



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in ingegneria meccanica

Analisi e caratterizzazione di un composito a matrice plastica realizzato mediante binderizzazione a polvere

Analysis and characterization of a plastic matrix composite made by powder binderization

Relatore:

Chiar.mo Prof. Archimede Forcellese

Correlatore:

Ing. Alessio Vita

Tesi di Laurea di:

Edoardo Di Giovanni

A.A. 2020 / 2021

INTRODUZIONE

Il seguente elaborato ha intenzione di descrivere l'esigenza di avere un materiale composito che possa essere utilizzato in un processo di stampa 3D, e di affrontare il problema della manipolazione delle fibre.

Si è partiti dall'analisi delle tipologie di processi di stampa 3D e della produzione di parti in composito, andandone quindi ad esaminare i punti critici e cercando delle soluzioni valide, effettuando poi delle prove per analizzare il comportamento del materiale.

Le ragioni dello studio sono da ricondurre ai limiti dei processi di stampa 3D e ai problemi dovuti alla difficoltà di manipolazione dei materiali compositi.

Nel dettaglio, in questo lavoro sono state realizzate delle prove di trazione su dei provini di materiale composito (legato ad un binder tramite un brevetto realizzato da Anisoprint), per analizzarne le caratteristiche e verificare eventualmente la relazione ideale tra i due.

L'attività di tirocinio è stata svolta presso lo spin-off Sphere Cube nel dipartimento di ingegneria industriale e scienze matematiche dell'Università Politecnica delle Marche.

INDICE

INTRODUZIONE

1. STATO DELL'ARTE.....	1
1.1. MATERIALI COMPOSITI.....	1
1.3 ADDITIVE MANUFACTURING	19
1.3.1 TECNOLOGIE DI ADDITIVE MANUFACTURING.....	23
1.3.2 MATERIALI.....	27
2. MATERIALI E METODI.....	29
2.1 MATERIALI	30
2.2 METODOLOGIA PRODUTTIVA	38
2.3 TEST DI TRAZIONE.....	42
3. RISULTATI TEST	47
CONCLUSIONI	49
BIBLIOGRAFIA	51

1. STATO DELL'ARTE

1.1 MATERIALI COMPOSITI

I materiali compositi rappresentano l'evoluzione della scienza e delle tecnologie dei materiali, fondendo al loro interno le migliori caratteristiche di molteplici elementi, realizzati con tecnologie innovative che ne caratterizzano elevate prestazioni meccaniche. Questi rappresentano una risorsa sempre più importante, in un'ampia gamma di settori di produzione industriale, dai telai per le automobili e parti di aerei ai componenti delle turbine eoliche. Il loro successo è dovuto alle loro spiccate proprietà meccaniche, rapportate al loro peso specifico, alla durabilità ed alla versatilità, nell'ambito di una progettazione ben precisa con materiali su misura.

Per materiale composito s'intende un materiale costituito da due o più componenti diversi, tipicamente fibre, matrici e/o additivi che, insieme, compensano le reciproche debolezze che altrimenti, presi singolarmente, non risolverebbero. In generale si assume che le fibre assorbono il carico, mentre la resina ha il compito di mantenere la forma.

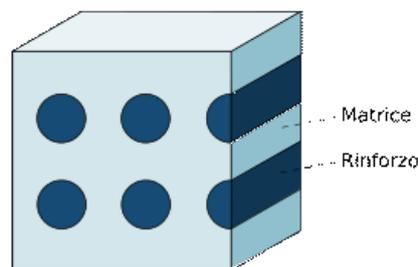


Figura 1.7. materiale composito

Il componente in fibra si presenta sotto forma di tessuto, modellabile nella forma desiderata in vista dell'iniezione di resina o di una stoppa preimpregnata, steso su uno stampo e messo in autoclave per l'indurimento.



Figura 1.8. esempio di applicazione di materiale composito in un telaio per una vettura di formula SAE

L'interazione rende fondamentali fattori come l'orientamento delle fibre e la stratificazione, dove una trama regolare di un pezzo senza difetti si traduce in un pezzo più robusto. Il filamento di carbonio pur avendo uno spessore di soli sei micron può costituire l'anima di un materiale dieci volte più resistente dell'acciaio, ma con un peso pari alla metà.

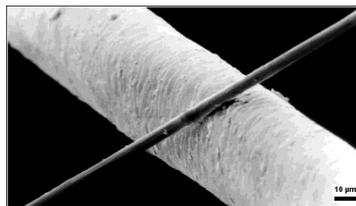


Figura 1.9. Una fibra di carbonio (più scura e sottile) a confronto con un capello umano (più chiaro e spesso).

Lo sviluppo dei materiali compositi moderni deve il suo incremento alle esigenze sempre maggiori di svariati settori, a cominciare da quello Aerospaziale e Aeronautico, per poi passare allo sport, al bio meccanico, fino a quello mobile.

I principali costituenti dei materiali compositi sono la matrice e le fibre.

FIBRE

Le proprietà di resistenza e rigidità richieste sono fornite dalle fibre, quindi il tipo, la quantità e l'orientamento devono essere selezionati con cura, poiché influiscono sulle proprietà del laminato composito, come ad esempio: densità relativa, resistenza meccanica e modulo elastico, meccanismi di resistenza e rottura per fatica, conducibilità termica ed elettrica, costo. Le fibre sono concentrate in un fascio (roving) con un gran numero di fibre, oppure attorcigliate a trefolo e avvolte (yarn). Esistono vari tipi di fibre, classificate in base alla loro natura:

- ◆ **Fibre di carbonio:** costo elevato, ma sono le fibre più resistenti e rigide sul mercato.
- ◆ **Fibre di vetro:** caratterizzate da basso costo e buona resistenza, ma non all'altezza delle fibre di carbonio o le aramidiche.
- ◆ **Fibre aramidiche (kevlar):** relativamente costose, molto resistenti, più delle fibre di vetro ma meno di quelle di carbonio. Inoltre hanno un'elevata resistenza agli urti.
- ◆ **Fibre naturali (vegetali, animali, minerali):** costituite principalmente da cellulosa, hanno trovato impiego di recente grazie al loro basso impatto ambientale.

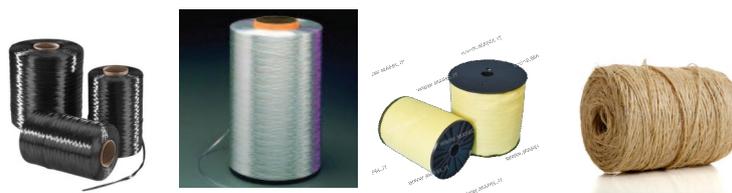


Figura 1.10. rotoli di fibre di carbonio, vetro, aramidiche e naturali

Lo sviluppo dei materiali compositi moderni deve il suo incremento alle esigenze sempre maggiori di svariati settori, a cominciare da quello Aerospaziale e Aeronautico, Per quanto riguarda i composti rinforzati con fibre, possono esser fatte delle distinzioni in base all'orientamento del rinforzo, per cui abbiamo composti fibrosi:

- ◆ *Continui*, anche detti fibra lunga.
- ◆ *Discontinui*, anche detti fibra corta.

A loro volta i composti a fibra lunga possono essere classificati in base alla composizione del foglio composto dalle fibre, avendo composti fibrosi:

- ◆ *Unidirezionali*.
- ◆ *Tessuti*.

I composti fibrosi unidirezionali sono composti da fibre, disposte affiancate l'una all'altra, avente la stessa direzione con elevate prestazioni meccaniche lungo il loro orientamento. Per quanto riguarda i tessuti, invece, sono fogli composti da fibre orientate in diverse direzioni (nella maggior parte dei casi hanno direzioni ortogonali tra loro) e combinate tra loro seguendo diverse tipologie di intreccio (plane, twill, satin, basket, leno, mock leno), che ne variano le caratteristiche e che quindi vengono opportunamente scelte in base alle diverse applicazioni.

Per quanto riguarda i composti fibrosi discontinui anch'essi possono essere differenziati in:

- ◆ *Orientati*.
- ◆ *Random*.

Un'ulteriore distinzione per le fibre di carbonio può essere effettuata secondo la loro classe di rigidità:

- ◆ **LM** (low modulus)

- ◆ **SM** (standard moduls)
- ◆ **IM** (intermediate moduls)
- ◆ **HM** (high moduls)
- ◆ **UHM** (ultra-high moduls)

MATRICI

In un componente fabbricato in materiale composito, la matrice ha diversi ruoli da ricoprire:

- *Sostenere le fibre e tenere insieme il materiale composito;*
- *Mantenere le fibre nella loro posizione e orientamento scelto;*
- *Dare forma al pezzo;*
- *Trasferire i carichi applicati alle fibre;*
- *Proteggere le fibre dagli agenti chimici e atmosferici;*
- *Proteggere le fibre da danneggiamenti meccanici;*
- *Consentire l'assorbimento di energia;*
- *Ritardare la propagazione delle fratture a tutto il composito.*

Inoltre le matrici hanno una grande influenza (nel composito) di:

- ◆ **Densità;**
- ◆ **Resistenza a taglio e interlaminare;**
- ◆ **Trasferimento del carico;**

- ◆ **Lavorabilità**
- ◆ **Instabilità a compressione (microbuckling).**

Nei materiali compositi è bene fare distinzione delle matrici, in base al loro comportamento chimico, in due famiglie di resine:

- ◆ **Resine termoindurenti:** sono materiali molto rigidi formati da polimeri reticolati, nei quali il moto delle catene polimeriche è fortemente limitato dall'elevato numero di reticolazioni esistenti. Durante il riscaldamento, nella fase iniziale diventano plastiche, per poi solidificare e avere un cambiamento chimico irreversibile, non permettendo quindi di subire numerosi processi di formatura durante il loro utilizzo. Fra le più comuni abbiamo le resine epossidiche, fenoliche e ammidiche.
- ◆ **Resine termoplastiche:** sono polimeri lineari o ramificati che possono fondere o rammollire senza subire alterazioni della composizione chimica. Questo permette di ripetere il processo fusione-solidificazione senza apportare variazioni sostanziali alle prestazioni della resina.

Le resine termoindurenti hanno un maggior utilizzo dovuto al fatto che godono di migliori proprietà meccaniche e costi relativamente bassi.

PROCESSI TECNOLOGICI

Prendendo i materiali compositi nel loro insieme, ci sono diverse opzioni di tra cui scegliere in ambito di resine, fibre e anime, tutte con il loro insieme unico di proprietà come resistenza, rigidità, tenacità, resistenza al calore, costo, velocità di produzione ecc. Tuttavia, le proprietà finali di una parte composita prodotta da questi diversi materiali non sono solo una funzione delle singole proprietà della matrice di resina e della fibra, ma sono anche una funzione del modo in cui i materiali stessi sono progettati nella parte e anche nel modo in cui vengono elaborati.

È possibile suddividere in due parti il processo che porta dalle materie prime (fibre e matrice) al pezzo in materiale composito finito. La prima, impregnazione e

laminazione, è la fase in cui i componenti vengono uniti e viene data poi la forma definitiva. Nella seconda parte si ha la solidificazione completa del materiale, tramite un processo di cura nel caso di matrici termoindurenti, altrimenti, nel caso di matrice termoplastica, attraverso un processo di raffreddamento. La fase iniziale comincia con la miscelazione, tra matrice e rinforzo. Sia che si disponga di un premiscelato o di un pre impregnato sono disponibili varie tecniche per ottenere la forma definitiva ancora non indurita. Nel caso di matrici termoindurenti si è citato il processo di cura, che è un processo il cui scopo è far avvenire una polimerizzazione completa e consiste in un ciclo combinato di aumento di temperatura e pressione. Per questo di solito si ricorre ad autoclavi. La solidificazione completa si ottiene in tre fasi:

1. **Gelificazione:** si ottiene la polimerizzazione di circa il 70% della resina;
2. **Cura:** l'applicazione contemporanea di pressione e elevata temperatura fa sì che il legame tra matrice e fibra diventi ottimale. Si ha anche la riduzione di eventuali tensioni residue dovute alla prima fase di polimerizzazione parziale;
3. **Post-cura:** un ulteriore riscaldamento a cui vengono sottoposti i termoindurenti così da raggiungere la massima consistenza e il totale rilascio di eventuali tensioni residue.

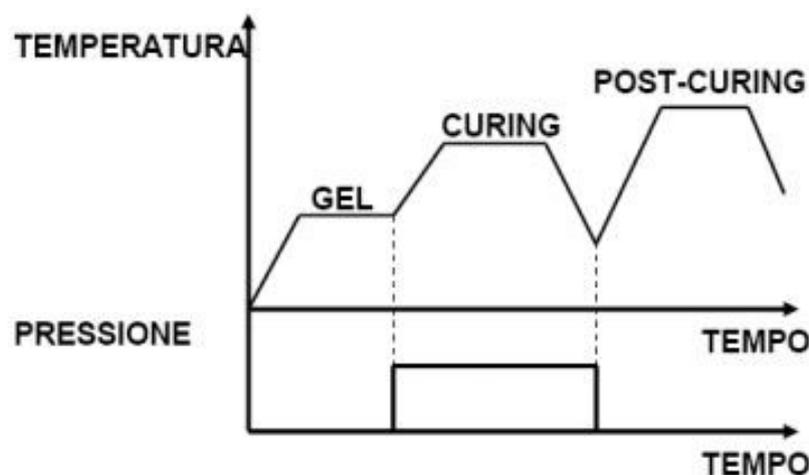


Figura1.11. step per ottenere la cura completa della resina

. Le lavorazioni si possono suddividere in due grandi famiglie:

- *Processi a stampo aperto.*
- *Processi a stampo chiuso.*

PROCESSI A STAMPO APERTO

⇒ **Spray Lay-up**

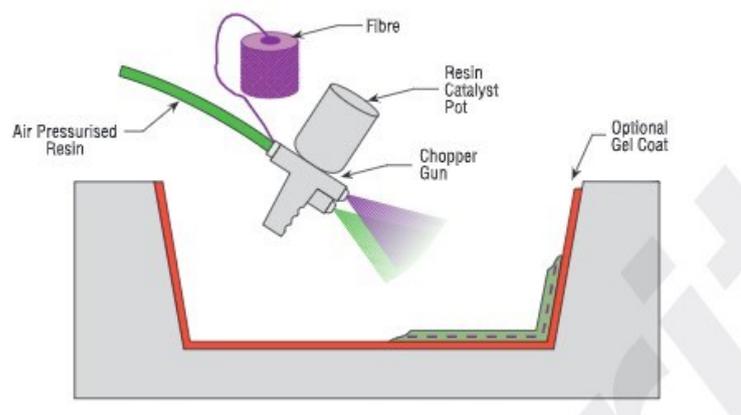


Figura 1.12. schematizzazione della tecnica di Spray lay-up

La tecnica di Spray Lay-up è un metodo che consiste nel depositare simultaneamente nello stampo il roving e la resina tramite una pistola a spruzzo e un tranciatore. Per 'roving' s'intende un insieme di filamenti continui di fibre di vetro. I laminati vengono lasciati indurire in condizioni atmosferiche standard.

I principali vantaggi sono i bassi costi dell'attrezzatura e del materiale, l'elevata velocità di deposizione di fibre e resina, la possibilità di diminuire gli scarti e i bagni di resina inutilizzati.

Questa tecnica però soffre di di grandi svantaggi come:

- ◆ I laminati tendono ad essere molto ricchi di resina e quindi eccessivamente pesanti.
- ◆ Vengono incorporate solo fibre corte che limitano fortemente le proprietà meccaniche del laminato.
- ◆ Le resine devono avere una bassa viscosità per essere spruzzabili. Ciò generalmente compromette le loro proprietà meccaniche/termiche.
- ◆ L'alto contenuto di stirene delle resine spray lay-up significa generalmente che hanno il potenziale per essere più dannose, e la loro viscosità inferiore comporta una maggiore tendenza a penetrare negli indumenti, ecc.
- ◆ Sta diventando sempre più difficile limitare le concentrazioni di stirene nell'aria ai livelli previsti dalla legge.

A causa di queste limitazioni questo sistema è utilizzato solo per involucri semplici e pannelli strutturali poco caricati.

⇒ **Wet Lay-up/Hard Lay-up**

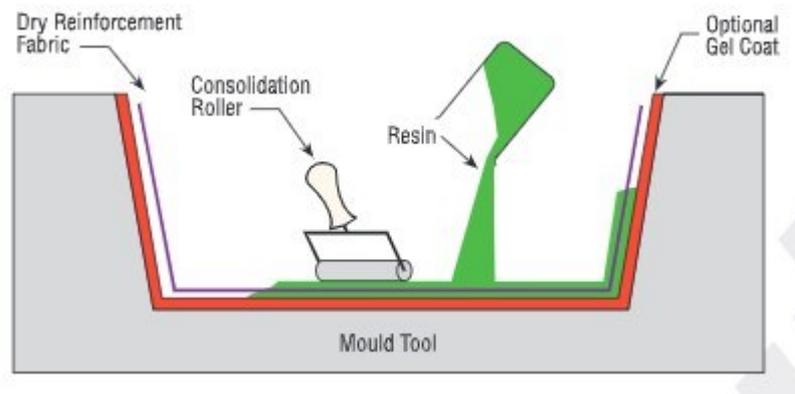


Figura 1.13. schematizzazione tecnica Hand Lay-Up

In questa tecnica le fibre sono sotto forma di tessuti intrecciati, lavorati a maglia, cuciti o accoppiati e vengono impregnati a mano da resine, mediante rulli o spazzole. I laminati vengono poi lasciati indurire in condizioni atmosferiche standard.

La forma assume l'impronta dello stampo, le cui superfici interne devono essere perfettamente pulite (tramite un agente distaccante), poiché la finitura superficiale dello stampo condiziona quello che sarà l'aspetto del pezzo.

I principali vantaggi sono:

- ◆ ampiamente utilizzato per molti anni.
- ◆ principi semplici da insegnare.
- ◆ attrezzature a basso costo, se si utilizzano resine polimerizzanti a temperatura ambiente.
- ◆ ampia scelta di tipi di materiali.
- ◆ contenuto di fibre più elevato e fibre più lunghe rispetto alla laminazione a spruzzo.

Mentre i principali svantaggi sono:

- ◆ La miscelazione della resina, il contenuto di resina laminata e la qualità del laminato dipendono molto dalle capacità dei laminatori. Solitamente non è possibile ottenere laminati a basso contenuto di resina senza l'incorporazione di quantità eccessive di vuoti.
- ◆ Considerazioni sulla salute e sulla sicurezza delle resine. I pesi molecolari inferiori delle resine per stratificazione manuale generalmente significano che hanno il potenziale per essere più dannose dei prodotti a peso molecolare più elevato. La minore viscosità delle resine significa anche che hanno una maggiore tendenza a penetrare negli indumenti, ecc.
- ◆ Limitare le concentrazioni di stirene nell'aria ai livelli regolamentati da poliesteri e vinilesteri sta diventando sempre più difficile senza costosi sistemi di estrazione.

- ◆ Le resine devono avere una bassa viscosità per essere lavorabile a mano. Questo generalmente compromette le loro proprietà meccaniche/termiche a causa della necessità di elevati livelli di diluente/stirene.

Applicazioni tipiche: Pale eoliche standard, imbarcazioni di produzione, modanature architettoniche.

⇒ **Bag Molding**

Il processo 'Bag molding' (stampaggio in sacco) è un processo molto diffuso per stampare materiale rinforzato pre impregnato (prepreg), contenente una resina termoindurente. La tecnica consiste nel sottoporre il materiale composito a determinate condizioni di temperatura e pressione in corso di stampaggio. Questo è possibile con l'utilizzo di un diaframma flessibile, il sacco, usando l'aria per esercitare pressione inserendo il tutto in un'autoclave. Il processo è caratterizzato da tre fasi fondamentali:

- *Sacco sottovuoto;*
- *Sotto pressione;*
- *In autoclave.*



Figura 1.14. ciclo di cura in autoclave di un telaio in monoscocca per la formula SAE

Per eseguire questa tecnica è importante prevedere diverse aree di lavoro per le seguenti fasi:

- i.* **Preparazione:** vengono effettuati controlli, puliti ed applicati distaccanti sulla attrezzatura;
- ii.* **Taglio:** è la fase in cui vengono sagomati i tessuti. Viene effettuato manualmente soprattutto per forme complesse, altrimenti vengono usati sistemi automatici. Per questa fase si può far uso di diversi utensili quali coltelli, forbici, getto d'acqua, laser. L'utilizzo del getto d'acqua garantisce una finitura simile a quella ottenuta con le forbici, ma senza produzione di polvere. Di contro può presentare qualche problema per l'assorbimento dell'umidità. Invece l'utilizzo del laser assicura bordi aguzzi e puliti presentando, però, una zona affetta da calore;
- iii.* **Stratificazione:** gli strati vengono depositati direttamente sullo stampo. Quando le strisce di composito sono stratificate direttamente su strati precedenti tale procedura viene chiamata "ply on ply lay up"; invece, quando il primo strato è posto direttamente sull'attrezzo seguito poi dagli altri strati, tale procedura è chiamata "direct on tool lay up". Nel caso si usi la procedura 'ply on ply' per formare una sequenza di strati, che poi vengono trasferiti in gruppo sull'attrezzo, tale tecnica viene chiamata preplying. Durante l'operazione di stratificazione occorre depositare con cura gli strati seguendo precise procedure; talvolta si invia aria calda con una pistola al fine di rendere il pre impregnato più pieghevole e adesivo. Infine, si eliminano tutte le grinze e le sacche d'aria; tutte queste operazioni vengono ripetute per ogni strato sino a stratificazione completa. In caso di stratificazione bagnata, occorre rivestire con molta cura lo stampo con uno strato sottile e uniforme di resina, e impregnare separatamente ed uniformemente i tessuti in fibre con quest'ultima. Dopo circa 15 minuti bisogna depositare gli strati con cura, evitando di spostare gli strati sottostanti ed eliminando le grinze e sacche d'aria.



Figura 1.15. esempio di stratificazione di un telaio in monoscocca per la formula SAE

- iv.* **Insaccaggio:** a questo punto il pezzo è pronto per essere messo sotto sacco. È importante che tale operazione venga effettuata correttamente, poiché un errore potrebbe diventare causa di scarto del pezzo. Il metodo ed i materiali sono basati sul tipo di deposizione, sulla resina, sullo spessore del pezzo, sulla pressione e temperatura per la polimerizzazione. Nello stampaggio sottovuoto, Figura 1.16., l'insieme di strati viene ricoperto da un sacco (in genere di poliammide o silconico) e sigillato; quindi viene praticato il vuoto sino al posizionamento in forno o autoclave. Per gli spessori più grandi si procede a tappe per eliminare l'aria ed i prodotti volatili secondari;



Figura 1.16. esempio di volante a gusci per una vettura di formula SAE in sacco

- v. **Polimerizzazione:** il ciclo di polimerizzazione è una serie di passi tempo-temperatura e/o tempo-pressione per fare in modo che la resina liquida reticoli, portando il pezzo alla configurazione e resistenza strutturale richiesti. Il ciclo dipende dal sistema di resina adottato, dallo spessore del pezzo, dal tipo di materiale e dallo spessore dello stampo. In alcuni casi è possibile un ciclo di post-reticolazione, per permettere al pezzo di raggiungere i requisiti strutturali e per ridurre le deformazioni. La polimerizzazione può essere effettuata in forno, con la disponibilità di una grande potenza termica per regolare rapidamente la temperatura, ed un sistema di aria circolante o forzata per riscaldare uniformemente il forno stesso. L'autoclave, invece, consiste in un grande recipiente pressurizzato ad aria e/o CO₂ isolato termicamente e riscaldato a vapore con una grande porta circolare. Come per il forno, deve possedere una notevole sorgente termica per fornire rapide variazioni di temperatura, un sistema di pressurizzazione, ed un adeguato impianto per mantenere il vuoto sui pezzi, prima della polimerizzazione e durante il raffreddamento in seguito al ciclo.

PROCESSI A STAMPO CHIUSO

Nei processi a stampo chiuso, la polimerizzazione è ottenuta posizionando resina e rinforzo pre tagliato fra le superfici di stampi preriscaldati, applicando una pressione idraulica sugli stampi. In questi processi si effettua una prima differenziazione di utilizzo, rispetto ai processi a stampo aperto, per produzioni ad elevato numero di pezzi a causa del costo elevato degli stampi. L'elevato costo degli stampi può essere giustificato in caso di produzione di un grande numero di pezzi, in tempi ridotti, riducendo in tal modo i costi unitari. In seguito, possiamo accennare quelli che sono i principali processi produttivi a stampo chiuso.

◆ ***Stampaggio a iniezione sottovuoto***

In questo processo la polimerizzazione può avvenire a temperatura ambiente con stampi in plastica e con stampi metallici in caso di alta temperatura. Si procede inserendo il preformato sopra lo stampo maschio, andando a chiudere il tutto con lo stampo femmina. A questo punto la resina viene inserita nella vasca alla base dello stampo mentre, tramite un'apposita uscita posta in cima, viene creato il vuoto per eliminare aria dal rinforzo. All'uscita della resina pura viene chiuso il sistema di vuoto, lasciando polimerizzare il pezzo a temperatura ambiente o riscaldandolo. Dopo l'indurimento della resina lo stampo viene rimosso, mentre il pezzo viene staccato insufflando aria in pressione grazie ad una valvola posta sullo stampo maschio

◆ ***Stampaggio a matrici accoppianti***

Il preformato o stratificato è posto su uno stampo, mentre il contro-stampo viene premuto contro, applicando una pressione diretta sul lay-up. Gli stampi vengono entrambi preriscaldati, in modo da ridurre la viscosità della resina rendendo possibile la corretta impregnazione delle fibre. Questa procedura può avere problemi dato che l'aria è più solubile nei liquidi sotto pressione, andandosi quindi a disciogliere nella resina e peggiorando così le prestazioni del materiale.

◆ ***Stampaggio per trasferimento***

Questo processo è caratterizzato da una produzione rapida in quanto preriscaldamento e liquefazione/plasticizzazione della carica sono eseguiti in una camera separata, per poi essere spinta nello spazio attraverso un apposito orifizio.

◆ *Stampaggio ad iniezione*

Lo stampaggio ad iniezione è caratterizzato dalla stampa di termoplastica, proveniente da una tramoggia, che viene riscaldata in un cilindro fino a rammollimento e fatta passare attraverso un ugello, grazie all'azione di un pistone per riempire lo stampo.

◆ *Tessitura*

In funzione al posizionamento delle fibre il composito avrà delle caratteristiche completamente differenti. Infatti, se le fibre vengono allineate in una direzione, si riescono ad ottenere elevate proprietà lungo il verso considerato, andando però ad avere delle caratteristiche meccaniche molto basse in direzione trasversale. In caso di laminati soggetti a sollecitazioni piane si può ovviare a questo problema andando a sovrapporre le lamine con fibre allineate in più direzioni. Nel caso di stati di sollecitazione triassiale, molto frequente nella pratica comune, fabbricare pezzi aventi buone caratteristiche in tre o più direzioni diventa un problema tecnologico più complesso. Compositi tridimensionali di solito sono formati fabbricando una struttura tridimensionale di rinforzo ed impregnando con resina. Diverse tecniche sono state sviluppate per formare strutture rinforzate tridimensionali. Ciò implica una tessitura su telai speciali che intrecciano strati in vario modo. Fra i tipi di forme tessili si annovera, oltre ai tessuti con vari tipi di orditi, la tecnica "braiding" con la quale gli strati sono intrecciati ed avvolti ad elica. Questa tecnica può essere considerata come una combinazione di tessitura e filament winding, dato che l'avvolgimento viene effettuato attorno ad un mandrino. Le fibre sono vincolate meccanicamente le une con le altre; questo permette al pezzo di resistere meglio a torsione, taglio ed all'impatto. Con questa tecnologia si possono ricavare pezzi piatti o tubolari. In quelli tubolari, i fasci sono stratificati a forma di eliche e possono essere polimerizzati ponendoli in uno stampo femmina e applicando la pressione dall'interno tramite un sacco; in tal modo si realizza una superficie esterna liscia. Altro metodo, che porta ad una superficie interna liscia, è quello di impregnare uno stampo maschio riscaldato o mandrino ed applicare la pressione esterna in autoclave.

⇒ **Resin Transfer Molding (RTM)**

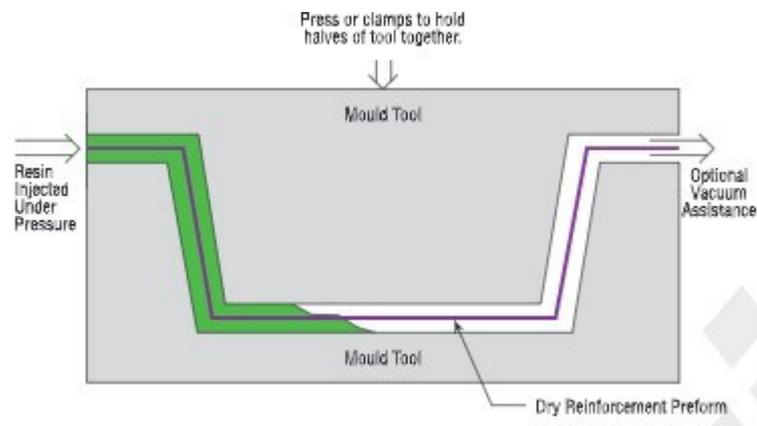


Figura 1.17. schematizzazione RTM

I tessuti sono disposti come una pila asciutta di materiali. Questi tessuti sono talvolta pre pressati alla forma dello stampo e tenuti insieme da un raccogliitore. Queste "preforme" vengono quindi posizionate più facilmente nello stampo. Un secondo stampo viene quindi bloccato sul primo e la resina viene iniettata nella cavità. Il vuoto può anche essere applicato alla cavità dello stampo per aiutare la resina a essere aspirata nei tessuti, e questo è noto come iniezione di resina assistita da vuoto (VARI). Una volta che tutto il tessuto è stato bagnato, gli ingressi della resina vengono chiusi e il laminato viene lasciato indurire. Sia l'iniezione che la polimerizzazione possono avvenire a temperatura ambiente o elevata.

Il processo garantisce la realizzazione di componenti complessi, inclusi componenti strettamente tollerati e pannelli curvi. Gode di diversi vantaggi:

- ◆ È possibile ottenere laminati ad alto volume di fibre con un contenuto di vuoti molto basso.
- ◆ Si riesce ad avere un buon controllo in ambito ambientale, di sicurezza e di salute grazie all'involucro di resina.
- ◆ Possibili riduzioni di manodopera.

- ◆ Entrambi i lati del componente sono a contatto con le superfici dello stampo.
- ◆ È possibile utilizzare inserti metallici.

Principali svantaggi:

- Gli utensili abbinati sono costosi e pesanti per resistere alle pressioni.
- Generalmente limitato a componenti più piccoli.
- Possono formarsi aree non impregnate che danno origine a pezzi di scarto molto costosi.

La popolarità del processo RTM nell'industria aerospaziale è strettamente correlata alla possibilità di produrre complesse strutture 3D net-shape. Questa possibilità deriva dallo sviluppo delle preforme, che vengono preparate individualmente e costituiscono lo scheletro del prodotto finale, semplificando l'operazione di stampaggio e riducendo i costi e i tempi del processo. Quando la produzione è medio-alta, le preforme industrializzate possono ammortizzare i costi in un periodo di tempo relativamente breve. Esistono numerosi metodi di produzione e la scelta dipende dalla lavorabilità, fattibilità geometrica, proprietà strutturali della parte stampata e tempo/costo. Ovviamente, la struttura della preforma incide fortemente sulle proprietà del prodotto finito e del processo produttivo a causa della diversa permeabilità, drappaggio e comprimibilità. La scelta delle fibre di rinforzo dipende dalle proprietà meccaniche desiderate. Durante la lavorazione, la preforma può essere danneggiata, quindi vengono forniti rivestimenti (coating) con diverse funzioni: funge da legante (binder) per mantenere le fibre legate, da lubrificante per ridurre l'attrito tra le fibre, aumenta le proprietà bagnanti delle fibre e l'adesione della resina. Il tipo di rivestimento utilizzato è specifico per ciascuna resina utilizzata perché deve essere disciolta da essa. Tipicamente, la frazione in volume da ottenere è di circa il 60%. Se il valore è più basso, le fibre sono state compattate troppo o ce ne sono troppe.

1.3 ADDITIVE MANUFACTURING

Per “Additive Manufacturing” (AM) s’intende l’insieme di tecnologie che consentono di realizzare degli oggetti partendo da un modello 3D, precedentemente progettato su computer, per poi produrlo aggiungendo il materiale necessario uno strato dopo l’altro. Si differenzia considerevolmente dalle tecnologie tradizionali di produzione tramite sottrazione (es. tornitura, fresatura ecc.) e formative, perché partono da un blocco di materiale che viene deformato plasticamente o dal quale viene rimossa meccanicamente la parte in eccesso, con formazione di trucioli. Invece, nel caso dell’Additive Manufacturing, i punti di partenza possono essere polveri, filamenti o altri materiali che vengono depositati esclusivamente dove è necessario e nel quantitativo indispensabile, riuscendo così a garantire un elevato risparmio di materia prima e tempo di produzione. Inoltre questa tecnologia trova applicazioni in svariati settori dell’industria come:

- ◆ **Settore aerospaziale:** per la produzione di accessori con peso ridotto grazie a operazioni di ottimizzazione topologica e generative design.
- ◆ **Settore automotive:** per la produzione di componenti a basso peso, accessori e pezzi di ricambio.
- ◆ **Settore medico/farmaceutico:** per la produzione di impianti e protesi, modelli di corpi umani per la formazione medica, stampaggio di tessuti organici per la fase di test nello sviluppo di nuovi prodotti medicinali ecc.
- ◆ **Settore edilizio:** processi di stampa in calcestruzzo per la realizzazione di abitazioni.
- ◆ **Attrezzatura sportiva.**

VANTAGGI

L'AM è una tecnologia che è stata in grado di modificare drasticamente lo sviluppo e la realizzazione di oggetti, portando ad una vera e propria rivoluzione industriale.

La stampa 3D introduce un nuovo concetto: depositare il materiale solo dove serve senza problematiche associate alla complessità dei componenti. Difatti queste tecnologie permettono la realizzazione di parti anche molto complicate, non sempre producibili con le tecniche comunemente utilizzate. L'aumento di complessità, tuttavia, non comporta necessariamente un aumento del costo di produzione del pezzo, a differenza di quanto accade con le tecniche tradizionali. Questa caratteristica garantisce una forte libertà alla progettazione, aprendo la strada a nuovi sistemi di design capaci di ottimizzare le forme e il peso delle parti.

La manifattura additiva è costituita da diverse proprietà e caratteristiche:

- ◆ **Ecosostenibilità:** il materiale non utilizzato in un processo di stampa può essere riciclato. La possibilità di effettuare un redesign permette di ottenere componenti più leggeri, con conseguente riduzione del materiale utilizzato nel processo di produzione. La riduzione del peso comporta anche un minore consumo di carburante nell'ambito dei trasporti, riducendo così le emissioni ambientali.
- ◆ **Ridotto time to market.**
- ◆ **Produzione su richiesta.**
- ◆ **Elevato grado di personalizzazione del prodotto:** la modifica parziale dell'oggetto risulta facilitata perché non viene variato il processo produttivo, ma si agisce esclusivamente sui disegni CAD, rendendo molto semplice la personalizzazione del prodotto per ogni cliente.
- ◆ **Riduzione del numero di componenti:** riuscendo a produrre parti complesse permette di ridurre il numero di componenti degli assemblati.



Figura 1.1. Esempio di applicazione dell'additive manufacturing per il settore biomedicale.



Figura 1.2. Esempio di applicazione dell'AM nell'ambito sportivo.

CONFRONTO

L'AM permette la realizzazione di parti in maniera automatizzata e con elevata possibilità di personalizzazione del prodotto. I tempi di stampa sono, però, ancora molto lunghi, da questo si evince quindi che non sia una tecnologia adatta ad elevati volumi di produzione. Il costo del prodotto lo si può collocare in una posizione intermedia tra produzione di massa e produzione artigianale tradizionale.

Il costo di produzione non è funzione della complessità del pezzo e questo permette di avere una grande libertà di progettazione.

Un confronto può essere effettuato tra l'AM e le tecnologie basate sull'utilizzo di macchine a controllo numerico (CNC), dove possiamo notare una similitudine nell'utilizzo di computer e modelli virtuali. Oltre la sostanziale differenza tra questi due sistemi, l'approccio additivo da una parte e sottrattivo dall'altra, possiamo osservarne altre in termini di:

◆ **Materiali**

La stampa 3D è stata sviluppata a partire da materiali polimerici e cere, solo successivamente sono stati introdotti materiali compositi, ceramici e metallici. Riguardo questi ultimi, ci sono ancora molte leghe non stampabili per via delle particolari condizioni di processo e solidificazione. Inoltre non c'è da escludere che il processo di additive manufacturing può causare vuoti e anisotropia nel materiale. Dall'altro lato, le CNC sono adatte a lavorazione di metalli e materiali duri per la produzione di parti precise, omogenee e con proprietà buone ma soprattutto prevedibili.

◆ **Velocità**

La velocità di lavorazione, tipicamente, è di gran lunga maggiore nelle lavorazioni con macchine CNC rispetto quelle di AM. Nonostante ciò la stampa 3D è spesso l'unico processo adottabile per la realizzazione di una parte, mentre i processi tradizionali sono prettamente multifase, richiedendo trasporto e riposizionamento della parte su diversi macchinari.

◆ **Accuratezza**

L'accuratezza è dipendente dal processo considerato, ma solitamente la precisione raggiungibile con metodi sottrattivi non sono ottenibili con sistemi di stampa 3D.

- ◆ **Complessità**

La complessità di una parte solitamente è a vantaggio dell'impiego di tecnologie di manifattura additiva.

- ◆ **Programmazione**

La programmazione delle macchine CNC include la selezione degli utensili, delle velocità, della posizione, dell'angolo di avvicinamento ecc. Nell'AM, oltre la maggiore semplicità di programmazione in caso di errori non ci sarebbero ripercussioni gravi, mentre nel caso delle macchine CNC, degli errori comporterebbero danni alla macchina e agli attrezzi utilizzati.

1.3.1 TECNOLOGIE DI ADDITIVE MANUFACTURING

Le tecnologie additive possono essere suddivise in tre macroaree, basate sulle caratteristiche di consistenza della materia prima:

- ◆ **Polveri:** le tecniche sono basate sulla sintetizzazione, sulla fusione delle polveri e la deposizione di un legante chimico su un letto di polvere omogeneo.
- ◆ **Solidi:** le tecniche prevedono l'incollaggio stratificato di fogli o l'estrusione di un materiale solido o semisolido.
- ◆ **Liquidi:** sono tecniche di fotopolimerizzazione tramite lampade UV o di stampaggio a getto.

Le varie tecnologie sono scelte in base ad una serie di parametri:

- *Resistenza meccanica del pezzo.*
- *Tipo di materiale.*
- *Finitura superficiale.*

- *Velocità di produzione.*
- *Costo finale.*

Le principali tecnologie di fabbricazione additiva le si possono suddividere nelle seguenti famiglie di processi:

- ◆ **Fotopolimerizzazione** (Vat polymerization).
- ◆ **Estrusione di materiale** (Material extrusion).
- ◆ **Getto di materiale** (Material jetting).
- ◆ **Getto di legante** (Binder jetting).
- ◆ **Laminazione di fogli** (Sheet lamination).
- ◆ **Fusione a letto di polvere** (Powder bed fusion).
- ◆ **Deposizione diretta** (Direct energy deposition).

Nei due paragrafi successivi vado ad analizzare nello specifico due tipologie di fabbricazione, che ho utilizzato personalmente, in facoltà, per produrre dei componenti utili alla realizzazione del processo di binderizzazione.

POWDER BED FUSION

La Powder Bed Fusion è processo di fabbricazione additiva che sfrutta l'energia termica per fondere e solidificare una regione di un letto di polvere, strato dopo strato, posizionata su di un piano mobile in direzione verticale. Una volta completato uno strato, la piattaforma mobile si muove verso il basso e un elemento mobile deposita nuova polvere per lo strato successivo. Al termine della stampa la polvere non processata viene recuperata e riutilizzata. .

Il corpo 3D è quindi realizzato come sovrapposizione di strati di materiale fuso e solidificato.

I processi PBF sono costituiti da elementi base: fonte di energia termica per portare a fusione la polvere (laser, fasci di elettroni o lampade a infrarossi), un sistema di controllo delle zone di fusione di ogni strato e un meccanismo per la distribuzione su strati della polvere.

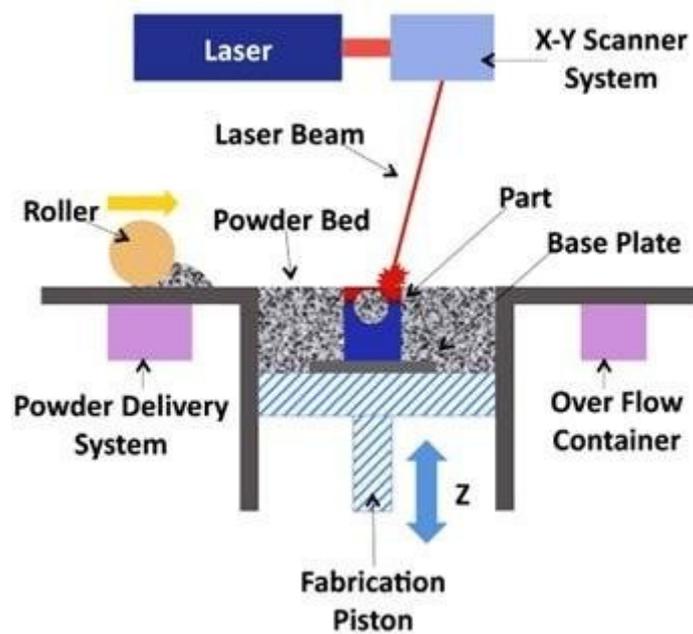


Figura 1.3. Schema del processo di fusione a letto di polvere

I principi del processo a letto di polvere sono diversi, quali:

- ◆ **Selective laser sintering (SLS)**

È costituito da un laser fisso diretto verso uno specchio mobile, che direziona il fascio verso la polvere il quale viene sinterizzata, legandosi ai granelli circostanti con legami molecolari. I pezzi realizzati con questo processo sono spesso caratterizzati da un'elevata porosità da cui conseguono caratteristiche meccaniche non elevate.

- ◆ **Selective laser melting**

Questo processo è simile al precedente, con l'unica differenza che i singoli granelli vengono fusi in un pezzo monolitico, rendendolo quindi utilizzabile solo con polveri metalliche pure, in assenza di additivi.

- ◆ **Electron beam melting**

In questo caso si sfrutta come fonte di energia termica un fascio di elettroni che, prima di colpire il letto di polvere, vengono fatti passare tra due magneti rotanti ad anello. Anche questo sistema è utilizzabile solo con polveri metalliche pure, non additivate ad anello. Anche questo sistema è utilizzabile solo con polveri metalliche pure, non additivate.

DIRECT ENERGY DEPOSITION

Questo processo è caratterizzato dall'erogazione simultanea, attraverso un ugello, di polvere metallica, gas di protezione e un fascio laser. Tramite un gas inerte viene trasportata la polvere, la quale viene proiettata lungo la traiettoria del fascio laser in modo selettivo, ossia solo dove è strettamente necessario. L'energia emanata dal laser fonde parzialmente le particelle di metallo, che si fondono completamente a contatto con il bagno di fusione, andando a creare così un legame metallico tra polvere e il substrato. Nel processo è previsto uno spostamento del laser o del substrato, in modo da permettere al bagno di fusione di solidificarsi e produrre una piccola zona rialzata di metallo solido.



Figura 1.4. schema del processo a deposizione diretta

1.3.2. MATERIALI

Le tecnologie di produzione additiva permettono l'utilizzo di varie tipologie di materiali che si possono suddividere in:

POLIMERI

- ◆ **PLA:** materiale adatto a numerose applicazioni grazie alle buone caratteristiche meccaniche, basse temperature di stampaggio, buona stabilità e ritiro ridotto. È considerato un materiale eco-friendly, in quanto deriva dall'amido di mais.
- ◆ **ABS:** adatto alle applicazioni richiedenti elevati sforzi, grazie alle ottime proprietà meccaniche come alta resistenza meccanica e al graffio, buona resistenza al calore ed elevata rigidità. Di contro, consta di un elevato ritiro (warping).
- ◆ **Nylon:** caratterizzato da proprietà importanti grazie alla buona saldabilità su sé stesso, garantendo così una migliore qualità superficiale. Permette di stampare senza necessità di scaldare il piano, ma ha bisogno di temperature di stampaggio superiori a 250°. Inoltre è molto sensibile all'umidità.
- ◆ **HDPE:** molto diffuso per merito della sua atossicità, basso assorbimento d'acqua (applicazioni alimentari) ed è molto resistente agli agenti chimici.

- ◆ **PVA:** utilizzato per la creazione di supporti da eliminare grazie alla sua idrosolubilità. Necessita di elevate temperature di stampa e va conservato in un luogo asciutto per evitarne il degrado. Questi materiali garantiscono costi inferiori sia a livello di tecnologie di stampa sia del materiale stesso.

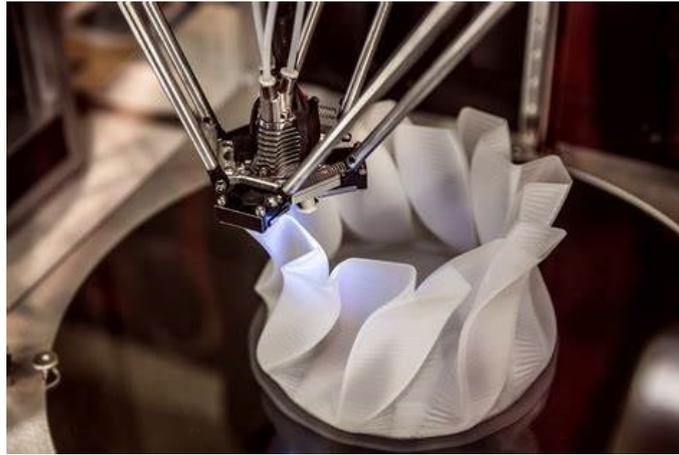


Figura 1.5. Esempio di additive manufacturing con materiali polimerici

METALLI

- ◆ **Alluminio:** ottimo compromesso fra capacità termiche e peso contenuto.
- ◆ **Cobalto-cromo:** ottime proprietà termiche e meccaniche che migliorano con il salire della temperatura, fino a 500-600°C. Presenta un'elevata resistenza alla corrosione.
- ◆ **Nichel:** elevata resistenza alla temperatura e all'ossidazione e ottime caratteristiche meccaniche.
- ◆ **Acciaio:** è la lega più utilizzata grazie al rapporto favorevole costo/prestazioni.
- ◆ **Titanio:** uso diffuso per applicazioni biomediche, grazie all'elevata biocompatibilità, le ottime proprietà meccaniche e la buona resistenza alla corrosione.

Questi materiali offrono considerevoli prestazioni meccaniche richiedendo però tecnologie più costose e complesse.

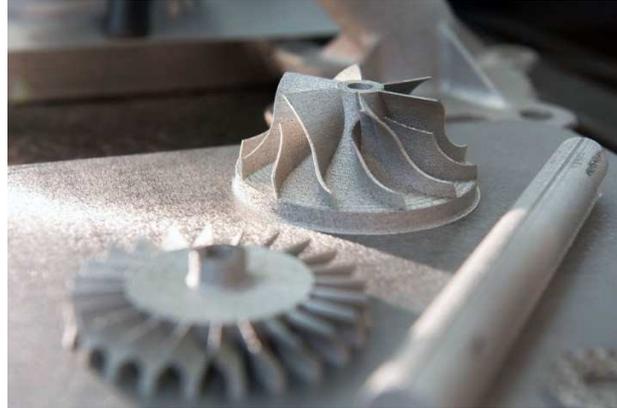


Figura 1.6. esempio additive manufacturing di materiali metallici

2. MATERIALI E METODI

Dopo gli anni 70 la richiesta di materiali compositi subisce una crescita esponenziale grazie alle loro proprietà intrinseche come leggerezza, alta resistenza, rigidità, riduzione di peso ecc. Inoltre, con il crescente sviluppo in parallelo della tecnologia additiva è nata l'esigenza di combinare questo tipo di tecnologia con l'utilizzo di materiali rinforzati in fibra.

In concomitanza di questa necessità ne deriva però un problema, caratterizzante tutte le strutture filiformi, ossia la difficoltà di manipolazione che a causa della loro consistenza si ha una rigidità a compressione praticamente nulla rendendo arduo il loro utilizzo. questa complicazione è solitamente posseduta da tutte le strutture filiformi indipendentemente dal materiale in questione. Questa problematica può essere risolta mediante l'utilizzo di un binder che ne conferisce una maggiore rigidità migliorandone quindi la maneggiabilità.

L'oggetto su cui verte questa tesi è sull'applicazione del binder su di un filamento in fibra di carbonio, per rendere quest'ultima utilizzabile in ambito delle tecnologie

additive e sui test di trazione, effettuati sui filamenti con diverse concentrazioni di binder.

2.1 MATERIALI

2.1.1. Fibra di carbonio

L'utilizzo delle fibre di carbonio risale al 1879 con Thomas Edison, che impiegò il filamento incandescente per la produzione della prima lampadina, in seguito sostituito con il tungsteno. La prima fibra di carbonio ad alte prestazioni fu creata nel 1958 che consisteva semplicemente in sottili filamenti di grafite disposti in fogli.

La fibra di carbonio si presenta con una struttura cristallina basata sulla grafite, consistendo in aggregati di atomi di carbonio a struttura planare disposti secondo simmetria esagonale regolare. Grazie alle forze di van der Waals e a legami metallici si hanno i legami interni ad un layer, mentre i legami tra layer sono dovuti solo dalle forze di van der Waals.

Le fibre di carbonio possono essere classificate:

- in base alle loro caratteristiche meccaniche:
 - ◆ GP (general performance): caratterizzati da una resistenza a trazione non particolarmente elevata con un modulo di Young non superiore a 200GPa;
 - ◆ HP (high performance): caratterizzati da una resistenza a trazione migliore dei GP con un modulo di Young che va dai 150 GPa ai 600 GPa;
 - ◆ SM (standard moduls): hanno un modulo di Young che non supera i 250GPa.

- In base al processo produttivo:
 - ◆ Fibre di carbonio da poliacrilonitrile (PAN): ottenute attraverso stabilizzazione, carbonizzazione ed eventuale trattamento termico ad elevata temperatura del poliacrilonitrile;

- ◆ Fibre di carbonio da pece isotropica: ottenute da fibre di pece sottoposte a stabilizzazione e carbonizzazione
 - ◆ Fibre di carbonio da pece anisotropica: ottenute da pece mesogenica convertita in pece mesofasica durante la filatura; tale pece mesofasica è poi sottoposta a stabilizzazione, carbonizzazione e trattamento termico ad elevata temperatura
 - ◆ Fibre di carbonio da rayon: ottenute da fibre di rayon sottoposte a pretrattamento chimico e carbonizzazione; tale tipologia di fibre di carbonio non vengono più prodotte industrialmente
 - ◆ Fibre di carbonio da fase gas: ottenute da una fase gassosa contenente idrocarburi e catalizzatori solidi; tali fibre di carbonio non sono attualmente commercializzate
- In base alla struttura, ossia in base alla materia prima utilizzata:
 - ◆ Grafitica: se trattate termicamente sono caratterizzate da elevata rigidità ed elevata conducibilità termica;
 - ◆ Turbostratica: sono formate da una struttura cristallina formata da piani ciascuno deviato rispetto l'altro e sono caratterizzate da un elevato carico di rottura.

Nel caso in questione sono state utilizzate bobine in fibre di carbonio a base di poliacrilonitrile (PAN) costituito da fasci (roving) di singoli filamenti di carbonio che di solito sono intrecciati per creare un tessuto in fibra di carbonio intrecciato ma può essere utilizzato anche come rinforzi unidirezionali. La bobina può essere formata da diversi numeri di filamenti che possono essere da 3K, 6K, 12K dove nel nostro caso è stato scelto il rocchetto da 6K (6000 filamenti) con sezione generica.



Figura 2.1. bobina fibra di carbonio 6K

Possiamo analizzarne i principali vantaggi che caratterizzano questo materiale:

- Resistenza specifica eccezionalmente elevata.
- Modulo specifico elevato.
- Coefficiente di dilatazione termica molto basso.
- Elevata resistenza a fatica.
- Alta conduttività termica.

Li seguono, però, dei contro:

- Basso allungamento a rottura.
- Bassa resistenza agli urti.
- Alta conduttività elettrica che può generare problemi (cortocircuito).
- Costo elevato.
- Difficile da smaltire.

Nei settori in cui le performance hanno maggior importanza del costo, questi materiali sono diffusissimi come nel settore Aerospace, racing, sportivo e civile.

2.1.2 Binder

Come accennato nell'introduzione, per migliorare la maneggiabilità della fibra di carbonio, sono stati utilizzati due "binder" differenti, in particolare:

1) EPIKOTE™ Resin 05390

È un legante in polvere a base epossidica, che viene applicato come sistema hot melt per stabilizzare rinforzi compositi in vetro e/o carbonio e creare preforme in fibra. EPIKOTE™ Resin 05390 è uno strumento universale per varie applicazioni di preformatura con lunga conservabilità, temperatura di rammollimento compresa tra 80 - 90°C, ottima applicazione, comportamento e compatibilità con matrici in resina epossidica. La resina è adatta a produrre preforme per un'ampia gamma di parti composite come quelle automobilistiche, parti strutturali o esterne, o compositi per applicazioni industriali, eoliche e trasporto di massa.

Caratteristiche e vantaggi

- ◆ Buon comportamento di scorrimento alla temperatura di applicazione.
- ◆ Ottima compatibilità con i sistemi a resina epossidica.
- ◆ Processo reversibile di preformatura nell'intervallo di temperatura 80-90 ° C.
- ◆ Ottima lavorabilità tramite applicazione di polvere sul tessuto.

Proprietà	Unità	Valore	Metodo test
Distribuzione dimensioni particelle			ISO8130-1
Particelle <12 µm	%	8-12	
Particelle < 200 µm	%	99.5	

Proprietà	Unità	Valore	Metodo test
Distribuzione dimensioni particelle			ISO8130-1
Particelle <12 µm	%	8-12	
Particelle < 200 µm	%	99.5	

2) EPIKOTE™ Resin TRAC 06150

EPIKOTE™ Resin TRAC 06150 viene utilizzato con l'aggiunta di EPIKURE™ Curing Agent TRAC 06150 che è l'agente indurente e sono imprescindibili l'uno dall'altro. Può essere utilizzato con l'aggiunta di HELOXY™ Additive TRAC 06805 che è un additivo distaccante.

Sistema di resina a bassa viscosità progettato per applicazioni RTM con eccellente bagnabilità e adesione caratteristiche su fibre di vetro, carbonio o aramidiche. I vantaggi di questo sistema sono una bassa viscosità durante infusione (2 min a 100°C < 150mPas) e un ciclo di stagionatura breve, che consente uno sformato precoce (es. 5 min a 120°C). Gli usi tipici includono, ma non sono limitati, alla produzione di parti strutturali per autoveicoli come parti del telaio o del telaio stesso, pannelli del pavimento, paratie monoscocca e struttura esterna e parti strutturali visibili come tetti, pilastri, testate e coperchi.

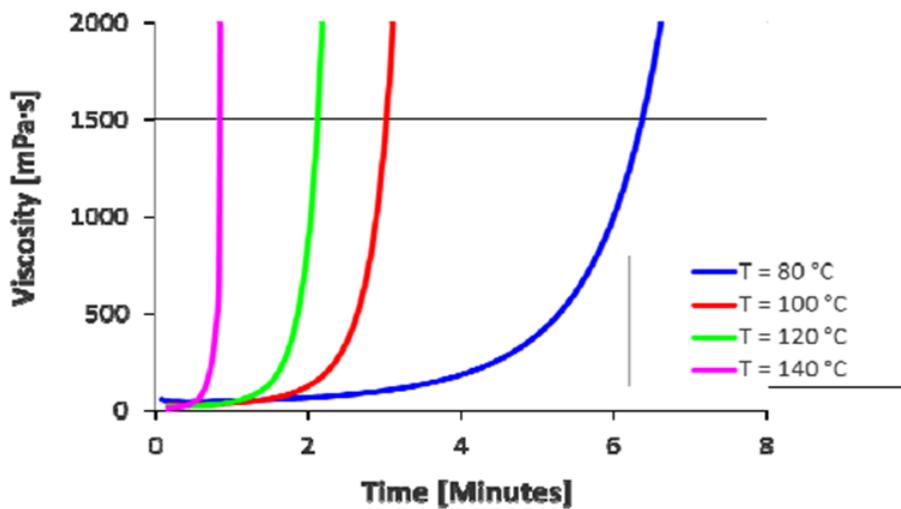
I benefici di questa resina sono:

- ◆ Bassa viscosità durante l'iniezione.
- ◆ Facile da lavorare grazie al comportamento termolatente:
 - o Tempo di infusione lungo (90 sec a 120°C).
 - o Sviluppo rapido della temperatura di transizione vetrosa (TG).
 - o Ciclo di polimerizzazione breve (es. 5 min a 120°C).
- ◆ Eccellenti proprietà bagnanti delle fibre.
- ◆ Eccellenti prestazioni termiche e meccaniche.
- ◆ Buona qualità della superficie per le parti verniciate.

Il sistema mostra una buona lavorazione nell'intervallo di temperatura compreso tra 80 e 140 °C e la totale polimerizzazione può essere generalmente raggiunta in 5 minuti a 120°C. Temperature di lavorazione più elevate sono possibili, ma vanno a ridurre il pot life (tempo che di vita utile prima che l'aumento di viscosità non la rende più lavorabile). Un aumento della temperatura di 10 °C riduce il pot life di circa il 50%. Diverse temperature durante la lavorazione non hanno effetti significativi sulle proprietà meccaniche del prodotto indurito.

Elaborazione dati		Unità	Valore
Viscosità	a 25°C	mPa.s	1200+/-100
	a 80°C	mPa.s	30+/-5
	a 100°C	mPa.s	13+/-3
Pot life	a 25°C	Min	120+/-10
Tempo di gelificazione	a 80°C	s	330+/-30
	a 100°C	s	210+/-30
	a 120°C	s	150+/-30
	a 140°C	s	90+/-30
Incremento viscosita dopo 60s/120s/180s	a 80°C	mPa.s	47/63/100
	a 100°C	mPa.s	33/123/1402
	a 120°C	mPa.s	40/865/>100000
	a 140°C	mPa.s	20070/>100000/-

Viscosity profiles data of formulation at different temperatures



Proprietà	unità	valore	Metodo test
Tg, DSG			DSC (10K/min)
Onset	°C	118+/-2	
Punto medio	°C	124+/-2	
Coefficiente di dilatazione termica	Ppm/K	<75	ISO 11359-2
Prova di trazione a RT			DIN EN ISO 527-1
Resistenza a trazione	Mpa	85+/-2	
Modulo di tensione	Mpa	2900+/-100	
Allungamento a rottura	%	6 – 8	
Prova di trazione a RT			DIN EN ISO 178
Resistenza a flessione	MPa	130+/-5	
Modulo a flessione	MPa	3000+/-100	
Charpy impact at RT	mJ/mm2	24+/-2	ISO 179
Prestazioni a frattura			ISO 17281
Tenacità a frattura	MpaVm	0.75+/-0.05	
Energia di frattura	J/m2	225+/-5	
Assorbimento d'acqua	%	<0.4	DIN EN ISO 62
Ritiro totale	Vol.%	<4	calculated DIN 16954
Durezza	Shore D	85 – 86	DIN 53505-D
Densità a 23°C	Kg/l	1.151 – 1.155	DIN 53479 A

2.1.1 Acetone

L'acetone è un elemento fondamentale utilizzato come solvente, realizzando una miscela con apposite quantità di binder, da cui si ottiene un bagno utile all'esecuzione della binderizzazione di un filamento di fibra di carbonio, tramite un metodo sviluppato e brevettato da 'Anisoprint'.

2.2 METODOLOGIA PRODUTTIVA

L'oggetto su cui verte questa tesi è l'applicazione del binder su di un filamento di fibra di carbonio per ovviare al problema citato inerente alla difficoltà di manipolazione, per poi studiarne le caratteristiche del materiale composito (fibra e binder) tramite prova di trazione.

Questo capitolo riguarderà l'analisi della soluzione brevettata dalla compagnia 'ANISOPRINT':

Principalmente la soluzione realizzata riguarda il settore dei materiali compositi, e può essere utilizzata per la fabbricazione di parti e strutture in materiali compositi come ad esempio staffe, strutture a rete e a nido d'ape, raccordi ecc. Quindi il loro impiego abbraccia diversi settori come il settore aeronautico, missilistico e spaziale, automobilistico, medico ecc.

Il filamento composito di supporto contiene fibre di rinforzo impregnate con un legante termoindurente, che può avere una sezione trasversale a forma di cerchio (o di ellisse) con un diametro di 0.1-0.7mm. Il filamento, una volta impregnato, viene sottoposto a calore per poter permettere una cura completa del legante termoindurente.

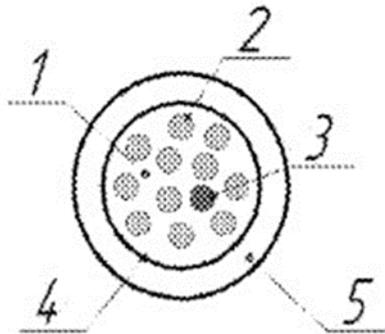


Figura 2.1. sezione trasversale contenente il filamento rinforzante di carbonio

(1-Matrice del composito; 2- fibra di rinforzo; 3-fibra funzionale; 4- filamento composito; 5- rivestimento preimpregnato.)

Il filamento composito (Fig.2.1.) è uno stoppino di fibra impregnato con materiale costituente la matrice (1). Lo stoppino può contenere fibre di rinforzo come fibre di carbonio, di vetro, aramitiche, ecc. o altre fibre funzionali (3) come fibre ottiche, conduttive e rame.

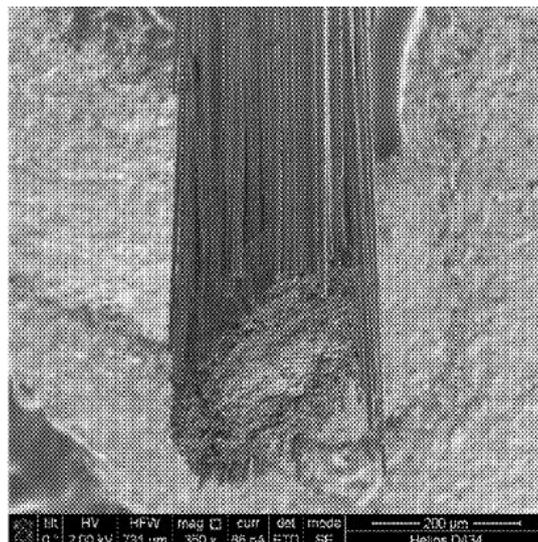


Figura 2.2. la micrografia del materiale composito

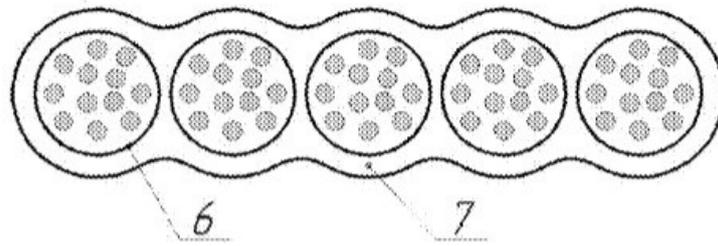


Figura 2.3. sezione trasversale di un tessuto di prepreg

6-filamento composito; 7- polimero termoplastico

Il filamento viene prodotto in un apposito macchinario costituito da un porta bobina, dotato di una bobina con fibre di rinforzo, un impregnatore che impregna il rinforzo con un legante termoindurente, due camere di trattamento termico per una cura completa del legante (dove la temperatura è 70-130°C nella prima camera, e 160-400° C nella seconda camera) e un ricevitore, composto da una bobina che assicura il tiro necessario al filamento. Per realizzare un preimpregnato, la macchina è dotata di un applicatore per apporre un rivestimento termoplastico su uno stoppino, completamente curato e impregnato con un legante termoindurente.

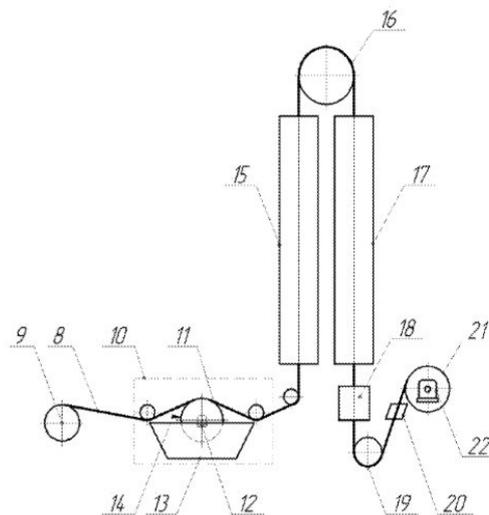


Figura 2.4. schematizzazione macchinario per eseguire la binderizzazione

8-bobina della fibra di rinforzo; 9-portabobina; 10-impregnatore; 11-rullo impregnante; 12-cuscinetto rullo impregnante; 13-bagno con binder; 14- raschietto; 15- 1°camera calda; 16- ruota d'inversione; 17- 2° camera calda; 18- applicatore di rivestimento termoplastico; 19- tamburo ricevente; 20-guida; 21-ricevitore di prepreg finito; 22 cuscinetto ricevitore.

Il principale scopo di questa ideazione è:

- ◆ ridurre la complessità della fabbricazione di parti con una fabbricazione termoplastica di parti a matrice termoplastica;
- ◆ ridurre i tempi di fabbricazione del prodotto evitando la polimerizzazione a lungo termine del legante;
- ◆ aumentare la durata di conservazione dei materiali
- ◆ migliorare l'efficienza della fabbricazione di prodotti da materiali compositi.

Di principale importanza è che l'invenzione è particolarmente utile per l'implementazione nel processo additivo della produzione di parti in materiale composito, come la stampa 3D.

Durante il lavoro di tesi sono stati utilizzati due differenti binder, uno con un comportamento termoplastico (EPIKOTE™ Resin 05390), che indicheremo con **A** ed un altro con un comportamento termoindurente (EPIKOTE™ Resin TRAC 06150) che indicheremo con **B** con differenti concentrazioni in particolare:

Tipo di provino	Quantità di binder (g)	Quantità di acetone (g)
A1	0.264	10
A2	0.147	10
A3	0.1	10
A4	0.075	10
A5	0.032	10
B1	0.264	10
B2	0.14	10
B3	0.05	10
B4	0.032	10

2.3 TEST DI TRAZIONE

La prova di trazione è tra le prove più importanti utilizzata tra le prove meccaniche distruttive. Viene eseguita misurando in ogni istante di tempo la forza applicata e l'allungamento del provino, fornendoci il comportamento sforzi-deformazioni di un materiale. Essa consiste nel sottoporre il provino ad una forza di trazione unidirezionale piano piano crescente, fino ad un valore tale da determinare la rottura. Il provino viene collocato in una macchina di prova dalle estremità mediante afferraggi, di cui uno fisso e l'altro solidale alla traversa mobile della macchina che, spostandosi, permette l'applicazione del carico.

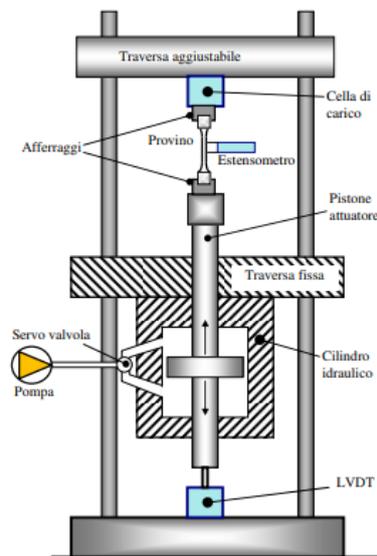


Figura 2.5. Esempio di macchina per eseguire prova di trazione

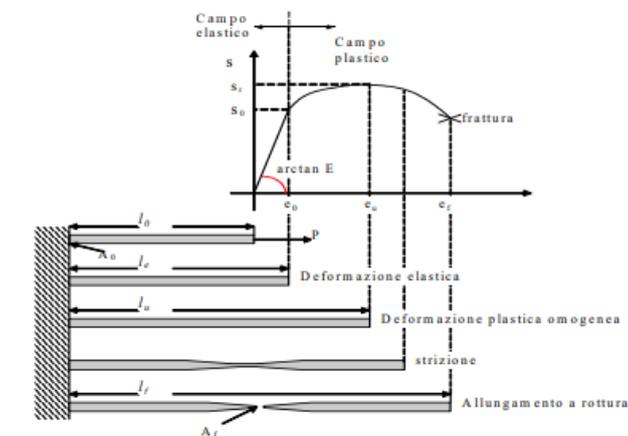


Figura 2.6. curva dei valori nominali di un provino sottoposto a trazione

Nella pratica comune i provini sono standardizzati con sezione che può essere circolare o rettangolare. Gli afferraggi nel caso di un provino standard in metallo sono caratterizzati da un diametro maggiore, per conferire maggiore robustezza ed evitare la rottura in quei punti.

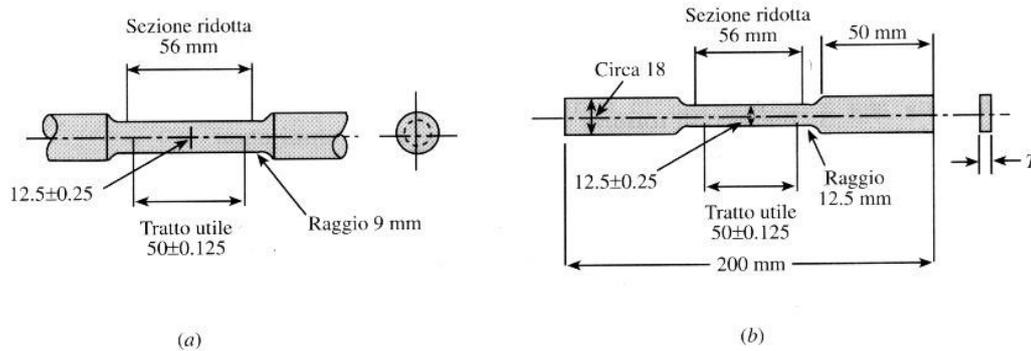


Figura 2.7. provini standard con sezione circolare (a) e sezione rettangolare (b)

Nel caso di trazione per fibre la questione è leggermente più complicata. Come è facile intuire, un materiale fibroso non ha una presa agevole, di conseguenza si utilizzano due tabs (piastrine) metalliche incollate fra di loro, tenendo saldo il filamento. Le piastrine vengono tenute salde fra di loro mediante una colla epossidica bicomponente. Si effettua, per garantire una presa di maggiore efficacia, un'azione di carteggiatura grossolana sulle superfici delle tabs aumentando così la rugosità per assicurare una maggiore area a disposizione al collante per fare presa.

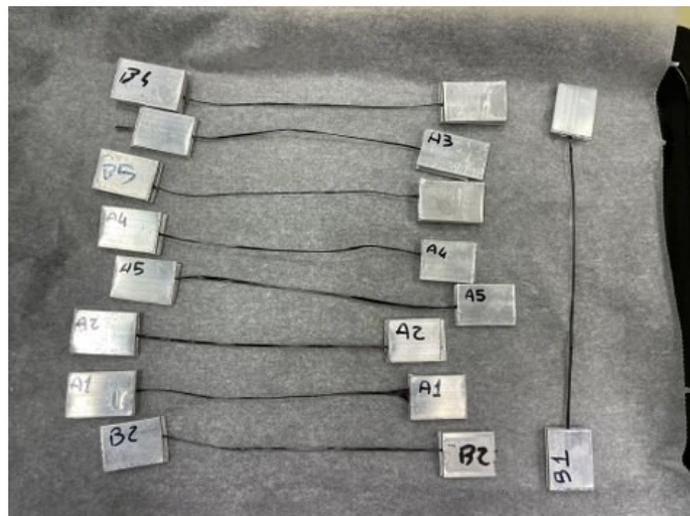


Figura 2.8. provini

La prova di trazione è molto diffusa grazie all'elevato numero di informazioni che fornisce. Infatti per un materiale metallico è possibile ricavare:

- ◆ **Modulo di elasticità:** equivale alla pendenza della curva nel tratto elastico.
- ◆ **Resistenza a snervamento:** è la tensione alla quale inizia la deformazione plastica.
- ◆ **Resistenza a trazione:** tensione al picco della curva.
- ◆ **Duttilità:** allungamento a rottura.
- ◆ **Resilienza:** capacità del materiale di assorbire energia nel campo elastico.
- ◆ **Tenacità:** capacità del materiale di assorbire energia nel campo plastico.



Figura 2.9. curva dei valori nominali

Come possiamo notare, la prova eseguita ci mostrerà due regioni con diverso comportamento:

- ◆ **Campo elastico:** zona in cui il materiale, se sottoposto ad una forza, subisce una deformazione assorbendo energia per poi restituirla interamente nel momento in cui viene rimossa la forza. È situata al di sotto della resistenza allo snervamento.
- ◆ **Campo plastico:** al di sopra della resistenza allo snervamento il materiale subisce una deformazione permanente che, anche al rilascio della forza applicata, non torna alla situazione iniziale.
- ◆

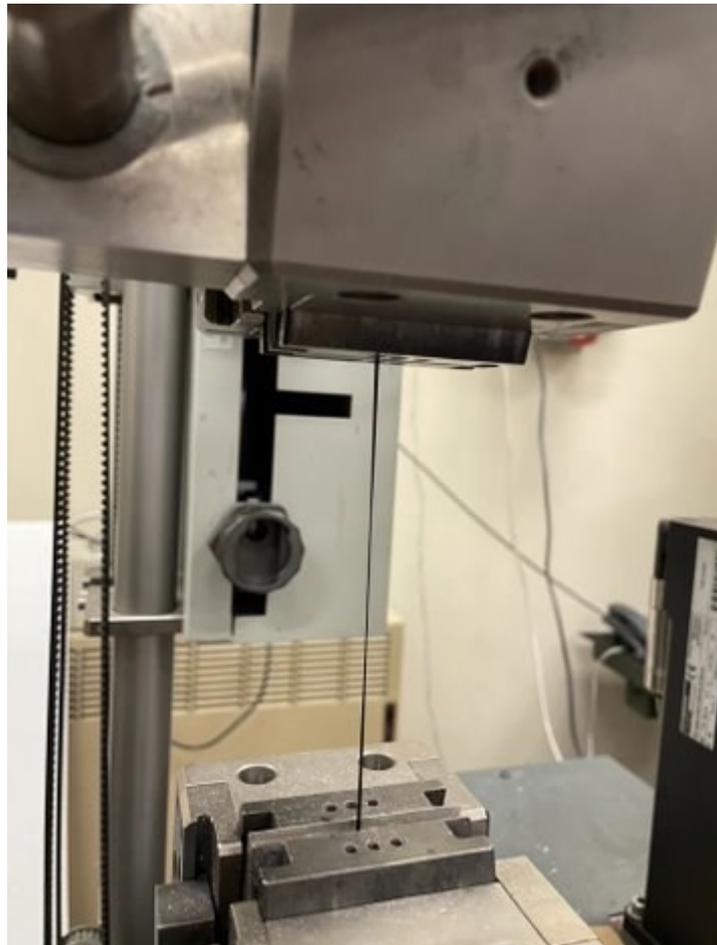


Figura 2.10. provino sottoposto a trazione

Per far sì che si riescano ad eseguire delle prove corrette, quindi confrontabili tra loro, si è prestata particolare attenzione su due aspetti fondamentali:

- ◆ Le fibre devono essere ben allineate nella direzione del carico
- ◆ Il filamento non deve essere aggrovigliato

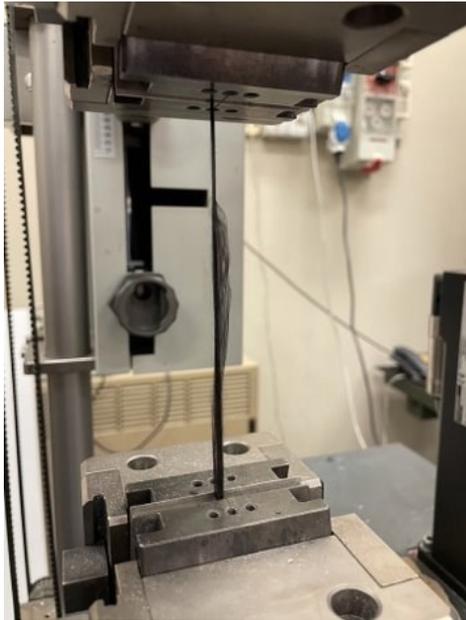


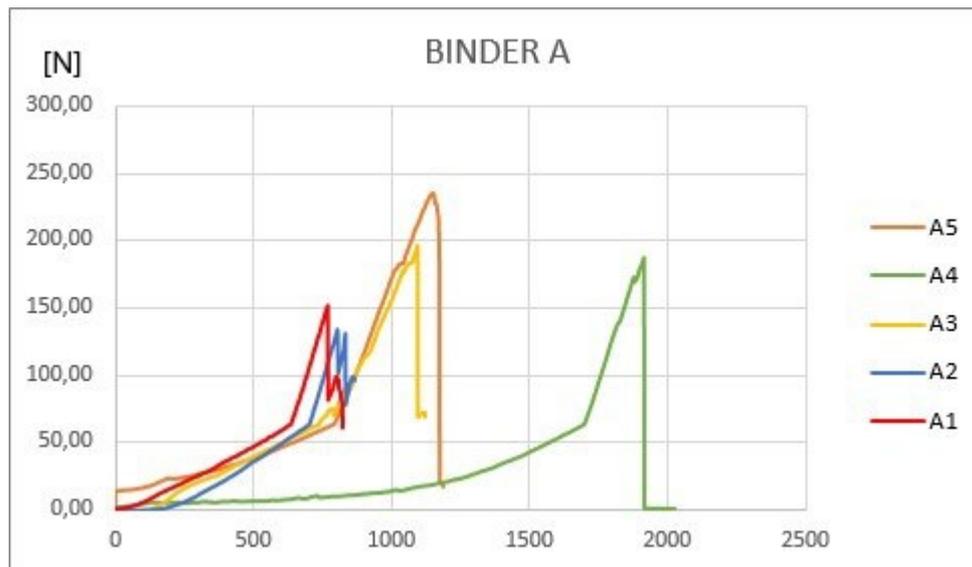
Figura 2.11. provino portato a rottura (sfibrato)



Figura 2.12. provino rotto

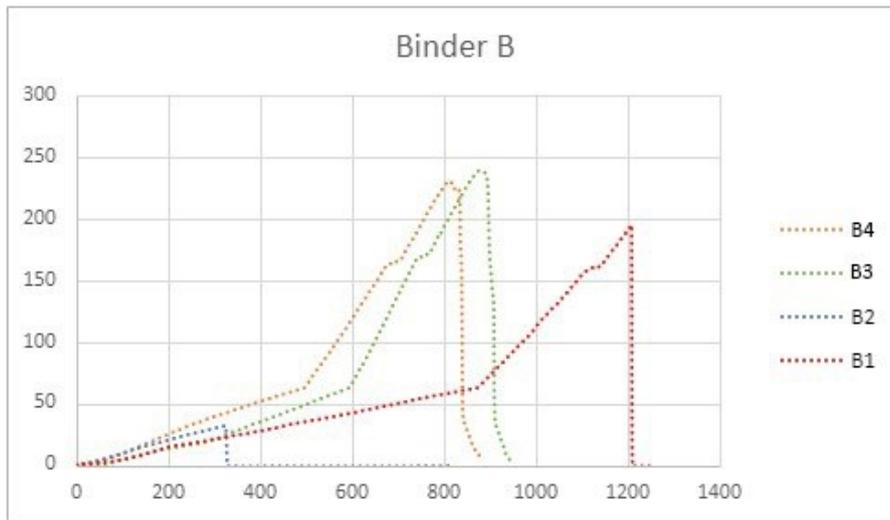
3. RISULTATI TEST

Per ogni prova di trazione sono stati riportati i valori di deformazione nominale e forza standard in un foglio Excel per poi graficarli.



Per i provini impregnati con la soluzione con il binder A (EPIKOTE™ Resin 05390) le massime forze registrate per ogni provino sono:

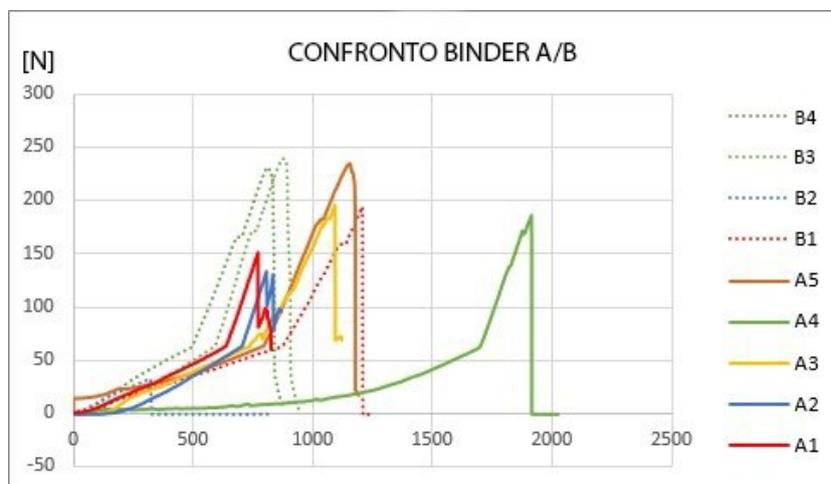
- $F_{a1} = 151.6\text{N}$
- $F_{a2} = 133.4\text{N}$
- $F_{a3} = 196\text{N}$
- $F_{a4} = 186.7\text{N}$
- $F_{a5} = 235\text{N}$



Mentre nel caso di provini impregnati con la soluzione con il binder B (EPIKOTE™ Resin TRAC 06150) le forze massime registrate sono:

- $F_{b1} = 195.3\text{N}$
- $F_{b2} = 32.1\text{N}$
- $F_{b3} = 195.3\text{N}$
- $F_{b4} = 230.9\text{N}$

Effettuandone un paragone:



CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

L'obiettivo di questa tesi è stato quello di determinare le concentrazioni ottimali di binder in polvere da dissolvere in un solvente per garantire elevate proprietà meccaniche di filamenti in carbonio.

Durante il lavoro di tesi, per facilitare la manipolazione di filamenti sono stati utilizzati due binder, uno con comportamento termoplastico (A) e un altro con comportamento termoindurente (B). Sono state utilizzate delle diverse combinazioni di binder in polvere con solvente (acetone) e sottoposte a prove di trazione per ricavarne i diversi comportamenti.

Tra le varie dispersioni quella che ha dimostrato le prestazioni migliori è quella con 0.032g di binder termoplastico, senza però trascurare quella con 0.075g che riesce ad avere ottimi rapporti di resistenza a trazione e deformazione. Mentre la soluzione con 0.032g di binder termoindurente ha fornito valori leggermente inferiori della resina termoplastica.

Questi risultati sono di notevole importanza in un eventuale utilizzo nell'ambito dell'additive manufacturing, permettendo la manipolazione di fibre e limitandone le problematiche, ma soprattutto assicurandone elevate proprietà meccaniche.

La binderizzazione, realizzata e sviluppata da Anisoprint, pur portando risultati dei test apparentemente di elevata efficacia, necessita di approfondire ulteriori aspetti, per avere un risultato finale di qualità maggiore.

In particolare, durante la realizzazione del sistema di binderizzazione, sono stati riscontrati dei problemi riguardanti un'applicazione della resina non omogenea, comportando una perdita di compattezza delle fibre non coinvolte.

Questo aspetto verrà approfondito mediante l'applicazione diretta di polvere o tramite un bagno, con il principale obiettivo di ottenere una maggiore omogeneità.

Per quanto riguarda i test eseguiti, grazie ai risultati ottenuti, è possibile tenerli in considerazione per un eventuale progettazione di un sistema di stampa 3D con l'utilizzo di fibra di carbonio. Sarebbe opportuno effettuare ulteriori test che vadano a caratterizzare in maniera più completa il materiale composito come, ad esempio, un test di flessione, utile a conoscere comportamento del materiale composito in caso di stoccaggio in bobine prevedendone eventuali discontinuità.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Baldoni L. (2018) *Progettazione di uno stampo per la produzione di materiali compositi in Compression-RTM*. Tesi di laurea triennale in ingegneria meccanica, Università Politecnica delle Marche
- [2] <https://blog.wirutex.com/it/cosa-sono-materiali-compositi>
- [3] https://learn.univpm.it/pluginfile.php/392177/mod_resource/content/1/Additive%20manufacturing%202020_21.pdf
- [4] Vita A. *Relazione sulle tecnologie di additive manufacturing* (2020)
- [5] Gurit Guida ai compositi
- [6] Azarov et al (2020) *Reinforcing composite filament, prepreg, 3-D printing tape, and machines for their production*