15	5	1125

I test condotti a temperatura di 215°C non hanno portato alla completa fusione della poliammide6, comportando in tutti i casi l'ottenimento di un laminato non completamente formato, e che alla verifica manuale non mostra la rigidità desiderata (Tabella 6). Le zone più scure nelle figure in Tabella 4 mostrano le aree, di estensione molto limitata, in cui la termoformatura ha avuto inizio senza la auspicata diffusione a tutta la superficie del campione. A queste temperature, non si notano particolari differenze alle variazioni di pressioni di lavoro e tempi di compressione.




Tabella 6. *Produzione di OSs a $T=215^\circ\text{C}$ al variare di pressione di lavoro e tempi di compressione.*

t [min] \ p [bar]	5	10	15
2			

3			
5			



In Tabella 7 sono riportati i test condotti a temperatura leggermente superiore ($T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$) e nello stesso range di pressioni di lavoro e tempi di compressione. Ancora una volta si constata la non completa fusione della fibra termoplastica, seppure l'estensione della zona termoformata (zone scure) risulti essere più ampia rispetto ai test condotti a $T=215\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ciò tende a confermare che la temperatura è la variabile critica del processo.

Tabella 7. Produzione di OSs a $T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$ al variare di pressione di lavoro e tempi di compressione.

t [min] p [bar]	5	10	15
2			
3			
5			

Infine, nei test condotti a temperatura di 225°C si osserva invece il risultato migliore, in cui la poliammide6 risulta essere fusa completamente per tutti i valori di pressione di lavoro e tempi di compressione investigati. Il risultato finale, seppure non in linea con quanto prodotto presso i laboratori del C.R. ENEA di Brindisi, risulta comunque essere migliore rispetto a quelli condotti alle temperature inferiori di 215 °C e 220 °C. Differenze in termini di qualità del prodotto ottenuto sono da imputarsi anche alla differente tipologia di pressa impiegata presso il C.R. ENEA Casaccia, che non ha consentito una perfetta riproducibilità dei test effettuati presso i laboratori del C.R. ENEA di Brindisi.

Tabella 8. Produzione di OSs a $T=225^{\circ}\text{C}$ al variare di pressione di lavoro e tempi di compressione.

t [min] \ p [bar]	5	10	15
2			
3			
5			

A valle della serie di test effettuati, il migliore risultato in termini di analisi visiva del campione, del completamento del processo di termoformatura e di ottimizzazione del processo produttivo è relativo all'adozione dei seguenti parametri: $T=220^{\circ}\text{C}$, $p=3$ bar, $t=10'$. Campioni ottenuti in queste condizioni di processo e rifiniti nei suoi bordi sono mostrati in Figura 15.



Figura 15. *Organo sheets realizzati con lotto 30rCFPA6.*

OS 50rCFPA6

Analogamente, fogli di tessuto del lotto 50rCFPA6 di dimensione 20cm × 20cm sono stati sovrapposti manualmente, secondo orientamento prestabilito ($0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/+45^\circ/0^\circ$), e sottoposti a termoformatura in pressa Collin mod. P300 P/M. I parametri di processo sono inizialmente fissati ai valori che hanno consentito l'ottenimento di un buon organo sheet per il lotto Fiber RC UD 500 ($T=220^\circ\text{C}$, $p=3\text{ bar}$, $t=10'$). A valle del primo test, l'organo sheet non risultava completamente formato, pertanto i successivi due test sono stati effettuati rispettivamente a temperatura e tempi di processo maggiori (Tabella 9).

Tabella 9. *Parametri di processo per termoformatura organo sheets Fiber RC UD 270.*

# Test	Numero di strati	Orientamento strati	Temperatura piastre [$^\circ\text{C}$]	Tempo di permanenza a carico [min.]	Pressione [bar]
1	7	$0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/+45^\circ/0^\circ$	220	10	3
2	7	$0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/+45^\circ/0^\circ$	230	10	3
3	7	$0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ/-45^\circ/+45^\circ/0^\circ$	220	15	3

In Figura 16 sono riportati i laminati ottenuti nei tre test e in cui si nota la non completa termoformatura.

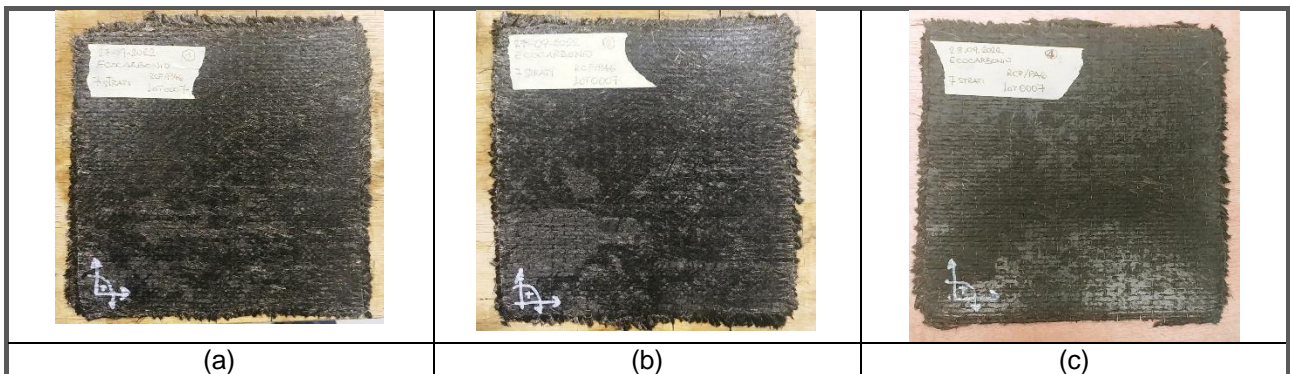


Figura 16. *OSs in Fiber RC UD 270 ottenuti nei test 1 (a), 2 (b) e 3 (c).*

Il motivo della non completa termoformatura è da ricercare nel minor contenuto di PA6 presente nel lotto 50rCFPA6, che potrebbe non essere sufficiente a garantire l'omogeneità

del fenomeno di thermobonding, ma anche e probabilmente soprattutto alla sua caratteristica di avere una trama poco fitta e con relativa distanza tra i filati del tessuto, come descritto in precedenza (Figura 4).

La differenza tra i risultati del processo di formatura dei due lotti è altresì evidente in Figura 17 in cui si evince una superficie lucida e uniforme per gli organo sheets ottenuti con il lotto 30rCFPA6, a differenza di quelli ottenuti con il lotto 50rCFPA6 che mostrano invece ampie zone non correttamente termoformate che alla vista appaiono più scure e opache. Gli organo sheets con il lotto 30rCFPA6 sono stati ottenuti alle seguenti condizioni: $T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=3\text{ bar}$, $t=10'$.

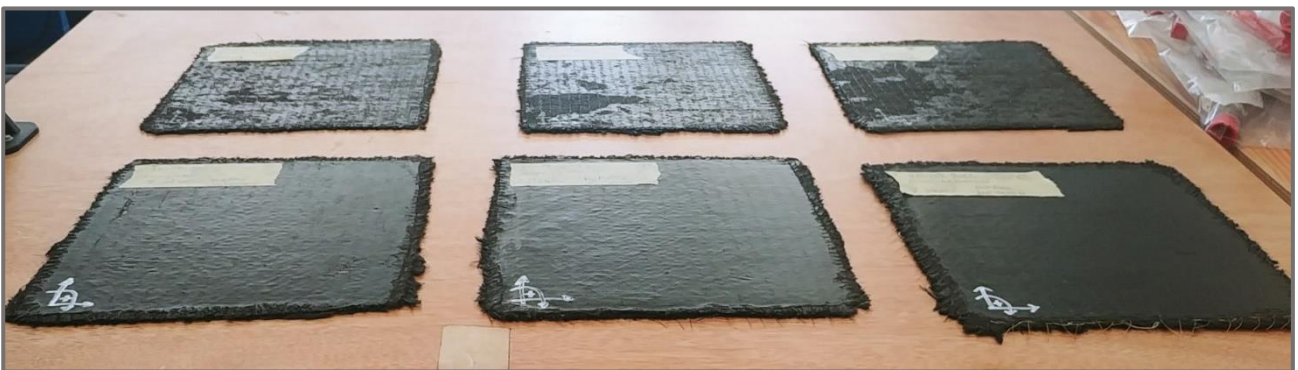


Figura 17. Confronto tra OSs ottenuti con il lotto 30rCFPA6 (in basso) e 50rCFPA6 (in alto).

PRODUZIONE ELEMENTO A GEOMETRIA COMPLESSA

Il processo di termoformatura ottimizzato per il materiale 30rCFPA6 è stato replicato impiegando geometrie più complesse e attraverso l'uso di opportuni stampi e controstampi. La finalità principale dell'attività è stata quella di verificarne la "drappabilità", ovvero la capacità dei tessuti di assumere la forma desiderata (all'interno dello stampo).

Allo scopo è stato utilizzato uno stampo di una vaschetta, con relativo controstampo, in alluminio all'interno del quale sono stati adagiati 7 tessuti 30rCFPA6, con orientamento prestabilito ($0^{\circ}/+45^{\circ}/-45^{\circ}/90^{\circ}/-45^{\circ}/+45^{\circ}/0$) e quindi inseriti nella pressa Collin mod. P300 P/M per l'esecuzione del processo di termoformatura. A valle del test il prodotto ottenuto è risultato perfettamente definito, privo di irregolarità e gli strati di tessuto hanno mostrato piena capacità di deformarsi per seguire le superfici curve dello stampo (Figura 18)

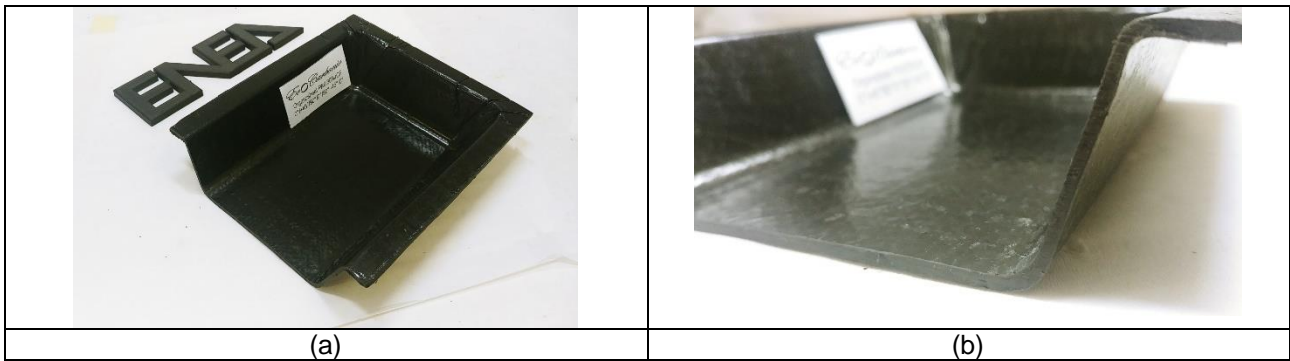


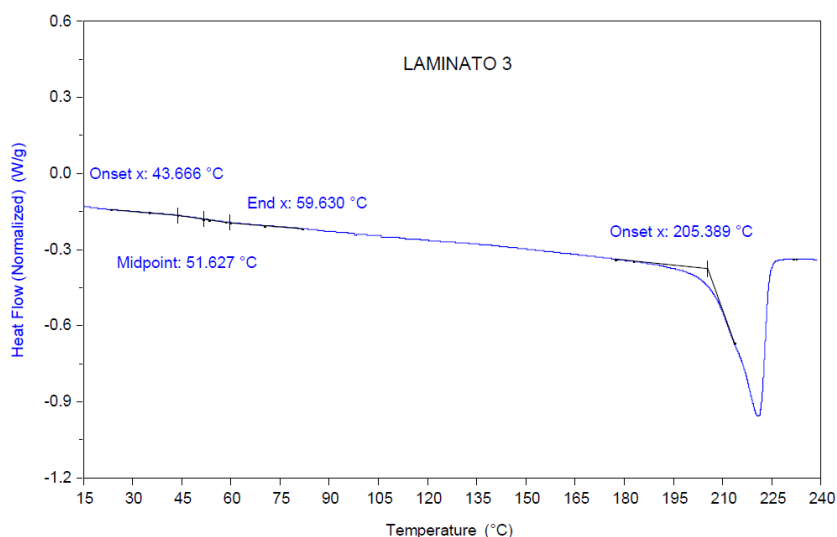
Figura 18. Prototipo di vaschetta realizzato con termoformatura di tessuti 30rCFPA6 (a) con particolare della sezione di taglio (b).

CARATTERIZZAZIONE

L'organo sheet 30rCFPA6 è stato sottoposto a diversi test di caratterizzazione per lo studio delle principali proprietà termiche e meccaniche, e al fine di individuare potenziali campi di applicazione.

MISURE DSC

Analogamente a quanto fatto con il tessuto, anche l'OS 30rCFPA6 è stato sottoposto a test di calorimetria differenziale a scansione (DSC) al fine di individuare accuratamente le temperature di transizione vetrosa e di fusione. Le misure calorimetriche sono state condotte in atmosfera di azoto, effettuando un primo riscaldamento alla velocità di $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ fino alla temperatura di fusione (T_m) per eliminare la storia termica del materiale; in seguito ad un raffreddamento controllato è stato eseguito un secondo riscaldamento nelle stesse modalità del primo. Le misure sono state replicate su tre campioni. In Figura 19 è riportata la curva DSC acquisita su uno dei campioni, in cui si evidenzia il processo di transizione vetrosa a circa 52 °C (T_g) ed a temperature più elevate il processo di fusione (T_m , 206 °C).



Exo Up

Figura 19. Curva DSC rilevata su OS 30rCFPA6.

In Tabella 10 sono stati riportati i valori medi delle temperature caratteristiche rilevate sul campione investigato.

Tabella 10. Risultati DSC: T_g e T_m dell'OS 30rCFPA6..

CAMPIONE	$T_{g_{midpoint}}$ (°C)	SD	$T_{m_{onset}}$ (°C)	SD	$T_{m_{peak}}$ (°C)	SD
OS 30rCFPA6	51.61	0.58	206.34	1.35	221.79	1.92

TEST MECCANICI

I laminati 30rCFPA6 sono stati sottoposti a caratterizzazione meccanica attraverso l'esecuzione di test di trazione, flessione e impatto, al fine di valutarne le proprietà meccaniche e individuare potenziali applicazioni.

Test di trazione

Test di trazione sono stati effettuati in accordo allo standard ISO 527-4: 2021 *Plastics — Determination of tensile properties — Part 4: Test conditions for isotropic and orthotropic fibre-reinforced plastic composites*.

I test sono stati effettuati su macchina MTS Alliance RT/50 su 15 campioni. In accordo alla norma, sono stati preparati provini rettangolari (lunghezza=150 mm, larghezza=25 mm, spessore=2,6 mm). Il test è stato eseguito a temperatura ambiente ($T=25^{\circ}\text{C}$, UR=50%) e ad una velocità di 2 mm/min. Il carico e l'allungamento del campione sono stati controllati tramite un monitor fino alla frattura del campione. Tutti i dati meccanici sono raccolti in un diagramma sforzo-deformazione, dal quale sono estratte le proprietà meccaniche di base (Tabella 11).

Tabella 11. Risultati test di trazione su OS 30rCFPA6.

Specimen #	Larghezza [mm]	Spessore [mm]	Carico massimo [N]	Stress (max) [MPa]	Modulo elastico [MPa]	Strain at Break (%)	Energy To Break [J]
1	25,26	2,72	12144,57	176,8	14355,9	1,39	4,44
2	25,38	2,69	11835,79	173,4	13116,1	1,45	4,48
3	25,22	2,79	11600,62	164,9	12866,4	1,36	4,07
4	25,25	2,72	12522,05	182,3	14576,7	1,36	4,42
5	25,25	2,70	12138,67	178,1	13312,7	1,48	4,72
6	24,43	2,60	11006,76	173,3	13706,6	1,35	3,81
7	24,22	2,62	10189,44	160,6	14735,2	1,16	3,05
8	24,40	2,64	10676,38	165,7	12255,4	1,48	4,11
9	24,49	2,60	10980,64	172,5	13085,7	1,47	4,21
10	24,17	2,59	10916,92	174,4	13803,5	1,37	3,89
11	25,00	2,67	11615,8	174	13677,4	1,36	4,09
12	25,17	2,60	11890,6	181,7	13964,5	1,42	4,4
13	25,07	2,60	12150,26	186,4	13580,4	1,52	4,86
14	25,21	2,65	11729,98	175,6	13654,6	1,4	4,25
15	25,38	2,65	10342,36	153,8	13214,9	1,24	3,32
MeaMedia	24,93	2,66	11449,39	172,90	13593,73	1,39	4,14
Std. Dev.	0,44	0,06	716,30	8,59	659,22	0,09	0,48

Test di flessione

Test di flessione sono stati effettuati in accordo allo standard ISO 14125:1998 *Fibre-reinforced plastic composites — Determination of flexural properties*.

I test sono stati effettuati su macchina MTS Alliance RT/50 su 10 campioni. In accordo alla norma, sono stati preparati provini rettangolari (lunghezza=80 mm, larghezza=15 mm, spessore=2,6 mm). Il test è stato eseguito a temperatura ambiente (T=25°C, UR=50%) e ad una velocità di 1 mm/min. Il carico e l'allungamento del campione sono stati controllati tramite un monitor fino alla frattura del campione. Tutti i dati meccanici sono raccolti in un diagramma sforzo-deformazione, dal quale sono estratte le proprietà meccaniche di base (Tabella 12).

Tabella 12. Risultati test di flessione su OS 30rCFPA6.

Specimen #	Width [mm]	Thickness [mm]	Peak Load [N]	UTS [MPa]	Modulus [MPa]	Flexural Strain at Break [mm/mm]	Flexural Stress at Break [MPa]
1	15,010	2,610	502,765	318,6	16060,2	0,023	318,6
2	15,000	2,710	491,550	289,1	12819,7	0,029	289,1
3	15,190	2,670	545,318	326,3	16013,4	0,026	326,3
4	15,580	2,700	454,228	259,2	12352,5	0,025	259,2
5	15,160	2,630	565,304	349,3	16232,5	0,027	349,3
6	15,240	2,650	392,113	237,4	11723,1	0,023	237,4
7	15,190	2,640	464,578	284,4	12977,9	0,023	284,4
8	15,240	2,600	449,945	283,0	12705,9	0,028	283,0
9	15,380	2,680	474,521	278,4	13993,1	0,023	278,4
10	14,830	2,690	487,900	294,6	14648,8	0,022	294,6
MeaMedia	15,182	2,658	482,822	292,0	13952,7	0,025	292,0
Std. Dev.	0,209	0,038	49,145	32,6	1689,6	0,002	32,6

Test di impatto

Test di flessione sono stati effettuati in accordo allo standard ISO 179:1:2010 *Plastics — Determination of Charpy impact properties — Part 1: Non-instrumented impact test*.

I test sono stati effettuati su macchina CEAST 9050 impact pendulum su 5 campioni a temperatura ambiente (T=25°C, UR=50%). In accordo alla norma alcuni campioni rettangolari non intagliati (lunghezza= 80 mm, larghezza= 15 mm, spessore 2,6 mm) sono stati posizionati orizzontalmente sullo strumento e sono stati colpiti da un pendolo che fornisce misura della quantità di energia assorbita dal provino fino alla completa rottura. I risultati dei test di impatto sono riportati in Tabella 13.

Tabella 13. Risultati test di impatto (Charpy) su OS 30rCFPA6.

Specimen #	Larghezza [mm]	Spessore [mm]	Resilienza [kJ/m ²]	Forza al picco [N]	Energia al picco [kJ]	Deformazione al picco [mm]	Velocità al picco [m/s]
1	15,200	2,630	32,795	1572,818	1,205	1,396	3,754
2	15,590	2,670	70,660	1472,189	1,120	1,378	3,757
3	14,220	2,670	30,977	1414,760	1,101	1,450	3,758
4	15,260	2,740	55,506	1567,644	2,089	2,107	3,720
5	15,130	2,690	108,521	1594,030	1,757	1,843	3,733
Media	15,080	2,680	59,692	1524,288	1,454	1,635	3,744
Dev. Std.	0,512	0,040	31,899	77,152	0,455	0,325	0,017

Analisi dinamico meccanica (DMA)

Il comportamento viscoelastico del laminato si è utilizzato un analizzatore dinamico meccanico DMA Q800 TA Instruments (Figura 20). Le misure sono state condotte su 5 provini di forma rettangolare di dimensione circa 45x14x2.7mm in modalità dual cantilever bending (Figura 21) nell'intervallo di temperatura 30-120°C e riscaldando in maniera controllata alla velocità di 3°C/min ed alla frequenza di oscillazione di 1 Hz.

Durante le misure DMA sono stati acquisiti i segnali viscoelastici del modulo conservativo (*storage modulus*), del modulo dissipativo (*loss modulus*) e del fattore di smorzamento $\tan \delta$ (*damping factor*). Lo storage modulus rappresenta la risposta elastica del materiale ed esprime la sua rigidità. Il loss modulus è definito come l'energia massima rilasciata dal composito durante la deformazione e rappresenta la risposta viscosa del materiale. Il segnale $\tan \delta$ (fattore di smorzamento) è dato dal rapporto tra il loss e lo storage modulus ed è correlato alla resistenza all'impatto del materiale. Il picco $\tan \delta$ è generalmente scelto in letteratura come valore della temperatura di transizione vetrosa (T_g).

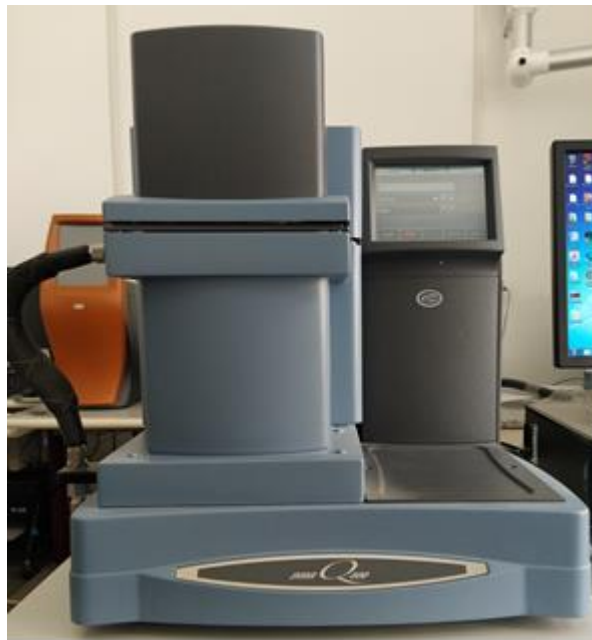


Figura 20. *Analizzatore dinamico meccanico DMA Q800 TA Instruments.*



Figura 21. *Set di provini di composito analizzato mediante DMA.*

Nel termogramma di Figura 22 vengono riportati gli andamenti dei segnali viscoelastici tipici acquisiti durante il riscaldamento di un provino di Laminato 3.

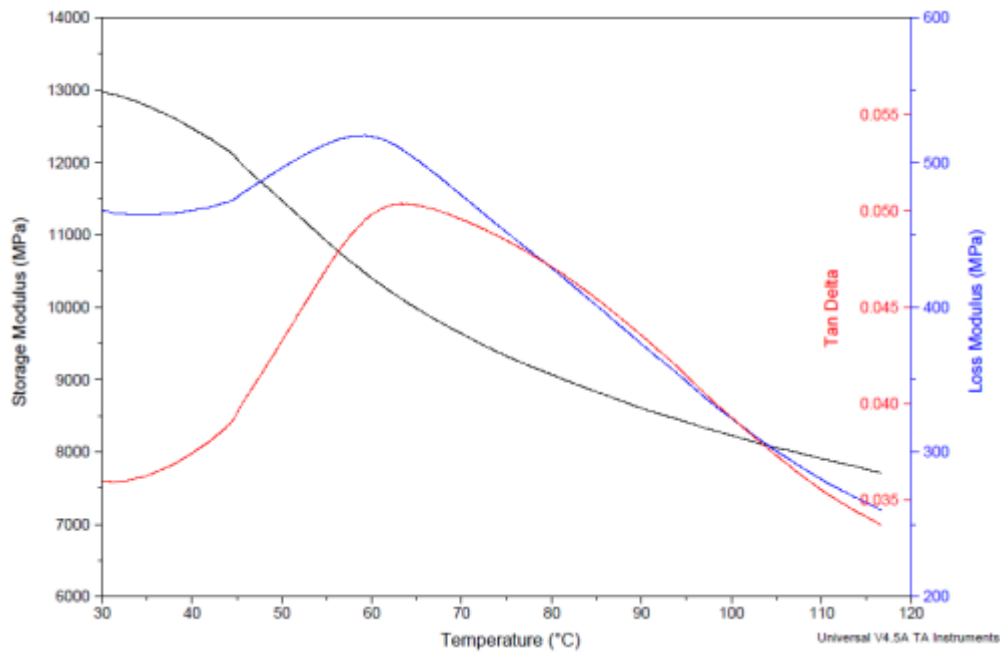


Figura 22. Andamenti dei segnali viscoelastici acquisiti sul composito.

Dal grafico di Figura 22, si evidenzia che il segnale relativo al modulo conservativo (storage modulus) diminuisce in prossimità della transizione vetrosa e continua la sua discesa all'aumentare della temperatura a causa della perdita di rigidità delle fibre ad alte temperature. Nello stesso intervallo di temperatura in cui il modulo conservativo inizia la sua discesa, i segnali del modulo dissipativo (loss modulus) e di tan delta ($\tan \delta$) raggiungono la loro massima ampiezza. Superato il fenomeno della transizione vetrosa, all'aumentare della temperatura il segnale del loss modulus diminuisce, a causa dell'aumentata mobilità molecolare delle catene poliammidiche con la temperatura. Dal grafico di Figura 3 si vede che il segnale di $\tan \delta$ segue l'andamento del loss modulus. In questo lavoro si è scelto di riportare come T_g il valore di picco del segnale $\tan \delta$. In Tabella 14, vengono riportati i valori medi dei principali parametri viscoelastici rilevati sul set di provini.

Tabella 14. Valori medi di storage modulus, loss modulus peak e T_g .

MATERIALE	30rCFPA6
STORAGE M. @ 35°C (MPa)	12939
STD (MPa)	261
STORAGE M. @ 65°C (MPa)	10186
STD (MPa)	213
STORAGE M. @ 95°C (MPa)	8549
STD (MPa)	129
LOSS M. peak (°C)	58
STD (°C)	0.9
T_g (°C)	64
STD (°C)	0.7

ANALISI MORFOLOGICHE AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE

Un provino di materiale composito laminato e sottoposto a prove meccaniche di trazione è stato osservato con il microscopio elettronico a scansione ad effetto di campo (SEM_FEG). Le analisi, danno modo di valutare, e dove sarà possibile evidenziare, la morfologia della superficie di frattura, la dimensione e le caratteristiche strutturali del composito in generale ma anche delle fibre e della matrice che lo costituiscono.

Il microscopio usato per la caratterizzazione è un Microscopio Elettronico a Scansione ad emissione di campo e sorgente Schottky ZEISS Meriln® con colonna GEMINI II e beam-booster per tensioni di accelerazione tra 0.05 e 30 kV. Migliore risoluzione pari a 0.8nm. Esso è dotato di due rivelatori per elettroni secondari (SE) posti rispettivamente in lens ed in camera e due per elettroni retrodiffusi (BSE) a quattro settori e per bassi angoli. Sistema di Charge Compensator e Sample Cleaning. Lo stesso è corredato di un sistema di microanalisi a dispersione di energia (EDS) della BRUKER, con rivelatore da 30mmq e risoluzione di 129eV, può condurre analisi puntuali, su aree selezionate e mappature. La configurazione strumentale permette analisi morfologiche e microanalitiche su tutti i materiali solidi.

Nell'ambito dei materiali compositi l'utilizzo del SEM è dedicato allo studio delle interazioni tra i diversi materiali (interazioni composito/composito e fibra/matrice) e all'analisi dei meccanismi di rottura. Nella osservazione di una superficie in composito lappata si possono ottenere informazioni analoghe a quelle ottenibili con la microscopia ottica ma con definizione e profondità di campo decisamente superiori. Per cogliere l'interazione tra i diversi materiali spesso è preferibile effettuare una lucidatura grossolana o non effettuare nessun trattamento della superficie da osservare, in modo da permettere alle fibre di fuoriuscire dalla matrice. Sono inoltre osservabili effetti micro-meccanici come la superficie di frattura di una singola fibra.



Figura 23. *Fotografia del microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (SEM_FEG) del Laboratorio MATAS - Centro Ricerche ENEA Brindisi.*

Campione analizzato

Il campione oggetto di studio e caratterizzazione al SEM risulta essere una superficie di frattura (sezione) di provino sottoposto a test di trazione. La sezione è stata studiata ed analizzata senza effettuare alcuna preparazione specifica.

Condizioni analitiche

Le condizioni operative dello strumento sono state ottimizzate per eseguire sia osservazioni morfologiche utilizzando una tensione di accelerazione (EHT) di 5kV ed un rivelatore per elettroni secondari. Le aree di analisi mostrate nelle micrografie SEM inserite in questo rapporto tecnico sono da considerarsi rappresentative e significative di più acquisizioni eseguite sulle diverse aree del campione.

Risultati

Le analisi SEM_FEG hanno dato modo di valutare la morfologia della superficie analizzata, esse hanno evidenziato, qualitativamente, una macro porosità del campione ed una forte disomogeneità strutturale ed hanno dato modo di valutare il grado di impregnazione delle fibre di carbonio da parte della matrice. Non è stato possibile invece determinare lo spessore dei singoli strati del composito, l'orientazione delle fibre e il possibile grado di deformazione subito dalle architetture tessili nella fase di impregnazione, questo perché il provino analizzato è stato sottoposto a prove meccaniche di trazione che ha causato una deformazione dell'intera struttura. Per uno studio più accurato, si consiglia l'osservazione della sezione di un campione laminato composito tal quale. Di seguito le micrografie a diverso ingrandimento acquisite in elettroni secondari (SE) della intera sezione del provino sottoposto a trazione o di un particolare della superficie analizzata (Figure 24 – 28).

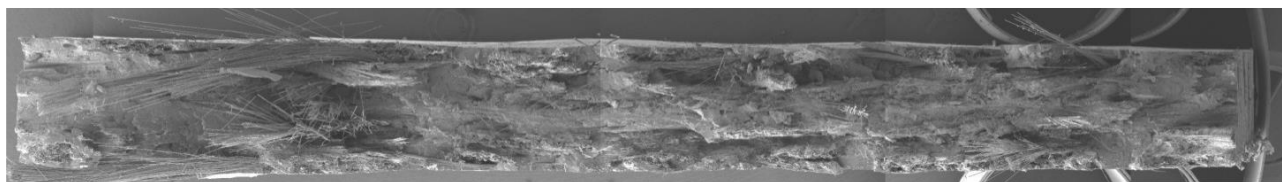


Figura 24. Micrografia SEM a basso ingrandimento(50x) dell'intera sezione oggetto di analisi morfologica.

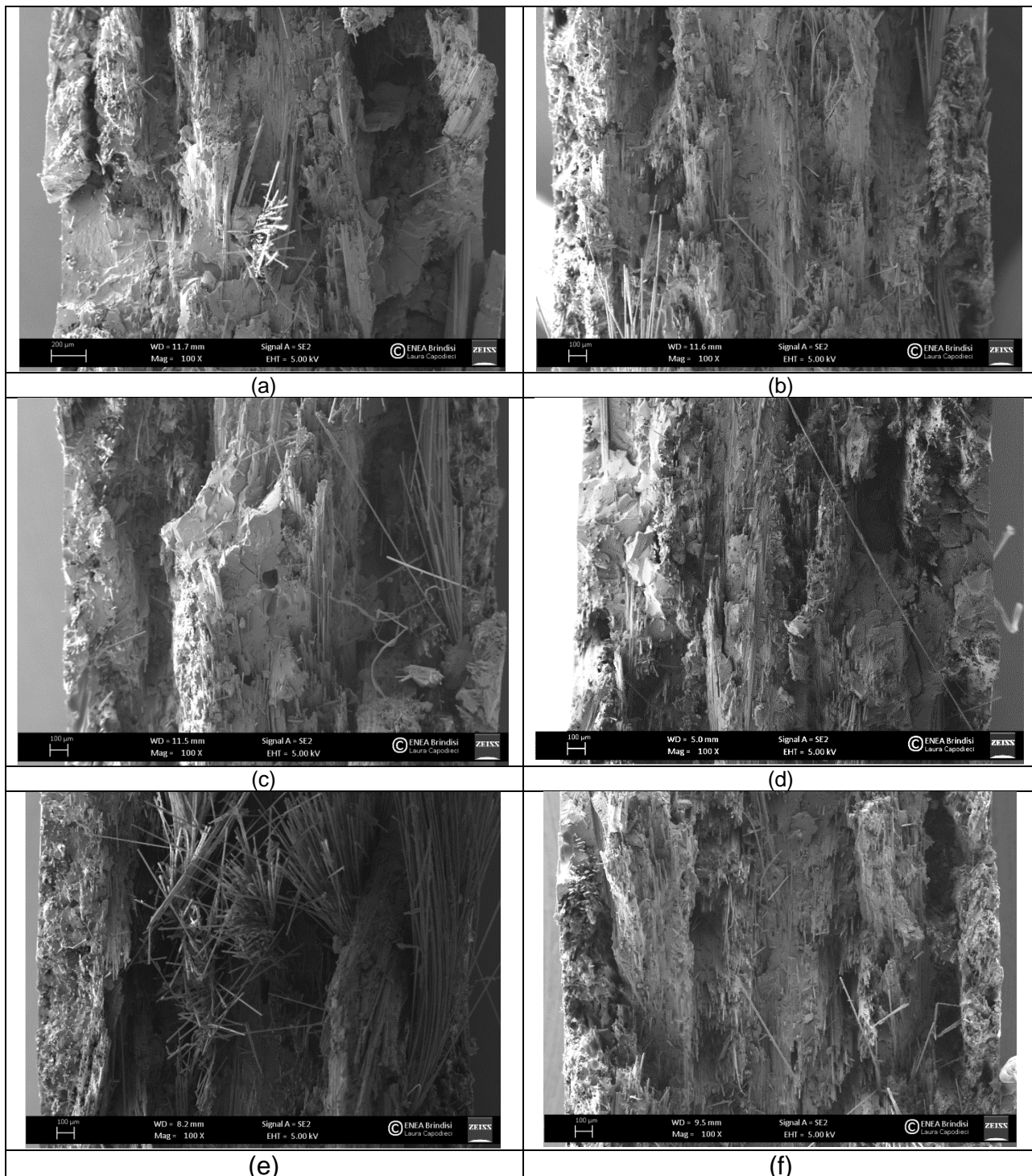


Figura 25. Micrografia della sezione di rottura del composito (Ingrandimento: 100x).

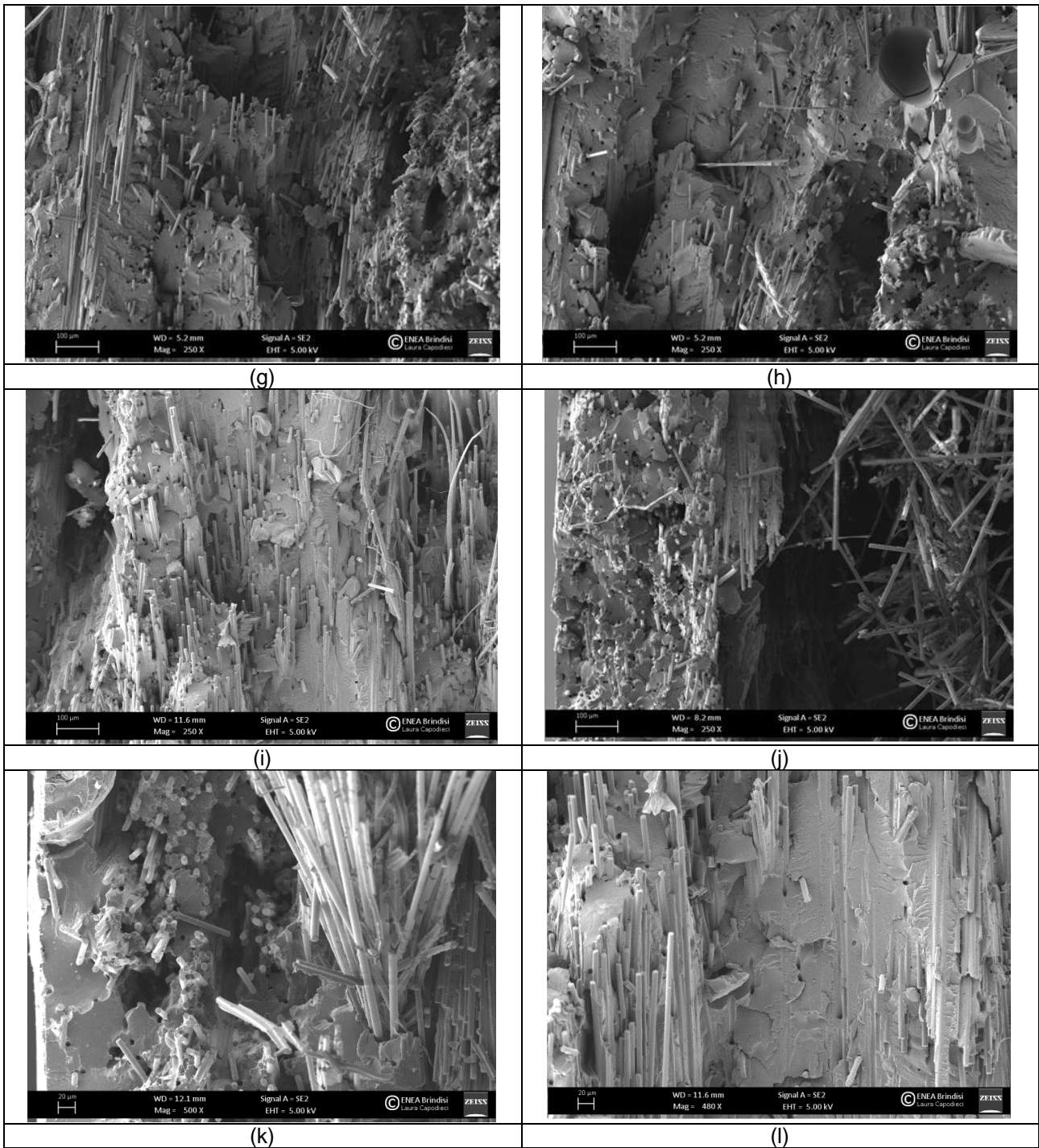


Figura 26. Micrografia della sezione di rottura del composito (Ingrandimento: 250x - 500x).

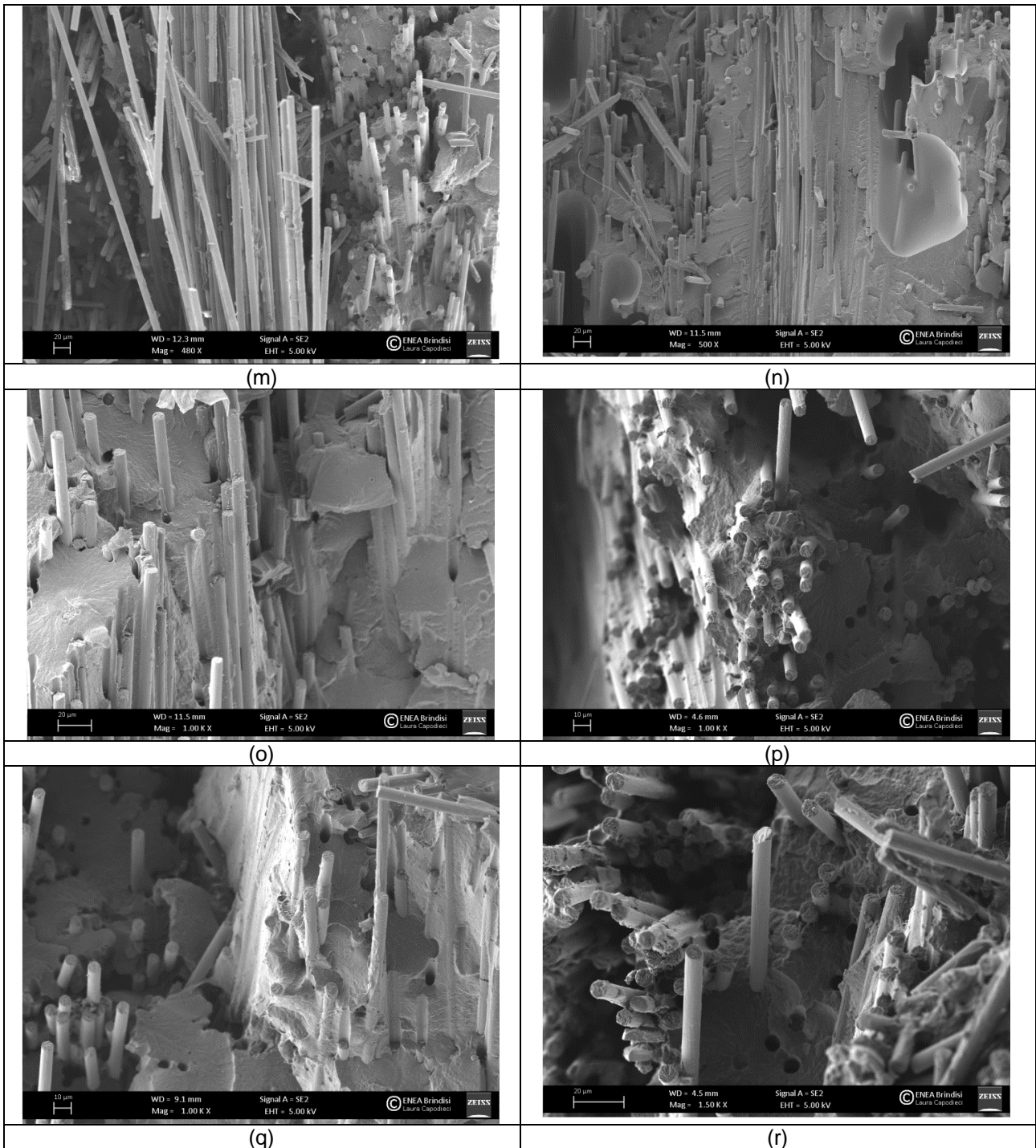


Figura 27. Micrografia della sezione di rottura del composito (Ingrandimento: 480x - 1500x).

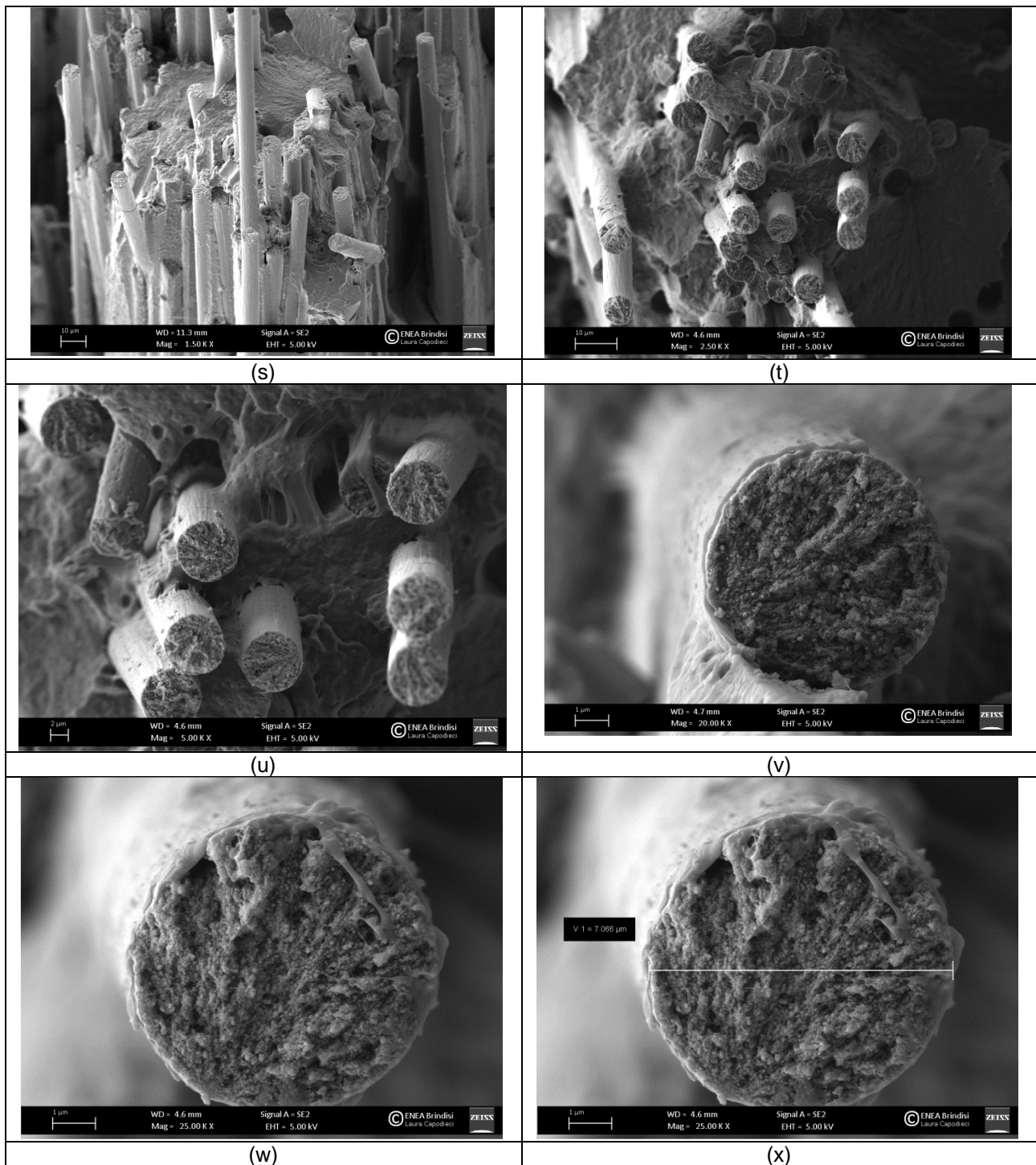


Figura 28. Micrografia della sezione di rottura del composito (Ingrandimento: 1500x - 25000x).

ANALISI MICRO-TOMOGRAFICA

In questo paragrafo sono riportati i risultati relativi ad indagine tomografica a raggi X eseguita su due campioni di organo sheet 30rCFPA6, con lo scopo principale di analizzare e caratterizzare la microstruttura del materiale, e in particolare di esaminare l'eventuale

presenza di porosità o difetti al suo interno. I campioni sono stati estratti da una stessa lastra di composito, le loro dimensioni sono all'incirca di $40 \times 40 \times 2.5 \text{ mm}^3$ (Fig. 29).

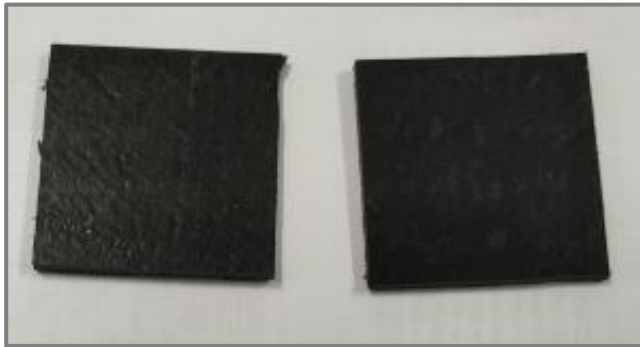


Figura 29. *Campioni utilizzati per analisi tomografica (40x40 mm)*

Micro-Tomografia

La Micro-Tomografia Computerizzata (micro-CT) è oggi considerata un potente strumento di ispezione per analisi non distruttive che, sfruttando le proprietà penetranti dei raggi X, è in grado di fornire informazioni non solo sulla superficie del campione, ma anche sulla sua struttura interna. Un tipico sistema tomografico è costituito da un rivelatore CCD ad alta risoluzione, una sorgente di raggi X a fascio conico e da un meccanismo di rotazione del campione ad elevata stabilità. Il sistema è in grado di catturare una serie di proiezioni radiografiche bidimensionali e, a partire da esse, di ricostruire un modello tridimensionale completo dell'oggetto analizzato. Il sistema CT utilizzato in questo lavoro è un "nanotom s" GE Phoenix presente nel Centro Ricerche ENEA di Brindisi (Fig. 27). Questo strumento è dotato di un tubo a raggi X a nano-fuoco ad alte prestazioni (180 KV / 15 W) con target di trasmissione in tungsteno (W). Il nanotom è inoltre dotato di un rivelatore CMOS da 5 megapixel (Hamamatsu Photonic) composto da 2300×2300 pixel; ogni pixel è caratterizzato da una dimensione di $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ e una gamma dinamica di 12 bit.

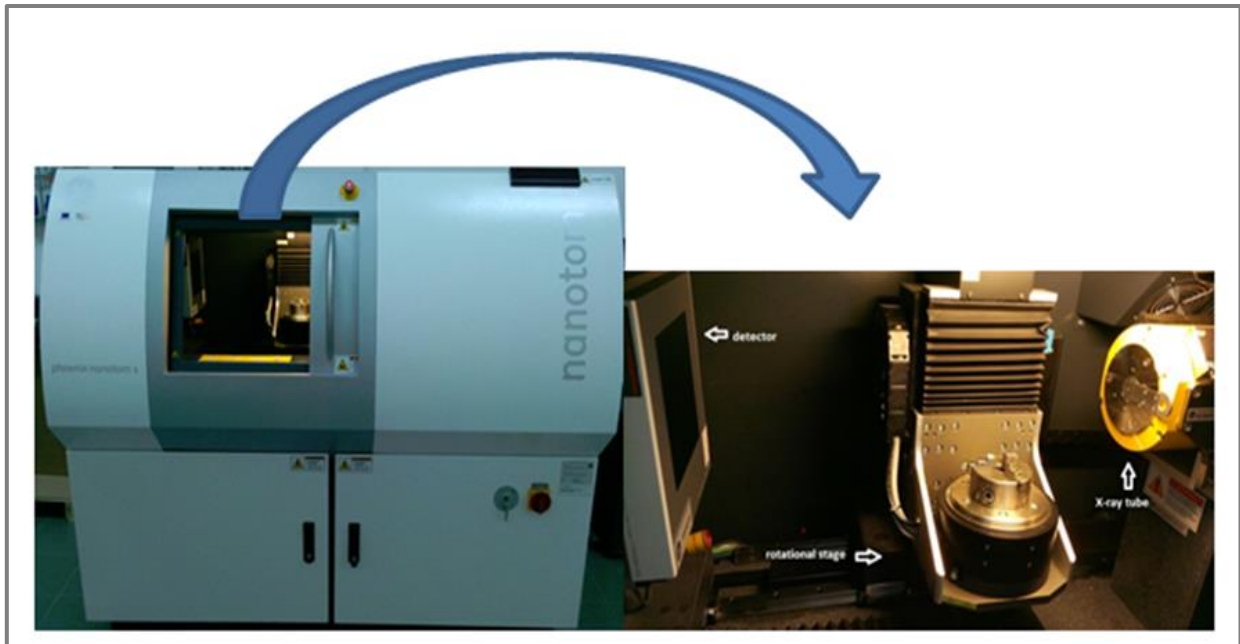


Figura 30. GE phoenix nanotom s.

Prima di iniziare la scansione a raggi X, i parametri di acquisizione della CT sono stati opportunamente impostati. Essendo il nostro campione caratterizzato da un basso livello di assorbimento dei raggi X, è stata utilizzata una tensione di accelerazione di soli 65 KV, e una corrente del tubo di 200 μ A. La risoluzione della tomografia dipende dal rapporto tra la dimensione del pixel del rivelatore (50 μ m) e l'ingrandimento impostato. L'ingrandimento è calcolato come il rapporto tra la distanza del rivelatore dal fuoco del target (FDD) e la distanza fuoco-oggetto (FOD). Entrambe le distanze FDD e FOD possono essere impostate spostando il rivelatore o il supporto porta-campione lungo la direzione dell'asse ottico del tubo a raggi X. Nel nostro caso l'ingrandimento selezionato è stato di 5 volte ottenendo una risoluzione di 10 μ m. Inoltre per migliorare il rapporto segnale rumore (SNR), associato ad ogni proiezione, ogni radiografia registrata è stata la media di cinque acquisizioni. Per ogni scansione sono state registrate 1800 radiografie, con un passo angolare di 0.20°; il tempo totale di acquisizione è stato di circa 1h e 35 min.

Tabella 15. Condizioni sperimentali.

Target	Tungsteno
Tensione (KV)	65
Corrente (μ A)	200
Tempo di integrazione (msec)	500
Numero di immagini mediate per ogni proiezione	5
Ingrandimento geometrico	5x
Risoluzione (μ m)	10
Numero di proiezioni	1800

Risultati

L'indagine radiografica ha permesso di analizzare solo una porzione limitata del campione, in particolare è stata esaminata una regione centrale con area pari a $18 \times 18 \text{ mm}^2$ e spessore di circa 2.5 mm. La risoluzione di $10 \text{ }\mu\text{m}$ e il conseguente ingrandimento non consentono, infatti, l'osservazione dell'intero campione; d'altra parte, un fattore più basso di ingrandimento sarebbe insufficiente ad evidenziare i difetti ed i pori di taglia inferiore.

Le figure 31 e 32 mostrano la ricostruzione tridimensionale virtuale dei due campioni ottenuta a valle dell'acquisizione tomografica. A titolo di esempio, sono inoltre riportate tre sezioni trasversali (slice) ortogonali tra loro, che rappresentano i tre piani di taglio mediani dell'oggetto esaminato.

Da una analisi delle immagini, si nota come la tomografia non sia in grado di distinguere in maniera efficace il tessuto fibroso dalla matrice a base di resina. La densità dei due materiali e di conseguenza il grado di assorbimento dei raggi X è infatti molto simile, pertanto il livello di intensità in scala di grigi associato ai due materiali dalla procedura di ricostruzione è all'incirca uguale. Sono ben visibili invece, dei piccoli pori (basso livello di assorbimento) con una struttura prettamente sferica, piccole inclusioni caratterizzate da un alto valore di intensità, e le fascette in fibra di vetro utilizzate come supporto alla realizzazione della tessitura trama e ordito (Fig. 33). La fibra di vetro ha una densità più elevata rispetto alla resina e al tessuto, perciò nelle immagini tomografiche è caratterizzata da un alto livello di intensità. Intorno alle fascette si notano inoltre delle zone in cui i voxel assumono una tonalità di grigio molto scuro, simile a quella che caratterizza i pori interni. Tali zone sono dovute ad un artefatto della procedura di ricostruzione causato da fenomeni di scattering dei raggi X che si generano nell'impatto degli stessi con le strutture in fibra di vetro più dense. Nel calcolo del volume totale dei pori occorre prestare attenzione a non includere tali artefatti che possono facilmente essere confusi con delle zone di difetto reale.

I valori di porosità rilevati nei due campioni sono estremamente bassi, praticamente trascurabili. Il volume totale dei pori risulta pari a 0.0561 mm^3 nel primo campione e 0.0635 mm^3 nel secondo. Il volume della porzione di campione analizzato è di circa 830 mm^3 , pertanto la porosità calcolata come rapporto tra i due volumi è uguale rispettivamente a 0.0067% e 0.0076%.

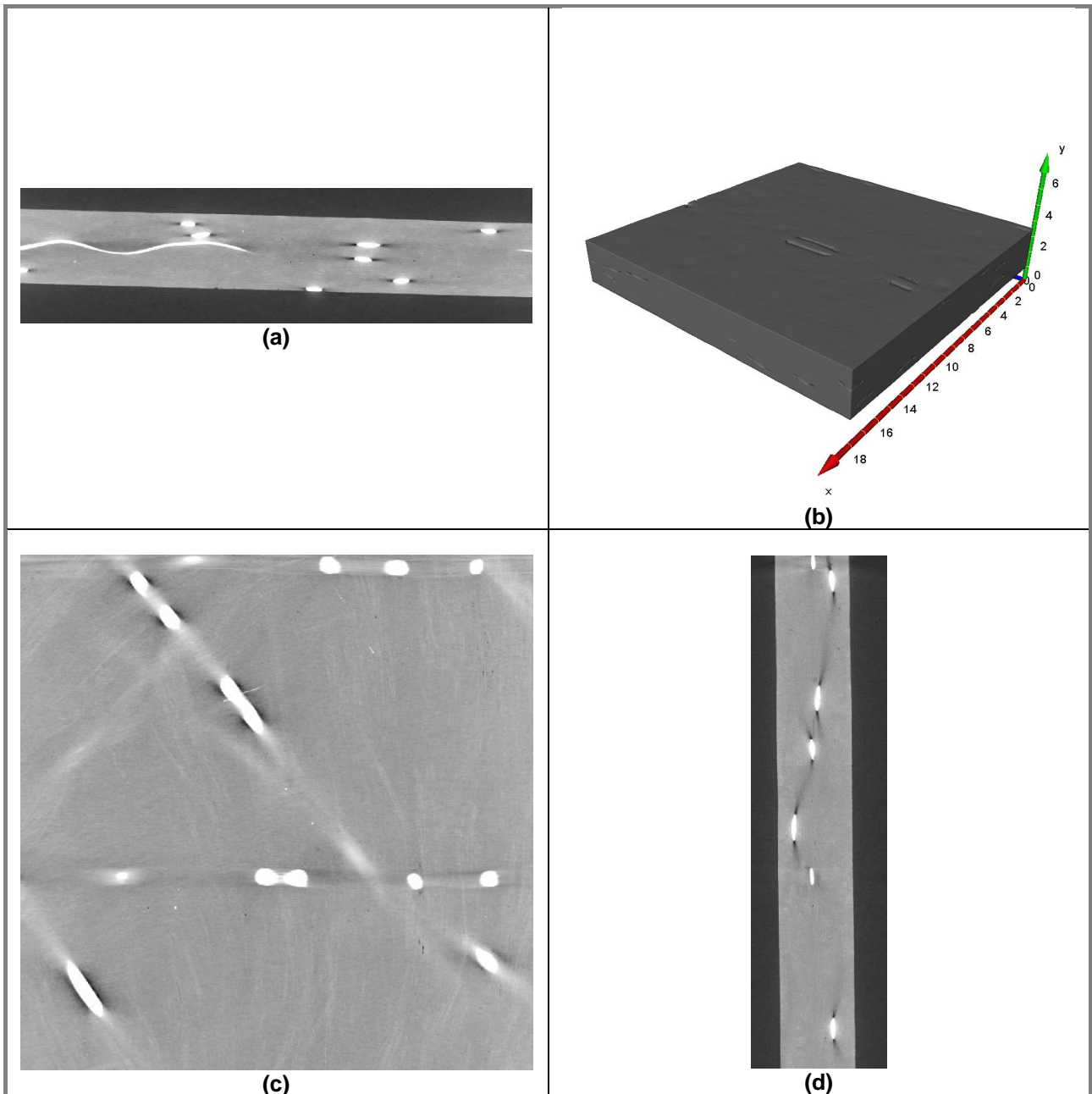


Figura 31. *Campione N°1; sezione xy (a); sezione xz (c); sezione yz (d); ricostruzione 3D (b).*

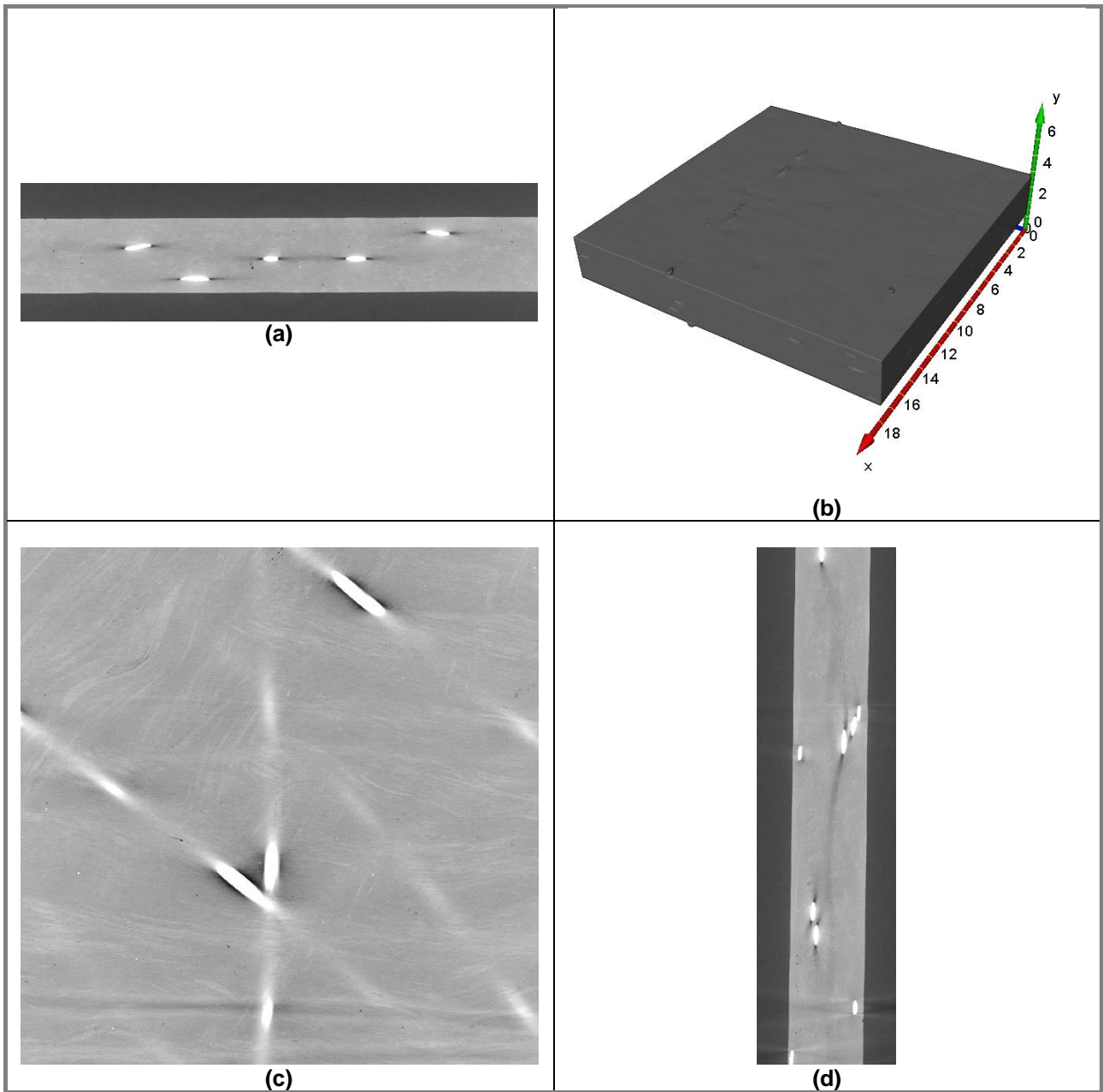


Figura 32. Campione N°2; sezione xy (a); sezione xz (c); sezione yz (d); ricostruzione 3D (b).

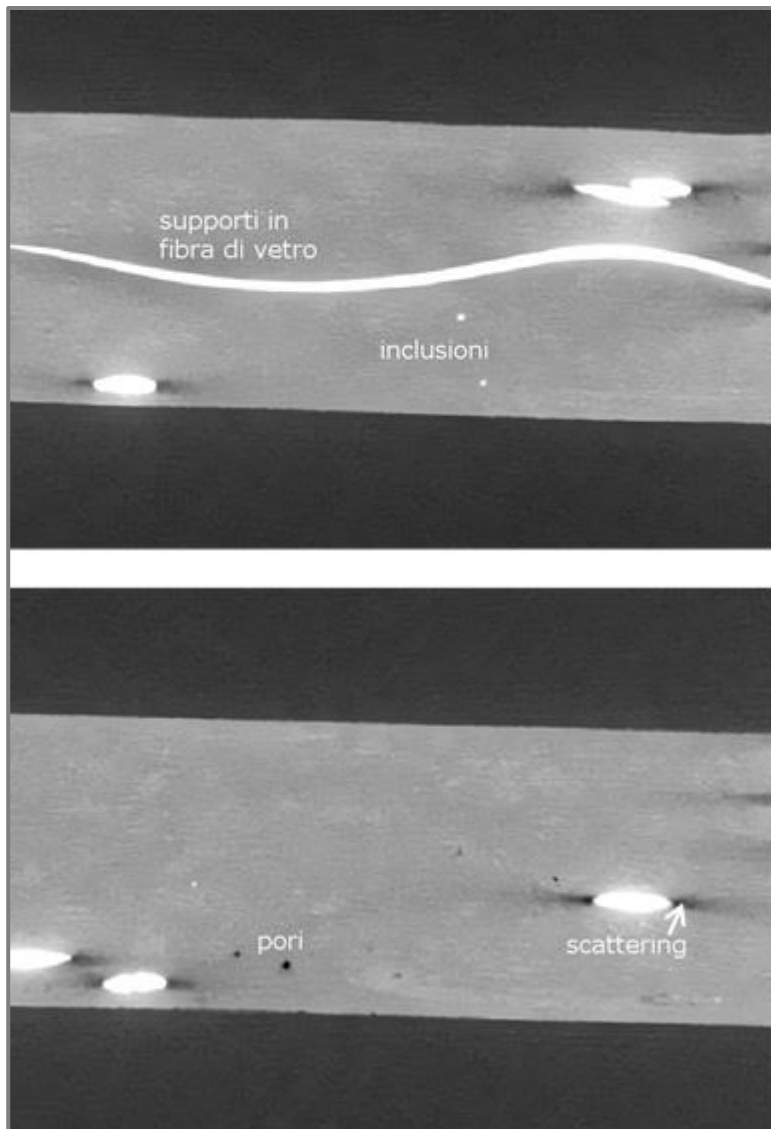


Figura 33. *Ingrandimento di una sezione tomografica XY ed evidenziazione di pori, inclusioni e fascette di supporto.*

PROCESSO DI RICICLO

Ulteriore e non secondaria finalità delle attività di progetto è stato verificare che il processo produttivo implementato e il composito prodotto soddisfacessero criteri di elevata sostenibilità ambientale. A tal fine particolare attenzione è stata posta sulla possibilità di riutilizzare scarti provenienti dal processo di produzione degli organo sheets, congiuntamente allo studio della riciclabilità degli stessi una volta raggiunta la condizione di fine vita.

Pertanto, due differenti percorsi di reimpiego di materiali sono stati investigati:

- i. uno per sfridi di lavorazione derivanti dalle prime fasi del processo (cardatura, filatura e tessitura) costituiti da fibre di carbonio e scampoli di tessuti;

- ii. uno per il materiale composito multistrato quando, a valle de suo impiego, costituisce rifiuto da gestire.

Riutilizzo di sfridi in fibre di carbonio e scampoli di tessuto

Le fibre di carbonio e scampoli di tessuto costituenti sfridi del processo produttivo sono stati impiegati per realizzare miscele di PA6/fibra di carbonio con differente composizione, secondo il seguente flow chart:

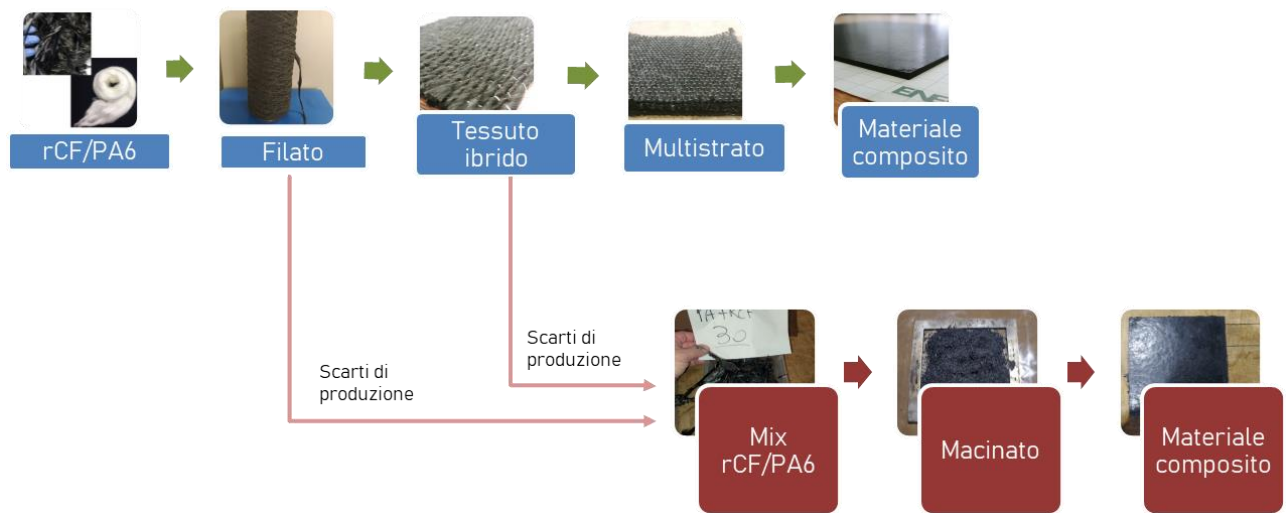


Figura 34. Flow chart processo di riciclo di scarti di lavorazione.

A tale scopo i materiali (scarti di produzione e PA6) sono stati dapprima miscelati in un mixer, secondo una composizione prestabilita, e quindi ridotti in pezzatura in un mulino, al fine di ottenere una grammatura utile per le successive operazioni di stampaggio. A valle della macinazione in mulino il materiale appariva granulare (Figura 35)



Figura 35. Riciclo di scarti in fibra di carbonio e scampoli di tessuto. Materiale risultante da mixer (a) e dopo macinazione (b)

Il materiale granulare è stato posizionato in stampi (Figura 33a) e sottoposto a processo di stampaggio per compressione nelle medesime condizioni di processo impiegato per gli organo sheets ($T=220^{\circ}\text{C}$, $p=3$ bar, $t=10'$).

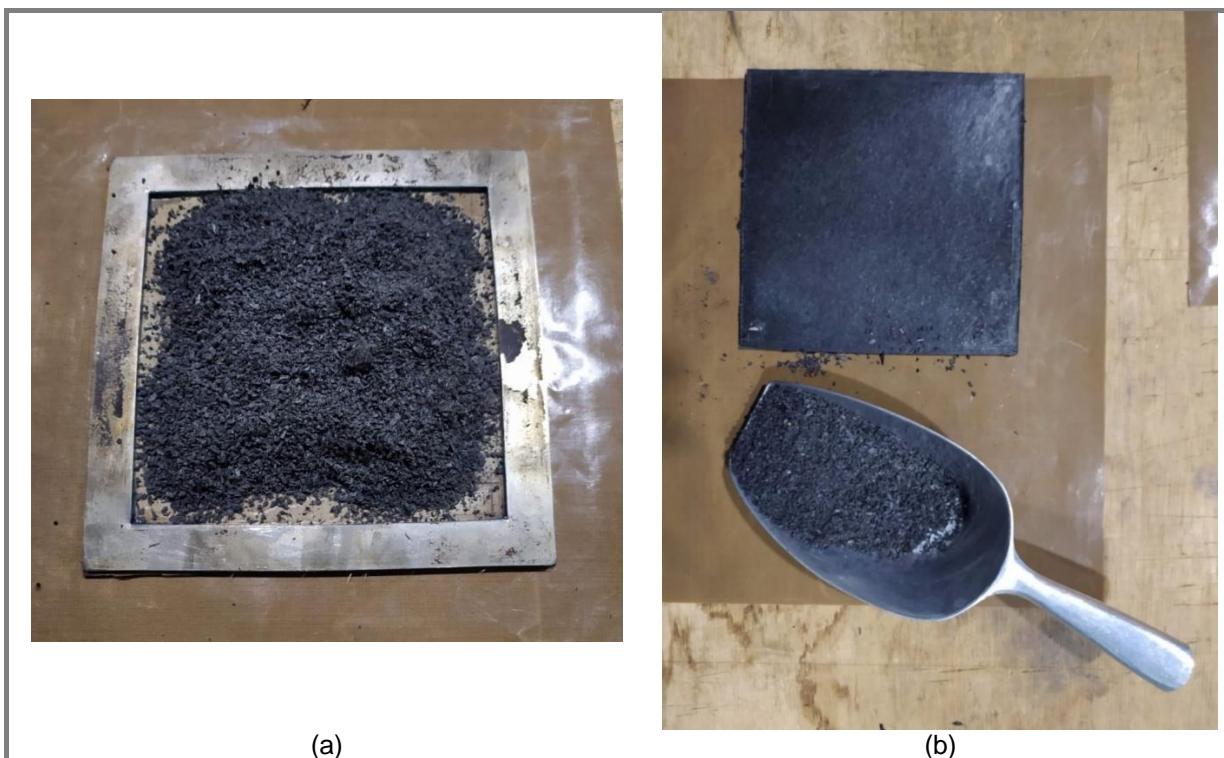


Figura 36. Materiale macinato (a) e riprodotto per termoformatura (b).

Riciclo materiali multistrato

Anche per l'organo sheet è stato messo a punto un processo di riciclo basato sulla comminuzione del materiale seguito da stampaggio per compressione a caldo alle condizioni di processo già stabilite.



Figura 37. Flow chart per il processo di riciclo del materiale composito a fine vita.

Il processo non ha mostrato criticità e il materiale è risultato adeguatamente prodotto (Figura 38)



Figura 38. OS ottenuto da processo di riciclo.

Caratterizzazione prodotti del riciclo

I materiali prodotti attraverso i processi di riciclo sopra descritti sono stati sottoposti a test di trazione e di impatto al fine di stabilire se in quale misura si sia verificata una riduzione delle proprietà meccaniche. I test di trazione e di impatto sono stati eseguiti sempre in accordo alle norme ISO 527-4: 2021 e ISO 179:1:2010, rispettivamente.

In tabella 16 sono riportati i risultati dei test effettuati e la Figura 39 mostra un confronto con i corrispettivi valori riscontrati sul composito di partenza.

Tabella 16. Risultati test di trazione e di impatto su materiali riciclati.

Material*		Carico massimo [N]	Stress (max) [MPa]	Modulo elastico [MPa]	Strain at Break (%)	Energy To Break [J]
1	MeaMedia	4727,19	56,8	7604,2	1,22	1,8
	Std. Dev.	225,74	3	591	0,17	0,38
2	MeaMedia	5184,35	61,6	8138	1,02	1,54
	Std. Dev.	601,85	6,3	860,4	0,15	0,42

* 1: riciclo di Organosheet a fine vita. 2: Organosheet prodotto da scampoli del processo di fabbricazione

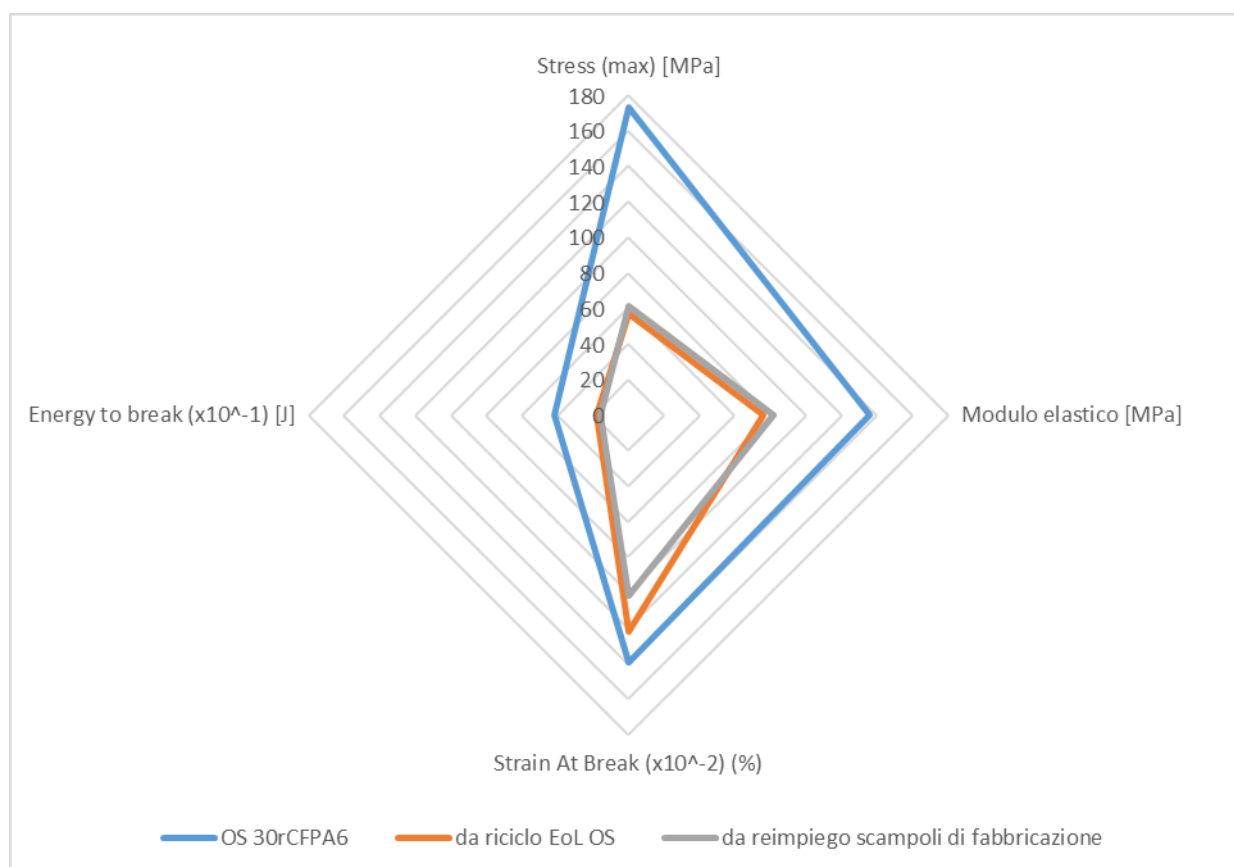


Figura 39. Confronto proprietà meccaniche OS e materiale riciclato.

Dal confronto si evince chiaramente che il processo di riciclo degli organo sheet, o di reimpiego di scampoli di fabbricazione, riduce in maniera significativa le proprietà meccaniche del materiale di partenza. Il risultato non sorprende, considerata la differente "architettura tessile" del composito, che nel caso degli organo sheet consiste in differenti strati diversamente orientati di filati unidirezionali, che riescono a conferire al prodotto finale interessanti proprietà meccaniche, mentre nel caso dei prodotti riciclati la geometria consiste in fibre corte orientate in maniera casuale.

CONCLUSIONI

Nel presente documento è illustrato uno studio sperimentale per la produzione e successiva caratterizzazione di compositi multistrato realizzati con tessuti in fibra di carbonio da riciclo (rCF) incorporate in matrice termoplastica (organo sheets).

Il processo di produzione degli organo sheets consiste in una termoformatura mediante pressa a caldo di tessuti di filati unidirezionali realizzati mediante tecniche di cardatura, stiratura e filatura. Ampia campagna di sperimentazione è stata effettuata per individuare il set di parametri di processo ottimali, che includono: pressione di lavoro, temperatura di lavoro, tempi di termoformatura, numero e orientamento degli strati sovrapposti. Lo studio è stato condotto impiegando due differenti tipologie di tessuto, il primo ottenuto utilizzando un filato composto per il 30% in massa da fibra di carbonio da riciclo (rCF) e il restante 70% da PA6 (denominato 30rCFPA6), mentre il secondo ottenuto impiegando un filato con un tenore di rCF pari al 50% (denominato 50rCFPA6).

Lo studio e implementazione del processo hanno consentito la realizzazione di organo sheet di pregevole fattura in termini di geometria, spessore, planarità della superficie e compattezza, se ottenuti a partire da tessuti con il 30% di rCF. Di converso, impiegando i tessuti con un tenore di carbonio pari al 50% lo studio non ha portato all'ottenimento di organo sheets completamente termoformati. Tale parziale insuccesso è da imputare con buona probabilità ad una trama meno fitta del relativo tessuto e al minor contenuto di PA6 presente nello stesso, che pertanto potrebbe non essere stato sufficiente a garantire l'omogeneità del fenomeno di thermobonding (processo di fusione del polimero termoplastico che in tal modo funge da collante per le fibre di carbonio, conferendo stabilità strutturale e consistenza al composito).

Il processo di termoformatura ottimizzato per il materiale 30rCFPA6 è stato quindi replicato impiegando geometrie più complesse e attraverso l'uso di uno stampo a geometria più complessa (vaschetta). La finalità principale dell'attività è stata quella di verificarne la "drappabilità", ovvero la capacità dei tessuti di assumere la forma desiderata (all'interno dello stampo). A valle del test il prodotto ottenuto è risultato perfettamente definito, privo di irregolarità e gli strati di tessuto hanno mostrato piena capacità di deformarsi per seguire le superfici curve dello stampo.

In una seconda fase dello studio, il multistrato ben termoformato ottenuto impiegando il 30rCFPA6 è stato sottoposto a diversi test di caratterizzazione per lo studio delle principali proprietà termiche e meccaniche, e al fine di individuare potenziali campi di applicazione.

La caratterizzazione ha incluso una analisi termica DSC che ha permesso di stabilire una temperatura di transizione vetrosa pari a 52 °C, di notevole importanza perché consente di definire il range di temperature di lavoro del materiale senza che lo stesso vada incontro a processi di transizione e degradazione.

I test meccanici di trazione, impatto e flessione hanno evidenziato delle proprietà meccaniche che rendono il materiale competitivo, o in alcuni casi anche superiore, a prodotti commerciali realizzati in materiale termoplastico (PP, PA6 o PA66) rinforzato con fibra di carbonio o fibra di vetro. Il che lo rende di indubbio interesse almeno per i medesimi settori applicativi che includono l'ingegneria meccanica e automobilistica (cuscinetti e boccole, ingranaggi, imbottiture antiusura, parti di macchinari per l'industria alimentare, tenute e guarnizioni, etc.)

L'analisi mediante microscopia elettronica a scansione ha evidenziato una disomogeneità strutturale del materiale nel suo complesso, ma al contempo ha messo in evidenza l'ottimo grado di impregnazione delle fibre di carbonio da parte della matrice termoplastica. Infine, l'analisi micro-tomografica ha messo in luce il bassissimo grado di porosità del prodotto finale (circa 0,007%) confermando la bontà del processo di termoformatura.

In conclusione, è stata verificata la possibilità di riciclo degli organo sheets così realizzati, una volta raggiunto lo status di fine vita, e di reimpiego di prodotti di scarti del processo di produzione. Due differenti percorsi di reimpiego di materiali sono stati pertanto investigati:

- i. uno per sfridi di lavorazione derivanti dalle prime fasi del processo (cardatura, filatura e tessitura) costituiti da fibre di carbonio e scampoli di tessuti;
- ii. uno per il materiale composito multistrato quando, a valle de suo impiego, costituisce rifiuto da gestire.

Per entrambi è stata studiata la riciclabilità attraverso comminazione dei materiali e successivo stampaggio per compressione, la quale ha consentito la realizzazione di compositi ben strutturati e compatti. La successiva caratterizzazione ha tuttavia messo in evidenza una significativa riduzione delle proprietà meccaniche dei prodotti riciclati, come era lecito attendersi data la differente architettura dei compositi (multistrato realizzato sovrapponendo con differente orientamento dei tessuti di filati unidirezionali per gli organo sheet di partenza e compositi realizzati con fibre corte casualmente orientate per i materiali riciclati). Il loro potenziale impiego è pertanto da ricercare in applicazioni non strutturali quali elettronica di consumo, sport e tempo libero, o ad esempio in alleggerimento in applicazioni semi strutturali per interni ed esterni auto.

ENEA
Servizio Promozione e Comunicazione
www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati
ottobre 2024