



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione DEI

Corso di Laurea Magistrale in Bioingegneria Industriale

**Trattamenti superficiali sulla lega di magnesio AZ31B per
valutare la resistenza all'interfaccia di compositi a matrice PA6 e
PA66**

Relatore: Prof.ssa Bertolini Rachele

Correlatore: Prof.ssa Bruschi Stefania

Laureando: Rigato Alberto
Matricola n. 2055271

Anno Accademico 2023/2024

Abstract:

Negli ultimi anni, la necessità di materiali leggeri e performanti ha portato allo sviluppo dei cosiddetti *Fiber Metal Laminates (FML)*, ovvero dei materiali ibridi composti da uno strato di materiale polimerico rinforzato con fibre inserito tra due lamine metalliche. Quando questa nuova tipologia di materiali viene realizzata, l'adesione tra la lamiera di metallo e il materiale composito è influenzata dalle proprietà meccaniche e chimiche all'interfaccia.

In questa tesi viene presentato un nuovo approccio per la produzione e l'incollaggio di componenti di FML a base di leghe di magnesio AZ31B alternate da uno strato di matrice polimerica rinforzata con fibre di vetro, ottenuto grazie ad una pressatura a caldo.

La foratura meccanica è una delle operazioni di assemblaggio più utilizzate a cui sono sottoposti questi materiali, ma per la conformazione stessa vi possono essere danni che compromettono le prestazioni del pezzo.

Il seguente lavoro indaga come i trattamenti di lavorazione superficiale del metallo e le caratteristiche della matrice polimerica rinforzata possano influenzare le operazioni di foratura. È stato dimostrato che le superfici metalliche dotate di una certa rugosità e una matrice polimerica con una maggiore resistenza termica permettano di garantire l'integrità e la qualità dei fori ottenuti.

INDICE

CAPITOLO 1: GLI FML	1
1.1 Introduzione.....	1
1.1.1 Cenni storici.....	1
1.2 Classificazione degli FML.....	4
1.2.1 Le generazioni di FML in commercio	4
1.2.2 Classificazione in base alla tipologia di composito	7
1.2.3 Classificazione in base al design di progettazione.....	8
1.3 Applicazioni.....	9
1.4 Foratura degli FML.....	10
1.5 Adesione	11
1.5.1 Trattamenti superficiali.....	12
1.5.2 Magnesio.....	14
1.5.3 Leghe di Magnesio.....	15
1.5.4 Le fibre.....	17
1.5.5 La matrice	19
CAPITOLO 2: MATERIALI E METODI	21
2.1 Trattamenti superficiali.....	21
2.1.1 Sabbiatura e Ricottura (SA).....	22
2.1.2 Fosfatazione (P).....	24
2.1.2.1 Selezione della fosfatazione.....	27
2.2 Caratterizzazione della superficie trattata.....	33
2.2.1 SEM	33
2.2.1.1 Risultati analisi SEM	35
2.2.2 Profilometro	36
2.2.2.1 Risultati rugosità	40
2.2.3 Misure di bagnabilità	40
2.2.3.1 Risultati di bagnabilità	41
2.3 Caratterizzazione del materiale composito.....	42
2.3.1 DSC.....	43
2.3.1.1 Risultati DSC	44
2.3.2 FT-IR.....	47
2.3.2.1 Risultati Spettroscopia	48
CAPITOLO 3: PRESSATURA A CALDO	51
3.1 Introduzione.....	51
3.2 Geometria dei provini ed assemblaggio.....	52
3.2.1 Provini I	52
3.2.2 Provini II.....	55
3.3 Attrezzatura e Metodi	57
3.3.2 Analisi tomografia computerizzata (CT)	60
3.3.2.1 Risultati CT.....	61
CAPITOLO 4: PROVE DI RESISTENZA ALL'INTERFACCIA	67
4.1 Introduzione.....	67
4.2 Test di taglio	68
4.2.1 STEP LAB™ EA05	70

4.2.2 Procedura della prova.....	71
4.3 Analisi dei risultati.....	72
CAPITOLO 5: PROVE DI FORATURA	77
5.1 Introduzione.....	77
5.2 Set-up foratura	80
5.3 Analisi dei risultati.....	83
5.3.1 Forze di Spinta e analisi termica.....	84
5.3.2 Risultati CT.....	89
5.4 Prove di resistenza all'interfaccia.....	90
5.4.1 Analisi dei risultati.....	92
CAPITOLO 6: CONCLUSIONI	95
APPENDICE A: SCHEDA TECNICA PA6-GFRP E PA66-GFRP.....	99
BIBLIOGRAFIA	103

CAPITOLO 1

GLI FML

1.1 Introduzione

I fiber metal laminates sono dei materiali ibridi che stanno suscitando grande interesse nel settore dei materiali, composti da strati alternati di fogli di metallo e di materiali compositi. Gli FML rappresentano una famiglia di nuovi materiali caratterizzati da tre componenti principali: la lega metallica, il sistema di fibre e la matrice possono dare origine a un'ampia gamma di materiali diversi. La varietà dei laminati è ulteriormente aumentata in funzione dello spessore degli strati, dal numero di strati e dall'orientamento delle fibre [1], Fig. 1.1. Questa variabilità si specchia sulle diverse applicazioni, soprattutto nell'industria automobilistica e aerospaziale.

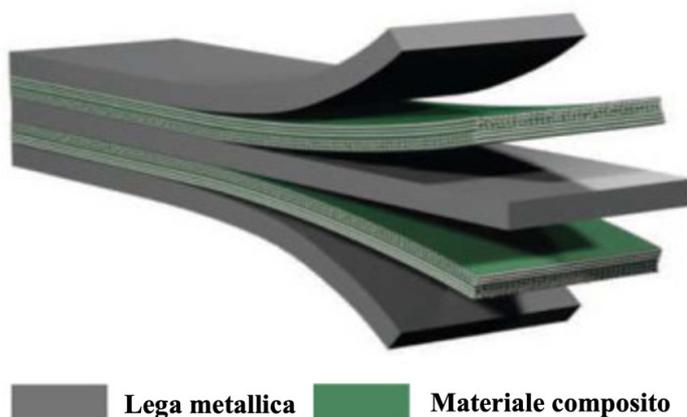


Figura 1.1: Composizione di un FML [2].

1.1.1 Cenni storici

I Fiber Metal Laminates hanno guadagnato notevole visibilità negli ultimi decenni grazie alle loro proprietà avanzate rispetto ad altre famiglie di materiali. Questa tendenza è iniziata dopo la Seconda Guerra Mondiale con le innovazioni in ambito militare e questi materiali hanno comportato una significativa riduzione del peso nella progettazione strutturale e hanno presentato eccellenti proprietà di fatica e resistenza alla corrosione.[3]

Negli anni del dopoguerra, un importante obiettivo dello sviluppo dei materiali destinati ad un utilizzo aeronautico era quello di migliorare la resistenza a fatica, per evitare un cedimento

improvviso della struttura con conseguenze catastrofiche. Episodio noto risale al 1988, quando il Boeing 737 della Aloha Airlines subì ingenti danni causati da una cricca che si propagò per $\frac{1}{4}$ della sua lunghezza mentre si trovava a 7300 m da terra, provocando 1 morto e 65 feriti [3][4], in Fig. 1.2.



Figura 1.2: Decompressione esplosiva durante il volo del Boeing 737 Aloha Airlines.

La storia del FML inizia con la tecnologia utilizzata da Fokker per l'aereo F-27. Le ragioni principali dello sviluppo delle strutture incollate erano i costi e la stabilità strutturale, ma si scoprì da subito che la stratificazione permetteva una migliore resistenza a fatica, l'ipotetica cricca che può svilupparsi in uno dei fogli del laminato metallico viene interrotta nello strato adesivo e in questo modo viene diminuito il tasso di propagazione nei fogli non fessurati.

Nonostante i passi avanti, Fokker decise di interrompere la ricerca poiché i risultati erano positivi ma non eccellenti, inoltre, Fokker non disponeva di nuovi aerei su cui applicare il materiale e la sostituzione del materiale esistente con i laminati metallici in fibra risultava troppo costosa.

Tuttavia, l'Università Tecnica di Delft ha continuato la ricerca alla fine degli anni '70, iniziando a modificare materiali e lo spessore dei vari strati metallici, portando ad un notevole miglioramento della resistenza a fatica [1]. Nel 1979 fu testato all'Università di Delft il primo prototipo di laminato in fibra metallica, l'ARALL (Aramid Reinforced Aluminium), consiste nell'alternanza di strati sottili di lega di alluminio ($0,2 \pm 0,4$ mm) e resina epossidica rinforzata con fibre aramidiche.

La prima applicazione di grandi dimensioni si ebbe con la realizzazione di una porta di carico dell'aereo militare C17. Gli ARALL hanno dimostrato scarse proprietà in caso di torsione, compressione e flessione senza considerare le problematiche di igroscopicità.

Nel 1984 sono stati depositati altri due brevetti e la società Alcoa ha iniziato una produzione di quattro tipi diversi di ARALL, in cui venivano utilizzate altre varianti di Alluminio[5] .

Nel 1990 è stato studiato un FML molto più rigido del precedente, costituito da fibre di carbonio invece che da fibre aramidiche, CARALL (Carbon Reinforced Aluminium Laminates). È stato dimostrato recentemente che anche i laminati CARALL presentano cedimenti delle fibre se sottoposti a sollecitazioni elevate, inoltre la limitata deformazione a rottura delle fibre di carbonio è stata ritenuta uno svantaggio. Un'altra problematica è dovuta alla corrosione galvanica tra le fibre di carbonio e la lastra di alluminio in ambiente umido.

Sempre negli stessi anni fu sviluppato il GLARE (Glass Reinforced Aluminium) [5], commercializzato su Airbus A380, in Fig. 1.3, permette un'adesione migliore tra le fibre di vetro e il collante e offre una gamma di applicazioni più ampia, le fibre possono essere applicate in due direzioni per rispondere a sollecitazioni biassiali e non presentano cedimenti delle fibre in caso di carico a fatica [3].



Figura 1.3: GLARE su Airbus A380.

Un'alternativa esistente in quegli anni, progettata dalla NASA, fu il TiGr, una soluzione composta da polimeri rinforzati con fibre di titanio e grafite alternati a strati di composito in fibra di carbonio.

Non solo l'industria aeronautica beneficia dell'uso di questi materiali, ma anche il settore automobilistico sta lentamente adottando la stessa pratica. In un documento del 2018, la Commissione Europea obbliga le case automobilistiche a ridurre entro il 2021 le emissioni medie delle nuove auto a 95g di CO₂ per chilometro [6]. Tra le strategie che possono essere intraprese c'è appunto l'utilizzo di componentistica più leggera. Oltre ad un fattore di peso, nell'ambiente dei trasporti si richiedono capacità sempre migliori in termini di temperature, corrosione e usura che spingono alla ricerca di materiali performanti, tra i quali i compositi coprono un ruolo importante.

1.2 Classificazione degli FML

Questi materiali ibridi si ottengono quindi incollando strati di laminato composito a strati di metallo. La Fig. 1.4 fornisce una classificazione degli FML in base alla tipologia di metalli, di fibra rinforzante, numero di strati e direzione delle fibre [7].

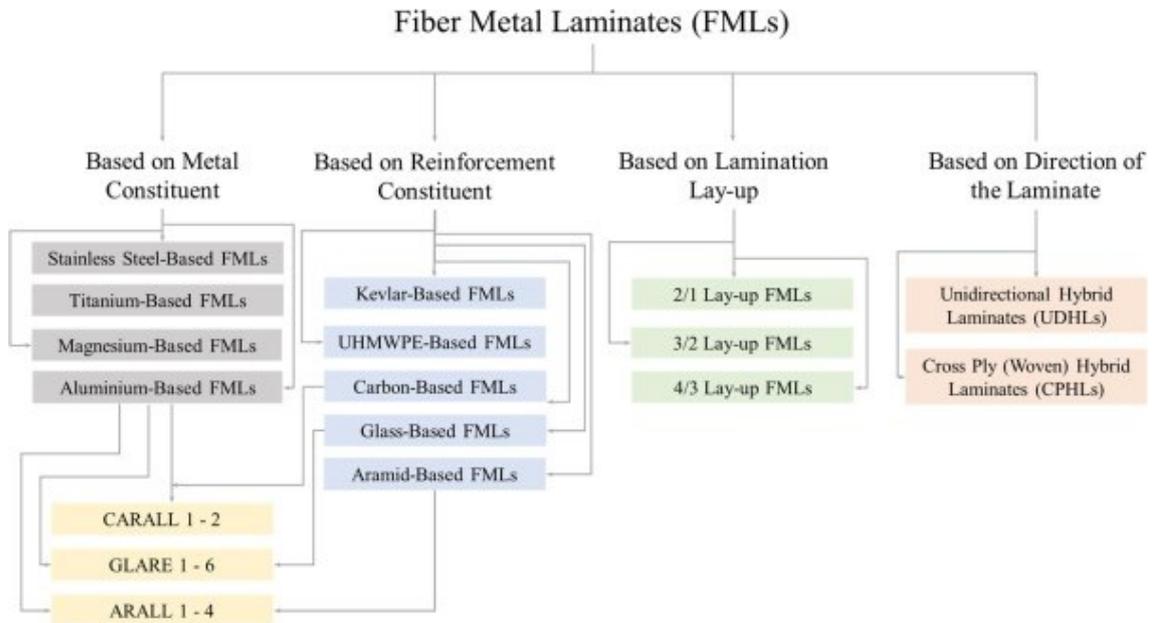


Figura 1.4: Classificazione degli FML [2].

1.2.1 Le generazioni di FML in commercio

ARALL (Aramid Reinforced Aluminium Laminates), rappresentato in Fig. 1.5, è una tecnologia sviluppata nel Laboratorio Strutture e Materiali della Facoltà di Ingegneria Aerospaziale dell'Università di Tecnologia di Delft, prevede l'utilizzo di fogli leggeri di una lega di alluminio ad alta resistenza legati tra loro da uno strato di fibre aramidiche (fibra Twaron, prodotta in Olanda da Akzo). Le fibre hanno una disposizione unidirezionale, lungo la direzione del carico principale. Il laminato è stato progettato per resistere alle cricche da fatica, ciò vuol dire che la fibra rimane integra nonostante la cricca nella parte metallica, riducendo notevolmente le sollecitazioni sulla punta della cricca.

Questa capacità permette di sostituire i materiali tradizionalmente usati nelle zone di criticità a fatica con un corrispondente risparmio di peso fino al 30%. ARALL si presenta in altre 4 versioni, in base alla lega di Al usata, come mostrato nella Fig. 1.5.

Dopo diversi studi, sono emersi alcuni svantaggi dell'ARALL: l'interfaccia fibre e adesivo non gode di una buona adesione, le proprietà anisotrope dell'ARALL con fibre unidirezionali ne vietano l'applicazione in contesti in cui si abbiano delle forze biassiali.

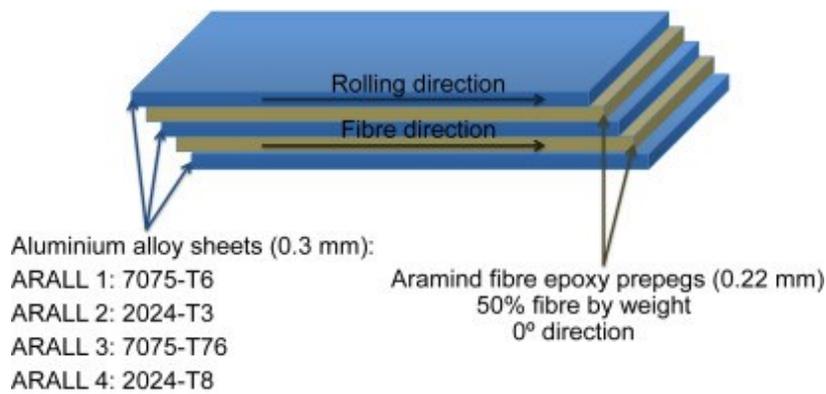


Figura 1.5: Struttura di un ARALL, lay-up 3/2 composto da 3 strati di alluminio e 2 di primpregnato epossidico rinforzato con fibre aramidiche [8].

CARALL (Carbon Reinforced Aluminium Laminates), in Fig. 1.6, costituito da un preimpregnato di matrice epossidica rinforzato con fibre in carbonio ed attaccato in maniera adesiva a fogli di Al 2024-T3.

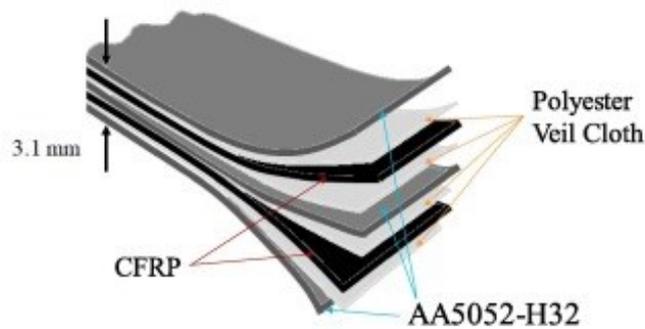


Figura 1.6: Struttura di un CARALL, lay-up 3/2 composto da 3 strati di alluminio e 2 di primpregnato epossidico rinforzato con fibre di carbonio [9].

A differenza dell'ARALL e il GLARE, questo ha ricevuto meno attenzioni probabilmente a causa di un processo produttivo complicato, ciononostante ha buone proprietà di assorbimento dell'energia d'urto grazie alla duttilità dell'alluminio e la rigidità dello strato di carbonio [9]. CARALL ha una resistenza alla pressione migliore rispetto alle strutture ARALL, resiste alla creazione di cricche; tuttavia, presenta alcuni punti deboli riguardanti le caratteristiche meccaniche.

GLARE (Glass Reinforced Aluminium Laminates) costituito da fogli di alluminio e preimpregnato di resina epossidica FM94 rinforzato con fibre di vetro (solitamente da 2 a 4 preimpregnati). Questo materiale offre una serie eccezionale di caratteristiche, ad esempio eccellente resistenza alla fatica, resistenza agli urti, carico a compressione migliore e inoltre può essere sottoposto a carichi biassiali grazie alla direzione delle fibre di vetro (0° ; -90°), vedi

Fig. 1.7. GLARE è tutt'ora considerato un'ottima tipologia di FML poiché vengono utilizzati in gran parte delle strutture aerospaziali.

Un'altra proprietà che lo rende un ottimo materiale è la resistenza alla fiamma, sono stati eseguiti dei test in cui veniva sottoposto ad una fiamma di 1100°C per 15 minuti e la lamina in fibra di vetro non ha subito danni. La resistenza al fuoco è un aspetto molto importante per i materiali utilizzati in ambito aerospaziale.

Un possibile svantaggio è la rigidità leggermente inferiore rispetto alla lega di alluminio monolitica e all'ARALL, ciò è dovuto allo strato di fibre di vetro bidirezionali. Anche l'elevato prezzo del materiale rappresenta un ostacolo [3], [7].

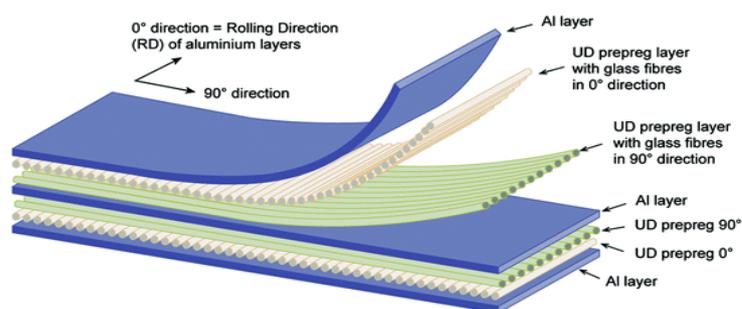


Figura 1.7: Struttura di un GLARE, lay-up 3/2 composto da 3 laminati di alluminio e 2 preimpreganti di resina epossidica rinforzati con fibre di vetro (rispettivamente orientate a 0° e 90°)[10].

GLARE ha sei diversi gradi:

Le lamiere di alluminio nella versione GLARE standard sono la lega di alluminio 2024-T3 per i gradi GLARE (2-6) o la lega di alluminio 7475-T761 per il grado GLARE 1. Le leghe dei gradi 7000 sono più resistenti e più fragili mentre la lega 2024 è più duttile e leggermente più rigida.

Per quanto riguarda le leghe metalliche leggere, negli ultimi anni l'utilizzo delle leghe di magnesio in varie applicazioni ingegneristiche è in costante aumento. Uno dei motivi principali di questa tendenza è dovuto alla bassa densità del magnesio che permette un rapporto resistenza/peso molto elevato, oltre ad una resistenza alla corrosione buona, un costo inferiore ad alluminio e una migliore capacità di schermatura elettromagnetica [11].

I laminati di titanio rinforzati con fibra di grafite e carbonio (TiGr) sono una buona soluzione a quelli visti fin qui, la lega di titanio ha proprietà meccaniche alle alte temperature migliori rispetto la lega di alluminio, maggiore rigidità, elevato carico di snervamento, resistenza alla fatica [12].

1.2.2 Classificazione in base alla tipologia di composito

I laminati compositi sono il principale componente portante degli FML e determinano in larga misura la rigidità e la resistenza degli FML [13].

I compositi sono costituiti da due elementi: una matrice e un rinforzo, come mostrato in Fig. 1.8.

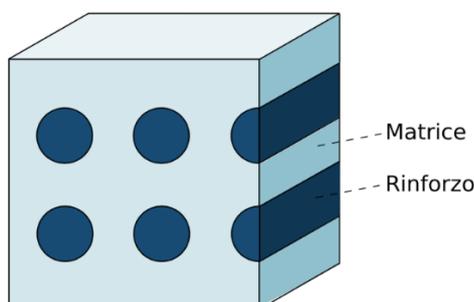


Figura 1.8: Struttura di un materiale composito rinforzato da fibre.

Questa struttura fibro-rinforzata permette di ottenere un materiale con elevata resistenza insieme ad un basso peso, la matrice conferisce forma al materiale, la parte fibrosa ha lo scopo di sostenere il carico.

Le fibre possono essere suddivise in sintetiche e fibre naturali. Le fibre sintetiche hanno prestazioni migliori come leggerezza, resistenza, elasticità, resistenza all'acqua, al calore e ai danni chimici. Tra queste abbiamo i compositi rinforzati con fibre di vetro (GFRP), quelli rinforzati con fibre di carbonio (CFRP) e kevlar. Tuttavia i compositi in fibra sintetica sono molto costosi, sono difficili da smaltire e da produrre.

Un'alternativa che sta prendendo piede negli ultimi anni è la realizzazione di compositi rinforzati con fibre naturali (NFRP) grazie al suo basso costo, la leggerezza, la disponibilità in abbondanza e l'ecocompatibilità.

A seconda della loro origine si suddividono in tre categorie: animali, minerali e vegetali.

Gli FML realizzati con fibre naturali hanno una malleabilità migliore, nonostante ciò, le proprietà meccaniche presentano degli svantaggi, come la degradazione in ambienti umidi o se sottoposte a calore.

La scelta della matrice polimerica è fondamentale per l'incollaggio e il rafforzamento degli FML. I polimeri agiscono come leganti delle fibre, influenzando il comportamento degli FML. I compositi a matrice polimerica possono essere divisi in plastiche termoindurenti e termoplastiche. I polimeri termoplastici sono i più utilizzati, possono essere ripetutamente ammorbiditi riscaldandoli e poi solidificati per raffreddamento, a questa classe appartengono il

polipropilene (PP), poliammide, poliuretano, cloruro di polivinile, polietilene (PE) e policarbonato.

I polimeri termoindurenti non si sciolgono al riscaldamento ma avviene una decomposizione irreversibile, tra questi abbiamo le resine epossidiche, poliestere e vinilestere.

1.2.3 Classificazione in base al design di progettazione

Il design degli FML ha una grande libertà di progettazione, comprende l'orientamento e la distribuzione delle fibre, la frazione di volume delle fibre e la sequenza di impilamento.

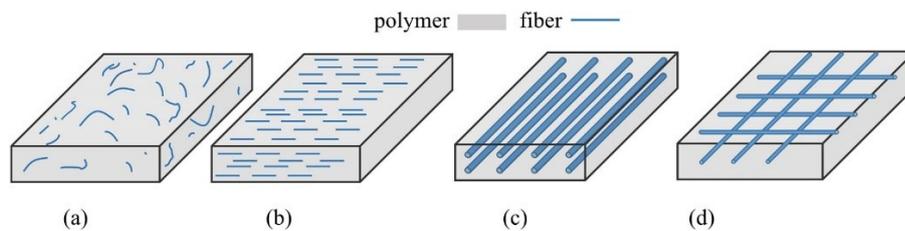


Figura 1.9: Illustrazione schematica di una tipica distribuzione delle fibre nella matrice: (a) orientamento casuale, (b) orientamento ordinato, (c) fibre unidirezionali, (d) fibre bidirezionali [13].

Come si può vedere dalla Fig. 1.9 la distribuzione delle fibre discontinue (corte) può essere casuale o ordinata. Possiamo avere materiali rinforzati con fibre continue unidirezionali e con orientamenti multipli, il composito con un'unica direzione preferenziale è notevolmente più rigido nella direzione delle fibre rispetto al composito con orientamento multiplo.

La sequenza con il quale gli FML vengono stratificati influenza significativamente le caratteristiche meccaniche. Esistono diverse configurazioni, visibile in Fig. 1.10, come rivestito, sandwich, multistrato. L'impilamento più comune degli strati segue il seguente ordine: 2/1, 3/2, 4/3, con la prima cifra che indica gli strati di metallo e la seconda il numero di strati di materiale composito.

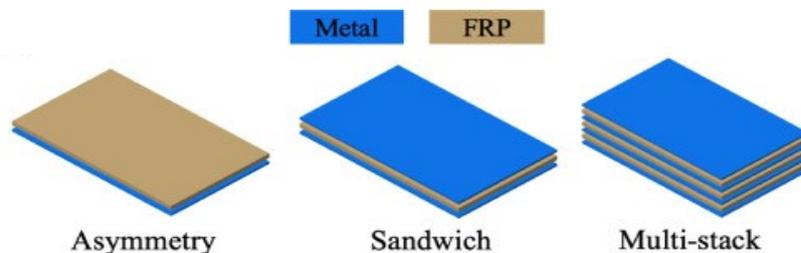


Figura 1.10: Illustrazione schematica delle possibili configurazioni di un FML [14].

1.3 Applicazioni

Grazie ai vantaggi sopra menzionati, la volontà delle aziende soprattutto nell'ambito dei trasporti è quella di riuscire a sostituire i tradizionali componenti con dei materiali più leggeri e performanti come gli FML. Al giorno d'oggi il loro impiego copre principalmente l'industria aerospaziale, sia i laminati ARALL che GLARE fungono da parte strutturale di aerei, un esempio è Airbus A380, mostrato in Fig. 1.11.

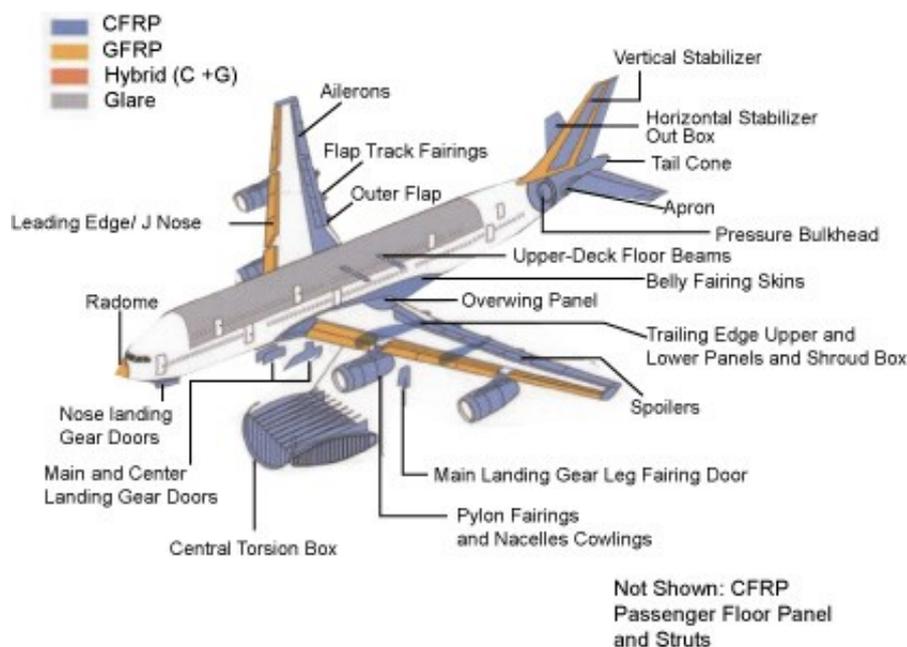


Figura 1.11: Composizione di un Airbus A380, con componentistica GLARE e altre tipologie di compositi [15].

Nel settore automobilistico, i laminati in fibra metallica possono essere usati come parti di carrozzeria, telaio e altre componentistiche, con lo scopo di ridurre il peso del mezzo ottenendo un decremento dei consumi [13]. Alcuni studi più recenti hanno sviluppato delle nuove tecnologie applicabili al settore automobilistico: Harhash et al. [16] hanno fabbricato "crash box" di FML, delle strutture tridimensionali con una forma simile ad una gabbia reticolata con dei supporti che permettono di assorbire gli urti in caso di impatto, migliorando la sicurezza dell'autoveicolo.

Recentemente sono state sviluppate delle nuove strutture di FML, come la schiuma metallica, il nido d'ape e i 3DFML, che possono essere utilizzate anch'essi per componentistica di automobili [17].

Alcuni sviluppi più recenti stanno offrendo un'alternativa più sostenibile agli FML convenzionali, sono stati introdotti sul mercato materiali compositi ecologici per l'industria

automobilistica, come gli FML che utilizzano fibre naturali e biopolimeri, grazie alla biodegradazione delle fibre è possibile uno smaltimento più efficace [18], [19].

Altre forme di trasporto in cui gli FML trovano applicazione sono i treni ad alta velocità per la realizzazione dei rivestimenti esterni, nel settore navale per la realizzazione di scafi o ponti grazie alla loro resistenza alla corrosione.

Il fattore che ne limita l'applicazione su ampia scala è il costo di produzione, tuttavia, l'attenzione riposta sul materiale e le innovazioni in ambito tecnologico ed industriale fanno sì che gli FML possano diventare un materiale di riferimento per i settori che richiedono una elevata performance meccanica ed un basso peso.

Un impiego in cui gli FML potrebbero trovare ampio margine di crescita è per la realizzazione di attrezzatura sportiva, quali telai di biciclette, scarponi da sci, racchette da tennis giusto per menzionarne qualcuno.

Ben più ambiziosa è l'applicazione di questi materiali in ambito biomedicale: l'alternanza di materiali metallici e materiali compositi permette di ottenere un'ampia varietà di materiali caratterizzati da proprietà meccaniche per le più disparate applicazioni. Grazie alla leggerezza e alla resistenza meccanica possono trovare impiego per la realizzazione di ortesi per il supporto, per il miglioramento della mobilità e la funzionalità degli arti. A livello strutturale e di rivestimento possono essere utilizzati negli strumenti chirurgici, per dispositivi di imaging e altre apparecchiature diagnostiche.

1.4 Foratura degli FML

La crescente richiesta di materiali che garantiscono performance di alta qualità combinate ad un basso peso specifico ha permesso agli FML di diventare una soluzione pratica in molti ambiti strutturali, tra cui l'industria dei trasporti. La lavorabilità di queste nuove tecnologie offre una svariata possibilità di modifiche delle loro proprietà meccaniche in base alle combinazioni dei materiali metallici e compositi polimerici che li costituiscono.

L'applicazione di questi materiali a livello pratico richiede l'unione di due o più parti tramite un processo di foratura, il che può essere un compito impegnativo per gli ingegneri a causa della grande diversità dei materiali coinvolti e delle diverse proprietà di lavorazione. In una probabile applicazione aerospaziale è stato calcolato che il numero totale di fori nella struttura dell'aeromobile può variare da 300.000 per piccoli jet a 3 milioni su aerei commerciali. Un esempio è l'Airbus A380, in cui per una singola ala vengono realizzati 750.000 fori [20].

Gli studi sulle tecnologie per la perforazione degli FML hanno riscontrato notevole interesse negli ultimi anni [21], tra le nuove lavorazioni sviluppate: la perforazione ad ultrasuoni (UD)

è un metodo di taglio non convenzionale in cui l'utensile vibra ad alta frequenza permettendo una riduzione della delaminazione e le dimensioni delle sbavature di uscita; la perforazione in ambiente criogenico è un processo sempre più utilizzato per la lavorazione di materiali difficili da tagliare, il foro che si ottiene è accurato ma le forze di avanzamento e di taglio risultano maggiori rispetto un taglio a secco; il taglio laser è un processo termico che permette di ottenere dei buoni risultati in funzione del materiale da trattare, le alte temperature possono causare danni irreversibili ai materiali.

Il processo che attualmente viene utilizzato nella maggior parte degli studi per la foratura di FML è la tradizionale perforazione meccanica a secco, permette di ottenere dei fori ad alta qualità essendo però al tempo stesso un processo economico, con un minor impatto ambientale e adeguato ad una applicazione su ampia scala [22].

Durante il processo di taglio di un FML possono verificarsi alcuni fenomeni che influenzano la proprietà meccanica causandone il fallimento strutturale, tra questi i più frequenti sono: la delaminazione, la rottura e l'estrazione delle fibre di rinforzo, il danneggiamento della matrice polimerica, la deformazione plastica del metallo, danni termici, problematiche legate alla fuoriuscita dei trucioli, usura prematura degli utensili ed errori dimensionali dei fori.

La delaminazione definita come un guasto interlaminare all'interno del materiale composito e guasto all'interfaccia di adesione metallo-composito che caratterizza la separazione tra i due strati adiacenti, è un evento che si verifica improvvisamente quando lo stress di trazione tra i vari strati supera la resistenza adesiva all'interfaccia generando una fessura [20].

Queste problematiche possono compromettere il corretto uso del componente, oltre a ridurre drasticamente le prestazioni del materiale, facilitando la propagazione delle crepe. Pertanto, la scelta dei parametri di lavorazione e la forza dell'adesione tra i vari strati impiegati in un FML risultano essere fondamentali ai fini di ottenere un foro di buona qualità.

1.5 Adesione

I processi di incollaggio sono utilizzati in un numero sempre maggiore di applicazioni. L'incollaggio di componenti strutturali con adesivi e resine offre molti vantaggi rispetto il tradizionale fissaggio meccanico, minor peso, minore costo ed infine un abbassamento del rischio di danno [5].

La fabbricazione prevede l'unione di materiali diversi che devono garantire un'adeguata resistenza e adesione all'interfaccia, Fig. 1.12.

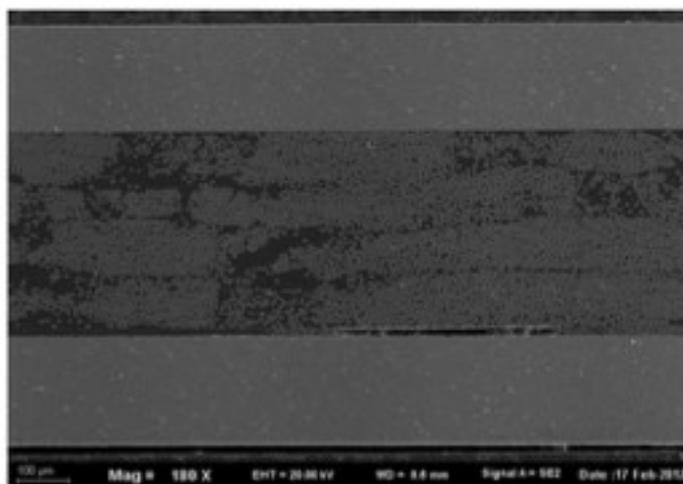


Figura 1.12: Sezione di un FML vista al microscopio in cui si denota la presenza di un'interruzione dell'adesione all'interfaccia, indice di scarsa adesione [23].

Fin dai primi studi fatti si è notato che per ottenere una buona adesione tra i materiali compositi e le leghe metalliche è necessario applicare dei trattamenti superficiali a quest'ultime [24].

Un particolare trattamento superficiale tende a modificare la superficie del substrato conferendo le seguenti caratteristiche: esente da contaminazioni; bagnabile; “ruvido”; meccanicamente e idroliticamente stabile [25].

La rugosità della superficie e la stabilità dello strato di ossido sono due dei parametri che influenzano le strutture incollate.

La rugosità è usata spesso come parametro per l'adesione di superfici, la presenza di questa permette un aumento notevole dell'area di adesione disponibile, introducendo una morfologia detta “peak and valley”.

1.5.1 Trattamenti superficiali

Esistono tre categorie principali di trattamenti superficiali: il trattamento meccanico, il trattamento chimico, il trattamento elettrochimico.

I trattamenti meccanici, tra cui la sabbiatura e l'abrasione meccanica, modificano la topografia superficiale aumentandone la ruvidità, nonché l'interazione metallo-composito. Questi metodi permettono di ottenere un'adesione iniziale forte, associata ad un aumento dell'energia superficiale e dell'incastro meccanico, dovuta ad una morfologia superficiale detta “picco-valle” [26].

I trattamenti chimici ed elettrochimici si concentrano principalmente sulla pulizia superficiale degli ossidi fragili e la formazione di uno strato di ossido omogeneo con una certa microrugosità. Lo strato ossidato garantisce una resistenza alla corrosione e all'usura

migliorando anche il legame tra metallo e composito per via chimica e meccanica [27] per citare alcuni trattamenti: l'ossidazione anodica, l'ossidazione tramite microarco (MAO) o ossidazione elettrolitica al plasma (PEO), fosfatazione.

La sabbiatura consiste in un flusso di materiale abrasivo (sabbia, allumina di diverse dimensioni, graniglia di silice, perle di vetro) spruzzato ad alte pressioni contro le lamine di metallo. La superficie del metallo prima deve essere sgrassata per evitare la presenza di agenti contaminanti. Sebbene questi processi permettano di ottenere una migliore rugosità superficiale non garantiscono un'adesione salda tra metalli e compositi, per questo motivo è necessario applicare altri trattamenti chimici o elettrochimici dopo il processo di sabbiatura [28], [29].

I rivestimenti di conversione si formano attraverso reazioni chimiche tra il substrato e la soluzione, in un processo di dissoluzione e precipitazione del metallo. La superficie del metallo viene convertita durante i processi chimici o elettrochimici in uno strato di ossido o di altri sali. Per questi trattamenti solitamente si usano bagni di fluoruro, fosfato, carbonato e cromato.

La fosfatazione è un processo chimico in cui si altera la morfologia superficiale di un metallo, creando dei cristalli di fosfato che si legano al substrato, sfruttando soluzioni come il fosfato di zinco e fosfato di calcio. Lo strato cristallino creato dona stabilità chimica, resistenza alla corrosione e migliora l'adesione alla superficie [30].

Un altro metodo promettente per trattare le lastre metalliche è la cosiddetta anodizzazione, un processo adatto alla produzione di massa grazie al basso costo. Grazie ad una modifica strutturale che crea uno strato di ossido duro e resistente all'abrasione, è possibile aumentare la bagnabilità migliorando la forza di adesione (la bagnabilità è descritta da un angolo di contatto che si crea tra superficie e liquido, angolo è minore di 90° superficie è idrofila, maggiore di 90° è idrofobica).

I fattori che influenzano il film anodico sono la composizione dell'elettrolita, i parametri elettrici, la microstruttura del substrato e il pretrattamento di questo [31].

I pezzi da trattare elettrochimicamente vengono posizionati al polo positivo della cella elettrolitica (anodo), il tutto avviene per immersione in una soluzione chiamata elettrolita e la corrente viene applicata ad un materiale conduttore denominato catodo. Le soluzioni usate principalmente sono acido fosforico (PAA), l'anodizzazione con acido cromico (CAA) e l'anodizzazione con acido solforico (SAA).

MAO o l'ossidazione elettrolitica al plasma (PEO) è un processo di ossidazione anodica assistita da plasma ad alta tensione, in questo modo è possibile ottenere un rivestimento molto duro e resistente all'usura, migliora la resistenza a corrosione e ne aumenta stabilità termica. La porosità che si crea inoltre può fungere da ancoraggio per migliorare la forza di legame con

un rivestimento composito. Nel sistema elettrolitico per il catodo viene usato un contenitore cilindrico in acciaio inossidabile, l'elettrolita è una soluzione leggermente alcalina o acida [30].

1.5.2 Magnesio

Grazie alle notevoli proprietà il magnesio e le sue leghe hanno attirato sempre più attenzione nel mercato globale, affermandosi come uno dei materiali a più alto interesse applicativo degli ultimi anni. Il magnesio (Mg) è il dodicesimo elemento chimico della tavola periodica, fa parte del blocco *s* con i metalli alcalino terrosi.

Numero atomico	12
Massa atomica	24.31
Densità	1,738 g/cm ³ a 20°C
Temperatura di fusione	650°C
Temperatura di ebollizione	1103°C
Struttura cristallina	Esagonale compatta
Calore di combustione	25020 kJ/kg
Calore di fusione	368 kJ/kg
Calore specifico	1020 J/(kg·K) a 20°C
Valenza di stato	Mg ²⁺

Tabella 1.1: Caratteristiche del magnesio.

È l'ottavo elemento più abbondante e costituisce il 2% circa della crosta terrestre e lo 0,13% delle acque oceaniche [32], la sua natura reattiva lo rende presente in natura solo sotto forma di composti. Come minerale, in Fig. 1.13, si presenta principalmente nella dolomite, magnesite, brucite, carnallite e olivina. Fu riconosciuto come elemento nel 1754 da Joseph Black e nel 1808 fu isolato elettroliticamente da Humphry Davy.

All'inizio le applicazioni erano principalmente per scopi militari, ad esempio venne usato per la realizzazione di bombe incendiarie, razzi e munizioni. Nel dopoguerra il magnesio venne studiato più approfonditamente e le sue proprietà si rivelarono adeguate a una vasta gamma di applicazioni. Al giorno d'oggi viene usato nel settore automobilistico, aerospaziale, biomedico, elettronico, farmaceutico e chimico [33].



Figura 1.13: Magnesio.

Storicamente l'interesse rivolto al magnesio è dovuto al suo peso, con una densità di $1,74 \text{ g/cm}^3$, presenta un rapporto resistenza/peso più elevato di materiali come alluminio o acciaio.

Rispetto ad altri materiali inoltre non presenta rischi di tossicità, motivo per il quale viene usato molto in ambito biomedico, ha prestazioni migliori in termini di conducibilità termica ed elettrica, assorbimento degli urti e vibrazioni e capacità di smorzamento. Il magnesio possiede anche una buona lavorabilità attraverso diversi metodi.

Tuttavia, la sua forte attività come elemento alimenta la propensione alla corrosione, limitando le possibili applicazioni ma aprendo tuttavia a nuove ed interessanti possibilità, tra cui l'idea di creare impianti biomedici biorisorbibili [34].

In generale, sono due i metodi per migliorare il comportamento alla corrosione del Mg: adattare la composizione e la microstruttura attraverso metodi di produzione ottimizzati, effettuare trattamenti superficiali o formare rivestimenti.

1.5.3 Leghe di Magnesio

Ad esclusione degli utilizzi chimici e metallurgici in cui viene usato magnesio puro al 99,8%, nelle applicazioni strutturali viene sfruttata la creazione di leghe di magnesio. La creazione di una lega risulta efficace per migliorarne duttilità e proprietà meccaniche, resistenza a corrosione, così come resistenza a creep e alle alte temperature.

Gli elementi di lega più usati sono alluminio e zinco, entrambi sono economici e altamente solubili nel magnesio. L'alluminio costituisce più comunemente la base di una lega di magnesio, usato per migliorare la resistenza, durezza e intervallo di fusione della lega, riducendo anche la corrosività.

L'aggiunta di zinco può donare fluidità alla lega nella colata e migliorare la stabilità.

Nella tabella 1.2 sono elencati i vari elementi di lega e accennati i loro effetti [35].

Elemento di lega	Effetto sulle proprietà della lega
Alluminio (Al)	Aumenta durezza e resistenza meccanica e migliora colabilità
Argento (Ar)	Migliora resistenza a creep e resistenza meccanica a temperature alte
Berillio (Be)	Riduce l'ossidazione superficiale allo stato fuso
Calcio (Ca)	Migliora resistenza a corrosione, resistenza a creep e promuove l'affinamento del grano
Cerio (Ce)	Aumenta allungamento a rottura, riducendo la resistenza meccanica
Rame (Cu)	Aumenta la resistenza alle alte temperature, riduce la duttilità
Ferro (Fe)	Riduce la resistenza a corrosione
Ittrio (Y)	Migliora la resistenza ad alte temperature e a creep
Litio (Li)	Aumenta la duttilità e diminuisce la resistenza
Manganese (Mn)	Migliora la resistenza alla corrosione
Molibdeno (Mo)	Aumenta durezza, il modulo di elasticità e la duttilità
Nichel (Ni)	Migliora sforzo di snervamento e di rottura, ma peggiora resistenza a corrosione
Neodimio (Nd)	Migliora resistenza meccanica
Silicio (Si)	Migliora la fluidità della lega allo stato fuso
Stagno (Sn)	Aumenta duttilità in leghe Mg-Al e migliora resistenza a corrosione
Stronzio (Sr)	Promuove affinamento del grano, aumenta resistenza a corrosione e creep
Torio (Th)	Aumenta resistenza a creep, aggiunto allo zinco migliora stabilità lega
Titanio (Ti)	Aumenta duttilità e resistenza meccanica
Zinco (Zn)	Migliora resistenza a corrosione e resistenza meccanica
Zirconio (Zr)	Eccellente nel promuovere affinamento del grano

Tabella 1.2: Elementi di lega più comuni per il magnesio con i loro principali effetti.

Per identificare le leghe di magnesio si segue la designazione data dalla *American Society for Testing and Materials (ASTM)*. La normativa a cui si fa riferimento è ASTM B 275 prevede una sigla alfa-numerica composta da due lettere maiuscole seguite da due numeri più un'eventuale lettera. Le lettere indicano i due più importanti elementi di lega presenti, le due cifre seguenti corrispondono alle percentuali in peso dei due maggiori elementi. La lettera finale aggiunta distingue leghe appartenenti alla stessa famiglia ma con differenze minime nella composizione o impieghi.

In questo modo la lega AZ91E-T6 è costituita da Alluminio "A" e Zinco "Z" rispettivamente con una percentuale di peso pari al 9% e 1% "E" indica che è la quinta lega standardizzata per

la composizione AZ91 e il codice “T6” indica il tipo di trattamento secondario effettuato, in questo caso solubilizzazione e invecchiamento [36].

Le seguenti lettere vengono utilizzate per indicare gli elementi di lega nel magnesio: A= alluminio; C= rame; E= terre rare; H = torio; K = zirconio; L = litio; M = manganese; N = nichel; Q = argento; S = silicio; T = stagno; Z = zinco; W = ittrio.

Il lavoro in esame prevede l’utilizzo della lega di magnesio AZ31B. Le lettere “A” e “Z” indicano rispettivamente i due elementi principali della lega, Alluminio e Zinco. La composizione chimica della lega è rappresentata nella tabella 1.3:

	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ca	Fe	Ni
% peso	97	2.5-3.5	0.6-1.4	0.2	0.1	0.05	0.04	0.005	0.005

Tabella 1.3: Composizione chimica della lega di magnesio AZ31B.

La lega AZ31B combina elevata duttilità a caldo a ottime prestazioni meccaniche, è quindi lavorabile ad alte temperature per formatura, estrusione e saldatura. Alcune proprietà sono elencate nella tabella 1.4.

Proprietà	AZ31B
Densità	1.77 g/cm ³
Punto di fusione	600°C
Modulo di Poisson	0.30
Modulo elastico	45 GPa
Tensione di snervamento	158 MPa
Tensione rottura	248 MPa
Deformazione a rottura	15%

Tabella 1.4: Proprietà meccaniche della lega di magnesio AZ31B [29]

1.5.4 Le fibre

Per materiale composito si intende una combinazione di due o più componenti di natura diversa, che contribuiscono mutualmente a fornire proprietà meccaniche e fisiche superiore a quelle dei suoi singoli costituenti.

I componenti principali sono dunque due: matrice e il rinforzo fibroso. In Fig. 1.14.

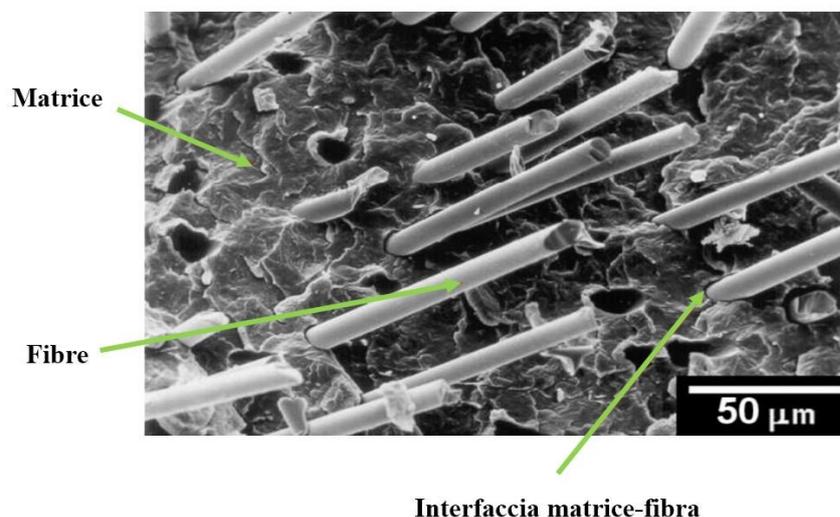


Figura 1.14: Immagine al microscopio di matrice rinforzata con fibre [37].

Alle fibre è affidato il compito di fornire al composito le proprietà desiderate di rigidità e resistenza. Le fibre più usate per la produzione di compositi sono quelle di vetro, di carbonio e le fibre aramidiche.

Le fibre di vetro in campo strutturale sono tutte a base di Silice (SiO_2), nascono dalla fusione di sabbia silicea mescolata con altri ossidi metallici in proporzioni tali da conferire al prodotto finale le proprietà adeguate all'applicazione. In base alle percentuali di ossidi costituenti si possono distinguere diverse tipologie, rappresentate da una lettera che ne descrive in qualche modo la caratteristica principale [38].

In questo studio abbiamo considerato il vetro-E. La sua composizione prevede accanto al biossido di silicio (circa 55% SiO_2) importanti contenuti di AlO_2 , CaO e B_2O_3 , come mostrato in tabella 1.15.

Composizione	SiO_2	AlO_2	CaO	B_2O_3
Contenuto %	52%-56%	12%-16%	16%-25%	8%-13%

Tabella 1.5: Composizione chimica delle fibre di vetro E

Il vetro E nasce per applicazioni come isolante elettrico, da qui la sigla "E", ma si afferma anche in campo strutturale per le buone caratteristiche meccaniche, visibili nella tabella 1.6, la resistenza alla degradazione e il costo di produzione basso.

Materiale	Modulo elastico [GPa]	Resistenza a trazione [MPa]	Deformazione a rottura [%]	Densità [g/cm³]
Fibra di vetro E	70	3500	3.50-4.50	2.50-2.60

Tabella 1.6: Proprietà meccaniche delle fibre di vetro E

1.5.5 La matrice

La matrice costituisce l'altro componente dei materiali compositi. Nonostante la matrice abbia un ruolo meccanico inferiore rispetto alle fibre, la sua presenza è essenziale, ha la funzione di tenere compatte le fibre, proteggerle e inoltre trasferire i carichi in modo omogeneo.

La matrice deve garantire inoltre una resistenza a compressione per evitare una deformazione trasversale, caratteristica esente nelle fibre, deve conferire tenacità al materiale e garantire un assorbimento dei carichi [39].

Le principali matrici polimeriche utilizzate si dividono in due gruppi: termoindurenti e termoplastiche. Questi due polimeri differiscono tra loro per la presenza o meno di legami covalenti o ionici tra le catene. I polimeri termoplastici sono costituiti da catene lineari, poco ramificate, non legate da alcun legame covalente o ionico, ciò vuol dire che diventano malleabili quando vengono riscaldati e tornano allo stato solido quando raffreddati. Possono essere fusi e rimodellati molte volte, senza subire alterazioni chimiche o degradazioni, in più sono facilmente riciclabili.

Tra le resine termoplastiche si trovano le poliammidi (PA), conosciuti comunemente come Nylon, sono polimeri sintetici caratterizzati dal gruppo ammidico $-(CO-NH)-$ ottenuto facendo reagire un gruppo carbossilico con uno amminico.

Le poliammidi sono polimeri semicristallini in quanto il gruppo ammidico forma legami a idrogeno tra le catene, caratterizzando l'elevata resistenza sia alle alte che alle basse temperature nonché la rigidità, resistenza all'usura e all'abrasione, resistenza chimica e un basso coefficiente d'attrito.

L'abbreviazione "PAn" ("n" indica il numero di atomi di carbonio dell'acido, se i numeri sono due "PAnm" il primo si riferisce al numero di atomi di carbonio dell'ammina, il secondo gli atomi di carbonio dell'acido carbossilico) viene usata per descrivere le diverse classi di poliammidi.

Le matrici poliammidiche più diffuse a livello industriale sono il PA6 e il PA66. La poliammide 6 deriva dalla polimerizzazione del caprolattame, monomero contenente 6 atomi di carbonio,

poliammide 66 è sintetizzata dalla polimerizzazione dell'esametildiammina e dall'acido adipico.

In Fig. 1.15 sono visibili la composizione chimica delle due poliammidi.

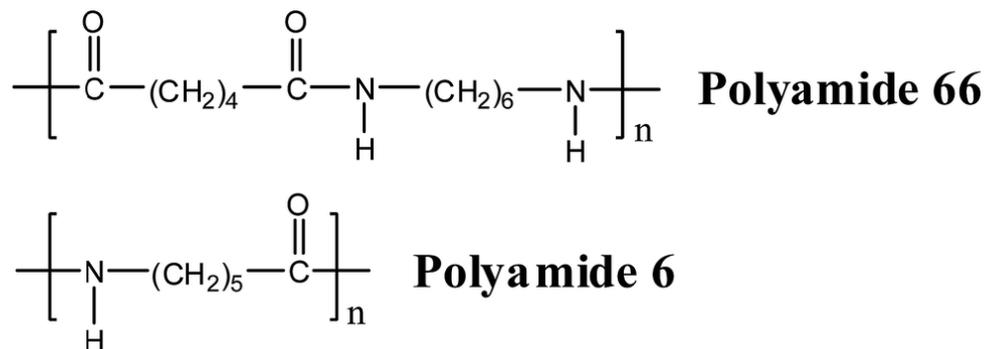


Figura 1.15: Formula chimica del PA6 e PA66.

Materiale	Densità standard	Temperatura di fusione Tm	Temperatura di transizione vetrosa Tg
PA6	1,06-1,16 g/cm ³	220°C	55°C
PA66	1,14 g/cm ³	260°C-290°C	65°C

Tabella 1.7: Differenze tra i due poliammidi PA6 e PA66.

Le proprietà chimiche e fisiche di questi due polimeri sono simili, tuttavia, il PA66 ha una temperatura di fusione maggiore, tende ad avere un grado di cristallinità maggiore e a differenza del PA6 tende ad assorbire meno umidità.

Sebbene il PA6 abbia buona tenacità e resistenza agli urti, il PA66 ha una resistenza a trazione e una rigidità maggiore.

CAPITOLO 2

MATERIALI E METODI

2.1 Trattamenti superficiali

Gli studi effettuati fino ad oggi sugli FML hanno riportato l'importanza primaria di creare un'interfaccia metallo-composito che permetta una stretta adesione tra loro.

In generale tramite dei pretrattamenti superficiali vengono rimossi gli ossidi in eccesso e le impurità presenti e viene attivata contemporaneamente la superficie del substrato, con la possibilità di formare uno strato di ossido stabile con una certa rugosità. Una topografia tipica "picco e valle", dettata dalla rugosità, permette un miglioramento dell'energia superficiale e la bagnabilità, ciò è dovuto ad un aumento della superficie disponibile.

La morfologia rappresentata in Fig. 2.1, permette di ottenere un incastro di tipo meccanico in cui il polimero fuso si insinua nelle porosità create nel substrato.

Come si vede nella Fig. 2.1 (B), la presenza di vuoti di aria, impurità e le reazioni tra le due superfici possono impedire una corretta adesione[40].

Tra i diversi metodi di trattamento superficiale in questo studio applicheremo alla superficie di magnesio AZ31B un trattamento meccanico di ricottura e sabbiatura (SA) e un trattamento chimico di fosfatazione, con lo scopo di valutare la bontà dell'adesione.

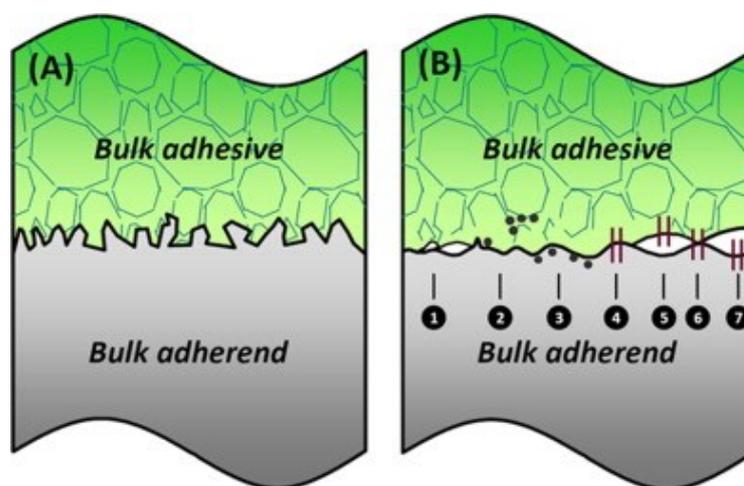


Figura 2.1: Vista schematica di un'interfaccia adesiva metallo-composito; (A) buona adesione dovuta ad un incastro di tipo meccanico e (B) adesione non riuscita dovuta a bolle d'aria (1), impurità (2-3) e reazione avverse tra le due superfici (4-7) [40].

2.1.1 Sabbiatura e Ricottura (SA)

La sabbiatura su lamiera è processo meccanico di preparazione della superficie che coinvolge l'uso di sabbia o altri materiali abrasivi per rimuovere contaminanti, ossidi, ed altri agenti inquinanti creando una superficie ruvida. Questo processo è spesso utilizzato per migliorare l'adesione del substrato con gli strati di composito adiacenti, per preparare il metallo a processi di verniciatura e per la finitura superficiale.

La sabbiatura rispetto ad altri tipi di trattamento ha dei vantaggi unici che includono: nessun requisito riguardante la dimensione da trattare, metodo semplice da applicare con dei costi operativi piuttosto contenuti e un ottimo impatto ambientale.

I parametri di processo permettono di modificare la rugosità superficiale del substrato andando ad influenzare la qualità e la durata dell'adesione, come il tipo e la dimensione della sabbiatura utilizzata, la distanza di sabbiatura, la pressione del getto [42] e l'angolo di sabbiatura, per citarne alcuni.

Secondo gli studi svolti da Li J et al. [41] un aumento della dimensione dei grani o della pressione di sabbiatura porta ad un aumento della rugosità superficiale, inoltre la dimensione dei grani abrasivi sembra avere un effetto più significativo sulla morfologia rispetto la pressione applicata. Un aumento di rugosità migliora l'interblocco meccanico tra le interfacce, tuttavia, l'eccessiva rugosità può essere un problema per l'adesione, in quanto l'adesivo potrebbe insinuarsi solo in parte nelle zone di valli causando un indebolimento dell'effettivo incastro. La lavorazione di sabbiatura sulla lamina di Mg AZ31B utilizzata in questo studio è stata affidata alla ditta esterna "Officine Carraretto Loris s.r.l.", è stata applicata una pressione di 5 bar utilizzando corindone banco F80, Fig. 2.2.

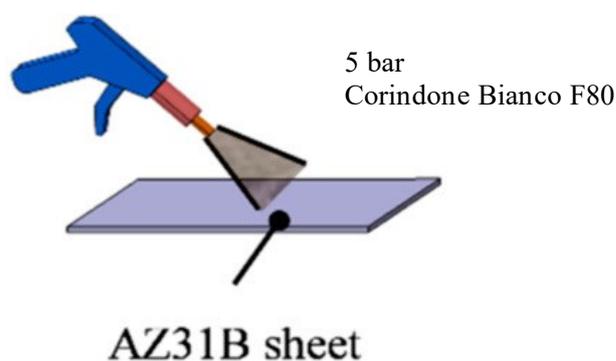


Figura 2.2: Processo di sabbiatura su Mg AZ31B [42].

La ricottura, presentata in Fig. 2.3, è un processo termico che comporta il riscaldamento del metallo ad una determinata temperatura e quindi il raffreddamento. Questo processo può aiutare ad introdurre una pellicola sottile di ossido sulla superficie del substrato, la cui componente principale è

MgO/Mg(OH)₂. Queste molecole sono siti reattivi che possono legarsi chimicamente con le molecole polimeriche nella matrice [43], inoltre lo strato di ossido migliora la bagnabilità della superficie.

La ricottura, inoltre, viene spesso impiegata per eliminare tensioni interne, migliorare la duttilità, ridurre la durezza e ottenere una microstruttura più fine, consentendo una deformazione più malleabile.

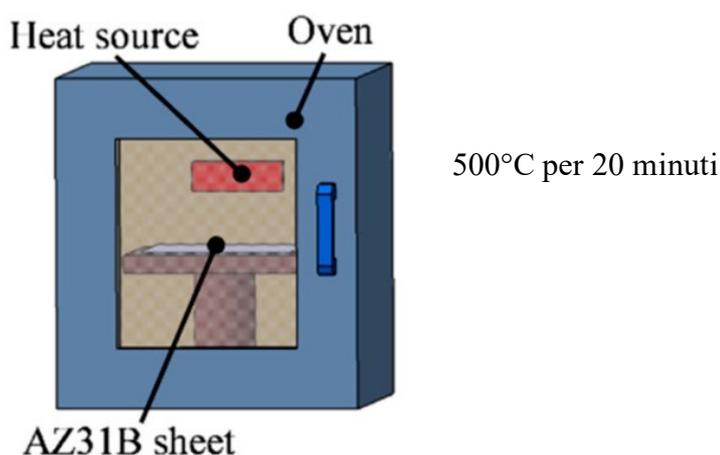


Figura 2.3: Processo di ricottura di Mg AZ31B [42].

Lo studio effettuato da Arkhurst B. et al. [44] ha dimostrato come la presenza di uno strato di ossido, ottenuto con la ricottura del magnesio, ha avuto un'influenza significativa sulla forza di adesione grazie ad un effetto di ancoraggio meccanico. Gli esperimenti condotti inoltre hanno fornito un'indicazione precisa sulla temperatura consigliata e la durata della ricottura per ottenere uno strato di ossido adeguato e uniforme, 500°C e per un intervallo di tempo che va da 5-20 minuti sono le condizioni ottimali. Lo stesso studio ha verificato che l'esistenza di ossidi all'interfaccia riduce notevolmente la presenza di bolle d'aria, presenti nel caso di Mg non ricotto, e non permette la degradazione del materiale composito.

Per cui nel presente lavoro, è stata applicata una ricottura a 500°C con una durata di 20 minuti, seguito da un raffreddamento costante e controllato fino al raggiungimento della temperatura ambiente.

Sebbene i due trattamenti comportino un miglioramento all'interfaccia di adesione, il trattamento di ricottura è risultato più efficace nel creare un buon legame con la matrice polimerica, ciò significa che la modificazione chimica ha consentito una miglior adesione del trattamento di abrasione [45]. Considerando una situazione in cui il materiale ricotto venga

sottoposto ad un aumento di temperatura, come nel caso di una foratura, il trattamento chimico potrebbe essere soggetto ad instabilità, nello studio eseguito da Lizzul L. et al. [46], la perforazione a secco di un FML caratterizzato da ricottura della superficie di magnesio ha provocato un alto tasso di delaminazione.

Per ovviare a queste problematiche, sono state svolte diverse ricerche sulla combinazione di sabbiatura e ricottura (SA) [42], [43], [45], [46], l'incastro meccanico e chimico agiscono in concomitanza promuovendo una rugosità superficiale e un'affinità chimica che migliorano l'adesione con l'interfaccia polimerica rispetto ai singoli trattamenti, vedi Fig. 2.4.

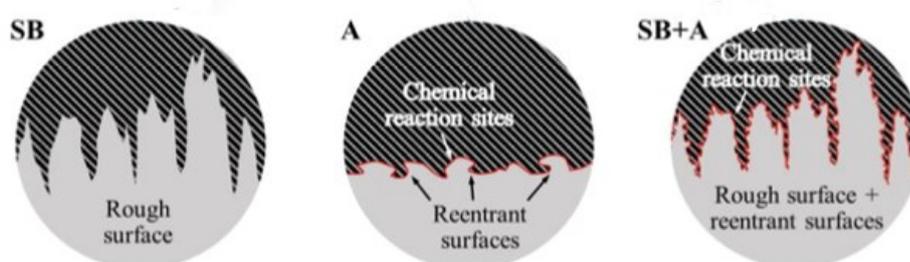


Figura 2.4: Morfologia dell'interfaccia metallo-composito, con i caratteristici picchi e valli, nelle tre configurazioni SB (sabbiato); A (ricotto); SB+A (sabbiato e ricotto) [46].

2.1.2 Fosfatazione (P)

La fosfatazione è un processo di trattamento superficiale dei metalli che coinvolge la formazione di uno strato di fosfato sulla superficie del materiale. Questo strato di fosfato può fornire numerosi benefici, tra cui una maggiore resistenza alla corrosione, migliore adesione dei rivestimenti e una resistenza ad usura. Il processo di fosfatazione si effettua in impianti a spruzzo, ad immersione o verniciatura a pennello, normalmente integrati da uno sgrassaggio con solvente.

In diversi studi si è notato che il tempo di fosfatazione ha svolto un ruolo cruciale nella formazione e crescita del film di fosfato [47].

La Fig. 2.5 mostra che nei primi istanti si creano molti prodotti di conversione bianca. Tuttavia, quando il tempo di reazione inizia a superare il minuto, il cambiamento diventa più lento, in particolare il numero di prodotti resta costante mentre le loro dimensioni aumentano. Dopo circa 5 minuti questi cristalli di fosfato raggiungono la loro dimensione massima e il prodotto di colore bianco ha coperto completamente la superficie. Quello che si crea è un film con una struttura a doppio strato: uno inferiore denso e regolare ed una pellicola superficiale più ruvida e malleabile.

Superata questa soglia di tempo il film di fosfatazione compatto e poroso ha iniziato a dissolversi, le crepe e i fori presenti non sono più distinguibili, come si vede dalla Fig. 2.5(f).

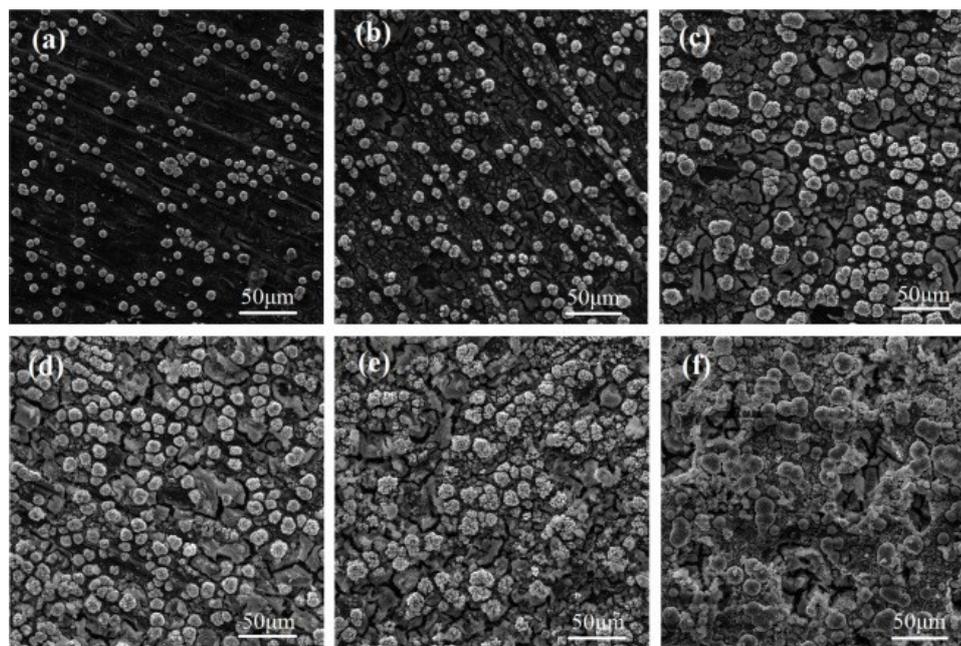


Figura 2.5: Microstruttura di una lamina in lega di magnesio dopo la fosfatazione per un tempo: (a) 10s, (b) 30s, (c) 1 min, (d) 3 min, (e) 5 min, (f) 6 min [47].

Un altro fattore che influenza la pellicola di fosfatazione è la temperatura, la reazione di fosfatazione è di decalescenza, la reazione perché avvenga necessita di un calore indotto. Senza un innesto dall'esterno, la velocità di fosfatazione è lenta, il tempo di formazione è lungo e lo spessore finale del film avrebbe una qualità scarsa e spessore insufficiente.

Quando la temperatura di reazione è più alta, l'energia di attivazione della reazione diminuisce, la velocità di fosfatazione sarà più alta e il film sarà costituito da uno strato compatto ed adeguato alle applicazioni future [48].

La fosfatazione del magnesio e le sue leghe è un processo diverso e più complicato da attuare rispetto alla fosfatazione tradizionale di alluminio e dell'acciaio, a causa dell'elevata attività chimica del magnesio. Nel bagno fosfatante la velocità di reazione del magnesio deve essere controllata e contenuta per ottenere il rivestimento desiderato. Pertanto, il pH (concentrazione degli ioni H^+) funge un ruolo importante per l'ottenimento di un deposito di alta qualità, influenzando la chimica e la cinematica di reazione.

In genere, un pH acido è preferito per la fosfatazione: l'acidità favorisce la dissoluzione degli ossidi metallici e la formazione di composti fosfatici sulla superficie metallica; a valori troppo bassi di pH i fosfati metallici tendono a precipitare sulla superficie creando un rivestimento uniforme e aderente.

La Fig. 2.6 mostra le sezioni trasversali e lo spessore dei rivestimenti preparati a diverse combinazioni di valori di temperatura e pH. L'aumento della temperatura di preparazione è un modo efficace per aumentare lo spessore, si passa dai 14-15 μm ai 30-40 μm con un aumento di temperatura rispettivamente di 40°C. Il valore di pH influenza anch'esso la morfologia dei cristalli di fosfato, con l'aumento del pH, i rivestimenti sono passati da cristalli tubulari densi a cristalli sciolti e sottili [49].

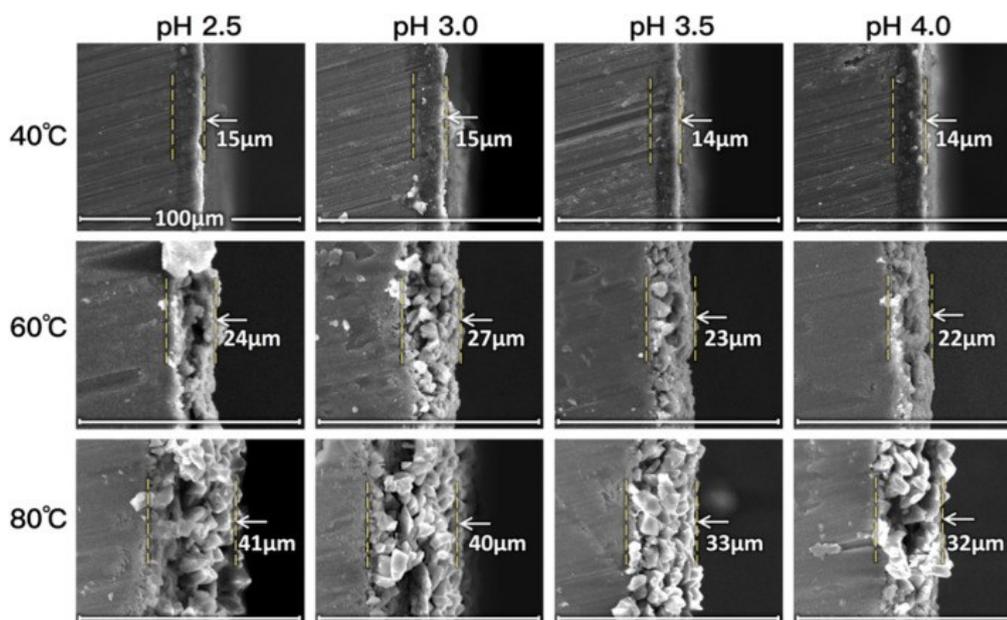
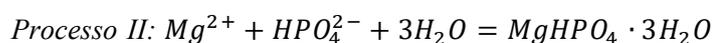
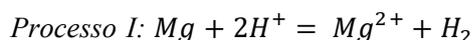


Figura 2.6: Morfologia di una superficie rivestita da cristalli di fosfato in funzione di diversi parametri di temperatura e pH (barra di scala è 100 μm) [49].

Il meccanismo di formazione del rivestimento in Fig. 2.7 consiste in due processi principali, il processo I: la dissoluzione del substrato in lega di magnesio e il processo II: la formazione del rivestimento di conversione. Il campione di Mg posto nella soluzione acida reagisce con gli ioni H^+ e si trasforma in Mg^{2+} e H_2 , con conseguente aumento del valore di pH vicino all'interfaccia del substrato. Ioni Mg^{2+} e gli ioni HPO_4^{2-} si combinano per formare il precipitato $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ che si deposita nella superficie, creando lo strato di fosfatazione [49].



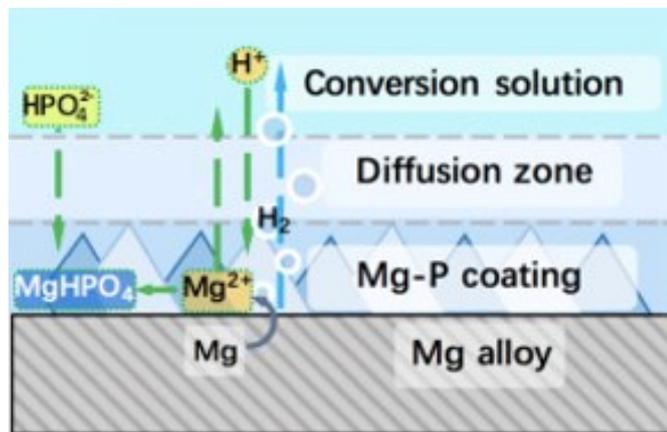


Figura 2.7: Schema per il meccanismo di formazione del rivestimento di conversione [49].

Prendendo in considerazione la Fig. 2.8 (a), è intuibile vedere la diversificazione degli strati di conversione: uno strato esterno cristallino e uno interno liscio. Questa differenza nella microstruttura indica che i meccanismi di formazione dei due strati sono diversi.

Lo strato cristallino esterno segue il meccanismo spiegato sopra, dove i precipitati della reazione formano un film ruvido e spesso. Lo strato più interno probabilmente è cresciuto in-situ, dalla reazione degli ioni HPO_4^{2-} con il Mg sulla superficie. Vista la sua morfologia compatta e sottile, la sua resistenza più elevata, lo strato interno risulta essere il principale costituente del rivestimento di fosfatazione.

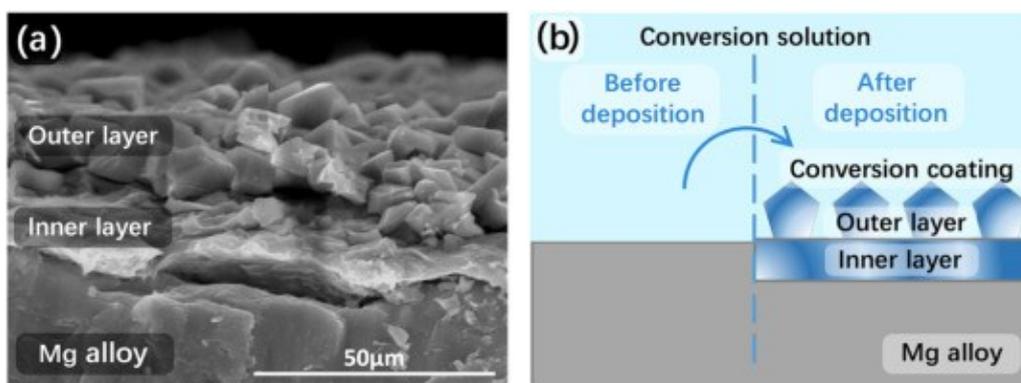


Figura 2.8: (a) morfologia del rivestimento (b) schema della formazione dei due strati [49]

2.1.2.1 Selezione della fosfatazione

Nel presente studio sono state prese in considerazione quattro tipologie di fosfatazione [50], [51], [52] e sono state applicate a dei campioni di lega di magnesio AZ31B per valutare la più appropriata.

Le operazioni elencate successivamente sono state eseguite in un laboratorio adibito, rispettando le normative. Data la presenza di sostanze altamente tossiche e corrosive, le attività

sono state effettuate sotto una cappa chimica e con l'impiego di dispositivi di protezione individuale.

Il primo trattamento [50] (P1), utilizza dei campioni di AZ31B pretrattati con una tecnica di sabbiatura al corindone banco F80 ed una pressione di eiezione di 5 bar. La lamiera sabbiata viene successivamente sottoposta ad un lavaggio alcalino o basico, e un trattamento acido per rimuovere il grasso, impurità e gli ossidi dalla superficie.

Infine, il materiale viene immerso in una soluzione fosfatante per 5 minuti. Dopo il trattamento è consigliato sciacquare con dell'acqua deionizzata per pulire la superficie.

Qui di seguito nella tabella 2.1 è descritta la sequenza del trattamento superficiale (P1).

La procedura sopraindicata, nei precedenti studi ha riportato ottimi risultati, migliorando la bagnabilità e l'energia superficiale grazie alla rugosità cristallina creata [53].

Trattamento P1	Parametri
Abrasion meccanica	Sabbiatura con corindone bianco F80, 5 bar.
Incisione alcalina	Composizione della soluzione alcalina: 40 g/L Na ₃ PO ₄ + 40 g/L Na ₂ CO ₃ + 20 g/L Na ₂ SiO ₃ , trattamento per 5 minuti a 60°C. [Fig. 2.9]
Incisione acida	Composizione della soluzione acida: 15 ml/L H ₃ PO ₄ + 10 g/L Na ₃ PO ₄ , trattamento per 30s a temperatura ambiente.
Fosfatazione	Composizione della soluzione di fosfatazione: 25g/L H ₃ PO ₄ + 5 g/L ZnO + 2,5 g/L Zn(NO ₃) ₂ + 2,5 g/L di acido tartarico + 2,5 g/L NaF + 1,5 g/L Na ₂ MoO ₄ , pH=2,8, trattamento per 5 minuti a temperatura ambiente. [Fig. 2.10]

Tabella 2.1: Procedura per il trattamento P1 di fosfatazione su AZ31B.

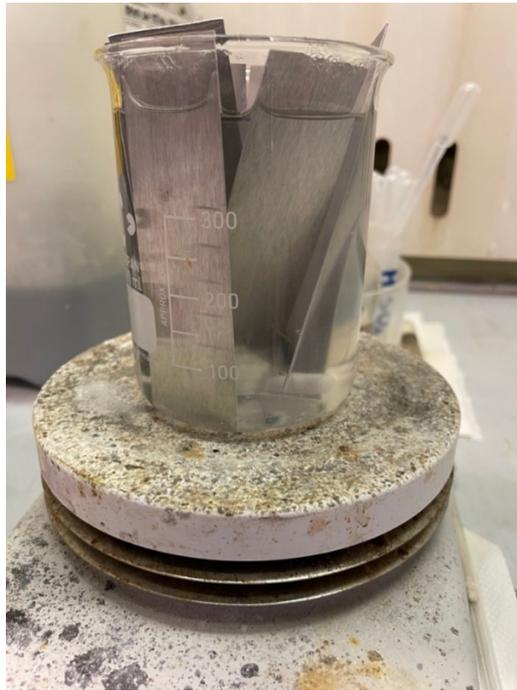


Figura 2.9: Pretrattamento di incisione alcalina a 60°C.



Figura 2.10: Fosfatazione per immersione a temperatura ambiente.

La seconda tipologia di fosfatazione testata (P2) [51], applica un rivestimento di fosfato di zinco. Nello studio preso in considerazione venivano proposti tre tipologie di bagno chimico diverse, ai fine della nostra ricerca è stata selezionata la soluzione più promettente che consiste in: 20 g/L Na_2HPO_4 + 7,4 ml H_3PO_4 + 3g/L NaNO_2 + 1,84 g/L NaNO_3 + 5 g/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ + 1 g/L NaF con pH 3, temperatura di applicazione $45 \pm 2^\circ\text{C}$ per 5 minuti. In P2, la lamina di

AZ31B è stata precedentemente abrasa con corindone bianco F80, sgrassata con un lavaggio alcalino ed infine è stato applicato un attacco acido consentendo la creazione di siti attivi per la crescita di cristalli di zinco. La presenza di ioni fluoruri e ioni zinco nella miscela, permette un incremento della cristallizzazione superficiale, gli ioni fluoruro in particolare provocano un ridimensionamento dei cristalli e la formazione di più strati compatti.

Trattamento P2	Parametri
Abrasion meccanica	Sabbiatura con corindone bianco F80, 5 bar.
Incisione alcalina	Composizione della soluzione alcalina: 40 g/L Na ₃ PO ₄ + 40 g/L Na ₂ CO ₃ + 20 g/L Na ₂ SiO ₃ , trattamento per 5 minuti a 60°C.
Incisione acida	Composizione della soluzione acida: 15 ml/L H ₃ PO ₄ + 10 g/L Na ₃ PO ₄ , trattamento per 30s a temperatura ambiente.
Fosfatazione	Composizione della soluzione di fosfatazione: 20 g/L Na ₂ HPO ₄ + 7,4 ml H ₃ PO ₄ + 3g/L NaNO ₂ + 1,84 g/L NaNO ₃ + 5 g/L ZN(NO ₃) ₂ + 1 g/L NaF, pH 3 trattamento per 5 minuti a 45±2°C. [Fig. 2.11]

Tabella 2.2: Procedura per il trattamento P2 di fosfatazione su AZ31B.



Figura 2.11: Fosfatazione per immersione ad una temperatura 45±2°C.

Lo studio proposto da Amini et al. [52] utilizza il sodio dodecil solfato (SDS) per migliorare la formazione del rivestimento (P3). I campioni vengono abrasi e sgrassati come nei casi precedenti, prima di essere immersi nel bagno fosfatante, in questo caso non è stato effettuato nessun pretrattamento acido di attivazione superficiale.

Trattamento P3	Parametri
Abrasion meccanica	Sabbiatura con corindone bianco F80, 5 bar.
Incisione alcalina	Composizione della soluzione alcalina: 40 g/L Na ₃ PO ₄ + 40 g/L Na ₂ CO ₃ + 20 g/L Na ₂ SiO ₃ , trattamento per 5 minuti a 60°C.
Fosfatazione	Composizione della soluzione di fosfatazione: 3,2 g/L ZnO + 1,7 g/L NaF + 2,4 g/L acido tartarico + 0,8 g/L SDS + 10 ml/L H ₃ PO ₄ , pH 2 trattamento per 5 minuti a 45-50°C.

Tabella 2.3: Procedura per il trattamento P3 di fosfatazione su AZ31B.

La presenza di SDS promuove la crescita di uno strato cristallino compatto, aumentando lo spessore del rivestimento e permettendo una maggior resistenza alla corrosione.

L'ultimo metodo per ottenere un buon rivestimento di fosfatazione (P4) è stato realizzato in laboratorio, è un'alternativa promettente per migliorare la tensione superficiale e quindi il legame con il composito. Rispetto ai trattamenti elencati in precedenza, in cui il campione in lega di magnesio è stato immerso in una soluzione di fosfatazione, qui si è pensato di utilizzare una verniciatura a pennello.

Per preparare il bagno è stato utilizzato un becher contenente 50 ml/L H₃PO₄ + 24 g/L Zn, il tutto posto su di una piastra riscaldante, in agitazione a 50°C fino al totale scioglimento dello zinco metallico. Dopo aver diluito con acqua deionizzata sono stati aggiunti 2,1 g/L NaNO₂. La superficie da trattare viene sgrassata con un lavaggio alcalino per eliminare i residui e le impurità. La soluzione fosfatante a temperatura ambiente, viene distribuita sulla superficie del magnesio grazie ad un pennello, bisogna prestare attenzione durante questo processo in quanto la superficie non deve mai asciugarsi totalmente, ma deve restare sempre umida. Il trattamento può considerarsi terminato quando la superficie del campione raggiunge un colore uniforme (grigio scuro) e una ruvidità complessiva adeguata.

Il lavoro meccanico del pennello contribuisce al buon risultato finale, le setole incidono leggermente la superficie del materiale creando un'abrasione di tipo meccanico, inoltre la direzione delle spennellate influenza la direzione del profilo cristallino di fosfatazione.

L'utilizzo del pennello permette di eliminare ad ogni passata i cristalli di fosfato in eccesso, che non aderiscono bene al magnesio, ottenendo in questo modo un film compatto e sottile ben aderito al substrato metallico.

Trattamento P4	Parametri
Incisione alcalina	Composizione della soluzione alcalina: 40 g/L Na_3PO_4 + 40 g/L Na_2CO_3 + 20 g/L Na_2SiO_3 , trattamento per 5 minuti a 60°C.
Fosfatazione	Composizione della soluzione di fosfatazione: 50 ml/L H_3PO_4 + 24 g/L Zn + 2,1 g/L NaNO_2 , trattamento a temperatura ambiente con verniciatura a pennello [Fig. 2.12].

Tabella 2.4: Procedura per il trattamento P4 di fosfatazione su AZ31B.



Figura 2.12: Fosfatazione con verniciatura a pennello.

Ai fini della selezione della tecnica di fosfatazione è stato eseguito uno “scratch test”.

Con un utensile appuntito, applicando una leggera forza è stata incisa la superficie del materiale fosfatato, l'unica fosfatazione ad aver superato il test di graffio senza danni superficiali è stata P4.

Le qualità della superficie fosfatata P4 e l'interesse nell'analizzare una nuova metodologia di approccio per la fosfatazione ha portato a prediligere questa tecnica per il prosieguo dello studio.

Viste le premesse, in questo lavoro sono stati studiati gli effetti della fosfatazione P4 e del trattamento di sabbiatura e ricottura (SA) per la realizzazione di FML in lega di magnesio AZ31B e matrice polimerica PA6-PA66 rinforzata con fibre di vetro. Per agevolare la comprensione d'ora in poi la fosfatazione utilizzata "P4" sarà riportata come "P".

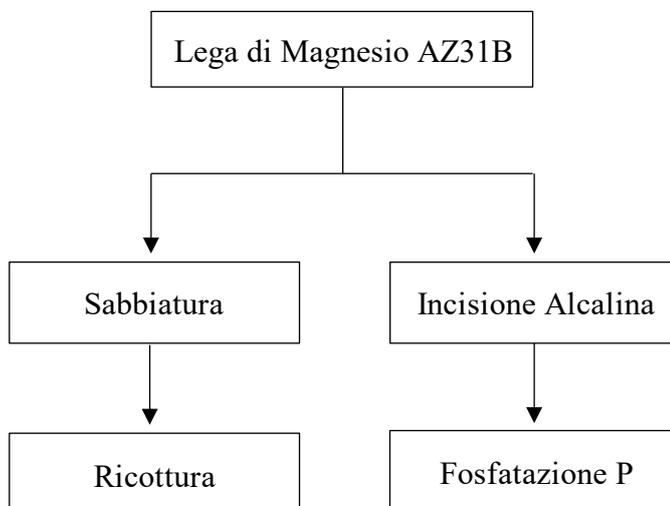
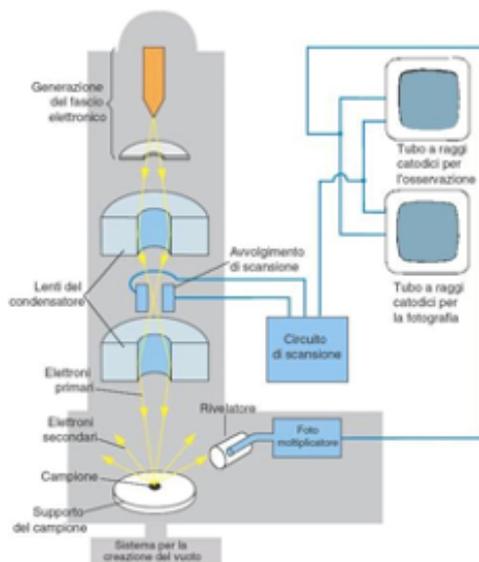


Figura 2.13: Sequenza dei trattamenti superficiali eseguiti.

2.2 Caratterizzazione della superficie trattata

2.2.1 SEM

Per osservare la microstruttura dei campioni ad alto ingrandimento è stato utilizzato il SEM (Scanning Electron Microscope). Questo strumento di analisi permette di condurre un'indagine di tipo non distruttivo, grazie all'interazione di un fascio di elettroni e il campione. L'emettitore di elettroni, spesso un filamento in tungsteno, genera un fascio che viene concentrato e direzionato da delle lenti elettromagnetiche in grado di agire sulla carica degli elettroni e deviarne il percorso. Grazie ad una differenza di potenziale che può variare a seconda dello strumento da 1 000 kV a 50 000 kV , gli elettroni vengono accelerati e colpiscono il campione che si vuole osservare. La Fig. 2.14 mostra sinteticamente il funzionamento di un SEM; la sorgente elettronica produce un fascio di elettroni che viene accelerato da un campo elettrico e focalizzato da una serie di lenti. Questo fascio attraversa un condensatore, incide la superficie del campione, viene raccolto su un obiettivo e passando attraverso un oculare va a colpire uno schermo fluorescente o una lastra fotografica formando l'immagine per l'osservazione.



Il campione viene fissato ad una piastra metallica

Una sonda effettua una scansione del campione tramite un fascio molto sottile di elettroni

Quando il fascio colpisce il campione, gli atomi di superficie liberano elettroni

Figura 2.14: Schematizzazione sul funzionamento del SEM.

Quando il fascio di elettroni colpisce il campione si generano vari tipi di segnale, quelli d'interesse per la microscopia elettronica a scansione sono: elettroni retrodiffusi (BSE), elettroni secondari (SE) e raggi x. BSE sono elettroni di energia maggiore di 50 eV, derivano dalle interazioni del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione osservato.

SE, definiti come elettroni uscenti dal campione dopo un urto anelastico con quelli del fascio, energia minore o uguale a 50 eV.

I raggi x provengono da una zona interna al campione e vengono sfruttati per un'analisi spettroscopica EDS (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy), questa possibilità permette di ottenere delle informazioni di carattere chimico.

Il SEM utilizzato presso il laboratorio Te.Si dell'Università degli studi di Padova, che si trova a Rovigo, è il modello *FEI Quanta 450*, accoppiato ad un *EDS 15 Xplore Oxford™ instruments™*. Questo dispone di due dectetor, uno per il BSE (scarsa risoluzione, poiché gli elettroni provengono da un'area abbastanza vasta) ed uno per il SE (immagini ad alta risoluzione). Il primo viene chiamato BSED (Backscattered Electrons Detector), il secondo ETD (Everhart Thornley Detector). Il suo funzionamento presenta tre modalità principali: HiVac (High Vacuum) è la modalità a vuoto spinto che si usa nella normale prassi operativa, LowVac (Low Vacuum) che permette alla camera di trovarsi in basso vuoto e ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope), in cui la zona con all'interno le lenti elettromagnetiche è in vuoto spinto, mentre la camera con il campione si trova in basso vuoto. Le immagini vengono visualizzate nella stazione di controllo tramite il monitor del pc. Mediante l'interfaccia è possibile settare i vari parametri come la regolazione del fuoco, contrasto, luminosità (Fig. 2.15).

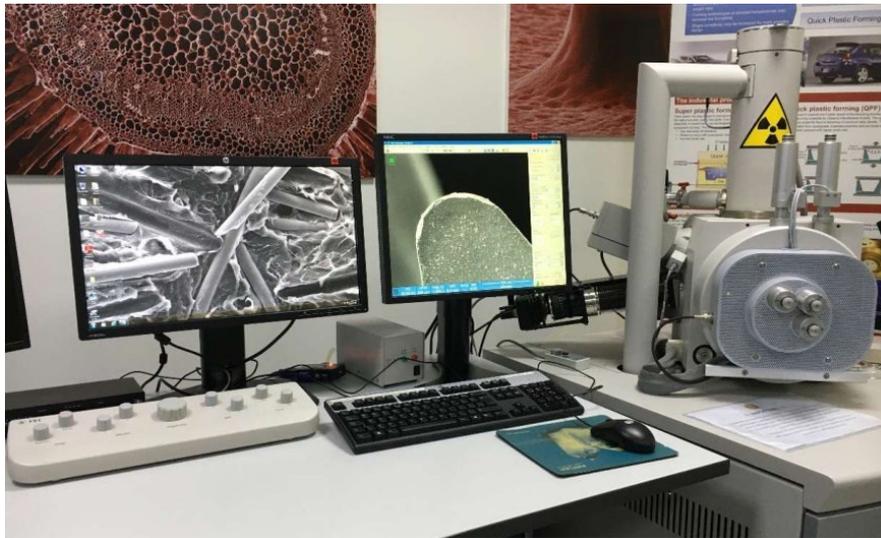


Figura 2.15: SEM FEI Quanta 450.

2.2.1.1 Risultati analisi SEM

Le superfici in lega di magnesio AZ31B a seguito di un trattamento superficiale (Fig. 2.13) di SA e P, vengono acquisite ad alti ingrandimenti con il *SEM FEI Quanta 450*, presso il laboratorio Te.Si. di Rovigo.

La Fig. 2.16(a) riporta la morfologia dopo il trattamento SA, la superficie presenta creste e zone di fenditure casuali a seguito della sabbiatura, le cricche create permettono di ottenere un incastro di tipo meccanico. La ricottura favorisce la crescita di ossidi, visibili nell'immagine ingrandita, che costituiscono siti di legame chimico preferenziale per l'attacco della matrice polimerica.

Dopo il trattamento P, Fig. 2.16(b), si osserva la formazione di un film di fosfato, dall'ingrandimento si nota una superficie inferiore di colore leggermente più scuro (magnesio) compatta ed omogenea ed una zona superiore caratterizzata da regioni di tonalità più chiara simili a fiori con una disposizione più rarefatta (cristalli di fosfato). L'unidirezionalità dei fosfati, come si vede in figura, è dovuta: all'assenza di un pre-trattamento di sabbiatura sulla superficie di AZ31B, i fosfati si dispongono quindi lungo la direzione di laminazione della lega; l'utilizzo di un pennello per l'applicazione della soluzione fosfatante, spennellando lungo una direzione preferenziale.

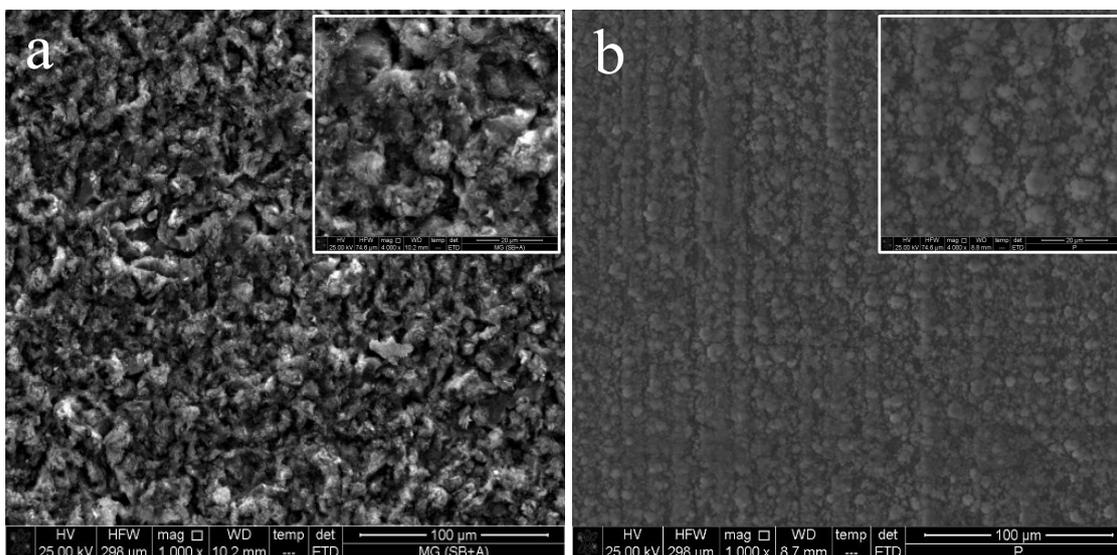


Figura 2.16: Morfologia superficiale della lega di magnesio AZ31B a seguito di diversi trattamenti superficiali.

(a) SA, (b) P.

Grazie ad EDS 15 Xplore Oxford™ instruments™, è stata eseguita una mappatura spettroscopica delle superfici trattate. Secondo le mappe EDS, in Fig. 2.17 (a), dopo il trattamento SA la mappatura identifica un'unica grande zona composta da magnesio e delle piccole regioni verdi di alluminio, presenti nella lega AZ31B. Dalla Fig. 2.17 (b) si vede come sulla superficie di magnesio si alternino delle regioni colorate in verde, corrispondenti ai cristalli di fosfato.

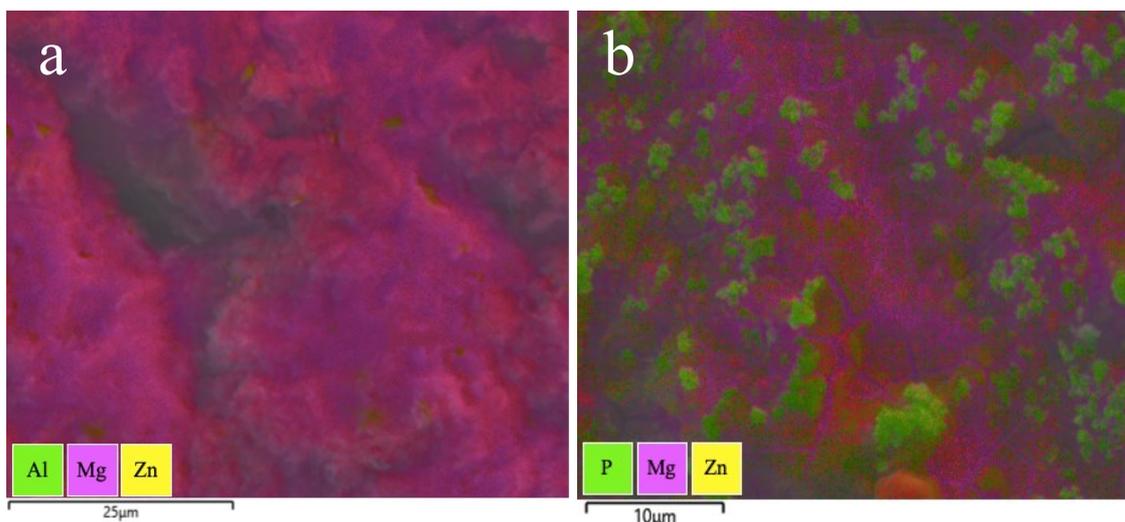


Figura 2.17: Mappatura EDS della lega di magnesio AZ31B a seguito di diversi trattamenti superficiali. (a) SA, (b) P.

2.2.2 Profilometro

Per eseguire le misure di rugosità della superficie, è stato utilizzato un profilometro ottico *S Neox* della ditta *Sensofar Metrology™* con ingrandimento 20x Nikon™ confocale obiettivo, presente nel laboratorio Te.Si. di Rovigo. La strumentazione è composta dal profilometro, un computer con software dedicato *SensoSCAN neox* ed un joystick utilizzato per la movimentazione della tavola porta pezzo e la messa a fuoco della zona di interesse. Per evitare

che le vibrazioni esterne possano falsare le misure, lo strumento è appoggiato su una base isolante che grazie ad un sistema di rilevamento attivo compensa le vibrazioni esterne, annullandone gli effetti.

La postazione di lavoro completa è quella rappresentata in Fig. 2.18.



Figura 2.18: Profilometro ottico 3D.

Il profilometro ottico 3D è dotato di diversi obiettivi, forniti dalla ditta *Nikon*TM, in questo studio è stato utilizzato l'obiettivo 20x per le misurazioni di rugosità. La messa a fuoco viene effettuata manualmente, grazie alla presenza di una manopola e successivamente agendo con il joystick per una regolazione più precisa. Anche la tavola porta campione è motorizzata e si muove lungo gli assi x e y.

Le superfici vengono acquisite grazie alla modalità confocale del profilometro, che consiste nell'acquisire una serie di immagini ad alta risoluzione e contrasto a varie quote z.

L'obiettivo di questa misurazione è valutare i diversi contributi dei picchi e delle valli, nonché i parametri di rugosità restituiti in output dal software. Per far ciò i parametri sono stati valutati sulla superficie S-L, applicando un filtro S da 2,5 μm e un filtro L da 0,8 mm (ISO 16610-61:2015).

In questo studio sono stati analizzati i parametri *S* (riferiti all'intera superficie) che vengono calcolati secondo la normativa ISO 25178 e sono un'estensione in 3D dei parametri di rugosità *R* calcolati a partire da un singolo profilo ottenuto sezionando il piano della superficie.

Per l'analisi dati dei campioni presi in esame sono stati usati gli strumenti presenti nel software *Sensofar Metrology's sesno VIEW* che permettono di gestire le scansioni 3D ottenute al profilometro e ricavare i parametri di interesse.

Per ogni campione SA e P sono state eseguite tre misurazioni di rugosità in modo da poter ottenere un range di dati da cui è stato ricavato un valore medio dei parametri *Sa*, *Sz*, *Str*, *Std*,

Ssk , Sdr e la corrispettiva variazione dei dati. L'utilizzo di questi parametri valuta la variabilità dei picchi, la distribuzione delle altezze in base al grado di asimmetria, il grado di finezza corrispondente ad una maggior irregolarità della superficie ed infine una valutazione dell'orientazione dei picchi e delle valli.

- Sa : media aritmetica delle altezze.

$$Sa = \frac{1}{A} \iint |z(x,y)| dx dy$$

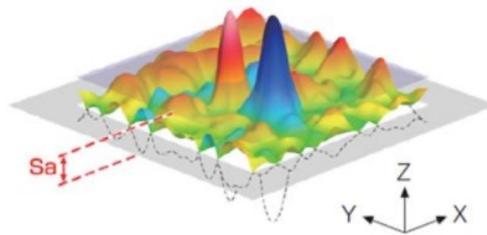


Figura 2.19: Definizione del parametro Sa [54].

- Sz : altezza massima.

$$Sz = Sp + Sv$$

Dove Sp è l'altezza del picco ed Sv è la profondità della valle.

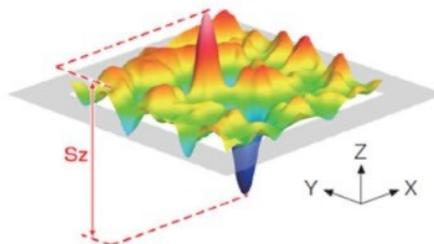


Figura 2.20: Definizione del parametro Sz . [54].

- Str : valuta la complessità spaziale della superficie, $Str > 0,5$ superficie isotropa, $Str < 0,3$ superficie anisotropa [54].
- $Std(^{\circ})$: angolo della direzione di tessitura

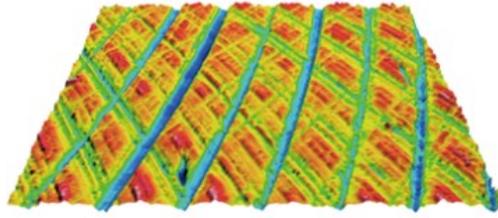


Figura 2.21: Esempio di un orientamento di tessitura [54].

- Ssk : asimmetria (skewness)

$$Ssk = \frac{1}{Sq^3} \frac{1}{A} \iint z^3(x, y) dx dy$$

- $Ssk > 0$: la superficie è dominata dai picchi.
- $Ssk = 0$: la distribuzione è gaussiana rispetto al piano medio.
- $Ssk < 0$: la superficie è dominata dalle valli.

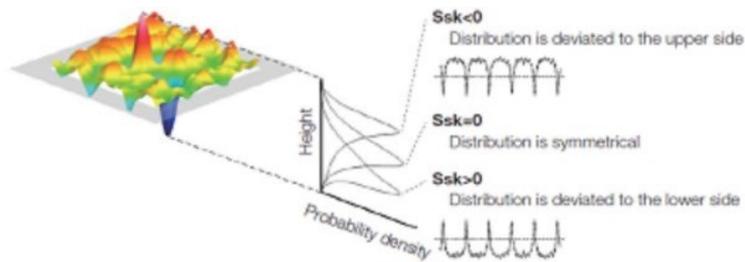


Figura 2.22: Definizione del parametro Ssk [54].

- $Sdr(\%)$: Indice di sviluppo nell'area della superficie, con l'aumento della finezza e dell'irregolarità della tessitura il valore di Sdr aumenta.

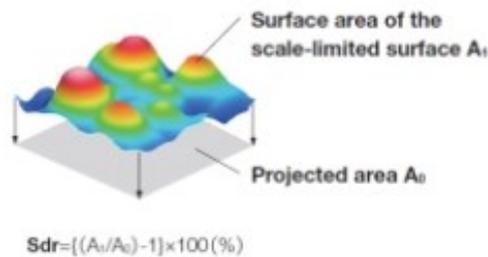


Figura 2.23: Definizione del parametro Sdr [54].

2.2.2.1 Risultati rugosità

La tabella 2.5 riassume i parametri di rugosità dei due trattamenti superficiali. I parametri Sa e Sz , rappresentano la variabilità delle altezze, con il trattamento superficiale SA il valore delle altezze medie “ Sa ” è aumentato del 159% in più rispetto al trattamento di fosfatazione, nel caso SA si ha un aumento del 91% dalle altezze massime “ Sz ” rispetto ai valori trovati con P, superfici più ruvide sono desiderabili per migliorare la forza di adesione. Complessivamente la distribuzione delle altezze descritta da Ssk è caratterizzata da una presenza maggiore di picchi nel caso SA, il valore leggermente negativo in P indica una distribuzione caratterizzata da una frequenza minore dei picchi con un aumento delle regioni di valle.

A conferma della morfologia vista al SEM, l’orientazione è anisotropa nel caso P ($Str < 0,3$), con un angolo di direzione preferenziale di tessitura di 90° .

Nel caso SA risulta un aumento del 320% della complessità superficiale “ Sdr ” rispetto ai risultati ottenuti con la fosfatazione, indice di un numero maggiore di possibili punti d’incastro. Complessivamente la superficie SA presenta valori di rugosità più alti rispetto alla P, una rugosità e una complessità superficiale maggiore sono dei buoni presupposti per un’adesione migliore.

	Sa (μm)	Sz (μm)	Str (-)	Std ($^\circ$)	Ssk (-)	Sdr (%)
SA	$1,84 \pm 0,11$	$58,23 \pm 13,27$	$0,35 \pm 0,02$	$167,83 \pm 0,06$	$0,39 \pm 0,31$	$13,30 \pm 1,77$
P	$0,71 \pm 0,09$	$30,55 \pm 7,90$	$0,02 \pm 0$	$90,17 \pm 0,06$	$-0,08 \pm 1,09$	$3,17 \pm 2,03$
$\Delta\%$	159%	91%	2150%	86%	-571%	320%

Tabella 2.5: Valori medi dei parametri di rugosità ottenuti nel caso SA e P.

2.2.3 Misure di bagnabilità

Per comprendere meglio le capacità di adesione delle superfici di magnesio AZ31B trattate, bisogna analizzare il comportamento di bagnatura del substrato metallico.

Lo scopo di questo studio è di valutare l’influenza di un trattamento superficiale sul metallo, determinare l’idrofobicità o idrofilicità del campione trattato, e in particolare quello che si spera di ottenere è un angolo di contatto basso corrispondente ad una capacità di adesione maggiore.

Il metodo della goccia sessile è stato utilizzato per misurare l’angolo di contatto (CA) [55].

Per permettere una buona esecuzione del test, bisogna assicurarsi di posizionare il campione su di un piano stabile e in bolla. Il liquido, acqua distillata, verrà fatto cadere tramite una siringa graduata sul piano da analizzare.

Bisogna munirsi di una fotocamera per catturare la goccia sul campione, in particolare lo scatto avviene nel momento in cui la goccia di liquido poggia sulla superficie.

L'angolo di contatto è descritto dalla tangente alla goccia rispetto al substrato su cui poggia, come mostrato in Fig. 2.24.

Per convenzione si definiscono idrofobiche le superfici aventi un angolo di contatto maggiore di 90° , idrofiliche superfici con angoli minore di 90° .

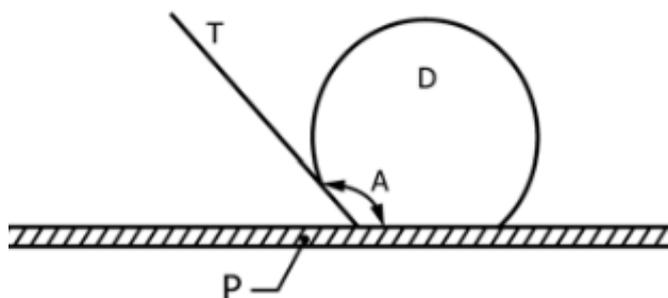


Figura 2.24: Misurazione dell'angolo di contatto. A=angolo di contatto; D=goccia d'acqua; T=tangente alla goccia; P=substrato metallico.

2.2.3.1 Risultati di bagnabilità

Per i campioni trattati sono state prese diverse misure del CA, considerando anche l'angolo destro e quello sinistro, come mostrato in Fig. 2.25, al fine di avere un intervallo di dati maggiore da cui ricavare il valore CA medio, in tabella 2.6.

I CA riportati nella tabella 2.7 mostrano che le superfici P sono più idrofile di quelle SA, con un angolo di contatto pari a 19° . Il trattamento di fosfatazione aumenta l'energia superficiale della lega di magnesio AZ31B, introducendo dei nuovi gruppi chimici come i fosfati metallici, che attraggono le molecole del liquido.

Una superficie più complessa come quella del SA, come risultato dall'analisi di rugosità, può aumentare la disponibilità di superficie a contatto con il liquido, migliorandone così la bagnabilità. Tuttavia, l'energia superficiale incrementata da un trattamento di fosfatazione prevale sulla sola abrasione e ricottura, garantendo una migliore bagnabilità e quindi una possibile adesione superficiale.

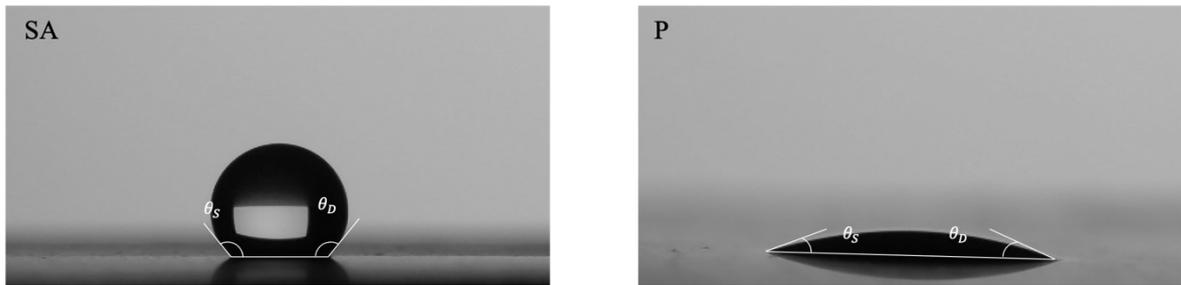


Figura 2.25: Angolo di contatto di una goccia di acqua distillata con il substrato AZ31B trattato SA e P. Considerato il CA destro (θ_D) e sinistro (θ_S) tra la tangente alla goccia e il piano d'appoggio.

CA (°)		θ_D	θ_S	Media
SA	1	139,02	138,89	139,02
	2	135,09	135,39	135,09
	3	141,55	139,92	141,55
P	1	13,49	26,76	20,12
	2	18,11	22,66	20,38
	3	18,02	14,97	16,49

Tabella 2.6: Angoli di contatto θ_D , θ_S e la media tra i due ricavati da tre campioni per trattamento superficiale.

	CA (°)
SA	139 ± 3
P	19 ± 2

Tabella 2.7: Angolo di contatto nel caso SA e P.

2.3 Caratterizzazione del materiale composito

Per la creazione del sandwich FML, il materiale collocato nella zona compresa tra le due lamiere di AZ31B è un composito GFRP spesso 1 mm.

I compositi in questione, il cui nome commerciale è “*Tepex®*” prodotti da “*Bond-Laminates*”, sono costituiti da fibre di vetro E (contenuto in volume 47%) immerse in due tipologie di matrici polimeriche termoplastiche, PA6 e PA66.

La matrice di PA6 è già stata studiata per la realizzazione di Fiber Metal Laminates [42], la scelta di utilizzare il PA66 può considerarsi una nuova e valida alternativa considerando le proprietà di questo polimero (maggior resistenza termica, grado di cristallinità maggiore ed è meno soggetto all'assorbimento di umidità).

2.3.1 DSC

Analisi DSC (calorimetria differenziale a scansione) è stata eseguita per valutare le caratteristiche termiche della matrice polimerica.

Per eseguire le prove è stata utilizzata la macchina *TA Instrumet Q200 DSC*, presente nel laboratorio di Rovigo Te.Si. dell'Università degli studi di Padova. La strumentazione, in Fig. 2.26, è composta da una postazione di controllo in cui vengono settati i vari parametri di lavoro ed eseguite le analisi dei dati grazie al software *TA Universal Analysis*. L'unità principale, la cella DSC, dove si trova il campione da analizzare ed il campione di riferimento, entrambi sigillati. La cella è dotata di una resistenza in grado di scaldare i campioni fino ad una temperatura di 400°C. Un'unità refrigerante è collegata alla cella di lavoro, utilizzata durante la fase di raffreddamento dei campioni in grado di arrivare ad una temperatura di -90°C. È presente, inoltre, una bombola di azoto, in funzione durante l'intero processo di prova per favorire il corretto mantenimento della temperatura all'interno della cella.

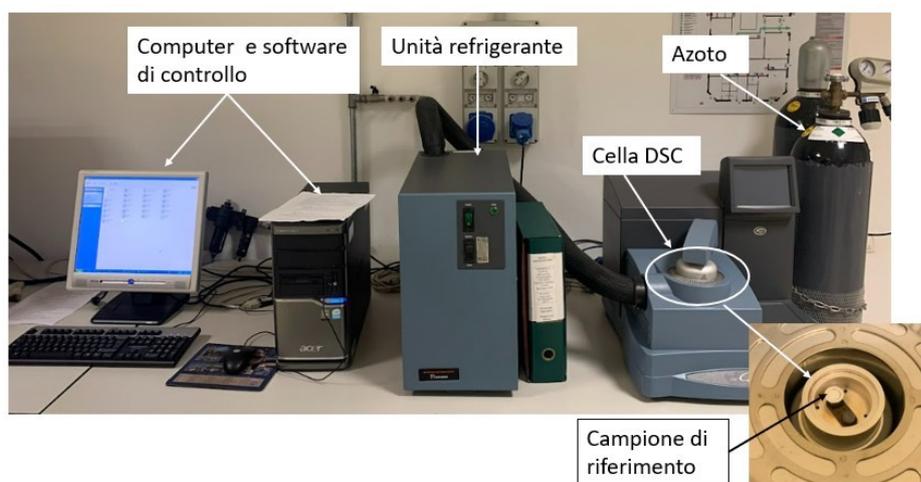


Figura 2.26: *TA Instrumet Q200 DSC*.

L'analisi è stata eseguita seguendo le indicazioni indicate nella normativa ASTM E1356-23. La normativa definisce un peso del campione che va da 5 a 20 mg, è stato ricavato dalla lastra "Tepex®" con l'utilizzo di forbici. Per eliminare ogni tipo d'impurità sulla superficie del composito, viene effettuata una levigatura con carta vetrata P500 e successivamente un lavaggio con acetone.

Studi sui polimeri PA6 e PA66 hanno evidenziato l'igroscopicità, ovvero la tendenza ad assorbire molta umidità, per non alterare i risultati dell'analisi DSC si è pensato di scaldare i campioni, avvolgendoli con dello scottex, in forno per 20 min a 50°C, lo scottex viene usato per assorbire l'umidità residua.

Una volta che il campione è pronto, viene incapsulato in un contenitore di alluminio, per poi essere posizionato all'interno della cella nell'apposita base presente.

Con la cella chiusa, la procedura viene avviata con il caricamento dei dati nel software di controllo, quindi massa del campione, Tmax, Tmin e gradiente termico °C/min.

Lo schema del ciclo termico applicato ai vari campioni viene riportato in fig. 2.27.

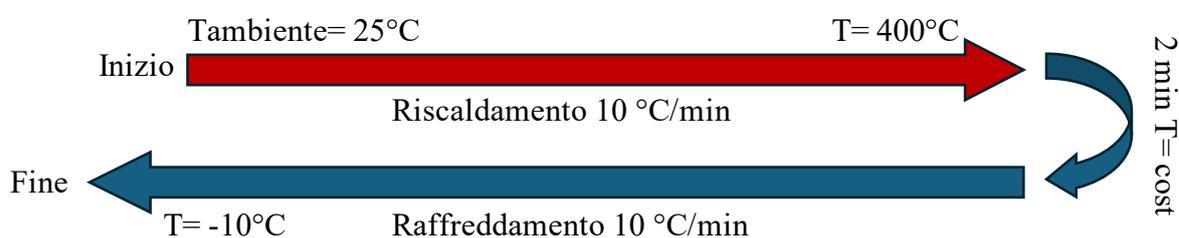


Figura 2.27: Schema del ciclo termico durante DSC.

2.3.1.1 Risultati DSC

Durante la prova il computer registra i dati relativi al flusso di calore scambiato e le temperature del campione, graficando in tempo reale l'andamento dei due parametri.

I dati ottenuti possono venire processati ed analizzati tramite il software *TA Universal Analysis*.

Il grafico che si ottiene è riportato in Fig. 2.28, nell'ordinata è presente il flusso di calore termico W/g, in ascissa la temperatura in °C.

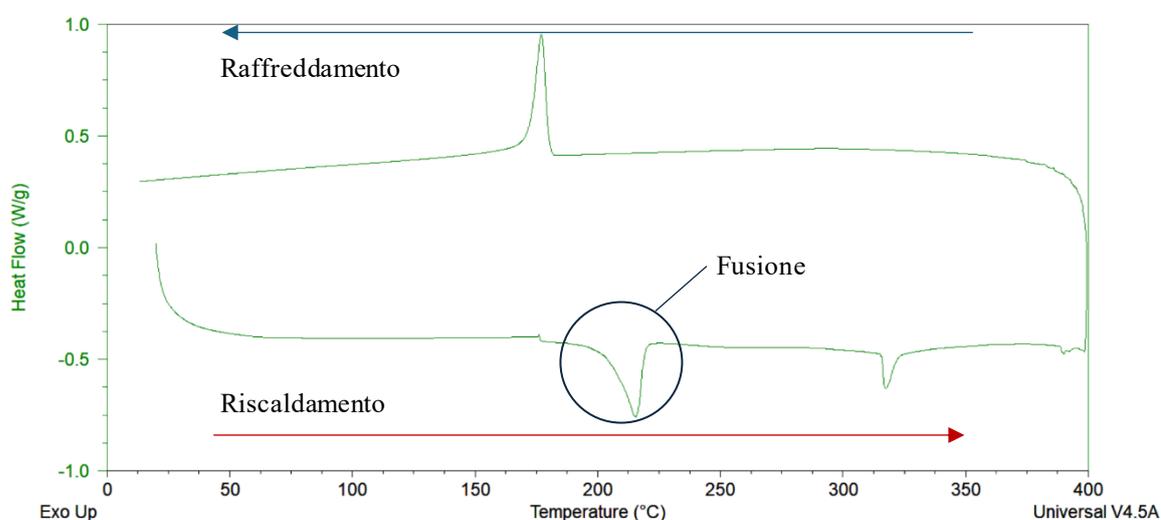


Figura 2.28: Grafico DSC di un polimero PA6 rinforzato con fibre di vetro E.

Utilizzando i comandi di analisi (Fig. 2.29) presenti nel programma è possibile determinare la temperatura di fusione dei due polimeri PA6 e PA66.



Figura 2.29: Comandi utilizzati per l'analisi: "Integrate Peak Linear"; "Integrate Peak Sig Horizontal".

Utilizzando "Integrate Peak Linear" o "Integrate Peak Sig Horizontal", in uscita il programma fornisce due temperature di fusione, una di inizio fusione ed una corrispondente al picco di fusione, e l'energia necessaria per il processo di fusione.

L'utilizzo dei due comandi richiede di selezionare la zona di picco di nostro interesse in cui vengono definiti gli estremi da integrare.

Le Fig. 2.30 e 2.31 raffigurano i grafici ottenuti rispettivamente da un polimero PA6 e un polimero PA66 rinforzati con fibre di vetro E.

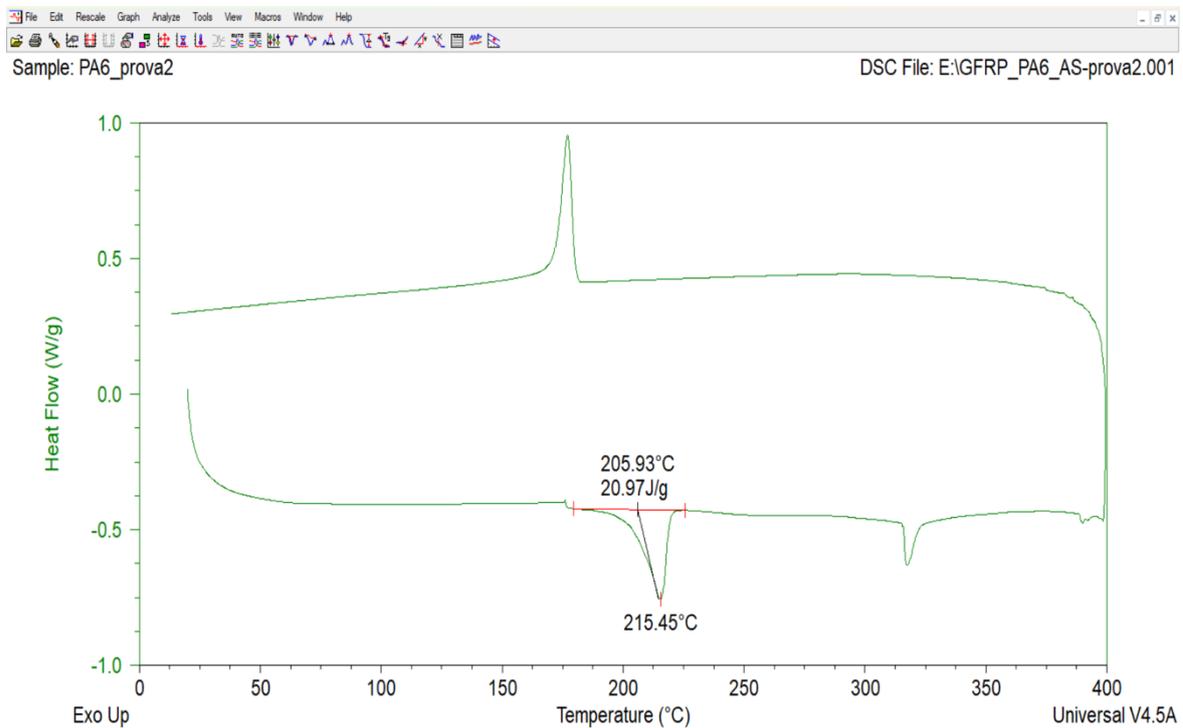


Figura 2.30: Tm ed energia associata, polimero PA6 rinforzato con fibre di vetro E.

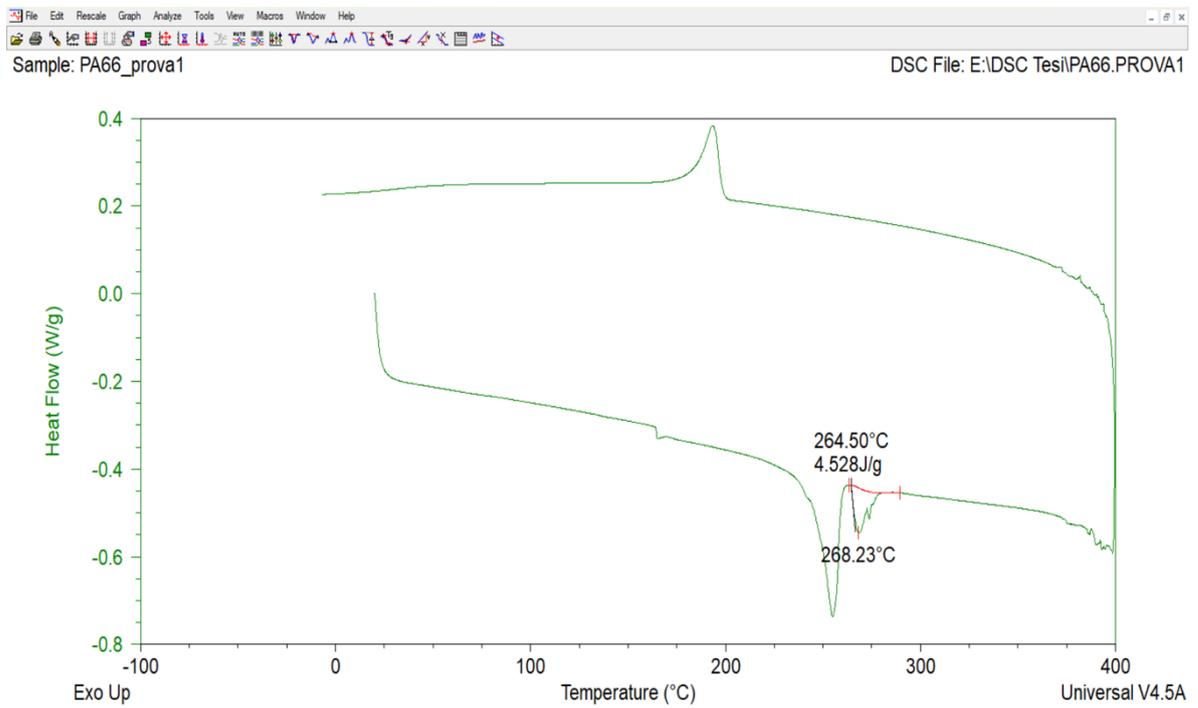


Figura 2.31: T_m ed energia associata, polimero PA66 rinforzato con fibre di vetro E.

Le curve sovrapposte in Fig. 2.32 mettono a confronto le caratteristiche termiche dei due compositi con matrice polimerica PA66 e PA6. Dai risultati osservati si deduce che il PA66-GFRP possiede capacità termiche superiori, si nota infatti come il picco nella zona di fusione venga traslato verso temperature maggiori rispetto al picco riportato nel PA6-GFRP.

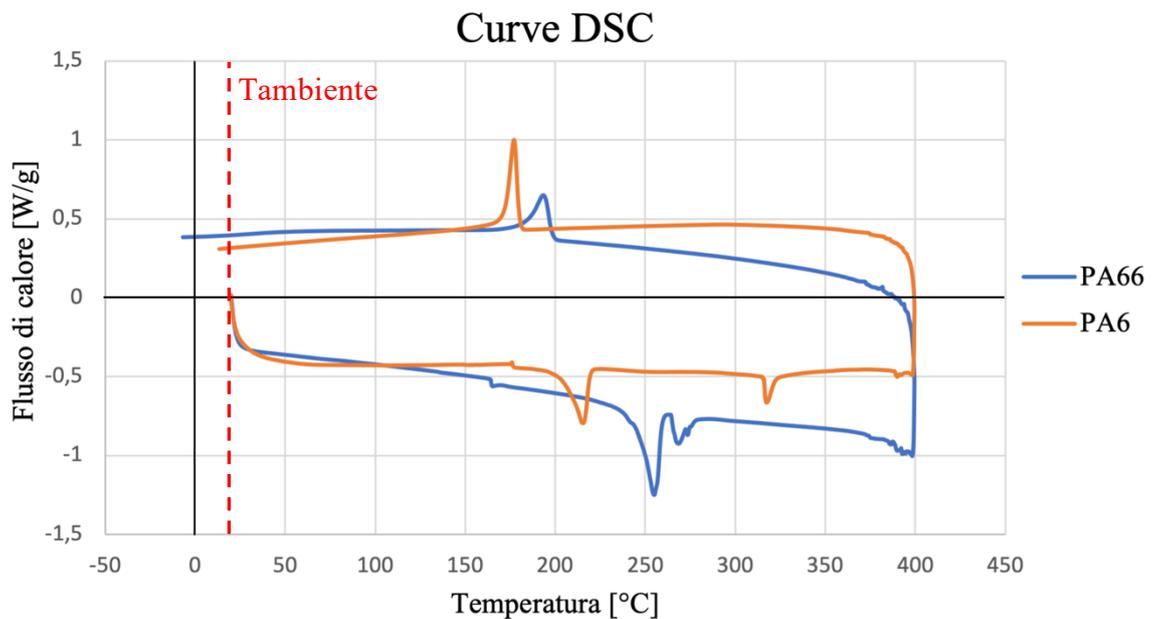


Figura 2.32: Confronto tra le due curve ottenute dall'analisi DSC.

Le analisi DSC per il calcolo della T_m sono state svolte su diversi campioni di composito con matrice PA6 e PA66, così da ottenere un'indicazione più attendibile. I risultati raccolti nella tabella 2.8, considerano la T_m al picco della zona di fusione. Dai risultati deriva che la matrice polimerica PA66 rinforzata con fibre di vetro ha una temperatura caratteristica di fusione maggiore del 23% rispetto alla T_m del PA6-GFRP, ciò può essere dovuto alla struttura chimica del PA66 più complessa e predisposta alla formazione di legami intermolecolari più forti, rendendo complessivamente la molecola più stabile e resistente all'interazione termica.

Matrice polimerica		T_m (°C)	T_m (°C) media
PA6	1	213,28	214,88 ± 1,15
	2	215,45	
	3	215,92	
PA66	1	268,23	264,20 ± 2,70
	2	261,43	
	3	262,93	

Tabella 2.8: Risultati temperatura di fusione (T_m) su compositi con matrice polimerica PA6 e PA66 rinforzati con fibre di vetro E.

2.3.2 FT-IR

Al fine di valutare l'effettiva composizione chimica e le differenze delle due poliammidi è stata eseguita un'analisi mediante spettroscopia infrarossa.

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier, comunemente nota come FT-IR, è una tecnica di analisi per comprendere la struttura della singola molecola e delle miscele molecolari di materiali organici e inorganici. Utilizzando un'energia modulata nella banda dell'infrarosso, la spettroscopia sfrutta il fatto che le molecole assorbono la radiazione infrarossa a frequenze specifiche, correlate ai legami chimici presenti.

Quando un fotone infrarosso viene assorbito da una molecola, questa passa da uno stato fondamentale ad uno stato di vibrazionale eccitato, la differenza di energia tra questi due livelli di stato determina la lunghezza d'onda di assorbimento.

Poiché i legami assorbono le radiazioni IR a lunghezze d'onda caratteristiche, dall'analisi degli spettri IR si ottengono informazioni sui gruppi funzionali presenti nel materiale.

La radiazione IR cade tra il visibile e la regione delle microonde, di grande rilievo è la zona tra i 4000 e 400 cm^{-1} .

Ci sono due importanti aree per esaminare uno spettro IR, la regione tra 4000 e 1300 cm^{-1} e quella tra 900 e 400 cm^{-1} . La porzione ad alta frequenza viene identificata come regione dei gruppi funzionali. La regione intermedia dello spettro (1300 – 900 cm^{-1}), viene definita fingerprint (impronte digitali).

Per ottenere uno spettro corretto è necessario sottrarre allo spettro di nostro interesse il background, ovvero lo spettro in assenza del campione, così da eliminare il rumore.

2.3.2.1 Risultati Spettroscopia

In questo studio è stata utilizzato uno spettroscopio *Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50* come quello in Fig. 2.33, nell'intervallo di analisi 4000–450 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} , con il numero di scansioni impostato su 32 volte per campione.



Figura 2.33: Spettroscopio ad infrarossi *Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50*.

Lo spettro FT-IR tipico è costituito da picchi che rappresentano gli assorbimenti di energia a specifiche lunghezze d'onda, dove ogni picco corrisponde ad un gruppo funzionale o legame chimico del campione.

Il grafico dello spettro presenta nell'asse delle ascisse il numero d'onda espresso in cm^{-1} e nelle ordinate l'assorbanza (intensità di radiazione assorbita dal campione), come si può vedere nella Fig. 2.34. Gli spettri dei due polimeri mostrano le principali differenze nella “regione dell'impronta digitale”, vale a dire nella zona sotto i 1500 cm^{-1} .

In particolare, l'intensità dello spettro del GFRP con matrice PA66 è maggiore rispetto a quello con PA6, corrispondente alla maggior cristallinità del PA66 e la presenza in quantità più elevate del gruppo metilenico (-CH₂-), che si riflette con delle vibrazioni più elevate nella zona d'impronta digitale.

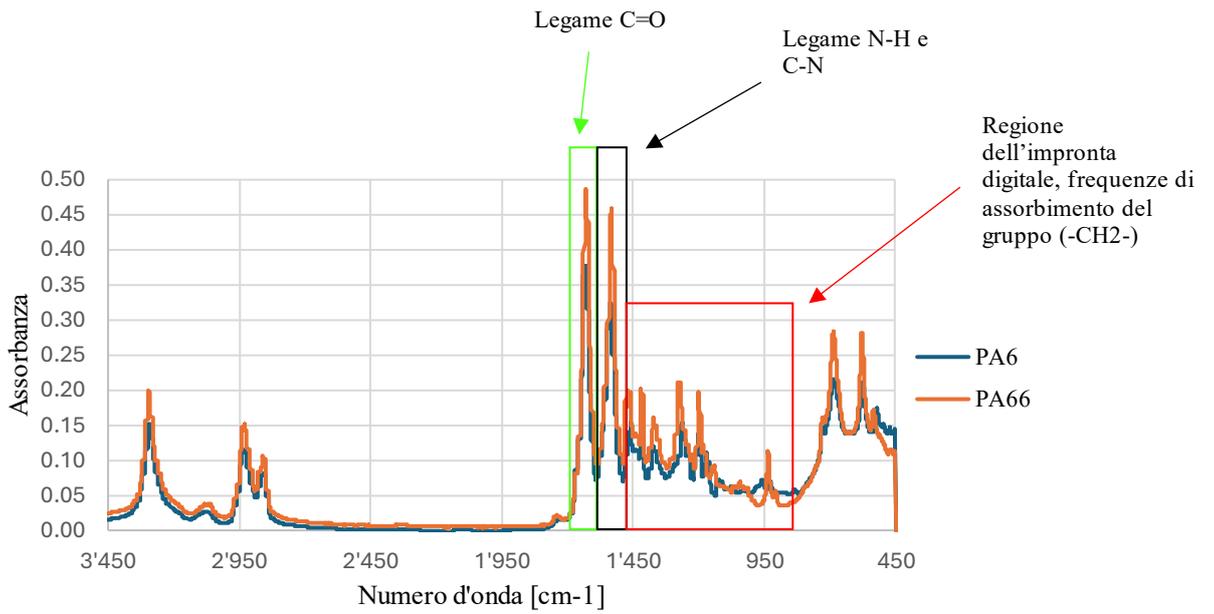


Figura 2.34: Comparazione spettro FT-IR PA6 e PA66.

I legami C=O, N-H e C-N raffigurati in fig. 2.34, evidenziano dei picchi sovrapposti per i due polimeri, l'intensità di assorbimento nel caso del PA66 è però maggiore, questo si spiega osservando la Fig. 2.35 in cui i legami sopra indicati sono più presenti.

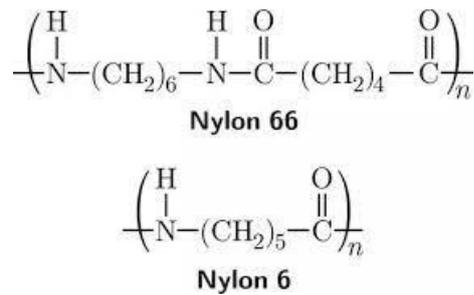


Figura 2.35: Formula chimica PA66 e PA6.

CAPITOLO 3

PRESSATURA A CALDO

3.1 Introduzione

L'unione di materiali diversi con caratteristiche meccaniche e chimiche dissimili, ha inevitabilmente richiesto delle tecniche di giunzione in grado di produrre giunti forti, robusti ed uniformi. Le tecniche di fissaggio tradizionalmente utilizzate sono di tipo meccanico, come il fissaggio meccanico, la rivettatura e la crimpatura.

L'incollaggio adesivo è un'altra categoria di processi di giunzione del materiale e solitamente impiega l'utilizzo di resine poliuretaniche, acriliche, epossidiche e siliconiche.

Queste tecniche convenzionali di fissaggio meccanico e adesivo hanno alcune limitazioni, tra cui le criticità nel perforare i materiali con conseguente scarsa qualità del foro, aumento del peso, aumento delle tempistiche dipendenti dai tempi di incollaggio, resistenza del giunto non uniforme, costi maggiori, difficoltà nello smaltire il materiale e controlli post incollaggio rigorosi [56].

Per affrontare i limiti descritti, sono state sviluppate delle nuove tecnologie di giunzione del materiale.

In uno studio condotto da Wahaba M. et al.[57], è stato sviluppato un nuovo metodo di giunzione (LAMP) che utilizza una sorgente laser a diodi per far aderire un magnesio AZ91D ad un polietilene tereftalato. Un altro lavoro di ricerca ha proposto una tecnica di giunzione promettente [58], impiega uno strumento rotante che imprime nel pezzo di metallo una forza assiale, l'attrito che si crea dovuto alla pressione e al movimento del perno, provoca un flusso di calore che raggiunge la zona di giunzione, permettendo l'adesione del polimero termoplastico.

Un altro metodo che ha trovato notevole impiego è la saldatura a ultrasuoni del metallo o la saldatura a ultrasuoni della plastica [59].

In questo lavoro è stato applicato un processo di giunzione innovativo, Hot Metal Pressing (HMP), la fattibilità della procedura, la qualità della giunzione e la resistenza ne fanno un metodo di adesione promettente in particolare per unire metalli e materie plastiche [56], [60]. Questa tecnica si basa sull'applicazione di una pressione nel punto di giunzione in contemporanea ad una fusione della matrice polimerica del composito, la quale si insinua nelle

porosità e cricche presenti nella lega metallica, dopo un processo di raffreddamento quello che si ottiene è un'adesione di tipo meccanico e chimico in funzione anche dei trattamenti superficiali applicati al metallo.

Per aumentare il potere adesivo della superficie metallica, sono state adottate due metodologie di trattamento superficiale, SA e P, come spiegato nel capitolo precedente.

In concomitanza ad una differenziazione di trattamento superficiale si è studiato l'utilizzo di due diverse matrici polimeriche per la realizzazione degli FML, il PA6 e il PA66.

Al fine di valutare la qualità e la resistenza dell'adesione i provini sono sottoposti ad un test di taglio, meglio noto come "Lap-Shear Test" e ad un'analisi CT (tomografia computerizzata).

In funzione dell'applicazione sono state realizzate due tipologie di provino, con dimensioni diverse. In entrambi i casi la procedura di fabbricazione rimane la stessa, variano solamente le grandezze della lamina metallica e del materiale composito.

3.2 Geometria dei provini ed assemblaggio

I provini metallici sono ricavati da una lamina in lega di magnesio AZ31B dello spessore di 0,5 mm, il materiale composito è stato preso da un laminato GFRP con matrice PA6 (Tepex® dynalite 102-RG600(2)) e matrice PA66 (Tepex® dynalite 101-RG600(2)) rinforzato con fibre di vetro di tipo E, con uno spessore di 1 mm. Il laminato composito è stato fornito dall'azienda "Bond-Laminates", le fibre di vetro sono posizionate all'interno della matrice polimerica termoplastica secondo due direzioni principali, longitudinalmente e trasversalmente al laminato, con un volume totale pari al 47%.

3.2.1 Provini I

I campioni per le prove meccaniche di taglio sono stati preparati secondo la normativa ASTM D1002-10(2019), le dimensioni adottate e la struttura del provino sono raffigurate in Fig. 3.1. I provini di magnesio AZ31B richiesti per la realizzazione di questa tipologia hanno una dimensione di 100x25 mm, il composito GFRP è 12,5x25 mm. I rinforzi di alluminio per agevolare la presa della macchina di trazione hanno dimensioni 40x25 mm con uno spessore di 1,5 mm.

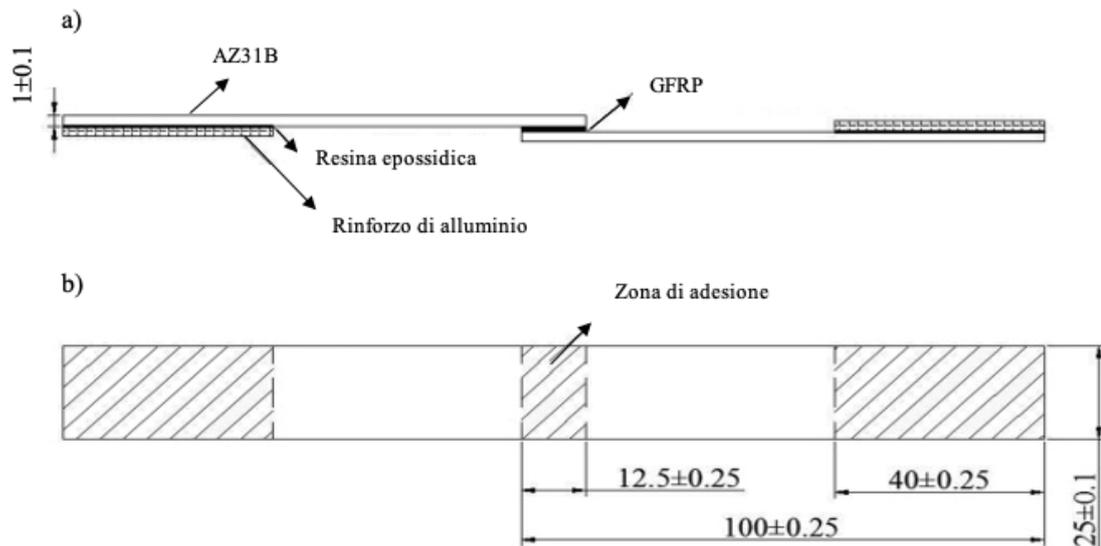


Figura 3.1: Dimensioni provino per test di taglio. A) vista laterale, b) vista dall'alto. Le misure sono in mm.

Per prima cosa sono stati tagliati i campioni di lamiera metallica e del composito GFRP, per far ciò è stata utilizzata una cesoia per lamiere che consente di ottenere un taglio pulito e dritto. Questa operazione va eseguita con la massima prudenza, evitando di danneggiare le superfici dei materiali e di piegare la lamiera. In particolare, per la lamiera AZ31B sabbiata è raccomandato l'utilizzo di guanti in lattice per evitare di compromettere il trattamento superficiale.

I campioni in lega di magnesio ottenuti sono stati quindi sottoposti ai trattamenti superficiali descritti nel capitolo precedente: fosfatazione (P); ricottura (A) sulla lamiera sabbiata (SB). I materiali compositi, con matrice polimerica PA6 e PA66 vengono sottoposti a due trattamenti prima dell'assemblaggio finale con il magnesio.

Per ottenere una superficie priva di agenti contaminati, difetti e impurità di diversa natura è stata applicata una leggera abrasione con carta vetrata P400 e un successivo sgrassamento e lavaggio con dell'acetone.

L'umidità nei polimeri può influenzare notevolmente le loro proprietà e il loro comportamento meccanico, in particolare i polimeri termoplastici come il PA6 e il PA66 dopo il processo di stampaggio se non vengono conservati in contenitori sigillati tendono ad assorbire l'umidità rilasciata dall'aria. Nel dettaglio il PA6 ha un gradiente di assorbimento maggiore rispetto il PA66.

La presenza di umidità potrebbe inoltre causare dei danni irreversibili nel processo di adesione con il metallo, creando delle discontinuità all'interfaccia causate dalla presenza di vuoti d'aria.

Per ridurre il tasso di umidità all'interno del materiale, i GFRP sono stati avvolti in uno scottex (assorbe l'umidità in eccesso e isola da contaminazioni esterne) e posti in forno ad una temperatura di 70°C per 20 min.

Quello che si ottiene è rappresentato in Fig. 3.2.

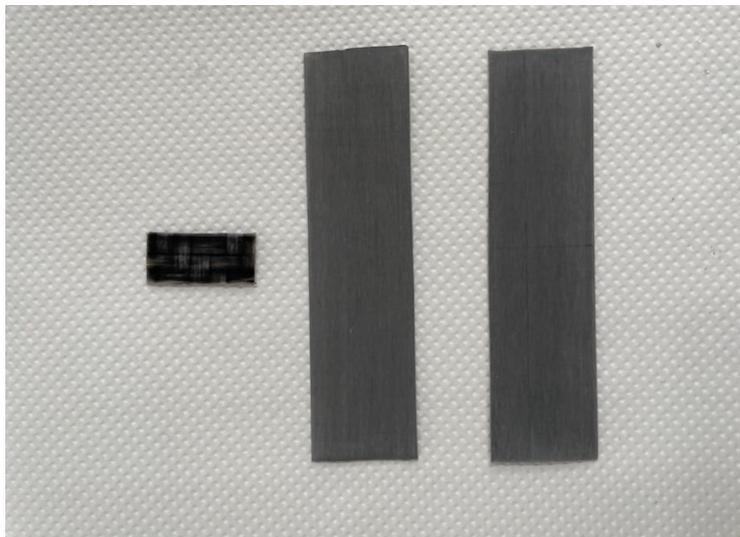


Figura 3.2: Magnesio AZ31B fosfatato P e GFRP con matrice PA66 trattato, prima dell'assemblaggio per la realizzazione di provini per test di taglio.

Per agevolare l'assemblamento del provino prima di effettuare la pressatura a caldo, viene utilizzato un nastro adesivo termico *Kapton*, in grado di rimanere stabile ad un range di temperature da -269°C a +400°C. La presenza del nastro è essenziale per la creazione del provino in quanto evita la fuoriuscita del polimero fuso, fungendo da stampo. Il provino assemblato è rappresentato in Fig. 3.3.



Figura 3.3: Due provini per il test di taglio assemblati con nastro Kapton.

3.2.2 Provini II

Per le analisi al tomografo computerizzato che valutano la bontà dell'adesione all'interfaccia magnesio-composito e per lo studio sulla qualità delle prove di foratura, sono stati realizzati una nuova tipologia di provini. Per la realizzazione di quest'ultimi, la geometria è stata pensata in funzione ad un'analisi che consentisse di ottenere un numero adeguato di scansioni e di fori, al fine di ottenere dei dati più promettenti.

È stato utilizzato con lay-up 2/1, costituito dal polimero rinforzato rivestito da due lamiere di magnesio AZ31B, come si vede in Fig. 3.4. I provini di magnesio AZ31B e il composito GFRP hanno stessa dimensione di 90x20 mm.

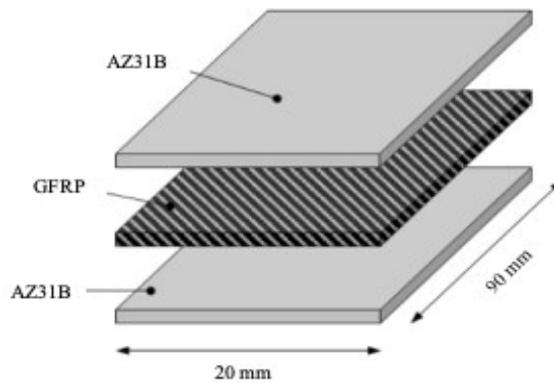


Figura 3.4: Dimensioni provino per analisi CT.

La procedura di preparazione ed assemblamento è la stessa usata per i provini precedenti, quindi:

- Taglio dei campioni di lamiera metallica e del composito GFRP rispettando le misure assegnate in Fig. 3.4.
- Le lamiere di magnesio sono sottoposte ai trattamenti superficiali, quali: Fosfatazione P; ricottura A sulla lamiera sabbiata SB.
- I materiali compositi, con matrice polimerica PA6 e PA66 sono prima grattati con carta P400 e puliti con acetone. Successivamente vengono posti in forno a 70°C per 20 minuti per eliminare l'umidità presente.

Per semplificare l'assemblamento delle varie componenti prima di effettuare la pressatura in forno, si utilizza il nastro *Kapton*. Il provino assemblato con il nastro è presentato in Fig. 3.5.



Figura 3.5: Provino assemblato con il nastro Kapton.

3.3 Attrezzatura e Metodi

La procedura adottata per la realizzazione dei provini è brevemente descritta in Fig. 3.5.

Dopo aver pre-assemblato con il nastro *kapton* le due configurazioni di provini come spiegato nel paragrafo precedente, è stata effettuata una pressatura a caldo, un processo irreversibile che consente di ottenere l'adesione AZ31B-GFRP. Per ottenere una fusione ottimale del polimero, i provini sono stati inseriti all'interno di una camera climatica.

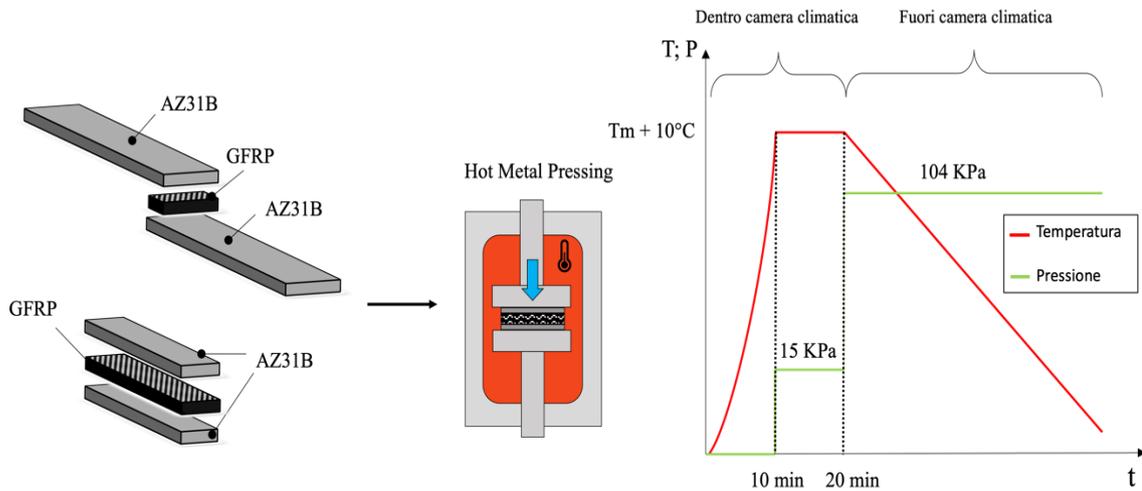


Figura 3.5: Descrizione della procedura per la realizzazione delle due tipologie di provino.

La camera climatica utilizzata è *MTSTM 651*, presente nel laboratorio di ricerca di Tecnologia Meccanica dell'Università di Padova, in Fig. 3.6, lavora in un range di temperature che va da $+315^\circ\text{C}$ fino -129°C . Il riscaldamento è ottenuto grazie a delle resistenze elettriche ed un motoventilatore per convezione diffusa, il processo di raffreddamento viene effettuato con azoto liquido.



Figura 3.6: *MTS™ 651*

Per eseguire il processo di Hot Metal Pressing in questo studio è stata valutata ed applicata una nuova procedura.

La camera climatica è munita di un display digitale che permette di regolare la temperatura al suo interno e consente di tenere monitorata la sua variazione. La temperatura desiderata durante il processo viene applicata in funzione della matrice polimerica che si vuole fondere, per avere una buona ripetibilità sperimentale si è considerata una temperatura superiore di 10°C rispetto a quella di fusione (T_m) del GFRP così da assicurare una corretta e totale fusione della componente polimerica. In particolare, il PA6-GFRP è scaldato a 225°C e il PA66-GFRP a 275°C. Per ottenere una misura più accurata, nella base della camera climatica è stata inserita una termocoppia collegata ad un dispositivo esterno che permettesse un consulto continuo.

Una volta che la camera è pronta ed ha raggiunto la temperatura impostata, i provini vengono inseriti al suo interno per 20 minuti e posizionati su una base piana di acciaio rialzata (essenziale per ottenere un buon risultato finale e velocizzare la procedura di estrazione).

Applicando una pressione ai provini durante il processo di riscaldamento si migliora e facilita l'adesione all'interfaccia GFRP-magnesio, il movimento del polimero fuso è agevolato ad insinuarsi all'interno delle porosità del magnesio.

In questo caso la pressione viene esercitata in due momenti distinti con carichi diversi.

Dopo dieci minuti dall'inserimento dei provini nel forno, nella zona di giunzione magnesio composito viene posizionato un carico di 15 KPa che permarrà fino a raffreddamento. Passati ulteriori 10 minuti (per un totale di 20 minuti) questi vengono tolti dalla camera climatica e

posizionati in un ambiente a temperatura costante di 25°C, applicando un'ulteriore pressione di 89 KPa, ottenendo così un carico totale di 104 KPa, come si vede in Fig. 3.7.

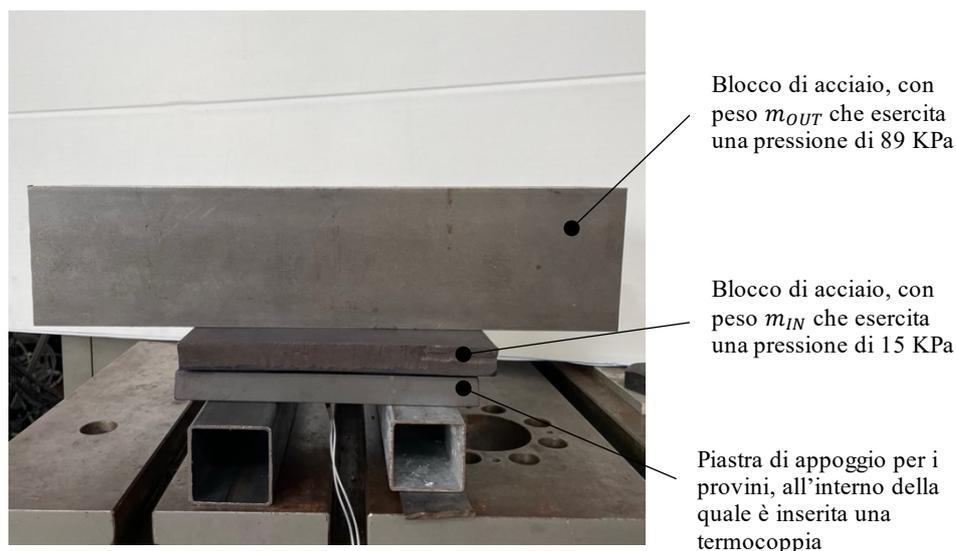


Figura 3.7: Configurazione di pressatura dei provini a temperatura ambiente.

Per velocizzare il processo di produzione e per ottenere un carico distribuito nella zona di adesione del polimero, il numero di provini sottoposti ad uno stesso ciclo processuale di Hot Metal Pressing sono due.

Le due tipologie di provino realizzate in questo studio hanno delle aree di adesione differenti, il provino I (per prove meccaniche di tagli) ha una zona di incollaggio pari a 312,5 mm² pari all'area superficiale del materiale composito, l'area di incollaggio del provino II (90 x 20 mm) è equivalente a 1800 mm², ovvero la zona di adesione è costituita dall'intera superficie del magnesio e del composito. Sapendo che la pressione deve essere la medesima per entrambe le tipologie, bisogna variare la massa dei due blocchi di acciaio. La pressione P è il rapporto tra il modulo della forza F agente su una superficie e la sua area $A_{incollaggio}$. Sapendo che la forza in questione è il peso $F = (m_{IN} + m_{OUT}) \times g$, con g accelerazione di gravità, per ricavare la massa totale dei due blocchi:

$$(m_{IN} + m_{OUT}) = \frac{(P \times 2 \times A_{incollaggio})}{g}$$

Quindi, per il provino di tipo I:

- $m_{IN} = 0,95$ Kg
- $m_{OUT} = 5,61$ Kg

Con una massa totale applicata pari a 6,56 Kg.

Per il provino II:

- $m_{IN} = 5,8$ Kg

- $m_{OUT} = 32,43 \text{ Kg}$

Massa totale applicata pari a 38,23 Kg.

Raggiunta la temperatura ambiente di 25°C, il polimero termoplastico è tornato alla fase solida, garantendo una giunzione rigida che permette di ottenere una continuità strutturale.

Nonostante la presenza del nastro che limita la fuoriuscita del polimero, in alcuni punti possono esserci delle colature o leggere sbavature, per cui va eseguita una leggera levigatura del profilo. Per finire, le placche di alluminio che servono come supporto durante la prova meccanica di trazione vengono posizionate alle estremità del provino e incollate grazie ad una resina epossidica ad alta presa.

In Fig. 3.8, è rappresentato il provino dopo la pressatura a caldo.

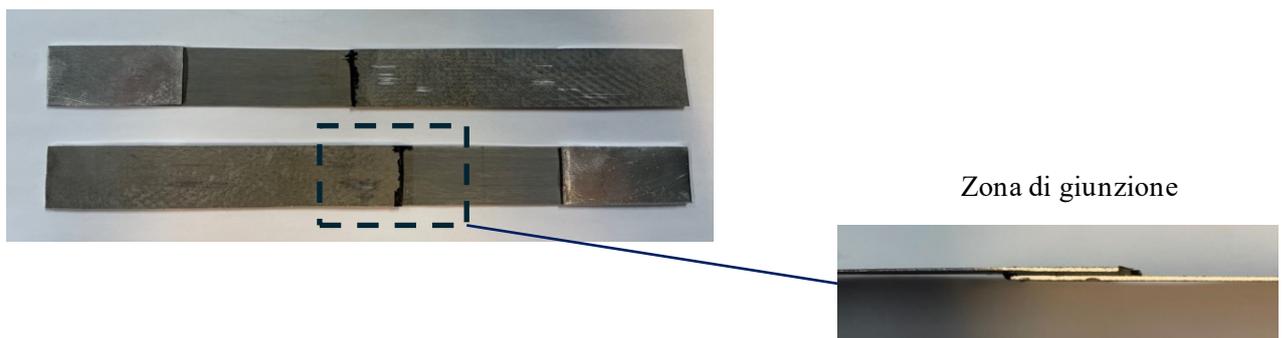


Figura 3.8: Provino dopo Hot Metal Pressing.

3.3.2 Analisi tomografia computerizzata (CT)

Per analizzare la qualità del legame all'interfaccia magnesio e lo strato composito dopo HMP e per valutare l'influenza dovuta alle diverse matrici polimeriche e trattamenti superficiali, gli FML sono stati analizzati mediante tomografia computerizzata.

Questa tecnica di analisi permette di valutare la geometria complessa esterna ed interna dei provini. Rispetto ad altre tecniche non distruttive, la tomografia è una procedura più costosa e più lenta ma consente un'ispezione ad alta risoluzione dei difetti più piccoli, come il disorientamento delle fibre di vetro, la frattura delle fibre, la rottura della matrice o la delaminazione all'interfaccia.

Un sistema di tomografia computerizzata è costituito da una fonte di raggi X, una piattaforma rotante e un sensore (detector). Mentre i raggi X si propagano attraverso il materiale del pezzo, vengono attenuati parzialmente o totalmente in base alla composizione e densità del materiale. L'attenuazione viene calcolata catturando i raggi che attraversano il pezzo per mezzo di un detector di raggi X, risultando un'immagine in scala di grigi 2D. Le immagini sono prese da

diverse posizioni angolari, la ricostruzione matematica di queste, porta ad un modello 3D, dove l'intensità di grigio applicata misura l'assorbimento del materiale. La sorgente di raggi X, in Fig. 3.9, è costituita in genere da un filamento catodico che emette elettroni, un anodo che ne accelera il flusso, un sistema di lenti per focalizzare il fascio [61].

Tramite dei software adibiti è possibile fare un'analisi post-processing, che consente di visualizzare le sezioni dei campioni analizzati secondo le tre direzioni principali (x, y, z).

Nel seguente studio, per l'analisi tomografica computerizzata, è stata utilizzata *NikonTM Metrology MCT22*.

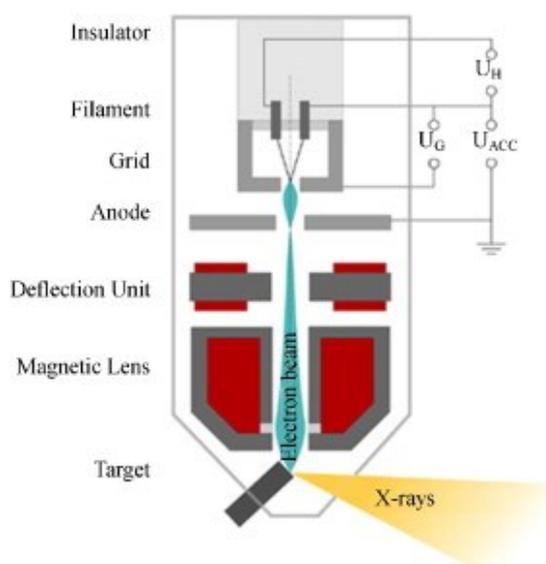


Figura 3.9: Tubo a raggi X tipico [61].

3.3.2.1 Risultati CT

In questo studio vengono presi in analisi i provini II creati precedentemente (90x20 mm) che presentano una superficie di incollaggio maggiore, per cui garantiscono una possibilità di analisi migliore.

L'utilizzo del CT permette di analizzare l'interfaccia composito-magnesio e visualizzare con una sezione ortogonale la presenza di vuoti d'aria, discrepanze e delaminazione che comportano una scarsa qualità di adesione.

La scansione lungo la direzione x, in Fig. 3.10, mostra la morfologia dello strato di composito con matrice polimerica PA6 e PA66. Le fibre di vetro E occupano il 47% del volume totale del composito e sono orientate in due direzioni preferenziali (0° e 90°), durante il processo di produzione vengono infatti impilate due strati di fibre E all'interno del polimero. Nel caso del PA6, le fibre di vetro assumono delle dimensioni leggermente maggiori ma presentano una distribuzione meno densa rispetto alle fibre visibili nel caso della matrice PA66.

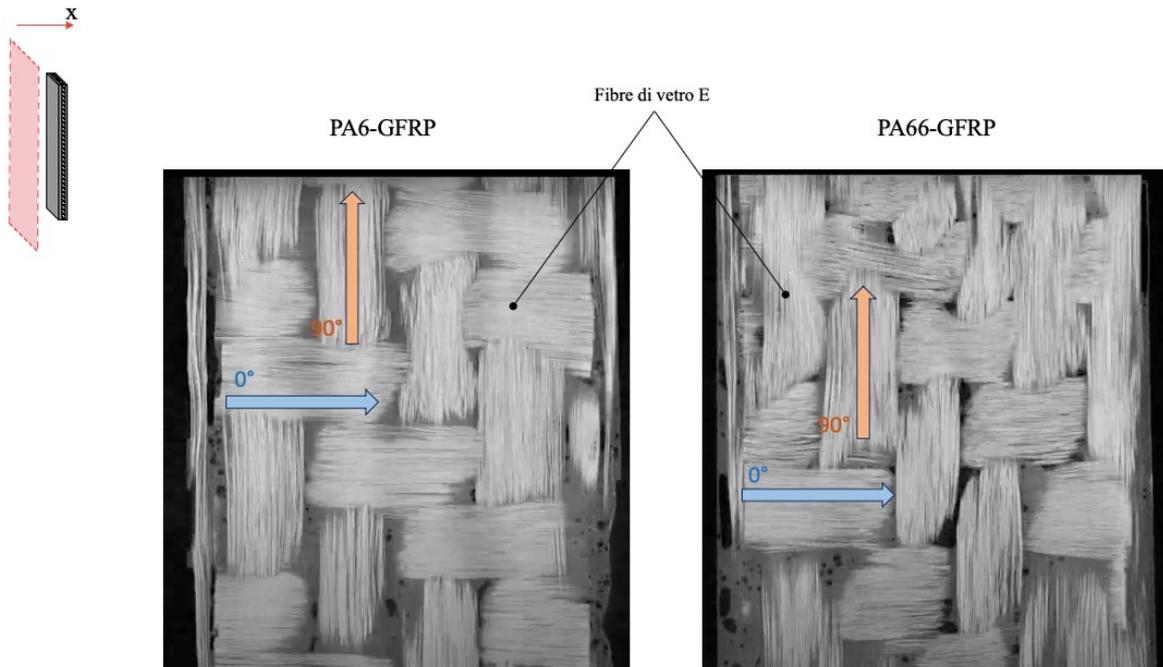


Figura 3.10: Scansione CT lungo la direzione x, morfologia dello strato di materiale composito.

Per valutare l'interfaccia tra AZ31B e GFRP, la tomografia computerizzata è stata valutata lungo gli assi y e z, in questo modo si può osservare la composizione stratificata degli FML. La qualità e il potere di adesione all'interfaccia è influenzato sia dalla tipologia di matrice polimerica all'interno del materiale composito sia dal trattamento superficiale applicato alla lamina di magnesio. Le Fig. 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 riportano le immagini CT estratte nelle sezioni trasversali degli FML

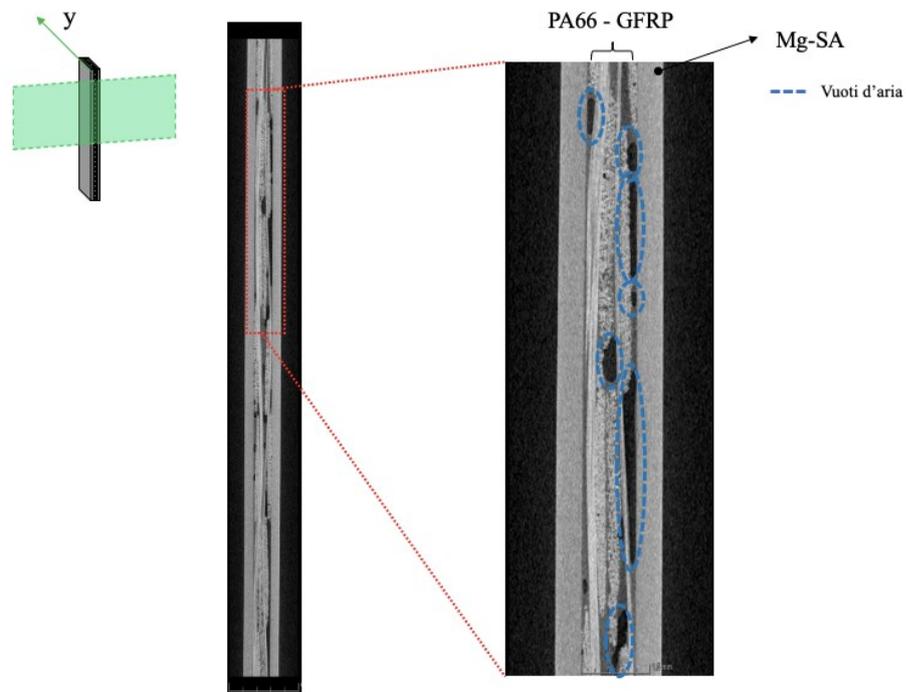


Figura 3.11: Scansione CT di un provino con AZ31B SA e composito con matrice PA66, lungo direzione y.

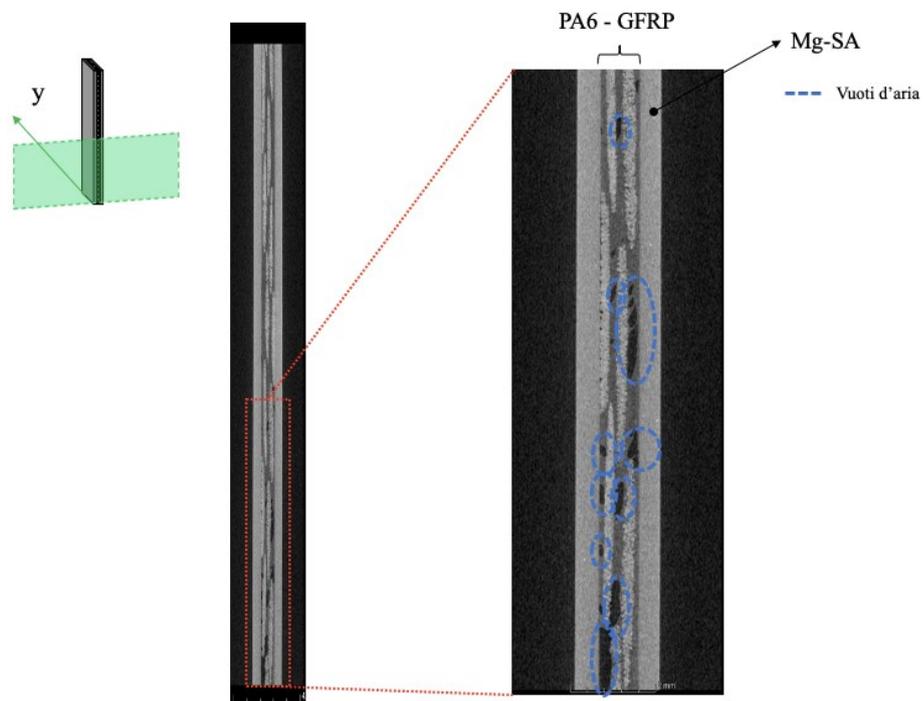


Figura 3.12: Scansione CT di un provino con AZ31B SA e composito con matrice PA6, lungo direzione y.

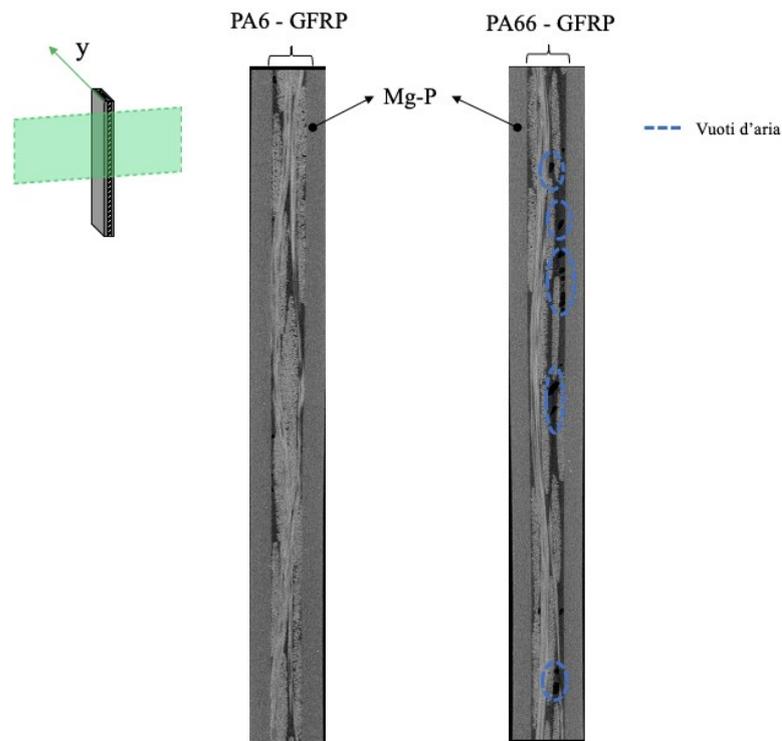


Figura 3.13: Scansione CT di un provino AZ31B P e composito con matrice PA6 e PA66, lungo direzione y.

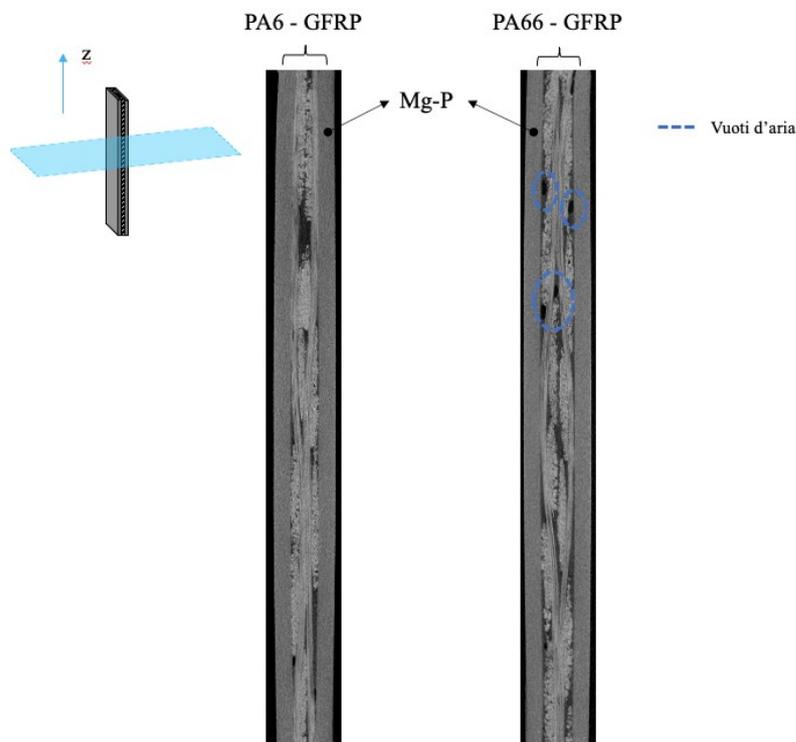


Figura 3.14: Scansione CT di un provino AZ31B P e composito con matrice PA6 e PA66, lungo direzione z.

Dalle figure riportate si può notare che i vuoti d'aria (zone nere) sono presenti nell'interfaccia metallo-composito e sono predominanti nei compositi con matrice polimerica PA66, indipendentemente dal trattamento superficiale applicato alla superficie di magnesio AZ31B. I vuoti che si creano con l'utilizzo di PA6-GFRP sono di dimensione ridotta e si localizzano sia

sulla zona di contatto con il magnesio sia all'interno del composito. Nel caso del PA66-GFRP, le zone d'aria hanno spesso una struttura allungata che interessa specialmente la regione di adesione con il metallo. La spiegazione di questo fenomeno è da ricondurre alle temperature maggiori alle quali vengono sottoposti gli FML con matrice di PA66 a causa di una temperatura di fusione elevata, le alte temperature potrebbero causare lo sviluppo di tensioni residue all'interfaccia che provoca il distacco dei vari strati.

Le Fig. 3.13 e 3.14 prendono in esame FML con magnesio fosfatato, l'interfaccia in questo caso presenta un numero di difetti minore, le zone d'aria sono presenti con una frequenza più bassa nel caso del PA66-GFRP e sono assenti con la matrice PA6.

L'utilizzo della fosfatazione ha permesso di ottenere una superficie con spiccata bagnabilità, la quale comporta una capacità del polimero di insinuarsi in maniera più efficace e aderire meglio al magnesio.

CAPITOLO 4

PROVE DI RESISTENZA ALL'INTERFACCIA

4.1 Introduzione

Al fine di valutare la qualità e la resistenza dell'adesione all'interfaccia metallo-composito si utilizzano delle prove meccaniche distruttive.

Le modalità di carico a cui può venire sottoposto un corpo sono principalmente 3, mostrate in Fig. 4.1: Mode I quando le superfici di frattura si allontanano simmetricamente dal piano iniziale comune; Mode II quando le superfici scorrono in due direzioni opposte parallele all'asse di rottura; Mode III quando le superfici scorrono lungo un asse normale rispetto alla direzione dell'asse di rottura[62].

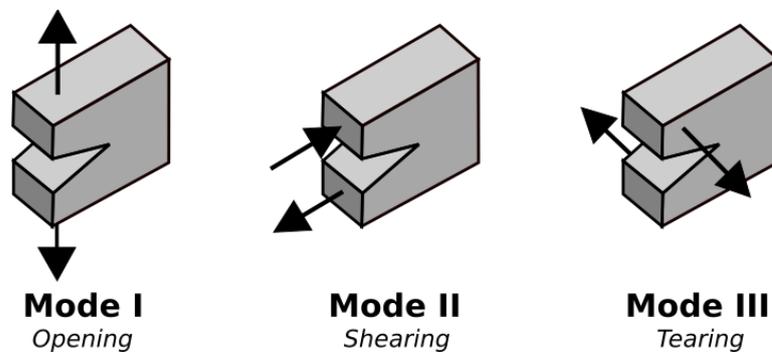


Figura 4.1: Le tre modalità di carico principale in un corpo.

I meccanismi di deformazione e rottura nell'interfaccia adesiva dipendono principalmente dalla modalità di carico applicata al provino.

Per valutare l'adesione dei provini in questo studio sono applicate delle prove meccaniche di taglio (Mode II).

Le modalità di guasto superficiale nelle prove di trazione a taglio è considerata un indicatore della qualità di adesione e di forza del giunto. In generale le modalità di rottura possono essere classificate come guasto interfacciale, guasto coesivo e guasto misto, Fig. 4.2. Il guasto interfacciale si verifica all'interfaccia tra il metallo e il materiale composito, si riferisce all'intera linea di adesione. Il guasto coesivo si verifica solo all'interno del materiale del

composito polimero rinforzato con fibre di vetro, mentre il guasto misto coinvolge entrambi i meccanismi [63].

La miglior tipologia di fallimento dello strato adesivo è quella di tipo coesivo, indice infatti di un'adesione molto forte tra i substrati metallici e lo strato di composito.

Il guasto interfacciale implica una incompatibilità tra i due materiali, si ritiene che questa tipologia di guasto sia dovuta ad un trattamento superficiale inadeguato.

Per valutare la tipologia di danno, in questo studio sono state effettuate delle analisi SEM sulle interfacce di AZ31B dopo il test di trazione a taglio.

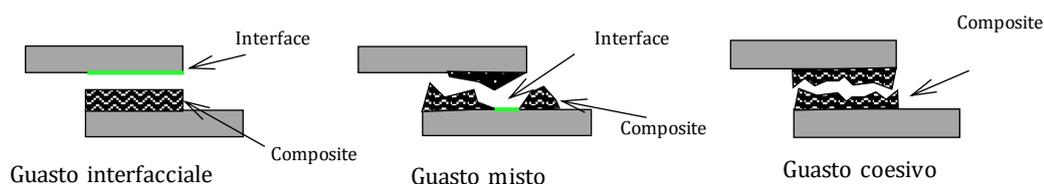


Figura 4.2: Tipologia dei guasti adesivi.

4.2 Test di taglio

Il test di taglio da sovrapposizione è effettuato seguendo la normativa ASTM D1002-10(2019), i provini realizzati per questo test e descritti nel capitolo precedente, sono costituiti da giunto sovrapposto con un composito avvolto due lamiere di magnesio AZ31B, con dimensione finale di 187,5 x 25 mm, l'area di adesione identificabile dalla grandezza del GFRP è 12,5 x 25 mm², visibile in Fig. 4.3.

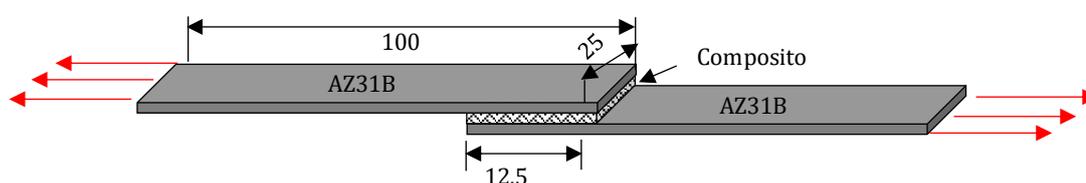


Figura 4.3: Provini per prove di taglio Lap Shear Test, le misure riportate sono in [mm].

Il test è un metodo di prova standard per valutare le resistenze adesive in un giunto. In particolare, vista la facilità di realizzazione del provino e della prova, è comunemente usato per confrontare diversi pretrattamenti superficiali.

La forza necessaria per provocare la rottura del provino viene dunque determinata sottoponendoli ad una sollecitazione tagliente.

Le prove permettono di ottenere la resistenza a taglio dell'interfaccia τ mediante:

$$\tau = \frac{F}{A_{incollaggio}}$$

Dove F è la forza a cui è sottoposto il provino e $A_{incollaggio}$ è l'area del giunto corrispondente all'area del GFRP.

Per fare questa tipologia di prova è necessario l'utilizzo di una macchina di trazione.

Il carico di trazione della configurazione visibile in Fig. 4.4 genera delle flessioni sul substrato di magnesio come risultato dell'eccentricità del giunto, per ovviare a questa problematica bisognerebbe considerare l'azione di un momento flettente. Per semplificare il modello è comune assumere che lo spessore e l'area di adesione siano talmente piccoli da poter trascurare gli effetti di un possibile momento, inoltre vengono installati dei supporti ai terminali del provino per superare l'eccentricità nel giunto, le placche sono funzionali anche ad una migliore presa da parte dei cunei della macchina di trazione.

Le altre condizioni imposte alla prova è che lo strato di composito interno sia sottoposto uniformemente alle sollecitazioni e che l'intero strato di adesione ceda in modo uniforme quando raggiunge la tensione di rottura.

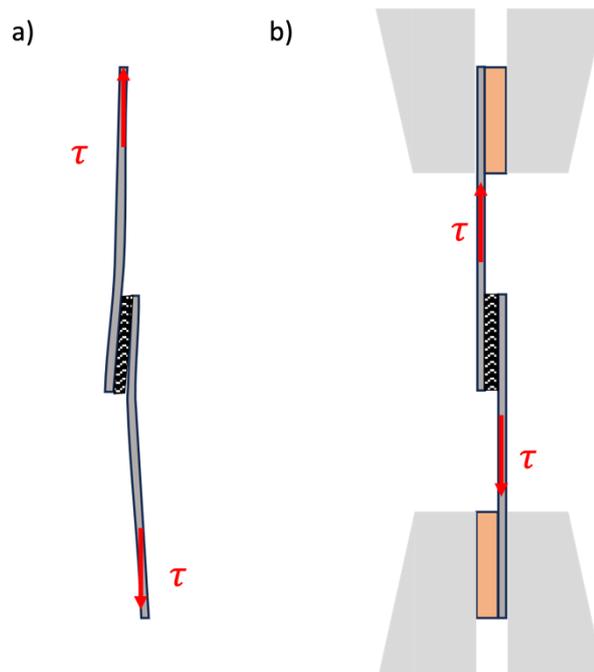


Figura 4.4: Schematizzazione di una prova di resistenza a taglio, a) flessione del metallo dovuto ad un momento flettente, b) configurazione con supporti che compensano l'eccentricità del giunto.

4.2.1 STEP LAB™ EA05

Le prove meccaniche in questo studio sono state condotte utilizzando un dinamometro idraulico *STEP LAB™ EA05*, presso il laboratorio di caratterizzazione dei materiali dell'Università degli studi di Padova, in Fig. 4.5.

Tale macchina viene utilizzata per svolgere tutte le prove meccaniche per la caratterizzazione di un materiale: prove di trazione, prove di compressione e prove cicliche a fatica. È dotata di due griffe a serraggio servomeccanico, una superiore e una inferiore che permettono al provino di rimanere in posizione durante la prova. All'interno delle griffe sono installati dei cunei in acciaio temprato che garantiscono la presa corretta del provino, i cunei possono essere sostituiti in funzione della tipologia di provino (piatto o a sezione circolare). La griffa superiore è mobile ed è collegata al braccio dell'attuatore idraulico, la posizione è costantemente monitorata e può imprimere spostamenti lineari controllati o l'applicazione di carichi costanti al provino. La pinza inferiore è fissata al telaio della macchina ed è collegata ad una cella di carico che consente di misurare i carichi a cui è soggetto il provino durante la prova. La tabella 4.1 raccoglie le specifiche della macchina.

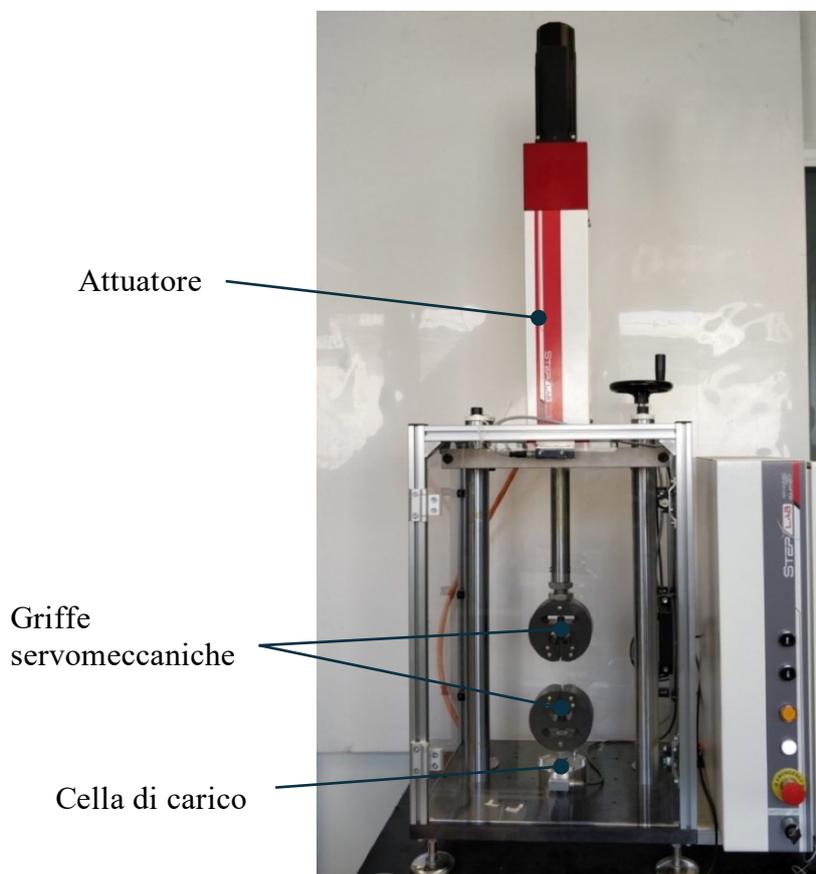


Figura 4.5: *STEP LAB™ EA05*.

Caratteristiche	Valore	Provini utilizzabili
Forza statica massima	5 KN	Tipologia: Piatti o tondi
Forza dinamica massima	3.5 KN	Diametro: 7.1 mm ÷ 12.7 mm
Corsa massima dell'attuatore	200 mm	

Tabella 4.1: Caratteristiche STEP LAB™ EA05.

4.2.2 Procedura della prova

La geometria dei provini utilizzati per questa prova è quella riportata in Fig. 4.3 e descritta nel paragrafo 3.2, le misure e la procedura del test sono conformi alle specifiche riportate nella normativa ASTM D1002-10(2019). La procedura di installazione dei provini nella macchina di trazione uniassiale è descritta brevemente qui di seguito.

Per prima cosa si procede con l'accensione della macchina e della postazione di controllo *Test Center STEP LAB*, che permette all'utente di interfacciarsi con la macchina.

Considerando che la griffa inferiore collegata alla cella di carico rimane bloccata, si posiziona la traversa mobile ad un'altezza tale da consentire l'afferraggio del provino, per far ciò vengono utilizzati i comandi idraulici predisposti.

Per posizionare il provino la macchina deve essere configurata in controllo di spostamento, in questo modo si può operare sull'apertura e chiusura delle griffe servomeccaniche. Il provino viene dapprima fissato alla griffa inferiore, dopodiché con la macchina in controllo di carico si fissa anche la griffa superiore. Questa procedura viene effettuata per evitare che durante il fissaggio dell'estremità superiore del provino, questo risenta di forze di trazione o compressione che andrebbero a danneggiare il provino, falsando la prova.

Con il provino fissato correttamente è possibile inserire nel software di comando i parametri della prova, nel caso in oggetto la prova viene effettuata in controllo di spostamento, per cui viene inserita la velocità di 1 mm/min con cui si vuole svolgere il test.

È possibile quindi avviare la prova ed attendere che il provino giunga a rottura.

In Fig. 4.6 è rappresentata il corretto posizionamento del provino.

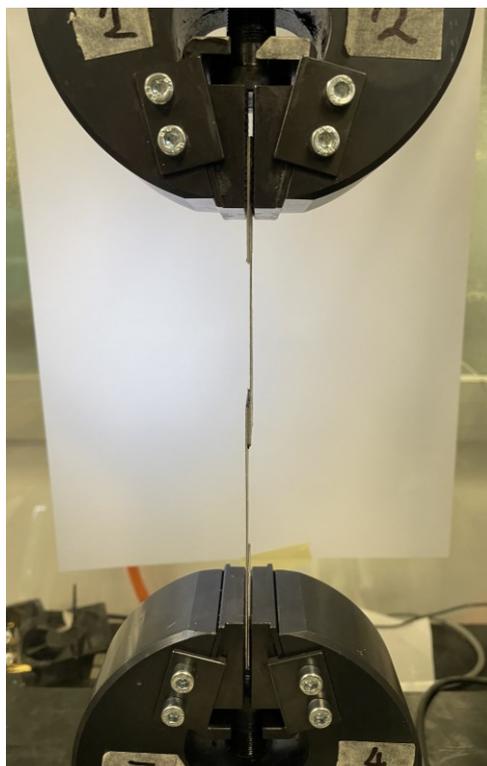


Figura 4.6: Set-up prova di taglio.

4.3 Analisi dei risultati

Al fine di esplorare l'adesione tra il magnesio AZ31B sottoposto a diversi trattamenti superficiali (SA e P) e il materiale composito con due diverse matrici polimeriche, sono state effettuate delle prove di resistenza al taglio sui provini creati. In particolare, sono state effettuate 9 prove per ciascuna condizione sperimentale, per garantire la ripetibilità dei risultati.

La prova viene effettuata ad una velocità di trazione costante di 1 mm/min ad una temperatura ambiente come riportato dalle specifiche della normativa di riferimento.

Le curve tipiche forza-spostamento è rappresentata in Fig 4.7, nell'asse delle ascisse è presente lo spostamento in millimetri a cui è sottoposto il provino (spostamento dell'attuatore) nell'asse delle ordinate si trova la forza di trazione in Newton rilevata dalla cella di carico. Si può vedere che il carico aumenta linearmente con lo spostamento corrispondente allo stadio di deformazione elastica del provino fino al raggiungimento di un picco massimo, dove avviene la rottura all'interfaccia e il fallimento coesivo del provino.

Per un dato più significativo, è stata elaborata una curva di tensione-spostamento.

La tensione è pari alla forza calcolata sulla superficie ed è calcolata come $\tau = F/A$, con F forza applicata nella zona di adesione e A pari all'area di incollaggio del FML.

Per il calcolo dell'area è stato utilizzato un dinamometro, che consente di ottenere delle misure lineari ad alta precisione.

Grazie all'implementazione dei dati in *Excel* è possibile ottenere i valori di tensione in maniera molto agevole.

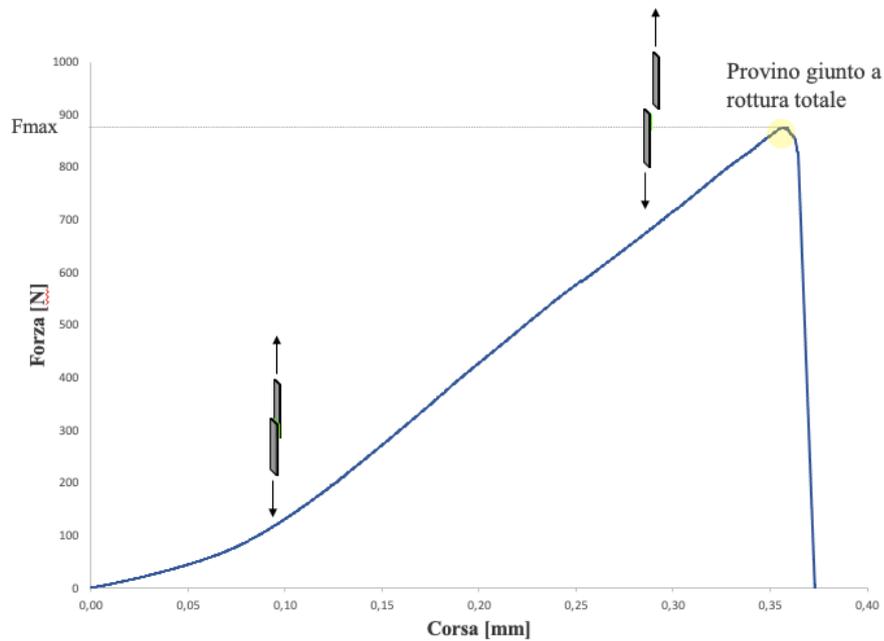


Figura 4.7: Curva tipica di un test di taglio distruttivo.

Il test di taglio è un metodo comunemente utilizzato per valutare le differenze di diverse condizioni di prova. Dai risultati ottenuti sono state selezionate quattro curve caratteristiche tensione-corsa per le diverse configurazioni del provino, visibili in Fig. 4.8.

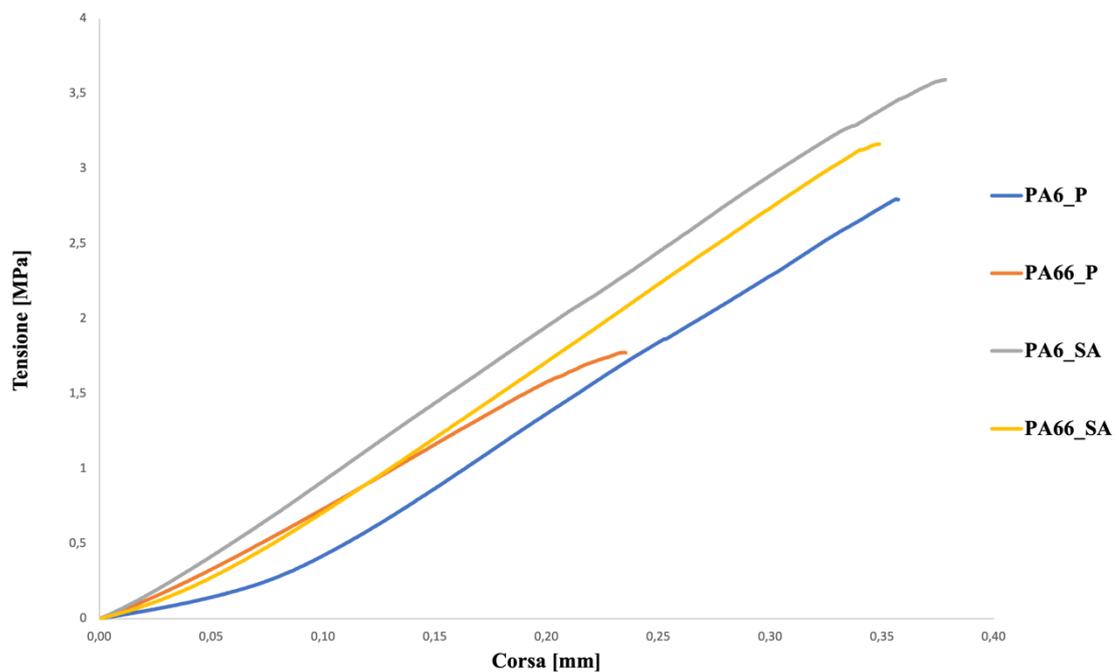


Figura 4.8: Risultati del test di taglio su 4 provini con condizioni diverse: trattamento SA e P su AZ31B; composito con matrice polimerica PA6 e PA66.

Il trattamento superficiale della lamiera e la differenziazione di matrice polimerica all'interno del composito influenzano i risultati della resistenza al taglio nella zona di adesione. Le indicazioni ottenute dalle curve sono che generalmente la lavorazione di sabbiatura e ricottura ha permesso di ottenere una resistenza al taglio maggiore rispetto al provino assemblato con magnesio fosfatato.

La combinazione SA ha consentito un notevole aumento della ruvidità superficiale che ha favorito l'incastro meccanico tra le due interfacce. In questo caso, l'incastro meccanico e chimico ha agito in modo combinato ottenendo la migliore qualità del giunto.

Il film di fosfatazione ottenuto non garantisce un legame forte tra la superficie metallica e lo strato di materiale composito.

La matrice polimerica PA6 e PA66 influisce notevolmente sui risultati ottenuti, l'utilizzo di PA6-GFRP ha permesso di ottenere una resistenza a trazione maggiore. Le performance migliori sono dovute all'adesione che questo polimero crea all'interfaccia con il magnesio, come è stato visto nel capitolo 3 (analisi CT) l'assenza di vuoti d'aria nella zona di adesione è cruciale per ottenere un buon risultato di giunzione.

La Fig. 4.9, mostra la tensione di rottura media per le diverse configurazioni, la combinazione di SA e matrice PA6 ha permesso di ottenere il valore di tensione al taglio maggiore pari a 3,7 MPa, i risultati peggiori corrispondono all'utilizzo di AZ31B - P e matrice PA66 con un dato medio di 1,5 MPa.

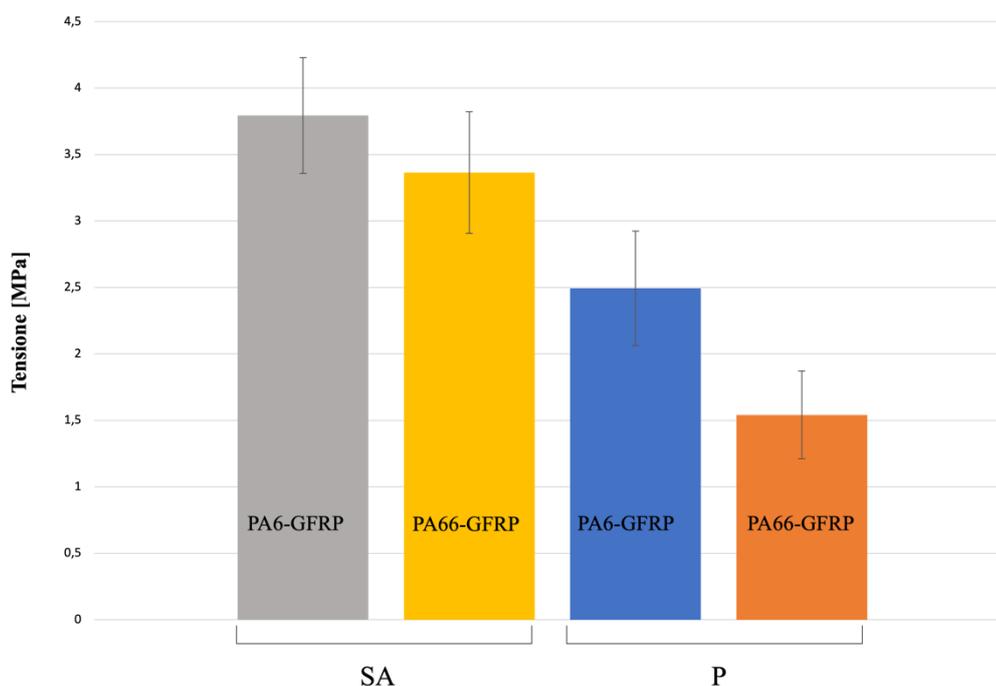


Figura 4.9: Risultati delle tensioni di rottura medie per diverse condizioni.

Le modalità di rottura dopo le prove di taglio sono valutate mediante osservazione SEM della superficie di magnesio AZ31B, in Fig. 4.10 e 4.11.

Dalle immagini riportate si può dire che generalmente è avvenuta una rottura di tipo adesiva e coesiva, la presenza in diverse quantità di matrice polimerica e filamenti di fibra di vetro sono indicatori di adesione.

Nello specifico le superfici sottoposte ad un trattamento di fosfatazione P, in figura 4.10, segnalano un substrato metallico con uno film di fosfati “bianco” non uniforme e delle zone “nere” limitate di matrice polimerica. La presenza di una fosfatazione non omogenea dopo il test, indica che gran parte dello strato originale è rimasto adesivo al materiale composito, il suo distaccamento dalla superficie di magnesio è la causa principale del cedimento interfacciale del giunto. Nonostante alcune zone marcate dalla presenza di polimero, in questo caso il guasto di tipo adesivo risulta predominante sulla rottura coesiva.

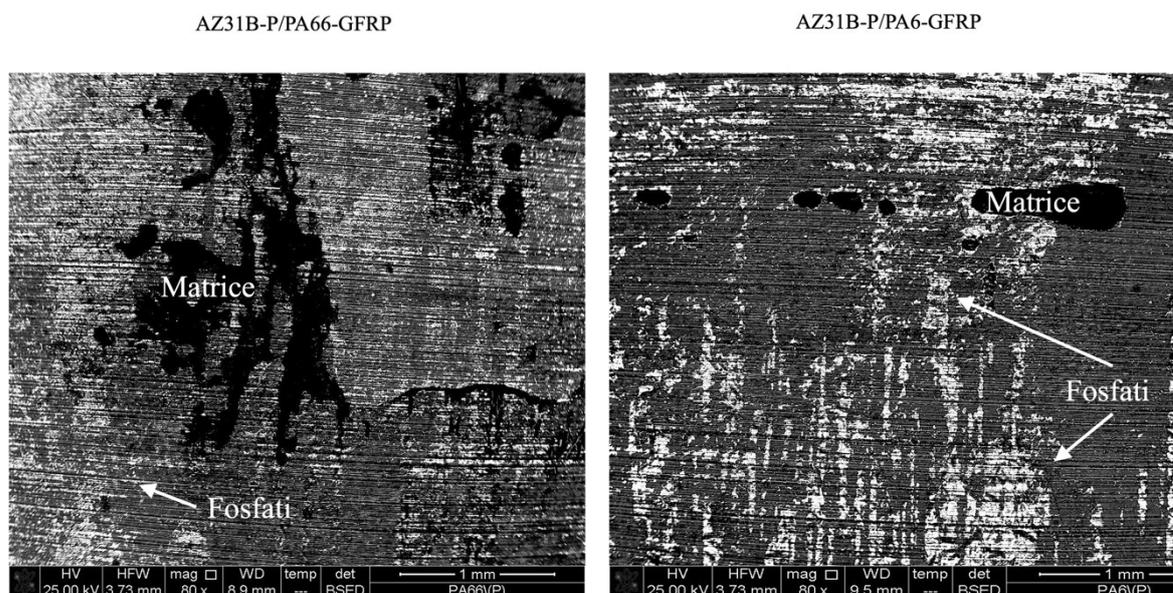


Figura 4.10: Immagini SEM delle superfici rotte di AZ31B fosfatate dopo HMP e test di taglio.

Diverso è il caso in Fig. 4.11, le superfici AZ31B trattate con la sabbiatura e ricottura (SA) sono principalmente sottoposte ad un danno di tipo coesivo. La presenza di zone polimeriche è più marcata, inoltre si individuano dei frammenti di fibre di vetro E.

L'applicazione di questo trattamento ha permesso al materiale composito di legarsi meccanicamente al substrato rugoso del magnesio, impedendo la delaminazione e consentendo di ottenere un forte legame d'adesione, il che spiega i risultati ottenuti dai test di taglio a giunto sovrapposto.

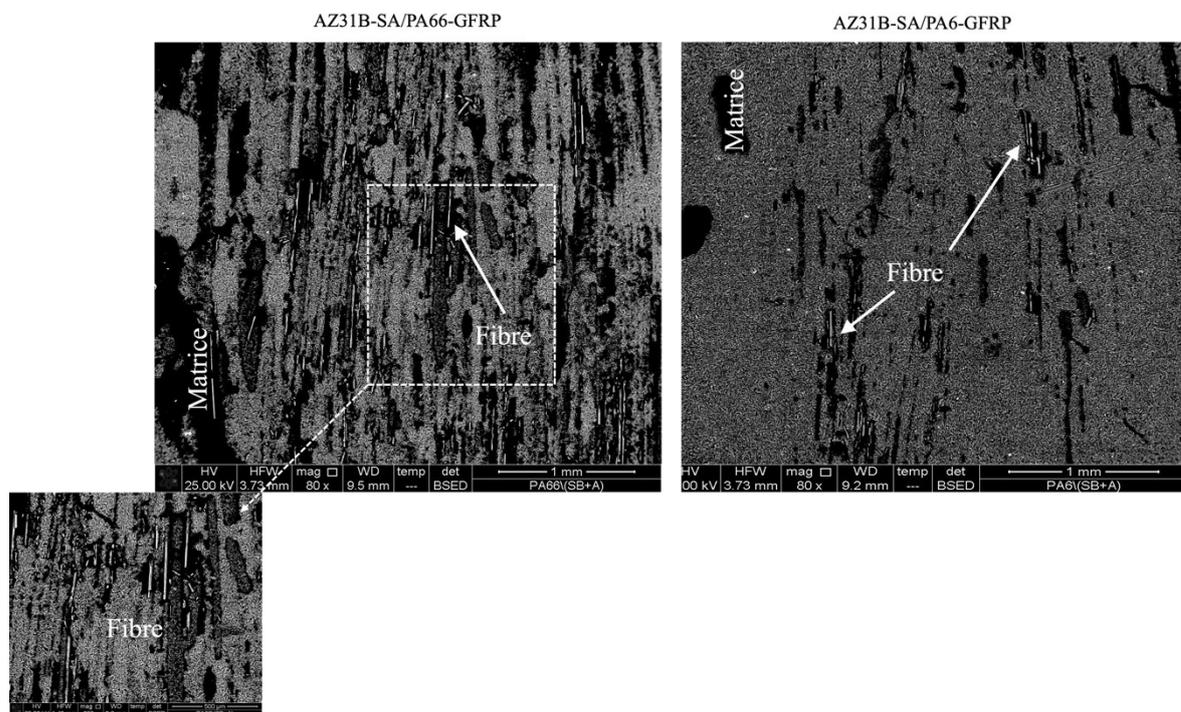


Figura 4.10: Immagini SEM delle superfici rotte di AZ31B-SA dopo HMP e test di taglio.

CAPITOLO 5

PROVE DI FORATURA

5.1 Introduzione

L'uso di laminati in fibra metallica (FML) è aumentato notevolmente negli ultimi anni, gli impieghi principali ricoprono l'industria dei trasporti per la realizzazione di componentistica strutturale dotate di buone proprietà meccaniche e un basso peso.

L'assemblaggio degli FML per scopi strutturali consiste solitamente in processi meccanici che comportano la necessità di operazioni di foratura per il fissaggio di rivetti, bulloni o altri elementi di ancoraggio.

Sebbene alcuni speciali processi di foratura non convenzionale, come il getto d'acqua, il laser e l'elettroerosione siano già stati sperimentati per i materiali ibridi, la perforazione meccanica convenzionale che coinvolge l'uso di utensili di perforazione è ancora la tecnica tradizionale per fare fori su FML.

Date le proprietà dei diversi costituenti degli FML la foratura è un processo critico per questa tipologia di materiali. Durante la perforazione gli utensili da taglio attraversano i diversi strati con proprietà meccaniche e termiche eterogenee, i problemi che possono sorgere sono diversi: rottura delle fibre di rinforzo, distorsioni della matrice polimerica, delaminazione, presenza di trucioli di fuoriuscita, deformazione plastica dello strato metallico ed assorbimento termico. Queste difficoltà possono compromettere le prestazioni del materiale, facilitando la propagazione delle crepe con il rischio di guasti prematuri della struttura.

Pertanto, la selezione dei parametri di lavorazione, di taglio e le condizioni dell'ambiente di taglio sono fattori importanti che determinano la qualità del processo di perforazione su FML. La delaminazione indotta dalla perforazione è definita come un guasto che si verifica all'interfaccia tra due materiali diversi, in presenza di una zona di adesione. Questo avviene quando lo stress di trazione degli strati supera la resistenza di adesione, generando una fessurazione. Solitamente la delaminazione avviene all'ingresso e all'uscita del foro, la delaminazione d'ingresso è chiamata comunemente peel-up mentre di uscita dal foro è detta push-out, in Fig. 5.1.

Quando l'utensile del trapano entra in contatto con lo strato di composito, si genera una forza di peeling attraverso la pendenza dei taglienti. Questa forza separa i diversi strati per la frattura di modo III. Le fibre non tagliate tendono ad essere tirate verso l'alto, il che si traduce in

delaminazione secondo il modello I. Secondo alcuni studi questo effetto è principalmente influenzato dalla geometria dell'utensile e tende ad aumentare con l'angolo dell'elica.

Il meccanismo di delaminazione push-out si associa alla forza di spinta, alla qualità dell'interfaccia di adesione e alle varie condizioni di processo. Quando il trapano si avvicina al lato di uscita del foro, gli strati non ancora tagliati sotto l'utensile diventano più suscettibili alla deformazione e in particolare alla flessione a causa di un aumento delle temperature, spessore minore ed una percezione del carico maggiore. La frattura degli strati si verifica sia in modalità I che in modalità II poiché il materiale è soggetto ad una forza assiale e di trazione a taglio.

La delaminazione push-out solitamente è la più critica [64]

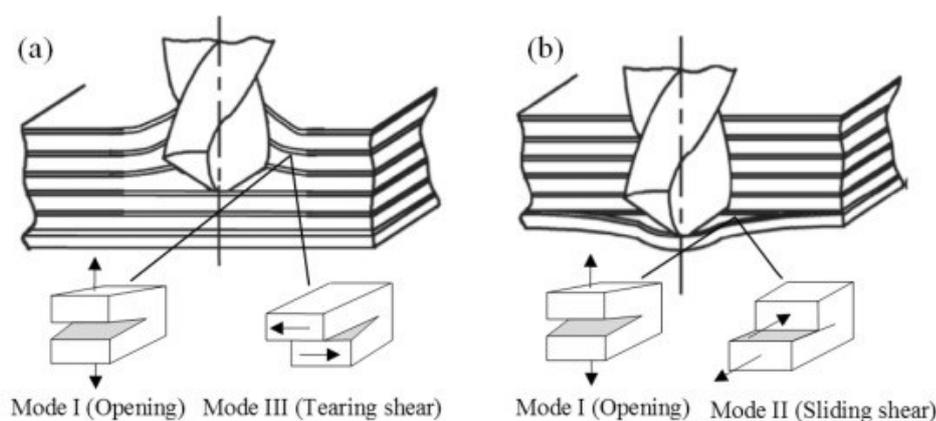


Figura 5.1: Meccanismo di delaminazione: a) peel-up; b) push-out [64].

È probabile che la delaminazione peel-up e push-out si verifichi anche durante il processo di perforazione su FML, tuttavia, ci sono due fattori che potrebbero alterarla: gli strati metallici possono fungere da supporto e limitare la flessione del materiale e riducendone la delaminazione; la lavorazione di strati metallici comporta la presenza di trucioli affilati che possono insinuarsi nello strato composito causando la nascita di fessurazioni e quindi aumentando il rischio di delaminazione [20].

Sulla base di queste informazioni, la scelta dei corretti parametri di lavorazione risulta essere fondamentale per la buona riuscita del foro.

In molti studi viene trattata la forza di spinta come la principale condizione per ottenere un foro esente da delaminazione, questo perché tra tutte le variabili presenti in un processo di foratura, la velocità di taglio e l'avanzamento sono le più facili da cambiare.

Per quanto riguarda l'influenza della velocità di taglio sulla forza di spinta, gli articoli riportano pareri contrastanti, alcuni studi negano il collegamento diretto tra la velocità di taglio e la forza altri invece, denotano come l'aumentare della velocità di taglio in materiali compositi provochi un aumento della temperatura che facilita l'avanzamento dell'utensile nel materiale con una

rispettiva diminuzione della forza di spinta. Un parametro alto di velocità di taglio per la foratura di materiali compositi diminuisce il rischio di delaminazione ma allo stesso tempo aumenta la possibilità di usura dell'utensile.

La forza di spinta è direttamente influenzata dalla condizione di avanzamento [65], l'aumento della velocità di avanzamento provoca un aumento della profondità di taglio, cioè un'area più ampia della sezione di taglio, che si traduce in un aumento delle forze di resistenza del materiale e di conseguenza della forza di spinta.

Un altro fattore da considerare ai fini di una foratura di buona qualità è la geometria dell'utensile.

I nuovi materiali utilizzati per gli utensili da taglio e le forme di questi contribuiscono al miglioramento delle proprietà desiderabili per un utensile, come un'elevata resistenza all'usura, un tagliente affilato, un coefficiente di attrito basso ed una buona conduttività termica. I materiali più utilizzati per la realizzazione di punte da foratura per FML sono fabbricati in carburo di tungsteno non rivestito, diamanti policristallini o carburo di tungsteno rivestito. Le punte in carburo di tungsteno sono le più utilizzate per la perforazione di FML, vista l'alta tenacità e durezza [66].

La geometria delle punte, in Fig. 5.2, può produrre una differenza notevole nelle prestazioni dell'utensile sulla delaminazione.

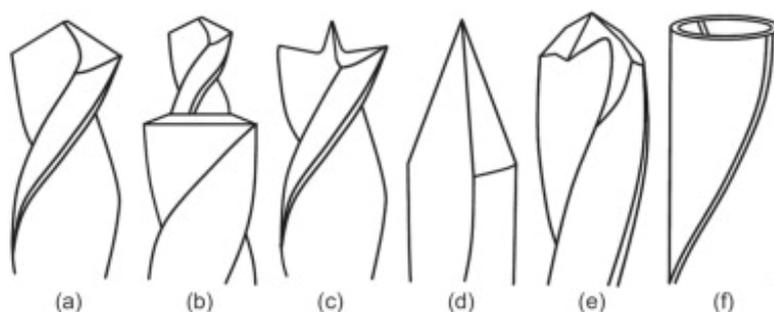


Figura 5.2: Illustrazione degli utensili usati per forare FRP: (a) standard twist drill; (b) step drill; (c) brad-spur (or candle stick) drill; (d) one shot (or dagger) drill; (e) multi-faceted drill; (f) core (or trepanning) drill [64].

La qualità dei fori praticati negli FML si riduce a causa dell'attrito e dalla presenza di trucioli metallici caldi ed affilati quando avviene il processo di evacuazione. Durante la foratura le punte dell'utensile possono essere soggette a danni di notevole importanza che complicano il corretto funzionamento. Apportare miglioramenti alle geometrie dell'utensile aiuta ad evitare questo problema.

Per la foratura di FML, sono state prese in considerazione due tipologie di punte: twist drill e brad-spur [65]. La morfologia delle punte spur permette di ottenere una qualità del foro migliore

con un tasso di delaminazione minore, questo è dovuto ad un'area superficiale più elevata che consente una minore pressione specifica del taglio ed una forza assiale notevolmente ridotta. In questo studio gli FML realizzati con laminati in lega di magnesio AZ31B e materiale composito con matrice polimerica rinforzati con fibre di vetro ed assemblati secondo il processo di HMP vengono forati. L'intento è quello di analizzare l'influenza del legame metallo-GFRP sulla produzione del foro e se le interazioni di questi possono essere punto di inizio per un processo di delaminazione.

5.2 Set-up foratura

Le prove di forature condotte sui provini di FML sono state realizzate presso il laboratorio Te.Si. dell'Università degli studi di Padova.

I provini di tipo II, descritti nel capitolo 3, vengono utilizzati per questa tipologia di prove, le dimensioni (90x20 mm) permettono di ottenere un numero adeguato di fori per valutare la bontà della foratura. L'obiettivo di questa ricerca è la valutazione e l'influenza dell'adesione tra AZ31B trattato e GFRP con diverse matrici polimeriche quando vengono sottoposte ad un lavoro di foratura.

Gli esperimenti di foratura sono stati eseguiti con un centro di lavorazione ad alta precisione *Kugler™ Micromaster 5X*. Questa macchina permette di lavorare superfici 2.5D, 3D e free-form compiendo movimenti complessi simultaneamente sfruttando i 5 assi a disposizione. È dotata di una velocità di rotazione del mandrino fino a 60000 giri/min e di un'eccentricità dell'asse verticale inferiore a 2 μm. La macchina è ancorata ad una base di granito che, oltre a garantire una certa stabilità meccanica permette di abbattere le vibrazioni causate dalla lavorazione e dai movimenti della macchina. Le operazioni di foratura avvengono all'interno di una "cella" di lavoro, in Fig. 5.3, che permette all'operatore di lavorare in condizioni di sicurezza. Per il funzionamento alla macchina viene fornito un codice *G-code*, in questo modo possono essere definiti i parametri di processo, le limitazioni, gli accorgimenti e ovviamente le velocità e gli spostamenti del mandrino.



Figura 5.3: Kugler™ Micromaster 5X

I provini di FML per la procedura di foratura vengono fissati su di un supporto realizzato su misura montato su di un dinamometro piezoelettrico Kistler™ 9119AA2, collegato ad un amplificatore di carica LabAmp 5167A della Kistler™ e un personal computer per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati tramite il software DynoWare™.

Il set-up è rappresentato in Fig. 5.4.

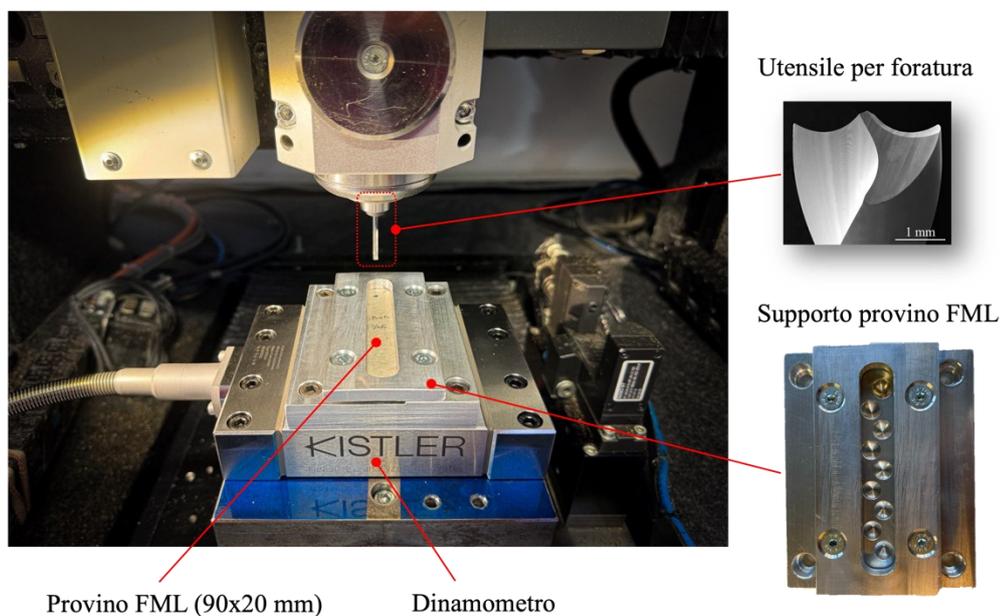


Figura 5.4: Set-up foratura FML.

Il dinamometro utilizzato per valutare la forza di spinta durante il processo di foratura è un sensore piezoelettrico ovvero sfrutta dei cristalli piezoelettrici che producono una carica elettrica sotto l'effetto di sollecitazioni meccaniche. La presenza di un amplificatore permette di convertire questa carica in un segnale Volt facile da misurare.

Il modello Kistler™ 9119AA2 è costituito da quattro sensori in grado di rilevare le tre componenti ortogonali di una forza, l'elevata sensibilità permette di ottenere delle misurazioni molto precise anche di forze estremamente piccole. Il range di forze misurabile è di 4 kN. Durante i test la forza di spinta è stata acquisita ad una frequenza di campionamento di 50 kHz. L'utensile utilizzato, in Fig. 5.5, DIXI™ 1290 di 3 mm di diametro è una punta a sperone in carburo di tungsteno adatta per la perforazione di materiali compositi.



Figura 5.5: geometria di riferimento utensile DIXI™ 1290.

Modello utensile	D[mm]	L[mm]	L ₁ [mm]
DIXI™ 1290	3	50	18

Tabella 5.1: Principali parametri geometrici dell'utensile DIXI™ 1290.

La geometria della punta adottata permette di diminuire il rischio di flessione del materiale nella zona di fuoriuscita dell'utensile con una buona qualità del foro [81].

Poiché il produttore dell'utensile non fornisce valori consigliati dei parametri di taglio per la foratura degli FML, questi sono stati scelti dopo una campagna preliminare per garantire che non vi fosse alcuna delaminazione evidente tra gli strati metallici e compositi. Infine, la velocità di taglio e l'avanzamento sono stati fissati rispettivamente a 60 m/min e 0,03 mm/giro.

Per ottenere un dato più attendibile per ogni tipologia di provino sono stati effettuati 9 fori, tra loro equidistanti.

Per evitare problematiche legate all'usura dell'utensile, le punte sono state sostituite dopo la foratura del provino.

Le operazioni di foratura sono state eseguite in condizioni asciutte, che di solito sono preferite quando si lavorano componenti aeronautici per evitare la necessità di pulizia prima dell'assemblaggio e ottenere fori di alta qualità in tempi e costi ridotti [84].

Il provino e la disposizione dei fori è quella rappresentata in Fig. 5.7, i fori sono disposti lungo due assi paralleli e distanti 5 mm.



Figura 5.7: Provino tipo II (80x20mm) forato.

5.3 Analisi dei risultati

In questo studio la foratura è stata valutata in funzione di quattro tipologie di FML caratterizzate da una superficie di magnesio sottoposta a due diversi trattamenti superficiali (SA e P) e il materiale composito rinforzato con fibre di vetro E ed una matrice polimerica PA6/PA66. Dapprima è stata effettuata un'analisi sulle forze di spinta rilevate dal dinamometro correlata ad una termoanalisi condotta con una termocamera. Per studiare la qualità del foro e la presenza o meno di delaminazione gli FML assemblati e forati sono sottoposti ad analisi di tomografia computerizzata.

Infine, si è pensato di effettuare delle prove di taglio da sovrapposizione su dei provini tipo I forati ai fini di analizzare l'influenza del foro e le differenze con i risultati dei test visti nel capitolo 4.

5.3.1 Forze di Spinta e analisi termica

I risultati ottenuti dal *DynoWare™* sono stati filtrati con un filtro passa basso con una frequenza di cut-off di 25Hz, lo scopo di questo filtro è di ottenere un segnale pulito privo di rumore attenuando le frequenze superiori a 25Hz.

Le figure sottostanti riportano i tipici diagrammi della forza di spinta durante la perforazione di FML composti da lamiera di magnesio AZ31B ed un materiale composito.

Nei grafici è presa in considerazione la forza riferita al foro n°9, ovvero l'ultimo realizzato sul provino.

Le curve rappresentano un andamento in cui generalmente si può distinguere l'interazione dell'utensile con le lastre di magnesio alle estremità del grafico e al centro è identificabile la perforazione dello strato di PA6/PA66-GFRP.

Gli step della punta dell'utensile rispetto FML sono quindi tre: la prima zona in cui si vede un aumento delle forze dovute al contatto della punta con il rivestimento esterno metallico, una zona centrale in cui la punta si trova all'interno del materiale polimerico rinforzato per cui la forza subisce un lieve decremento ed un ultimo momento in cui la punta fuoriesce dal FML visibile con una forza che tende allo 0 N. Le due zone di picco della forza corrispondono alla foratura dello strato di metallo, che necessita di una forza maggiore.

Le figure riportano i risultati ottenuti dalle diverse configurazioni degli FML trattati in questo studio, complessivamente l'andamento del grafico è simile e ripetibile.

Nei casi sottostanti si riscontrano delle differenze nel tempo impiegato per la foratura dei provini, ciò è dovuto in gran parte allo spessore disomogeneo ottenuto dopo il processo di HMP.

La tipologia di punta elicoidale impiegata ha permesso di ottenere un foro passante con una leggera flessione del pezzo durante la fuoriuscita della punta. Confrontando i grafici risalta il fatto che per la foratura del materiale composito con matrice PA66 è richiesta una forza maggiore di spinta rispetto al PA6 - GFRP, questa differenza è dovuta al polimero utilizzato infatti il PA66 ha un grado di cristallinità maggiore che promuove una rigidità maggiore del composito.

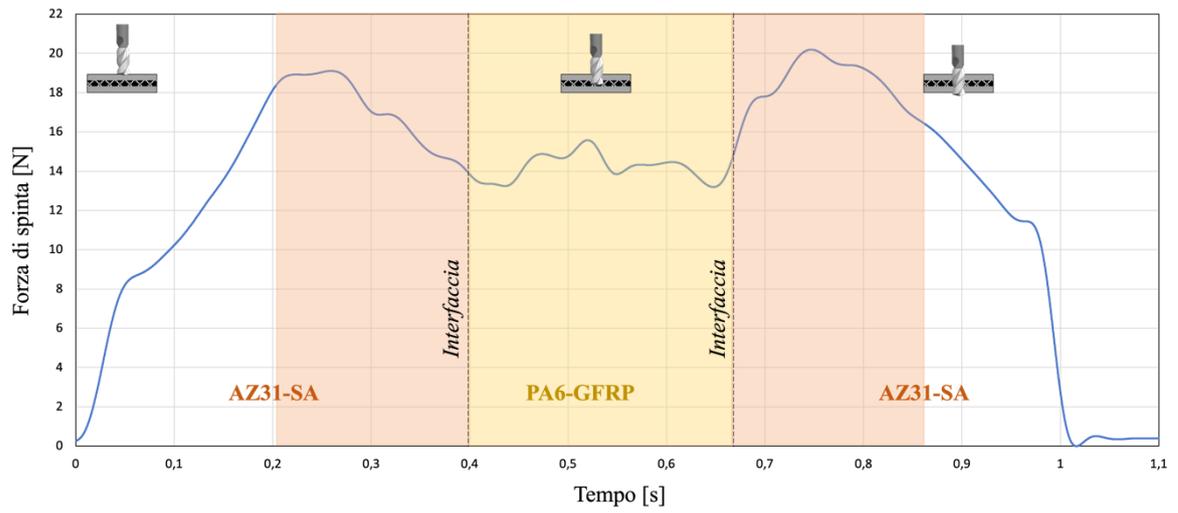


Figura 5.8: Andamento della forza di spinta in funzione del tempo durante la foratura (AZ31-SA/PA6-GFRP).

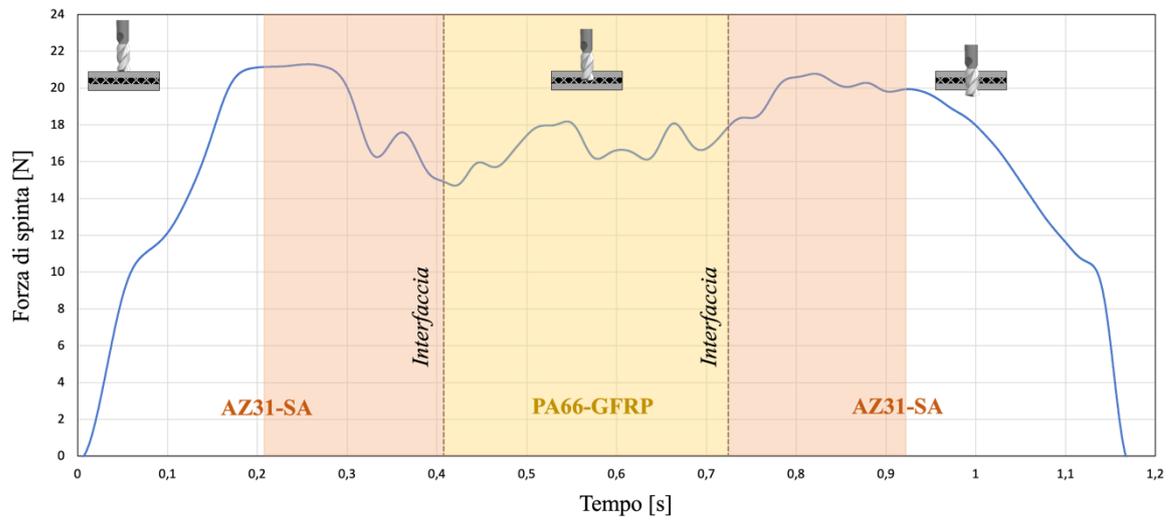


Figura 5.9: Andamento della forza di spinta in funzione del tempo durante la foratura (AZ31-SA/PA66-GFRP).

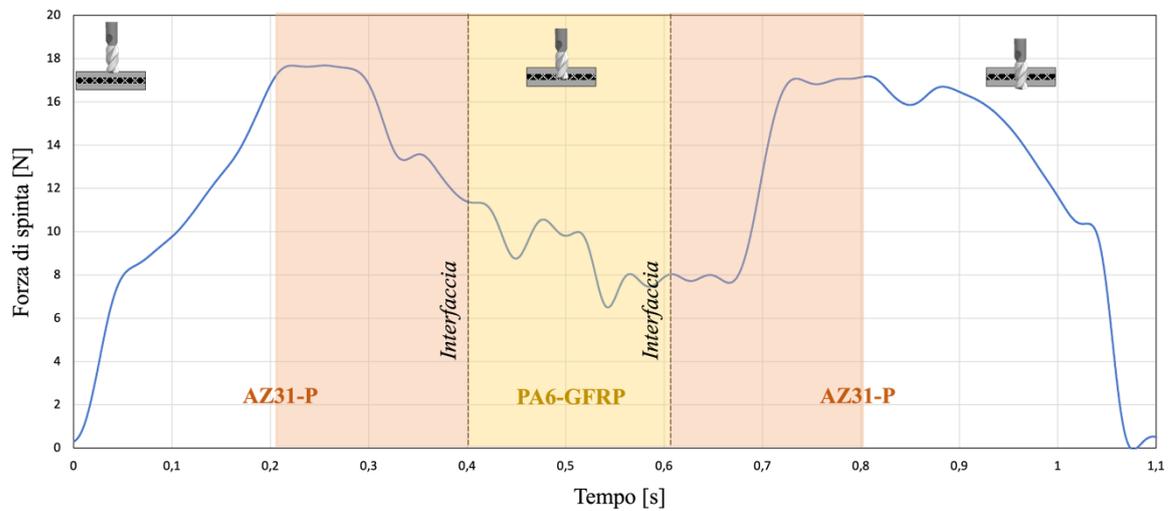


Figura 5.10: Andamento della forza di spinta in funzione del tempo durante la foratura (AZ31-P/PA6-GFRP).

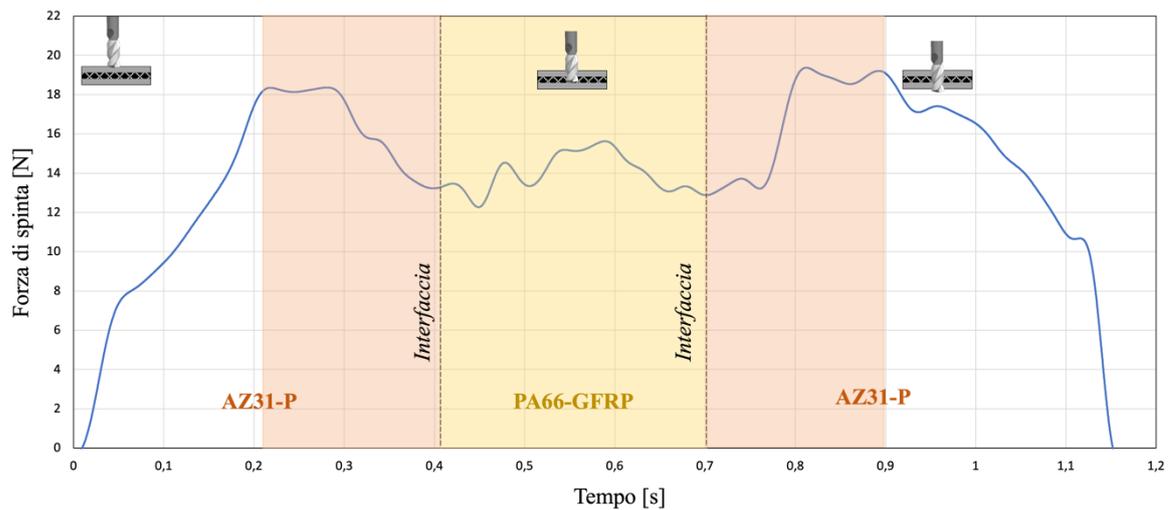


Figura 5.11: Andamento della forza di spinta in funzione del tempo durante la foratura (AZ31 -P/PA66-GFRP).

La forza media all'interfaccia può essere un dato indicativo per valutare la resistenza meccanica dell'interfaccia stessa, per far ciò lo spessore dell'interfaccia è stato adottato pari al valore di rugosità S_z massima (0,058 mm) tabella 2.5, la spinta media all'interfaccia nei diversi casi è riportata in Fig. 5.12.

La figura mostra che la forza di spinta maggiore all'interfaccia è nel caso di un FML con AZ31B-SA e PA66-GFRP, mentre la forza più bassa appartiene al caso AZ31B-P e PA6-GFRP. A differenza dei risultati ottenuti per il test di taglio, in cui la matrice polimerica PA6 consente di ottenere un'adesione migliore, dopo la foratura si assiste ad un'inversione di tendenza. I dati ricavati denotano come l'utilizzo della matrice polimerica di PA66 ha permesso un aumento delle performance del 33% rispetto all'impiego del PA6 a parità di trattamento superficiale sul magnesio.

La differenza di forza di spinta in funzione dei trattamenti superficiali applicati al magnesio AZ31B è meno significativa di quella riscontrata in termini di resistenza al taglio.

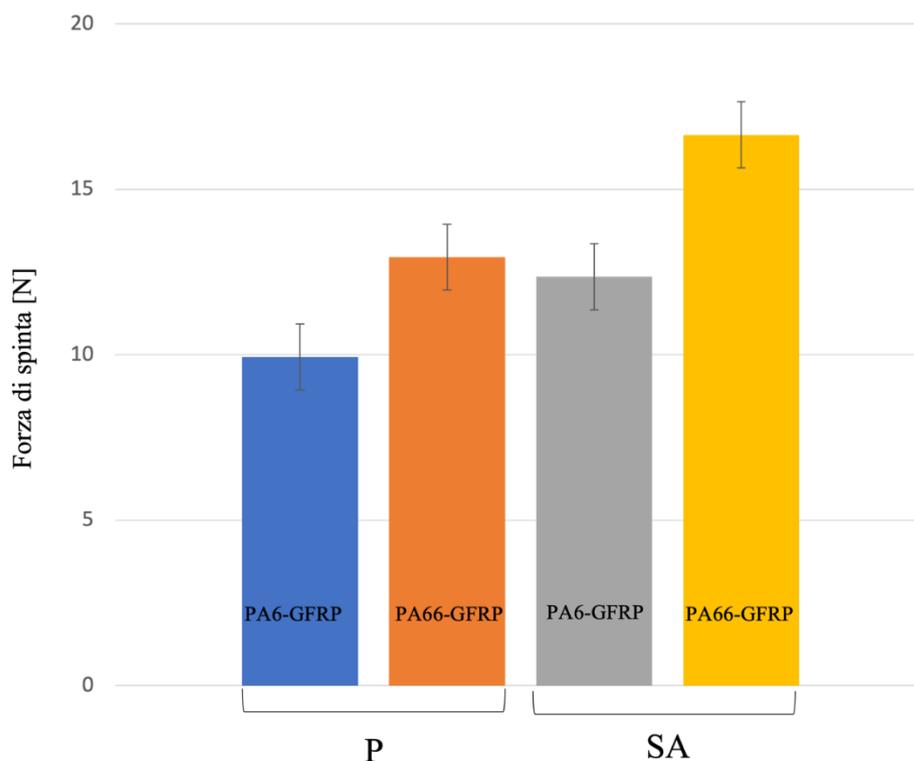


Figura 5.12: Forza di spinta media all'interfaccia metallo-composito.

Per una valutazione più approfondita del processo di foratura è stata integrata un'analisi termica, per far ciò è stata utilizzata una termocamera a infrarossi THERMOVISION™ A40. Le immagini catturate dal dispositivo descrivono le energie termiche rilasciate durante la perforazione degli FML, in particolare nel display si distinguono delle zone ad alta emissione di calore in colore giallo e rosso e zone di colore blu e violetto dove avviene meno dispersione. L'elaborazione delle immagini è avvenuta in un secondo momento, con l'utilizzo di "Flir Research Studio".

L'intento di questa analisi è di valutare le temperature a cui sono soggetti i materiali che compongono lo strato interno del nostro FML, quindi PA6-GFRP e PA66-GFRP, per comprendere se la sollecitazione termica influenza la morfologia e le caratteristiche meccaniche del composito.

Le analisi termiche in Fig. 5.13 sono state effettuate durante la foratura di due provini caratterizzati dallo stesso trattamento superficiale del magnesio ma diversa matrice polimerica. Le temperature a cui si fa riferimento sono relative al truciolo di fuoriuscita, indice approssimativo della temperatura a cui è soggetto l'interno del FML.

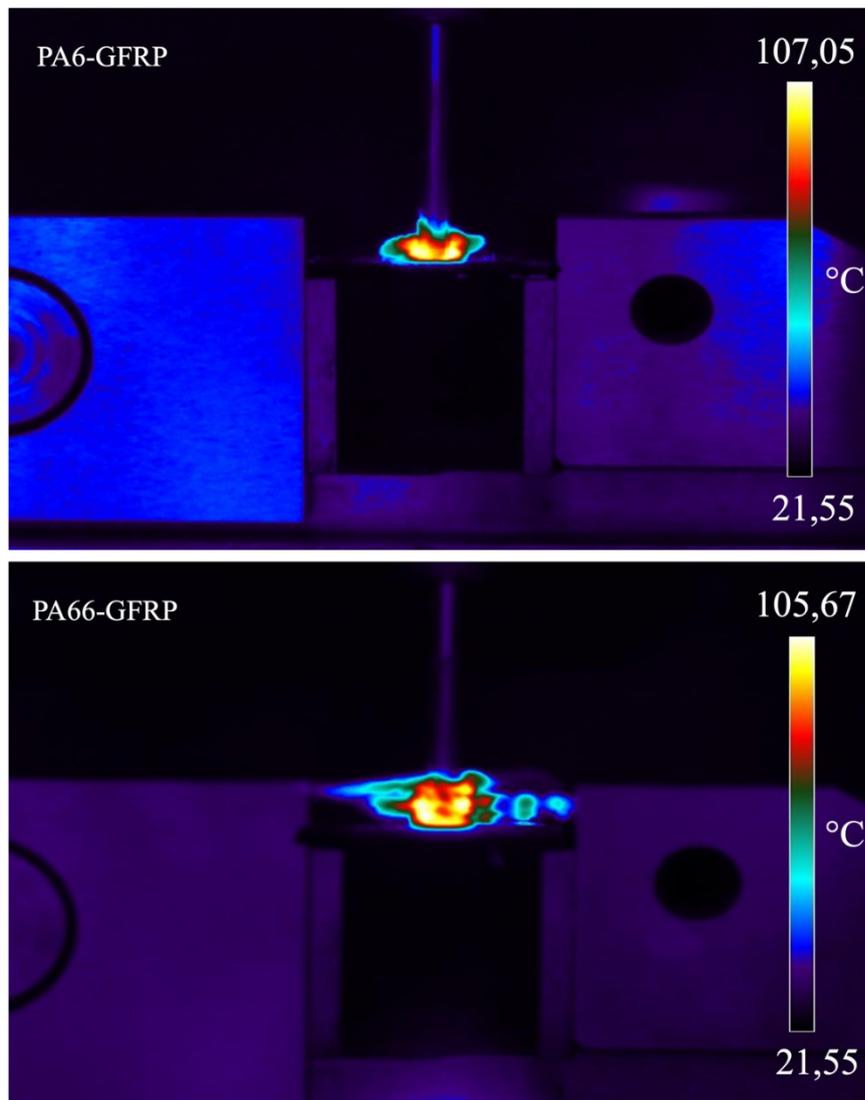


Figura 5.13: Energie termiche rilasciate durante il processo di foratura di FML con magnesio AZ31B trattato superficialmente con SA.

Il campo delle temperature medie del truciolo è raffigurato in Fig. 5.14, il calore durante la foratura delle due matrici polimeriche è pressoché uguale, questo dipende principalmente dalla velocità di avanzamento e dalla velocità di taglio dell'utensile, parametri mantenuti costanti durante l'intero processo.

Come risultato nel capitolo 2 dalle analisi DSC, il PA6-GFRP possiede una resistenza termica minore di quella dimostrata dal PA66-GFRP, le sue temperature caratteristiche (fusione e transizione vetrosa) sono caratterizzate complessivamente da valori più bassi.

La temperatura media di 106°C ottenuta dalla perforazione del PA6-GFRP potrebbe aver quindi compromesso la morfologia del polimero, rendendolo meno resistente e rigido al taglio, riducendo così la resistenza all'interfaccia in Fig. 5.12.

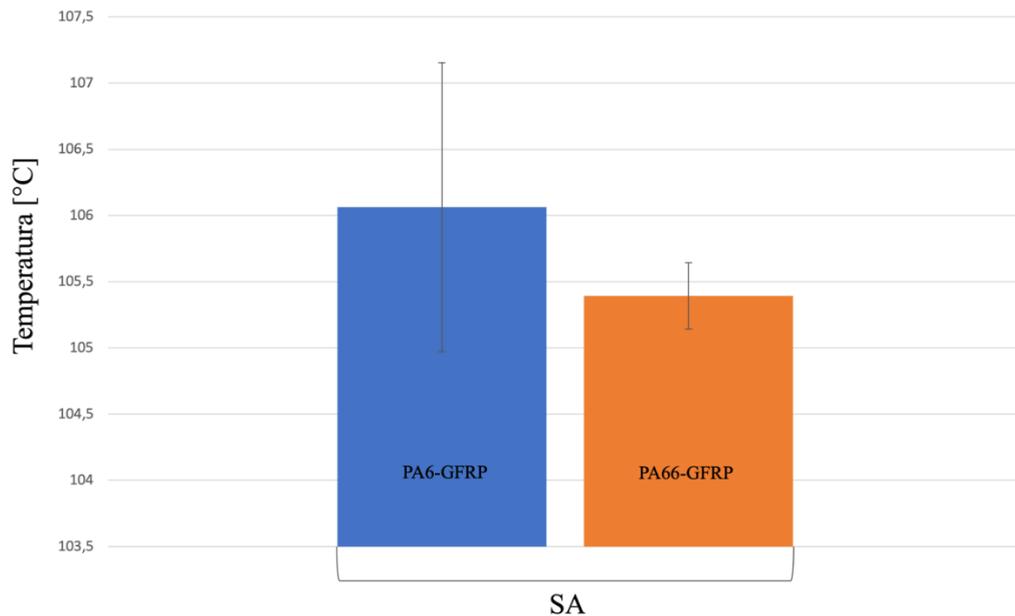


Figura 5.14: Temperatura di foratura media per PA6-GFRP e PA66-GFRP, AZ31B-SA.

5.3.2 Risultati CT

Le caratteristiche di qualità del foro includono la presenza di delaminazione, la dimensione del foro, l'errore di circolarità o rotondità, la formazione di bavature e la rugosità superficiale. Per valutare la qualità dei fori ottenuti in questo studio è stata utilizzata un'analisi tomografica computerizzata con lo strumento *Nikon™ Metrology MCT22*.

Questa tipologia di analisi non distruttiva permette di indagare con delle scansioni la forma del foro e in particolare di valutare l'assenza di delaminazione.

In Fig. 5.15 è rappresentata la sezione di un provino forato, composto da SA-AZ31B e PA6-GFRP. La sezione del foro visibile risulta intatta, non sono presenti segni di cedimento e fessurazione dovuti a delaminazione, l'utensile ha permesso di ottenere un taglio netto sia della zona metallica che nello strato di composito. Nella regione di entrata e uscita dell'utensile non si percepiscono segni di sbavature dovute ad azioni di peel-up e push-down.

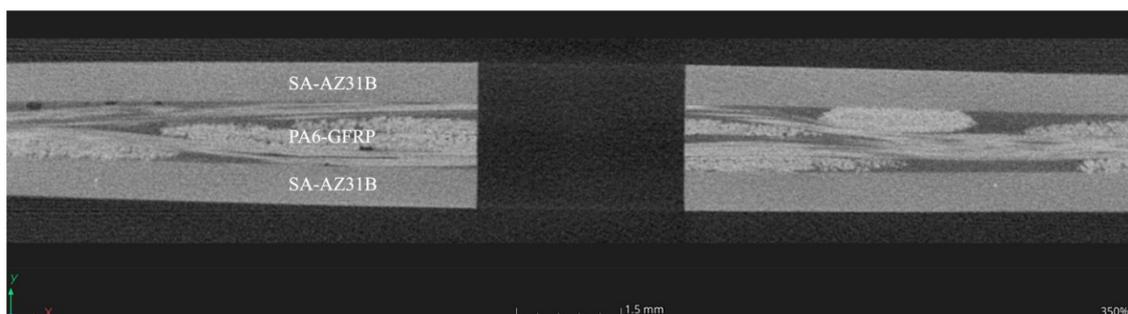


Figura 5.15: Scansione CT di un provino forato.

Le scansioni CT sono state effettuate per tutti i fori realizzati, complessivamente si può dire che i parametri di foratura e l'utensile hanno permesso di ottenere una foratura esente da delaminazione. I fori ottenuti assumono una morfologia regolare, con un diametro costante e pari a 3 mm per tutte le tipologie di provino, a prescindere dal trattamento applicato al magnesio o dalla tipologia di matrice polimerica.

Nonostante gli ottimi risultati ottenuti, in alcuni casi la foratura di PA66-GFRP ha provocato la nascita di sbavature nella regione di fuoriuscita della punta, come si vede in Fig. 5.16.

Queste sbavature sono dei pezzi di magnesio AZ31B che sono andati incontro ad una deformazione plastica dopo che l'utensile si avvicina all'uscita del foro, questo perché parte del materiale che si trova all'estremità del foro viene fatto fuoriuscire dalla forza di spinta ma senza essere tagliato. In un ipotetico utilizzo in ambito aerospaziale, la presenza delle sbavature si traduce in un rischio strutturale per cui devono essere attentamente rimosse.

In questo studio l'incidenza del fenomeno descritto si riconduce ad una percentuale di fori minima, in particolare avviene nei provini composti da matrici polimerica PA66, ciò è dovuto alle forze di spinta necessarie per la foratura, maggiori di quelle impiegate per il PA6-GFRP.

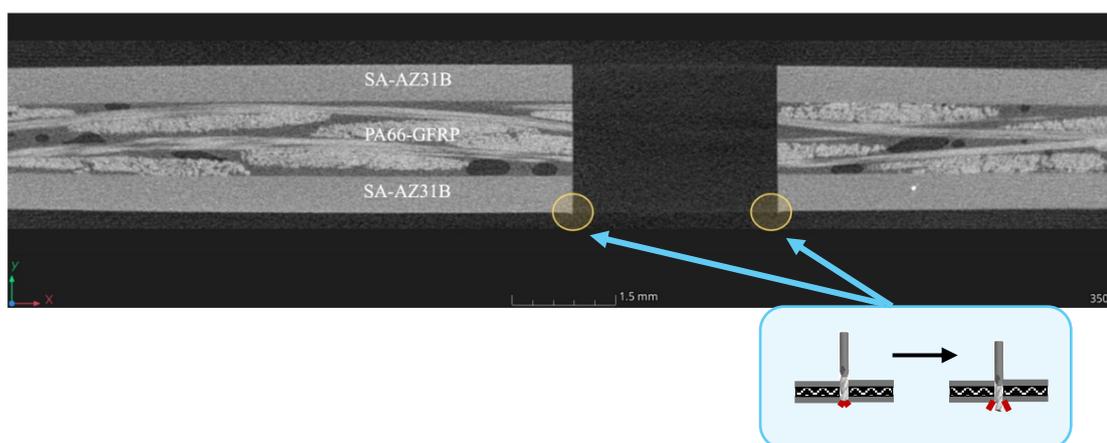


Figura 5.16: Deformazione plastica del magnesio AZ31B post foratura.

5.4 Prove di resistenza all'interfaccia

Le prove di resistenza al taglio vengono effettuate sui provini forati per valutare l'influenza del foro nella resistenza adesiva del giunto.

Il test di taglio da sovrapposizione è effettuato seguendo la normativa ASTM D1002-10 (2019), i provini realizzati per questa tipologia di test (tipo D), sono costituiti da giunto sovrapposto con un composito avvolto due lamiere di magnesio AZ31B, con dimensione finale di 187,5 x 25

mm. Nella zona di giunto, in particolare al centro di questa, viene effettuato un unico foro con la metodologia vista nei paragrafi precedenti.

Il set-up creato per la foratura e il supporto di fissaggio per gli FML è adibito ad operare anche su questa tipologia di provini, l'unica differenza sono le nuove coordinate da settare tramite G-code.

L'area di adesione effettiva sarà quindi pari alla differenza tra la grandezza del GFRP ($12,5 \times 25 \text{ mm}^2$) e l'area del foro ($\pi \times r^2$, con r raggio del foro) visibile in Fig. 5.17.

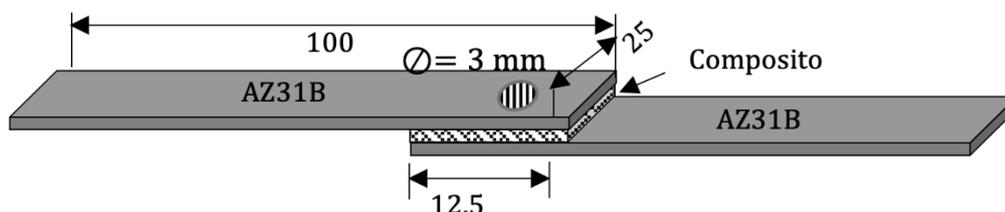


Figura 5.17: Provini forati per prove di taglio Lap Shear Test.

Il test è un metodo di prova standard per valutare le resistenze adesive in un giunto.

A differenza delle prove di trazione effettuate nel capitolo 4, in questo caso il provino è stato precedentemente forato per cui l'interesse di questo studio è quello di indagare come variano i risultati di resistenza al taglio.

La forza necessaria per provocare la rottura del provino viene dunque determinata sottoponendoli ad una sollecitazione tagliente modo II.

Le prove permettono di ottenere la resistenza a taglio dell'interfaccia τ mediante:

$$\tau = \frac{F}{A_{\text{incollaggio}}}$$

Dove F è la forza applicata al provino e $A_{\text{incollaggio}}$ è l'area effettiva di adesione.

Le prove meccaniche in questo studio sono state condotte utilizzando un dinamometro idraulico *STEP LAB™ EA05*, presso il laboratorio di caratterizzazione dei materiali dell'Università degli studi di Padova.

La procedura è la medesima per le prove di taglio effettuate nei provini non forati, nel capitolo precedente.

La macchina di trazione per questa prova opera ad una velocità di 1 mm/min, in Fig. 5.18 è raffigurata la configurazione adottata per le prove.

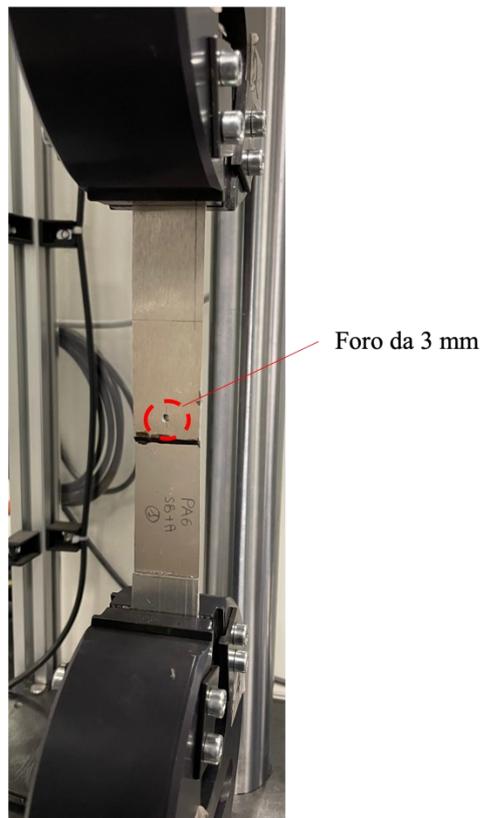


Figura 5.18: Set-up prova di taglio su provino forato.

5.4.1 Analisi dei risultati

Al fine di analizzare l'adesione tra il magnesio AZ31B sottoposto a diversi trattamenti superficiali (SA e P) e il materiale composito con due diverse matrici polimeriche, sono state effettuate delle prove di resistenza al taglio sui provini forati, in particolare 9 prove per ciascuna condizione sperimentale, per garantire la ripetibilità dei risultati.

Per permettere di ottenere un confronto tra i risultati ottenuti in funzione delle diverse condizioni di prova, in Fig. 5.19 sono rappresentate 4 curve tipiche tensione-corsa, ognuna riferita ad una particolare configurazione di FML.

Il trattamento di SA sul magnesio AZ31B ha permesso di ottenere i valori più alti di resistenza al taglio, per cui anche dopo la foratura gli FML con superfici sabbiare e ricotte sono più resistenti, la combinazione di sabbiatura e ricottura ha consentito di ottenere un forte legame meccanico e chimico che non è stato alterato dai processi di foratura.

La fosfatazione come già visto nei campioni non forati non permette di ottenere un legame forte tra i vari strati, dalle immagini SEM dopo i test meccanici di taglio in figura 4.10 risulta come i cristalli di fosfato non aderiscono al substrato metallico, provocando la rottura del FML a basse forze di sollecitazione.

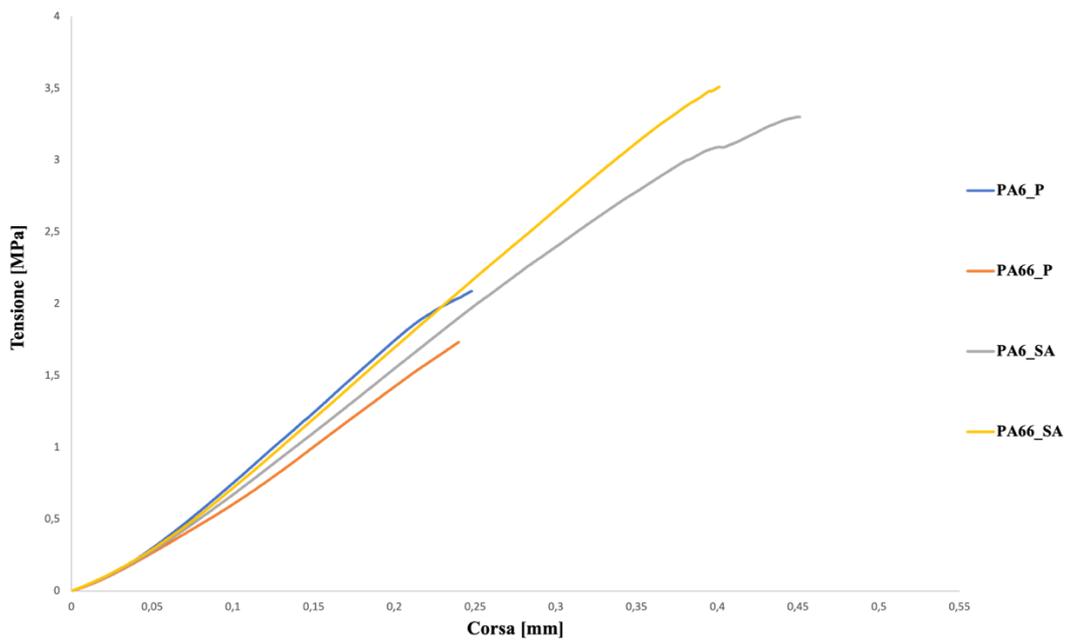


Figura 5.19: Risultati del test di taglio su 4 provini con condizioni diverse: trattamento SA e P su AZ31B; composito con matrice polimerica PA6 e PA66 rinforzato con fibre di vetro E.

Nella Fig. 5.20, vengono messe in confronto le tensioni di taglio medie per gli FML prima e dopo la foratura. Lo stress di taglio dei FML con il composito a base polimerica PA66 è rimasto pressoché uguale anche dopo la foratura. L'utilizzo della matrice polimerica di PA6 all'interno del composito ha influito sullo stress di taglio, dal grafico si denota come dopo la foratura i risultati medi delle tensioni siano diminuiti sia per la SA che per P.

I risultati ottenuti sono coerenti con quelli rappresentati in Fig. 5.12, si può affermare che la presenza del foro non pregiudica la rigidità degli FML caratterizzati da compositi con matrice polimerica PA66 grazie alla maggior resistenza termomeccanica, mentre danneggia la resistenza degli FML con PA6-GFRP.

Indipendentemente dalla presenza del foro e dai diversi trattamenti superficiali applicati al magnesio, la presenza di vuoti d'aria all'interfaccia metallo-composito rimane ancora il motivo principale di cedimento.

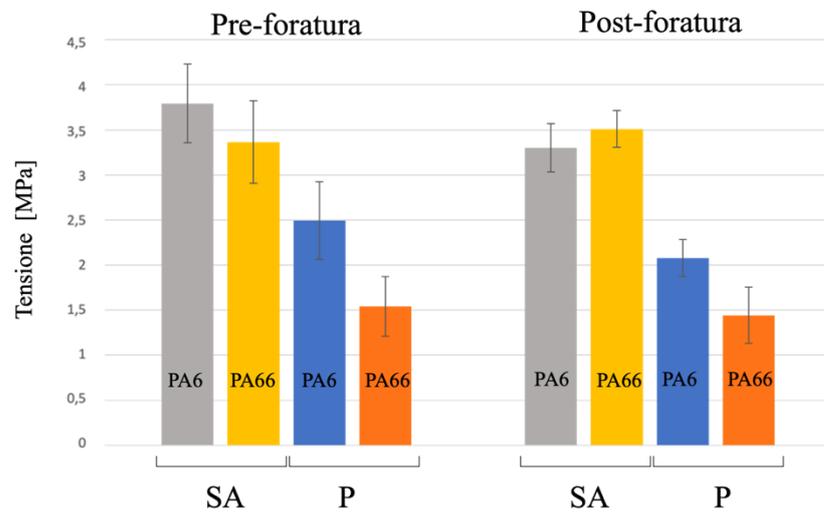


Figura 5.20: Risultati delle tensioni di taglio medie per FML prima della foratura e dopo la foratura.

CAPITOLO 6

CONCLUSIONI

L'obiettivo di questo lavoro è analizzare come i trattamenti superficiali sul magnesio AZ31B e le caratteristiche della matrice polimerica del materiale composito influenzano la foratura del FML.

Gli FML ottenuti con una tecnica di pressatura a caldo sono composti da un nucleo di polimero PA6/PA66 termoplastico rinforzato con fibre di vetro-E e fogli di lega di magnesio AZ31B. In letteratura sono presenti studi limitati riguardanti la produzione di FML con lega di magnesio e materiale composito ed è scarsa la ricerca fatta finora riguardo i possibili trattamenti superficiali sul magnesio per migliorare la qualità di adesione con il composito.

Per aumentare la resistenza della giunzione adesiva le superfici di magnesio sono state trattate superficialmente con due tipologie di trattamento distinte: la combinazione di sabbiatura e ricottura (SA) ed un trattamento di fosfatazione (P).

Per valutare l'effetto della modifica superficiale sulla lega di magnesio sono state eseguite una serie di analisi e prove mirate.

Il materiale è stato caratterizzato dal punto di vista della morfologia eseguendo delle analisi SEM, il processo di SA ha prodotto nella superficie del magnesio zone di picchi e valli alternate a cricche profonde, promettenti per una tipologia di incastro meccanico, la superficie del magnesio fosfatato presenta delle zone di cristalli di fosfato, possibili aree di legame chimico con il composito.

Per ottenere un'indicazione numerica sulla qualità della superficie ed analizzare la rugosità e complessità strutturale sono svolti degli studi al profilometro ottico 3D e di bagnabilità.

Le misure di rugosità ricavate sono coerenti con le immagini visualizzate al SEM, complessivamente la superficie sabbiata e ricotta presenta dei parametri qualitativamente migliori per essere un buon substrato di adesione. Le altezze dei picchi, la presenza frequente di zone di picco alternate a zone di valle, una complessità superficiale maggiore sono tutti dei buoni presupposti per creare un'interfaccia di adesione resistente.

Le misure di bagnabilità eseguite danno un'indicazione riguardante la predisposizione del metallo trattato a aderire con il materiale polimerico rinforzato. La fosfatazione applicata alle superfici di magnesio AZ31B ha permesso una riduzione dell'angolo di contatto del 86% rispetto alle misurazioni di AZ31B-SA. Il trattamento di fosfatazione aumenta l'energia superficiale del metallo, introducendo dei nuovi gruppi chimici come i fosfati che aumentano il carattere idrofilico del materiale promuovendo quindi le capacità adesive della lega.

In questo lavoro per la composizione del materiale composito oltre alla matrice PA6, già trattata in svariati studi, viene introdotta una matrice PA66.

L'analisi DSC ha permesso di valutare le temperature di fusione dei materiali compositi con matrice PA6 e con matrice PA66. L'utilizzo del PA66 all'interno del materiale composito rinforzato con fibre di vetro ha consentito un aumento della resistenza termica del 23% rispetto alla matrice polimerica PA6.

L'analisi di spettroscopia infrarossa FT-IR è stata effettuata sulle due tipologie di materiale composito per valutare le differenze chimiche delle due poliammidi. L'intensità maggiore dello spettro del PA66-GFRP corrisponde ad una maggiore cristallinità del polimero ed una quantità maggiore del gruppo metilenico.

Per la realizzazione di provini e la creazione della giunzione adesiva è stata utilizzata una soluzione innovativa, la pressatura a caldo, che consiste in un processo che combina la pressatura, il riscaldamento e il raffreddamento per ottenere dei giunti adesivi resistenti. Ai fini di un risultato di adesione ottimale, i trattamenti superficiali sulla lega di magnesio e la matrice polimerica che costituisce il composito giocano un ruolo chiave. Per comprendere la corretta adesione all'interfaccia metallo-composito sono state eseguite delle analisi di tomografia computerizzata (CT). L'utilizzo della matrice PA66-GFRP ha creato dei vuoti d'aria all'interfaccia di giunzione con il magnesio AZ31B, la temperatura di 275°C alla quale viene sottoposto FML caratterizzato da matrice polimerica di PA66 durante il processo di pressatura a caldo è fonte di sviluppo per le tensioni residue sul magnesio. Lo studio dell'interfaccia nel caso di AZ31B-P ha dimostrato una riduzione del numero di vuoti d'aria, dovuti alla migliore bagnabilità dimostrata dalla superficie fosfatata che comporta un'adesione migliore con il polimero.

Le prove meccaniche di taglio hanno permesso di valutare la resistenza adesiva di un giunto e di comprendere l'influenza di diversi trattamenti superficiali, le prove sono state effettuate secondo la normativa ASTM D1002-10 (2019) ed utilizzando un dinamometro idraulico *STEP LAB™ EA05*. Le indicazioni ottenute dalle curve tipiche tensione-spostamento, indicano che il trattamento di SA ha permesso di ottenere una resistenza al taglio maggiore rispetto al trattamento P. In secondo luogo, l'influenza della diversa matrice polimerica PA6/PA66 sottopone la giunzione a delle resistenze di taglio differenti, la presenza dei vuoti d'aria nel giunto AZ31B e PA66-GFRP influenza negativamente i risultati meccanici finali. La combinazione di magnesio SA e PA6-GFRP risulta avere la resistenza all'interfaccia più elevata, con una tensione media di rottura di 3,7 MPa ed un incremento di resistenza a rottura del 146% rispetto alla combinazione AZ31B-P e PA66-GFRP dimostratasi la peggiore. Dall'indagine SEM dopo la rottura del giunto, è visibile che la fosfatazione non crea un legame

stabile con la superficie di magnesio provocando una rottura di tipo adesivo che interessa l'intero distacco dell'interfaccia, diverso è il caso SA-AZ31B dove si verifica un danno di tipo coesivo, indice di una buona adesione all'interfaccia con il composito.

L'attuale interesse per le tecniche di foratura di FML è evidenziato in questo studio, dove è stata proposta una nuova metodologia di procedura ai fini di ottenere un foro di buona qualità esente da delaminazioni ed altre tipologie di danno strutturale.

Per la creazione dei fori è stato utilizzato un centro di lavorazione ad alta precisione *Kugler™ Micromaster 5X*, l'utensile utilizzato è una punta a sperone in carburo di tungsteno *DIXI™ 1290* di 3 mm di diametro e con parametri di lavoro una velocità di taglio di 60 m/min e un avanzamento di 0,03 mm/giro.

Grazie all'utilizzo di un dinamometro è stato possibile ricavare i grafici di forza di spinta e prestando attenzione all'interazione della punta dell'utensile con l'interfaccia (pari a 0,058 mm) si è reso possibile valutare la resistenza di quest'ultima. I dati ricavati denotano come l'utilizzo della matrice polimerica di PA66 ha permesso un aumento delle performance del 33% rispetto all'impiego del PA6 a parità di trattamento superficiale sul magnesio. I risultati dimostrano come l'azione di foratura ha provocato un'inversione di tendenza rispetto ai dati ottenuti dalle prove meccaniche.

Con una termocamera ad infrarossi è stato possibile ricavare le temperature durante il processo di foratura. Le temperature di perforazione delle due matrici polimeriche sono pressoché uguali (106°C) ma data la minore resistenza termica dimostrata dal PA6-GFRP, la perforazione potrebbe aver quindi compromesso la morfologia del polimero, rendendolo meno resistente e rigido al taglio, riducendo così la resistenza all'interfaccia.

I fori ottenuti sono stati ulteriormente analizzati con la tomografia computerizzata, per valutare la bontà della foratura. Le sezioni dei fori risultano intatte, sono assenti segni di delaminazione e cedimenti, l'utensile utilizzato ha permesso di ottenere un taglio netto garantendo un foro di alta qualità.

Per una valutazione finale riguardante l'influenza delle modifiche superficiali e delle diverse matrici polimeriche durante la perforazione sono state eseguite delle prove meccaniche di taglio ai giunti forati. Le superfici metalliche SA forniscono una maggiore forza di adesione con il materiale composito anche dopo la foratura, la fosfatazione come nel caso degli FML non forati è determinata da una scarsa adesione alla superficie del magnesio che comporta una resistenza limitata. Allo stesso tempo l'utilizzo di una matrice polimerica con una resistenza termica maggiore, come il PA66, aiuta a creare delle interfacce metallo-composito più resistenti alle sollecitazioni termiche indotte dalla foratura.

APPENDICE A

SCHEDA TECNICA PA6-GFRP E PA66-GFRP

Qui di seguito vengono riportate le schede tecniche relative ai materiali compositi utilizzati in questo lavoro.



Tepex® *dynalite* 102-RG600(x)/47%
Roving Glass - PA6 Consolidated Composite Laminate

Layup	Test Condition	According to Standard	Unit	Value	
				Longitudinal	Transversal
Fiber	-	-	-	E-Glass	
Weaving style	-	DIN ISO 9354	-	Twill 2/2	
Area weight (dry fabric)	-	DIN EN 12127	g/m ²	600	
Yarn/Yarn count	-	DIN EN 12654-2/3	tex	1200	
Yarn density	-	DIN EN 1049-2	1/cm	2.5	2.5
Weight rate	-	-	%	50	50
Polymer	-	-	-	Polyamide 6 (PA6)	
Fiber content (nominal)	-	-	vol.-%	47	
Thickness per layer (nominal)	-	-	mm	0.5	
Laminate density	-	ISO 1183-1	g/cm ³	1.80	

Mechanical properties	Test Condition	According to Standard	Unit	Value	
				Longitudinal	Transversal
Tensile modulus	23 °C, ISO 1110	ISO 527-4/5 ¹⁾	GPa	18	
Tensile strength	23 °C, ISO 1110	ISO 527-4/5 ¹⁾	MPa	380	
Tensile elongation at break	23 °C, ISO 1110	ISO 527-4/5 ¹⁾	%	2.3	
Tensile modulus	23 °C, dry	ISO 527-4/5 ¹⁾	GPa	23	
Tensile strength	23 °C, dry	ISO 527-4/5 ¹⁾	MPa	390	
Tensile elongation at break	23 °C, dry	ISO 527-4/5 ¹⁾	%	2.2	
Flexural modulus	23 °C, ISO 1110	ISO 14125 ²⁾	GPa	16	
Flexural strength	23 °C, ISO 1110	ISO 14125 ²⁾	MPa	300	
Flexural modulus	23 °C, dry	ISO 14125 ²⁾	GPa	20	
Flexural strength	23 °C, dry	ISO 14125 ²⁾	MPa	580	

© = LANXESS Performance Materials GmbH 2022 | all rights reserved
Phone: +49 (0)2961 96628-0 | Fax: +49 (0)2961 96628-500 | info@bond-laminates.de
www.tepex.com
Page 1 of 2 | Edition 2022-09-27



Tepex® *dynalite* 102-RG600(x)/47%
 Roving Glass - PA6 Consolidated Composite Laminate

Thermal properties	Test Condition	According to Standard	Unit	Value	
				Longitudinal	Transversal
Melting temperature	10 K/min	ISO 11357-3	°C	220	
Heat deflection temperature ³⁾	19 GPa	ISO 75-1/-3	°C	215	
Coefficient of linear thermal expansion	-35 °C to 23 °C, dry	ISO 11359-1/2	E ⁻⁶ /K	16	
Coefficient of linear thermal expansion	23 °C to 80 °C, dry	ISO 11359-1/2	E ⁻⁶ /K	18	

Legend

- : Not relevant
- dry: dry as manufactured
- ISO 1110: Conditioned acc. to ISO 1110, 70 °C, 62 % RH, equilibrium
- ¹⁾ Test specimen (250 x 25 x 2) mm
- ²⁾ Test specimen (80 x 25 x 2) mm
- ³⁾ Based on ISO 75-1/-3

* Bond-Laminates registered trademark

The values in the datasheet are for this specific composition only, the characteristics of composites depend on the reinforcement level and the fiber orientation. Non-standard thickness may also alter some or all of these properties. The data listed here fall within the normal range of product properties, but they should not be used to establish specification limits nor used alone as basis of design. The underlying tests were conducted at room temperature and with 2 mm specimen thickness.

This information and our technical advice - whether verbal, in writing or by way of trials - are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to verify the information currently provided - especially that contained in our safety data and technical information sheets - and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application, use and processing of our products and the products manufactured by you on the basis of our technical advice are beyond our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold and our advisory service is given in accordance with the current version of our General Conditions of Sale and Delivery.

Caution: Do not use this product in medical applications involving permanent implantation in human body.

Tepex® dynalite 101-RG600(x)/47%
Roving Glass - PA66 Consolidated Composite Laminate

Layup	Test Condition	According to Standard	Unit	Value	
				Longitudinal	Transversal
Fiber	-	-	-	E-Glass Roving	
Weaving style	-	DIN ISO 9354	-	Twill 2/2	
Area weight (dry fabric)	-	DIN EN 12127	g/m ²	800	
Yarn/Yarn count	-	DIN EN 12654-2/3	tex	1200	
Yarn density	-	DIN EN 1049-2	1/cm	2.5	2.5
Weight rate	-	-	%	50	50
Polymer	-	-	-	Polyamide 66 (PA66)	
Fiber content (nominal)	-	-	vol.-%	47	
Thickness per layer (nominal)	-	-	mm	0.5	
Laminate density	-	ISO 1183-1	g/cm ³	1.81	

Mechanical properties	Test Condition	According to Standard	Unit	Value	
				Longitudinal	Transversal
Tensile modulus	23 °C, ISO 1110	ISO 527-4/5 ¹⁾	GPa	19	
Tensile strength	23 °C, ISO 1110	ISO 527-4/5 ¹⁾	MPa	370	
Tensile elongation at break	23 °C, ISO 1110	ISO 527-4/5 ¹⁾	%	2.1	
Tensile modulus	23 °C, dry	ISO 527-4/5 ¹⁾	GPa	23	
Tensile strength	23 °C, dry	ISO 527-4/5 ¹⁾	MPa	380	
Tensile elongation at break	23 °C, dry	ISO 527-4/5 ¹⁾	%	2.0	
Flexural modulus	23 °C, ISO 1110	ISO 14125 ²⁾	GPa	17	
Flexural strength	23 °C, ISO 1110	ISO 14125 ²⁾	MPa	490	
Flexural modulus	23 °C, dry	ISO 14125 ²⁾	GPa	20	
Flexural strength	23 °C, dry	ISO 14125 ²⁾	MPa	600	

Tepex® *dynalite* 101-RG600(x)/47%

Roving Glass - PA66 Consolidated Composite Laminate

Thermal properties	Test Condition	According to Standard	Unit	Value	
				Longitudinal	Transversal
Melting temperature	10 K/min	ISO 11357-3	°C	260	
Heat deflection temperature ³⁾	19 GPa	ISO 75-1/-3	°C	> 250	
Coefficient of linear thermal expansion	-35 °C to 23 °C, dry	ISO 11359-1/-2	E ⁻⁶ /K	15.1	
Coefficient of linear thermal expansion	23 °C to 80 °C, dry	ISO 11359-1/-2	E ⁻⁶ /K	15.1	

Legend

- : Not relevant
 dry: dry as manufactured
 ISO 1110: Conditioned acc. to ISO 1110, 70 °C, 62 % RH, equilibrium
 1) Test specimen (250 x 25 x 2) mm
 2) Test specimen (80 x 25 x 2) mm
 3) Based on ISO 75-1/-3

* Bond-Laminates registered trademark

The values in the datasheet are for this specific composition only, the characteristics of composites depend on the reinforcement level and the fiber orientation. Non-standard thickness may also alter some or all of these properties. The data listed here fall within the normal range of product properties, but they should not be used to establish specification limits nor used alone as basis of design. The underlying tests were conducted at room temperature and with 2 mm specimen thickness.

This information and our technical advice - whether verbal, in writing or by way of trials - are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to verify the information currently provided - especially that contained in our safety data and technical information sheets - and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application, use and processing of our products and the products manufactured by you on the basis of our technical advice are beyond our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold and our advisory service is given in accordance with the current version of our General Conditions of Sale and Delivery.

Caution: Do not use this product in medical applications involving permanent implantation in human body.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Sinke, “Development of fibre metal laminates: Concurrent multi-scale modeling and testing,” *J Mater Sci*, vol. 41, no. 20, pp. 6777–6788, Oct. 2006, doi: 10.1007/s10853-006-0206-5.
- [2] R. D. F. S. Costa, R. C. M. Sales-Contini, F. J. G. Silva, N. Sebbe, and A. M. P. Jesus, “A Critical Review on Fiber Metal Laminates (FML): From Manufacturing to Sustainable Processing,” *Metals (Basel)*, vol. 13, no. 4, p. 638, Mar. 2023, doi: 10.3390/met13040638.
- [3] A. Asundi and A. Y. N. Choi, “Fiber metal laminates: An advanced material for future aircraft,” *J Mater Process Technol*, vol. 63, no. 1–3, pp. 384–394, Jan. 1997, doi: 10.1016/S0924-0136(96)02652-0.
- [4] L. B. Vogelesang and A. Vlot, “Development of fibre metal laminates for advanced aerospace structures,” *J Mater Process Technol*, vol. 103, no. 1, pp. 1–5, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0924-0136(00)00411-8.
- [5] T. Sinmazçelik, E. Avcu, M. Ö. Bora, and O. Çoban, “A review: Fibre metal laminates, background, bonding types and applied test methods,” *Mater Des*, vol. 32, no. 7, pp. 3671–3685, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.matdes.2011.03.011.
- [6] S. Bruschi, J. Cao, M. Merklein, and J. Yanagimoto, “Forming of metal-based composite parts,” *CIRP Annals*, vol. 70, no. 2, pp. 567–588, 2021, doi: 10.1016/j.cirp.2021.05.009.
- [7] H. El Etri, M. E. Korkmaz, M. K. Gupta, M. Gunay, and J. Xu, “A state-of-the-art review on mechanical characteristics of different fiber metal laminates for aerospace and structural applications,” *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 123, no. 9–10, pp. 2965–2991, Dec. 2022, doi: 10.1007/s00170-022-10277-1.
- [8] R. Das, A. Chanda, J. Brechou, and A. Banerjee, “Impact behaviour of fibre-metal laminates,” in *Dynamic Deformation, Damage and Fracture in Composite Materials and Structures*, Elsevier, 2023, pp. 535–598. doi: 10.1016/B978-0-12-823979-7.00019-3.
- [9] M. Sasso, E. Mancini, G. S. Dhaliwal, G. M. Newaz, and D. Amodio, “Investigation of the mechanical behavior of CARALL FML at high strain rate,” *Compos Struct*, vol. 222, p. 110922, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.compstruct.2019.110922.
- [10] R. J. H. Wanhill, *GLARE®: A versatile fibre metal laminate (FML) concept*, Aerospace Materials., vol. Volume 1. 2017.
- [11] Z. Asaee, S. Shadlou, and F. Taheri, “Low-velocity impact response of fiberglass/magnesium FMLs with a new 3D fiberglass fabric,” *Compos Struct*, vol. 122, pp. 155–165, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.compstruct.2014.11.038.
- [12] C. Ji, J. Hu, B. Wang, Y. Zou, Y. Yang, and Y. Sun, “Mechanical behavior prediction of CF/PEEK-titanium hybrid laminates considering temperature effect by artificial neural

- network,” *Compos Struct*, vol. 262, p. 113367, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.compstruct.2020.113367.
- [13] H. Xiao, M. T. H. Sultan, F. S. Shahar, M. Gaff, and D. Hui, “Recent developments in the mechanical properties of hybrid fiber metal laminates in the automotive industry: A review,” *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE*, vol. 62, no. 1, Jul. 2023, doi: 10.1515/rams-2022-0328.
- [14] Z. Ding, H. Wang, J. Luo, and N. Li, “A review on forming technologies of fibre metal laminates,” *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, vol. 4, no. 1, pp. 110–126, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.ijlmm.2020.06.006.
- [15] R. E, “Advantages and Disadvantages of Using Composite Laminates in The Industries,” *Modern Approaches on Material Science*, vol. 3, no. 2, Aug. 2020, doi: 10.32474/MAMS.2020.03.000158.
- [16] M. Harhash *et al.*, “Top-hat crashboxes of thermoplastic fibre-metal-laminates processed in one-step thermoforming: Experimental and numerical study,” *Compos B Eng*, vol. 226, p. 109367, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109367.
- [17] J. Zhang, Y. Zhu, H. Yuan, and W. Huang, “Failure behavior of sandwich beams with glass fiber-reinforced epoxy/aluminum laminates face-sheets and aluminum honeycomb core under three-point bending,” *Thin-Walled Structures*, vol. 177, p. 109476, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.tws.2022.109476.
- [18] L. M. Koh and S. M. Khor, “Current state and future prospects of sensors for evaluating polymer biodegradability and sensors made from biodegradable polymers: A review,” *Anal Chim Acta*, vol. 1217, p. 339989, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.aca.2022.339989.
- [19] A. A. Megahed, F. Abd El-Wadoud, A. Wagih, and A. M. Kabeel, “Effect of incorporating aluminum wire mesh on the notched and un-notched strengths of glass fiber/epoxy composites,” *Compos Struct*, vol. 263, p. 113695, May 2021, doi: 10.1016/j.compstruct.2021.113695.
- [20] E. P. Bonhin, S. David-Müzel, M. C. de Sampaio Alves, E. C. Botelho, and M. V. Ribeiro, “A review of mechanical drilling on fiber metal laminates,” *J Compos Mater*, vol. 55, no. 6, pp. 843–869, Mar. 2021, doi: 10.1177/0021998320957743.
- [21] N. Tamil Alagan *et al.*, “Investigation of the quality of Al-CFRP stacks when drilled using innovative approaches,” *CIRP J Manuf Sci Technol*, vol. 43, pp. 260–272, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.cirpj.2023.04.011.
- [22] M. Aamir, K. Giasin, M. Tolouei-Rad, and A. Vafadar, “A review: drilling performance and hole quality of aluminium alloys for aerospace applications,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 6, pp. 12484–12500, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.09.003.

- [23] M. Ostapiuk, B. Surowska, and J. Bieniaś, “Interface analysis of fiber metal laminates,” *Compos Interfaces*, vol. 21, no. 4, pp. 309–318, May 2014, doi: 10.1080/15685543.2014.854527.
- [24] M. E. Kazemi, L. Shanmugam, L. Yang, and J. Yang, “A review on the hybrid titanium composite laminates (HTCLs) with focuses on surface treatments, fabrications, and mechanical properties,” *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 128, p. 105679, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.compositesa.2019.105679.
- [25] G. W. Critchlow and D. M. Brewis, “Review of surface pretreatments for aluminium alloys,” *Int J Adhes Adhes*, vol. 16, no. 4, pp. 255–275, Jan. 1996, doi: 10.1016/S0143-7496(96)00014-0.
- [26] M. Drożdżiel-Jurkiewicz and J. Bieniaś, “Evaluation of Surface Treatment for Enhancing Adhesion at the Metal–Composite Interface in Fibre Metal-Laminates,” *Materials*, vol. 15, no. 17, p. 6118, Sep. 2022, doi: 10.3390/ma15176118.
- [27] X. Li, X. Zhang, H. Zhang, J. Yang, A. B. Nia, and G. B. Chai, “Mechanical behaviors of Ti/CFRP/Ti laminates with different surface treatments of titanium sheets,” *Compos Struct*, vol. 163, pp. 21–31, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.compstruct.2016.12.033.
- [28] X. Zhang *et al.*, “Effects of surface treatments and bonding types on the interfacial behavior of fiber metal laminate based on magnesium alloy,” *Appl Surf Sci*, vol. 427, pp. 897–906, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.09.024.
- [29] Z. Liu, E. Simonetto, A. Ghiotti, and S. Bruschi, “Experimental and numerical investigation of the effect of metal surface treatments on the delamination behaviour of magnesium alloy-based Fibre Metal Laminates,” *CIRP J Manuf Sci Technol*, vol. 38, pp. 442–456, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.cirpj.2022.05.015.
- [30] Z.-Z. Yin *et al.*, “Advances in coatings on biodegradable magnesium alloys,” *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 8, no. 1, pp. 42–65, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jma.2019.09.008.
- [31] X. Lu, X. Feng, Y. Zuo, P. Zhang, and C. Zheng, “Improvement of protection performance of Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy by DC anodic oxidation,” *Prog Org Coat*, vol. 104, pp. 188–198, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.11.001.
- [32] D. A. Kramer, “Magnesium, its Alloys and Compounds.”
- [33] J. Tan and S. Ramakrishna, “Applications of Magnesium and Its Alloys: A Review,” *Applied Sciences*, vol. 11, no. 15, p. 6861, Jul. 2021, doi: 10.3390/app11156861.
- [34] K. Kumar, R. S. Gill, and U. Batra, “Challenges and opportunities for biodegradable magnesium alloy implants,” *Materials Technology*, vol. 33, no. 2, pp. 153–172, Jan. 2018, doi: 10.1080/10667857.2017.1377973.

- [35] S. V. S. Prasad, S. B. Prasad, K. Verma, R. K. Mishra, V. Kumar, and S. Singh, “The role and significance of Magnesium in modern day research-A review,” *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 10, no. 1, pp. 1–61, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.jma.2021.05.012.
- [36] C. Moosbrugger and L. Marquard, *Engineering properties of magnesium alloys*.
- [37] A. F. Proff. Luigi Carrino, “I materiali compositi,” *tecnologia meccanica*.
- [38] T. Sathishkumar, S. Satheeshkumar, and J. Naveen, “Glass fiber-reinforced polymer composites – a review,” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 33, no. 13, pp. 1258–1275, Jul. 2014, doi: 10.1177/0731684414530790.
- [39] S. Sajan and D. Philip Selvaraj, “A review on polymer matrix composite materials and their applications,” *Mater Today Proc*, vol. 47, pp. 5493–5498, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.08.034.
- [40] S. Y. Park, W. J. Choi, H. S. Choi, and H. Kwon, “Effects of surface pre-treatment and void content on GLARE laminate process characteristics,” *J Mater Process Technol*, vol. 210, no. 8, pp. 1008–1016, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2010.01.017.
- [41] J. Li, Y. Li, M. Huang, Y. Xiang, and Y. Liao, “Improvement of aluminum lithium alloy adhesion performance based on sandblasting techniques,” *Int J Adhes Adhes*, vol. 84, pp. 307–316, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2018.04.007.
- [42] Z. Liu, E. Simonetto, A. Ghiotti, and S. Bruschi, “Experimental and numerical investigation of the effect of metal surface treatments on the delamination behaviour of magnesium alloy-based Fibre Metal Laminates,” *CIRP J Manuf Sci Technol*, vol. 38, pp. 442–456, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.cirpj.2022.05.015.
- [43] A. Ghiotti, S. Bruschi, M. Kain, L. Lizzul, E. Simonetto, and G. Tosello, “Simultaneous bonding and forming of Mg fibre metal laminates at high temperature,” *J Manuf Process*, vol. 72, pp. 105–114, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jmapro.2021.10.017.
- [44] B. M. Arkhurst, J. H. Kim, and M.-Y. Lee, “Hot metal pressing joining of carbon fiber reinforced plastic to AZ31 Mg alloy and the effect of the oxide surface layer on joint strength,” *Appl Surf Sci*, vol. 477, pp. 241–256, May 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.10.009.
- [45] L. Lizzul, M. Sorgato, A. Ghiotti, and S. Bruschi, “Surface Treatment to Promote Joining of Glass Fiber Reinforced Plastic and AZ31 Magnesium Alloy for Fiber Metal Laminates via Hot Metal Pressing,” *Key Eng Mater*, vol. 883, pp. 111–118, Apr. 2021, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.883.111.
- [46] L. Lizzul, R. Bertolini, M. Sorgato, A. Ghiotti, and S. Bruschi, “Drillability of Magnesium-Based Fiber Metal Laminates Obtained via Hot Metal Pressing with Different Metal Surface Treatments,” *Key Eng Mater*, vol. 926, pp. 1601–1608, Jul. 2022, doi: 10.4028/p-7174r2.

- [47] X. Zhang *et al.*, “Effect of surface treatment on the corrosion properties of magnesium-based fibre metal laminate,” *Appl Surf Sci*, vol. 396, pp. 1264–1272, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.131.
- [48] Y. CHENG, H. WU, Z. CHEN, H. WANG, and L. LI, “Phosphating process of AZ31 magnesium alloy and corrosion resistance of coatings,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 16, no. 5, pp. 1086–1091, Oct. 2006, doi: 10.1016/S1003-6326(06)60382-8.
- [49] W. Zai, Y. Su, H. C. Man, J. Lian, and G. Li, “Effect of pH value and preparation temperature on the formation of magnesium phosphate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy,” *Appl Surf Sci*, vol. 492, pp. 314–327, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.05.309.
- [50] X. Zheng, Z. Zhao, Z. Chu, H. Yin, and W. Wang, “Effect of surface treatment methods on the interfacial behavior of fiber metal laminate based on WE43 magnesium alloy,” *Int J Adhes Adhes*, vol. 110, p. 102957, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2021.102957.
- [51] L. Kouisni, M. Azzi, M. Zertoubi, F. Dalard, and S. Maximovitch, “Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part 1: study of the formation and the growth of zinc phosphate films,” *Surf Coat Technol*, vol. 185, no. 1, pp. 58–67, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.061.
- [52] R. Amini and A. A. Sarabi, “The corrosion properties of phosphate coating on AZ31 magnesium alloy: The effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) as an eco-friendly accelerating agent,” *Appl Surf Sci*, vol. 257, no. 16, pp. 7134–7139, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.03.072.
- [53] X. Zhang *et al.*, “Effect of surface treatment on the corrosion properties of magnesium-based fibre metal laminate,” *Appl Surf Sci*, vol. 396, pp. 1264–1272, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.131.
- [54] “[https://www.olympus-ims.com/it/metrology/surface-roughness-measurement-portal/parameters/#!cms\[focus\]=cmsContent14708](https://www.olympus-ims.com/it/metrology/surface-roughness-measurement-portal/parameters/#!cms[focus]=cmsContent14708).”
- [55] M. S. Islam, L. Tong, and P. J. Falzon, “Influence of metal surface preparation on its surface profile, contact angle, surface energy and adhesion with glass fibre prepreg,” *Int J Adhes Adhes*, vol. 51, pp. 32–41, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2014.02.006.
- [56] B. M. Arkhurst, J. H. Kim, and M.-Y. Lee, “Hot metal pressing joining of carbon fiber reinforced plastic to AZ31 Mg alloy and the effect of the oxide surface layer on joint strength,” *Appl Surf Sci*, vol. 477, pp. 241–256, May 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.10.009.
- [57] M. Wahba, Y. Kawahito, and S. Katayama, “Laser direct joining of AZ91D thixomolded Mg alloy and amorphous polyethylene terephthalate,” *J Mater Process Technol*, vol. 211, no. 6, pp. 1166–1174, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2011.01.021.

- [58] A. N. Fuchs, F. X. Wirth, P. Rinck, and M. F. Zaeh, “Laser-generated Macroscopic and Microscopic Surface Structures for the Joining of Aluminum and Thermoplastics using Friction Press Joining,” *Phys Procedia*, vol. 56, pp. 801–810, 2014, doi: 10.1016/j.phpro.2014.08.088.
- [59] F. Balle, G. Wagner, and D. Eifler, “Ultrasonic Metal Welding of Aluminium Sheets to Carbon Fibre Reinforced Thermoplastic Composites,” *Adv Eng Mater*, vol. 11, no. 1–2, pp. 35–39, Jan. 2009, doi: 10.1002/adem.200800271.
- [60] L. Lizzul, M. Sorgato, A. Ghiotti, and S. Bruschi, “Surface Treatment to Promote Joining of Glass Fiber Reinforced Plastic and AZ31 Magnesium Alloy for Fiber Metal Laminates via Hot Metal Pressing,” *Key Eng Mater*, vol. 883, pp. 111–118, Apr. 2021, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.883.111.
- [61] J. P. Kruth, M. Bartscher, S. Carmignato, R. Schmitt, L. De Chiffre, and A. Weckenmann, “Computed tomography for dimensional metrology,” *CIRP Annals*, vol. 60, no. 2, pp. 821–842, 2011, doi: 10.1016/j.cirp.2011.05.006.
- [62] F. J. P. Chaves, L. F. M. da Silva, M. F. S. F. de Moura, D. A. Dillard, and V. H. C. Esteves, “Fracture Mechanics Tests in Adhesively Bonded Joints: A Literature Review,” *J Adhes*, vol. 90, no. 12, pp. 955–992, Nov. 2014, doi: 10.1080/00218464.2013.859075.
- [63] X. Zheng, Z. Zhao, Z. Chu, H. Yin, and W. Wang, “Effect of surface treatment methods on the interfacial behavior of fiber metal laminate based on WE43 magnesium alloy,” *Int J Adhes Adhes*, vol. 110, p. 102957, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2021.102957.
- [64] D. Geng *et al.*, “Delamination formation, evaluation and suppression during drilling of composite laminates: A review,” *Compos Struct*, vol. 216, pp. 168–186, May 2019, doi: 10.1016/j.compstruct.2019.02.099.
- [65] L. Lizzul, R. Bertolini, M. Sorgato, A. Ghiotti, and S. Bruschi, “Drillability of Magnesium-Based Fiber Metal Laminates Obtained via Hot Metal Pressing with Different Metal Surface Treatments,” *Key Eng Mater*, vol. 926, pp. 1601–1608, Jul. 2022, doi: 10.4028/p-7174r2.
- [66] M. A. Doğan, Ş. Yazman, L. Gemi, M. Yildiz, and A. Yapici, “A review on drilling of FML stacks with conventional and unconventional processing methods under different conditions,” *Compos Struct*, vol. 297, p. 115913, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.compstruct.2022.115913.

RINGRAZIAMENTI:

Ringrazio la professoressa Rachele che è stata per me un ottimo mentore, una guida pronta a fornirmi indicazioni, suggerimenti ed insegnamenti per l'intero percorso di elaborazione e stesura di questo lavoro.

Ringrazio la professoressa Bruschi per avermi dato l'occasione di realizzare questa tesi.

Ringrazio Andrea, una grande persona ed un brillante ingegnere, per la sua pazienza e per le conoscenze trasmesse.

Ringrazio di cuore la mia famiglia per avermi concesso il privilegio di portare a termine questo percorso di studi, sostenendomi e motivandomi in ogni piccola difficoltà riscontrata durante questi anni, non potrò mai esservi grato a sufficienza.

Ringrazio i miei amici per avermi regalato momenti di spensieratezza e felicità.