

Università degli Studi di Padova

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica e Meccatronica

Tesi di laurea di primo livello

Studio di materiali compositi per l'industria automobilistica

Study of composite materials for the automotive industry

Relatore: Prof. Enrico Bernardo

Laureando: Paolo Munaretto

Anno Accademico 2010 – 2011

Indice

Capitolo 1: I materiali compositi	3
1.1 Introduzione ai materiali compositi	3
1.1.1 Definizione	3
1.1.2 Il concetto di anisotropia	3
1.2 Classificazione dei compositi	4
1.2.1 Compositi particellari	4
1.2.2 Compositi fibrosi	5
1.2.3 Pannello sandwich	5
1.3 Generalità sulle matrici	6
1.3.1 Funzione della matrice	7
1.3.2 Tipi di matrice	7
1.4 Generalità sulle fibre	10
1.4.1 Funzione delle fibre	10
1.4.2 Concetto di lunghezza critica	10
1.4.3 Tipi di fibre.....	11
1.5 Proprietà meccaniche	13
1.5.1 Modulo elastico longitudinale	13
1.5.2 Rapporto di Poisson	13
1.5.3 Modulo elastico trasversale	14
1.5.4 Resistenza a trazione longitudinale	15
1.5.5 Resistenza a fatica	15
1.5.6 Dilatazione termica	17
1.6 I processi produttivi	17
1.6.1 Pultrusione	17
1.6.2 Prepreg	18
1.6.3 Filamnet winding	18
1.6.4 SMC: sheet-molding compound	19
1.6.5 Lay-up manuale	19
1.6.6 Spruzzatura automatica	20
1.6.7 Stampaggio a sacco vuoto	20
1.6.8 Stampaggio a matrici accoppianti	21
1.6.9 Stampaggio a iniezione	21
1.6.10 Centrifugal casting	21
1.6.11 RTM: resin transfer molding	22
1.6.12 Diffusion bonding	22
1.6.13 Metallurgia delle polveri	23
1.6.14 Processi in fase liquida	23
1.6.15 CVD: Chemical vapor deposition	23
1.6.16 Reaction bonding	24
Capitolo 2: I compositi e l'automotive	25
2.1 Perché utilizzare i compositi nell'automotive.....	25
2.1.1 Vantaggi	26
2.1.2 Limitazioni	27
Capitolo 3: Fibre utilizzate nell'automotive	28
3.1 Fibre di vetro	28
3.1.1 Tipi di fibre di vetro e proprietà	28
3.1.2 Produzione delle fibre di vetro	29
3.1.3 La vetroresina	30

3.1.4 Applicazioni nell'automotive	31
3.2 Fibre di carbonio	33
3.2.1 Tipi di fibre di carbonio e proprietà	33
3.2.2 Monoscocca e full carbon	34
3.2.3 Produzione delle fibre di carbonio	35
3.2.4 Nanotubi di carbonio	36
3.2.5 Applicazioni nell'automotive	37
3.3 Fibre naturali	40
3.3.1 Tipi di fibre naturali e proprietà	40
3.3.2 Estrazione delle fibre naturali	42
3.3.3 Applicazioni nell'automotive	43
Capitolo 4: Matrici utilizzate nell'automotive	45
4.1 Matrici polimeriche	45
4.1.1 Termoindurenti vs termoplastiche	45
4.1.2 Matrici termoplastiche utilizzate	46
4.1.3 Matrici termoindurenti utilizzate	46
4.2 Matrici ceramiche	47
4.2.1 Matrici ceramiche utilizzate e applicazioni	47
4.3 Matrici metalliche	49
4.3.1 Matrici metalliche utilizzate e applicazioni	49
Capitolo 5: Il riciclo dei compositi	51
5.1 Riutilizzo di materiali compositi	51
5.1.1 Esempi di riutilizzo	51
5.2 Riciclo di materiali compositi	51
5.2.1 Classificazione del riciclo	51
5.2.2 Riciclo di compositi termoindurenti	52
5.2.3 Riciclo di compositi termoplastici	53
5.3 Tecnologie di riciclo dei materiali compositi	54
5.3.1 Pirolisi	54
5.3.2 Supercritical water processing	54
5.3.3 Fluidised-bed processing.....	55
5.3.4 Incenerimento.....	56
Bibliografia.....	58
Sitografia.....	59

CAPITOLO 1: I MATERIALI COMPOSITI

1.1 INTRODUZIONE AI MATERIALI COMPOSITI

La scoperta dei materiali compositi ha origini molto antiche, infatti, è noto che già gli antichi egizi erano soliti miscelare la paglia con il fango al fine di ottenere mattoni da costruzione più resistenti e meno fragili di quelli costituiti dal solo fango.

Oggi, l'utilizzo di questi materiali è in continua evoluzione e si può riscontrare in diverse realtà: edilizia, abbigliamento, sport, meccanica, ecc.

1.1.1 DEFINIZIONE

La definizione di materiale composito, data dall'ASM materials engineering dictionary, è *“a combination of two or more materials (reinforcing elements, fillers, and composite matrix binder), differing in form or composition on a macroscale. The constituents retain their identities, that is, they do not dissolve or merge completely into one another although they act in concert. Normally, the components can be physically identified and exhibit an interface between one another”*.

Il punto chiave dei materiali compositi risulta quindi essere l'accoppiamento di materiali diversi, con proprietà significativamente diverse (se non opposte) in modo tale che le proprietà dell'unione siano per lo più migliori delle proprietà dei singoli costituenti.

Tale accoppiamento può essere studiato sia a livello macroscopico che microscopico.

Nel primo caso il composito è studiato nella sua visione “globale” e la struttura è considerata macroscopicamente omogenea. Nel secondo caso si considera il materiale come non omogeneo, le fasi sono considerate singolarmente omogenee e vengono valutate le caratteristiche che derivano dalle mutue interazioni.

In generale si distinguono quattro fasi in un materiale composito:

1. la matrice è il costituente continuo che, bloccando il rinforzo, gli trasferisce il carico esterno e lo protegge dai fattori ambientali, dall'usura e da eventuali azioni meccaniche di taglio;
2. il materiale di rinforzo (o carica) che viene aggiunto sotto forma di fibre lunghe, fibre corte o particelle;
3. l'interfaccia cioè la zona di contatto tra il materiale di rinforzo e la matrice;
4. le porosità che possono venire a formarsi tra matrice e fibra essendo il loro accoppiamento di tipo meccanico e quindi soggetto ad imperfezioni.

1.1.2 IL CONCETTO DI ANISOTROPIA

La meccanica dei solidi metallici si basa sul concetto di isotropia ed elasticità. In particolare per isotropia si intende la proprietà d'indipendenza dalla direzione, da parte di una grandezza definita nello spazio. Ossia le proprietà meccaniche di un punto non variano al variare delle direzioni secondo cui esse sono considerate.

Per i materiali compositi ciò non è sempre verificato, e dipende principalmente dal tipo di rinforzo considerato. Si distinguono infatti due casi:

1. rinforzo particellare o fibroso orientato a caso (a), in cui le proprietà possono considerarsi macroscopicamente isotrope. Infatti se una singola particella di rinforzo definisce una direzione lungo cui le proprietà meccaniche sono massime, ne esisterà un'altra con direzione preferenziale ortogonale alla precedente;
2. rinforzo con fibre continue unidirezionali o discontinue allineate (b,c), in cui le proprietà devono considerarsi macroscopicamente anisotrope. E' presente infatti una sola direzione che identifica le proprietà meccaniche massime per tutti i punti del materiale.

Quindi nella progettazione con materiali compositi, bisogna tener conto di una diversa risposta da parte del materiale in base a come è disposto in esso il rinforzo e in base a come esso viene sollecitato.

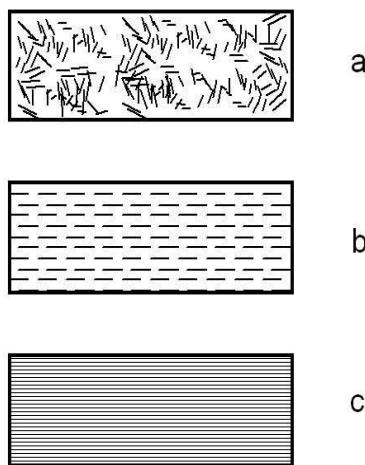


Fig. 1.1: Differenza tra caso isotropo e anisotropo composito

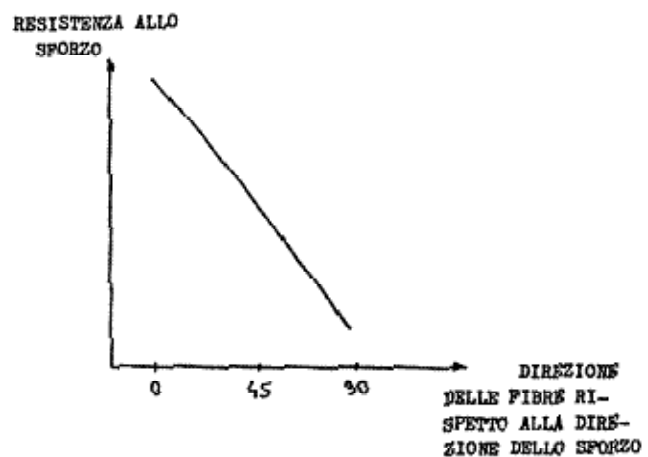


Fig. 1.2: Variazione di resistenza agli sforzi per un anisotropo

1.2 CLASSIFICAZIONE DEI COMPOSITI

Il principale metodo per classificare i materiali compositi è quello di suddividerli in base al meccanismo di resistenza, strettamente legato alla forma ed all'orientamento del rinforzo. Si distingueranno così i "compositi rinforzati con fibre" dai "compositi rinforzati con particelle". Verranno inoltre presentati i "pannelli sandwich" che non rientrano nella suddivisione sopra citata, ma degni di nota.

1.2.1 COMPOSITI PARTICELLARI

In questi compositi le particelle hanno in genere lo scopo di migliorare la resistenza all'usura, la durezza superficiale, la lavorabilità, la resistenza alle elevate temperature e le dilatazioni termiche.

Tuttavia la presenza di particelle, anche se molto resistenti, non contribuisce, in genere, a migliorare

significativamente le caratteristiche meccaniche del composito, a differenza di quanto si verifica, invece, nei compositi fibrosi in cui la quasi totalità del carico esterno è sopportato dalle fibre. Infatti, la presenza di particelle dure in una matrice fragile può generare fenomeni locali di concentrazione delle tensioni, compromettendo la resistenza meccanica del composito. Si è anche rilevato che, nel caso di frattura, la presenza di particelle dure e resistenti non ostacola efficacemente la propagazione di eventuali cricche e difetti.

Si possono distinguere i compositi a rinforzo particellare a loro volta, sempre in base al meccanismo di rinforzo, in:

1. tipo I: l'interazione particelle-matrice si può trattare in base alla meccanica dei continui, ma non a livello atomico o molecolare.

Esempi sono il calcestruzzo, i cermets (compositi ceramico-metallici come la Widia), e in generale i polimeri se consideriamo le cariche che contengono.

2. tipo II: tipico dei metalli che possono essere rinforzati disperdendo in essi particelle di materiale durissimo e inerte. Il rinforzo avviene per ostacolo del movimento delle dislocazioni.

Esempi sono il SAP (alluminio rinforzato con particelle di allumina) e il nichel TD (nichel metallico rinforzato con particelle di ossido di torio o toria).

1.2.2 COMPOSITI FIBROSI

In questo caso il rinforzo è costituito da fibre che possono avere una lunghezza pari a quella del composito considerato (fibre lunghe o continue), oppure essere corte (fibre discontinue). Anche l'orientazione delle fibre può essere diversa e differenzia in modo marcato le proprietà del composito che si viene a formare. Sperimentalmente si osserva che la resistenza di un dato materiale aumenta significativamente se esso viene prodotto in fibre sottili. Questi compositi sono di gran lunga quelli più utilizzati nelle costruzioni meccaniche. Il loro successo è strettamente legato all'elevato rapporto resistenza/peso (resistenza specifica) ed all'elevato rapporto rigidità/peso (modulo specifico) unito alla possibilità di variare a piacimento il grado di anisotropia intervenendo, per esempio, sulla concentrazione e sull'orientamento del rinforzo. L'elevata resistenza specifica dei compositi fibrosi è essenzialmente legata alla elevata resistenza delle fibre ed al basso peso di fibre e matrice.

Nel caso si voglia ottenere un composito a fibre lunghe isotropo si può ricorrere ai cosiddetti compositi laminati. Diversi fogli di materiale composito sono incollati l'uno sull'altro, sfalsando di volta in volta l'orientazione delle fibre con il foglio presente sopra, in modo da creare un'isotropia totale del materiale.

1.2.3 PANNELLO SANDWICH

Per pannello a sandwich (o struttura a sandwich) si intende un elemento costituito da due strati resistenti, detti facce, distanziati da un materiale connettivo che prende il nome di core. Il core è in genere un materiale leggero e poco resistente, la cui unica funzione è distanziare le facce, di materiale nobile e di spessore ridotto. La rigidità assiale del core è assolutamente trascurabile rispetto a quella delle facce, che sono preposte ai carichi nel piano. La presenza del core è invece utile ad aumentare il valore della rigidità flessionale del pannello, che dipende dalla distanza delle lamine dal piano medio. Infatti, essendo la parte

centrale leggera, la massa risulta essere distribuita più in periferia, massimizzando il momento di inerzia. Le facce sono solitamente costituite da leghe metalliche (alluminio, titanio) mentre il core si trova solitamente sotto forma di struttura a nido d'ape (honeycomb).

I pannelli sandwich hanno un forte sviluppo nell'aeronautica, dove trovano impiego nello scafo e nelle strutture interne di imbarcazioni (Ferretti Yachts), e nelle ali degli aeroplani (Airbus A380).

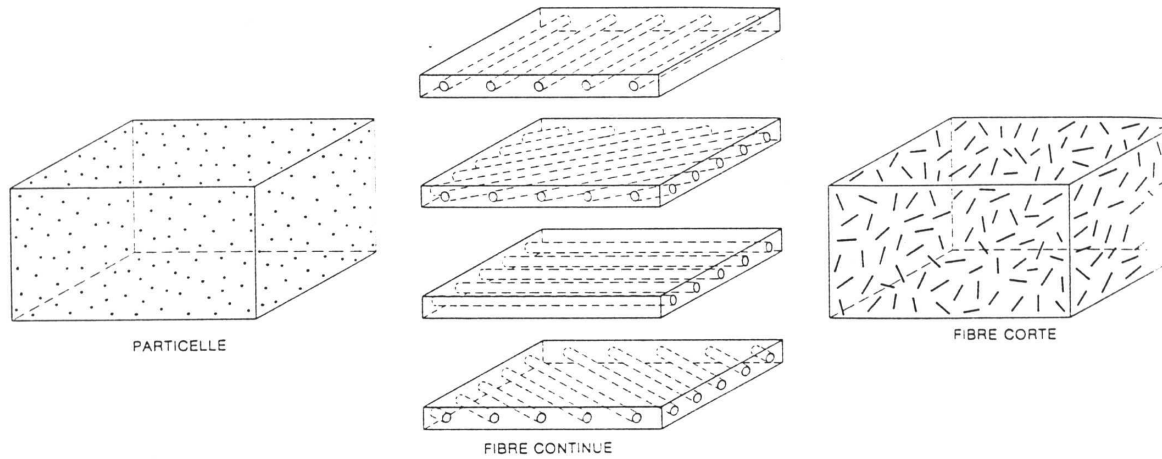


Fig. 1.3: Compositi particellari e fibrosi;

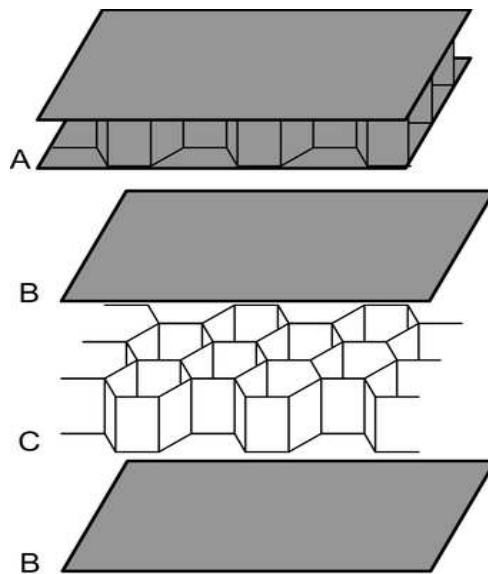


Fig. 1.4: Struttura di pannello sandwich

1.3 GENERALITA' SULLE MATRICI

Come descritto sopra, la parte continua di un materiale composito è definita matrice anche se ciò non implica

che essa sia il costituente maggioritario.

1.3.1 FUNZIONE DELLA MATRICE

La matrice assolve differenti funzioni all'interno di un materiale composito:

1. funzione di collegamento tra le fibre, cioè tiene le fibre stabili nella loro posizione e nella loro geometria. Ciò è importante nel caso in cui si voglia dare una direzione preferenziale alle proprietà meccaniche;
2. funzione di mantenere le fibre separate. Spesso le fibre sono composte da materiali con comportamento fragile a rottura. Ciò implica che se tutte le fibre sono attaccate tra loro, anche il composito risultante risentirà di un comportamento fragile;
3. protezione delle fibre dall'ambiente circostante, nel caso di ambienti corrosivi o ossidanti. Le fibre, non essendo a contatto diretto con l'ambiente, non risentono di deterioramento;
4. bloccaggio di eventuali cricche insorte nelle fibre nel caso di matrici più deformabili delle fibre. Infatti nel caso in cui sia presente una tensione che porti a rottura le fibre ma non della matrice, il composito continua a restare integro.

1.3.2 TIPI DI MATRICE

Generalmente le matrici vengono suddivise in organiche (o polimeriche) e non organiche.

Le matrici organiche sono senza dubbio le più note e diffuse sia per le loro modalità di applicazione alla portata anche di coloro che non dispongono di tecnologie sofisticate, che dei costi in continua diminuzione. Le organiche a loro volta si possono suddividere in termoindurenti, termoplastiche e bio-matrici; mentre le non organiche in metalliche, ceramiche e vetrose.

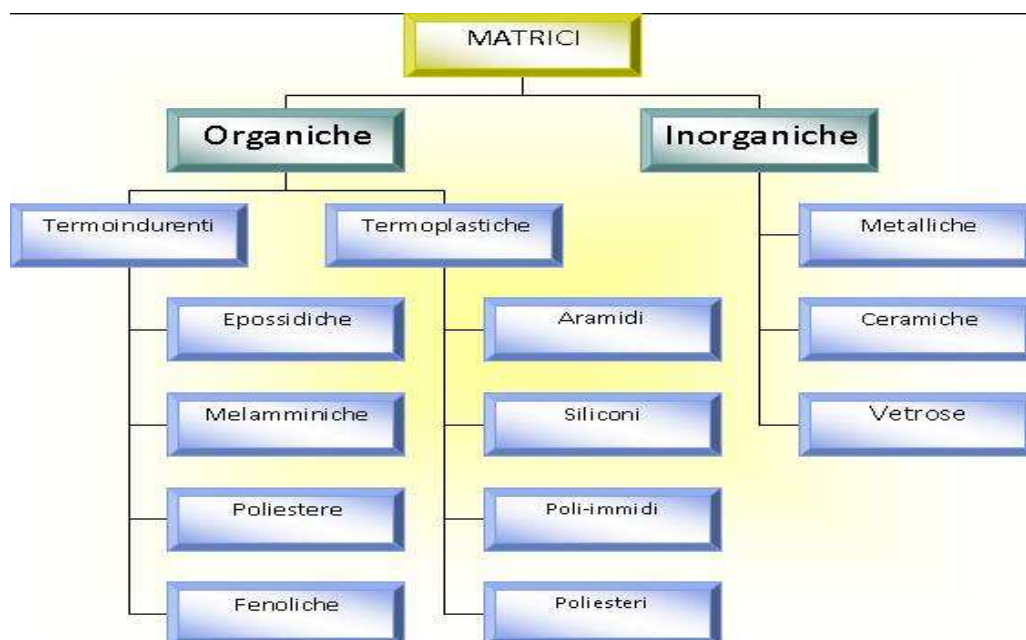


Fig. 1.5: Classificazione delle matrici

Le matrici termoindurenti sono le più diffuse. Con il nome di termoindurenti si indicano una vasta schiera di materiali plastici che hanno in comune la proprietà di divenire infusibili ed insolubili dopo essere stati portati a fusione e successivamente raffreddati. Tale caratteristica deriva dalla formazione a livello molecolare, dopo la prima fusione, di un reticolo tridimensionale tenuto insieme da forti legami covalenti i quali rendono irreversibile il processo. Le principali matrici termoindurenti utilizzate sono:

1. le resine epossidiche (per $T < 250^{\circ}\text{C}$) le quali hanno un'ottima adesione alle fibre, buona resistenza chimica, basso ritiro e quindi basse tensioni residue, e stabilità termica;
2. seguono le resine poliestere che trovano un'ottima applicazione in unione alle fibre di vetro (vetroresina); le poliestere sono caratterizzate da un basso costo, da un breve tempo di polimerizzazione e da buone caratteristiche meccaniche. Esse sono utilizzate in applicazioni ferroviarie, marine, chimiche ed elettriche;
3. le resine fenoliche, con proprietà del tutto simili a quelle epossidiche ma una temperatura di utilizzo maggiore ($T > 250^{\circ}\text{C}$). Esse sono utilizzate principalmente dove si richiede una certa resistenza al fuoco.

In generale, le matrici termoindurenti sono fragili e non risultano avere una deformabilità apprezzabile.

Le matrici termoplastiche non presentano il fenomeno di reticolazione. Derivano da polimeri lineari o poco ramificati, che una volta formati possono essere rifusi e riformati.

I polimeri termoplastici si suddividono in:

1. polimeri amorfi, cioè privi di un ordine a lungo raggio. Un esempio tipico di struttura amorfa è quella del vetro;
2. Polimeri semicristallini, ossia polimeri in cui alcune molecole, durante la fase di sintesi, riescono a disporsi in modo ordinato, formando delle regioni cristalline. Un polimero non risulterà mai essere completamente cristallino, ed avrà sempre un certo grado di amorfismo. Le matrici di questo tipo hanno un forte contenimento del fenomeno di creep.

Per le matrici termoplastiche la deformazione massima è molto elevata e il comportamento generale è elastoplastico. Esse sono però utilizzate a temperature inferiori rispetto le termoindurenti. Le principali matrici termoplastiche sono le polipropilene (PP), le poliammidiche (es. Nylon 6,6), le policarbonatiche, le polieter-eter-chetoniche (PEEK) e il copolimero ABS (acrilonitrile, butadiene, stirene).

Le matrici metalliche trovano applicazioni solo in pochi campi (principalmente aerospaziale). Nel creare compositi con queste matrici infatti si riscontrano numerosi problemi. Il principale è quello legato alla temperatura di formazione del composito. Infatti la matrice deve essere fluida quando avviene l'immissione del rinforzo, per questo si ha difficoltà a creare un'uniforme distribuzione delle fibre ed un loro perfetto allineamento. Ciò è in relazione al concetto di bagnabilità: spesso la matrice metallica non bagna completamente le fibre, per cui si ha l'impossibilità a formare il composito. Inoltre una lavorazione ad alte temperature può dar luogo a depositi intermedi che danneggiano le fibre.

Un esempio è l'alluminio rinforzato con fibre di boro: le fibre sono ottenute depositando vapori di boro su un filo di tungsteno; poi per pressatura a caldo si uniscono le fibre tra dei fogli di alluminio.

Le matrici ceramiche hanno come principale difetto quello di essere fragili. Tuttavia i legami covalenti o ionici parzialmente covalenti che legano assieme gli atomi di questi materiali sono estremamente forti, di conseguenza essi generalmente hanno un'alta refrattarietà ed inerzia chimica, un alto modulo elastico ed una notevole durezza, proprietà queste ultime che mantengono anche a temperature superiori ai 1000°C . Lo scopo è quello di creare compositi con questi tipi di matrice inserendo rinforzi che ne aumentino la tenacità a

frattura, ossia di creare una forte dispersione di energia di frattura in fenomeni quali il debonding (distacco) e pull out (estrazione parziale) delle fibre dalla matrice una volta che si siano raggiunte le condizioni critiche per la parte fragile del materiale. Anche in questo caso si ha una difficoltà nella formazione: la matrice non può essere portata allo stato fuso perché o si decompone prima o le sue temperature di fusione sono tanto alte da farla reagire con la fase tenacizzante. L'unico mezzo per densificare la matrice è dunque il processo di sinterizzazione. Questo implica che si deve partire da delle polveri alle quali va aggiunta una seconda fase che molto spesso è costituita da particelle con dimensioni di diversi micron e con forme allungate.

Le matrici bio, meglio note come bioresine sono ottenute da scarti dell'industria agroalimentare e destinate al mercato dei poliuretani e dei materiali compositi. Esse sono comunque sempre resine e quindi facenti parte delle matrici termoindurenti o termoplastiche, con la differenza che posseggono un contenuto rinnovabile al 95%. Esempi di aziende che le utilizzano sono la CIMTECLAB, che ha sviluppato novolacche come agenti di cura per matrici epossidiche, o la CERAPLAST che ha realizzato le matrici di bio-propilene.

Proprietà	Poliestere	Epossidica	Fenolica	Siliconica	Termoplastica (Peek 45 G)
Densità (kg/m ³)	1100 + 1460	1110 + 1400	1300 + 1320	1700 + 1900	1300
Modulo a trazione E (GPa)	2 + 4,5	2,3 + 3,9	3,1	–	3,8
Resist. a trazione (MPa)	42 + 68	28 + 91	41 + 62	20 + 48	100
Resist. a compressione (MPa)	90 + 186	100 + 175	86 + 103	62 + 124	–
Resist. a flessione (MPa)	58 + 117	106 + 129	75 + 117	67	–
Calore specifico (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)					
Conducib. termica (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,21	0,21	–	–	–
Coefficiente di dilatazione termica (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	80 + 100	50 + 70	60 + 80	300	–
Temperatura di transizione vetrosa (°C)	100	120	–	–	143
Coefficiente di Poisson	0,34	0,20 + 0,34	–	–	–
Resilienza J (prove Izod)	0,27 + 0,54	0,2 + 2,3	0,3 + 0,5	5,5	–
Durezza (Rockwell M)	115	100 + 112	120	45	–
Assorbimento H ₂ O (%)	0,15 + 0,60	0,08 + 0,15	0,3 + 1,0	0,2 + 0,5	–

Fig. 1.6: Proprietà delle principali matrici polimeriche

1.4 GENERALITA' SULLE FIBRE

Verrà in seguito approfondito solo il rinforzo di tipo fibroso.

1.4.1 FUNZIONE DELLE FIBRE

Il ruolo fondamentale dei rinforzi nei materiali compositi è quello di incrementarne le proprietà meccaniche, in particolare resistenza e rigidità. Le fibre possono essere presenti singolarmente o no: in questo caso le si trova concentrate in un fascio (roving) che ne contiene varie centinaia arrotolate oppure attorcigliate a trefolo ed avvolte (yarn).

Le proprietà meccaniche delle fibre sono generalmente migliori di quelle della matrice che le contengono, quindi le proprietà del composito che si otterrà dipenderà principalmente dalle fibre stesse.

Le fibre offrono un contributo diverso in base a:

1. le proprietà di base della fibra stessa
2. l'interazione tra superficie fibra/resina
3. la quantità di fibra nel materiale
4. l'orientamento delle fibre nel materiale composito

1.4.2 CONCETTO DI LUNGHEZZA CRITICA

Una fibra si dice lunga se contribuisce in maniera massima a migliorare le caratteristiche meccaniche del composito dove è impiegata, ossia tanto più grande è lo sforzo che riesce ad assorbire. Nel caso non si riesca a trasferire carico alle fibre fino ad assegnare loro lo sforzo massimo si parla di fibre corte.

Una qualsiasi fibra che subisca una deformazione, si deformerà con il proprio modulo elastico. Ipotizzando una forte adesione fibre/matrice, anche la matrice dovrà deformarsi della stessa quantità, sebbene abbia un modulo elastico sicuramente diverso (solitamente la deformazione della matrice tenderebbe ad essere maggiore). Tale situazione induce uno sforzo di taglio nell'interfaccia. E' questo sforzo di taglio che trasmette carico alle fibre, il quale risulterà massimo verso il centro e nullo alle estremità. Lo sforzo è quindi lineare rispetto la distanza dalle estremità, raggiungendo un massimo al centro; una frazione della lunghezza della fibra è quindi sollecitata tutta al massimo dello sforzo. Man mano che il carico assegnato alle fibre cresce, la frazione di fibra sollecitata al massimo sforzo diminuisce in estensione. Si arriva quindi a sollecitare gran parte della fibra al massimo sforzo sostenibile nel caso di sforzo interfacciale consistente.

Nel caso di una scarsa adesione fibra/matrice, può accadere che per un basso stato tensionale, solo la sezione centrale della fibra sia sollecitata al massimo sforzo, non potendo sopportare ulteriore carico e non arrivando mai a frattura.

Per lunghezza critica si intende la minima lunghezza della fibra per ottenere un trasferimento di carico dalla matrice che può portare alla rottura della fibra stessa almeno in una sua sezione.

1.4.3 TIPI DI FIBRE

Come anticipato, la principale suddivisione delle fibre le distingue in lunghe o corte, in base a quanto esse riescono a assorbire gli sforzi associati al composito.

Naturalmente, una seconda classificazione dipende dalla natura stesse delle fibre che, come abbiamo visto, contribuisce in maniera significativa alle proprietà del composito.

Distinguiamo quindi:

1. fibre amorfe: principalmente vetro, e quindi di natura fragile, con ottima resistenza meccanica (2-5 GPa), basso costo, buona tenacità, basso modulo elastico (70-80. GPa), media densità (2.5-2.8 gr/cm³);
2. fibre policristalline: principalmente carbonio e grafite, dotate di ottima resistenza meccanica (3.1-4.5 GPa), alto costo, bassa tenacità, alto modulo elastico (220-800 GPa), bassa densità (1.7-2.1 gr/cm³);
3. fibre organiche: ossia aramidiche, quali kevlar e nomex, con ottima resistenza meccanica (3.0-4.5 GPa), alta tenacità, costo medio, modulo elastico medio (130-150 GPa), bassa densità (< 1.5 gr/cm³);
4. fibre multifasi: quali il polietilene (alte proprietà meccaniche specifiche), l'alluminio, il boro (buona resistenza a compressione, alto costo).

Un ulteriore suddivisione delle fibre può essere fatta sulla base della temperatura alla quale interviene una degradazione delle caratteristiche:

1. temperatura bassa (<150°C), tipica delle aramidiche;
2. temperatura intermedia (150-400 °C), tipica del boro e del vetro;
3. temperatura media (400-700 °C), per fibre metalliche;
4. temperatura alta (>700°C), per fibre di grafite e ceramiche.

Infine, le fibre, possono essere distinte in base a come vengono accoppiate nei composti multifilamento:

1. fili: sono costituiti da uno o più fili di base;
2. roving: costituito da fibre parallele ed avvolte in bobine, può essere ottenuto per abbinamento di fili di base;
3. spun roving: è un particolare tipo di roving nel quale alcuni dei trefoli (strands) paralleli presentano delle asole che offrono la possibilità di rinforzi anche nella direzione perpendicolare a quella principale;
4. stuoie: ottenute mediante tessitura dei rovings.

	Modulo elastico E	Resistenza	Deformazione a rottura	Coefficiente di dilatazione termica	Densità
	[GPa]	[MPa]	[%]	[$10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$]	[g/cm ³]
fibre di vetro E	72 – 80	3400	4.8	5 – 5.4	2.5 – 2.6
fibre di vetro S	85	4500	5.4	1.6 – 2.9	2.46 – 2.49
fibre di carbonio (alto modulo)	390 – 760	2400 – 3400	0.5 – 0.8	-1.45	1.85 – 1.9
fibre di carbonio (alta resistenza)	240 – 280	4100 – 5100	1.6 – 1.73	-0.6 – -0.9	1.75
fibre aramidiche	60 – 180	3600 – 3800	1.9 – 5.5	-2	1.45 – 1.48

Fig. 1.7: Proprietà dei principali tipi di fibre

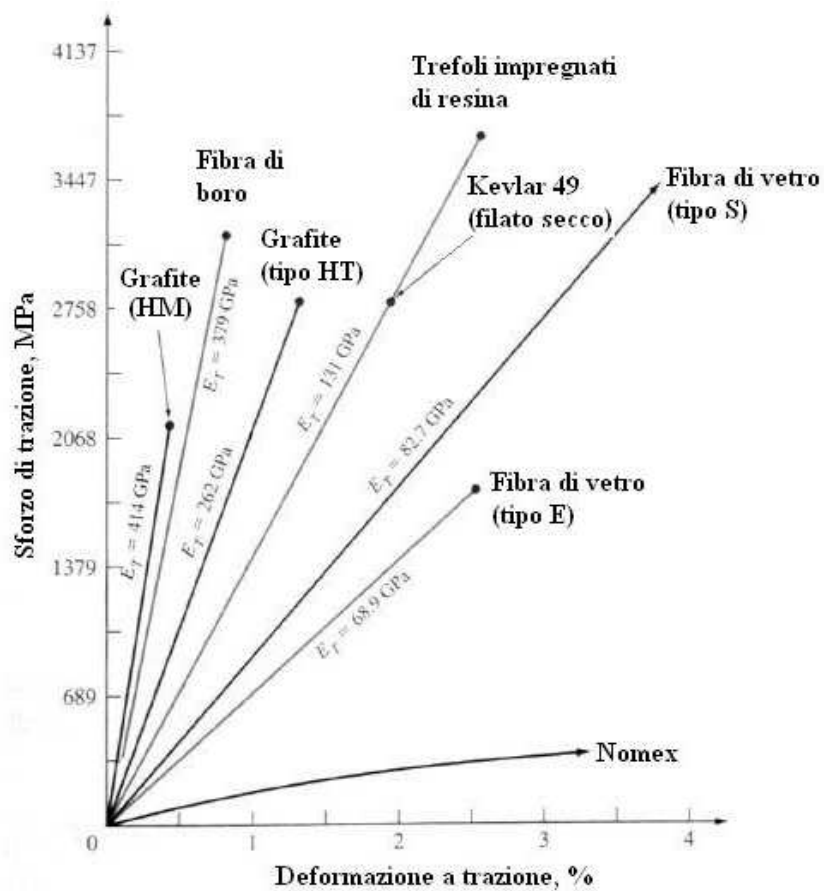


Fig. 1.8: Curva sforzo/deformazione dei vari tipi di fibre

1.5 PROPRIETA' MECCANICHE

Vengono in seguito trattate le principali proprietà meccaniche con riferimento ai materiali compositi.

1.5.1 MODULO ELASTICO LONGITUDINALE

Il calcolo del modulo elastico longitudinale per un materiale composito si può calcolare attraverso la regola delle mescolanze, che altro non è se non una media pesata dei moduli di fibre e matrice.

$$E_c = E_m * V_m + E_f * V_f$$

Tale regola deriva dall'ipotesi di isodeformazione tra matrice e fibre che implica una distribuzione delle tensioni anche essa pesata sulle singole frazioni dei componenti del composito.

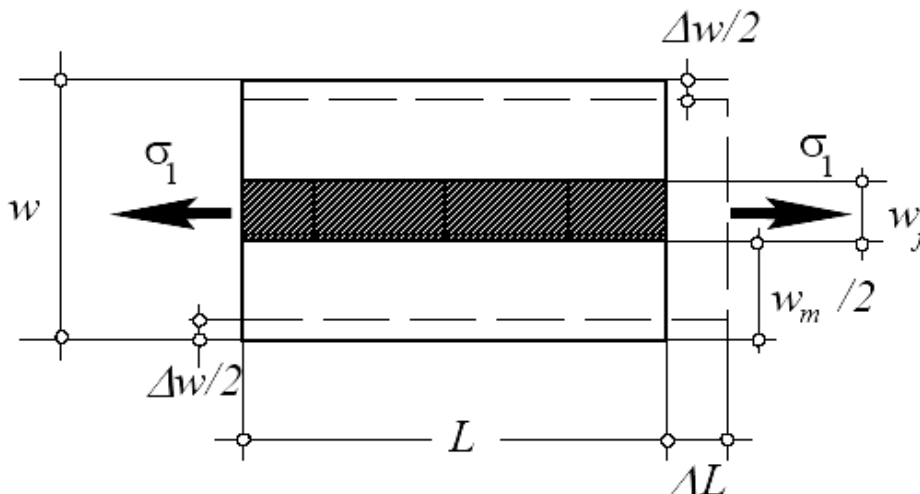
Una migliore stima del modulo di elasticità trasversale E_2 , può essere ottenuta con modelli teorici più complessi (teoria della elasticità) o con metodi numerici. Tra queste una relazione molto usata è quella di Halpin-Tsai:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta V_f}{1 - \eta V_f} \quad \text{con} \quad \eta = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + \zeta}$$

dove ζ è un parametro del rinforzo legato alla geometria della sezione trasversale delle fibre. Per fibre pressoché circolari essa vale 2, mentre per sezioni rettangolari di lati a e b vale $\zeta = 2a/b$ essendo a la dimensione misurata nella direzione del carico applicato.

1.5.2 RAPPORTO DI POISSON

Per determinare il coefficiente di Poisson ν_{12} si considera uno stato monoassiale di tensione in direzione longitudinale applicato al modello semplificato:



La tensione longitudinale genera nella lamina una deformazione trasversale data da:

$$\varepsilon_2 = \frac{\Delta w}{w} = \frac{\Delta w_f + \Delta w_m}{w} = \frac{-V_f \varepsilon_1 w_f - V_m \varepsilon_1 w_m}{w};$$

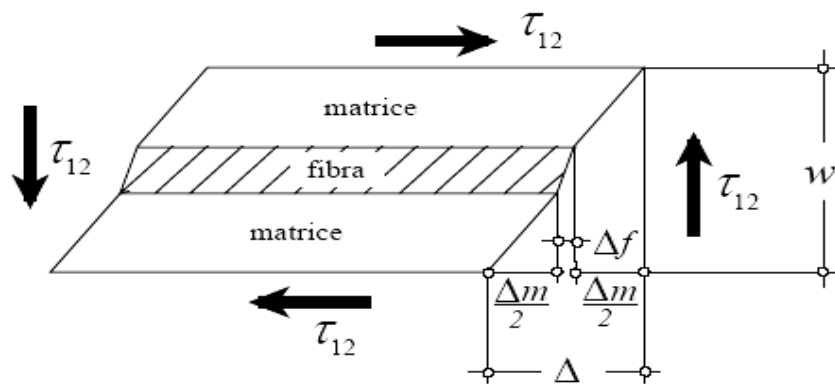
Tenendo conto che per il modello considerato il rapporto tra lo spessore del singolo componente e lo spessore della lamina coincide con la relativa concentrazione in volume, si ha:

$$\nu_{12} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \nu_f V_f + \nu_m V_m$$

che risulta essere la regola delle mescolanze applicata al rapporto di Poisson. La trattazione seguita è valida solo nel caso in cui si considera la fibra isotropa.

1.5.3 MODULO ELASTICO TRASVERSALE

Il modulo di elasticità trasversale G_{12} può essere valutato teoricamente considerando il modello deformato:



Si ipotizza che la tensione trasversale sia sentita in ugual misura da fibra e matrice. In generale si otterranno i due scorrimenti:

$$\gamma_f = \frac{\tau}{G_f}; \quad \gamma_m = \frac{\tau}{G_m}$$

Lo spostamento totale Δ , pari al prodotto della deformazione angolare totale γ per lo spessore della lamina w , è dato dalla somma dello spostamento di fibra e matrice:

$$\Delta = \Delta_f + \Delta_m = \gamma_f w_f + \gamma_m w_m = \gamma w$$

Tenendo conto che, anche in questo caso, per il modello considerato, il rapporto tra lo spessore del singolo componente e lo spessore della lamina coincide con la relativa concentrazione in volume, si ha:

$$\gamma = \gamma_f V_f + \gamma_m V_m$$

Ricordando infine la definizione di modulo di elasticità trasversale, si arriva a:

cioè in questo caso è l'inverso del modulo di elasticità trasversale a rispettare la regola delle mescolanze.

$$\frac{1}{G_{12}} = \frac{\gamma}{\tau} = \frac{\gamma_f V_f + \gamma_m V_m}{\tau} = \frac{(\tau/G_f)V_f + (\tau/G_m)V_m}{\tau} = \frac{1}{G_f} V_f + \frac{1}{G_m} V_m$$

1.5.4 RESISTENZA A TRAZIONE LONGITUDINALE

Uno dei principali compiti delle fibre è quindi quello di aumentare il carico massimo a rottura del composito, ossia la resistenza a trazione. Nel definire questa proprietà si distinguono quattro casi:

1. poche fibre più deformabili della matrice: in questo caso la prima a fessurarsi è la matrice. Ciò non implica che non sopporti più carico, in quanto lo sforzo viene trasferito dalle fibre agli spezzoni di matrice attraverso l'interfaccia. Il miglioramento della resistenza è contenuto e si può calcolare con la seguente formula:

$$\sigma_c = \sigma_f * V_f + \sigma_m * V_m$$

dove

σ_c è il carico di rottura del composito

σ_f e σ_m sono il carico di fessurazione delle fibre e quello di rottura della matrice

V_f e V_m sono la percentuale di fibra e matrice;

2. tante fibre più deformabili della matrice: in questo caso si può avere un notevole aumento del carico di rottura dato dalla formula:

$$\sigma_c = \sigma_f * V_f$$

e quindi dipendente dalle sole fibre. Nella maggior parte dei casi la frazione volumetrica di fibre è elevata;

3. poche fibre meno deformabili della matrice: questo risulta essere l'unico caso svantaggioso, in quanto si ha una diminuzione di resistenza massima rispetto al materiale non rinforzato. Arrivato lo sforzo massimo per le fibre, esse si frantumano continuamente e lo sforzo verrà sopportato unicamente dalla matrice

Anche analiticamente si può notare che la situazione è sfavorevole essendo:

$$\sigma_c = \sigma_m * V_m$$

che è sicuramente minore di σ_m in quanto la percentuale di matrice è sempre <100%;

4. tante fibre meno deformabili della matrice: in genere, per elevate frazioni volumetriche di fibre, il contributo della matrice diventa trascurabile e quindi il composito si comporterà come nel secondo caso qui trattato.

1.5.5 RESISTENZA A FATICA

L'applicazione di carichi variabili ciclicamente può dar luogo a rottura anche quando la massima sollecitazione risulta inferiore alla resistenza statica del materiale. Tale fenomeno è conosciuto come fatica.

La fatica nei compositi può dar luogo a quattro diversi tipi di danneggiamento:

1. scollamento fibra/matrice (debonding);
2. fessurazione della matrice;
3. rottura delle fibre;
4. scollamento delle lamine (delaminazione);

Contrariamente a quanto accade nei materiali isotropi, in cui la formazione di un difetto è generalmente seguita da una crescita relativamente veloce e con legge esponenziale, in un composito il danneggiamento

per fatica può iniziare molto prima del cedimento e la formazione di cricche di fatica può in alcuni casi, a causa della intima struttura del laminato, subire un arresto e non portare affatto alla rottura dell'elemento. Per esempio, la cricca originatasi nella matrice di una lamina può arrestarsi quando essa incontra una fibra.

In generale si identificano quattro metodologie di propagazione della cricca in un composito:

1. la cricca si propaga lungo l'interfaccia sotto sollecitazione di taglio (shear crack);
2. la cricca si origina nella matrice ed avvicinandosi alla fibra può produrre uno scollamento fibra-matrice quando la concentrazione di tensione all'apice della cricca coinvolge la zona di interfaccia (tipico di compositi con bassa adesione fibra/matrice);
3. la cricca può facilmente aggirare la fibra e continuare a propagarsi al di là di questa (tipico di matrici poco resistenti);
4. in presenza di fibre poco resistenti a fatica la cricca può interessare direttamente la fibra stessa; in particolare per fibre duttili essa si può propagare in modo stabile all'interno della fibra mentre in presenza di fibre fragili essa può provocare rottura fragile.

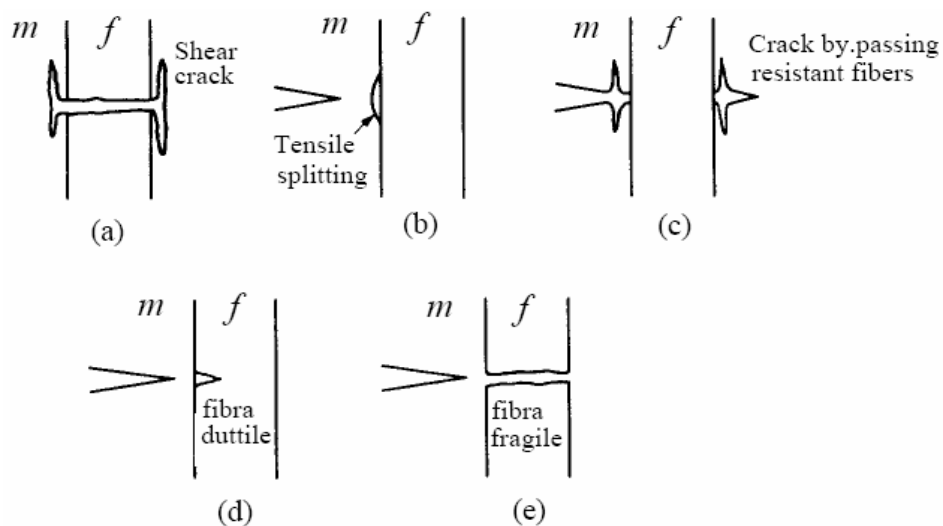


Fig. 1.9: Propagazione di una cricca in un composito

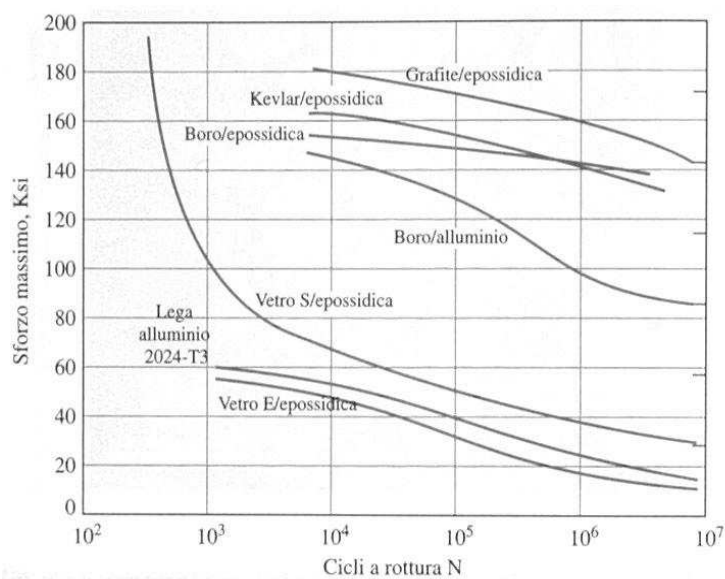


Fig. 1.10: Curva di Wohler per alcuni compositi sottoposti a fatica ciclica (R=-1) (Ksi = kilopound square inch)

Vari studi sperimentali hanno comunque evidenziato che il danneggiamento per fatica inizia quasi sempre mediante la formazione di cricche nelle lamine in cui la direzione delle fibre forma l'angolo più grande con la direzione di applicazione del carico.

Per il calcolo della resistenza a fatica di un composito, l'unico metodo di calcolo è quello di fare un'analisi sperimentale in quanto tale proprietà dipende da molti fattori diversi (percentuale fibre, natura fibre, natura matrice, tipo di carico, adesione matrice/fibre, ecc.).

1.5.6 DILATAZIONE TERMICA

In genere le fibre hanno un coefficiente di dilatazione termica minore di quello della matrice, e quindi consentono al materiale composito un limitato aumento di volume in direzione longitudinale. Ciò implica che la maggior parte della dilatazione avviene trasversalmente.

In seguito vengono presentate le formule per il calcolo dei coefficienti di dilatazione termica trasversali (α_T) e longitudinale (α_L).

$$\alpha_T = \frac{\varepsilon_T}{\Delta T} = (1 + \nu_f)\alpha_f V_f + (1 + \nu_m)\alpha_m V_m - \alpha_L \nu_{12}$$

$$\alpha_L = \frac{\alpha_f E_f V_f + \alpha_m E_m V_m}{E_f V_f + E_m V_m}$$

1.6 PROCESSI PRODUTTIVI

Vengono dapprima presentate le tecnologie con impregnazione eseguita in fase separata, poi gli stampaggi a stampo aperto ed infine quelli a stampo chiuso per le matrici plastiche.

Seguono i processi per le matrici metalliche ceramiche

1.6.1 PULTRUSIONE

Parti che presentano un elevato rapporto tra lunghezza e sezione, e diversi profili a sezione costante (quali e tubazioni), sono realizzati mediante il processo di pultrusione.

In questo processo, il rinforzo (roving o tessuto) viene tirato attraverso un bagno di materiale polimerico, in seguito attraverso una trafilatura, che lo allinea e fa in modo che il polimero riempi gli interstizi, e poi attraverso una matrice di acciaio riscaldata. Il prodotto, dopo aver passato la matrice, viene tagliato a misura.

Il sistema della pultrusione è basato sull'equilibrio tra la velocità di trazione del traino, ed i tempi di polimerizzazione della resina: se la catalisi avviene troppo velocemente, il materiale diventa duro all'interno della trafilatura, bloccando il processo di trazione. Al contrario, ovvero se la catalisi è troppo lenta, il materiale uscirà ancora gelificato, e la forza di trazione al quale verrà sottoposto, causerà la deformazione del profilo in uscita.

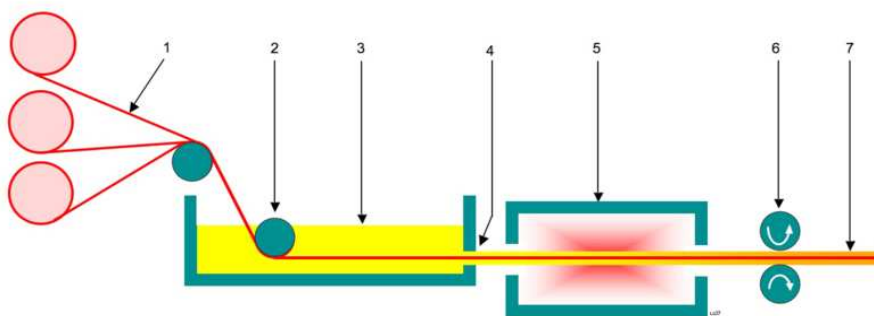


Fig. 1.11: schema del processo di pultrusione

- 1 = fibre in fase dispersa
- 2 = rullo
- 3 = impregnazione delle fibre
- 4 = uscita dalla vasca
- 5 = matrice
- 6 = tiraggio
- 7 = materiale composito

1.6.2 PREPREG

Le fibre continue sono allineate e sottoposte ad un trattamento superficiale che ne migliora l'adesione con la matrice. Esse vengono poi rivestite per immersione in un bagno di resina fino ad ottenere un foglio o nastro. In seguito, i singoli fogli vengono assemblati in una struttura laminata. Importante è sottolineare che la completa polimerizzazione della matrice deve avvenire durante l'assemblaggio dei fogli, per fare in modo che la matrice sia un costituente unico. Quindi si deve fare particolare attenzione durante la prima fase di lavorazione, creando delle strutture pre-impregnate (prepreg) che non devono completare la polimerizzazione. Essa dovrà completarsi come detto durante la formazione del composito, attraverso un aumento della temperatura e della pressione.

1.6.3 FILAMNET WINDING

In questo processo, il rinforzo è continuamente avvolto attorno ad un mandrino o ad una forma rotante, dopo essere stato impregnato passando attraverso un bagno polimerico. Dopo un sufficiente numero di giri, si procede alla reticolazione della resina, in forno o a temperatura ambiente, e alla rimozione dal mandrino. In questo modo è facile ottenere lavorati assialsimmetrici, o parti simmetriche (tubi o serbatoi).

Un parametro fondamentale che differenzia questi compositi è l'angolo d'avvolgimento.

Si distinguono:

1. avvolgimenti circolari, con angoli di circa 90°;
2. elicoidali, con angoli compresi tra 20° e 85°;
3. polari, con angoli compresi tra 0° e 20°.

Da notare il fatto che questo processo può essere associato a quello di prepreg: singoli nastri già preimpregnati vengono avvolti attorno al mandrino, e in seguito si procede alla completa formazione della matrice (dry winding, tipico per matrici termoplastiche). In questo caso si ha una notevole riduzione dei tempi di lavorazione.

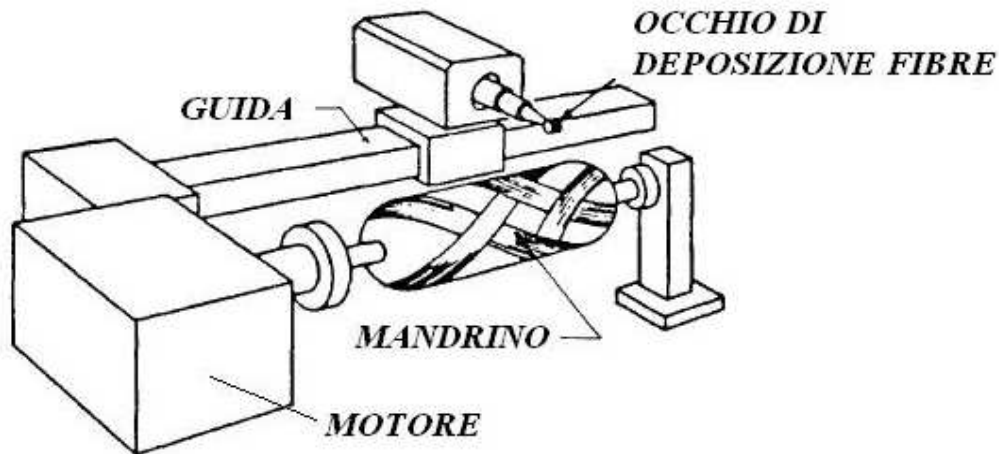


Fig. 1.12: Processo di filament winding

1.6.4 SMC: SHEET-MOLDING COMPOUND

Filamenti continui di fibra di rinforzo vengono tagliati a pezzi per produrre fibre corte. Queste sono depositate su uno strato di pasta di resina, che viene trasportata su un film polimerico. Un secondo strato di pasta gli viene posto sopra e il foglio che ne risulta viene compresso passando attraverso alcuni rulli. Il prodotto è quindi raccolto in bobine e immagazzinato fino a che non abbia completato un periodo di maturazione, durante il quale deve raggiungere la viscosità di stampaggio desiderata.

Da questo processo ne derivano altri due:

1. il BMC: bulk-molding compound, simile all'SMC ma che realizza prodotti finiti sottoforma di billette che possono avere dimensioni fino a 50 mm di diametro;
2. il TMC: thick-molding compound, che unisce il basso costo del BMC e le ottime proprietà dell'SMC. La lavorazione è tuttavia leggermente diversa: si tratta di uno stampo a iniezione che contiene comunque fibre spezzettate di varia lunghezza.

Vengono ora presentati i principali processi di stampaggio a stampo aperto.

1.6.5 LAY-UP MANUALE

Consiste nell'applicare resina e fibre su uno stampo per un primo strato seguito dalla rimozione di bolle d'aria tramite rulli. Dopo di ciò altri strati di resina e fibre vengono aggiunti sino ad arrivare allo spessore di progetto. La forma assume l'impronta dello stampo le cui superfici interne devono essere perfettamente pulite poiché la finitura superficiale dello stampo condiziona appunto l'aspetto del pezzo. Per rendere l'estrazione del pezzo dallo stampo più facile, si utilizza un gel distaccante (gel-coat) con il quale si ricopre lo stampo prima di iniziare la lavorazione. Tale gel risulterà essere da ricoprimento al prodotto finito. Si utilizzano inoltre agenti catalizzatori e acceleratori, per rendere la formazione della matrice più veloce e attuabile a temperatura ambiente.

1.6.6 SPRUZZATURA AUTOMATICA

In questo caso, matrice e rinforzo vengono depositati contemporaneamente su di uno stampo aperto attraverso una pistola a spruzzo. La pistola è dotata di un tranciatore il quale sminuzza fibre continue provenienti da un roving, al fine di creare fibre corte che possono essere sparate dalla pistola. Il prodotto finito è simile a quello ottenuto con lay-up con la principale differenza che in questo caso si ha una struttura isotropa. Il procedimento è fortemente automatizzabile.

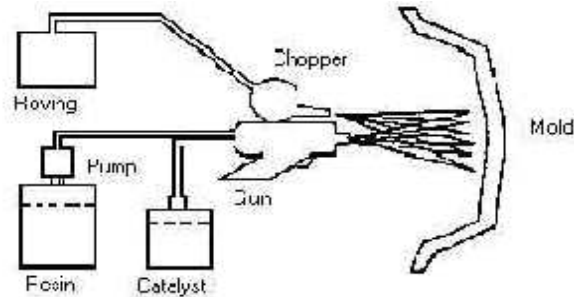


Fig. 1.13: Spruzzatura automatica

1.6.7 STAMPAGGIO A SACCO VUOTO

Alcuni preimpregnanti vengono depositi in uno stampo e la pressione necessaria per realizzare la forma e sviluppare un buon legame è ottenuta coprendo lo stampo con una sacca di plastica e realizzando il vuoto. Se si rendesse necessario utilizzare temperature e pressioni superiori, l'intero insieme può essere posizionato in un autoclave. Si deve avere una certa cura nel disporre le fibre, nel caso si voglia avere un'orientazione precisa. Per impedire alla resina di attaccarsi al sacco vuoto, numerosi fogli di vari materiali sono posizionati sopra il preimpregnato a formare il cosiddetto telaio di rilascio.

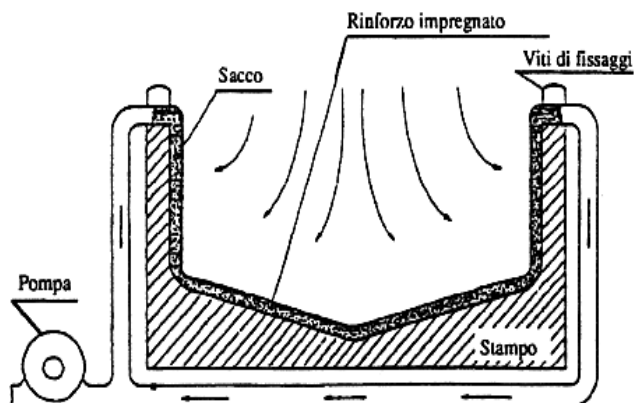


Fig. 1.14: Stampaggio a sacco vuoto

Ora vengono presentati i processi a stampo chiuso.

1.6.8 STAMPAGGIO A MATRICI ACCOPPIANTI

In questo caso si ha la presenza di due stampi, maschio e femmina. La prima fase della lavorazione coincide con un lay-up o una spruzzatura. In seguito gli stampi vengono chiusi attraverso una pressa, che quindi crea un forte aumento di pressione, ed entrambi sono riscaldati in modo che il calore liquefi la matrice, rendendo possibile l'impregnazione delle fibre e la fuoriuscita dell'aria in eccesso.

1.6.9 STAMPAGGIO A INIEZIONE

Le fibre vengono dapprima aggiunte al polimero fuso durante un'estrusione. Tagliando gli estrusi si ottengono i granuli (pellet), che vengono utilizzati per alimentare la macchina per stampaggio a iniezione. In seguito lo stampo viene chiuso e si procede con l'iniezione: la materia plastica caricata, da una tramoggia, entra in un cilindro e riscaldato, e, con l'ausilio di una vite senza fine o di un pistone, è spinta ad entrare in un ugello collegato allo stampo stesso. Questo metodo è utilizzato quando si vogliono ottenere ottime tolleranze nel pezzo.

1.6.10 CENTRIFUGAL CASTING

E' utilizzato per creare componenti cavi di grandi dimensioni. Lo stampo è di metallo e realizzato in due pezzi progettati per essere ruotati secondo due assi perpendicolari. Una predeterminata quantità di plastica in polvere viene introdotta nello stampo caldo che è posto in rotazione lungo i due assi. Questa azione distribuisce la polvere contro la parete, dove il calore la rammollisce senza fonderla. Il rinforzo è presente o sotto forma di fibre corte assieme alla polvere, o sotto forma di sottostruttura complessa che deve coincidere con le dimensioni interne dello stampo ed essere opportunamente fissata.

Dove è richiesto solo un rinforzo di chop (fibre tagliate), una pistola a spruzzo, che si muove lungo e attorno un solo asse di rotazione, applica contemporaneamente in modo efficace matrice e fibre.

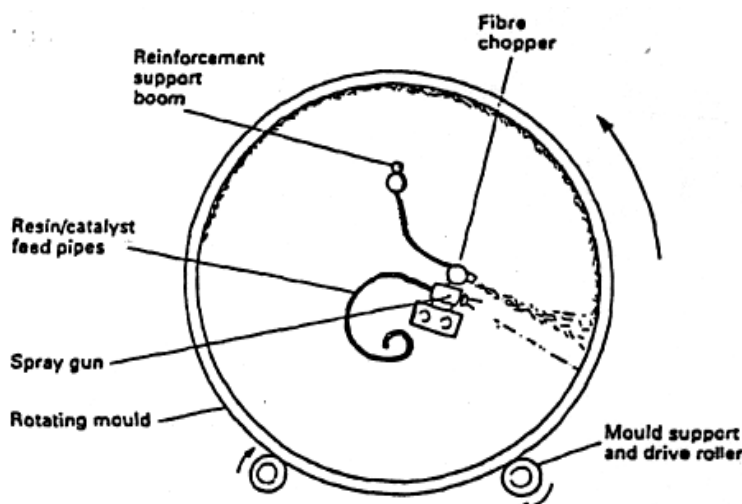


Fig. 1.15: Centrifugal casting con pistola a spruzzo

1.6.11 RTM: RESIN TRANSFER MOLDING

In questo processo, che si basa sullo stampaggio a trasferimento, una resina miscelata con un catalizzatore, viene introdotta a forza nella cavità di uno stampo da una pompa volumetrica a pistoni. Nella cavità la resina impregna una struttura di fibre di rinforzo precedentemente posizionata. I vantaggi consistono nella possibilità di realizzare una superficie liscia su ambedue i lati del pezzo senza l'uso di gel-coat, produrre pezzi complessi con un'elevata accuratezza di dettaglio e realizzare parti che non necessitano di laboriose operazioni di rifinitura. Altri punti a favore sono cicli di produzione veloci ed ottimo controllo di vuoti mentre lo svantaggio più grande è la spesa iniziale dello stampo.

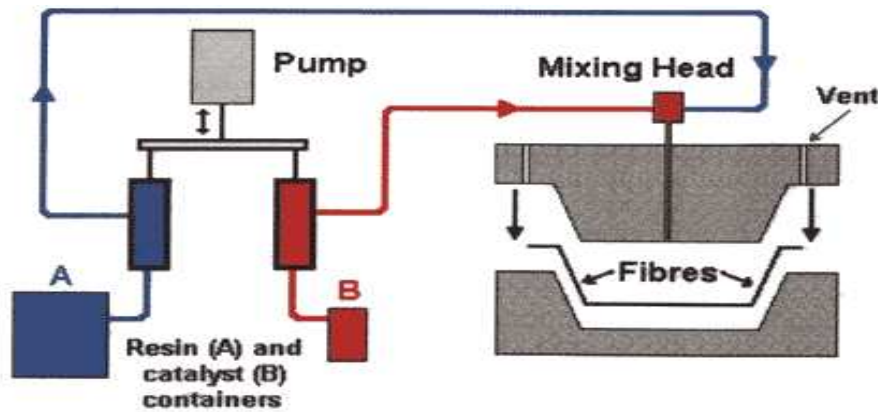


Fig. 1.16: Resin transfer moulding

Vengono ora presentate le tecnologie utilizzate per creare compositi a matrice metallica

1.6.12 DIFFUSION BONDING

E' classificabile come un metodo di saldatura. Strati alternati di rinforzo sono separati da fogli del metallo costituente la matrice. Viene in seguito applicata una pressione ed un aumento di temperatura (minore di quella di fusione della matrice per problemi di reazioni interfacciali), in modo da innescare fenomeni diffusivi che portano alla giunzione dei vari fogli, i quali inglobano il rinforzo.

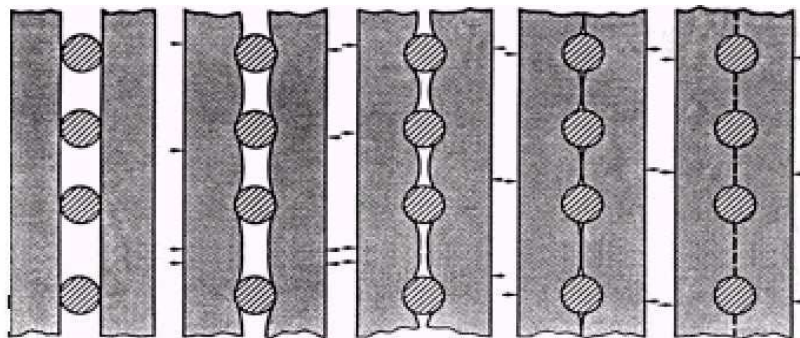


Fig. 1.17: Diffusion bonding

1.6.13 METALLURGIA DELLE POLVERI

E' una tecnologia per la produzione di oggetti mediante sinterizzazione, ossia compressione e riscaldamento ad alte temperature di polveri metalliche. Se alla polvere metallica è aggiunta un rinforzo tramite miscelazione (tipicamente anch'esso in polvere), si può ottenere un materiale composito. In seguito la miscela di polvere può essere fatta sinterizzare in uno stampo, anche con l'aggiunta di pressione idrostatica per aumentare la densità, oppure può essere estrusa a formare prodotti a sezione costante.

1.6.14 PROCESSI IN FASE LIQUIDA

Il concetto base di queste tecnologie è quello di bagnabilità in quanto si basano sulla dispersione di materiale di rinforzo in una matrice liquida. Nel caso di una bagnabilità buona, si ha una interfaccia continua e buone caratteristiche di adesione. Nel caso di bagnabilità scarsa, si ha una probabile formazione di microvuoti, ed un addensamento del rinforzo.

I processi in fase liquida sono molteplici:

1. compocasting: basato sulla miscelazione tra particelle di rinforzo e matrice in fase liquida;
2. processo Lanxide: in cui la matrice liquida subisce infiltrazione da parte di una preforma di materiale di rinforzo, in seguito una rifusione e diluizione, per poi venire colata;
3. infiltrazione sottovuoto: la preforma con le fibre è posta all'interno di uno stampo collegato con il crogiolo contenente la lega fusa e con un sistema da vuoto;
4. infiltrazione sotto pressione di gas inerte: un gas inerte (solitamente azoto o argon) iniettato sotto pressione nella camera contenente il crogiolo spinge verticalmente la matrice liquida in uno stampo in acciaio;
5. squeeze casting: in cui, essendo la bagnabilità troppo scarsa, la pressione necessaria per formare il composito è applicata meccanicamente (combinazione di colata e forgiatura);
6. processo Osprey: la matrice viene fusa mediante riscaldamento ad induzione all'interno di un crogiolo pressurizzato. Il metallo liquido viene iniettato, attraverso un ugello, in un atomizzatore, nel quale vengono contemporaneamente immesse le particelle di rinforzo;
7. Infiltrazione "in situ": cioè mediante trasformazioni di fase controllate nello spazio (es. solidificazione direzionale di eutettici).

Per ultime, sono presentate le tecnologie riguardanti le matrici ceramiche

1.6.15 CVD: CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

E' un processo chimico in cui il rinforzo costituisce un substrato che viene esposto alla matrice introdotta in forma gassosa e che si decompone sulla superficie del substrato stesso. I prodotti della reazione aumentano progressivamente il diametro delle fibre fino ad ottenere un composto unico. Per ottenere la densità desiderata è quindi necessario ripetere per numerosi cicli la lavorazione. La lavorazione si attua ad alte temperature (1500°C) e pressioni basse (ordine del bar). Se operata a pressioni ancor più basse (ordine dei

mbar), prende il nome di chemical vapor infiltration (CVI).

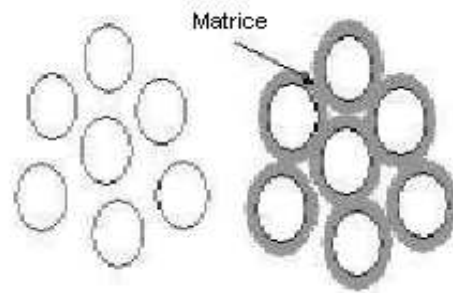


Fig. 1.18: Deposizione della matrice sulle particelle di rinforzo

1.6.16 REACTION BONDING

Processo che si basa su una preimpregnazione attraverso CVI, seguito da trattamenti a temperatura elevata. La deposizione non avviene fisicamente, ma tramite reazione chimica tra matrice e rinforzo. Rispetto a CVD e CVI, in questo caso si ottiene una porosità praticamente nulla, ma anche proprietà meccaniche più scarse.

CAPITOLO 2: I COMPOSITI E L'AUTOMOTIVE

2.1 PERCHE' UTILIZZARE COMPOSITI NELL AUTOMOTIVE

Il 2 Giugno 1952 Harlow Curtice e Thomas Keating, rispettivamente presidente del gruppo General Motors e direttore generale della Chevrolet, approvarono la produzione del prototipo EX-122. Nasceva così la Corvette. Il modello del 1953 è stata la prima automobile di serie con carrozzeria in fibra di vetro, a causa dei forti dazi ancora imposti sull'acciaio durante il dopoguerra, ed ha dato il via all'utilizzo dei materiali compositi nel settore automobilistico.

Da allora, l'utilizzo di questi materiali nelle automobili, ha avuto una notevole evoluzione, tanto da creare la base per uno sviluppo anche nel settore aeronautico.

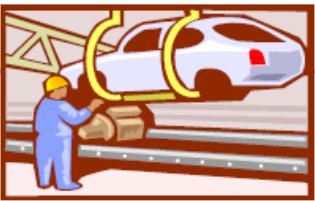
	V	N	F
	Vecchia concezione (1050 Kg)	Nuova concezione (900 Kg)	Futura concezione (750 Kg)
ACCIAIO	695	440	220
ALLUMINIO	35	175	195
ALTRI METALLI	20	25	35
VETRO	35	30	15
PLASTICA	150	170	170
OLII VARI	15	15	10
MATERIALE DA INVIARE IN DISCARICA	157.5	135	112.5

Fig. 2.1: Peso dei materiali in automobili di vecchia, nuova e futura generazione

Considerando il fatto che oggi l'automobile è uno dei principali mezzi di trasporto, con relativi pregi e difetti, e che nel mondo ne sono presenti 900 milioni (www.aduc.it) è da chiedersi il perché di un utilizzo sempre più spinto di materiali polimerici e compositi in questo settore, a discapito di quelli metallici.

2.1.1 VANTAGGI

Principalmente si possono avere vantaggi dal punto di vista meccanico, tecnologico ed ambientale.

Meccanicamente parlando, i materiali compositi sembrano non offrire nessun vantaggio rispetto ai materiali metallici, anzi in alcuni casi risultano avere proprietà inferiori rispetto ad acciai e leghe. Essi, tuttavia, risultano essere comparabili rispetto le proprietà meccaniche specifiche, ossia quelle rapportate alla densità del materiale. Tipicamente, le matrici utilizzate in campo automobilistico sono di tipo polimerico, e quindi hanno una densità molto bassa e conferiscono leggerezza al componente, mentre i rinforzi sono fibre di vetro, carbonio o naturali, e quindi conferiscono buone proprietà alla struttura finale.

Se quindi consideriamo queste proprietà, i compositi hanno il notevole vantaggio di fornire buone proprietà meccaniche, con un notevole risparmio di peso dell'autovettura.

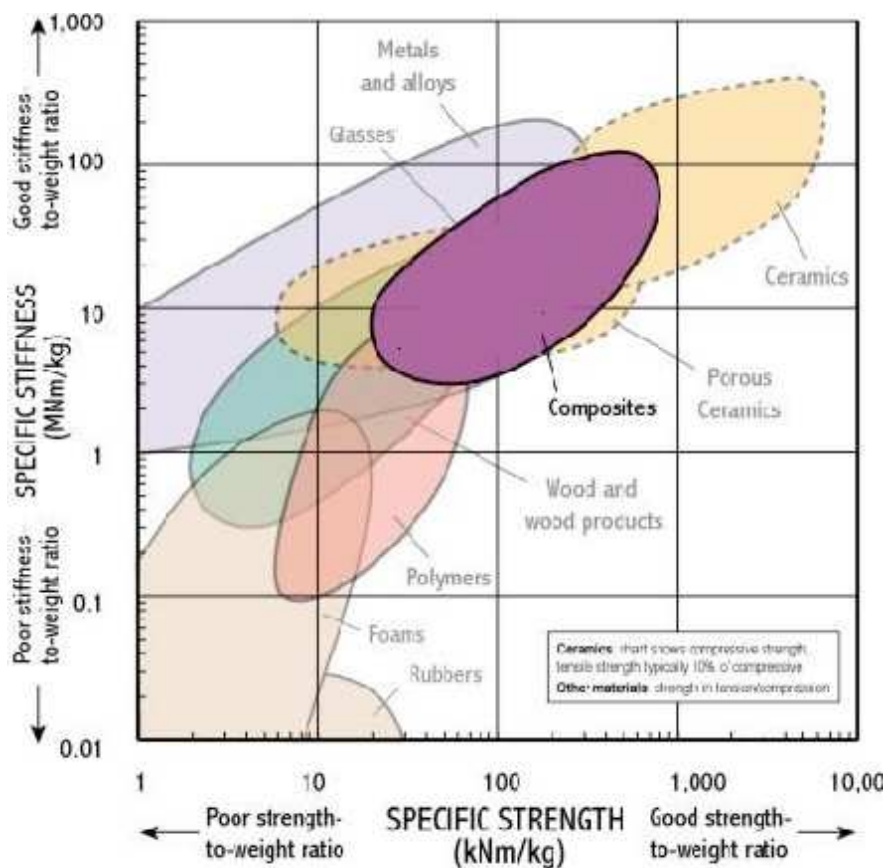


Fig. 2.2: Resistenza specifica-Rigidezza specifica per diversi materiali

Per questo i materiali compositi vengono usati negli interni e parti di carrozzerie (non soggetti comunque a forti sforzi), ma anche nelle scocche (soggette principalmente a torsione) e in alcuni componenti di trasmissione come ruote dentate o alberi (soggetti principalmente a fatica) come si vedrà in seguito.

Dal punto di vista tecnologico, si hanno diversi vantaggi:

1. la produzione di materiale composito è molto più veloce rispetto a quella dei materiali metallici. La principale tecnologia utilizzata in automazione è l'RTM (cfr. 1.6.11), e quindi può essere fortemente automatizzata;

2. non si ha comunque bisogno di stampi molto costosi , necessari invece se si intraprende la via dei metalli. Anzi, in molti casi i stampi utilizzati sono di alluminio con un notevole risparmio rispetto ai classici stampi in acciaio o in lega;
3. inoltre i compositi non necessitano di trattamenti termici, in quanto applicando un film superficiale su di essi, si possono prevenire usura e corrosione degli stati superficiali;
4. ulteriori vantaggi si hanno nel costo di assemblaggio, in quanto si può limitare l'uso di organi di collegamento attraverso la fusione delle matrici;
5. infine, la produzione di compositi richiede l'utilizzo di molta meno energia rispetto ai materiali metallici.

Infa air (www.infa-air.it/compositi.htm) ha calcolato che la produzione per conto terzi di parti di aeroplani in composito, ha un costo di produzione che può essere del 10% inferiore dello stesso componente in metallico. Tuttavia, il motivo per cui i compositi stanno evolvendosi sempre di più, è soprattutto per i vantaggi che offrono sotto il profilo ambientale.

1. Auto più leggere, implicano l'utilizzo di minor carburante. Il progetto tedesco Camisma, che punta a sviluppare sistemi multimateriale basati su compositi fibrorinforzati (in particolare con fibre di carbonio) e inserti in metallo, in grado di sostituire efficacemente acciaio e leghe leggere nei componenti strutturali destinati ai veicoli, ha ipotizzato che nei prossimi anni si potranno avere auto con riduzioni di peso del 40% rispetto a quelle attuali (www.polimerica.it, articolo 9057). L'ultimo van della UPS (United Parcel Service), il CV23, con un risparmio di peso di 1000 libbre rispetto al modello C70, ha un risparmio di carburante del 40% (<http://gas2.org/2011/05/29/ups-testing-high-mpg-composite-vans-video/>). Ciò è di notevole importanza, se si considera il fatto che l'unione europea ha delineato un piano che porterà entro il 2050 alla riduzione delle emissioni di CO₂ del 60%;
2. l'utilizzo di compositi avvantaggia il riciclo delle componenti quando le vetture sono a fine vita. In particolare l'utilizzo di matrici termoplastiche e di fibre naturali hanno bassi impianti ambientali, e possono essere riutilizzate o stoccate senza inquinare;
3. L'avvento delle auto elettriche richiede anch'esso un risparmio in termini di peso, non essendo ancora proponibili potenze paragonabili a quelle dei motori a combustione interna.

2.1.2 LIMITAZIONI

Nonostante i vantaggi presentati, l'utilizzo spinto di questi materiali nell'industria automobilistica resta limitato alle fuoriserie o alle supercar. Ciò è imputabile principalmente ad aspetti economici-tecnologici:

1. il costo delle materie prime è ancora elevato rispetto ai metalli. Si è visto che la produzione dei compositi può essere economicamente vantaggiosa, ciò però non sempre bilancia il costo di fibre e matrici;
2. le tecnologie utilizzate non sono ancora sviluppabili per produzione di massa dei componenti, che inoltre renderebbero necessari le conversioni di tutti gli impianti

Esiste tuttavia anche una limitazione dal punto di vista meccanico in quanto per i materiali compositi è impossibile valutare lo stato di degrado imputabile alla fatica, senza ricorrere a strumenti sofisticati.

CAPITOLO 3: FIBRE UTILIZZATE

NELL'AUTOMOTIVE

3.1 FIBRE DI VETRO

L'esperienza comune ci fa immaginare il vetro come un materiale fragile a causa della sua struttura amorfa e dei difetti interni. Tuttavia quando esso è presente sotto forma di fibre, non presenta tutti questi difetti, per cui raggiunge resistenze meccaniche prossime alla resistenza teorica del legame covalente.

Nei materiali compositi esso è associato tipicamente a matrici plastiche, come poliammidiche ed epossidiche, e non trova utilizzo nelle matrici metalliche o ceramiche.

3.1.1 TIPI DI FIBRE DI VETRO E PROPRIETA'

Esistono numerosi diversi tipi di fibre di vetro e si distinguono in base alla composizione chimica e alle loro proprietà.

1. Vetro E o elettrico: è stato originariamente sviluppato come isolante per cavi elettrici. Successivamente è stato sviluppato perché facilmente formabile sotto forma di fibre, ed ora è usato quasi esclusivamente la fase di rinforzo. E' il più usato, sia nell'industria tessile sia nei materiali compositi, dove rappresenta il 90% dei materiali rinforzati utilizzati.
Composizione: SiO₂ 54%, Al₂O₃ 14%, CaO+MgO 22%, B₂O₃ 10% , Na₂O+K₂O meno del 2%.
Caratteristiche positive: basso costo, facilità di produzione, alta resistenza, densità non elevata, non infiammabile, resistente al calore, buona resistenza ad attacchi chimici, insensibile all'umidità.
Caratteristiche negative: basso modulo elastico, auto abrasivo, bassa resistenza a fatica, densità elevata se paragonato a fibre di carbonio o organiche.
2. Vetro S o strength: è l'evoluzione del vetro E in quanto presenta migliori proprietà meccaniche sia di resistenza che di modulo.
Composizione: SiO₂ 65%, Al₂O₃ 25%, MgO 10%.
Caratteristiche positive: facilità di produzione, proprietà meccaniche migliori del vetro E, alta resistenza, densità non elevata, resistente al calore, non infiammabile.
Caratteristiche negative: più costoso del vetro E, auto abrasivo, bassa resistenza a fatica, densità elevata se paragonato a fibre di carbonio o organiche.
3. Vetro R ad alto rendimento meccanico: questo tipo di filato è stato creato su specifica richiesta dei settori "di punta" (aviazione, industria spaziale e armamenti) e rispetta i requisiti in materia di resistenza alla fatica, alle variazioni termiche e all'umidità. Grazie al suo alto rendimento tecnico è utilizzato nel settore dei trasporti anche in componenti sottoposti a forti sforzi (es. pale di elicotteri).
Composizione: SiO₂ 60%, Al₂O₃ 25%, CaO+MgO 10%, altro 5%.
Caratteristiche positive: ottime proprietà meccaniche, utilizzabile anche per usi spinti.
Caratteristiche negative: alto prezzo, maggiore costo energetico nella produzione.
4. Vetro D: i materiali compositi basati su vetro D sono caratterizzati da perdite elettriche molto basse

e, quindi, sono utilizzati come materiali permeabili alle onde elettromagnetiche, con considerevoli vantaggi in termini di rendimento elettrico.

(non vengono presentate le caratteristiche in quanto non trova utilizzo nei compositi automobilistici)

5. Vetro AR: è stato concepito come materiale rinforzante per il cemento; contiene molto ossido di zirconio che gli conferisce un'ottima resistenza ai composti alcalini generati dalle operazioni di asciugatura. I filati di vetro AR migliorano la resistenza ai carichi e la durezza del cemento.

(non vengono presentate le caratteristiche in quanto non trova utilizzo nei compositi automobilistici)

6. Vetro C: è usato per la produzione di mats (lane di vetro) di vetro resistenti alla corrosione (rivestimenti esterni anticorrosione per tubature o tubi compositi).

(non vengono presentate le caratteristiche in quanto non trova utilizzo nei compositi automobilistici)

Proprietà	Unità	Vetro E	Vetro C	Vetro R	Vetro S
Densità (su filamenti)	g/cm ³	2,54	2,57	2,53	2,49
Resistenza a trazione (filamento vergine)	MPa	3500	3400	4400	4650
Modulo di Young	MPa	74000	70000	86000	88000
Allungamento a rottura (valore teorico)	%	4,5	4,2	5,2	5,4
Coefficiente di Poisson	-	0,22	-	0,215	-
Capacità termica	KJ/Kg x °K	0,8	0,88	0,84	0,74
Coefficiente di dilatazione termica lineare	°K ⁻¹	5·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁶	5,5·10 ⁻⁶
Ripresa di umidità (filamento vergine essiccato)	%	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Comportamento al fuoco (reazione)	-	incombust.	incombust.	incombust.	incombust.
Costante dielettrica a 10 ⁶ Hz (ε)	-	6,2	6,8	6-6,1	5,21

Fig. 3.1: Proprietà delle diverse fibre di vetro

3.1.2 PRODUZIONE DELLE FIBRE DI VETRO

La principale tecnologia usata oggi per formare fibre di vetro è il metodo a fusione diretta.

Questo metodo utilizza delle fornaci divise in tre sezioni:

1. nella prima parte arriva il vetro fuso, il quale viene omogeneizzato e dal quale vengono tolte inclusioni gassose;
2. una seconda sezione di raffinamento, dove la temperatura diminuisce (da 1370 a 1200°C) per aumentare la densità del fuso;
3. infine la sezione che si trova direttamente sopra le stazioni per la produzione delle fibre.

Il vetro viene quindi fatto passare attraverso trafilati di platino-iridio anche esse riscaldate, che contengono dai 400 agli 8000 fori. La quantità di vetro sopra gli orifizi, la viscosità del fuso, il numero e la grandezza degli orifizi e la velocità con cui i fili vengono trafilati influiscono sul diametro dei filamenti prodotti.

Uscita dalla trafila, alla fibra viene applicata il sizing, composto chimico che ha il compito di agire come lubrificante, proteggere il filamento dall'abrasione e provvedere a migliorare l'interfaccia fra vetro inorganico e resina organica. In seguito, le fibre, raccolte in bobine, vengono messe in forno per eliminare

solventi e acqua associate all'applicazione del sizing.

Una tecnica del tutto analoga utilizza biglie di vetro con diametro di $\frac{3}{4}$ di pollice che vengono riscaldate e portate quasi a fusione per essere tirate nelle trafilie.

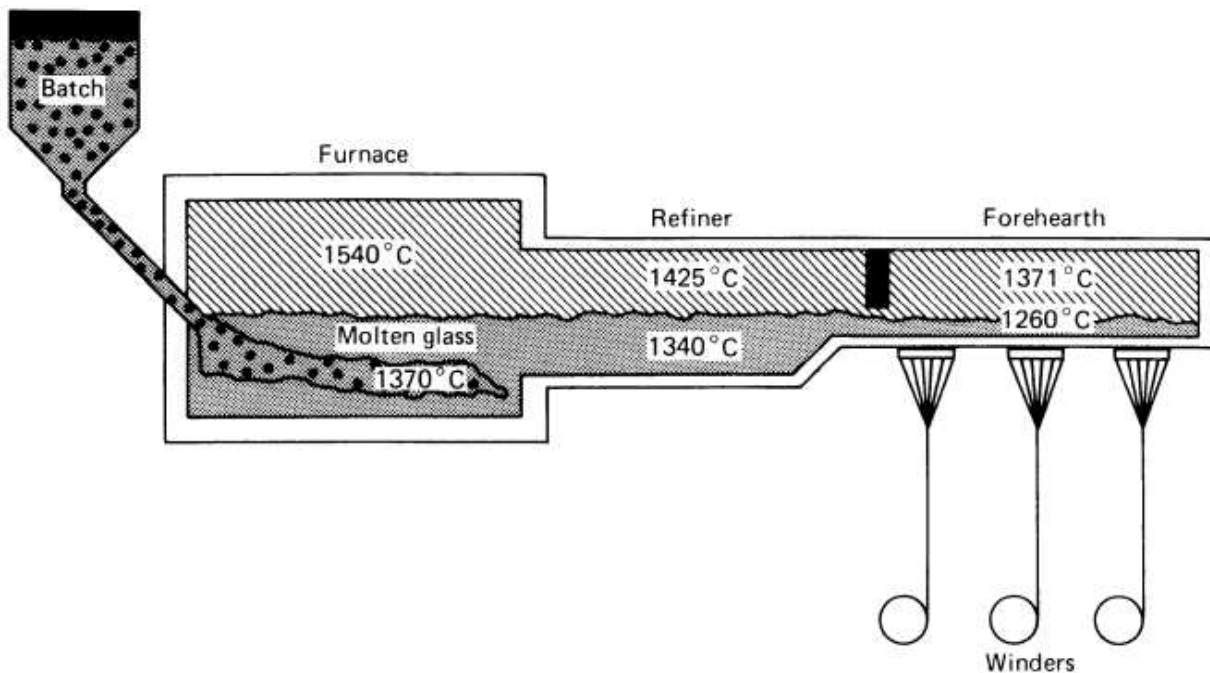


Fig. 3.2: Forno per la produzione di fibre di vetro

3.1.3 LA VETRORESINA

La vetroresina o VTR è un tipo di plastica rinforzata con vetro, in forma di tessuti o di fibre orientate casualmente, impregnate con resine termoindurenti, in genere liquide ed a base di poliesteri, vinilesteri o epossidiche.

È stato il primo materiale plastico composito, stampabile a freddo, senza pressione e che, adeguatamente rinforzato, migliorava notevolmente le caratteristiche di resistenza meccanica.

I materiali utilizzati per la produzione di vetroresina sono:

1. gelcoat: costituisce la parte in vista dei manufatti. Viene applicato mediante verniciatura manuale a doppio strato. Conferisce alla struttura un'ottima resistenza agli urti, una buona resistenza termica, protegge dagli agenti atmosferici e dai raggi ultravioletti e dall'attacco di sostanze chimiche, oltre a dare alla struttura una superficie continua e liscia;
2. resina: ha la funzione di vero e proprio "collante", è il materiale che determina, con la polimerizzazione, la forma permanente. Ha un'elevata resistenza al carico di rottura e trazione;
3. fibra di Vetro: composta da fogli spessi 1 mm applicata a mano in tre strati incrociati (MAT), conferisce un'elevata elasticità al materiale finito;
4. poliuretano espanso: alternato a listelli di multistrato fenolico per un miglior fissaggio degli arredi, è composto da lastre spesse 20 mm (costituisce la maggior parte dello spessore), conferisce alla struttura robustezza ed un'elevata resistenza tecnica. È un materiale autoestinguente.

Le tecnologie di produzione sono principalmente alcune di quelle viste per i compositi in generale, ossia pultrusione, filament winding, lay-up manuale, RTM, sacco vuoto.

3.1.4 APPLICAZIONI NELL'AUTOMOTIVE

Principalmente, l'utilizzo della fibra di vetro nel settore, è stato rivolto alla carrozzerie, e sempre sotto forma di vetroresina. Una carrozzeria in vetroresina ha le seguenti caratteristiche:

1. resistenza e flessione: elevata e paragonabile a qualsiasi altro prodotto utilizzato per la costruzione di carrozzerie in genere;
2. resistenza all'urto: grazie alla elevata flessibilità assorbe notevolmente gli urti riducendone gli effetti negativi sulla struttura e riducendo altresì i rischi per gli occupanti dell'abitacolo. In caso di urti violenti, come in un incidente stradale, una carrozzeria in vetroresina, si comprime, ammortizza l'impatto e ritorna nella posizione originale, senza schiacciamenti permanenti. Le riparazioni risultano quindi essere semplici ed economiche, riducendo notevolmente la necessità del ricorso a pezzi di ricambio ed alla sostituzione di parti danneggiate;
3. bassa dispersione termica: una carrozzeria in vetroresina possiede un'ottima climatizzazione. In climi freddi, la struttura ha una bassissima dispersione di calore interno, in climi caldi protegge dalle radiazioni solari;
4. la struttura in vetroresina è continua ed esclude completamente il rischio di infiltrazioni d'acqua ed è praticamente inattaccabile da agenti atmosferici.

Tuttavia, le fibre di vetro sono state utilizzate anche per lo sviluppo di componenti. Esempio significativo sono le molle a balestra adottate per assali e sospensioni; oltre a permettere di alleggerire sensibilmente la vettura (la sospensione posteriore pesa quasi 15 chilogrammi meno di una in acciaio) non sono attaccabili dalla ruggine e quindi hanno una durata cinque volte superiore, grazie all'ottima resistenza a fatica.

Come anticipato, il primo utilizzo di materiali compositi nell'automotive è rappresentato dalla Corvette del 1953. La carrozzeria e la scocca interna di questa auto era completamente in vetroresina, il che comportò maggiore libertà per i progettisti e facilità di produzione.

Il modello del 1981 fu il primo ad adottare le molle a balestra in fibra per l'assale posteriore. Tre anni dopo divennero di serie anche per le sospensioni anteriori e posteriori.



Fig. 3.3: Corvette 1953. Si può notare la leggerezza della scocca.

Carrozzerie in vetroresina furono sviluppate in Italia dalla Ferrari.

I primi 712 esemplari della Ferrari 308 GTB , forse uno dei modelli della casa di Maranello più conosciuto, sono state prodotte appunto con carrozzeria in vetroresina, scelta fatta per velocizzare la produzione. Inoltre, l'utilizzo del composito, ha fatto in modo i primi modelli prodotti pesassero 1050 kg, contro i 1200 delle versioni successive.



Fig. 3.4: Ferrari 308 GTB vetroresina

Oggi le fibre di vetro in automotive sono usate principalmente in camper, roulotte o autobus grazie alla facilità di riparazione, all'ottima resistenza ad infiltrazioni d'acqua e alle intemperie.

Un ulteriore utilizzo odierno si ha nell'ambito sportivo: le auto da NASCAR infatti utilizzano carrozzerie in fibra di carbonio e vetro che conferiscono leggerezza, sono necessarie ad assorbire urti violentissimi nel caso di incidenti, e sono più sicure di quelle metalliche che possono facilmente creare superfici taglienti.

3.2 FIBRE DI CARBONIO

La prima fibra di carbonio ad alte prestazioni fu creata dal Dr. Roger Bacon, presso il Parma Technical Center, Ohio, nel 1958.

Ogni fibra di carbonio costituisce un insieme formato dall'unione di molte migliaia di filamenti. Un singolo tale filamento ha una forma cilindrica del diametro di 5-8 μm e consiste quasi esclusivamente di carbonio. La struttura atomica della fibra di carbonio è simile a quella della grafite, consistendo in aggregati di atomi di carbonio a struttura planare (fogli di grafene) disposti secondo simmetria esagonale regolare. Ogni atomo ha legami covalenti con gli atomi dello stesso piano e legami deboli con gli atomi degli altri piani (Van der Waals). Nel campo dell'automotive possono essere associate sia a matrici plastiche (termoplastiche o termoindurenti) ma anche a matrici metalliche.

3.2.1 TIPI DI FIBRE DI CARBONIO E PROPRIETA'

In funzione della materia prima usata per produrre la fibra, la fibra di carbonio può essere:

1. turbostratica, ovvero con struttura cristallina, se derivata dal PAN;
2. grafitica, se derivante dal bitume.

Tuttavia, a principale suddivisione dei tipi di fibre di carbonio è fatta in base alle proprietà meccaniche:

1. modulo ultra alto (UHM): sono utilizzate con un limitatissimo contributo di resina epossidica in relazione alla quantità di fibra di carbonio utilizzata. Vengono usate in sostituzione alle leghe di alluminio per la loro leggerezza. Questi tipi di fibre possono avere moduli 5 volte superiori a quello dell'acciaio ma possono formare compositi con comportamenti molto fragili;
2. modulo alto (HM): presentano maggiore resina in relazione alla quantità di fibra di carbonio utilizzata. Ha un modulo inferiore ma una resistenza maggiore;
3. alta resistenza (HS): sono fibre con un alta resistenza a trazione. E' il tipo più utilizzato.

Un'ulteriore suddivisione si può infine avere in base a come vengono assemblate le fibre nel composito:

1. UD: fibre disposte lungo una sola direzione, fortemente anisotrope;
2. 1K: trama estremamente fitta;
3. 3K: trama molto fitta, ottimo rapporto resistenza/peso. Si usa solitamente per fibre HM;
4. 6K: trama fitta;
5. 12K: trama larga;

		Carbonio ad alta resistenza	Carbonio ad alto modulo	Carbonio ad altissimo modulo	Acciaio FeB-44K
Densita'	Kg/m ³	1800	1850	2100	7850
Modulo elastico	GPa	230	400	700	210
Resistenza meccanica a trazione	MPa	5000	3000	1500	540
Deformazione a rottura	%	2.0	0.9	0.3	20
Resistenza specifica	MNm/Kg	2.78	1.62	0.71	0.07

Fig. 3.5: Proprietà dei diversi tipi di fibra rispetto ad un acciaio

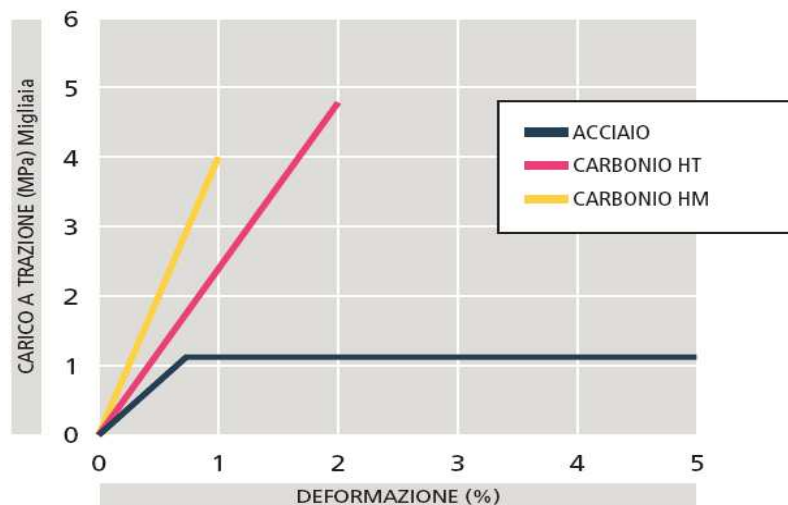


Fig. 3.6: Curva sforzo-deformazione per diversi tipi di fibre e acciaio

Come visto, le fibre di carbonio sono suddivise esse stesse in base alle loro proprietà. Naturalmente, nel considerare le proprietà, bisogna tener conto anche della matrice considerata; in particolare si può notare che qualsiasi sia la matrice, una forte concentrazione di fibre porta ad avere moduli via via sempre più alti, mentre ciò non accade per la resistenza a trazione che ha un massimo per concentrazioni di fibre di circa il 30%.

3.2.2 MONOSCOCCA E FULL CARBON

In base a come vengono creati i componenti in fibra di carbonio, si possono distinguere in full carbon o monoscocca.

1. Full carbon: prevede l'assemblaggio di tubi o parti costruite in precedenza. Si tratta del metodo che consente maggiore libertà di movimento in fatto di componenti su misura. Componenti non soggetti a forti sforzi, o molto personalizzabili sono creati in questo modo.
2. Monoscocca: utilizza uno stampo per ogni componente. E' utilizzata per componenti che devono resistere bene alle sollecitazioni, ad esempio i telai delle auto che devono garantire un alta rigidità a torsione. La principale tecnologia utilizzata per creare monoscocche è l'RTM, con stampi che

possono essere di acciaio, ma anche di alluminio.

3.2.3 PRODUZIONE DELLE FIBRE DI CARBONIO

Industrialmente le fibre di carbonio vengono prodotte per lavorazioni ad alta temperatura di particolari fibre polimeriche dette "precursori". Il precursore attualmente più utilizzato per la produzione di fibre in carbonio è il poliacrilonitrile (PAN) , tuttavia possono essere utilizzati anche il bitume e il rayon (materiale cellulosico).

Il poliacrilonitrile è un polimero lineare che possiede gruppi di carbonio-azoto(nitrile).

La produzione delle fibre di carbonio viene effettuata attraverso un processo industriale che prevede cinque stadi:

1. riscaldamento: polvere plastica di acrilonitrile è mescolata con altra polvere plastica, come acrilato di metile o metacrilato di metile, e viene fatta reagire con un catalizzatore. Attraverso un processo di polimerizzazione si ottiene una plastica di poliacrilonitrile. In seguito la plastica è poi filata in fibre. In un metodo, la plastica viene miscelata con alcune sostanze chimiche e pompata attraverso piccoli getti in un bagno in cui la plastica si coagula e si solidifica in fibre. Il passo della filatura è importante perché la struttura interna atomica della fibra si forma durante questo processo. Le fibre vengono poi lavate e allungate: l'allungamento aiuta ad allineare le molecole all'interno della fibra e fornisce la base per la formazione dei cristalli di carbonio, saldamente legati dopo carbonizzazione;
2. ossidazione: Aumentando la temperatura, sempre in presenza di aria, fino a 700 °C, vengono rotti i legami esistenti tra carbonio e e gli altri costituenti del precursore. Viene effettuata sotto stiro allo scopo di limitare i fenomeni di rilassamento e di scissione delle catene molecolari. Dopo questa fase si ottiene la formazione di una catena polimerica termicamente più stabile della precedente. Commercialmente, il processo di stabilizzazione utilizza una varietà di attrezzature e tecniche. In alcuni processi, le fibre sono fatte passare attraverso una serie di camere riscaldate. In altri, le fibre passano sopra bigodini caldi e attraverso letti di materiali sfusi tenute in sospensione da un flusso di aria calda. Alcuni processi possono utilizzare aria miscelata con gas riscaldato che chimicamente ne accelera la stabilizzazione.
3. carbonizzazione: la temperatura viene aumentata fino a 1500°C in atmosfera inerte. La mancanza di ossigeno impedisce alle fibre di bruciare. La pressione del gas all'interno del forno è mantenuta superiore alla pressione dell'aria esterna e i punti in cui le fibre entrano e escono dal forno sono sigillati per non permettere all'ossigeno di entrare. Le fibre, riscaldate, iniziano a perdere i loro non-atomi di carbonio. Quando i non-atomi di carbonio vengono espulsi, gli atomi di carbonio rimanenti formano cristalli di carbonio saldamente legati, che sono allineati più o meno paralleli all'asse lungo della fibra. In alcuni processi, due fornaci, operanti a due diverse temperature, vengono utilizzati per controllare meglio la velocità di riscaldamento durante la carbonizzazione;
4. trattamento superficiale: dopo la carbonizzazione, le fibre hanno una superficie che non lega bene con gli epossidici e altri materiali utilizzati come matrici. Per creare interfacce migliori, la loro superficie è leggermente ossidata. L'aggiunta di atomi di ossigeno sulla superficie offre migliori proprietà di legame chimico e irruvidisce la superficie per migliorare le proprietà meccaniche di legame. L'ossidazione può essere ottenuta immergendo le fibre in vari gas come l'aria, l'anidride

carbonica, o l'ozono, o in vari liquidi, come l'ipoclorito di sodio o acido nitrico. Le fibre possono anche essere rivestite elettroliticamente, rendendole di polo positivo, immergendole in una vasca piena di vari materiali elettricamente conduttivi. Il processo di trattamento superficiale deve essere attentamente controllato per evitare la formazione di difetti superficiali minuscoli, come buche, che potrebbero causare la rottura delle fibre;

5. grafitizzazione: condotta sempre in atmosfera inerte ma ad una temperatura più elevata (oltre i 2000°C); si procede con il riscaldamento sino ad ottenere le proprietà richieste.

Nel caso la materia prima sia bitume, bisogna effettuare un'altra lavorazione, ossia un termoidurimento, tra riscaldamento e ossidazione, per prevenire il comportamento termoplastico del bitume allo stato mesofase.

3.2.4 NANOTUBI DI CARBONIO

Nel 1985 il chimico americano Richard E. Smalley ha scoperto che, in particolari situazioni, gli atomi di carbonio compongono delle strutture ordinate di forma sferica: i fullereni. La struttura, dopo un successivo rilassamento, tende ad arrotolarsi su se stessa, ottenendo la tipica struttura cilindrica: questi sono i nanotubi di carbonio. Il diametro di un nanotubo è compreso tra un minimo di 0,7 nm e un massimo di 10 nm. L'elevatissimo rapporto tra lunghezza e diametro (nell'ordine di 10^4) consente di considerarli come delle nanostrutture virtualmente monodimensionali e quindi come delle fibre.

I principali tipi di nanotubi sono:

1. nanotubo a parete singola o SWCNT (Single-Walled Carbon NanoTube), costituito da un singolo foglio grafitico avvolto su se stesso;
2. nanotubo a parete multipla o MWCNT (Multi-Walled Carbon NanoTube): formato da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro.

Il nanotubo a parete singola è un materiale molto resistente alla trazione in quanto è praticamente privo di difetti. Per portare a rottura un nanotubo occorre quindi spezzare tutti i legami ibridizzati carbonio-carbonio che lo compongono. La tensione di rottura di un nanotubo a parete singola privo di difetti è quindi paragonabile al valore teorico corrispondente al legame carbonio-carbonio in un anello benzenico; questa caratteristica lo rende il materiale organico più resistente, in grado di rivaleggiare con materiali inorganici monocristallini (i cosiddetti whiskers). Una fibra sintetica costituita da nanotubi di carbonio sarebbe quindi la più resistente mai realizzata. È stato calcolato che un nanotubo ideale avrebbe una resistenza alla trazione di 220 GPa, 100 volte più grande di quella di una barretta d'acciaio ma con un peso 6 volte minore, e un modulo di Young di 4 Tpa. Se le proprietà di resistenza vengono rapportate alla densità del materiale (la cosiddetta resistenza specifica), allora possiamo affermare che il nanotubo è il miglior materiale che l'ingegneria abbia prodotto. Inoltre va ricordato che i nanotubi non sono solamente resistenti alla rottura per trazione, ma sono anche molto flessibili, e possono essere piegati fino a 90° senza rompersi o danneggiarsi. L'estrema resistenza, unita alla loro flessibilità, li rende ideali per l'uso come fibre di rinforzo nei materiali compositi ad alte prestazioni, in sostituzione delle normali fibre di carbonio, di kevlar o delle fibre di vetro. Diversi sono naturalmente i metodi di produzione rispetto ai classici materiali compositi; i principali sono scarica ad arco elettrico, vaporizzazione laser, chemical vapour deposition. L'utilizzo di questo tipo di materiale nell'automotive è illustrato in seguito.

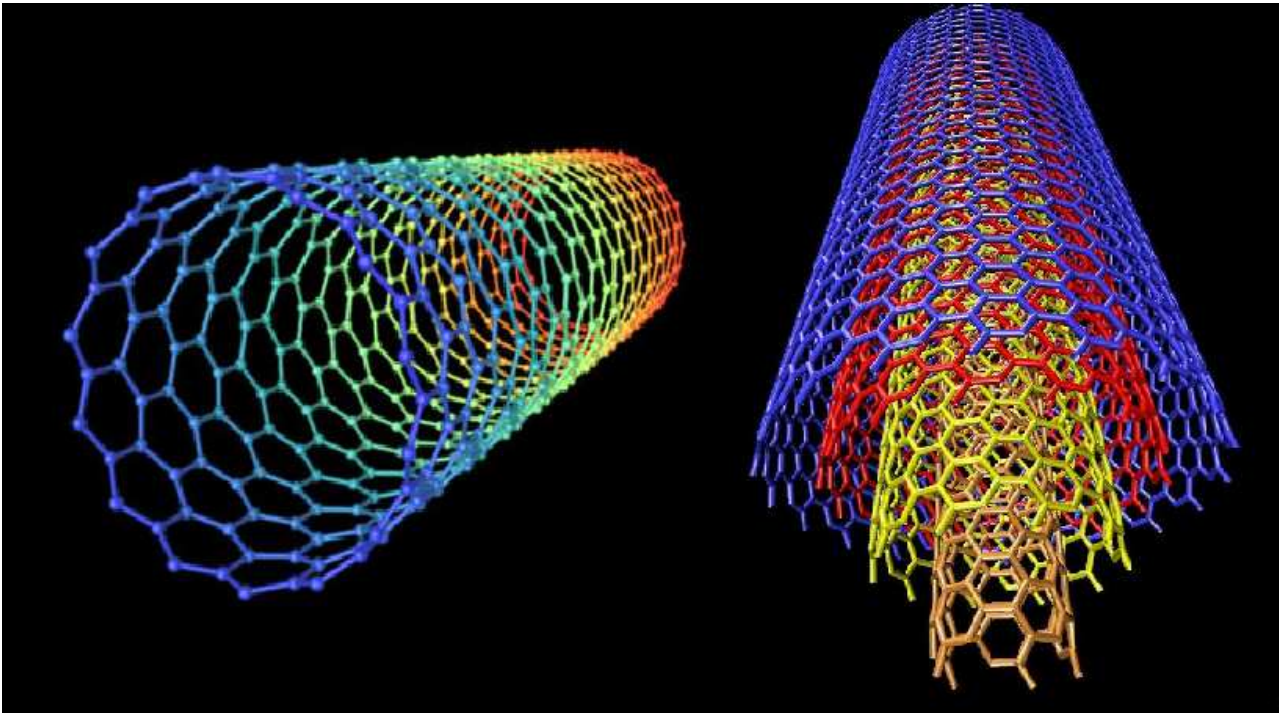


Fig. 3.7: A sinistra struttura SWCNT, a destra MWCNT

3.2.5 APPLICAZIONI NELL'AUTOMOTIVE

A differenza delle fibre di vetro, quelle di carbonio possono essere molto sfruttate nel campo dell'automobilismo: interni, scocche, telai, cerchi e altri componenti possono essere prodotti con proprietà eccellenti.

Il primo utilizzo risale al 1981, quando la scuderia McLaren ha utilizzato fibre di carbonio in resina epossidica (carboresina) per realizzare il telaio della propria monoposto. Tale soluzione risultò subito così superiore alle tecniche precedenti (anche sotto l'aspetto della sicurezza per il pilota) che nel giro di 2 anni venne adottata da tutti gli altri costruttori. Il motivo dell'uso di materiali compositi può essere facilmente spiegato confrontando i valori di rigidità specifica e resistenza specifica che tali materiali presentano rispetto ai materiali più tradizionali. Oggi, il 60% circa del peso di una vettura di Formula Uno, è fatta di materiali compositi (costituiti per lo più da fibre di carbonio); essi sono impiegati per costruire la monoscocca, il musetto, parti delle sospensioni e ancora la frizione ed i dischi dei freni. L'uso di compositi garantisce alla struttura rigidità, resistenza e leggerezza e, soprattutto, ampie possibilità di scelta di soluzioni progettuali. Utilizzando i compositi, infatti, si può variare una forma senza modificare le proprietà meccaniche della struttura, semplicemente orientando le fibre nelle direzioni che meglio rispondono alle sollecitazioni applicate. I telai odierni in composito utilizzano carbonio e kevlar e riescono a pesare 50 kg, sui 540 kg dell'automobile. Ciò implica che per raggiungere i 620 kg minimi imposti si debba aggiungere una zavorra di ben 80 kg, circa un ottavo del peso totale.

Per quanto riguarda il mondo delle fuoriserie, l'utilizzo del carbonio ha un successo altrettanto grande.

Nel 2002 viene presentata la "Enzo Ferrari", prodotta in serie limitata di 399 esemplari più uno. Per il progetto della Enzo, il telaio è stato realizzato interamente con sandwich di fibre di carbonio ed honeycomb di alluminio. Questa scelta ha permesso di soddisfare gli elevati requisiti richiesti in termini di rigidità,

leggerezza e sicurezza. L'utilizzo per la carrozzeria di materiali compositi avanzati, mediante realizzazione dei particolari con fibre di carbonio e Nomex, in pannelli sandwich, non solo ha consentito di strutturare la scocca ottenendo un deciso contenimento dei pesi, ma anche permesso la realizzazione delle forme "estreme" dal punto di vista dello stile. Anche gli elementi funzionali interni sono in carbonio (con fibre a vista) e sono agganciati ad una struttura in alluminio, oltre al sedile racing. Infine, da sottolineare la presenza di freni in composito carbonio-carbonio; argomento che verrà affrontato in seguito (cfr par. 4.2.1).

Il peso della vettura è di 1255 kg, e il rapporto peso potenza è di 2,07 kg/CV.



Fig. 3.8: Interni della Enzo Ferrari

La casa automobilistica italiana più sviluppata per quanto riguarda l'utilizzo dei compositi e tuttavia la Lamborghini che già nel 1983, prendendo spunto dalla Formula1, sviluppò un telaio prototipale della Lamborghini Countach completamente in carbonio. Essa infatti ha fondato l'Advanced Composites Research Center (ACRC), con sede a Sant'Agata Bolognese, per lo sviluppo e la ricerca dei materiali compositi. L'ACRC è composto da due stabilimenti: il PrePreg Center (PPC), dove vengono sviluppate tecnologie associate al materiale composito preimpregnato, in cui vengono costruiti sia componenti che attrezzature, e l'Out of Clave Center (OoCC), dove vengono sviluppate tecnologie fuori dall'autoclave, come press moulding, RTM, RTM light (coperto da numerosi brevetti) e il forged composit (anch esso coperto da brevetti).

Inoltre, il 6 Ottobre 2009 viene presentato l'“Advanced Composite Structures Laboratory Automobili Lamborghini” (ACSL), presso l'Università di Washington.

Questo grande lavoro nei compositi ha portato alla creazione della Lamborghini Sesto Elemento, presentata al Salone di Parigi del 2010. L'auto prende il nome dal sesto elemento della tavola periodica, che è appunto il carbonio, largamente utilizzato; sono infatti di plastiche rinforzate in fibra di carbonio (CFRP) la cellula dell'abitacolo, l'intera sezione frontale, la carrozzeria i paraurti, I cerchi, rinforzi di assorbimento d'urto, i bracci delle sospensioni e l'albero di trasmissione e il telaio. Il peso della Sesto elemento è di 999 kg, contro I 1340 kg della Lamborghini Gallardo LP 570-4 Superleggera, sempre del 2010, e può vantare un rapporto peso/potenza di 1,75 kg/CV che la porta ad una accelerazione da 0 a 100 km/h in 2,5 secondi.



Fig. 3.9: Lamborghini Sesto Elemento

Il carbonio non è però da considerarsi una esclusiva delle fuoriserie; infatti la FIAT ha iniziato a usare compositi rinforzati con questi tipi di fibre per serbatoi di auto a metano ma anche in alcuni prototipi di vetture di serie che utilizzano come vettore di energia l'idrogeno. In queste auto la fibra di carbonio è sfruttata come recipiente di gas in pressione, grazie alla sua proprietà di contenere i gas stessi, o nelle bombole di metano, o nelle fuel cell, pile a combustibile, ossia dispositivi elettrochimici che permettono di ottenere elettricità direttamente da certe sostanze, tipicamente da idrogeno ed ossigeno, senza che avvenga alcun processo di combustione termica. Esempio è il prototipo della FIAT Panda Hydrogen, automobile ad emissioni zero, realizzata dalla casa torinese, nel 2005, con il sostegno dei Ministeri della Ricerca e dell'Ambiente. Il serbatoio da 110 litri è completamente in fibra di carbonio, pesa 2,4 kg e riesce a sopportare una pressione dell'idrogeno di 900 bar, contro i 350 bar d'esercizio calcolati. Stesso utilizzo delle fibre si ha nella Panda MultiEco, vettura a metano presentata assieme alla Hydrogen, che ha bombole per lo stoccaggio in acciaio altoprestazionale e fibra di carbonio.

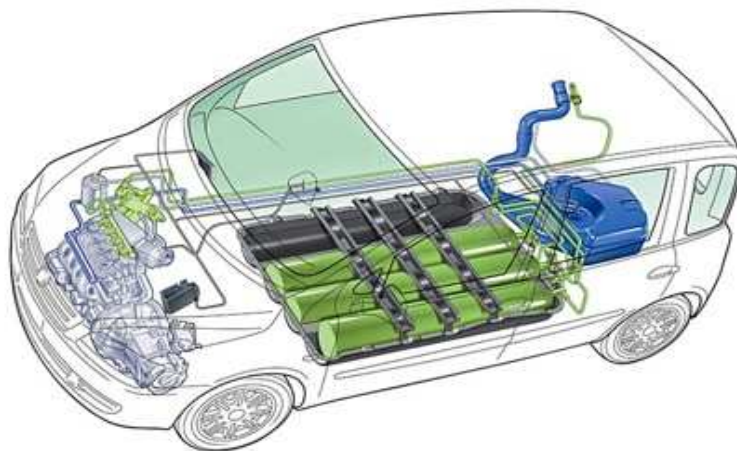


Fig. 3.10: Bombole metano della Panda MultiEco

Come anticipato, anche i nanotubi di carbonio possono avere un utilizzo nel settore automobilistico. Il primo utilizzo è ancora quello di fuel cell, con il vantaggio di riuscire a contenere idrogeno liquido alla temperatura di 20 K (-253°C), evitando di avere serbatoi di grandi dimensioni. Un ulteriore utilizzo, ancora in via di sviluppo e ideato dal ricercatore italiano Riccardo Signorelli, si ha nelle batterie da auto: con i nanotubi si ha la possibilità di creare capacitori con grandi potenze specifiche, capaci di caricarsi e scaricarsi quasi istantaneamente, che potrebbero soppiantare le batterie. L'obiettivo è arrivare alla dimensione di una batteria da torcia, capace di contenere meno energia di una batteria elettrochimica, ma in grado di caricarsi e scaricarsi in due secondi. Aggregato alla batteria di un veicolo, questo ultracondensatore si attiverebbe per l'avviamento, le accelerazioni e decelerazioni rapide, allungando la vita della batteria e riducendo dimensioni e costi. Sarebbe la soluzione ideale per alcuni dei problemi fondamentali delle batterie al litio: durata, costo e dimensioni.

3.3 FIBRE DI NATURALI

Nell'ultima decade i materiali compositi a matrice polimerica rinforzata con fibre vegetali hanno cominciato ad interessare i produttori occidentali di automobili: è convinzione ormai comune infatti che tali materiali potrebbero essere vantaggiosamente utilizzati nel settore dei trasporti per molte applicazioni non strutturali (pannelli delle portiere, rivestimenti interni, imbottitura degli schienali dei sedili, fanali, cruscotti, carenature, paraurti, filtri dell'aria) contribuendo ad una limitazione nel peso dei veicoli (che si tradurrebbe in riduzione del consumo di carburante) ed assicurando inoltre un miglior isolamento acustico e termico.

3.3.1 TIPI DI FIBRE NATURALI E PROPRIETA'

La principale suddivisione tra le fibre naturali si basa sulla loro origine che può essere minerale, vegetale o animale.

1. Le fibre naturali sono in genere di limitata lunghezza, eccetto tipi particolari quali quelle di amianto, di cui però è ormai nota la pericolosità per la salute (effetti cancerogeni). Tra esse possiamo raggruppare le fibre di vetro, quelle di carbonio e quelle metalliche.
2. Le fibre animali (per es. seta e lana) sono destinate prevalentemente al settore tessile.
3. Le fibre vegetali stanno avendo un notevole sviluppo nel campo dell'automotive. Sono principalmente formate da cellulosa, emicellulosa e lignina. Hanno un'origine molto varia, in quanto possono provenire non solo da piante molto diverse ma anche da organi diversi della pianta: dallo stelo (lino, canapa, juta, ginestra, ramiè, kenaf, miscanto, bambù, sparto, sunn, canna comune, paglia di grano, ortica), dalla foglia (sisal, ananas, banana, formio, henequen, maguey), dalle guaine fogliari (canapa di Manila), dal seme (cotone) e dal frutto (cocco).

Le fonti principali di fibre vegetali applicabili in compositi sono di due tipi: residui agricoli di piante coltivate per altri scopi e piante coltivate espressamente per la produzione di fibre. La prima classe comprende materiali come la bagassa della canna da zucchero e le paglie cereali che costituiscono solo un sottoprodotto di raccolti alimentari. La seconda include essenzialmente le piante tessili.

Per quanto riguarda le proprietà di questi tipi di fibre, si fa riferimento alle sole vegetali, in quanto le principali minerali sono già state trattate e le animali non sono particolarmente significative.

Le principali proprietà svantaggiose sono:

1. limitata stabilità termica che implica una massima temperatura di processo relativamente bassa (intorno ai 200°C, sebbene sia possibile raggiungere temperature più elevate se per brevi periodi), a causa della possibilità di degradazione della fibra e di emissione di volatili che può influenzare negativamente le proprietà del materiale, nonché valori assoluti più bassi di resistenza meccanica e di rigidità;
2. natura idrofila che da una lato causa una scarsa stabilità dimensionale (per ingrossamento: swelling) ed una suscettibilità a macerare (rotting), dall'altro abbassa la compatibilità chimica e fisica con le matrici polimeriche, essenzialmente idrofobe, durante la fabbricazione dei compositi. La limitata compatibilità chimica penalizza le caratteristiche di dispersione e di bagnabilità all'interfaccia delle due fasi e si traduce in un insoddisfacente effetto di rinforzo meccanico a causa dell'insufficiente trasferimento di carico dalla matrice alle fibre;
3. proprietà meccaniche variabili, dipendenti dalla qualità del raccolto, dell'età e dell'organo della pianta da cui sono estratte, delle tecniche di mietitura e di estrazione, delle condizioni ambientali e climatiche e della località;
4. proprietà meccaniche non eccellenti, in particolare per comportamento a fatica e a creep;
5. morfologia poco controllabile, ossia facile formazione di porosità e difficoltà nel controllo dello spessore delle fibre stesse.

I principali vantaggi sono:

1. basso costo;
2. facile reperibilità ed abbondanza;
3. coltivazione non inquinante, in relazione alla fabbricazione di fibre chimiche e non tossicità per gli addetti alla lavorazione;
4. leggerezza (densità per lo più di 1.2-1.5 g/cm³, contro 2.5 g/cm³ delle fibre di vetro);
5. valori specifici di proprietà meccaniche (cioè di resistenza e modulo rapportati alla densità) comparabili con quelli delle fibre sintetiche (in particolare, quelle di vetro);
6. elevate proprietà fonoassorbenti e termoisolanti;
7. non abrasività per le apparecchiature di processo ed una conseguente ridotta usura delle macchine di formatura, grazie alla loro morbidezza; una minor frattura di fibra nelle fusioni (in confronto alle fibre di vetro) e lavorabilità post-stampaggio (formatura) con le tecniche tradizionali.

Infine, una proprietà che può essere considerata sia positiva che negativa è la biodegradabilità delle fibre: giunte a fine vita, esse non hanno bisogno di particolari tecnologie per lo smaltimento, ciò però implica anche l'impossibilità ad un utilizzo in ambienti poco controllati.

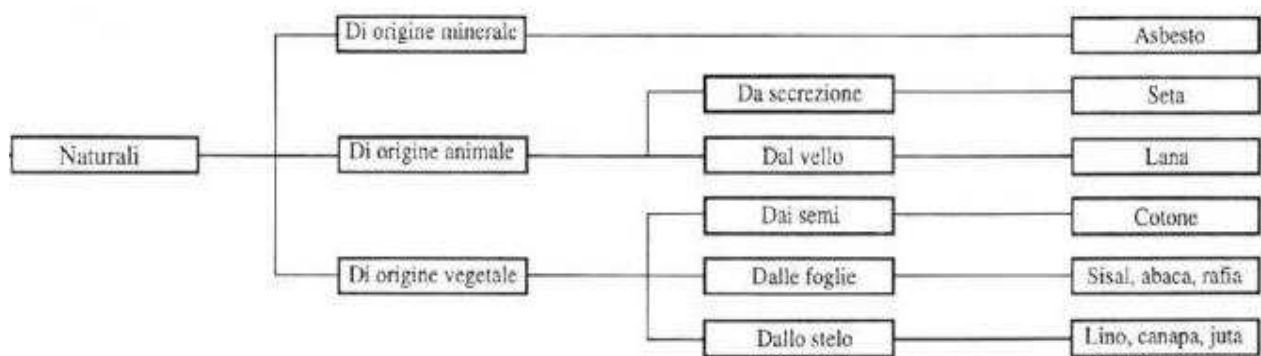


Fig. 3.11: Suddivisione delle fibre naturali

Fibra	Densità [kg/m ³]	Carico di rottura [MPa]	Resistenza specifica [MPa· m ³ /kg]	Costo relativo [\$/kg]
Carbonio	1880	1700-2400	0.90-1.28	220
Vetro	2540	1400-2500	0.57-0.98	5
Cotone	1520	300-600	0.20-0.39	1.5
Juta	1450	400-600	0.28-0.41	0.3
Lino	1540	900-1200	0.58-0.80	1.5
Canapa	1480	400-700	0.27-0.47	1.3
Sisal	1450	500-600	0.34-0.41	0.75
Cocco	1150	100-200	0.09-0.17	0.5

Fig. 3.12: Proprietà di alcune fibre vegetali rapportate a quelle di vetro e di carbonio

3.3.2 ESTRAZIONE DELLE FIBRE NATURALI

Il processo di separazione ed estrazione delle fibre dagli altri tessuti non fibrosi e dal midollo legnoso presenti nello stelo attraverso il distacco, la dissoluzione e la decomposizione delle pectine, gomme e le altre sostanze mucillaginose è chiamato macerazione (retting).

Il metodo più largamente praticato di macerazione è la macerazione in acqua, e si applica immergendo fasci di steli in acqua. L'acqua, penetrando per il fusto centrale, gonfia le cellule interne, facendo scoppiare lo strato più esterno, aumentando così l'assorbimento di umidità e il degrado da parte dei batteri. Il tempo macerazione deve essere attentamente valutato: se troppo breve rende difficile la separazione, se troppo lungo indebolisce la fibra.

Esiste anche la doppia macerazione, un processo più delicato di produzione ma che da fibre eccellenti: gli steli vengono rimossi dalle acque prima che la macerazione sia completata, essiccati per diversi mesi, poi macerati di nuovo.

Esiste anche una macerazione che sfrutta la rugiada: questo è un metodo comune in aree con risorse idriche limitate. I gambi delle piante raccolte sono distribuite uniformemente in campi erbosi, dove l'azione combinata di batteri, sole, aria e rugiada produce la fermentazione, sciogliendo gran parte del materiale che circonda il gambo in fasci di fibre. Entro due o tre settimane, a seconda delle condizioni climatiche, le fibre possono essere separate. La fibra è generalmente di colore più scuro e di qualità inferiore rispetto al quelle macerate in acqua.

I gambi macerati, chiamati paglia, vengono essiccati all'aria aperta o con mezzi meccanici, e sono spesso conservati per un breve periodo per permettere una più facile rimozione delle fibre. La definitiva separazione della fibra si ottiene da un processo in cui si rompe la parte legnosa fragile della paglia, a mano o passando attraverso rulli, seguita dall'operazione stigliatura, che rimuove i pezzi rotti legnosi (capecchio) attraverso raschiatura.

3.3.3 APPLICAZIONI NELL'AUTOMOTIVE

Con le tecnologie attuali possono essere usati da 5 a 10 kg di fibre naturali per auto (escluse le imbottiture dei sedili). Le fibre vegetali si possono trovare in un'automobile:

1. negli interni, in particolare nella tappezzeria. In questo caso non si è in presenza di veri e propri materiali compositi, e il loro uso non è particolarmente spinto. Tuttavia, si riutilizzano anche veri e propri compositi con fibre vegetali che sono giunti a fine vita con questo scopo;
2. nei pannelli interni, ad esempio delle portiere, più leggeri, insonorizzati e dotati di una resistenza all'urto superiore rispetto ad alcuni materiali tradizionali. Oltre ai vantaggi di minor costo e di smaltimento, tali pannelli in fibre vegetali presenterebbero un ulteriore vantaggio in termini di sicurezza in quanto, a differenza dei materiali in fibra di vetro, in caso di rottura a seguito di un forte urto non si frantumano e non formano schegge taglienti. Questi compositi hanno rinforzi di fibre di lino e sisal, e matrici che possono essere epossidiche o poliuretatiche. In particolare, il poliuretano, gioca un ruolo fondamentale nello sviluppo dei compositi con fibre vegetali;
3. nei cosiddetti paraurti "salvapedone";
4. nei filtri antipolline.

Una delle principali case automobilistiche che sviluppa questi compositi è la Mercedes-Benz. 17 componenti installati nelle vetture Classe-E, e 22 nelle Classe-S contengono fibre di lino, cotone, sisal e noce di cocco: dallo sportello posteriore (cotone) alle finiture interne della portiera (lino e sisal) ai sedili.

In particolare, la Mercedes ha sviluppato i cosiddetti pannelli "Fibropur", utilizzati come rivestimento dell'abitacolo, e realizzati per il 60% con fibre di lino e sisal e per il restante 40% con resina poliuretanic della Bayer. Il principale vantaggio dato dalla resina poliuretanic è il ridotto peso: una serie di quattro pannelli, quindi un set completo per l'auto, pesa circa 2,8 kg, contro i 4-6 kg delle soluzioni tradizionali. Questo materiale si presta anche ad ulteriori applicazioni, per esempio il ripiano posteriore e il supporto della plancia portastrumenti, e sono largamente utilizzati anche nelle vetture Classe-A.

Sempre la Bayer, ha sviluppato per la Mercedes il paraurti "salvapedone": un paraurti sviluppato per ridurre, in caso d'investimento, le lesioni al ginocchio ed alle gambe dei pedoni, come richiesto dalla normativa comunitaria. Il sistema messo a punto da Bayer prevede un rivestimento spesso 1,5-1,8 mm in poliuretano Bayflex 180, rinforzato con fibre di vetro e fibre vegetali, schiumato sul retro con l'espanso semirigido

Bayfill EA ad elevato assorbimento d'energia. Grazie all'elasticità del rivestimento, le sollecitazioni a cui viene sottoposta la gamba del pedone sono comprese nei limiti ammessi dalla normativa UE; oltre a ciò, si riducono le ammaccature del paraurti, frequenti in caso di incidenti di piccola entità.



Fig. 3.13: Pannelli interni della Mercedes Classe-A realizzati in polipropilene rinforzato da fibre di lino

Anche la Lotus, con la sua Lotus Eco Elise, utilizza largamente fibre vegetali. Si comincia dalla carrozzeria, i cui pannelli e gli spoiler sono in fibra di canapa e verniciati ad acqua. E sempre la canapa è stata impiegata per la struttura dei sedili rivestiti poi di lana grezza. Queste modifiche orientate a migliorare l'impatto ambientale dell'Elise, ne hanno ridotto anche il peso di ben 32 kg (rispetto agli 828 kg della Lotus Elise), il che significa, prestazioni sportive ancora superiori.

Anche la FIAT ha cominciato ad utilizzare questi tipi di fibre. In particolare la Panda Aria ha l'abitacolo rifinito con fibre naturali (cotone e lino), intrecci in cocco e dettagli in materiali biodegradabili.

Da sottolineare il fatto che questo sviluppo non interessa solamente le case automobilistiche principali; la canadese Motive Industries Inc. ha ideato la Kestrel, un veicolo la cui carrozzeria sarà realizzata attraverso fibre di canapa e resine sintetiche, che conferiranno all'automobile un peso ridotto e una resistenza pari a quella della fibra di vetro

CAPITOLO 4: MATRICI UTILIZZATE

NELL'AUTOMOTIVE

4.1 MATRICI POLIMERICHE

Sono sicuramente le più utilizzate all'interno delle automobili. In particolare, le termoindurenti hanno avuto un forte sviluppo negli anni passati ma stanno via via per essere soppiantate dalle termoplastiche

4.1.1 TERMINDURENTI VS TERMOPLASTICHE

Come anticipato, le tecnologie odierne prediligono l'uso di matrici termoplastiche nella creazione di compositi. Ciò è dovuto da numerosi vantaggi che derivano dal loro utilizzo:

1. i termoplastici sono tenaci e possono essere ri-fusi e ri-formati, (polietilene, nylon, polipropilene) a differenza dei termoindurenti che sono fragili non possono essere rifusi o ri-formati, a causa della reticolazione che subiscono. In particolare si ricorda che la reticolazione non avviene ad una temperatura predefinita, è quindi difficilmente controllabile, e che alcuni polimeri reticolano a temperatura ambiente;
2. migliore capacità di stoccaggio, ossia un impatto ambientale in genere minore dovuto alla possibilità di ri-formare i pezzi, riciclarli e saldarli;
3. riduzione dei costi, dovuta sia all'utilizzo di materie prime più economiche, sia a tecnologie produttive più veloci e a consumi energetici inferiori;
4. proprietà meccaniche (in particolare di durezza) che possono essere buone nel caso si creino polimeri semicristallini, e quindi con una struttura ordinata, formabili solo da polimeri termoplastici;
5. volumi produttivi che possono essere più elevati, grazie ai ridotti tempi di processo;
6. migliore capacità di controllare le temperature di processo, essendo la temperatura di transizione vetrosa bene individuabile.

Sono presenti tuttavia due svantaggi rispetto le termoindurenti:

1. peggiore aderenza tra fibre e matrice, sempre dovuta alla mancanza di reticolazione. Si ha inoltre maggior difficoltà di impregnazione delle fibre a causa dell'elevata viscosità del fuso termoplastico (tra 10-100 Pa·s in confronto a 0.2-2 Pa·s dei sistemi termoindurenti);
2. proprietà a lungo termine di creep e fatica peggiori per la scarsa stabilità delle catene lineari e ramificate rispetto le reticolate

	TERMOINDURENTI	TERMOPLASTICI
Qualità	○	●
Stoccaggio	○	●
Durezza	○	●
Resistenza ai solventi	●	●
Tempi di processo	SLOW	FAST
Riduzione dei costi	○	●
Elevati volumi di produzione	○	●
Realizzazione parti complesse	○	●
Aderenza	●	○
Proprietà a lungo termine (creep, fatica)	●	○

Fig. 4.1: Differenze tra matrici termoplastiche e termoindurenti

4.1.2 MATRICI TERMOPLASTICHE UTILIZZATE

Le principali matrici termoplastiche utilizzate nell'automotive sono:

1. l'ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene), dimensionalmente stabile e rigido, presenta una buona resistenza all'impatto, all'abrasione e agli agenti chimici. Presenta buone proprietà di resistenza e tenacità anche alle basse temperature. E' utilizzato principalmente nella componentistica interna;
2. matrici aciliche (PMMA), che possiedono resistenza moderata, buone proprietà ottiche e di resistenza alle condizioni atmosferiche. Sono trasparenti, ma possono essere rese opache appunto con l'introduzione di fibre. Sono utilizzate principalmente nei parabrezza o nei vetri oscurati;
3. polipropileniche (PP), hanno buone proprietà meccaniche, elettriche e chimiche, e una buona resistenza allo strappo. Utilizzate anche queste per componenti interni;
4. polistireniche (PS), poco costose, hanno generalmente proprietà di medio livello e sono fragili. Vengono utilizzate per componenti non critici e soggetti a piccoli sforzi, ma principalmente per le loro capacità di insonorizzare e isolare termicamente;
5. le acetaliche, che hanno buone proprietà di resistenza, rigidità, resistenza al creep, all'abrasione, all'umidità, al calore e agli agenti chimici. Sono utilizzate nelle valvole e nei cuscinetti (a volte anche senza rinforzo);
6. le polietilene-eterochetoniche (PEEK), che possiedono tenacità superiore alle termoindurenti, ma una resistenza inferiore al calore.

4.1.3 MATRICI TERMOINDURENTI UTILIZZATE

Le principali matrici termoindurenti utilizzate nell'automotive sono:

1. le poliesteriche, che hanno buone proprietà meccaniche, fisiche ed elettriche. Vengono generalmente rinforzate con fibre di vetro per creare le vetroresine;
2. le epossidiche (ricoprono ancora circa l'80% di tutti i compositi a matrice polimerica), che una volta rinforzate con fibre hanno eccellenti proprietà meccaniche;

3. poliammidiche, che hanno la struttura di un termoplastico ma l'infusibilità di un termoindurente, sono utilizzate con fibre di grafite.

4.2 MATRICI CERAMICHE

L'utilizzo dei materiali ceramici in questo settore inizia nel campo delle competizioni sportive, dove già da circa venti anni sono realizzate alcune parti di motore, conferendogli maggiore robustezza in un più vasto campo termico. Oggi anche alcune auto prodotte in serie ad alte prestazioni utilizzano componenti "ceramici" come alcune parti dell'impianto frenante, e qualche componente del turbocompressore. La tecnica progettuale si sta muovendo per allargare l'orizzonte di utilizzo di questi componenti soprattutto nei motori, per via delle sempre più severe norme antinquinamento già in vigore.

4.2.1 MATRICI CERAMICHE UTILIZZATE E APPLICAZIONI

Il principale utilizzo riguarda matrici carboniche, utilizzate nei cosiddetti freni C/C (carbonio/carbonio). I dispositivi frenanti devono soddisfare contemporaneamente due requisiti fondamentali che sono quello di bassa densità e alto coefficiente d'attrito. Questi freni vengono utilizzati quasi solo nelle competizioni, dato che per generare forza frenante richiedono temperature elevate. La scelta del carbonio è dovuta ad una particolarità: il suo coefficiente di attrito aumenta al crescere della temperatura, ossia frena meglio quando caldo (al contrario dell'acciaio). Risulta ovvio il vantaggio in termini di prestazioni rispetto all'acciaio. La frenata avviene infatti per "fusione" delle pastiglie al disco i cui pezzi di giunzione vengono letteralmente strappati durante la frenata. Ne fanno uso le Formula1 e le MotoGP.

Tuttavia, questi tipi di freni si stanno sviluppando anche nell'ambito delle fuoriserie, con l'aggiunta di altre cariche, e sono appunto i freni in carbo-ceramica. Questi tipi di freno sono usati solo da alcune tra le più blasonate case automobilistiche (come Porsche, denominati con la sigla P.C.C.B. acronimo di Porsche ceramic composite brake) e di solito sono opzionali con un costo che si avvicina ai 10000 euro. I dischi in carbo-ceramica sono strutturalmente simili a quelli in carbonio ma hanno le superfici caricate con silice. In questo modo si ottiene un disco leggero come quello in carbonio ma con una superficie durissima che consente di far lavorare ad attrito delle pastiglie in carbo-composito. In questo modo si ottiene un grande coefficiente di attrito, frenate potenti e una durata dell'impianto di oltre 100.000 km. Sulle auto Porsche il sistema frenante offre prestazioni frenanti superiori a qualsiasi altro materiale impiegato oltre ad avere una resistenza maggiore. Analogo impianto è offerto anche per auto Ferrari, Lamborghini e altre case di lusso.

In particolare i P.C.C.B sono realizzati in fibra di carbonio trattata in modo speciale e silicizzata in un processo sottovuoto a circa 1.700 gradi. Il risultato sono dischi dei freni con un grado di durezza sensibilmente più elevato e una maggiore resistenza ai sovraccarichi termici rispetto ai dischi in fusione di ghisa grigia. La minima dilatazione termica evita l'insorgere di deformazioni in caso di forti sollecitazioni. Inoltre, i dischi dei freni in carboceramica garantiscono protezione contro l'ossidazione e una migliore insonorizzazione. Soprattutto in caso di forti sollecitazioni, queste sono le premesse migliori per garantire uno spazio di frenata ridotto. Inoltre, grazie alla grande stabilità al fading (cioè la caratteristica di mantenere immutata o quasi la forza frenante dopo azionamenti ripetuti, limitando il surriscaldamento dei componenti) del PCCB si migliora la sicurezza in caso di frenata a velocità elevate. Il vantaggio decisivo: il disco del

freno è più leggero del 50% circa rispetto a un disco delle stesse dimensioni e struttura simile in fusione di ghisa grigia, un fattore che riduce notevolmente le masse rotanti non sospese. L'effetto finale è una migliore aderenza al terreno e maggiore comfort di guida e minore resistenza al rotolamento, soprattutto su strade sconnesse. Ma anche maggiore agilità e maneggevolezza ancora più elevata.



Fig. 4.2: Il Porsche ceramic composite brake

Materiali		C/C	Acciaio
Densità volumetrica	g/cm ³	1.6-1.8	7.85
Forza di flessibilità	MPa	100-150	
Forza di tensione	MPa	70-100	670
Resistenza alle fratture	MPa m ^{1/2}	5-6	50
Espansione termica	x 10 ⁻⁶ /C	1-8	14
Conduzione termica	W/mK	10-30	43
Calore specifico	J/g K	1.4	0.47
Temperature di fusione	C	3500	1535

Fig. 4.3: Differenza tra freni in acciaio e carbo-ceramici

4.3 MATRICI METALLICHE

4.3.1 MATRICI METALLICHE UTILIZZATE E APPLICAZIONI

Le principali matrici metalliche utilizzate sono:

1. leghe di titanio: usate in applicazioni corrosive, in zone dove sono richieste una bassa densità e proprietà non magnetiche. Commercialmente sono molti i tipi di leghe presenti, ma in generale il mercato è diviso in Ti puro e leghe ad alta resistenza (Al-V-Cr). Nel campo dei compositi a matrice di titanio sono presenti reazioni chimiche all'interfaccia che non possono essere trascurate in fase di lavorazione. Ad esempio nel diffusion bonding si viene a creare un film sottile di $1\ \mu\text{m}$ che ha un effetto deleterio sulle proprietà meccaniche. Il SiC è il più usato come rinforzo, sotto forma di fibre lunghe per la buona resistenza al creep, ma genera un repentino degrado delle proprietà a causa del film di reazione;
2. alluminio: che è un metallo reattivo, ma che nella maggior parte dei casi ha una reazione lenta a causa della presenza di alcuni film di protezione (per lo più allumina) che resistono anche durante la fase produttiva. L'eventuale estensione della reazione può essere ridotta introducendo un livello controllato di Si nella lega di alluminio. Pertanto i compositi a matrice a base di Al contengono generalmente Si, o alternativamente sono rinforzati con allumina. Nella maggior parte dei casi sono riscontrabili film di reazione molto sottili, e quindi poche reazioni hanno gravi effetti sulle proprietà meccaniche. L'utilizzo in sempre più settori dell'alluminio è dovuto in particolar modo dal favorevole rapporto modulo elastico/densità che permette il raggiungimento di alta rigidità specifica;
3. magnesio: combina una bassa densità con una buona resistenza meccanica. Grazie al basso modulo elastico, le leghe di magnesio possono assorbire energia elasticamente e questo, combinato con una resistenza moderata, comporta una buona capacità di assorbire vibrazioni. Inoltre ha una resistenza a fatica considerevole. Questo metallo è utilizzato in presenza di basse temperature, ma ha una stabilità marginale con il SiC, in quanto non reagisce con il carbonio.

La maggior parte delle applicazioni dei materiali compositi a matrice metallica è focalizzata sulla riduzione di peso del veicolo, pertanto vengono utilizzati maggiormente alluminio e magnesio, con il rinforzo di preforme di carbonio oppure ibride. Vengono inoltre utilizzati per smorzare le vibrazioni e attutire il rumore.

Alcuni esempi di utilizzo sono:

1. pistoni in alluminio con rinforzo di fibre ceramiche in testa per motori diesel: rinforzando la testa con fibre ceramiche (20 % di Saffil), attraverso squeeze casting, si ottiene una resistenza a caldo e a fatica ad alte temperature raddoppiata, miglioramento della resistenza ad usura, capacità di una progettazione con tolleranze più strette essendo basso il coefficiente di dilatazione termica, riduzione di peso che implica migliori prestazioni, costi di produzione inferiori in quanto lo squeeze casting integra in un singolo passaggio la fase di rinforzo con quella di fusione;
2. valvole di aspirazione e di scarico: il tradizionale acciaio austenitico, che garantiva costi bassi ma pesi eccessivi, è stato sostituito da un composito con matrice di titanio rinforzato in maniera discontinua e prodotto attraverso metallurgia delle polveri. Queste valvole, utilizzate per la prima volta nel 1998 nel motore 2000 cc L-4 della Toyota Altezza, garantiscono resistenza al creep, all'usura, alla fatica e alla corrosione;

3. valvole in testa dei motori: in cui sono richieste un elevata rigidità (per controllare la flessione), una massa limitata e buone capacità smorzanti. Viene utilizzato un materiale a matrice di alluminio, rinforzato con un 60% di fibre di allumina disposte assialmente. Rispetto alle valvole in acciaio si ha: aumento della rigidità del 25%, capacità di smorzamento raddoppiata, aumento della velocità di rotazione (per le minori masse rotanti), incremento del 600% della vita delle molle delle valvole;
4. rinforzo della camicia dei cilindri nei carter in alluminio: per risolvere problemi di peso e di distorsione dei cilindri, si utilizza un composito con il 70% di alluminio e il 30% di silicio sotto forma di particelle, che, attraverso un processo particolare, sono indotte a posizionarsi attorno alla circonferenza del cilindro. Ciò offre eccellenti caratteristiche tribologiche, conduttività termica elevata, e una notevole riduzione di spazio;
5. blocchi dei cuscinetti per alberi a gomiti: per diminuire i pesi e i problemi derivanti da dilatazioni termiche, si utilizzano preforme ibride, composte da fibre ceramiche e particelle di silice, con matrici di alluminio;
6. albero motore Duralcan®: essendo la velocità critica a cui si raggiunge l'instabilità dell'albero motore dipendente dalla resistenza specifica, al posto di acciaio e alluminio si utilizza un composito a base di alluminio rinforzato con allumina. Ciò permette di incrementare la velocità di rotazione massima del 14% e di aumentare la lunghezza dell'albero dato un diametro, o di diminuire il diametro dato l'albero. Questi aspetti sono importanti nei mezzi pesanti, dove viene spesso utilizzato un albero motore in due pezzi, che può essere sostituito da uno in un unico pezzo utilizzando i compositi.

CAPITOLO 5: IL RICICLO DEI COMPOSITI

Il riciclaggio dei materiali compositi è iniziato solo negli anni 80 dopo che questi materiali hanno iniziato ad avere un forte sviluppo, anche nell'ambito dell'automobilismo. Per compositi giunti a fine vita prodotto, il riciclaggio non è la soluzione preferenziale, ma si cerca sempre prima di riutilizzare il composito stesso.

5.1 RIUTILIZZO DEI MATERIALI COMPOSITI

Molti articoli sono realizzati “su misura” in compositi, essendo appositamente progettati per una particolare applicazione. Ciò significa che è molto improbabile che tali prodotti possano essere in grado di essere riutilizzati per un altro tipo di applicazione.

Un altro problema che si pone nel riutilizzo è lo smontaggio del composito stesso. Lo smantellamento di una struttura composita per il riutilizzo può risultare difficile in quanto vi sono spesso problemi legati alla rimozione di qualsiasi fissaggio e la possibilità di danneggiamento del materiale stesso. Inoltre, ci possono essere rischi per il personale, come l'esposizione alla polvere, se il composito deve essere tagliato.

5.1.1 ESEMPI DI RIUTILIZZO

I compositi giunti a fine ciclo, possono essere riutilizzati sia dopo essere stati frantumati, sia rimanendo nella loro forma fisica originale. I principali campi di riutilizzo sono:

1. come isolanti termici e ritardanti di fiamma, soprattutto per compositi fenolici;
2. come isolanti acustici in pannelli per pareti o per pannelli a lato delle strade;
3. utilizzo di materiali soffici per elevato isolamento termico o non tessuti;
4. per modificare la viscosità di mix di polimeri;
5. utilizzo di grossa qualità del materiale come strato permeabile al rinforzo nell'iniezione a vuoto;
6. core di pannelli sandwich a basso costo (in barca o in prodotti sostitutivi del legno);
7. come rinforzo (una volta tritati);
8. rinforzo per asfalti;
9. per ridurre la fessurazione del calcestruzzo (il calcestruzzo è soggetto a fessurazione nei primi 2 giorni di riposo, l'uso di vetro evita la formazione di cricche);
10. nelle linee bianche per la segnaletica orizzontale (resistenza all'abrasione e alto coefficiente d'attrito).

5.2 RICICLO DI MATERIALI COMPOSITI

5.2.1 CLASSIFICAZIONE DEL RICICLO

Ci sono essenzialmente quattro classi di riciclaggio che si applicano ai rifiuti compositi:

1. riciclaggio primario: si ha la conversione dei rifiuti in un materiale con proprietà equivalenti a quelle del materiale originario;
2. riciclaggio secondario: si ha la conversione dei rifiuti in materiali con proprietà inferiori a quelle del materiale originale;
3. riciclaggio terziario: si ha la conversione dei rifiuti in prodotti chimici e di carburante;
4. riciclaggio quaternario: si ha la conversione dei rifiuti in energia.

Principalmente si sono cercate tecniche di riciclo primarie e secondarie che riguardano essenzialmente la miscelazione di alcuni materiali di scarto con materia prima vergine, che viene quindi lavorata come se fosse tutta materiale vergine. Se la denominazione corretta per la procedura è primario o riciclo secondario è una questione di quanto successo ha questa miscelazione.

Il riciclaggio terziario implica la decomposizione chimica del polimero, depolimerizzazione, in chimica utile per alcune sostanze ottenibili e per i carburanti; mentre il riciclo quaternario è sinonimo di incenerimento con utilizzazione dell'energia rilasciata. La tecnica di incenerimento senza utilizzo di energia non è un vero e proprio riciclaggio, ma solo un mezzo per ridurre il volume dei rifiuti.

Dal punto di vista del recupero di un materiale è generalmente preferibile avere il massimo livello di riciclaggio possibile, ad esempio secondario piuttosto che quaternario.

Tuttavia, dal punto di vista delle risorse economiche non è così, dal momento che per esempio il riciclaggio secondario può richiedere un eccessivo quantitativo di energia e altre risorse (strutture, lavorazioni manuali, additivi chimici, ecc), mentre il riciclo quaternario è semplice e non richiede energia o risorse specializzate.

5.2.2 RICICLO DI COMPOSITI TERMOINDURENTI

Anche se può essere concettualmente più semplice riciclare compositi termoplastici che materiali termoindurenti, l'equivoco comune che i compositi termoindurenti non possano essere riciclati, per la presenza di legami reticolati, è un mito. Tecnologie collaudate per il recupero sono basate su materiali compositi triturati o macinati, utilizzati come riempitivi, o in sostituzione di alcuni dei rinforzi in materiali compositi.

Per consentire il recupero dei materiali compositi termoindurenti, il componente da riciclare deve prima essere ridotto di dimensione. Con un grande componente il primo passo è generalmente romperlo in pezzi gestibili, che possono poi essere inseriti in un trituratore, per ridurre ulteriormente la dimensione all'ordine delle decine di centimetri. Prima della frantumazione tutti gli inserti in metallo e i fissaggi devono essere rimossi. Il materiale triturato viene ridotto in pezzi piccoli o macinato in polvere, la dimensione delle particelle finale può essere dell'ordine dei millimetri o frazioni di millimetro. Nel macinato grosso il rafforzamento rimane parzialmente intatto e quindi il rimacinato può essere utilizzato da rinforzo, mentre la polvere fine può essere utilizzata solo come riempitivo.

Compositi possono essere riciclati ed divenire materie prime secondarie per SMC e BMC. Solo rifiuti in composito di buona qualità, con composizione nota e non contaminata sono adatti a questo riciclaggio, ad esempio scarti di lavorazione. Utilizzando compositi riciclati in SMC e BMC non si ha un effetto negativo sulle proprietà meccaniche del prodotto, a condizione che il materiale riciclato sia utilizzato su alcuni rapporti rispetto a materiale vergine (non più del 20% per SMC e 30% per BMC). Tuttavia, il basso valore d'uso di materiale riciclato implica che è difficile recuperare il costo del processo di riciclaggio.

Un esempio di un'analisi dei costi è stata fatta in uno studio con materiale riciclato in forma di granulati da SMC usati per la produzione di strutture sandwich. Utilizzando un contenuto riciclato tra il 10 e il 20% del peso totale del laminato, il costo complessivo per la produzione del pannello è stato inferiore del 10%, senza considerare l'ulteriore costo di smaltimento, una volta che il pannello sia giunto a fine vita.

I prodotti compositi più complessi, come i pannelli sandwich, sono più difficili da riciclare, in quanto è necessaria la separazione dei componenti. Le pelli devono essere facilmente separabili dal nucleo, per consentirne il riciclaggio. Uno studio condotto in Spagna ha dimostrato che pannelli sandwich prodotti con facce in resina poliestere insatura e core in PET espanso, ottenuti con RTM, possono essere riciclati: i pannelli sono stati fresati con conseguente separazione delle facce e del core. In seguito il composito è stato immerso in acqua per separare la schiuma riempitiva dalle facce stesse, dal momento che la schiuma galleggia a causa della sua bassa densità. Le parti separate venivano essiccate e ulteriormente macinate.

5.2.3 RICICLO DI COMPOSITI TERMOPLASTICI

I polimeri termoplastici possono in teoria essere rifusi un numero infinito di volte. Il riciclaggio dei materiali compositi termoplastici, attraverso il recupero dei materiali, dovrebbe essere più facile che per i termoindurenti. Mentre questo è il caso generale, alcuni studi hanno dimostrato che ripetuti processi di riciclaggio spesso inducono la degradazione dei materiali polimerici attraverso scissione (accorciamento) e restringimento delle catene lineari, e una distribuzione del peso molecolare non uniforme. Questo significa un'alterazione di viscosità e delle proprietà meccaniche. Ciò è dovuto principalmente agli sforzi di taglio e rettifica necessari per la separazione del composito, anche se il fattore principale è l'utilizzo di parametri di lavorazione non corretta (es. temperatura troppo alta). Tuttavia, in molti casi il riciclaggio è possibile senza dover accettare una significativa perdita di proprietà. Le caratteristiche dei materiali riciclati dipenderanno sempre dal materiale specifico, dalla sua contaminazione e dalla storia di elaborazione. Le proprietà possono essere migliorate con l'aggiunta di additivi o con la miscelazione con materiale vergine.

Diversi studi hanno dimostrato la possibilità di utilizzare GMT (glass mat thermoplastic), possibilmente con materiale vergine, giunti a fine vita e macinati, nello stampaggio ad iniezione. Un'alternativa intermedia è quella di estrarre scarti di GMT, con o senza materiale vergine, e utilizzare l'estruso nello stampaggio a compressione. Questo processo è economicamente redditizio e permette di utilizzare gli scarti di GMT.

I compositi termoplastici offrono anche l'opportunità di risagomare un componente in un altro. Per esempio, un componente scartato di curvatura moderata può essere riusato in un'operazione di stampaggio a compressione. Ciò equivale a vero riciclo primario, senza alcuna degenerazione delle proprietà; anzi le proprietà possono essere effettivamente migliorate grazie alla maggiore impregnazione delle fibre risultante dalle ripetute fusioni e solidificazioni.

SMC provenienti da applicazioni automobilistiche sono facilmente riciclati al giorno d'oggi. Per esempio la Southfield (USA) rielabora SMC in riempitivi per compositi, utilizzati per sostituire il carbonato di calcio. Utilizzando riempitivi riciclati per un composito, il peso di un componente in SMC potrebbe essere ridotto fino al 10%.

Materiale termoplastico composito può essere utilizzato, ad esempio, per rafforzare una resina, sotto forma di additivi per sigillanti e adesivi, che non ha rinforzo. Teoricamente, particelle inerti finemente macinate possono anche sostituire riempitivi come la silice o carbonato di calcio. Tuttavia, in questo caso il materiale ottenuto non può essere a basso costo a causa del materiale vergine aggiunto.

In un altro caso è stato dimostrato che quando si usa materiale composito riciclato per rinforzare schiuma rigida di poliuretano, o per lo stampaggio a compressione di compositi a base di resine epossidiche, la resistenza della resina può essere notevolmente migliorata, anche se solo relativamente a piccole frazioni di riciclato aggiunte. In questa applicazione sembra esserci un certo potenziale di mercato.

5.3 TECNOLOGIE DI RICICLO DEI MATERIALI COMPOSITI

5.3.1 PIROLISI

La pirolisi è il riscaldamento dei rifiuti in assenza di aria (ossigeno) e viene utilizzata per separare il materiale composito nei suoi elementi originali.

Nel trattamento dei rifiuti si utilizzano processi di pirolisi con temperature comprese fra i 400° e 800° (contro i 1300 °C degli inceneritori); in questa situazione vengono convertiti i materiali allo stato solido in altri solidi (coal o char da pirolisi), liquidi (tar, olio di pirolisi) e/o gassosi (syngas e altri gas a basso peso molecolare) utilizzabili come combustibili o materie prime idonee per ulteriori processi chimici. L'olio e le fibre ottenute possono essere entrambi ritrasformati in compositi. Il residuo carbonioso solido può venire ulteriormente raffinato per ottenere altri prodotti fra cui il carbone attivo.

I metodi di pirolisi possono essere veloci, lenti o convenzionali; combinati con gli opportuni parametri di reazione creano maggioranza di prodotti gassosi, liquidi o solidi.

La tecnologia in continua evoluzione della pirolisi è pensata per offrire un percorso per il recupero e riutilizzo sia del contenuto di idrocarburi e sia di quello inorganico dei materiali compositi, producendo catene di recupero ottimali per il riutilizzo.

La temperatura di processo e la fase successiva di separazione devono essere adattate per liberare i materiali nei componenti con il fine di ridurre al minimo la degradazione termica. Si prevede che la pirolisi sarà un percorso di riciclaggio applicabile a tutti i rifiuti compositi.

Un processo poco costoso ed efficace di riciclaggio è un passo essenziale verso la produzione sostenibile dei compositi. Sarà particolarmente importante per l'industria automobilistica che si appresta a soddisfare i requisiti delle direttive europee per i veicoli da rottamare. Per i produttori di materie plastiche, il processo potrebbe avere un impatto importante nel superare la resistenza verso lo sviluppo di materiali compositi per le nuove applicazioni in una gamma crescente di componenti leggeri.

La pirolisi può essere vista come un mezzo per il riciclaggio dei rifiuti compositi. Tuttavia, la Commissione europea non considera la pirolisi come un processo di riciclaggio.

5.3.2 SUPERCRITICAL WATER PROCESSING

Il supercritical water processing consiste nel idrolizzare e scomporre compositi in modo efficace e senza carbonizzazione. Il processo prevede di riscaldare il rifiuto composito con vapore a 300 - 500 ° C, con conseguente decomposizione del materiale e parziale idrolizzazione dell'acido ftalico, e dello stirene. Un sistema come questo per il riciclaggio dei compositi può essere sviluppato solo se da luogo ad una economia ragionevole. Tale sistema dovrebbe inoltre essere in grado di smaltire tutti i tipi di compositi, compresi quelli

con resine epossidiche o fenoliche.

In Giappone, un sistema è stato sviluppato con una unità alimentata da rifiuti plastici misti, che sono decomposti termicamente per generare gas che a sua volta è utilizzato come combustibile per produrre acqua supercritica e dell'elettricità. Utilizzando questo sistema, è possibile riciclare i rifiuti, sia compositi che plastici generali, senza alcun pre-trattamento di lavaggio e cernita. Si pensa che tale processo può essere economicamente sostenibile se il sistema genera energia elettrica che può essere venduta, creando un reddito notevole. E' prodotta solo una piccola quantità di residui che devono essere smaltiti in discarica.

5.3.3 FLUIDISED-BED PROCESSING

Un letto fluido è una camera contenente sabbia che si comporta come un fluido in sospensione in un flusso d'aria. La camera è riscaldata tra i 450 e i 500 ° C: per temperature troppo basse le fibre non saranno completamente pulite, se troppo alte le fibre subiranno una riduzione della resistenza.

Il materiale composito si trova nel letto una volta dopo essere stato frantumato. La resina viene evaporata e la fibra è spinta dal flusso d'aria a un punto di raccolta per il recupero. Il gas prodotto entra in una camera di combustione secondaria per il recupero del calore.

Una fase del progetto RRECOM si è focalizzata sull'uso del letto fluido per recuperare energia e fibre da rifiuti compositi in una forma adatta per riciclo in altri prodotti. In questo studio, le prime indagini sono state condotte utilizzando un foglio ottenuto da stampaggio industriale composto da poliestere rinforzato con fibre di vetro.

Il processo a letto fluido ha pulito efficacemente le fibre dalla matrice polimerica, lasciando fibre di buona qualità con una limitata contaminazione superficiale. Le fibre corte aveva recuperato la stessa rigidità, ma avevano il 50% della resistenza di fibre di vetro vergine.

Le opportunità di riutilizzo del vetro recuperato sono state:

1. nella produzione di un prodotto di lana di vetro;
2. come un sostituto diretto della fibra di vetro vergine in compositi a matrice termoindurenti ottenuti tramite stampaggio.

Uno degli obiettivi principali del progetto era quello di dimostrare che il processo a letto fluido è in grado di riciclare componenti a fine vita di grandi volumi, come quelli ottenuti dall'industria automobilistica, che può essere di forte impatto ambientale. Un bagagliaio in composito sandwich, formato da facce in poliestere rinforzato con vetro e con anima in poliuretano espanso e inserti in metallo è stato elaborato nel letto fluido. Le fibre di vetro recuperate hanno avuto le stesse proprietà delle fibre ottenute dal riciclo di compositi normali.

Un'analisi economica del processo ha dimostrato che l'operazione è economicamente valida nel caso si riciclino almeno 10000 tonnellate di compositi all'anno.

Ulteriori studi sono stati condotti dall'Università di Nottingham in materia di riciclaggio dei compositi rinforzati con fibra di carbonio, che sono potenzialmente una fonte di fibre più preziose. Gli sfridi di prepreg attualmente forniscono la maggiore fonte rifiuti di polimero rinforzati con fibra di carbonio. I compositi in fibra di carbonio in genere non contengono riempitivi, solo le fibre e la resina. Questi materiali di solito richiedono un letto fluido ad una temperatura più alta (450 a 550 ° C), poichè le resine epossidiche utilizzate si decompongono ad una temperatura più alta. I risultati hanno mostrato che la resistenza alla trazione delle fibre di carbonio recuperate è ridotta del 20% a temperature di esercizio di 450 ° C.

Potenziati applicazioni per il riutilizzo della fibra di carbonio riciclata comprendono compositi termoplastici ottenuti per stampaggio, prodotti tessuto non tessuto, e prepreg di qualità inferiore. Allo scopo di raggiungere un alto valore di riutilizzo, la ricerca ha bisogno concentrarsi sul miglioramento della lunghezza delle fibre, e il loro allineamento, per facilitare il ritrattamento.

Un impianto di riciclaggio per fibre di carbonio non ha bisogno di un output annuale di grandi dimensioni, a differenza di quelli per le fibre di vetro, e mostra una più favorevole possibilità di essere praticabile nel breve periodo. La tecnologia di riciclo più esistente è stata progettata per il riutilizzo filamenti di fibra lunga, poichè sono più facili da ottenere.

5.3.4 INCENERIMENTO

Quando i compositi vengono bruciati con recupero di energia, il potere calorifico sprigionato dipende dal contenuto inorganico del composito stesso. Anche se la combustione dei rifiuti compositi è più pulita di quella del carbone, si ottengono ancora residui di cenere. Per esempio, in un tipico GRP (glass reinforced plastic) prodotto con il 40% di vetro, 30% di riempimento inorganici e il 30% resina, il vetro e il riempimento non bruciano, lasciando il 70% del composito come residuo dopo l'incenerimento. E' stato anche notato che l'incenerimento di materiale composito, può avere risultati di recupero energetico negativi, ossia perdita di energia (circa -400 kJ / kg). Questo implica che l'incenerimento non è una soluzione a lungo termine per affrontare questo flusso di rifiuti (GRP). I polimeri rinforzati con fibra naturale sono il miglior tipo di materiali compositi smaltibili con l'incenerimento, e con conseguente recupero di energia; le fibre naturali e le cariche bruciano facilmente senza lasciare residui, e senza nessuna perdita di energia.

Il coincenerimento dei GRP in forni da cemento è stato ideato per essere una tecnologia migliore in quanto offre un migliore recupero di energia, e utilizza quindi il materiale in modo più efficace. La resina viene bruciata per il recupero energetico, e le fibre di vetro e le cariche diventano parte del cemento con conseguente recupero di materia. La produzione di cemento implica che non si hanno residui alla fine. Le aziende che desiderano utilizzare i rifiuti compositi in forni da cemento devono comunque assicurare che le loro emissioni rispettino le direttive in vigore.

Un problema è che questo processo può generare polveri contenenti fibre di vetro.

Per essere utilizzati nei forni da cemento, i rifiuti compositi devono essere di dimensioni designata, contenere basse concentrazioni di materiali tossici e metalli pesanti, non contenere alcun materiale estraneo (come il metallo), avere un valore specifico di potere calorifico, e non devono generare polveri tossiche.

Durante degli studi fatti in Giappone, il materiale tritato composito è risultato avere valori di potere calorifico inferiori di quelli attesi, in quanto della resina è stata persa durante il processo di frantumazione. Questo ha fatto sì che i rifiuti dovessero essere mescolati con dell'altro materiale per raggiungere il potere calorifico necessario per l'uso come carburante da parte dell'industria del cemento.

La necessità di tritare il rifiuto composito aumenta i costi complessivi, e implica che deve essere controllata la produzione di una grande quantità di polvere. È stato calcolato che la sostituzione del combustibile con GRP è limitato a circa il 10% di una unità combustibile (a causa del boro nelle fibre di vetro di tipo E). Inoltre bisogna considerare se i filler incombusti del vetro, incorporati nel cemento prodotto, modificano le proprietà del prodotto. E' stato calcolato che il risparmio potenziale ottenuto sostituendo a combustibile i rifiuti compositi è circa £ 20 per tonnellata di GRP utilizzati.

Oltre al coincenerimento in forni per cemento, i rifiuti compositi possono essere cocombusti con il carbone

in un letto fluido. Quando compositi contenenti calcare sono utilizzati in questo modo, l'energia viene recuperata dai polimeri, e il calcare assorbe gli ossidi di zolfo dal carbone, rendendo il processo più pulito.

Additivi ritardanti di fiamma sono ampiamente utilizzati nei prodotti compositi per garantire la sicurezza. Tuttavia, alcuni composti con bromuro, usato come ritardante di fiamma, generano diossine quando inceneriti a basse temperature. Per questo motivo, le plastiche contenenti tali composti sono attualmente inviate in discarica o incenerite a temperature abbastanza alte.

Tutti i processi di incenerimento devono essere conformi con la direttiva sull'incenerimento europea che mira a prevenire o limitare gli effetti negativi sull'ambiente e sulla salute umana dovuti all'incenerimento e coincenerimento dei rifiuti.

Non ci sono limiti o condizioni specifiche per l'incenerimento di FRP (fiber reinforced plastic) ad eccezione di:

1. compositi contenenti più dell'1% di sostanze organiche alogenate (ad esempio, questo può accadere in PVC rinforzato con fibre, materiali con più dell'1% di ritardanti di fiamma bromurati, strutture sandwich con schiuma CFC, ossia clorofluorocarburica);
2. compositi inquinati durante l'uso (per esempio, serbatoi in vetroresina utilizzati per lo stoccaggio di carichi di benzina o prodotti contenenti IPA, idrocarburi policiclici aromatici).

Questi particolari tipi di rifiuti possono essere classificati come pericolosi e il loro incenerimento non riesce a rispettare le normative vigenti.

BIBLIOGRAFIA

- Bernardo Enrico, 2009, slide del corso “Scienza e Tecnologia dei Materiali” per la Laurea in Ingegneria Meccanica e Meccatronica, II anno (DM 270/04), dalla 21 alla 24
- Bonollo F., 2009, slide del corso “Prodotti metallici multi-funzionali e innovativi”, “Materiali Compositi a Matrice Metallica”
- Coin, Federico, 2010, “Applicazioni di materiali compositi a matrice metallica nel campo automotive”
- Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C., 1996, Burlington academic press, “Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes”, Burlington
- Grasso F., Calabretta C., corso di “Tecnologie di chimica applicata”, “I materiali compositi nei mezzi di trasporto”
- Halliwell Sue, National composite network best practice guide, “End of life options for composite waste”
- Job Stella, 2010, “Composite recycling: summary of recent research and development”
- Kalpakjian Serope, Schmid Steven R., 2008, “Tecnologia meccanica”, quinta edizione
- Liciulli Antonio, “Le fibre di vetro e basalto”
- Pipino Andrea, 2010, centro ricerche FIAT, “Utilizzo delle fibre nel campo dell’automotive”
- Rudd C. D., 2000, Rapra review reports, “Composite for automotive applications”
- Theplac: International Workshop on Thermoplastic Composite Materials (convegno), 2011, slide
- Wallenberger Frederick T., Watson James C., Li Hong, PPG Industries, Inc. , Glass fiber, “Glass Melting and Fiber Forming”

SITOGRAFIA

- Reinforced Plastics, “Automotive composites: which way are we going?”, <http://www.reinforcedplastics.com>
- “Definition of composite materials”, <http://metals.about.com/library/bldef-Composite-Material.htm>
- “Il ruolo dei materiali compositi nel settore automobilistico, aeronautico e aerospaziale”, <http://www.enconjournal.com/journal/ej25/torre.html>
- “UPS testing high-MPG composite vans”, <http://gas2.org/2011/05/29/ups-testing-high-mpg-composite-vans-video/>
- “La vetroresina”, <http://www.aiesistem.net/lavetroresina.pdf>
- “Fibre di Carbonio ad Alto Modulo in Compound Super-Strutturali”, http://www.lati.com/it/news/2009/compound_super-strutturali.html
- “How carbon fiber is made - material, making, used, processing, parts, components, composition, structure, steps, industry, machine, Classification of Carbon Fibers, Raw Materials”, <http://www.madehow.com/Volume-4/Carbon-Fiber.html>
- “Lamborghini Sesto Elemento: quando la fibra di carbonio fa miracoli”, <http://www.omniauto.it/magazine/13612/lamborghini-sesto-elemento>
- “Advanced composite research center”, <http://www.lamborghini-acrc.com>
- “Superbatteria ai nanotubi di carbonio: un'invenzione tutta italiana”, http://www.corriere.it/scienze_e_tecnologie/energia_e_ambiente/11_marzo_01/superbatteria-italiana-comelli
- “Lotus Eco Elise: inquina meno ed è più veloce”, <http://www.omniauto.it/magazine/5724/lotus-eco-elise>
- “Le applicazioni attuali dei compositi con fibre vegetali”, <http://xoomer.virgilio.it/apjqgi/Cap.%201/cap.1%20-%2023-30.PDF>
- “Il poliuretano si riscopre naturale”, <http://www.ovest.it/mpe/testo4.htm>
- “Porsche ceramic composite brake (P.C.C.B)”, <http://www.porsche.com/microsite/technology>
- “Recycling thermoset composites”, <http://www.jecomposites.com/news/composites-news/recycling-thermoset-composites>