

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”

FACOLTÀ DI INGEGNERIA



**Dottorato di ricerca in Ingegneria Chimica,
dei Materiali e della Produzione
XIX ciclo**

**TECNICHE DI PROCESSO E PROPRIETÀ DI MATERIALI
COMPOSITI A MATRICE TERMOPLASTICA CON
APPLICAZIONE NEL SETTORE AEROSPAZIALE**

Coordinatore

**CH.MO PROF.
Nino Grizzuti**

**Candidato
Ing. Gianluca Casula**

Relatore

**CH. MO PROF.
Domenico Acierno**

Tutor

Ing. Fiorenzo Lenzi

Indice

INDICE DELLE FIGURE	4
INDICE DELLE TABELLE.....	9
INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI	10
CAPITOLO 1 - MATERIALI COMPOSITI E LORO PROPRIETÀ.....	13
1.1 - Compositi a matrice termoindurente	13
1.2 - Principali tecniche di manifattura di compositi termoindurenti	15
1.2.1 - L'Autoclave.....	15
1.2.2 - Filament Winding	17
1.3 - Compositi a matrice termoplastica	19
1.3.1 - Parametri di processo di compositi a matrice termoplastica	20
1.4 - Tecniche di processo manifattura di compositi termoplastici	22
1.4.1 - Stampaggio	22
1.5 - Tecniche di deposizione automatizzata	24
1.5.1 - Sistemi di Consolidamento di CFRP a matrice termoplastica di tipo "Laser Assisted"	25
1.5.2 - Sistemi di Consolidamento di CFRP a matrice termoplastica di tipo "Hot Gas Assisted"	28
1.5.3 - Sistemi di Consolidamento di compositi a matrice termoplastica di tipo "Ultrasonic Assisted"	29
1.6 - Il processo di consolidamento in "situ"	31
1.6.1 - Consolidamento non isoterma	33
1.6.1.1 - Intimate contact	34
1.6.1.2 - Polymer Healing.....	36
1.6.1.3 - Impregnazione delle fibre	37
1.7 - Proprietà dei compositi a matrice termoplastica.....	39
1.7.1 - Proprietà chimico fisiche di CFRP a matrice termoplastica.....	41
1.7.2 - Applicazioni Aeronautiche di compositi termoplastici	43
1.7.3 - Resistenza all'impatto.....	47
CAPITOLO 2 - APPLICAZIONE DI COMPOSITI TERMOPLASTICI NEL SETTORE AEROSPAZIALE	51
2.1 - Proprietà di compositi termoplastici a basse temperature	51
2.2 - Proprietà meccaniche a basse temperature.....	54
2.3 - Degradazione termo-fisica di compositi termoplastici.....	56
2.3.1 - Fenomeni di Leakage in compositi	57
2.4 - Materiali compositi applicati allo stoccaggio di liquidi criogenici.....	62
2.4.1 - Caratteristiche di un serbatoio in composito.....	65
2.5 - La propulsione Aerospaziale a combustibile liquido.	66
2.5.1 - Sistemi a propulsore liquido bi-propellente.....	68
CAPITOLO 3 - MATERIALI E TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE.....	75
3.1 - Materiali utilizzati	75
3.2 - Caratterizzazione chimico-fisica.....	77
3.2.1 - Prove statiche a 0° e 90°	77
3.2.2 - Test meccanico per la determinazione dell'ILSS.....	78
3.2.3 - Test meccanico per la determinazione dell'Apparent Strength di anelli in composito.....	80
3.2.4 - Prove di impatto	81
3.2.5 - Microscopia ottica	86
3.2.6 - Analisi non distruttiva di anelli in composito	88
3.2.6.1 - Introduzione e definizioni: il metodo degli ultrasuoni.....	89
3.2.6.2 -Strumentazione impiegata e set-up sperimentale.....	93
3.3 - Analisi termica	94
3.3.1 - Analisi dinamico meccanica (DMA).....	94
3.3.2 - Analisi termogravimetrica, calorimetrica e termomeccanica.....	98

CAPITOLO 4 - PARTE SPERIMENTALE: REALIZZAZIONE DI MANUFATTI	99
.....
4.1 - Macchina di Fiber Placement	99
4.1.1 - Setup dei parametri di processo	101
4.1.2 - Generazione del pattern di avvolgimento e procedura di avvolgimento	102
4.2 - Realizzazione di laminati in composito a matrice termoplastica	104
CAPITOLO 5 - RISULTATI E DISCUSSIONE: PROVE PER LA VALUTAZIONE DELLA QUALITÀ DEI MANUFATTI	107
.....
5.1 - Analisi degli effetti dei parametri di processo sulla resistenza a taglio interlaminare	108
5.2 - Valutazione della resistenza a taglio interlaminare (ILSS).....	115
5.3 - Studio del grado di cristallinità	121
5.4 - Microscopia ottica di anelli in composito a matrice termoplastica	126
5.5 - Controlli non distruttivi di anelli in composito	130
5.6 - Microscopia ottica di pannelli	139
5.7 - Analisi non distruttiva di pannelli in composito	140
CAPITOLO 6 - RISULTATI E DISCUSSIONE: CARATTERIZZAZIONE DEI PANNELLI REALIZZATI	145
.....
6.1 - Analisi meccanica	145
6.1.1 - Confronto con compositi termoindurenti	147
6.2 - Interlaminar Shear Strength (ILSS) di pannelli piani	150
6.3 - Apparent tensile strength di ring in compositi a matrice termoplastica.....	153
6.3.1 - Confronto dei risultati di Apparent Strength con quelli di compositi a matrice termoindurente per applicazioni simili.....	155
6.4 - Comportamento ad impatto di compositi a matrice termoplastica	157
6.5 - Analisi non distruttiva su campioni laminati piani impattati non condizionati e condizionati.	173
.....
6.6 - Analisi ottica microscopica dopo impatto.....	190
6.7 - Analisi termica	194
6.7.1 - Analisi termo-meccanica (TMA).....	194
6.7.2 - Stabilità termica di compositi a matrice termoplastica	199
6.7.3 - Analisi dinamico meccanica di compositi a matrice termoplastica	206
CONCLUSIONI	210
APPENDICE 1.....	215
APPENDICE 2.....	216
BIBLIOGRAFIA	218

Indice delle figure

<i>Figura 1.1. Rappresentazione in sezione degli elementi che costituiscono il sacco a vuoto.....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 1.2. Impianto di autoclave in uso presso i laboratori TEMA (Tecnologie E Materiali Avanzati) del C.I.R.A. (Centro Italiano Ricerche Aerospaziali)</i>	<i>16</i>
<i>Figura 1.3. Impianto di Filament Winding in uso presso i laboratori TEMA (Tecnologie E Materiali Avanzati) del C.I.R.A (Centro Italiano Ricerche Aerospaziali).</i>	<i>19</i>
<i>Figura 1.4. Variazione della cristallinità con la velocità di raffreddamento durante il processo di stampaggio di compositi a matrice termoplastica.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 1.5. Fenomeni che interessano il processo di stampaggio di CFRP a matrice termoplastica.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 1.6. Pressa automatica a piatti caldi impiegata per lo stampaggio di provini in composito a matrice termoplastica.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 1.7. Componenti principali del processo di consolidamento on-line</i>	<i>25</i>
<i>Figura 1.8. Impianto per il consolidamento in “situ” di compositi a matrice termoplastica mediante laser Beam.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 1.9. Variazione dell’Interlaminar Shear Strenght in funzione della potenza del laser impiegata.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 1.10. Impianto per il consolidamento in “situ” di compositi a matrice termoplastica mediante laser Beam</i>	<i>27</i>
<i>Figura 1.11. Sistema di consolidamento in “situ” di compositi a matrice termoplastica di tipo “Hot Gas assisted”</i>	<i>29</i>
<i>Figura 1.12. Sistema di consolidamento in “situ” di CFRP a matrice termoplastica che sfrutta l’energia fornita dal riscaldamento ultrasonico</i>	<i>31</i>
<i>Figura 1.13. Temperature e profili di pressione durante il processo di consolidamento in “situ” ..</i>	<i>32</i>
<i>Figura 1.14. Rappresentazione schematica dei meccanismi che intervengono durante il consolidamento non isoterma.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 1.15. Rappresentazione dell’irregolarità superficiale di preimpregnati attraverso la schematizzazione di rettangoli equispaziati</i>	<i>34</i>
<i>Figura 1.16. Rappresentazione della distribuzione di rettangoli equispaziati sotto l’effetto di una pressione applicata.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 1.17. Rappresentazione del modello di impregnazione di un Tow di fibre di carbonio.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 1.18. Rappresentazione schematica della distinzione tra morfologia amorfa e semicristallina in polimeri semicristallini.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 1.19. Modello di elicottero EH 101 in cui sono stati utilizzati compositi a matrice termoplastica.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 1.20. Modello di Jet F-22 - Lockheed Martin.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 1.21. Immagine del Jet RAFALE e particolare realizzato in composito</i>	<i>45</i>
<i>Figura 1.22. Componenti strutturali realizzati in composito termoplastico: nella figura a) è mostrato un particolare in metallo mentre in figura b) è raffigurato lo stesso componente in composito termoplastico</i>	<i>47</i>
<i>Figura 1.23. Meccanismo di formazione delle delaminazioni</i>	<i>49</i>
<i>Figura 1.24. Tipologie di delaminazione</i>	<i>50</i>
<i>Figura 2.1. Diagramma sforzo deformazione per il PC e il HDPE a 4.2 e 77 K.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 2.2. Effetti dell’esposizione di compositi rinforzati a carboresina a condizioni criogeniche: figura 1) fibre e resina a temperatura ambiente; figura 2) in condizioni criogeniche la matrice polimerica si contrae maggiormente rispetto alla fibre di rinforzo causando deformazioni termiche all’interfaccia fibra e matrice</i>	<i>53</i>
<i>Figura 2.3. Sviluppo di cricche nel composito laminato.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 2.4. Percorsi di perdita all’intersezione di due cricche della matrice polimerica in CFRP ..</i>	<i>60</i>
<i>Figura 2.5. Immagine del vettore Shuttle durante la fase di volo in atmosfera</i>	<i>67</i>
<i>Figura 2.6. Schema di un sistema propulsivo a combustibile liquido bi-propellente</i>	<i>70</i>
<i>Figura 2.7. Esempi di configurazioni di serbatoi criogenici.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 2.8. Schema di un propulsore liquido bicomponente del tipo tank-pressure-fed</i>	<i>73</i>
<i>Figura 2.9. Schema di un propulsore liquido bicomponente del tipo pump-pressure-fed</i>	<i>73</i>

Figura 3.1. Formule di struttura delle matrici termoplastiche selezionate.....	76
Figura 3.2. Macchina di prova INSTRON 4505 per test a trazione statica.....	78
Figura 3.3. Rappresentazione della geometria dei provini.....	79
Figura 3.4. Immagine dell'impianto di prova utilizzato.....	79
Figura 3.5. Immagine dell'attrezzatura per prove su anelli.....	81
Figura 3.6. Drop weight test.....	82
Figura 3.7. Drop weight Fractovis (CEAST).....	83
Figura 3.8. Area per l'afferraggio del provino.....	83
Figura 3.9. Parte interna della torre di caduta.....	84
Figura 3.10. Testa del dardo utilizzata nei test.....	84
Figura 3.11. Forze agenti sul dardo.....	85
Figura 3.12. Microscopio ottico LEICA DM RXE.....	87
Figura 3.13. Descrizione del setup strumentale.....	89
Figura 3.14. Tecnica della Pulse-Echo con acqua come mezzo di accoppiamento. Il Trasmettitore fa anche da Ricevitore. La sonda è disposta perpendicolarmente alla superficie del campione, in tal caso si induce la propagazione di onde longitudinali.....	91
Figura 3.15. A-scan, visualizzazione del segnale ricevuto tramite oscilloscopio. Le distanze temporali tra i picchi sono tempi di andata e ritorno, quindi convertite in lunghezze, rappresentano il doppio degli spessori.....	92
Figura 3.16. Immagine del sistema usato per gli NDE.....	94
Figura 3.17. Apparecchiatura impiegata per i test DMA.....	96
Figura 3.18. Setup sperimentale di una prova.....	97
Figura 4.1. Schema descrittivo di assemblaggio del tool di processo.....	100
Figura 4.2. Impianto di Fiber Placement completo di testa di deposizione per il consolidamento in "situ" di CFRP a matrice termoplastica.....	101
Figura 4.3. Ciclo di stampaggio impiegato per la realizzazione di laminati in PEEK/IM7.....	105
Figura 4.4. Ciclo di stampaggio impiegato per la realizzazione di laminati in PPS/IM7.....	105
Figura 4.5. Ciclo di stampaggio impiegato per la realizzazione di laminati in TPI/IM7.....	105
Figura 4.6. Immagine di una selezione di laminati in composito realizzati in PEEK/IM7 con sequenze di laminazione unidirezionale, [0/90] _s e quasi isotrope.....	106
Figura 5.1 (a). Grafico della distribuzione normale degli effetti standardizzati.....	111
Figura 5.1 (b). Carta di Pareto degli effetti standardizzati.....	111
Figura 5.2 (a). Grafico della distribuzione normale degli effetti standardizzati per il modello ridotto.....	112
Figura 5.2 (b). Carta di Pareto degli effetti standardizzati per il modello ridotto.....	112
Figura 5.3. Grafici dei residui per il modello ridotto.....	113
Figura 5.4 (a). Grafico delle interazioni dei parametri di processo sui valori medi di ILSS.....	114
Figura 5.4 (b). Grafico delle interazioni dei parametri di processo sui valori medi di ILSS.....	115
Figura 5.5. Confronto dei valori di ILSS per provini in PPS/IM7 realizzati con tre temperature di processo diverse e pari rispettivamente a 400°C, 420°C e 450°C.....	117
Figura 5.6. Andamento della resistenza a taglio interlaminare in funzione dello spostamento per i provini delle SERIE_V1_P1 (grafico a), SERIE_V1_P2 (grafico b), SERIE_V1_P3 (grafico d) e SERIE_V2_P1 (grafico c).....	118
Figura 5.7. Andamento della resistenza a taglio interlaminare in funzione dello spostamento per i provini delle SERIE_V2_P2 (grafico e), SERIE_V2_P3 (grafico f), SERIE_V3_P1 (grafico g) e SERIE_V3_P2 (grafico h).....	119
Figura 5.8. Andamento della resistenza a taglio interlaminare in funzione dello spostamento per i provini delle SERIE_V3_P3.....	119
Figura 5.9. Confronto dei valori medi di resistenza a taglio interlaminare.....	120
Figura 5.10. Test per la determinazione dell'ILSS condotto su ring in PPS/CF condizionati e facenti parte del lotto realizzato con V pari 1 4mm/s e P pari a 1,5 bar.....	121
Figura 5.11. Analisi termica (DSC) eseguita su di un campione di prepreg in PPS/CF di peso pari a 10 mg e con rampa di riscaldamento pari a 10°C/min.....	123
Figura 5.12. Analisi termica (DSC) eseguita su di un campione di composito prelevato dal ring N°9 in PPS/IM7 e con rampa di riscaldamento pari a 10°C/min.....	124
Figura 5.13. Analisi termica (DSC) eseguita su di un campione di composito prelevato dal ring N°5 in PPS/IM7 e con rampa di riscaldamento pari a 10°C/min.....	124
Figura 5.14. Analisi termica (DSC) eseguita su di un campione di composito prelevato dal ring N°6 in PPS/IM7 e con rampa di riscaldamento pari a 10°C/min.....	124

Figura 5.15. Correlazione tra i dati delle prove meccaniche per la determinazione della resistenza a taglio interlaminare (ILSS) e i valori del grado di cristallinità.	126
Figura 5.16. Descrizione dello schema di taglio per 4 campioni di un ring in composito	127
Figura 5.17 (a). Immagine al MZ 12 con obj.2x di un campione ottimizzato della serie PPS/CF_420°C_V4_1.5bar.....	127
Figura 5.18. Osservazioni fatte su di un provino della serie non ottimizzate PPS/IM7_420°C_V2_P1bar prima e dopo del testing meccanico per la determinazione della resistenza a taglio interlaminare.....	128
Figura 5.19. Immagine al MZ 12 con obj. 2 x di un provino ottimizzato non condizionato prima e dopo il testing meccanico per l'ILSS.....	129
Figura 5.20 Immagine al MZ 12 con obj. 2 x di un provino ottimizzato condizionato in azoto liquido prima e dopo il testing meccanico per l'ILSS.....	129
Figura 5.21. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Int-Ring_PPS/CF_20Ply_ott._cond_LN2_tipo_B.....	133
Figura 5.22. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Ext-Ring_PPS/CF_20Ply_ott._cond_LN2_tipo_B.....	134
Figura 5.23. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan:	134
provino Int-Ring_PPS/CF_20Ply_ott._non_condizionato	134
Figura 5.24. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan:	135
provino Ext-Ring_PPS/CF_20Ply_ott._non_condizionato	135
Figura 5.25. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Int-Ring_PPS/CF_40Ply_ott._cond_LN2_tipo_B.....	135
Figura 5.26. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Ext-Ring_PPS/CF_40Ply_ott._cond_LN2_tipo_B.....	136
Figura 5.27. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Int-Ring_PPS/CF_40Ply_ott._non_condizionato	136
Figura 5.28. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Ext-Ring_PPS/CF_40Ply_ott._non_condizionato	137
Figura 5.29. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Int-Ring_PPS/CF_40Ply_P_1bar._non_condizionato.....	137
Figura 5.30. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Ext-Ring_PPS/CF_40Ply_P_1bar._non_condizionato.....	138
Figura 5.31. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan:provino Int-Ring_PPS/CF_40Ply_P_2_bar._non_condizionato.....	138
Figura 5.32. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Ext-Ring_PPS/CF_40Ply_P_2_bar._non_condizionato.....	139
Figura 5.33. Indagine NDE per il campione 01_UD_PEEK/IM7: i grafici a e c sono istogrammi e i grafici b e d sono C-scan relativi all'ampiezza del segnale e al tempo di volo.	141
Figura 5.34. Indagine NDE per il campione 02_UD_PEEK/IM7_C.....	142
Figura 5.35. Indagine NDE per il campione 03_UD_PPS/IM7.....	143
Figura 5.36. Indagine NDE per il campione 04_UD_PPS/IM7_C.....	143
Figura 6.1. Confronto e variazione dei valori di resistenza rottura in direzione longitudinale per provini composti in PPS/CF E PEEK/CF non condizionati e condizionati in azoto liquido.	146
Figura 6.2. Confronto e variazione dei valori di resistenza rottura in direzione trasversale per provini in composito in PPS/CF E PEEK/CF non condizionati e condizionati in azoto liquido. .	146
Figura 6.3. Confronto e variazione dei valori dei moduli elastici in direzione longitudinale per provini in PPS/CF E PEEK/CF non condizionati e condizionati in azoto liquido.....	146
Figura 6.4. Confronto e variazione dei valori di modulo elastico in direzione trasversale per provini in PPS/CF E PEEK/CF non condizionati e condizionati in azoto liquido.....	147
Figura 6.5. Confronto della resistenza a trazione [MPa] per i campioni della serie EX1515_90, EX1522_90 e UF3339_90.....	148
Figura 6.6. Confronto della resistenza a trazione [MPa] per i campioni della serie EX1515_0, EX1522_0 e UF3339_0.....	148
Figura 6.7. Confronto dei valori di modulo elastico [MPa] per i campioni della serie EX1515_90 ,EX1522_90 e UF3339_90.....	149
Figura 6.8. Confronto dei valori di modulo elastico [GPa] per i campioni della serie EX1515_0, EX1522_0 e UF3339_0.....	149
Figura 6.9. Variazione dell'ILSS in funzione dello spostamento per i provini della serie PEEK/CF_0°_non-condizionati.....	151

Figura 6.10. Variazione dell'ILSS in funzione dello spostamento per i provini della serie PEEK/CF_0°_condizionati	152
Figura 6.11. Variazioni del valor medio nei dati di ILSS per provini piani non condizionati e condizionati in azoto liquido.....	152
Figura 6.12. Grafico della resistenza apparente per campioni in PPS/CF non condizionati.....	154
Figura 6.13. Grafico della resistenza apparente per campioni in PPS/CF condizionati.....	154
Figura 6.14. Grafico della variazione della resistenza apparente per campioni in PPS/CF non condizionati e condizionati in azoto liquido.....	155
Figura 6.15. Confronto dei valori della resistenza a trazione apparente per i sistemi CFRP testati	156
Figura 6.16. Fasi di condizionamento dei provini	158
Figura 6.17. Immagine del software d'interfaccia della macchina di prova	159
Figura 6.18 a) Curva forza-energia in funzione del tempo per il provino in PEEK/CF_0/90_5J..	165
Figura 6.18 b) Curva velocità-deformazione in funzione del tempo per il provino di in PEEK/CF_0/90_5J.....	165
Figura 6.19 a) Curva forza-energia in funzione del tempo per il provino in PEEK/CF_0/90_C_5J	166
Figura 6.19 b) Curva velocità-deformazione in funzione del tempo per il provino in PEEK/CF_0/90_C_5J	166
Figura 6.20 a) Curva forza-energia in funzione del tempo per il provino in PEEK/CF_0/90_60 J	167
Figura 6.20 b) Curva velocità-deformazione in funzione del tempo per il provino in PEEK/CF_0/90_60 J.....	168
Figura 6.21 a) Curva forza-energia in funzione del tempo per il provino di PEEK/CF_0/90_C_60J	168
Figura 6.21 b) Curva velocità-deformazione in funzione del tempo per il provino di PEEK/CF_0/90_C_60J	169
Figura 6.22. Energie assorbite a 45 J di impatto nominale applicato.	170
Figura 6.23 Energie assorbite a 60 J di impatto nominale applicato.	170
Figura 6.24. Forza massima di contatto relativa alle prove effettuate a 5 J (provini non condizionati).....	170
Figura 6.25. Forza massima di contatto relativa alle prove effettuate a 5 J (provini condizionati).....	171
Figura 6.26 (a). Variazione della dimensione del danno visibile al variare dell'energia di impatto per provini 0/90 non condizionati e condizionati	172
Figura 6.26 (b). Variazione della dimensione del danno visibile al variare dell'energia di impatto per provini quasi- isotropi non condizionati e condizionati.....	172
Figura 6.26 (c). Variazione della dimensione del danno visibile al variare dell'energia di impatto per provini unidirezionali non condizionati e condizionati.....	173
Figura 6.27. Indagine NDE per il campione 01_PEEK/IM7_0/90: i grafici a e c sono istogrammi e i grafici b e d sono C-scan relativi all'ampiezza del segnale e al tempo di volo.	175
Figura 6.28. Indagine NDE per il campione 02_PEEK/IM7_0/90_5J.	175
Figura 6.29. Indagine NDE per il campione 03_PEEK/IM7_0/90_C.....	176
Figura 6.30. Indagine NDE per il campione 04_PEEK/IM7_0/90_C_5J.....	176
Figura 6.31. Indagine NDE per il campione 05_PPS/IM7_0/90: i grafici a e c sono istogrammi e i grafici b e d sono C-scan relativi all'ampiezza del segnale e al tempo di volo.	177
Figura 6.32. Indagine NDE per il campione 06_PPS/IM7_0/90_5J.	178
Figura 6.33. Indagine NDE per il campione 07_PPS/IM7_0/90_C.....	178
Figura 6.34. Indagine NDE per il campione 08_PPS/IM7_0/90_C_5J.....	179
Figura 6.35. Indagine NDE per il campione 09_TPI/IM7_0/90: i grafici a e c sono istogrammi e i grafici b e d sono C-scan relativi all'ampiezza del segnale e al tempo di volo	180
Figura 6.36. Indagine NDE per il campione 10_TPI/IM7_0/90_5J	180
Figura 6.37. Indagine NDE per il campione 11_TPI/IM7_0/90_C.....	181
Figura 6.38. Indagine NDE per il campione 12_TPI/IM7_0/90_C_5J.....	181
Figura 6.39. Indagine NDE per il campione 13_PEEK/IM7_Q: i grafici a e c sono istogrammi e i grafici b e d sono C-scan relativi all'ampiezza del segnale e al tempo di volo.	182
Figura 6.40. Indagine NDE per il campione 14_PEEK/IM7_Q_5J.....	183
Figura 6.41. Indagine NDE per il campione 15_PEEK/IM7_Q_C.....	183
Figura 6.42. Indagine NDE per il campione 16_PEEK/IM7_Q_C_5J.....	184

Figura 6.43. Indagine NDE per il campione 17_PPS/IM7_Q: i grafici a e c sono istogrammi e i grafici b e d sono C-scan relativi all'ampiezza del segnale e al tempo di volo.	185
Figura 6.44. Indagine NDE per il campione 18_PPS/IM7_Q_5J.	185
Figura 6.45. Indagine NDE per il campione 19_PPS/IM7_Q_C.	186
Figura 6.46. Indagine NDE per il campione 20_PPS/IM7_Q_C_5J.	186
Figura 6.47. Indagine NDE per il campione 21_TPI/IM7_Q: i grafici a e c sono istogrammi e i grafici b e d sono C-scan relativi all'ampiezza del segnale e al tempo di volo.	187
Figura 6.48. Indagine NDE per il campione 22_TPI/IM7_Q_5J.	188
Figura 6.49. Indagine NDE per il campione 23_TPI/IM7_Q_C.	188
Figura 6.50. Indagine NDE per il campione 24_TPI/IM7_Q_C_5J.	189
Figura 6.51. Rappresentazione della zona d'impatto.	190
Figura 6.52. Immagine al MZ 12 con obj. 2x: Sezione trasversale di un provino di PEEK-0/90-NC osservata dall'alto per evidenziare lo SQUEEZE di parte di ply.	191
Figura 6.53. Immagine al MZ 12 con obj. 2x: sezione trasversale di un provino di PEEK-Qiso-NC.	191
Figura 6.54. Differenza nella distribuzione di cricche per laminati tipo cross-ply [0/90] _s e quasi isotropi.	192
Figura 6.55. Immagine al MZ 12 con obj. 1 x (a) e 4x (b) della sezione trasversale della zona impattata di un provino di TPI-0/90-NC.	193
Figura 6.56. Immagine al MZ 12 con obj. 1 x (a) e 3.3x (b) della sezione trasversale della zona impattata di un provino di TPI-Qiso-NC.	193
Figura 6.57. Immagine di provini in compositi utilizzati per le analisi.	195
Figura 6.58. Andamento del coefficiente di espansione termico Alpha ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$), in direzione longitudinale alle fibre, per il provino PEEK/CF.	196
Figura 6.59. Andamento del coefficiente di espansione termico Alpha ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$), in direzione trasversale alle fibre, per il provino PEEK/CF.	196
Figura 6.60. Andamento del coefficiente di espansione termico Alpha ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$), in direzione longitudinale alle fibre, per il provino PPS/CF.	196
Figura 6.61. Andamento del coefficiente di espansione termico Alpha ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$), in direzione trasversale alle fibre, per il provino PPS/CF.	197
Figura 6.62. Andamento del coefficiente di espansione termico Alpha ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$), in direzione longitudinale alle fibre, per il provino TPI/CF.	197
Figura 6.63. Andamento del coefficiente di espansione termico Alpha ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$), in direzione trasversale alle fibre, per il provino TPI/CF.	198
Figura 6.64. Analisi termogravimetrica di un campione di PEEK/IM7.	200
Figura 6.65. Analisi termogravimetrica di un campione di PPS/IM7.	200
Figura 6.66. Analisi termogravimetrica di un campione di TPI/IM7.	201
Figura 6.67. Variazione delle temperatura di fusione con il tempo di esposizione in aria per i campioni in PEEK/IM7 a 360°C, 380°C, 400°C e 420°C.	203
Figura 6.68. Variazione delle temperatura di transizione vetrosa T_g con il tempo di esposizione in aria per i campioni in PEEK/IM7 a 360°C, 380°C, 400°C e 420°C.	204
Figura 6.69. DSC su di un campione di prepreg in PPS/IM7.	205
Figura 6.70. DSC su di un campione di prepreg in PEEK/IM7.	205
Figura 6.71. DSC su di un campione di prepreg in TPI/IM7.	205
Figura 6.72. Variazione del storage modulus (E') e del damping ($\text{Tan}\delta$) in funzione della temperatura per provini in PEEK/IM7 nella direzione longitudinale e alla frequenza di 1Hz.	208
Figura 6.73. Variazione del storage modulus (E') e del damping ($\text{Tan}\delta$) in funzione della temperatura per provini in PPS/IM7 nella direzione longitudinale e alla frequenza di 20Hz.	208
Figura 6.74. Variazione del storage modulus (E') e del damping ($\text{Tan}\delta$) in funzione della temperatura per provini in TPI/IM7 nella direzione trasversale e alla frequenza di 20Hz.	208

Indice delle tabelle

<i>Tabella 1.1. Caratteristiche delle principali resine termoplastiche ad elevate temperature</i>	41
<i>Tabella 1.2. Caratteristiche delle principali resine termoplastiche</i>	41
<i>Tabella 1.3. Proprietà meccaniche tipiche di compositi a matrice termoplastica unidirezionali. Fonti: (a) Cytec Fiberite Advanced Composites. (b) Hexcel Composites</i>	42
<i>Tabella 1.4. Proprietà meccaniche tipiche di compositi a matrice termoplastica con rinforzo in fabric. Fonti: Ten Cate Advanced Composites</i>	42
<i>Tabella 1.5. Proprietà di resistenza chimica a fattori ambientali tipiche di matrici termoplastiche avanzati. Fonti: (a) Ten Cate Advanced Composites (b) Cytec Fiberite Advanced</i>	43
<i>Tabella 1.6. Proprietà termiche di matrici termoplastiche avanzate. Fonti: (a) Ten Cate Advanced Composites (b) Cytec Fiberite Advanced Composites</i>	43
<i>Tabella 2.1. Deformazioni libere di diversi polimeri assumendo che la matrice polimerica è raffreddata da temperatura ambiente a 4.2 K</i>	54
<i>Tabella 2.2. Profili di missione e relativi sistemi propulsivi idonei</i>	67
<i>Tabella 3.1. Confronto delle condizioni di processo dei materiali selezionati</i>	77
<i>Tabella 4.1. Parametri di processo di Tow-prepreg in PPS/CF, PEEK/CF e TPI/CF</i>	101
<i>Tabella 4.2. Variazione dei parametri di processo adottata nel processo di consolidamento in "situ" "Hot Gas Assisted"</i>	102
<i>Tabella 4.3. Descrizione della tipologia di laminati realizzati</i>	104
<i>Tabella 5.1. Descrizione dei livelli di variabilità dei parametri selezionati utilizzati nella procedura di Full factorial Design</i>	109
<i>Tabella 5.2. Schema di lavoro del "Design of Experiments"</i>	109
<i>Tabella 5.3. Campo di variabilità dei parametri del processo di consolidamento in "situ" di CFRP a matrice termoplastica mediante Fiber Placement</i>	116
<i>Tabella 5.4. Provini realizzati per i test meccanici</i>	118
<i>Tabella 5.5. Descrizione dei parametri di processo adottati per la realizzazione di Ring in composito in PPS/CF</i>	122
<i>Tabella 5.6. Grado di cristallinità di ring in composito in PPS/CF</i>	125
<i>Tabella 5.7. Identificazione dei provini in CFRP PPS/CF analizzati mediante la tecnica NDE</i>	132
<i>Tabella 5.8. Tipologia di pannelli investigati</i>	140
<i>Tabella 5.9. Indicazione della tipologia di pannelli analizzati</i>	140
<i>Tabella 6.1. Descrizione dei provini sottosti a test per la determinazione dell'ILSS</i>	151
<i>Tabella 6.2. Descrizione dei risultati ottenuti dai test per la determinazione della resistenza apparente di ring in composito a matrice termoplastica</i>	155
<i>Tabella 6.3. Descrizione del tipo di provini testati</i>	158
<i>Tabella 6.4. Risultati delle prove ad impatto su provini piani in PEEK/CF non condizionato e condizionato in azoto liquido</i>	160
<i>Tabella 6.5. Risultati delle prove ad impatto su provini piani in PPS/CF non condizionato e condizionato in azoto liquido</i>	162
<i>Tabella 6.6. Risultati delle prove ad impatto su provini piani in TPI/CF non condizionato e condizionato in azoto liquido</i>	163
<i>Tabella 6.7. Descrizione provini</i>	174
<i>Tabella 6.8. Dimensioni dei pannelli e posizione relativa al punto di anelli</i>	190
<i>Tabella 6.9. Descrizione della tipologia di materiali CFRP a matrice termoplastica testati con l'analisi termo-meccanica (TMA)</i>	195
<i>Tabella 6.10. Valori medi e dispersione dei dati di CTE in direzione trasversale per CFRP a matrice termoplastica e termoidurente</i>	199
<i>Tabella 6.11. Risultati dell'analisi termogravimetrica</i>	201
<i>Tabella 6.12. Temperature e tempi di esposizione in aria di campioni di prereg in PEEK/IM7 sui quali è stata eseguita l'analisi calorimetria</i>	202
<i>Tabella 6.13. Risultati dell'analisi dinamico meccanica eseguita sui provini in composito in PEEK/IM7, PPS/IM7 e TPI/IM7 nelle direzioni longitudinali e trasversali e alla frequenza di 1Hz</i>	207

Introduzione e Scopo della tesi

Il progresso in campo aeronautico e spaziale è legato sempre di più allo sviluppo di strutture più leggere e resistenti alle sollecitazioni meccaniche, termiche ed ambientali ed alla riduzione dei loro costi di produzione, fabbricazione ed assemblaggio. Tipicamente i materiali compositi impiegati in ingegneria sono costituiti da fibre continue (Vetro, Carbonio, Kevlar, Boro, etc.) annegate in una matrice (resine epossidiche, resine poliestere, resine fenoliche, resine termoplastiche). Le ottime proprietà specifiche e la loro direzionalità consentono di ottimizzare l'impiego dei materiali compositi garantendo in genere una riduzione di peso delle strutture, con essi realizzate, anche del 25% rispetto alle equivalenti con materiali metallici convenzionali. Una delle applicazioni più promettenti dell'uso di materiali compositi a matrice polimerica ricade nella realizzazione di serbatoi per lo stoccaggio di propellente liquido nei futuri lanciatori spaziali.

Lo stato dell'arte nella realizzazione di serbatoi criogenici su lanciatori spaziali vede sempre di più l'impiego di serbatoi metallici molto costosi realizzati con il processo di manifattura tipo *plasma arc welding* di leghe di alluminio (o acciaio). Tuttavia le leghe metalliche e le tecniche di processo impiegabili non sembrano soddisfare i requisiti di riutilizzabilità dei futuri lanciatori spaziali. In tale ottica la ricerca aerospaziale si sta muovendo verso lo studio di nuovi materiali compositi a matrice polimerica rinforzati con fibre di carbonio, di seguito CFRP, i quali grazie alla loro elevata resistenza specifica producono una significativa riduzione di massa richiesta, confrontati con i metalli. In questo trend si colloca il C.I.R.A. (*Centro Italiano Ricerche Aerospaziali*) che, nell'ambito del programma *PRORA (National Aerospace Research Program) - USV (Unmanned Space Vehicles)*, sta portando avanti un progetto nazionale sulla realizzazione di un recipiente in scala per propellente spaziale (ossigeno liquido) in composito a matrice polimerica termoindurente che aprirà la strada ad una rivoluzione nel campo delle tecnologie di manifattura e dei materiali impiegati per la realizzazione di serbatoi dei futuri lanciatori spaziali riutilizzabili. Il passaggio a serbatoi compositi infatti rappresenta l'evoluzione logica per guadagnare quella competitività in termini di rapporto costo/prestazione necessaria ai futuri lanciatori riutilizzabili. Il principale

requisito che riguarda i serbatoi per propellente spaziale è costituito dal fatto che il materiale che lo costituisce deve rimanere strutturalmente integro a temperature criogeniche e deve resistere nel contempo all'ambiente aggressivo realizzato dal "contatto" con fluidi criogenici. In letteratura lo stato dell'arte nell'impiego di compositi a matrice termoindurente rinforzati con fibre di carbonio per la realizzazione di serbatoi criogenici vede l'impiego come matrici polimeriche di resine termoindurenti epossidiche e cianato-estere. Tuttavia l'impiego di tali resine termoindurenti comporta delle problematiche connesse con la sensibilità all'umidità del polimero utilizzato con conseguenti problemi di manifattura, causati dall'inglobamento nel composito di difettosità (porosità, microcricche) nonché dalla necessità di realizzare il manufatto in più step di processo (*Filament Winding* e *autoclave*). L'utilizzo di preimpregnati (*prepreg*) a matrice termoplastica potrebbe risolvere alcuni problemi dal momento che si avrebbero i seguenti vantaggi:

- eccellente resistenza all'umidità (*shelf-life* illimitata);
- eccellenti capacità di deformazione;
- capacità di riformatura;
- cicli di processo rapidi.

Scopo di questo lavoro di ricerca è stato lo studiare l'applicabilità di compositi a matrice polimerica termoplastica per la realizzazione di strutture criogeniche e il confronto delle soluzioni a matrice termoplastica con quelle a matrice termoindurente utilizzate allo stato dell'arte. In particolare sono stati considerati i seguenti aspetti: l'identificazione dei materiali termoplastici per applicazioni aerospaziali; lo studio delle tecniche di processo automatizzate e il design di una testa di deposizione di tipo "*Hot Gas Assisted*" integrata in una macchina di *Fiber Placement*; il confronto delle performance dei materiali termoplastici per applicazioni aerospaziali in ambito criogenico con quelle di compositi a matrice termoindurente per tali applicazioni.

Il lavoro di tesi è organizzato come segue.

Nel primo capitolo viene presentata una breve trattazione sui materiali compositi a matrice termoplastica e termoindurente e vengono descritte le tecniche di processo maggiormente impiegate per la realizzazione di compositi avanzati.

In particolare viene svolta un'approfondita analisi dei sistemi di deposizione automatizzati di compositi a matrice termoplastica e delle tecniche di riscaldamento impiegate per il processo.

Infine sono descritti i fenomeni chimico-fisici che avvengono nella *tecnica di consolidamento in "situ"* ("*Fiber Placement Assisted*") di compositi termoplastici.

Il secondo capitolo è dedicato all'applicazione dei materiali compositi a matrice termoplastica in ambito aerospaziale come materiali per lo stoccaggio di propellenti liquidi: viene riportato uno studio sull'applicabilità di matrici termoplastiche a basse temperature e viene descritto un modello di *Leakage* applicato a materiali compositi. Il capitolo termina con la definizione delle caratteristiche chimico-fisiche di un serbatoio in composito.

Nel terzo capitolo è riportata una descrizione dei materiali utilizzati e dei dispositivi e tecniche di caratterizzazione. La prima parte contiene una descrizione dei compositi a matrice termoplastica selezionati. Nella seconda parte sono descritte strumenti e parametri di test, che comprendono analisi meccaniche (*trazione statica, Apparent Strength e Interlaminar Shear strength*), microscopia ottica e controlli non distruttivi e analisi termica (*analisi termomeccanica, analisi a scansione differenziale, analisi termogravimetrica e analisi dinamico-meccanica*).

Nel capitolo 4 viene descritta la fase sperimentale di realizzazione di manufatti in composito a matrice termoplastica con la *tecnica di consolidamento in "situ"* ("*Fiber Placement Assisted*") e lo studio della *Sensitivity* sulla *resistenza a taglio interlaminare* che è un parametro fisico che esprime un indice di qualità del processo.

Nel medesimo capitolo è altresì inclusa la descrizione della manifattura di pannelli piani in termoplastico.

I capitoli 5 e 6 contengono la discussione dei risultati ottenuti su anelli in composito, realizzati con una tecnica di deposizione automatizzata "*Fiber Placement Assisted*", e su laminati piani in composito a matrice termoplastica. In particolare vengono studiati gli effetti del condizionamento criogenico sulle performance meccaniche nei manufatti. I risultati ottenuti nella caratterizzazione strutturale e termica vengono relazionati a quelli ottenuti per compositi a matrice termoindurente per simili applicazioni. Inoltre viene proposta una procedura sperimentale di ottimizzazione dei parametri di processo in termini di massimizzazione dell'indice di qualità di manifattura (ILSS) e i dati ottenuti vengono correlati a quelli relativi allo studio del *grado di cristallinità* di anelli in composito a matrice termoplastica.

Capitolo 1 - Materiali compositi e loro proprietà

Le resine maggiormente usate nei compositi ad alte prestazioni per applicazioni aero-spaziali sono epossidiche, poliestere, vinilsteri e fenoliche. Esse sono resine termoindurenti, cioè induriscono in modo irreversibile in seguito alla reazione con opportuno agente chimico. Le resine termoindurenti si combinano bene ai rinforzi, hanno buona resistenza, ma l'allungamento a rottura è relativamente basso. Tuttavia nell'ultimo decennio un nuovo trend nella realizzazione di compositi ad alte prestazioni sta vedendo l'impiego di matrici polimeriche termoplastiche. Teoricamente ogni tipo di matrice termoplastica potrebbe essere impiegata per la realizzazione di compositi purché possa venire estrusa o stampata ad iniezione (*injection molding*). Le resine termoplastiche perdono rigidità se riscaldate ma induriscono nuovamente a temperatura ambiente. Queste resine hanno il vantaggio di avere allungamenti a rottura più elevati, fino al 10% contro l'1-2% delle resine termoindurenti, elevata tenacità a frattura e resistenza all'impatto.

1.1 - Compositi a matrice termoindurente

Nei compositi a matrice polimerica termoindurente il processo di polimerizzazione della resina è un processo irreversibile che è legato a numerosi parametri quali: viscosità, condizioni di flusso della resina, velocità di riscaldamento e tempo di gelificazione. Le fasi di polimerizzazione prevedono la crescita lineare delle catene polimeriche a partire da singoli monomeri fino alla ramificazione e alla formazione di un network di catene polimeriche intrecciate.

I campioni in composito fibrorinforzati a matrice polimerica, di seguito CFRP, per i quali la matrice polimerica è termoindurente vengono curati in autoclave con cicli di temperatura e pressione che portano la matrice polimerica dalla fase liquida alla fase di gelazione fino alla vetrificazione finale a fine ciclo di cura.

Diversi sono i processi che vengono utilizzati per la manifattura di materiali compositi. Uno dei processi più comuni è il processo di *Hand lay-up*¹, il cui scopo è realizzare la sequenza di laminazione ottimale utile all'applicazione. In una prima fase viene utilizzato uno stampo piano liscio su cui viene spalmato un agente distaccante per

facilitare il distacco del pezzo curato in autoclave. Successivamente vengono depositati singolarmente ciascuno strato (*ply*) e con l'impiego di un rullo di compattazione per ogni strato depositato si esercita la giusta pressione per eliminare la formazione di bolle d'aria rimaste intrappolate.

La successiva fase prevede l'impiego di un film distaccante direttamente sulla superficie del pezzo preimpregnato al fine di permettere il distacco del pezzo dagli altri componenti del sacco. Al di sopra del distaccante si pone uno strato di “*Bleeder*” formato da un tessuto di vetro che serve sia ad assorbire l'eccesso di resina sia a permettere l'allontanamento dell'aria. Inoltre per evitare fuoriuscite laterali di resina viene usato un bordo di neoprene compressibile disposto intorno al pezzo.

Alla fine, viene fatto il sacco a vuoto, utilizzando un sacco di materiale flessibile in poliestere o cloruro di polivinile dello spessore di 0.03 mm chiuso con un sigillante, resistente alle temperature e le pressioni di lavoro, ed una speciale valvola necessaria per fare il vuoto collegata tramite un foro opportunamente realizzato nel sacco con una tubazione flessibile che sarà collegata all'autoclave per estrarre l'aria.



Figura 1.1. Rappresentazione in sezione degli elementi che costituiscono il sacco a vuoto.

1.2 - Principali tecniche di manifattura di compositi termoindurenti

1.2.1 - L'Autoclave

L'autoclave si presenta come una grande recipiente pressurizzato le cui dimensioni sono fino a 5-6 m in diametro e 18-20 m di lunghezza. La pressurizzazione è ottenuta utilizzando un fluido di lavoro che è generalmente costituito da CO₂ riscaldato e messo in pressione come richiesto dal ciclo di lavorazione (nella figura 1.2). Si evita di utilizzare aria in quanto alle alte temperature che vengono raggiunte nel ciclo si potrebbero avere inneschi di combustione con i materiali usati per la realizzazione del manufatto ^{1,2}.

La temperatura in autoclave può raggiungere i 350°C mentre la pressione arriva normalmente a 200 psi (14 atm) e in alcuni casi a valori anche doppi. Tali valori elevati consentono di ridurre il tempo di impiego dell'autoclave per ogni pezzo. Il riscaldamento è realizzato mediante elementi elettrici intorno alla periferia del recipiente con un ventilatore per la circolazione del fluido. Il numero di KW necessario per il riscaldamento dipendono dalla richiesta e dalla dimensione del recipiente. Il controllo della temperatura deve essere mantenuto a $\pm 5^{\circ}\text{C}$ e questo è ottenuto con un controllo mediante termocoppie, in modo da avere un quadro completo della temperatura.

All'interno dell'autoclave è presente un circuito idraulico attraverso il quale l'acqua fredda deve circolare al termine del ciclo di polimerizzazione al fine di accelerare il raffreddamento e quindi di ridurre il tempo ciclo che è inizialmente lungo.

Le operazioni necessarie per la fabbricazione di un composito con la tecnologia in autoclave sono caratterizzate da diversi stadi.

Nella prima fase avviene l'applicazione del distaccante sullo stampo durante la quale, dopo aver pulito lo stampo efficacemente, avviene l'applicazione a spruzzo o a pennello del distaccante liquido e l'essiccazione in forno per l'eliminazione dell'eccesso eventuale di distaccante.

La successiva fase prevede il taglio dei materiali preimpregnati (*prepreg*) o delle tele in composito. Il taglio dei *prepreg* e delle tele viene eseguito utilizzando bisturi e sagome, rigide o flessibili, o con sistemi semi-automatici. I *prepreg* e le tele possono essere

tagliate singolarmente o in pezzi tenendo cura nel disporre il materiale in modo appropriato.

Lo stadio successivo prevede la stratificazione del materiale che viene eseguita a mano o con macchine automatiche (la possibilità di usare una tecnica automatica deve essere valutata durante la progettazione del pezzo). Per la stratificazione a mano vengono utilizzati tracciati o sagome rigide. Inoltre è necessario eseguire di tanto in tanto prevuoti per compattare gli strati.

Le ultime fasi del processo consistono nella preparazione del sacco a vuoto durante la quale, sistemato il preimpregnato sullo stampo, si assembla il sacco con i materiali ausiliari (distaccante, *Bleeder*, sigillanti, sacco, valvola per il vuoto) necessari per l'ottenimento di un manufatto di elevata qualità, e nell'avvio del ciclo di polimerizzazione.

Per quanto riguarda le diverse fasi operative di un ciclo di cura del composito in autoclave queste sono contraddistinte: dall'applicazione del vuoto e della disposizione del pezzo su di una piattaforma mobile per introdurlo nell'autoclave; dalla chiusura dell'autoclave e dall'inserimento del ventilatore per la circolazione del fluido pressurizzante; dall'inserimento del riscaldamento e controllo della temperatura; dalla pressurizzazione dell'autoclave come stabilito dal particolare ciclo di polimerizzazione; dall'eliminazione del vuoto e controllo di eventuali perdite di pressione interna; dall'eliminazione della pressione ed apertura delle valvole di scarico una volta completato il ciclo di polimerizzazione programmato; dalla rimozione del sacco dopo aver lasciato il pezzo raffreddare fino a temperatura ambiente o al di sotto di 100°C.



Figura 1.2. Impianto di autoclave in uso presso i laboratori TEMA (Tecnologie E Materiali Avanzati) del C.I.R.A. (Centro Italiano Ricerche Aerospaziali).

1.2.2 - Filament Winding

Il *Filament Winding* è un processo di produzione di manufatti in composito mediante avvolgimento di bandelle di fibre (che possono essere di carbonio, di vetro, di kevlar ecc.), preimpregnate di resina polimerica (*dry winding*) oppure impregnate di resina nel corso dell'avvolgimento stesso (*wet winding*), attorno ad uno stampo in rotazione.

La macchina di *Filament Winding* è costituita, da un personal computer, da un controllore numerico, dalla macchina avvolgitrice vera e propria e da una calandra accoppiata ad un sistema di tensionamento delle fibre. Nella figura 1.3 è riportata un'immagine di un impianto di *Filament Winding* in uso presso i laboratori *TEMA* del *CIRA*.

Un Personal Computer con sistema operativo su cui è installato il *software* di controllo della macchina avvolgitrice consente di comandare via *software* i movimenti della macchina (cosa che può anche essere effettuata mediante pulsantiera manuale) e di caricare un programma per il controllore numerico mediante il quale effettuare un avvolgimento in automatico.

La macchina avvolgitrice è la parte dell'impianto che realizza fisicamente l'avvolgimento. Essa è dotata dei seguenti sei assi di movimento: rotazione del mandrino (*spindle*), tre assi traslazionali della testa di deposizione, rotazione della testa di deposizione attorno ad un asse verticale (*yaw*), rotazione dell'occhio di deposizione attorno ad un asse orizzontale (*eye*).

La calandra è il gabbiotto all'interno del quale vengono alloggiare le bobine di fibre. Ad essa è accoppiato un tensionatore col quale è possibile ottenere una tensione di avvolgimento variabile da 7 a 50N^{1,2}.

Tale processo è particolarmente indicato per la realizzazione di manufatti di geometria assialsimmetrica (tubi, serbatoi, ecc) pur consentendo avvolgimenti anche attorno a geometrie più complesse.

Nel processo di *Filament Winding* uno stampo, viene posizionato sull'asse di rotazione longitudinale. Mediante il movimento di un occhio di deposizione trasportato da un carrello uno o più (fino a 10) filamenti pre-tensionati vengono avvolti intorno al

mandrino secondo degli angoli opportunamente predefiniti. Il processo è automatizzato e controllato da un controllore numerico.

La prima fase del processo di *Filament Winding* consiste nel montaggio in macchina del mandrino su cui si intende realizzare l'avvolgimento. Un estremo del mandrino (un prolungamento dello stesso, o comunque una parte di esso non interessata dall'avvolgimento) viene collocato in una morsa, mentre l'altro estremo è sostenuto da una contropunta che viene fatta aderire al mandrino per pressione. Nel caso in cui il mandrino sia riutilizzabile (solitamente in tal caso è costituito di materiale metallico) sulla sua superficie viene applicato uno strato di distaccante liquido che deve essere fatto evaporare completamente prima di procedere all'avvolgimento.

Una volta montato il mandrino si procede all'accensione della macchina e poi, tramite controllo *software* oppure impiegando la pulsantiera manuale a bordo macchina, si effettua l'azzeramento dei 6 assi di moto della macchina. Dopo l'azzeramento degli assi, a motore spento, si procede al caricamento delle bobine nella calandra, ed al posizionamento delle bandelle lungo i tensionatori ed, attraverso un sistema di carrucole, fino alla testa di deposizione. Possono essere posizionate nella calandra fino a 10 bobine di filo contemporaneamente e, pertanto, fino a 10 bandelle possono giungere alla testa di deposizione.

Una volta caricate le bobine e posizionate le bandelle in testa, la macchina è pronta per operare. A questo punto, attraverso il *software* di controllo, si carica il programma CN precedentemente elaborato, si stabilisce una tensione di avvolgimento e si avvia il processo.

Nel corso dell'avvolgimento l'operatore, disposto all'esterno del perimetro di protezione, può variare la tensione di avvolgimento. L'operatore deve inoltre controllare la quantità di materiale residuo nelle bobine. In caso di esaurimento di una o più di esse l'operatore deve procedere all'interruzione del processo ed alla sostituzione delle bobine esaurite.

Una volta terminato l'avvolgimento, si procede allo spegnimento della macchina ed alla rimozione del manufatto dal porta-mandrino. Il manufatto viene fatto curare in autoclave ed al termine della cura il mandrino viene rimosso.



Figura 1.3. Impianto di Filament Winding in uso presso i laboratori TEMA (Tecnologie E Materiali Avanzati) del C.I.R.A.

1.3 - Compositi a matrice termoplastica

Negli ultimi anni, i compositi a matrice termoplastica sono sempre più utilizzati nei settori aeronautico-aerospaziale dal momento che presentano maggiori vantaggi rispetto ai compositi a matrice termoindurente in termini di: temperatura di servizio superiore a 280°C; eccellenti capacità di deformazione; elevata resistenza all'umidità; *shelf-life* illimitata; cicli di processo rapidi. Per contro presentano: alte temperature di processo; processabilità non ancora implementata del tutto; scarsa reperibilità ed elevato costo dei materiali.

Diverse sono le matrici termoplastiche impiegate. Tra queste possiamo citarne quelle impiegate maggiormente.

Il *Polyetherimide* (PEI) ha morfologia amorfa; una temperatura di transizione vetrosa (T_g) di 217°C; una bassa temperatura di processo; una buona resistenza all'impatto; disponibilità in varie forme (*Fabric; Film; Molding compound; Cowoven; Commingled*) nonché disponibile in forma di tape unidirezionali;

Il *Polyethersulfone* (PES) ha una morfologia amorfa; caratteristiche di processo molto buone; disponibilità in varie forme (*Fabric; Film; Molding compound; Cowoven; Commingled; Neat resin*); *prepreg* privi di solventi;

Il *Polyarylenesulfide* (PAS) ha una morfologia amorfa; una bassa temperatura di processo; interfaccia fibra/matrice non ottimizzata; disponibilità in varie forme (*Unitape; Fabric; Molding Compound; Neat resin*); *prepreg* privi di solventi;

Il *Polyphenilene sulfide* (PPS) ha una morfologia semicristallina; una temperatura di transizione vetrosa (T_g) e di fusione (T_m) rispettivamente di 90°C e 285°C; bassa temperatura di processo e di servizio; disponibilità in varie forme (*Unitape; Fabric*);

Il *Polyether etherketone* (PEEK) ha una morfologia semicristallina; una temperatura di transizione vetrosa (T_g) e di fusione (T_m) rispettivamente di 143°C e 335°C; disponibilità in varie forme (*Unitape; Fabric; Molding Compound; Neat resin; Tow-prepreg; Commingled; Powder slurry*); una bassa sensibilità all'umidità.

Dal punto di vista della commercializzazione dei sistemi termoplastici per impiego aerospaziale, essi vengono prodotti principalmente sotto forma di preimpregnati con fibre di rinforzo in carbonio. Tuttavia le forme con cui può essere fornito il prodotto sono ancora in via di sviluppo e oggi i *prepreg* impiegabili sono generalmente rigidi, cosa che pone notevoli problemi di drappeggiabilità del tessuto. Per ovviare a questo limite si fa spesso uso di solventi. I vantaggi dei sistemi preimpregnati *wet* sono di seguito elencati: possono reagire chimicamente durante il processo (in passato sono stati definiti come “pseudo-termoplastici”); processo simile ai termoindurenti; alcuni richiedono post-cura per massimizzare la T_g ; durante il processo devono essere gestiti i problemi connessi con la componente volatile del prodotto. Per contro gli svantaggi al loro impiego rispetto ai sistemi preimpregnati *dry* sono i seguenti: sono più difficili da preimpregnare e da processare rispetto a quelli *wet*; quando fusi, non avvengono reazioni chimiche; non hanno *shelf-life*; l'impregnazione avviene con tecnica in soluzione o via *hot-melt*; la morfologia può essere amorfa e/o semi-cristallina.

1.3.1 - Parametri di processo di compositi a matrice termoplastica

In questo lavoro di tesi sono state selezionate le matrici termoplastiche che sono maggiormente utilizzate nel settore aeronautico/aerospaziale per applicazioni tecnologicamente avanzate quali la realizzazione di serbatoi per propellenti liquidi.

Prima di descrivere le proprietà di tali materiali è necessario fare alcune considerazioni relative al processo di manifattura. Bisogna tener presente che il processo di manifattura di un composito termoplastico con una matrice con un'elevata temperatura di transizione vetrosa T_g [°C] e temperatura di fusione T_m [°C], comporterà dei vincoli durante la fase di produzione dei manufatti. Inizialmente il materiale si presenterà

“rigido” al di sotto della propria T_g [°C]; per essere formato e processato dovrà essere riscaldato al di sopra della propria temperatura di fusione T_m [°C].

Cambiamenti nella natura cristallina dei termoplastici provocati dal tempo, dalla storia termica e da fattori chimici possono profondamente influire sul comportamento meccanico e possono verificarsi sia durante il processo di manifattura che durante le condizioni di servizio. Generalmente le prestazioni meccaniche aumentano all'aumentare del grado di cristallinità. Un altro aspetto da considerare riguarda l'influenza della velocità di raffreddamento sulla morfologia del materiale ottenuto e quindi su proprietà quali la tenacità e la resistenza chimica. Tempi di raffreddamento rapidi andranno ad influire sul grado di cristallinità, che è funzione del tempo, che il polimero impiega per organizzarsi in unità ripetitive nel cristallo.

Possiamo immaginare due situazioni opposte: se raffreddiamo velocemente il materiale attraverso un cambiamento di temperatura nel range in cui avviene la solidificazione la viscosità del fuso polimerico aumenterà e in tal modo ci sarà al massimo una piccola fase cristallina; al contrario se il raffreddamento avviene lentamente la mobilità cambierà lentamente e le molecole di polimero avranno il tempo di seguire i movimenti richiesti per formare una struttura ordinata che sarà il risultato delle forze di energia libera di formazione della struttura del lattice cristallino.

Per la maggior parte dei termoplastici (semicristallini) ad elevate prestazioni esiste una finestra di processo entro la quale il grado di cristallinità non cambia sostanzialmente aumentando la velocità di raffreddamento come si può notare dal grafico riportato nella figura 1.4.

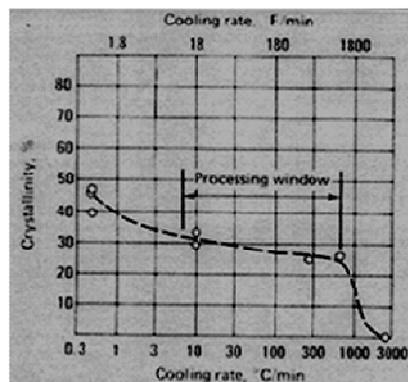


Figura 1.4. Variazione della cristallinità con la velocità di raffreddamento durante il processo di stampaggio di compositi a matrice termoplastica.

1.4 - Tecniche di processo manifattura di compositi termoplastici

1.4.1 - Stampaggio

Il processo di stampaggio di laminati piani è contraddistinto da tre stadi: il preriscaldamento, la formatura e il raffreddamento. Come illustrato nella figura 1.5, ciascuno stadio è soggetto a fenomeni che sono strettamente correlati ai parametri di processo e alle proprietà del materiale e che influenzano la qualità finale del manufatto.

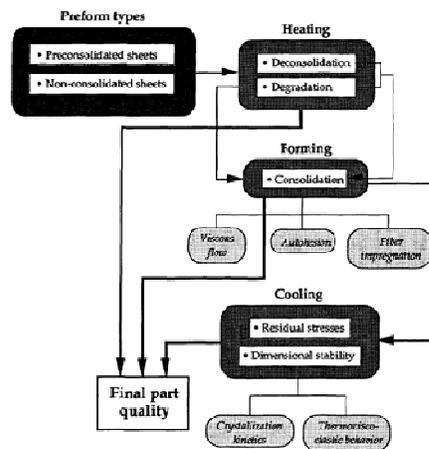


Figura 1.5. Fenomeni che interessano il processo di stampaggio di CFRP a matrice termoplastica.

Durante il processo di stampaggio il *prepreg* (preforma) di materiale termoplastico è riscaldato ad una temperatura tale che fonda la matrice polimerica impiegata anche per seguire la deformazione indotta dal processo di stampaggio del materiale sotto pressione. Tuttavia, durante il riscaldamento, possono avvenire fenomeni di degradazione della matrice polimerica e deconsolidamento di *prepreg* già consolidati causati dalle elevate temperature impiegate e da reazioni termo-ossidative che possono interessare la matrice polimerica quando il processo avviene in atmosfera non inerte. I fenomeni di degradazione inducono cambiamenti morfologici all'interno della matrice che influenzano la processabilità e le proprietà del composito. I fenomeni di deconsolidamento invece creano vuoti all'interno del composito che dovranno essere riassorbiti durante la fase di formatura sotto pressione.

Una volta che il materiale ha raggiunto la temperatura di stampaggio avviene la fase di formatura applicando la pressione di stampaggio al fine di promuovere la compattazione e il consolidamento dei diversi *ply* che compongono il composito.

Successivamente avviene la fase di raffreddamento durante la quale per un materiale eterogeneo, anisotropo e termoviscoelastico si possono sviluppare stress interni a causa delle contrazioni di natura termica e morfologica ³.

In particolare le contrazioni di natura morfologica (*shrinkage volumetrico* della resina) sono dovute ai fenomeni di cristallizzazione polimerica ⁴.

È risaputo che gli stress interni hanno un'importante influenza sulla qualità finale del manufatto in composito ottenuto ⁵.

Nel processo di stampaggio si possono identificare tre livelli di stress interni che sono originati da fenomeni differenti ⁶:

- solidificazione dello *Skin/Core*: gradiente termico lungo lo spessore del laminato;
- anisotropia della lamina: anisotropia dei coefficienti di espansione termica in direzione longitudinale e trasversale alla direzione delle fibre di rinforzo;
- interfaccia fibra/matrice: differente coefficiente di dilatazione termica della fibra e della matrice.

Per la realizzazione di compositi CFRP a matrice termoplastica per la realizzazione di strutture criogeniche è stata impiegata una pressa a piatti caldi automatica adatta allo stampaggio di termoplastici rinforzati (CF/PEEK, CF/PPS, e CF/PA12) sotto forma di *prepreg*.

Le problematiche di processo per quanto riguarda i CFRP a matrice termoplastica sono sostanzialmente diverse da quelli incontrati per i sistemi a matrice termoindurente dal momento che i *prepreg* impiegati devono essere stampati a temperature molto elevate 300-350°C e pressioni elevate 30-40 Bar.

La pressa a piatti caldi, impiegata nella realizzazione dei provini di tale lavoro, è un sistema automatico programmabile costituito da due elementi mobili su 4 colonne con perfetto sincronismo che esercitano una pressione uniforme su di uno stampo appositamente progettato che può raggiungere i 500KN. Nella figura 1.6 è riportata l'immagine che raffigura la pressa impiegata. Le piastre riscaldanti possono raggiungere i 450°C. Il sistema è tale da assicurare lo stampaggio ad una pressione specifica delle piastre costante e pari ad almeno 3.75 N/mm². Le piastre riscaldanti di dimensione di 300mmX300mm sono riscaldate mediante da corpi radianti e sono raffreddati con un

impianto con acqua di raffreddamento coadiuvato da un sistema di aspirazione e pompaggio dell'acqua, mediante aria compressa e valvole elettriche. La temperatura nella zona di stampaggio viene misurata attraverso una termocoppia di Fe-CuNi inserita nella piastra e collegata al sistema di controllo della temperatura.

L'unità idraulica è parte integrante della pressa e assicura una pressione idraulica fino a 250 bar; inoltre è presente un controllore automatico di pressione e temperatura. Infatti è presente un programmatore PLC dotato di interfaccia grafica che consente di programmare il ciclo di pressione e temperatura e monitorare l'andamento dei valori di queste due grandezze nel tempo.



Figura 1.6. Pressa automatica a piatti caldi impiegata per lo stampaggio di provini in composito a matrice termoplastica.

1.5 - Tecniche di deposizione automatizzata

Le *tecniche di consolidamento in "situ"* di compositi a matrice termoplastica sono comunemente usate in processi di manifattura automatizzati quali il *Filament Winding*, il *Fiber Placement* e il *Tape Laying*. Nonostante le differenze nelle tipologie di macchine impiegate per tali processi di manifattura la deposizione di termoplastici richiede comunque la gestione degli stessi parametri di processo (temperatura, pressione) per assicurare la completa fusione tra i *layer* in composito. I componenti principali del *processo di consolidamento on-line* sono illustrati nella figura 1.7 ⁷.

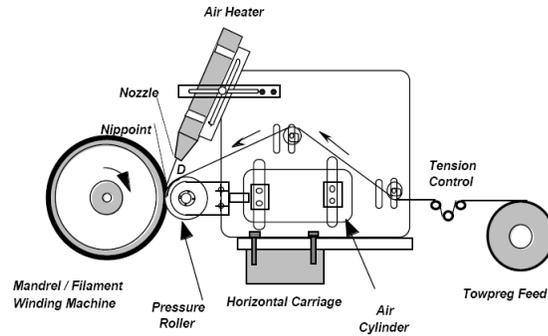


Figura 1.7. Componenti principali del processo di consolidamento on-line (tratta da⁷).

Una sorgente di calore focalizzata è puntata all'interfaccia tra il materiale *Tow-prepreg* in arrivo e il substrato sottostante al fine di creare una zona fusa. L'intensità della sorgente di calore deve essere scelta per assicurare la fusione e l'accoppiamento delle superfici. Dopo che è stata creata una zona fusa dal sistema di riscaldamento, deve essere applicata un'adeguata pressione per comprimere le superfici e per riempire di matrice i vuoti presenti nel composito. Ciò si realizza o con una pre-tensione alle fibre avvolte su una superficie curva o con la compattazione di un opportuno rullo .

Successivamente avvengono i fenomeni di “*intimate contact*” e “*diffusion bonding*” all'interfaccia tra due *ply*.

In generale, la velocità di consolidamento, l'intensità del calore e la pressione sono usate come parametri di processo utili per definire una finestra di lavoro nel *processo di consolidamento on-line*.

Di seguito viene riportata una *review* dei principali sistemi riscaldanti impiegati.

1.5.1 - Sistemi di Consolidamento di CFRP a matrice termoplastica di tipo “*Laser Assisted*”

L'utilizzo del laser come sorgente di calore fu introdotto per primo da *Beyeler e Büçeri*⁸. Un laser a CO₂ di potenza pari a 80 Watt fu impiegato per fondere parzialmente un *prepreg* termoplastico su di un substrato. Un tavolo rotante orizzontale unito ad un sistema costituito da un cilindro ad aria compressa hanno premesso la rotazione per realizzare avvolgimenti circolari di *prepreg* termoplastici nella fattispecie *TYTON AC 40-60* su di un mandrino verticale. Indagini micrografiche di vari anelli con diversi spessori sono stati impiegati per controllare la qualità del consolidamento. La

tecnica di processo assistita via laser fu adattata da *Mazumdar e Hoa*⁹. Fu impiegata nella loro esperienza come sorgente di calore un laser a CO₂ di potenza pari a 65 Watt con una lunghezza d'onda di 10.6 mm. Un rullo di compattazione di acciaio mosso da un sistema di controllo della velocità di compattazione fu impiegato per compattare un *prepreg* termoplastico APC-2 su di un mandrino di acciaio. In aggiunta ad uno studio sulla microstruttura, furono studiati anche altri fenomeni quali, la deformazione indotta dal processo e la frattura interlaminare. Furono studiati gli impatti dei parametri di processo su anelli in CFRP consolidati, e i risultati dei test di *double cantilever beam* permisero di verificare la tesi che la tecnica di riscaldamento via laser poteva essere una tecnica promettente per produrre compositi a matrice termoplastica con la tecnica di processo del consolidamento on-line. Nella figura 1.8 è riportato lo schema descrittivo del sistema di consolidamento sviluppato da *Mazumdar e Hoa*⁹.

Nel lavoro svolto da *F.Rosselli et al.*¹⁰ sono stati esaminate le relazioni che intercorrono tra i parametri del *processo di consolidamento in "situ"* di CFRP a matrice termoplastica in PEEK/IM7 mediante tecnologia di riscaldamento del tipo "*Laser Assisted*". Sono stati variati la potenza del dispositivo laser e l'angolo di incidenza su di un mandrino in alluminio per determinare un'accettabile finestra di processo. Dal lavoro svolto è apparso che il contenuto di vuoti in percentuale era molto elevato nei manufatti di forma anulare realizzati e che la rottura avveniva nelle regioni in cui la percentuale di vuoti era maggiore rispetto ai manufatti realizzati con la tecnologia di cura in autoclave. Nelle figure 1.8 e 1.9 sono riportati un'immagine dello schema del *setup* sperimentale e il grafico che rappresenta la variazione della percentuale di vuoti presenti nei manufatti con la potenza della sorgente laser.

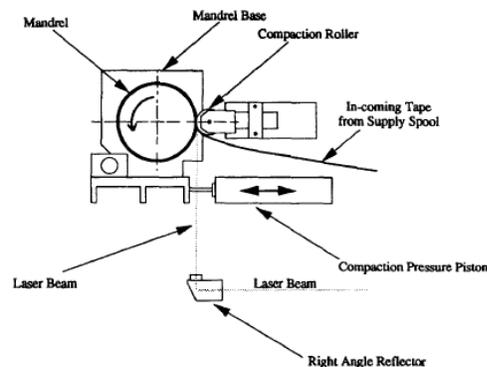


Figura 1.8. Impianto per il consolidamento in "situ" di compositi a matrice termoplastica mediante laser Beam (tratta da¹⁰).

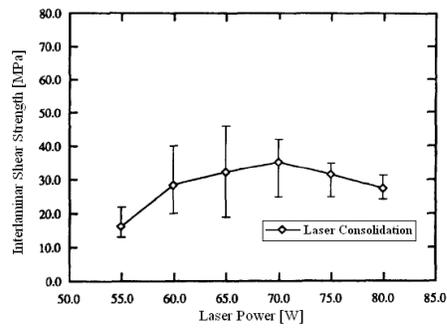


Figura 1.9. Variazione dell'interlaminar shear strenght in funzione della potenza del laser impiegata (tratta da¹⁰).

Per una produzione di massa industriale la *McDonnell Douglas Aerospace* ha sviluppato una macchina tipo *Fiber Placement* assistita dalla tecnologia Laser capace di produrre parti in CFRP termoplastico. Il sistema comprende una macchina di avvolgimento completa di sistema di riscaldamento ausiliario della linea di ingresso del *Tow-prepreg*. Nella figura 1.10 è riportato lo schema di realizzazione dell'impianto descritto.

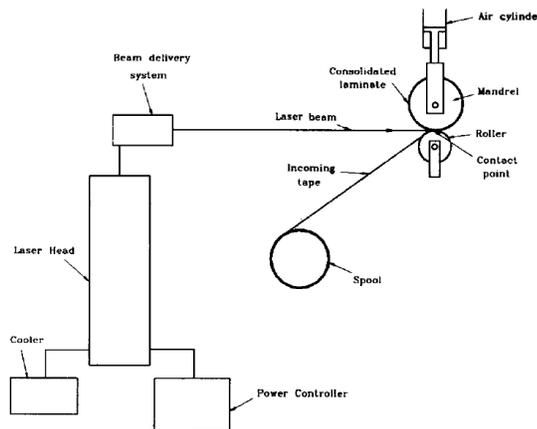


Figura 1.10. Impianto per il consolidamento in "situ" di compositi a matrice termoplastica mediante laser Beam (tratta da⁷).

1.5.2 - Sistemi di Consolidamento di CFRP a matrice termoplastica di tipo “*Hot Gas Assisted*”

La tecnica di riscaldamento che impiega la tecnologia laser, a causa della scarsa flessibilità e alle condizioni al contorno gravose (costi elevati, ingombro del sistema di riscaldamento...) non ha trovato largo impiego negli apparati sperimentali recenti. Così altre tecniche di riscaldamento sono state studiate.

Poiché le tecniche di *hot gas welding* di resine termoplastiche erano una pratica comune l’idea di applicare le stesse tecniche di riscaldamento al *processing* di CFRP a matrice termoplastica fu investigata da numerosi ricercatori .

*Although Gruber*¹¹ nel suo lavoro riportò l’uso di gas caldo come sorgente di calore per il processo di consolidamento on-line. La prima dimostrazione sperimentale di utilizzo di un sistema di riscaldamento a gas caldo in un sistema di consolidamento on-line fu eseguito da *Werdermann et al.* che svilupparono un sistema ibrido che era costituito da due tipi di elementi riscaldanti in aggiunta ad una torcia riscaldante a gas caldo.

Di recente, nel lavoro svolto da *Po-Jen Shih et al.*⁷ , è stato realizzato un apparato sperimentale per la realizzazione di CFRP a matrice termoplastica in PEEK/CF(IM7) composto da una macchina di *Filament Winding* corredata di una speciale testa di deposizione composta da un cilindro di compattazione ad aria compressa e da una torcia riscaldante a gas inerte (azoto). In questo lavoro è stato utilizzato un approccio sperimentale per determinare quali parametri di processo avessero maggiore influenza sulla qualità del manufatto finale realizzato. Furono realizzati manufatti in composito a geometria anulare e furono misurati gli spessori, il contenuto di vuoti presenti, il grado di cristallinità e la resistenza a taglio interlaminare. Il grado di cristallinità di compositi cilindrici fu misurato per cilindri realizzati in diverse condizioni di processo ed esso variava nel range 25-30%. L’analisi statistica condotta permise di ottimizzare i parametri di processo e a tal proposito, nelle condizioni di processo ottimali, furono misurati valori della resistenza a taglio interlaminare pari a 58 MPa con una percentuale di vuoti nel composito inferiore al 1%. I risultati raggiunti permisero di affermare che i parametri che maggiormente influenzavano il *processo di consolidamento in “situ”* di CFRP a matrice termoplastica erano la temperatura raggiunta nel punto di *Nip-Point*, la

velocità di rotazione del mandrino, la pressione di compattazione e la distanza tra la punta della torcia e il punto di *Nip-Point* .

Nella figura 1.11 è riportata l'immagine del sistema adottato.

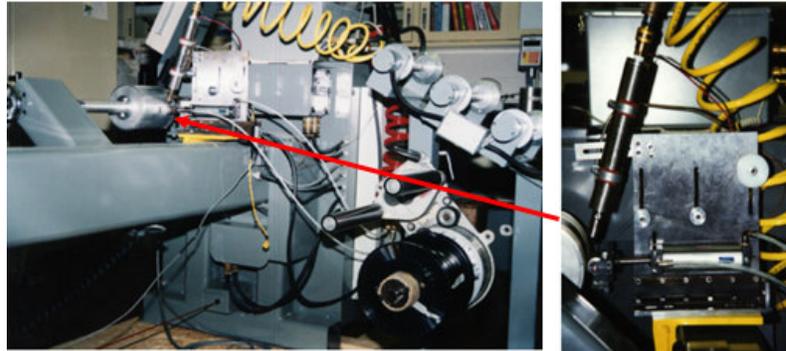


Figura 1.11. Sistema di consolidamento in “situ” di compositi a matrice termoplastica di tipo “Hot Gas assisted” (tratta da⁷).

1.5.3 - Sistemi di Consolidamento di compositi a matrice termoplastica di tipo “Ultrasonic Assisted”

Un'altra tecnica impiegata per il consolidamento di CFRP a matrice termoplastica è quella del riscaldamento continuo per mezzo di ultrasuoni. Diversi ricercatori hanno investigato questa tecnologia di processo che vede sostanzialmente l'impiego di ultrasuoni generati da una sorgente a frequenze di lavoro elevate pari a 15 KHz, 20 KHz, 30 KHz, 35 KHz e 40 KHz che generano nel materiale calore per dissipazione viscoelastica.

Inizialmente questa tecnologia aveva il limite di impiegare *prepreg* che avevano una percentuale in volume di fibre di rinforzo inferiore al 40% [Branson Ultrasonic Corporation, *Ultrasonic Plastics Assembly*, 1979]. Successivamente Foster et al svilupparono una tecnica di processo che risolse il problema. Il limite di questa tecnologia è legata attualmente agli elevati costi richiesti e al fatto che la tecnologia impiegata in ambito sperimentale è ancora poco matura per una ricaduta in ambito industriale.

Per questo sistema di consolidamento *Benson et al*¹³ hanno proposto un modello di riscaldamento viscoso tenendo conto che durante un ciclo di carico alla frequenza di lavoro impostata in un CFRP a matrice polimerica con proprietà viscoelastiche una parte dell'energia meccanica trasmessa al materiale viene dissipata in calore. Il termine di generazione del calore per secondo, Q [$J/(m^3 \cdot s)$], può essere descritto dalla seguente relazione:

$$Q = \pi \cdot f \cdot G'' \cdot \varepsilon^2 \quad (1.1)$$

Dove f (Hz) rappresenta la frequenza di lavoro, G'' (Pa) rappresenta il modulo di perdita del materiale e ε rappresenta l'ampiezza della deformazione.

Il calore generato produce un aumento di temperatura ad una velocità di riscaldamento descritta dalla seguente relazione:

$$\dot{T} = \frac{\partial T}{\partial t} = \rho \cdot c_p \cdot Q \quad (1.2)$$

Dove T (°C), ρ (Kg/m^3) e c_p ($J/Kg \cdot ^\circ C$) rappresentano rispettivamente la temperatura, la densità e il calore specifico del materiale

Il modulo di perdita è funzione sia della frequenza che della temperatura secondo la seguente espressione che lega i parametri *viscoelastici* con la temperatura:

$$G'' = \frac{G_0 \cdot \omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (1.3)$$

dove G_0 è una costante, ω rappresenta la frequenza angolare, e τ è un tempo caratteristico legato alla temperatura da un'espressione del tipo Arrhenius secondo la seguente formula:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E^\tau}{R_g \cdot T} \quad (1.4)$$

dove τ_0 è una costante, R_g [J/(mol·°C)] rappresenta la costante del gas e il termine E^τ rappresenta l'energia di attivazione per la *viscoelasticità*.

Nella figura 1.12 viene riportata un'immagine di un sistema di consolidamento che sfrutta l'energia fornita dal riscaldamento ultrasonico composto da una testa di deposizione di una macchina di *Filament Winding* con annessa sorgente di onde ultrasoniche.



Figura 1.12. Sistema di consolidamento in “*situ*” di CFRP a matrice termoplastica che sfrutta l'energia fornita dal riscaldamento ultrasonico.

1.6 - Il processo di consolidamento in “*situ*”

La tecnologia di processo impiegata per la realizzazione di un prototipo di un serbatoio per propellente liquido (*LOX*) con tali materiali vede l'impiego del *processo di consolidamento in “situ” di Tow-prepreg* (preimpregnati rinforzati con fibre di carbonio a matrice termoplastica) mediante la tecnologia del *Filament Winding*.

Questo processo di manifattura consiste nel realizzare il riscaldamento localizzato del *Tow-prepreg* e la sua successiva ricristallizzazione su composito già depositato mentre si sta eseguendo il processo di *Filament Winding*.

I vantaggi di questa tecnica rispetto a quella tradizionale impiegata per i compositi a matrice termoindurente (avvolgimento e successiva cura del materiale in *autoclave*) sono dovuti al fatto che il riscaldamento localizzato e il successivo raffreddamento e

riconsolidamento del materiale permettono di prevenire l’insorgere di stress-residui migliorando così la qualità della struttura composita realizzata.

Il processo di consolidamento è suddiviso in tre stadi^{12,14,15}:

I stadio: Fusione localizzata. In questa fase è necessario che il *Tow-prepreg* venga riscaldato sotto la temperatura di fusione in pochi secondi;

II stadio: Consolidamento non-isotermo. Questa fase può essere descritta come un processo di manifattura non isotermo che si sviluppa con il riscaldamento, compattazione e solidificazione del *prepreg* termoplastico nella zona di deformazione, e che è caratterizzato da meccanismi di: *intimate contact*, *polymer healing* ed *impregnazione di fibre*;

In questa fase si assume come indicatore dei meccanismi di processo la variazione dello spessore durante il *processo di consolidamento in “situ”* come illustrato 1.13.

III stage: Raffreddamento. In quest’ultima fase avverrà il raffreddamento finale del composito e sarà critico il controllo della velocità di raffreddamento.

Nella figura 1.13 sono rappresentati i profili di temperatura e pressione che interessano il *processo di consolidamento in “situ”*.

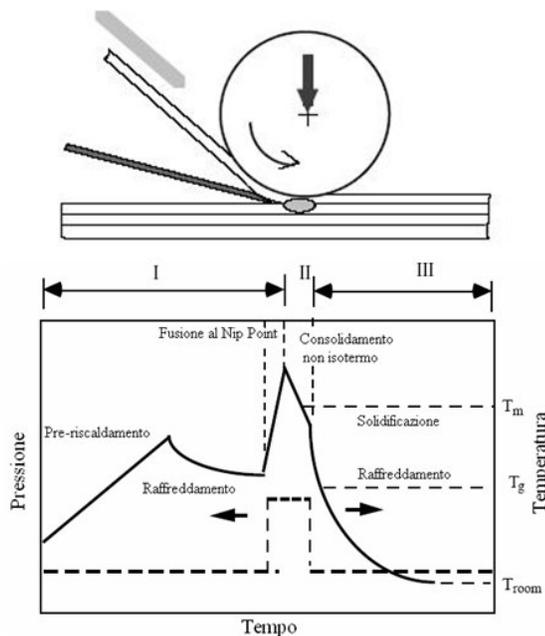


Figura 1.13. Temperature e profili di pressione durante il processo di consolidamento in “situ” (tratta da ⁷).

1.6.1 - Consolidamento non isoterma

Nel processo di consolidamento non isoterma intervengono fenomeni fisici complessi dipendenti sia dalle proprietà dei materiali impiegati sia dai parametri di processo.

Il principale fenomeno che interviene è quello dell' *interfacial bonding* da cui dipende la formazione e lo sviluppo della resistenza strutturale attraverso i vari strati che si vanno a depositare e consolidare. Il fenomeno che avviene all'interfaccia tra il *Tow-prepreg* che si va a depositare e il substrato in composito già consolidato è dovuto a tre meccanismi principali: *l'intimate contact*, *il polymer healing* e *l'impregnazione delle fibre*.

Nella figura 1.14 è riportata una rappresentazione schematica dei meccanismi che intervengono durante il consolidamento non isoterma.

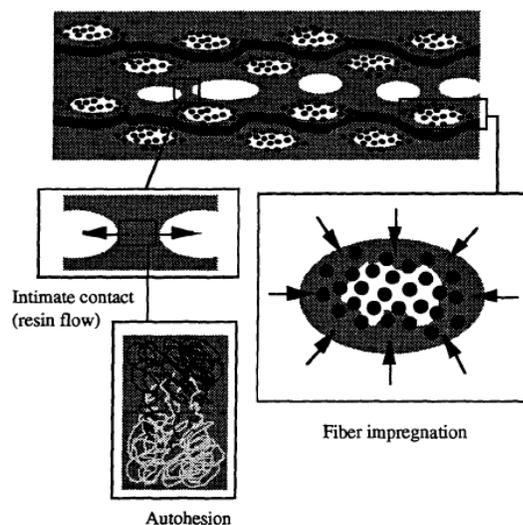


Figura 1.14. Rappresentazione schematica dei meccanismi che intervengono durante il consolidamento non isoterma.

I principali modelli sviluppati sono stati solamente applicati a compositi unidirezionali a matrice termoplastica^{16,17,18,19,20}. Essi tuttavia necessitano di essere implementati nel caso di compositi termoplastici con sequenze di laminazione di interesse industriale.

Di seguito sono descritti i modelli di riferimento che descrivono il processo di consolidamento di compositi a matrice termoplastica.

1.6.1.1 - Intimate contact

Il meccanismo di *intimate contact* può essere descritto considerando che sulla superficie del materiale preimpregnato impiegato sono presenti prima delle attività di *processing* delle rugosità e delle imperfezioni di geometria. Su questa supposizione *Lee et al*¹⁸ hanno rappresentato l'irregolarità superficiale dei *ply* attraverso una serie di rettangoli equispaziati come rappresentato nella figura 1.15. Come conseguenza della pressione applicata gli elementi rettangolari si distenderanno lungo l'interfaccia del *ply* come illustrato nella figura 1.16.

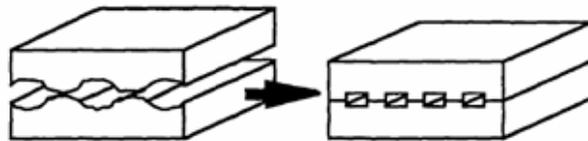


Figura 1.15. Rappresentazione dell'irregolarità superficiale di preimpregnati attraverso la schematizzazione di rettangoli equispaziati (tratta da¹⁸).

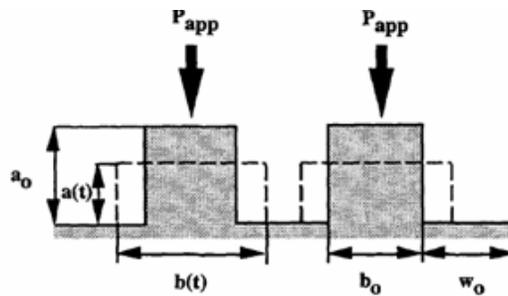


Figura 1.16. Rappresentazione della distribuzione di rettangoli equispaziati sotto l'effetto di una pressione applicata (tratta da¹⁸).

Sulla base di questa geometria, l'evoluzione della deformazione viscosa degli elementi rettangolari è descritta dalla relazione seguente¹⁸:

$$b(t) = b_0 \left[1 + \frac{5P_{app}t}{\eta} \left(1 + \frac{w_0}{b_0} \right) \left(\frac{a_0}{b_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{5}} \quad (1.5)$$

dove $b(t)$ è la larghezza degli elementi al tempo t , η è la viscosità, w_0, a_0 e b_0 sono le dimensioni iniziali degli elementi rettangolari, e P_{app} è la pressione applicata. L'equazione 1.5 è solamente valida per processi isotermi, ma può essere estesa ai casi non isotermi.

La variazione di altezza di ciascun elemento rettangolare in funzione del tempo è definita dalla seguente relazione¹⁸:

$$\frac{da}{a^6} = - \frac{P_{app} (b_0 + w_0)}{\eta a_0^3 b_0^3} dt \quad (1.6)$$

Integrando l'equazione 1.5, e usando l'ipotesi che il volume di ciascun elemento rimanga costante durante tutto il processo, l'equazione 1.5 può essere riscritta nel caso del processo non isoterma come di seguito:

$$b(t) = a_0 b_0 \left[\frac{1}{a_0^5} + 5 \int_0^t \frac{P_{app}(\psi) (b_0 + w_0)}{\eta(T(\psi)) a_0^3 b_0^3} d\psi \right]^{\frac{1}{5}} \quad (1.7)$$

L'equazione 1.7 è simile all'espressione descritta nei lavori svolti da *Mantelle et al.* come estensione dell'equazione 1.5 sviluppata da *Lee et Sprinter*²¹.

Il grado di intimo contatto $D_{ic}(t)$ è stato definito da *Lee et al.*¹⁸ dalla seguente relazione:

$$D_{ic}(t) = \frac{b(t)}{w_0 + b_0} \quad (1.8)$$

dove fisicamente il termine $D_{ic}(t)$ rappresenta la frazione di area all'interfaccia tra il *Tow-prepreg* e il substrato in intimo contatto ad ogni istante t durante il processo.

L'intimo contatto viene raggiunto quando il termine D_{ic} è pari a 1.

1.6.1.2 - Polymer Healing

Una volta che, all'interfaccia tra il substrato e il materiale che si è depositato si è realizzato il meccanismo di intimate contact tra le superfici, inizia il processo di fusione. Diversi studi condotti su questi processi attribuiscono al meccanismo di *auto-adhesion* la causa del processo di fusione^{13,14}.

Il meccanismo di *adhesion* è un processo di *polymer healing* che avviene a temperature superiori alla temperatura di transizione vetrosa T_g [°C] (nel caso di polimeri amorfi) o alla temperatura di fusione T_m [°C] (nel caso di polimeri semicristallini) dovuto alla diffusione delle catene polimeriche all'interfaccia di due superfici per le quali si è realizzato il meccanismo di *intimate contact*.

In definitiva il fenomeno di *polymer healing* è un meccanismo dipendente dalla temperatura che è dovuto alla migrazione di catene polimeriche attraverso le aree di interfaccia che sono in intimo contatto. Il completo raggiungimento del *polymer healing* è fondamentale affinché si raggiunga una resistenza *interply* su scala microscopica. Diversi studi condotti su questi sistemi hanno mostrato che lo sforzo a rottura σ_f , e l'energia di frattura G_c sono dipendenti dal tempo secondo le seguenti relazioni^{18,22,23,24,25,26}.

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_{f\infty}} = \left(\frac{t}{t_r} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.9)$$

$$\frac{G_c}{G_{c\infty}} = \left(\frac{t}{t_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.10)$$

Dove t_r è il tempo richiesto per il meccanismo di *polymer healing*, $\sigma_{f\infty}$ e $G_{c\infty}$ sono rispettivamente i valori asintotici della resistenza e dell'energia di frattura. Le equazioni descritte non possono essere applicate direttamente per un'arbitraria storia termica, ma la storia termica può essere suddivisa in n intervalli in cui la temperatura T_i è assunta costante.

Sulla base di questa discretizzazione, *Bastien e Gillespie*²⁷ hanno sviluppato una forma di queste equazioni valevole nel caso di un processo non isoterma.

Sulla base degli esperimenti condotti, *Bastie et al.* hanno mostrato che il processo di *polymer healing* si basa su meccanismi di interpenetrazione di catene polimeriche attraverso l'interfaccia di due strati. Di seguito sono riportate le equazioni 1.11e 1.12 nel caso di un processo di *polymer healing* non isoterma.

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_{f\infty}} = \sum_{i=0}^n \left(\frac{t_{i+1}^{0.25} - t_i^{0.25}}{t_{ri}^{0.25}} \right) \quad (1.11)$$

$$\frac{G_c}{G_{c\infty}} = \left[\sum_{i=0}^n \left(\frac{t_{i+1}^{0.25} - t_i^{0.25}}{t_{ri}^{0.25}} \right) \right]^2 \quad (1.12)$$

Nel lavoro svolto da *R. Phillips et al*²⁸ il grado di *polymer healing* è stato definito dalla seguente relazione, attraverso misure della variazione dell'energia a frattura:

$$D_{au}(t) = \frac{G_c(t)}{G_{c\infty}} \quad (1.13)$$

1.6.1.3 - Impregnazione delle fibre

Nel processo di consolidamento non isoterma i meccanismi di impregnazione delle fibre sono molto importanti. I materiali impiegati per le tecniche di processo sono nella forma di preimpregnati, e le fibre di rinforzo non sono pienamente impregnate di polimero.

Il meccanismo di impregnazione è caratterizzato dal riscaldamento del sistema fibra/matrice ad una temperatura alla quale la matrice polimerica fonde e diventa abbastanza viscosa senza riuscire a penetrare fino all'interno delle fibre, come rappresentato nella figura 1.17.

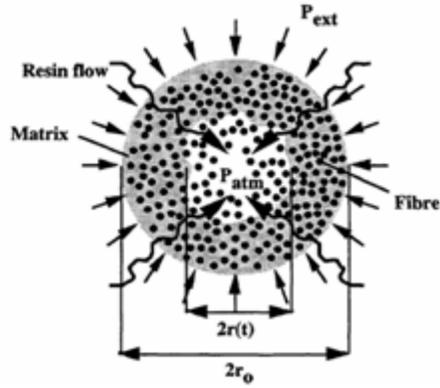


Figura 1.17. Rappresentazione del modello di impregnazione di un Tow di fibre di carbonio.

Lo spessore al quale la resina penetra nel Tow di fibre ad un dato tempo è determinata dalla legge di Darcy²⁹.

$$v_r = \frac{K_p}{\eta_0} \frac{dP}{dr} \quad (1.14)$$

Dove v_r è la velocità di flusso radiale della matrice attraverso il letto di fibre, K_p è la permeabilità, η_0 è la viscosità della resina, e P è la pressione. L'equazione precedente può essere riscritta come di seguito:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_p}{\eta_0} \frac{P_{ext} - P_{atm}}{r - r_0} \quad (1.15)$$

Dove P_{ext} è la pressione esterna che agisce sulla resina, P_{atm} è la pressione atmosferica, r_0 è il raggio del Tow di fibre, e r è il raggio della zona non impregnata.

Risolvendo l'equazione 1.15 mediante la relazione di Viète, la variazione dell'impregnazione della fibra in funzione del tempo a temperatura e pressione costanti sono descritte dalla seguente espressione:

$$r(t) = r_0 - \sqrt{r_0^2 - 2 \left[r_0 r_i - \frac{r_i^2}{2} - \frac{K_p}{\eta_0} (P_{ext} - P_{atm}) t \right]} \quad (1.16)$$

Nel caso non isoterma l'equazione 1.15 è modificata e riscritta secondo la seguente espressione.

$$r(t) = r_0 - \sqrt{r_0^2 - 2 \left[r_0 r_i - \frac{r_i^2}{2} - \int_0^t \frac{K_p}{\eta_0(T(\psi))} (P_{ext}(\psi) - P_{atm}) d\psi \right]} \quad (1.17)$$

Il grado di impregnazione di fibre è descritto dalla seguente relazione.

$$D_{imp}(t) = \frac{r_0 - r(t)}{r_0} \quad (1.18)$$

1.7 - Proprietà dei compositi a matrice termoplastica

I compositi a matrice termoplastica sono compositi in cui come matrice di rinforzo è impiegata un polimero termoplastico. Questi compositi possono essere rinforzati con fibre di vetro, carbonio, aramidiche e metalliche. Un polimero termoplastico è un polimero avente una lunga catena polimerica che può avere morfologia amorfa o semicristallina.

Nelle resine termoplastiche amorse sono presenti solo regioni in cui le catene molecolari sono distribuite in maniera casuale, invece nelle resine termoplastiche semicristalline sono presenti delle fasi cristalline caratterizzate da regioni nelle quali le catene molecolari sono distribuite in modo ordinato disperse all'interno della fase amorfa contraddistinta da una distribuzione random dell'orientamento molecolare. Nella figura 1.18 è rappresentata schematicamente la distinzione tra morfologia amorfa e semicristallina.

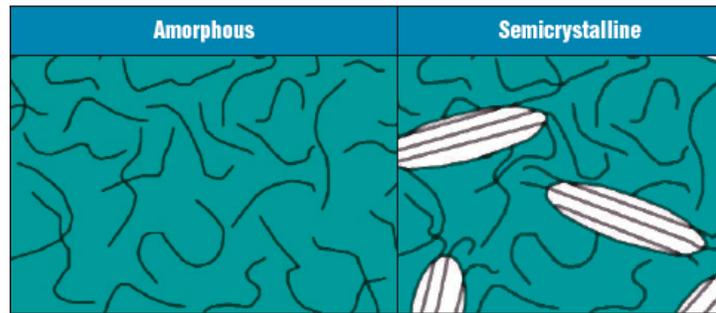


Figura 1.18. Rappresentazione schematica della distinzione tra morfologia amorfa e semicristallina in polimeri termoplastici.

I polimeri termoplastici impiegati in compositi termoplastici possono essere divisi in due classi principali: termoplastici ad elevata temperatura e termoplastici ingegneristici³⁰.

Questa classificazione è basata sulla massima temperatura di servizio, che a sua volta è basata sulla temperatura di transizione vetrosa T_g [°C] del polimero.

Questa temperatura caratteristica è la temperatura alla quale, durante un processo di riscaldamento del polimero, la parte amorfa del polimero cambia dalla fase vetrosa a quella gommosa.

I polimeri termoindurenti non possono essere facilmente utilizzati per trasmettere carichi meccanici al di sopra della propria T_g , invece i polimeri termoplastici semicristallini possono sopportare i carichi meccanici al di sopra della temperatura di transizione vetrosa poiché mentre la fase amorfa del polimero diventa gommosa, la fase cristallina del polimero rimane solida fino alla temperatura di fusione T_m .

La maggior parte dei polimeri termoplastici appartenenti alla famiglia dei termoplastici ad elevata temperatura presentano una morfologia del polimero semi-cristallina con livelli di *cristallinità* che mai superano il 90%.

La *cristallinità* nei polimeri termoplastici ha un ruolo fondamentale in quanto influenza le proprietà chimiche e meccaniche. In un polimero semi-cristallo all'aumentare della fase cristallina si ha un aumento della rigidità e della resistenza a trazione, mentre la fase amorfa ha il merito di assorbire l'energia d'impatto³¹.

La velocità di raffreddamento è un parametro cruciale per la determinazione del livello di *cristallinità*. Nelle tabella 1.1 sono elencate le caratteristiche delle principali resine termoplastiche ad elevate temperature. Nella tabella 1.2 sono elencate le caratteristiche

delle principali resine termoplastiche appartenenti alla famiglia delle engineering thermoplastics.

Matrice	Morfologia	Tg [°C]	Temperatura di Processo [°C]	Costo
<i>Polyether etherketone (PEEK)</i>	SC	143	390	\$\$\$
<i>Polyetherimide (PEI)</i>	A	271	330	\$\$
<i>Polyphenilene sulfide (PPS)</i>	SC	89	325	\$
<i>Polyetherketone ketone (PEKK)</i>	SC	156	340	\$\$
LEGENDA				
SC	Morfologia semicristallina			
A	Morfologia amorfa			
\$\$\$	Costo elevato > US \$ 30/lb			
\$\$	US \$ 4/lb ≤ Costo medio ≤ US \$ 30/lb			
\$	Costo basso < US \$ 4/lb			

Tabella 1.1. Caratteristiche delle principali resine termoplastiche ad elevate temperature

Matrice	Morfologia	Tg [°C]	Temperatura di Processo [°C]	Costo
<i>Polybutylene Terephthalate (PBT)</i>	SC	143	390	\$\$\$
<i>Polyammide-6 (PA-6)</i>	A	271	330	\$\$
<i>Poliammide-12 (PA-12)</i>	SC	89	325	\$
<i>Polipropilene (PP)</i>	SC	156	340	\$\$

Tabella 1.2. Caratteristiche delle principali resine termoplastiche

1.7.1 - Proprietà chimico fisiche di CFRP a matrice termoplastica

Le resine termoplastiche possono essere utilizzate principalmente in compositi avanzati con la fase di rinforzo realizzata con fibre di carbonio prevalentemente e fibre di vetro compatibilmente con le temperature di processo.

Nella tabella 1.3 sono riportate le proprietà meccaniche tipiche di compositi a matrice termoplastica unidirezionali in fibra di carbonio in PEKK (*Polyetherketone ketone*), PEI (*Polyetherimide*) e PEEK (*Polyether etherketone*) mentre nella tabella 1.4 sono riportate

le proprietà meccaniche tipiche di compositi a matrice termoplastica con rinforzo caratterizzato da un tessuto (*fabric*) di fibre di carbonio tipo 5HS e *weave-plain* e matrice termoplastica in PEI e PPS (*Polyphenilene sulfide*)

Proprietà	Materiali			
	AS4/PEKK (a)	T650-35/PEI (b)	AS4/PEEK (a)	IM7/PEEK (b)
% di fibre in volume	60	58	61	61
Tensile strength_0° [MPa]	1965	2050	2070	2896
Tensile modulus_0° [GPa]	127	139	138	169
Compression strength_0° [MPa]	1068	1720	1283	1206
Compression modulus_0° [GPa]	121	133.5	124	125
Flexural strength_0° [MPa]	1930	1630	2000	2084
Flexural modulus_0° [GPa]	128	123.4	124	157
In-plane shear strength_±45° [MPa]	131	91	186	179
In-plane shear modulus_±45° [GPa]	6.8	5.0	5.7	5.5
Open-hole tension strength [MPa]	335	316	386	476
Open-hole compression strength [MPa]	325	321	324	324
Compression strength after impact [MPa]	274	352	338	370
Short beam shear strength	98	101	130	145

Tabella 1.3. Proprietà meccaniche tipiche di compositi a matrice termoplastica unidirezionali. Fonti: (a) Cytec Fiberite Advanced Composites. (b) Hexcel Composites

Proprietà	Materiali			
	5HS/PEI	5HS/PPS	Plain PEI	Plain PPS
% di fibre in volume	50	50	50	50
Tensile strength_0° [MPa]	656	592	670	670
Tensile modulus_0° [GPa]	56	54	59	56
Compression strength_0° [MPa]	750	589	632	606
Compression modulus_0° [GPa]	52	55	53	52
Flexural strength_0° [MPa]	870	854	809	750
Flexural modulus_0° [GPa]	50	52	47	47
In-plane shear strength_±45° [MPa]	118	110	125	100
In-plane shear modulus_±45° [GPa]	3.4	4.2	3.4	3.9
Open-hole tension strength [MPa]	270	274	261	261
Open-hole compression strength [MPa]	268	259	275	239

Tabella 1.4. Proprietà meccaniche tipiche di compositi a matrice termoplastica con rinforzo in fabric. Fonti: Ten Cate Advanced Composites.

La resistenza chimica di matrici termoplastiche ad elevate temperature è abbastanza buona, tuttavia essa dipende dalla tipologia di *grade* del materiale.

Nella tabella 1.5 sono riportati gli effetti di diversi fattori ambientali sulle principali matrici termoplastiche per impiego aerospaziale³².

Resistenza chimica	Materiali			
	PEI (a)	PPS (a)	PEKK (B)	PEEK (b)
Acqua o umidità	Buona	Eccellente	Eccellente	Eccellente
Carburanti JP-4, JP-5	Eccellente	Eccellente	Eccellente	Eccellente
Fluidi idraulici (Skydrol)	scarsa	Eccellente	Eccellente	Eccellente
Methylene chloride	Scarsa	Buona	Eccellente	Buona
Methylethylketone	Scarsa	Eccellente	Eccellente	Eccellente
Ethylene glycol	Buona	Eccellente	Eccellente	Eccellente

Tabella 1.5. Proprietà di resistenza chimica a fattori ambientali tipiche di matrici termoplastiche avanzate. Fonti: (a) Ten Cate Advanced Composites bv. Composites (b) Cytec Fiberite Advanced

Nella tabella 1.6 infine sono riportate le principali proprietà termiche di compositi termoplastici avanzati.

Proprietà	Materiali		
	T300/PEI (a)	AS4/PEEK (b)	AS4/PEKK (b)
Densità [g/cm ³]	1.51	1.61	1.58
Calore specifico [J/Kg *°C]	1264	1100	860
Conduktività termica			
Direzione longitudinale alle fibre [W/m * K]	4.46	4.92	--
Direzione trasversale alle fibre	0.43	0.61	0.41
Coefficiente di espansione termico			
Direzione longitudinale alle fibre [10 ⁻⁷ /°C]	--	2.80	3.00
Direzione trasversale alle fibre [10 ⁻³ /°C]	3.10	3.00	4.40

Tabella 1.6. Proprietà termiche di matrici termoplastiche avanzate. Fonti: (a) Ten Cate Advanced Composites bv. (b) Cytec Fiberite Advanced Composites

1.7.2 - Applicazioni Aeronautiche di compositi termoplastici

Diversificate sono le applicazioni di compositi a matrice termoplastica in ambito aerospaziale. La maggior parte delle applicazioni riguarda l'impiego di matrici termoplastiche ad elevate temperature quali il PPS, PEEK e PEKK e fibre di carbonio

ad alto modulo tipo AS4 e IM7. In questo paragrafo verranno brevemente illustrate le principali applicazioni di tali sistemi.

L'uso dei compositi avanzati offre ai progettisti numerose opportunità infatti nonostante i componenti vitali degli aerei siano sottoposti a incredibili sollecitazioni (elevate escursioni termiche, esposizione agli aggressivi chimici, alte pressioni), questi materiali sono in grado di soddisfare pienamente i requisiti di sicurezza e di leggerezza

L' *Agusta Westland* nel modello di elicottero EH 101 (figura 1.19) ha impiegato per il rivestimento di pannelli del pavimento del veivolo una tessitura di CFRP in PEEK/AS4 stampati sulla parte superiore dei pannelli. Tale processo è stato ottenuto da una joint-venture *Cytec Engineered Materials/ Agusta*.



Figura 1.19. Modello di elicottero EH 101 in cui sono stati utilizzati compositi a matrice termoplastica.

La *Lockheed Martin* nello sviluppo del Jet F-22 (figura 1.20) ha impiegato compositi termoplastici in PEEK/IM7 per la realizzazione di componenti della fusoliera anteriore. Tale realizzazione è stata possibile attraverso una joint-venture tra *Lockheed Martin* e la *Superform USA* e sono stati impiegati i processi di *Superplastic Diaphragm forming* per la realizzazione dei pezzi e per la loro adesione è stata utilizzata la tecnica di *Dual Resin Bonding*.



Figura 1.20. Modello di Jet F-22 - Lockheed Martin.

La Dassault Aviation nel veivolo RAFALE (figura 1.21) ha realizzato con sistemi compositi in PEEK/AS4 gli *engine tunnel* attraverso la tecnica di *welding* di irrigidimenti in composito allo *skin*.



Figura 1.21. Immagine del Jet RAFALE e particolare realizzato in composito.

L'Airbus già da tempo ha adottato i materiali compositi per realizzare componenti strutturali e non.

Stime attendibili dicono che, su un moderno aereo passeggeri a medio raggio, un risparmio di peso di 100 Kg allunga il percorso di 100 Km. Così, i componenti in composito (i piani di coda dell'Airbus A320 e gli elementi che irrigidiscono la fusoliera dell'A340/600) permettono di risparmiare 450 Kg di peso o di aggiungere sei posti passeggeri.

Oltre al peso, inferiore del 20% rispetto ai componenti in alluminio di identiche prestazioni, è a tutto vantaggio dei compositi la processabilità, i tempi di lavorazione che sono più brevi del 30%, ed è possibile ottenere forme particolari. Ad esempio, invece dei profili anteriori delle ali a forma di cono smussato, ne sono stati realizzati di asimmetrici, più vantaggiosi sotto il profilo dell'aerodinamica che consentono di alloggiare i cablaggi elettrici, i dispositivi antighiaccio e gli altri sistemi idraulici. I vantaggi sono tali che, dall'esordio nell'*Airbus A 340* (dove coprivano il 25% del bordo di attacco), l'impiego di tali materiali sarà adottato per quasi tutta la parte anteriore dell'*A380*.

L'*Airbus*, per realizzare tali componenti, ha utilizzato una preforma in composito realizzata dalla società olandese *Ten Cate* costituito da un tessuto di fibre di carbonio e come matrice di rinforzo il PPS; i componenti sono stati invece formati per stampaggio dalla società *Fokker Special Products*.

La scelta di utilizzare come polimero il PPS è stata sia di natura tecnica che economica. In particolare il polifenilensolfuro lineare è caratterizzato da un ridotto contenuto in impurezze organiche, da alte resistenze all'urto, trazione, flessione e in taglio, dalla durezza, dalla stabilità dimensionale fino alla temperatura di 240°C (caratteristica preziosa per sopportare le enormi sollecitazioni termiche alle quali sono sottoposte le ali degli *Airbus*), dall'inerzia nei confronti degli oli idraulici, dei carburanti, dei solventi e delle miscele antighiaccio.

Gli studi condotti dagli Ingegneri dell'*Airbus* hanno concluso che i pezzi sono più rispondenti alle esigenze aerodinamiche rispetto ai corrispondenti manufatti in alluminio e, soprattutto, pesano il 20% in meno pur garantendo le stesse prestazioni in volo

Nella figura 1.22 sono riportati i particolari realizzati in PPS/CF.

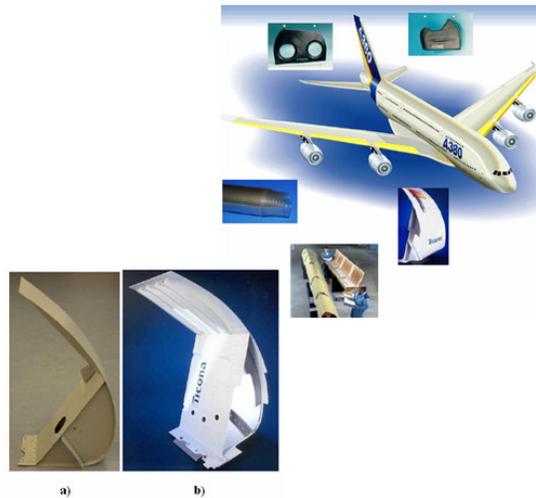


Figura 1.22. Componenti strutturali realizzati in composito termoplastico: nella figura a) è mostrato un particolare in metallo mentre in figura b) è raffigurato lo stesso componente in composito termoplastico.

1.7.3 Resistenza all'impatto

L'utilizzo di CFRP a matrice termoplastica per la realizzazione di strutture criogeniche, nella fattispecie serbatoi per propellenti liquidi, richiede anche lo studio del comportamento ad impatto di tali materiali in condizioni estreme. Uno dei maggiori problemi che riguardano l'impiego di materiali compositi per applicazioni criogeniche quali la realizzazione di serbatoi per propellenti liquidi è legata alla possibilità di perdite di fluido criogenico all'interno del composito che può portare alla rottura finale del serbatoio. I serbatoi, in qualità di strutture criogeniche sono sottoposti a stress termici subiti durante il ciclo di vita del materiale e anche a urti a bassa velocità d'impatto durante le operazioni di installazione e manutenzione che possono provocare rotture e portare alla permeazione del fluido criogenico³³.

È stato necessario, per tale motivo, investigare sul comportamento ad impatto di CFRP a matrice termoplastica impiegabili per la realizzazione di strutture criogeniche.

Diversi autori tra cui *Shang-Lin Gao et al.*³⁴ ritengono che la resistenza ad impatto di compositi a matrice termoplastica sia generalmente considerata essere maggiore di quella di sistemi compositi a matrice termoindurente epossidica. In particolare i laminati

compositi in carbonio/PEEK mostrano elevati livelli di tenacità dinamica e una abilità ad assorbire energia senza incorrerne in eccessivi danni. *Dorey et al*³⁵, in test ad impatto trasversali su coupon costituiti di laminati in CFRP carbonio/epossidica e carbonio/PEEK, hanno dimostrato che l'estensione della laminazione è minore per CFRP a matrice termoplastica tipo carbonio/PEEK. Questo comportamento è stato associato ad un maggiore flusso plastico ed alla duttilità della matrice termoplastica impiegata.

Le strutture in laminato composito sono più suscettibili all'impatto rispetto a strutture simili in metallo. In esse infatti, gli impatti creano danni interni che spesso non sono rilevabili con la sola analisi visiva e che possono causare notevoli riduzioni della resistenza e crescere sotto carico. Perciò la comprensione degli effetti dell'impatto sulle strutture in composito risulta di primaria importanza.

Un'attenta analisi di una serie di laminati sottoposti ad impatto ci porta a definire come il danneggiamento sia caratterizzato, in base all'entità dell'energia d'impatto, da quattro fasi fondamentali:

1. Rottura della matrice;
2. Nascita delle delaminazioni;
3. Propagazione delle delaminazioni;
4. Danneggiamento superficiale accompagnato dalla rottura di fibre.

La prima fase del danneggiamento consta inizialmente nella rottura della matrice, dovuta a sforzi di taglio interlaminari uniti a sforzi di trazione nel piano. Questo è l'unico tipo di danneggiamento visibile, nel caso di impatti, con una energia incipiente di danneggiamento in cui le rotture si determinano principalmente nelle pelli con maggiore inclinazione delle fibre, mentre sono sostanzialmente assenti tra pelli aventi uguale orientazione delle fibre.

Nella figura 1.23 è descritto il meccanismo di formazione delle delaminazioni.

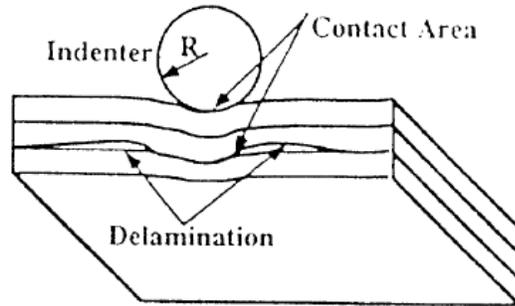


Figura 1.23. Meccanismo di formazione delle delaminazioni.

Quando però l'energia d'impatto cresce, si iniziano a rilevare le prime delaminazioni. Ciò è dovuto ad un improvviso incremento degli sforzi normali al piano del laminato, a causa della presenza delle rotture della matrice. Il meccanismo di formazione è del tutto simile a quanto avviene nelle delaminazioni dei bordi liberi dei laminati soggetti a carichi nel piano, dove, in corrispondenza di questi, si determina un incremento degli sforzi interlaminari (scorrimento e normali al piano) la cui entità dipende dalle caratteristiche del laminato (sequenza ed inclinazione degli strati) e dall'entità del carico. Per un incremento ulteriore dell'energia d'impatto si può notare come l'effetto predominante sia ora la propagazione delle delaminazioni a partire dal bordo dei crack di matrice. All'aumentare della forza incidente, oltre un opportuno valore, aumentando gli sforzi, entro il laminato si verificano le prime rotture di fibre, le quali determinano una brusca diminuzione delle caratteristiche resistive del materiale. Altresì si può notare come, ad un ulteriore aumento della velocità, si determini un evidente danneggiamento superficiale, accompagnato spesso dalla rottura delle fibre. Ciò ci permette di definire una velocità subcritica al di sopra della quale si determinano tali danneggiamenti. Nella figura 1.24 è rappresentata le tipologie di delaminazione che si manifestano durante le prove ad impatto.

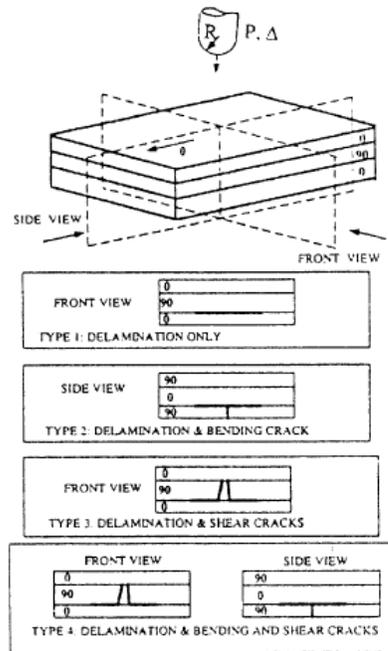


Figura 1.24. Tipologie di delaminazione.

Capitolo 2 - Applicazione di compositi termoplastici nel settore aerospaziale

2.1 - Proprietà di compositi termoplastici a basse temperature

È risaputo che, quando sottoposti a temperature criogeniche, molti materiali inclusi i polimeri diventano fragili. Tuttavia i lavori svolti da *Evans et al.*³⁷ su materiali polimerici a matrice termoplastica hanno portato alla scoperta che alcuni di essi mostrano, se sottoposti a temperature criogeniche, un comportamento duttile e snervamento.

Si è scoperto che alcuni polimeri termoplastici come il *Policarbonato* (PC), il *Polysulfone* (PSU), il *Polyethersulfone* (PES) e il *Polietilene ad alta densità* (HDPE) mostrano comportamento quasi duttile alla temperatura criogenica di 4.2 K (-268.95 °C). L'uso di questi materiali come matrici polimeriche termoplastiche per la realizzazione di compositi per applicazioni criogeniche è stato investigato nei lavori svolti da *Hartwig*^{38,39}.

I materiali fragili hanno deformazioni a rottura molto basse. Per molti polimeri le deformazioni a rottura statiche sono più basse del 2% a 4.2 K e la curva sforzo-deformazione per tali materiali è lineare fino a rottura. Diversi ricercatori tra cui *Gangli et al.*, e *Hartwig et al.*, hanno studiato il comportamento in criogenia di matrici polimeriche termoindurenti simili alle resine epossidiche, e per tali polimeri hanno trovato che tali sistemi hanno deformazioni a rottura minori dell'1.6% a 4.2 K.

Invece, per alcuni polimeri termoplastici come il PC, PSU, PES e HDPE a temperature di 4.2 K le deformazioni a rottura sono maggiori del 2% (*Hartwig et al.*).

Nella figura 2.1 sono riportati i diagrammi dello sforzo in funzione della deformazione per il *policarbonato* e il *polietilene ad alta densità*.

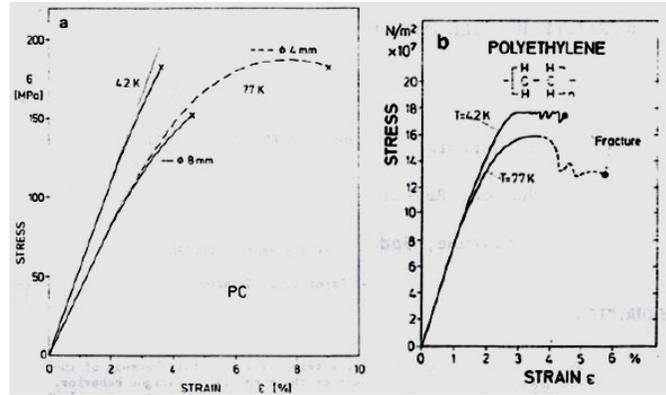


Figura 2.1. Diagramma sforzo deformazione per il PC e il HDPE a 4.2 e 77 K.
(tratta da Hartwig et al.³⁸).

Per questi sistemi termoplastici (PC, PSU, PES, e HDPE) il diagramma sforzo-deformazione non mostra alcuna regione di deformazione plastica non lineare prima della rottura alla temperatura criogenica di 4.2 K (Hartwig et al.).

Alcuni componenti utilizzati in ambito spaziale sono sottoposti a condizioni estremamente critiche quali ad esempio l'esposizione a basse temperature. Pertanto è estremamente importante nella fase di design tenere conto di eventuali variazioni di proprietà dei materiali in condizioni criogeniche.

Gli stress termici residui causati da differenti coefficiente di espansione termica (CTE) tra matrice polimerica e fibre di rinforzo aggiungono stress addizionali alla matrice polimerica del composito. Non appena la temperatura del materiale composito inizia a diminuire fino a raggiungere le temperature criogeniche, la matrice polimerica inizia a ritirarsi in misura molto maggiore rispetto alle fibre di rinforzo e ciò porta alla formazione di stress termici residui e deformazioni nella matrice polimerica.

Le deformazioni possono essere calcolate usando la seguente equazione:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \alpha \Delta T \quad (2.1)$$

dove il termine σ/E rappresenta la deformazione meccanica applicata al composito, α rappresenta il coefficiente di espansione termica del composito mentre ΔT la differenza

di temperatura dalle condizioni operative della “*stress free temperature*” e $\alpha \Delta T$ rappresenta gli stress termici nel laminato.

È possibile descrivere con la relazione seguente la deformazione meccanica del laminato:

$$\frac{\sigma}{E} = \varepsilon - \alpha \Delta T \quad (2.2)$$

In questa relazione se con ε si indica la deformazione a rottura della matrice polimerica e se si assume che vi sono solamente stress termici residui nel laminato, allora la quantità σ/E rappresenterà l’ammontare di deformazione meccanica capace di causare la frattura nella matrice. Se tale valore è più bassa della deformazione a frattura del composito, la quantità σ/E sarà allora l’ammontare di deformazione meccanica che può causare i fenomeni di *microcracking*.

Nella figura 2.2 sono mostrati schematicamente gli effetti dell’esposizione di compositi rinforzati a carboresina a condizioni criogeniche.

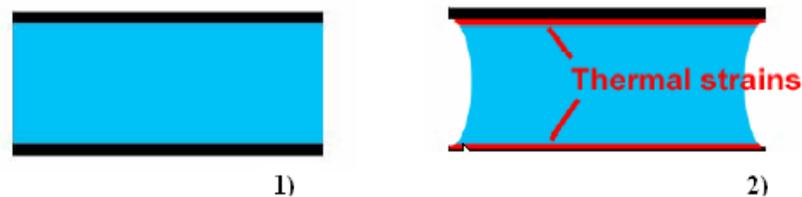


Figura 2.2. Effetti dell’esposizione di compositi rinforzati a carboresina a condizioni criogeniche: figura 1) fibre e resina a temperatura ambiente; figura 2) in condizioni criogeniche la matrice polimerica si contrae maggiormente rispetto alla fibre di rinforzo causando deformazioni termiche all’interfaccia fibra e matrice.

Quando un composito a matrice polimerica viene sottoposto a temperature criogeniche, a causa dei diversi coefficienti di espansione termica (*CTE*) tra fibra e matrice, la matrice si contrae maggiormente rispetto alla fibra causando la formazione di deformazioni termiche all’interfaccia tra fibra e matrice. Questo fenomeno riduce la normale deformazione a rottura che avrebbe la matrice (“*free strain*”).

La deformazione libera (“*free strain*”) ε_M^f è definita dalla deformazione a frattura della matrice polimerica; è possibile definire inoltre una deformazione ultima a trazione ε_{UTM} e una ε_M^R cioè la deformazione termica residua.

È possibile calcolare la deformazione libera della matrice nel composito secondo la seguente relazione:

$$\{\varepsilon_M^f\} = \varepsilon_{UTM} - \{\varepsilon_M^R\} \quad (2.3)$$

Nella tabella 2.1 sono riportati per alcuni polimeri i valori di deformazione libera.

Tipo di polimero	Matrice	ε_M^f
Termoindurente	Resina epossidica in un laminato	1
Termoplastico	Policarbonato, PC	2.1
	Polietilene ad alta densità, HDPE	2.3

Tabella 2.1. Deformazioni libere di diversi polimeri assumendo che la matrice polimerica è raffreddata da temperatura ambiente a 4.2 K.

Se si considera che la maggioranza di polimeri che sono usati come matrici in compositi fibro rinforzati mostrano avere bassi valori di deformazione libera a temperature criogeniche e che, nel design con materiali compositi, un fattore di progetto importante nella scelta dei materiali è dato dai valori di *free strain* della matrice polimerica e se si considera che, matrici polimeriche termoplastiche possiedono valori di deformazione libera superiori rispetto alle matrici termoindurenti, tali sistemi possono essere considerati come valida alternativa per applicazioni criogeniche rispetto a CFRP termoindurenti.

2.2 - Proprietà meccaniche a basse temperature

Gli studi condotti sulla misura sperimentale di dati sulla resistenza, rigidità e durabilità di compositi a matrice polimerica per applicazioni criogeniche sono limitati. Nel lavoro svolto da *Pannkoke*⁴¹, furono svolti dei test per determinare il comportamento a fatica di compositi termoplastici unidirezionali a -196°C. I risultati

evidenziarono che la resistenza a fatica era solo il 60% di quella misurata in condizioni statiche dopo 106 cicli di carico. Quindi l'esito degli esperimenti evidenziò che gli stress termici elevati, causati dall'esposizione dei materiali a temperature criogeniche, riducono le performance a fatica del composito.

In altri articoli pubblicati da *Alhborn et al.*⁴² furono condotti, su compositi a matrice termoplastica unidirezionali e di tipo *cross-ply*, test statici e cicli termico/meccanici. I test furono condotti a tre temperature costanti a 23°C, -196°C e -269°C mentre i cicli termici furono condotti tra -196°C e temperatura ambiente.

Da questi studi fu evidenziato che gli effetti della temperatura sulla resistenza statica del composito erano correlati alle proprietà della matrice polimerica, allo *shear* e alla tensione trasversale e che gli elevati stress termici in condizioni criogeniche causavano la formazione di cricche riducendo così la capacità di resistenza della matrice polimerica nel composito.

Studi svolti di recente per diversi sistemi compositi a matrice polimerica mostrano che, in generale, il modulo elastico e la resistenza a trazione e a compressione diminuiscono quando la temperatura dei test viene ridotta da 23°C a -269°C. Da questi studi si evince che gli stress termici hanno una grande influenza sulle performance meccaniche del composito e che, in condizioni criogeniche, la sensibilità delle proprietà della matrice va tenuta presente per valutare la risposta sforzo-deformazione del laminato composito.

*Karen S. Whitley et al.*⁴³ valutarono nel loro lavoro gli effetti del condizionamento criogenico sui sistemi compositi complessi a matrice termoplastica forniti dal centro *NASA Langley Research Center (IM7/PETI-5)* sottoposti a temperature criogeniche e carichi meccanici.

Il materiale impiegato era un preimpregnato con una matrice polimerica di polimide termoplastica e fibre di carbonio ad alto modulo (IM7).

Furono testati diversi pannelli in composito realizzati con le seguenti sequenze di laminazione: $([0]_{12}, [90]_{12}, [\pm 65]_{3S}, [\pm 45]_{3S})$ e nella configurazione quasi-ortotropa.

Furono condotti i test in due fasi: nella prima fase fu effettuato il condizionamento criogenico sui provini sia caricati che non sottoposti a test meccanico. Nella seconda fase, per caratterizzare le proprietà residue, furono condotti test meccanici a tre differenti temperature rispettivamente 23°C, -196°C e -269°C. I risultati dei test condotti dagli autori hanno dato come risultato che, per diversi provini, il condizionamento sotto carico ha comportato valori di resistenza maggiori rispetto a

campioni condizionati senza carico. Sui provini furono condotte anche delle osservazioni microstrutturali ottiche per indagare la presenza di microcricche nel composito.

2.3 - Degradazione termo-fisica di compositi termoplastici

I fenomeni di danno e degradazione in compositi a matrice polimerica a temperature criogeniche sono stati studiati in diversi studi scientifici. In particolare *Bechel et al.*⁴⁴ nei loro studi hanno riportato che i cicli termici (da temperature criogeniche ad elevate temperature) possono indurre cricche nella matrice polimerica in un numero di cicli relativamente basso. *Gates et al.*⁴⁵ nel loro lavoro hanno misurato la degradazione delle proprietà meccaniche in compositi a matrice polimerica come funzione del condizionamento in ambiente criogenico.

Uno dei limiti principali all'impiego dei compositi per applicazioni criogeniche riguarda i fenomeni che concorrono alla formazione e alla crescita di microcricche all'interno del materiale quando sottoposto a temperature criogeniche. In passato diversi ricercatori hanno investigato su questi tipi di problemi. Molti di questi all'inizio hanno avuto la difficoltà di realizzare le misure in camere climatiche dove avveniva il condizionamento criogenico a temperatura controllata e il riscaldamento che simulava le condizioni esercizio dei materiali testati. *Kessler*⁴⁶, *Noh*⁴⁷ per studiare il processo di inizio delle cricche immersero i campioni da temperature ambiente in un bagno criogenico provocando così elevati shock termici.

La ricerca fatta da *Kessler et al.* vide il *testing* di provini di IM7/977-2 realizzati con una sequenza di laminazione quasi-isotropa [45/90/90/-45/0/45/90/-45]_s. Sono gli stessi materiali impiegati per la realizzazione del serbatoio criogenico in composito della NASA, l'X33. Ogni provino fu sottoposto a 10 cicli termici caratterizzati ciascuno da una prima fase di raffreddamento da temperatura ambiente a -253°C seguito da una nuova fase di riscaldamento fino a 127°C circa e dall'ultima fase di raffreddamento fino alla temperatura ambiente. Tale procedura permetteva di simulare la singola fase di volo a cui era sottoposto il serbatoio criogenico X33.

I campioni furono testati meccanicamente e otticamente. *Kessler et al.* si aspettavano che i moduli elastici e i rapporti di *Poisson* del materiale diminuissero, a causa della formazione delle microcricche una volta che i provini fossero condizionati. Tuttavia la

campagna di test condotti non evidenziò perdite di proprietà fisiche-meccaniche e nemmeno le osservazioni ottiche condotte esclusero la formazione di microcricche

2.3.1 - Fenomeni di Leakage in compositi

Un aspetto fondamentale per l'impiego di CFRP, per la realizzazione di serbatoio criogenici è costituito dai fenomeni di *Leakage* indotti dalla formazione di cricche e, dal punto di vista chimico, da un'elevata solubilità della matrice all'ossigeno liquido.

Questo elevato gradiente termico potrebbe causare, teoricamente, l'inizio della propagazione di cricche attraverso il serbatoio con conseguente fenomeni di *Leakage* nel composito come di seguito illustrato nella figura 2.3:

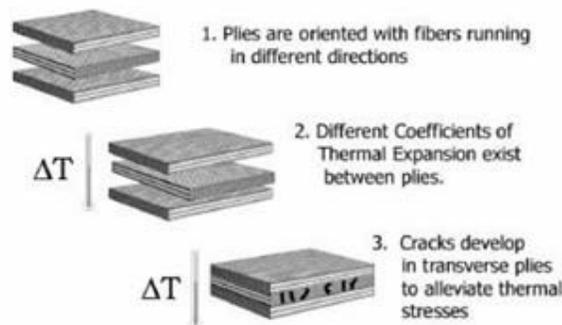


Figura 2.3. Sviluppo di cricche in un laminato composito.

Compositi a sezione sottile, generalmente, si rompono per valori di sforzo e deformazione molto più bassi rispetto a quelli attesi. Questo comportamento è spesso attribuito a difetti del materiale, a problemi interfacciali nella regione di interfase tra la matrice e la fase di rinforzo generata durante il processo di manifattura oppure a problemi di processo.

Cambiamenti nella struttura e nelle proprietà dei materiali compositi possono avvenire quando essi sono esposti a temperature criogeniche. A temperature criogeniche la principale causa che produce microcricche è dovuta dall'aumento degli stress termici dei laminati compositi.

Infatti questi stress termici dovuti ai differenti *coefficienti di espansione termica lineare (CTE)* tra la fibra e la matrice, causano la formazione di cricche nella direzione trasversale agli strati in composito come si evince dalla figura 2.3.

Uno dei limiti dell'impiego di CFRP a matrice polimerica per applicazioni criogeniche ed in particolare per la realizzazione di serbatoi criogenici è costituito dai fenomeni di *Leakage* che interessano il composito quando è sottoposto a condizioni ambientali così estreme.

Studi recenti condotti da *Aoki et al.*⁴⁸ hanno evidenziato che, quando compositi a matrice polimerica termoindurente sono sottoposti a temperature criogeniche quali quelle raggiunte con l'idrogeno liquido (*LH2*), si sviluppano nel materiale elevate deformazioni termiche. Tale fenomeno in laminati CFRP causa la formazione di cricche nella matrice polimerica per livelli di carico relativamente bassi. L'accumularsi di cricche nella matrice polimerica in CFRP non solo influenza le performance meccaniche della struttura ma provoca anche perdite di fluido criogenico dalla parete del laminato.

Altri studi sperimentali condotti da *Riverse et al.*⁴⁹ hanno rilevato che la presenza di cricche nella matrice polimerica in laminati in composito può causare elevate velocità di perdita rispetto ai fenomeni di permeabilità dovuti dalla diffusione nella matrice polimerica.

Nel caso del meccanismo di *Leakage* il flusso di gas in ciascun *layer* del laminato composito percorre canali interconnessi prodotti dalle cricche presenti all'interno della matrice polimerica del CFRP e, di conseguenza, si formeranno lungo tutto lo spessore del laminato una serie di canali nei quali passerà il fluido permeante.

Nel caso che la matrice polimerica non presenti cricche, allora i fenomeni di permeabilità in CFRP a matrice polimerica saranno solamente dovuti ai fenomeni di diffusione di atomi di gas permeante e non sarà presente il meccanismo di *Leakage*.

In generale, in CFRP a matrice polimerica, la permeabilità dovuta alla diffusione è trascurabile rispetto a quella dovuta ai meccanismi di *Leakage* attraverso canali di perdita.

In questo paragrafo viene presentato il modello di *Leakage* sviluppato da *Kumazawa et al.*⁵⁰ provocato dalla presenza di cricche nella matrice polimerica in CFRP che

agiscono come una catena di canali di permeazione, dovuti a carichi meccanici e termici.

Nell'ingegneria del vuoto, la velocità di *Leakage*, definita come la quantità di massa che attraversa i percorsi di Leakage per secondo. Può essere ottenuta dal prodotto della velocità di flusso volumetrica Q_v (m^3/s) e della pressione P ad una specifica temperatura.

Modellando il laminato in CFRP come un sistema complesso nel quale, in ciascun *ply* sono presenti delle cricche e queste realizzano dei canali preferenziali interconnessi lungo tutto lo spessore del laminato attraverso i quali avviene il *Leakage* è possibile definire la velocità di *Leakage* Q per unità di area di un laminato in CFRP Q (Pa ($m^3/m^2/s$)) come prodotto della conduttanza totale C ($m^3/m^2/s$) e della differenza di pressione applicata sulle due superfici del laminato così come di seguito:

$$Q = C\Delta P \quad (2.4)$$

La conduttanza totale C attraverso lo spessore è definita sommando i contributi delle conduttanze “*intra-ply*” attraverso le cricche nella matrice polimerica e le conduttanze “*inter-ply*” in ciascun intersezione di cricche tra due cricche della matrice in layer del laminato adiacenti.

I difetti interfacciali a livello microscopico, presenti in una regione di sovrapposizione tra due cricche della matrice, in layer del composito adiacenti, giocano un ruolo molto importante nei meccanismi di *Leakage* perché permettono di collegare i percorsi di leakage tra le cricche nei diversi *ply*.

Nel modello proposto, inoltre, si assume che il contributo dei percorsi di *leak* “*intra-ply*” ai fenomeni di *Leakage* sono minimi rispetto al contributo relativo ai punti di intersezione delle cricche della matrice e del loro intorno, nelle regioni inter-laminari del composito.

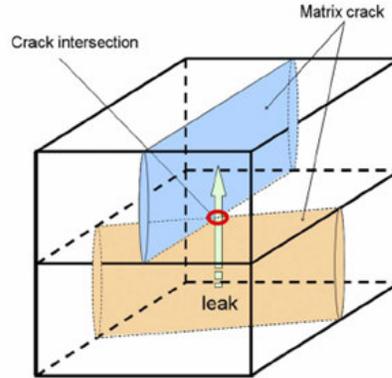


Figura 2.4. Percorsi di perdita all'intersezione di due cricche della matrice polimerica in CFRP (tratta da⁵¹).

La conduttanza attraverso un foro o orifizio $c_{orefice}$ è proporzionale all'area dell'orefizio $A_{orefice}$ e alla radice quadrata della velocità delle molecole $\sqrt{3RT/M}$ dove R rappresenta la costante del gas secondo la seguente formula:

$$c_{orefice} \propto A_{orefice} \sqrt{T/M} \quad (2.5)$$

in cui con T viene indicata la temperatura assoluta del gas e M rappresenta il peso molecolare del gas⁵¹.

All'intersezione tra cricche propagate su *ply* differenti si formano dei canali aventi specifiche aree che si possono approssimare a degli orifizi.

L'area del canale che si realizza tra il k -esimo e il $(k+1)$ -esimo layer in un laminato "cross-ply" è descritto dalla seguente relazione:

$$A_K \propto \bar{\Delta}_K \bar{\Delta}_{K+1} \quad (2.6)$$

in cui con il termine Δ_k si è indicato uno spostamento medio causato dall'apertura delle cricche nella matrice polimerica. La conduttanza attraverso l'area della gola che si è creata all'intersezione di una cricca è ottenuta componendo le relazione (2.5) e (2.6) come di seguito descritto:

$$c_K = \Omega_M(T) \bar{\Delta}_K \bar{\Delta}_{K+1} \quad (2.7)$$

$$\Omega_M(T) = \Omega \sqrt{\frac{T}{T_{R.T.}} \frac{M_{helium}}{M}} \quad (2.8)$$

dove il termine $\Omega_M(T)$ ($m^3/m^2/s$) è il fattore di proporzionalità per un gas permeante avente peso molecolare pari a M e che opera alla temperatura specifica pari a T , $T_{R.T.}$ è la temperatura ambiente ($25^\circ C$), M_{helium} rappresenta il peso molecolare dell'elio (=4), e Ω ($m^3/m^2/s$) è il fattore di proporzionalità per l'elio a temperatura ambiente. La costante $\Omega_M(T)$ che dipende dallo spessore dei layers, dalla forma dei difetti all'interfaccia tra cricche in layer adiacenti, e nel modello seguente si assume sia costante attraverso tutto il laminato.

Se con $d_k d_{k+1}$ indichiamo il numero di punti di intersezione per unità di area tra il k -iesimo e il $k+1$ -iesimo layer, dove d_k rappresenta la densità di cricche del k -iesimo layer. La conduttanza tra il k -iesimo e il $k+1$ -iesimo layers avrà la seguente espressione:

$$\overline{c_k} = d_k d_{k+1} c_k \quad (2.9)$$

Usando il reciproco della formula delle conduttanze in serie, la conduttanza attraverso l'intero laminato C avrà la seguente espressione:

$$C = \left(\sum_k \frac{1}{\overline{c_k}} \right)^{-1} \quad (2.10)$$

Le espressioni per la conduttanza e la velocità di *Leakage* attraverso l'intero laminato sono ottenute combinando le equazioni (2.4), (2.5), (2.6), (2.7) e (2.8) e (2.10) come di seguito descritto

$$C = \Omega \sqrt{\frac{T}{T_{R.T.}} \frac{M_{helium}}{M}} \left(\sum_k \frac{1}{d_k d_{k+1} \overline{\Delta_K} \overline{\Delta_{K+1}}} \right)^{-1} \quad (2.11)$$

$$Q = \Omega \sqrt{\frac{T}{T_{R.T.}} \frac{M_{helium}}{M}} \left(\sum_k \frac{1}{d_k d_{k+1} \overline{\Delta_K} \overline{\Delta_{K+1}}} \right)^{-1} \Delta P \quad (2.12)$$

2.4 - Materiali compositi applicati allo stoccaggio di liquidi criogenici

I serbatoi criogenici metallici basati su lega di alluminio rappresentano l'attuale tecnologia utilizzata per applicazioni relative alla propulsione criogenica sui veicoli di lancio riutilizzabili di futura generazione.

Il passaggio a serbatoi compositi rappresenta l'evoluzione logica per incrementare la competitività sul mercato dei futuri veicoli di lancio riutilizzabili che necessitano in termini economici di costi minori come di minor peso.

Di seguito viene riportata lo stato dell'arte a livello internazionale su tale problematica:

Panorama europeo: attività ESA FESTIP/FLTP.

Per soddisfare la richiesta relativa alla riutilizzabilità dei veicoli di lancio di futura generazione e per aumentare il livello tecnologico in questo campo, all'agenzia spaziale europea ESA è partito un programma di ricerca relativo alle tecnologie applicabili ai lanciatori di futura generazione “i.e. FLTP programme”

I principali obiettivi del programma sono:

1. confermare l'interesse verso la riutilizzabilità dei veicoli da lancio;
2. identificare, sviluppare e validare le relative tecnologie applicabili;
3. elaborare un piano sperimentale che porti alla realizzazione di un prototipo.

Allo stato attuale dalle agenzie spaziali CASA/INTA e SONACA ^{1,2} sono già state svolte diverse selezioni di materiali finalizzate alla caratterizzazione a bassa temperatura dei materiali candidati per tali applicazioni (*prepreg* costituiti con fibre di carbonio e matrice polimerica cianato-estere fornito dalla *Fiberite -IM7/954-2°*) e alla selezione di materiali alternativi a diversa matrice polimerica come sistemi a matrice epossidica (HEXCEL 8552).

Panorama USA: attività X33 (leader: NASA)

L'attività *X33-RLV* è stato il primo programma sperimentale che ha portato ad un effettivo test su di un serbatoio in composito per propellente liquido (nella fattispecie idrogeno liquido).

Il serbatoio per *X33* fu realizzato con una struttura sandwich con le facce esterne realizzate in CFRP a matrice cianato-estere (IM7/977-2) e all'interno pannelli in *KoreX*®. Esso fu testato in volo.

Durante i test di qualifica sul primo serbatoio sorsero dei problemi che causarono la rottura dell'intero sistema. La formazione e il propagarsi di microcricche e il sistema di pompaggio criogenico di azoto liquido esterno al sistema furono le principali cause del fallimento del progetto.

Per quanto riguarda le attività riguardanti l'impiego di ossigeno liquido (LOX) come propellente liquido la collaborazione tra *NASA* e *Lockheed Martin* ha portato allo sviluppo ed alla realizzazione del primo serbatoio criogenico in scala compatibile con l'ossigeno liquido. Il serbatoio era lungo 2.7 metri con un diametro di 1.2 metri per un peso di 225 Kg (tale risultato se confrontato con un serbatoio metallico simile permetterebbe di ridurre il peso del 18%).

Panorama giapponese: attività HOPEX

In Giappone negli anni passati sono state fatte numerose ricerche per selezionare i materiali impiegabili per applicazioni criogeniche. Fin dal 1997, il centro di ricerche giapponese *NASDA* e il laboratorio aerospaziale nazionale (*NAL*) hanno lavorato congiuntamente al fine di selezionare i materiali preimpregnati impiegabili per applicazioni criogeniche. Dagli studi effettuati risultò che i materiali compositi ad elevata resistenza costituiti da una matrice polimerica termoindurente a base di resina epossidica rinforzata con fibre di carbonio erano la soluzione migliore per tali applicazioni grazie alla buona tenacità a bassa temperatura.

Le proprietà della resina a bassa temperatura rappresentano infatti una delle maggiori criticità per l'impiego di tali materiali in criogenia. Si è scoperto che in tali condizioni la tenacità alla frattura è più elevata di quella a temperatura ambiente. Ciò è dovuto dall'aumento della resistenza della matrice polimerica, ma anche per l'inizio della fenomenologia che causa la rottura della matrice che aumenta a temperature criogeniche a causa delle più elevate deformazioni termiche. Per tale motivo le cricche nella matrice

in condizioni criogeniche avvengono per valori di carico decisamente più bassi rispetto a ciò che accade a temperatura ambiente. Nel 2000 fu siglato un accordo di cooperazione internazionale tra il C.I.R.A. e l'Agenzia Spaziale Giapponese NASDA per studiare le problematiche che interessano la realizzazione di serbatoio criogenici.

Posizione italiana

A livello nazionale l'interesse nei confronti della realizzazione di strutture per applicazioni criogeniche vede coinvolte industrie (AVIO, Thales Alenia Space ex ALENIA SPAZIO) e il C.I.R.A.

Le due maggiori industrie italiane interessate al campo spaziale hanno lavorato in passato ad applicazioni criogeniche per la propulsione liquida.

L'ALENIA SPAZIO ha lavorato per diversi anni allo sviluppo di leghe di AL-Li per realizzare serbatoi criogenici. FIAT AVIO sulla base dell'esperienza precedente su formulazioni di materiali elastomerici e sulla tecnologia di manifattura di strutture in composito ha lavorato in via preliminare per lo studio di fattibilità di serbatoi criogenici per i futuri veicoli di lancio riutilizzabili.

Allo stato attuale la AVIO ha avviato un programma di ricerca finanziato dall'Agenzia Spaziale Europea (ESA) avente per oggetto l'impiego di soluzioni commerciali in composito fibro rinforzato a matrice polimerica termoindurente epossidica per applicazioni criogeniche e la stesura di requisiti di progetto che vedrà la realizzazione di un dimostratore in scala.

Il C.I.R.A. ha lavorato per diversi anni all'applicazione della tecnologia del *Filament Winding* per la realizzazione di strutture composite per applicazioni aerospaziali. Le attività di ricerca per tale problematica hanno condotto alla realizzazione di un codice di simulazione chiamato ARIANNA capace di aiutare il progettista del *Filament Winding*, partendo dalla definizione della forma del mandrino fino alla generazione di un file che permetterà di realizzare la struttura voluta attraverso l'impiego di una macchina di *Filament Winding* a controllo numerico.

Nel 1999 il C.I.R.A., con l'acquisto di una macchina di *Filament Winding* a 6 gradi di libertà, ha aumentato le sue potenzialità nel campo di realizzazione di serbatoi criogenici. Nel Marzo 2000 un accordo di cooperazione tra CIRA e NASDA (agenzia spaziale giapponese) ha portato alla progettazione e realizzazione di due serbatoi in

scala per lo stoccaggio idrogeno liquido (*LH2*). I test condotti sui due prototipi hanno evidenziato la formazione di cricche nella struttura causate probabilmente da difetti nella manifattura.

Attualmente è in corso al *CIRA* un programma di ricerca denominato *CRYO-TANK II* che si prefigge lo scopo di progettare un serbatoio criogenico per propellente liquido (*LOX*) in CFRP a matrice termoindurente partendo dalla selezione dei materiali con relativa caratterizzazione fino alla realizzazione di un prototipo in scala.

2.4.1 - Caratteristiche di un serbatoio in composito

I serbatoi criogenici rappresentano una parte considerevole dell'intera massa a vuoto di un lanciatore. Sono diversi i requisiti che i serbatoi a propellente liquido devono soddisfare.

Prerequisito essenziale dei materiali impiegati sarà la compatibilità chimica con il propellente liquido impiegato, ossigeno liquido, in quanto una scarsa compatibilità chimica causerà l'ossidazione delle pareti del composito che si affacciano al propellente utilizzato, con conseguente formazione di microcricche nella struttura e rottura del serbatoio.

I carichi termici a cui è soggetto il serbatoio per propellente liquido possono essere distinti attraverso l'identificazione delle fasi operative che contraddistinguono la missione a cui è demandato il serbatoio, come di seguito descritto:

1) Riempimento: durante questa fase il serbatoio inizialmente a temperatura ambiente (*RT*) sarà riempito con il propellente liquido la cui temperatura di stoccaggio è pari nel caso dell'ossigeno, a 90K. Il serbatoio in composito sarà soggetto, quindi, ad una differenza di temperatura pari a 300K, a causa di gradienti termici nel materiale sia trasversalmente (lungo lo spessore) che longitudinalmente (nella lunghezza del serbatoio);

2) Lancio: durante questa fase un gradiente termico di 300 K sarà ancora applicato al serbatoio. In questa fase il propellente liquido viene consumato ed il serbatoio è riempito con gas di elio pressurizzato a temperatura ambiente (*RT*);

3) Rientro: durante questa fase il serbatoio vuoto rientrerà in atmosfera e la massima temperatura raggiunta dalle sue pareti esterne sarà di circa 400 K.

Una volta definiti i gradienti termici è necessario definire i relativi tempi di permanenza:

- tempo di permanenza al carico termico di 300 K, come somma dei tempi di riempimento e di decollo, pari a 5 ore e 10 minuti;
- tempo di permanenza alla minima temperatura di 20 K, pari al tempo trascorso dall'inizio della fase di riempimento fino alla fase di distacco dal lanciatore, ed uguale a 6 ore;
- tempo di permanenza alla temperatura massima di 400 K, pari al tempo necessario al rientro in atmosfera ed uguale a 10 minuti.

2.5 - La propulsione Aerospaziale a combustibile liquido.

La principale applicazione dei fluidi criogenici *LOX* e *LH2* ricade nell'impiego come propellenti criogenici nei sistemi di propulsione aerospaziale nei quali l'ossigeno liquido (*LOX*) viene impiegato come ossidante mentre l'idrogeno liquido viene utilizzato come carburante.

I propulsori a combustibile liquido sono caratterizzati dal fatto che il propellente è stivato nei serbatoi dai quali, attraverso l'apparato di alimentazione, viene condotto nella camera di combustione dove viene fatta avvenire la reazione di combustione. L'energia immagazzinata nel legame chimico viene liberata sotto forma di energia termica alla rottura dei legami stessi riscaldando i prodotti della combustione che vengono espulsi attraverso un ugello convergente divergente nello spazio esterno per fornire la spinta propulsiva. Le caratteristiche principali dei propulsori a combustibile chimico sono:

- impulso specifico più alto rispetto ad ogni altro propulsore chimico convenzionale;
- consentono una regolazione della spinta;
- in molti casi consentono un costo contenuto dell'intero sistema propulsivo;
- consentono l'introduzione di componenti ridondanti virtualmente a tutti i livelli;

- sono complessi e costosi da sviluppare;
- hanno una densità di combustibile stivato inferiore rispetto ai combustibili solidi;
- possono creare problemi di instabilità nella combustione.



Figura 2.5. Immagine del vettore Shuttle durante la fase di volo in atmosfera.

I propulsori a combustibile liquido consentono di coprire un vasto scenario di missioni come illustrato in Tabella 2.2

TIPI DI SISTEMI PROPULSIVI	Applicazioni			
	Lancio	Inserzione Orbitale	Mantenimento dell'orbita e manovra	Controllo di assetto
Sistemi bipropellente pump- pressure fed	X	X		
Sistemi bipropellente tank pump-pressure fed	X	X	X	X
Mono propellenti		X	X	X

Tabella 2.2. Profili di missione e relativi sistemi propulsivi idonei.

Gli accoppiamenti combustibile-comburente vengono scelti per ottenere il massimo impulso specifico possibile perché questo si traduce in una maggiore efficienza

dell'intero sistema. L'impulso specifico è legato alla dimensione delle molecole che vengono espulse: minore quest'ultima maggiore è l'impulso specifico (gli impulsi specifici raggiunti utilizzando la combinazione di propellenti *LOX/LH2* sul vettore *Space Shuttle* sono dell'ordine dei 450 secondi). Bisogna tenere in considerazione, però, che il dimensionamento di un sistema propulsivo è frutto di una serie di scelte di compromesso. L'idrogeno, ad esempio, è in natura l'atomo più piccolo dovrebbe quindi essere l'ideale a scopi propulsivi, ma ciò è vero solo in parte perché questo vantaggio è compensato dallo svantaggio che una certa massa di idrogeno, a causa della estrema leggerezza delle sue molecole, richiede un serbatoio di grandi proporzioni e relativamente pesante.

Un parametro importante nella scelta del propellente migliore considera le problematiche di stoccaggio dello stesso. Per missioni che richiedono la conservazione del propellente per un tempo limitato, come nel caso dei lanciatori, l'impiego di idrogeno e ossigeno liquido è una soluzione praticabile e conveniente. Viceversa, per missioni tipo lunghi trasferimenti interplanetari, nelle quali il propellente deve rimanere a bordo dello *spacecraft* per anni, una soluzione del genere risulta molto poco conveniente rispetto alla possibilità di impiegare combustibili conservabili ad "alta" temperatura come *l'idrazina*.

Ultimo ma non secondario parametro da considerare è la tossicità della reazione. Specialmente nel caso di sistemi che operano in atmosfera come i lanciatori, la reazione H_2-F_2 consentirebbe di ottenere impulsi specifici ben più alti della reazione H_2-O_2 ma i prodotti della reazione sono altamente tossici e quindi tale soluzione non è proponibile per impieghi in atmosfera.

2.5.1 - Sistemi a propulsore liquido bi-propellente.

A differenza dei monopropellenti che subiscono una decomposizione esoterma nella camera di combustione favorita dalla presenza di catalizzatori e consentono la costruzione di sistemi propulsivi esternamente semplici (il più popolare tra i monopropellenti è *l'idrazina* (N_2H_4), il quale però consente di raggiungere bassi valori di impulso specifico (230 s)), i propellenti liquidi che consentono il raggiungimento delle prestazioni migliori sono i bi-propellenti.

Come illustrato in Figura 2.6 in un propulsore bicomponente il combustibile e il comburente sono stivati in due serbatoi separati. Essi sono mantenuti alla pressione di esercizio da un sistema esterno di pressurizzazione. I serbatoi sono inoltre dotati di particolari accorgimenti per garantire ottimali valori di flusso in condizioni di gravità ridotta. Il sistema di alimentazione del combustibile e del propellente è preposto a condurre i fluidi dai rispettivi serbatoi verso la camera di combustione ove miscelati producono la spinta. I sistemi di alimentazione sono principalmente di due tipi: *tank-pressure-fed* e *pump-pressure-fed*. Nel primo caso il fluido è spinto fuori dai serbatoi grazie alla pressione presente nei serbatoi stessi. Questo sistema è piuttosto semplice ma richiede elevate pressioni di esercizio con conseguente incremento di peso. Nel secondo caso il fluido è estratto dai serbatoi per mezzo di specifiche pompe collegate a turbine azionate da gas caldo attraverso quello che viene chiamato il ciclo motore. Sono dotati di pompe, in genere, i grossi sistemi propulsivi, mentre si tende ad optare per la prima opzione per piccoli e semplici apparati propulsivi. Gli apparati per il controllo del flusso, disposti a valle delle pompe presiedono ad un controllo fine del flusso di alimentazione della camera di spinta. Il sistema si compone di sensori, valvole e computer di controllo. La camera di spinta (*thrust chamber*) sottende ad alcuni importanti compiti. In essa il combustibile e il comburente vengono iniettati attraverso opportuni iniettori alimentati dalle pompe. Gli iniettori vengono progettati per evitare la propagazione di possibili picchi di pressione dall'iniettore verso le pompe. Il combustibile e il comburente atomizzati devono miscelarsi in modo ottimale entro la camera di combustione che deve avere un volume sufficiente allo scopo. La camera subisce un accurato dimensionamento termo-meccanico per sopportare le intense sollecitazioni operative. La camera di spinta termina con l'ugello ove i gas ad alta pressione e temperatura vengono espulsi per produrre la spinta.

Il sistema di vettorizzazione della spinta controlla l'assetto della camera di spinta attraverso un complesso sistema di giunti per consentire l'orientamento del vettore di spinta.

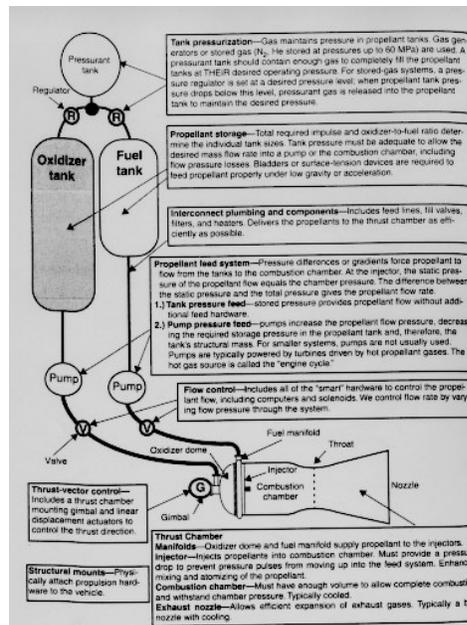


Figura 2.6. Schema di un sistema propulsivo a combustibile liquido bi-propellente.

Sono sette i sottosistemi principali di un apparato di propulsione spaziale a combustibile liquido: sistema di pressurizzazione del combustibile, di stoccaggio, di alimentazione, di controllo del flusso, camera di spinta, sistema di vettorizzazione della spinta, elementi di fissaggio alla struttura del veicolo.

Di seguito sono descritti brevemente i sottosistemi prima definiti.

Il sistema di pressurizzazione del combustibile all'interno dei serbatoi ha il compito di mantenere la pressione costante durante lo svuotamento dei serbatoi stessi. Il serbatoio di pressurizzazione contiene gas come N_2 o H_e ad alta pressione (fino a 60 MPa). Il gas viene regolato da un opportuno sistema di regolazione alla pressione desiderata e fatto fluire nei serbatoi di combustibile in fase di svuotamento. Il sistema di pressurizzazione è particolarmente importante nei sistemi pressure-fed ma viene talvolta usato anche nei *pump-fed*.

Il sistema di stoccaggio del combustibile comprende i serbatoi e il sistema di espulsione del propellente. Il serbatoio è composto a sua volta dal Vessel, cioè la struttura meccanica di contenimento del combustibile, i supporti strutturali, gli elementi per evitare l'agitazione del combustibile durante la fase operativa (*Propellant slesh baffles*) e l'isolamento termico. Il sistema di espulsione del propellente serve a favorire l'espulsione del propellente in condizioni nelle quali questa può risultare fortemente

ostacolata come in condizioni di bassa gravità o accelerazioni non usuali. Per quanto riguarda il volume dei serbatoi, questo è la somma di quattro componenti principali:

Volume di combustibile richiesto dalle esigenze di missione che includono l'obiettivo della missione e il margine di sicurezza per sopperire ad eventuali inconvenienti.

Ullage Volume, definito come il volume lasciato libero per sopperire a variazioni di volume del propellente o contrazioni della struttura, in genere ammonta al 1-3% del volume complessivo;

Volume di Boil-Off, definito come il volume lasciato libero per i propellenti criogenici che durante le fasi di carico e scarico, a causa degli scambi termici possono bollire, espellendo parte del combustibile dalla fase liquida alla fase gassosa;

Trapped Volume, definito come il volume di propellente non impiegato lasciato nel circuito di alimentazione, valvole e altri componenti alla fine della vita del propulsore.

Le forme dei serbatoi più diffuse sono la sferica e quella cilindrica. I serbatoi sferici hanno rispetto a quelli cilindrici un maggiore volume a parità di superficie, risultano perciò essere più leggeri. I serbatoi cilindrici sono d'altra parte preferiti talvolta perché riempiono meglio lo spazio disponibile.

Essi inoltre possono fungere anche da elemento strutturale principale del veicolo spaziale.

Nella Figura 2.7 sono rappresentati esempi di diverse configurazioni di serbatoi criogenici.

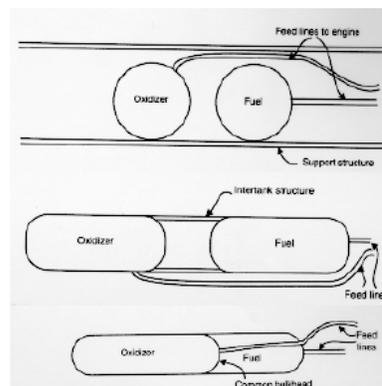


Figura 2.7. Esempi di configurazioni di serbatoi criogenici.

Il serbatoio non ha solo la funzione di contenere il propellente ma ha anche la funzione di espellerlo in modo adeguato alle esigenze dell'intero sistema. In particolare questo si traduce nei seguenti compiti specifici:

1. fornire propellente privo di gas;
2. ridurre al minimo i residui di combustibile nei serbatoi;
3. evitare il *propellant slosh*, cioè la trasmissione di forze all'intera struttura a causa del movimento del propellente all'interno del serbatoio.

Il sistema di alimentazione dei propulsori a combustibile liquido si possono suddividere in due grandi classi, i *pressure-fed* e i *pump-fed*.

Nei *pressure-fed* è la pressione presente nel serbatoio a spingere il propellente fuori dallo stesso alimentando le condotte di adduzione all'ugello di scarico. Il serbatoio può essere pressurizzato prima della partenza o durante la fase operativa usando il medesimo apparato o le medesime tecniche spiegate nel capitolo precedente. Il sistema di alimentazione può coincidere in questo caso con il sistema di pressurizzazione.

I sistemi *pump-fed* consistono di due componenti principali le pompe e il loro sistema di azionamento. Tipicamente le pompe impiegate sono pompe centrifughe, di recente vi sono stati esperimenti con pompe volumetriche a pistoni. I sistemi *pressure-fed* sono più semplici dei sistemi *pump-fed* ma risultano più pesanti a causa della maggiore pressione alla quale viene stivato il propellente e quindi ai più stringenti requisiti strutturali.

Nelle figure 2.8 e 2.9 sono descritti i sistemi di alimentazione dei propulsori a combustibile liquido tipo *pressure-fed* e i *pump-fed*.

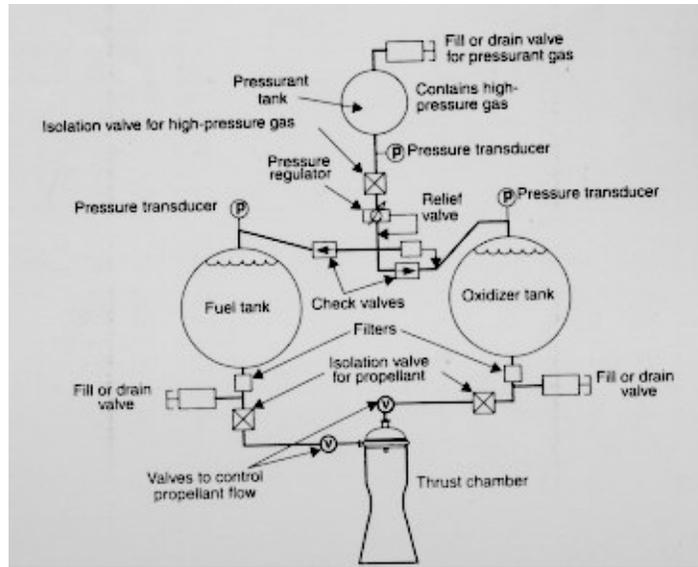


Figura 2.8. Schema di un propulsore liquido bicomponente del tipo tank-pressure-fed.

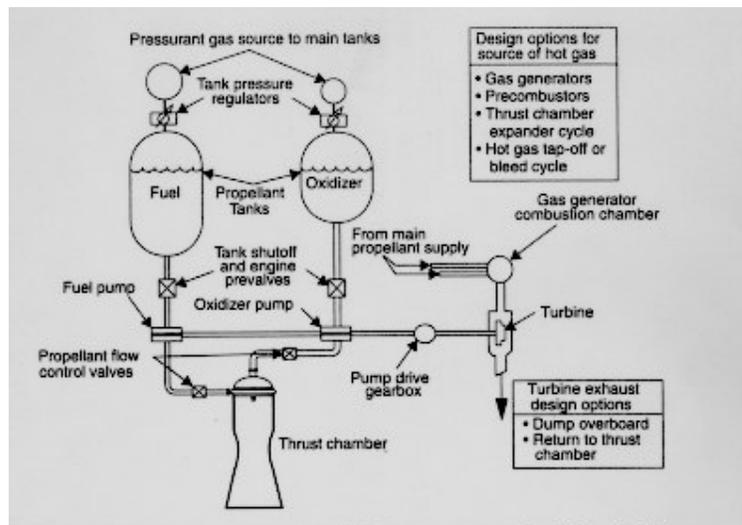


Figura 2.9. Schema di un propulsore liquido bicomponente del tipo pump-pressure-fed.

Il sistema di controllo di flusso è realizzato per mezzo di un insieme di elettrovalvole, trasduttori di pressione *check valves*, gestiti da computer. Questo sistema viene normalmente diviso dal sistema idraulico di interconnessione perché si includono nel presente sistema i componenti attivi mentre il sistema idraulico comprende i componenti passivi che svolgono solo un ruolo di raccordo. Il sistema di controllo esercita un controllo attivo sulla portata di propellente alla camera di combustione. Il sistema

idraulico include tubi e valvole di alimentazione e scarico necessarie al funzionamento dell'apparato propulsivo esso ingloba una serie di componenti comuni qualificati però per applicazioni spaziali.

La camera di combustione rende disponibile un volume adeguato al combustibile e comburente per miscelarsi in modo ottimale, dare vita alla combustione e convertire l'energia termica liberata dalle reazioni chimiche in energia cinetica dei prodotti della combustione che espulsi forniscono la spinta

Il sistema di vettorizzazione della spinta consente di cambiare l'angolo del vettore di spinta, agendo direttamente sull'assetto della camera di spinta o sul solo flusso di scarico attraverso paratie mobili o mediante l'iniezione di fluidi ausiliari nel flusso principale, allo scopo di rispondere a comandi del sistema di navigazione del vettore.

La vettorizzazione della spinta è realizzata dall'apparato di navigazione e controllo del veicolo per cambiare la direzione del moto o per compensare disturbi sull'assetto del veicolo dovuti a tolleranze di lavorazione o a spostamenti del centro di massa del veicolo stesso.

Diverse sono le strategie che possono essere messe in atto per il controllo sulla direzione del vettore di spinta: piccoli propulsori per il controllo dell'assetto, spin del veicolo, giunti cardanici, controllo alternato di alcuni propulsori, iniezione di fluidi ausiliari all'interno dell'ugello di scarico per deviare il getto (il fluido ausiliario può essere liquido (fluido inerte o propellente) o gas (gas inerte o prodotto da un generatore di gas).

I collegamenti strutturali sono tutti i collegamenti strutturali atti a sostenere le varie parti del motore, connettere tra di loro i vari componenti del motore e infine l'insieme alla struttura. Il loro dimensionamento richiede, usualmente, accurate procedure di calcolo. Le strutture di supporto possono seguire lo schema strutturale della trave o di strutture tipo piastre gusci sottili.

Capitolo 3 - Materiali e tecniche di caratterizzazione

3.1 - Materiali utilizzati

La selezione delle matrici termoplastiche da usare in compositi a carboresina per applicazioni aerospaziali avanzate è basata sullo studio dell'applicabilità di tali sistemi per applicazioni aerospaziali avanzate quali la realizzazione di serbatoi per lo stoccaggio di propellenti liquidi.

Sono state selezionate come matrici polimeriche avanzate le seguenti tipologie di resine: PEEK/CF, PPS/CF e TPI/CF.

La scelta è stata condotta considerando i seguenti aspetti.

L'uso del PPS come matrice polimerica in compositi fibro-rinforzati è noto già dal 1990 e che, attualmente in ambito aerospaziale, tale materiale viene impiegato in compositi a fibre di rinforzo a elevato modulo nella realizzazione di particolari aeronautici.

Negli ultimi anni i compositi rinforzati a fibre di carbonio e matrice termoplastica tipo AS-4/PEEK (APC-2) sono stati scelti quali migliori candidati per applicazioni tecnologicamente avanzate quali l'impiego in criogenia in strutture aerospaziali a causa delle loro elevate proprietà in termini di elevata resistenza ad ambienti severi (temperature estremamente alte o basse), buone performance in termini di *damage tolerance* ed elevata tenacità all'impatto. Inoltre, di recente, la NASA ha sovvenzionato uno studio per la realizzazione di una tubazione in composito tipo "Fuel line" in PEEK/IM7 da utilizzarsi nei lanciatori riutilizzabili futuri. La "Fuel line" è stata realizzata con una macchina di *Fiber Placement* dalla società americana *Automated Dynamics*.

L'impiego del TPI come matrice in compositi termoplastici per applicazioni aerospaziali quali serbatoi per propellenti liquidi nei futuri lanciatori riutilizzabili è stato studiato da *Karen S. Whitley et al*, che valutarono nel loro lavoro gli effetti del condizionamento criogenico su sistemi compositi complessi a matrice termoplastica forniti dal centro *NASA Langley Research Center* (IM7/PETI-5) e sottoposti a temperature criogeniche e a carichi meccanici.

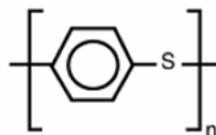
Dal punto di vista chimico, i sistemi proposti possono essere così descritti.

Il PEEK (*Polyether etherketone*) è un polimero termoplastico lineare aromatico in cui il gruppo carbossilico C=O fornisce rigidità alla catena mentre il gruppo etere (O) fornisce una debole flessibilità nella struttura del polimero; la sua struttura avendo un alto grado di stabilità all'ossidazione e alle radiazioni permette, tra l'altro, di ottenere grande resistenza all'impatto, ed elevata resistenza meccanica unita a ottima resistenza a fatica.

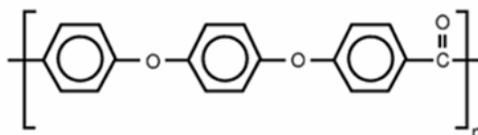
Il PPS (*Polyphenylene sulfide*) è un polimero termoplastico aromatico semicristallino la cui unità ripetitiva è costituita da un anello benzenico e un atomo di zolfo. La sua struttura gli permette di avere un'ottima resistenza meccanica e all'usura, una eccellente stabilità dimensionale ed ottima resistenza chimica.

Il TPI (*Polyimide thermoplastic*) è un polimero termoplastico la cui struttura chimica gli permette di avere un'ottima resistenza meccanica unita ad un'elevata temperatura di esercizio ed buona resistenza chimica.

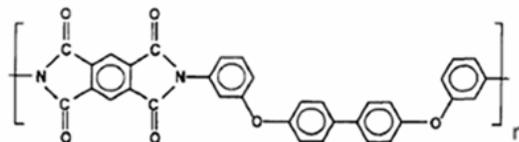
Nella figura 3.1 sono riportate le formule di struttura delle matrici polimeriche selezionate:



Polyphenylene sulfide, PPS



Polyetheretherketone, PEEK



Polyimide Thermoplastic, TPI

Figura 3.1. Formule di struttura delle matrici termoplastiche selezionate.

Nella tabella 3.1 si riportano le temperature caratteristiche di processo (temperatura di transizione vetrosa [T_g], temperatura di fusione [T_m] e la massima temperatura di esercizio) che contraddistinguono le matrici termoplastiche selezionate.

Materiali	Matrice	T_g [°C]	T_m [°C]	Temp. Max d'uso
PEEK/IM7	<i>Polyether etherketone</i>	143	343	250
PPS/IM7	<i>Polyphenilene sulfide</i>	89	280	200
TPI/IM7	<i>Polyimide termoplastica</i>	238	382	270

Tabella 3.1. Confronto delle condizioni di processo dei materiali selezionati (Fonti^{52,53}).

3.2 - Caratterizzazione chimico-fisica

3.2.1 - Prove statiche a 0° e 90°

Tutte le prove di trazione statica sono state eseguite sui campioni utilizzando alternativamente due diverse macchine di prova la MTS 810 avente una cella di carico da 250 KN e la macchina INSTRON 4505 (Figura 3.2), secondo le modalità descritte nella normativa di riferimento ASTM D3039-76 (Tensile properties of fiber-resin composites).

La misura della deformazione dei provini è stata effettuata con l'utilizzo di estensimetri tipo CEA-13-125UN-120, applicati nella direzione di applicazione del carico. Tutte le prove sono state condotte a temperatura ambiente (RT), in condizioni standard di umidità e con una velocità della traversa della macchina di prova pari a 1 mm/min. Il modulo a trazione è stato determinato usando la norma ASTM D3039-76. La regione lineare della curva sforzo-deformazione è stata considerata compresa tra valori di deformazione compresa tra 1000 $\mu\epsilon$ e 3000 $\mu\epsilon$.

In tutti i test meccanici eseguiti su provini in composito termoplastico condizionati in azoto liquido è stata adottata la procedura definita con la sigla *Cond_LN2_tipo_B* che ha previsto, una prima fase di raffreddamento da temperatura ambiente a 77 K per 6 ore seguito dal riscaldamento fino a 300 K e successivo nuovo riscaldamento a 350 K in 10 minuti, e nuovo raffreddamento a temperatura ambiente.

Tale tipologia di condizionamento termico è stato scelto per simulare le condizioni termiche a cui è soggetto un serbatoio in composito per propellente liquido durante una missione di lancio.



Figura 3.2. Macchina di prova INSTRON 4505 per test a trazione statica.

3.2.2 - Test meccanico per la determinazione dell'ILSS

Diversi studi sono stati condotti per l'individuazione di una caratteristica della qualità del processo di manifattura di compositi a matrice termoplastica realizzati tramite il *processo di consolidamento in "situ"*. Diversi autori tra cui *Beyeler et al.*⁵⁴ e *Muzzy et al.*⁵⁵ concordano nel considerare come parametro di qualità del *processo di consolidamento in "situ"* di compositi a matrice termoplastica i valori di *resistenza a taglio interlaminare (ILSS)*.

Anche in questo lavoro di tesi è stato utilizzato come indice della qualità del processo l'ILSS, una caratteristica meccanica di ring in CFRP a matrice termoplastica. La determinazione di tali valori per anelli in composito realizzati in condizioni di processo diverse ha permesso lo studio delle condizioni ottimali di manifattura.

Per la determinazione dell'ILSS sono stati tagliati da anelli in composito a matrice termoplastica, realizzati con diverse condizioni di processo, degli archetti in composito tagliati per mezzo di una troncitrice metallografia dotata di lama diamantata in uso

presso i laboratori *TEMA* del *CIRA*. Tutti i provini sono stati tagliati con geometria conformi alla normativa *ASTM D2344-82* così come rappresentato nella figura 3.3.

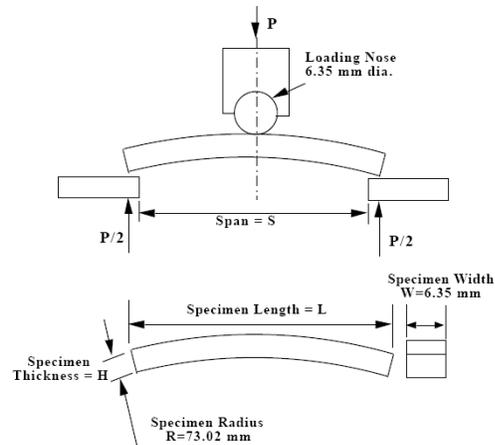


Figura 3.3. Rappresentazione della geometria dei provini.

Per tutti i test condotti è stata impiegata una macchina di prova della *INSTRON* munita di uno speciale *tool* di fissaggio dei provini così come rappresentato nella figura 3.4.

In tutti i provini di geometria anulare realizzati con il *processo di consolidamento in situ* (“*Fiber Placement Assisted*”) di compositi a matrice termoplastica, si è stati attenti a programmare gli avvolgimenti in modo tale da ottenere un rapporto lunghezza/spessore pari a 5 per assicurare che tutti i provini si rompessero a taglio e non per flessione.

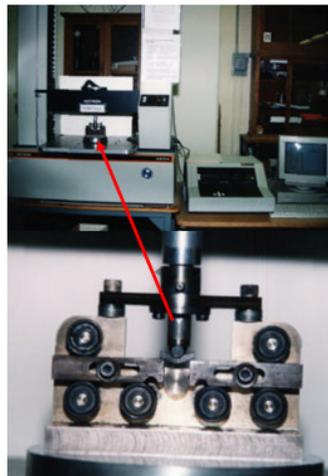


Figura 3.4. Immagine dell'impianto di prova utilizzato

In conformità alla norma *ASTM2344-84* in tutti i test è stata adottata una velocità della traversa pari a 1.27 mm/min., ed i valori di carico sul campione sono stati acquisiti dal PC collegato alla macchina ad una velocità pari a 20 sample/secondo. In tutte le prove si è evidenziato il fatto che la prima caduta di carico nel diagramma carico-spostamento, avvertita acusticamente da un rumore caratteristico di rottura, avveniva prima della rottura finale.

Tale evidenza, fondamentale per il progettista che deve stimare i fenomeni di *cracking* più che considerare i valori di *resistenza a taglio* nella determinazione dei valori della *resistenza a taglio interlaminare*, non è importante poiché, come descritto nella formula 3.1, è necessario considerare solo il carico massimo.

La formula impiegata per la determinazione dell'ILSS è descritta dalla seguente espressione:

$$S_H = \frac{0.75 \cdot P_B}{b \cdot d} \quad (3.1)$$

Dove:

S_H = resistenza a taglio interlaminare ILSS (MPa)

P_B = carico massimo (N)

b = larghezza del provino (mm)

d = spessore del provino

3.2.3 – Test meccanico per la determinazione dell'Apparent Strength di anelli in composito

Sono state effettuati dei test per determinare la resistenza a trazione apparente di anelli in composito a matrice polimerica. Di seguito viene raffigurata la tipologia del sistema di afferraggio dei campioni (anelli cilindrici in composito CRFP).



Figura 3.5. Immagine dell'attrezzatura per prove su anelli.

Le procedure eseguite durante i test nonché le dimensioni dei campioni sono state scelte in base alla normativa internazionale di riferimento *ASTM D3410/D3410M-95*.

3.2.4 - Prove di impatto

Nella definizione di prove di impatto rientrano diverse tipologie di prove:

- impatti a bassa velocità e bassa energia: si valuta l'entità del danneggiamento e la residua capacità di resistenza della struttura;
- impatti a bassa velocità e alta energia: si studia la capacità del laminato di resistere alla penetrazione della punta e, nel caso che ciò avvenga, alla capacità di dissipazione dell'energia impattiva;
- impatti ad alta velocità e bassa energia: rappresenta il campo degli urti di corpi di massa ridotta animati da un'alta velocità;
- impatti ad alta velocità ed alta energia: ricadiamo nel campo degli urti di corpi di massa elevata animati da un'alta velocità.

In questo lavoro di tesi si sono svolte prove a bassa energia e velocità. Lo scopo del test descritto di seguito è quello di misurare l'energia trasferita o "persa" dal corpo mobile durante il contatto con il campione. La prova d'impatto "a caduta libera" (*Drop-Weight Test*) utilizza un peso noto rilasciato da una determinata altezza (vedi Figura 3.6).

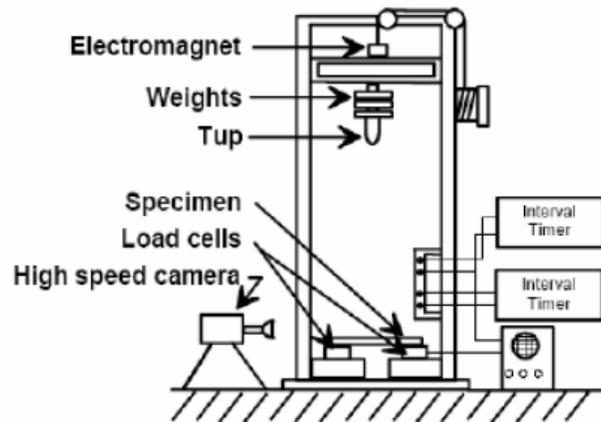


Figura 3.6. Drop weight test.

Il campione può essere semplicemente appoggiato sul supporto o afferrato. L'energia cinetica del percussore può essere variata regolando in modo opportuno la quota di rilascio.

Mediante la strumentazione alloggiata in testa al dardo o nei supporti, è possibile misurare il carico dinamico cui è sottoposto il provino. L'energia assorbita è calcolata facendo uso della seguente relazione:

$$U = \frac{W}{2g} (u_1^2 - u_2^2) = \frac{1}{2} M (u_1^2 - u_2^2) \quad (3.2)$$

dove:

W = peso del dardo

u_1 = velocità del percussore immediatamente prima dell'impatto

u_2 = velocità del percussore misurata subito dopo l'impatto

g = accelerazione di gravità

h = altezza di rilascio

m = massa del dardo

C'è da notare che tutti i risultati ottenuti mediante le tipologie di prova descritte dipendono dal rapporto fra la lunghezza e lo spessore effettivo del campione. Al di sotto di un valore critico di questo parametro, si osserva un considerevole incremento dell'energia d'impatto legato alla estesa delaminazione.

Per l'esecuzione delle prove si è utilizzata una macchina a caduta di peso della serie *Fractovis* (CEAST). In Figura 3.7 è riportato lo schema generale dell'apparato.

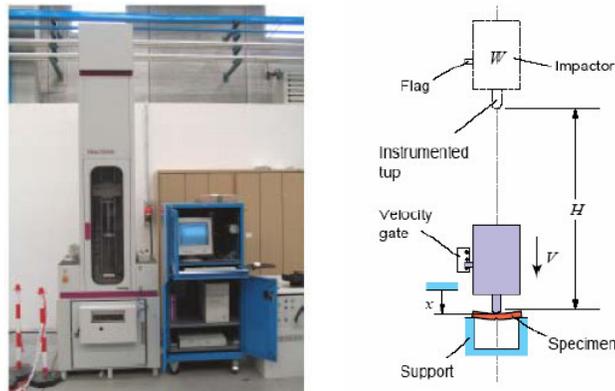


Figura 3.7. Drop weight Fractovis (CEAST).

Il supporto per il campione presenta una cavità interna di diametro pari a 4cm ed è dotato di un apposito dispositivo pneumatico per l'afferraggio (*clamp*). In Figura 3.8 è illustrata l'area del provino sottoposta a *clamp*.

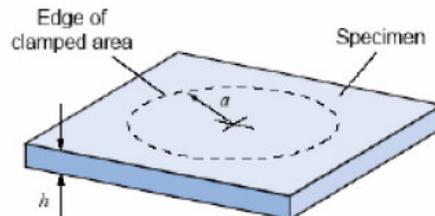


Figura 3.8. Area per l'afferraggio del provino.

In figura 3.9 è illustrata la parte interna della torre di caduta, di cui si nota chiaramente il supporto, le guide lungo le quali scorre, la traversa a cui è fissata e il dardo che rappresenta l'oggetto impattante.

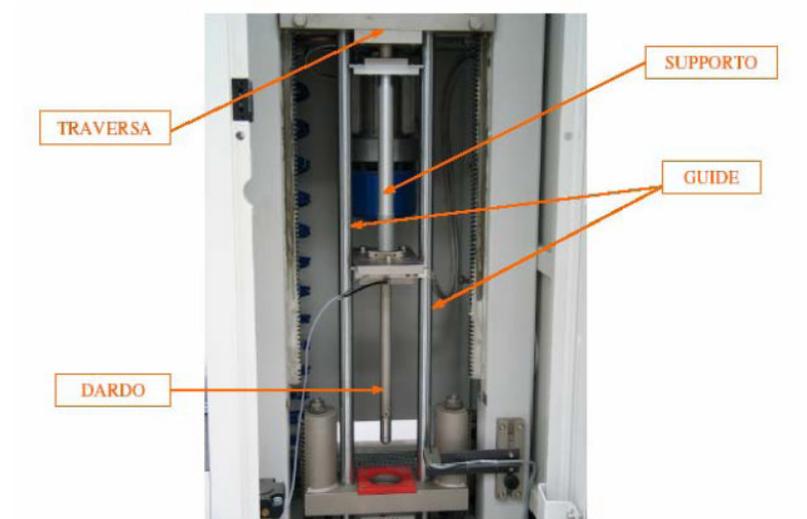


Figura 3.9. Parte interna della torre di caduta.

La velocità del percussore viene misurata, immediatamente prima dell'impatto, da un *trigger* ottico posizionato in corrispondenza del supporto del campione. La testa del dardo è equipaggiata con sensori a semiconduttore. Questi ne misurano la deformazione a compressione per tutta la durata del contatto con il provino. In Figura 3.10 è mostrato il particolare della testa del dardo usato nelle prove ad impatto di nostro interesse.



Figura 3.10. Testa del dardo utilizzata nei test.

I record vengono convertiti dal sistema di acquisizione dati in un *plot* del carico P , in funzione del tempo t . L'estremità è dotata inoltre di uno "scudo" per le sollecitazioni di taglio. Questo fa in modo che i carichi legati alla frizione non vengano rilevati.

L'altezza massima raggiungibile è pari a 1000mm. Tuttavia, vi è la possibilità di aumentare indirettamente tale valore grazie all'azione di una molla precaricata. La

massa sospesa, invece, può essere variata aggiungendo i pesi in dotazione. La macchina dispone infine di un sistema anti-rimbalzo che evita impatti multipli.

La forza $P(t)$, che il provino esercita sulla testa del percussore è l'unica quantità che la macchina misura come funzione continua del tempo. A tal proposito è importante notare che il campione è totalmente sprovvisto di sensori. Pertanto, non essendovi bisogno di alcuna operazione preliminare, il tempo di prova è molto breve. Per costruire il diagramma carico-spostamento è necessario che la deflessione del provino sia determinata in funzione del tempo. Questa operazione viene effettuata indirettamente mediante integrazione numerica dell'equazione del moto del dardo. Per mostrare come ciò è possibile, si consideri la Figura 3.11 che illustra lo studio delle forze agenti sul dardo in caduta.

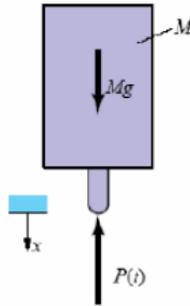


Figura 3.11. Forze agenti sul dardo.

La seconda legge di Newton porta alla seguente espressione per l'accelerazione del corpo in caduta:

$$a(t) = g - \frac{P(t)}{M} \quad (3.3)$$

Sia $t = 0$ l'istante in cui ha inizio l'impatto.

Integrando l'equazione precedente due volte rispetto al tempo con le condizioni iniziali per cui:

$$\begin{aligned} v(t) &= V \quad \text{per } t = 0 \\ x(t) &= 0 \quad \text{per } t = 0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

si ottengono le seguenti espressioni per $v(t)$ e $x(t)$:

$$v(t) = V + \int_0^t \left[g - \frac{P(t')}{M} \right] dt' \quad (3.5)$$

$$x(t) = 0 + \int_0^t v(t') dt' \quad (3.6)$$

Fin quando il provino rimarrà a contatto con il percussore la sua deflessione coinciderà con la funzione $x(t)$.

Una volta rilevati e memorizzati, i dati relativi a $P(t)$ vengono sottoposti ad integrazione numerica in modo da ottenere le funzioni $a(t)$, $v(t)$ e $x(t)$. Contemporaneamente viene calcolata l'energia totale assorbita come funzione continua del tempo(t):

$$\Gamma(t) = \int P dx = \int_0^t P(t') v(t') dt' \quad (3.7)$$

La misura dell'energia risulta un valore di estrema importanza fornendo informazioni sulla tenacità del materiale sottoposto ad una prova di impatto.

3.2.5 - Microscopia ottica

La tecnica di indagine di microscopia ottica è stata utilizzata per caratterizzare pannelli ottenuti per stampaggio a compressione, e anelli in composito ottenuti con il *processo di consolidamento in "situ"* di CFRP a matrice termoplastica, non condizionati e condizionati in azoto liquido e realizzati per il *testing* meccanico.

I campioni estratti dai pannelli sono stati preparati metallograficamente in modo da ottenere una planarità superficiale, che permettesse di distinguere benissimo i componenti del campione e le discontinuità presenti in esso. Le fasi di preparazione metallografica dei provini per l'osservazione al Microscopio Metallografico *LEICA DM RXE* includono il taglio, l'inglobamento, la smerigliatura e la lucidatura.

Le indagini microscopiche sui provini sono state effettuate utilizzando 2 tipi di microscopi:

- Stereomicroscopio *LEICA MZ 12*, equipaggiato con obiettivo principale PLANACROMATICO 1× , obiettivi Zoom variabili da 0,8× fino a 10× con 12 scatti intermedi (0.8× / 1× / 1.25× / 1.6× / 2× / 2.5× / 3.2× / 4× / 5× / 6.3× / 8× / 10×) ;
- Microscopio Metallografico *LEICA DM RXE* (figura 3.12), equipaggiato di 5 obiettivi principali interscambiabili (5× / 10× / 20× / 50× / 100×); tale microscopio dispone anche di un dispositivo Macrovisore con zoom massimo 4× per visioni d'insieme del provino.

Le condizioni di acquisizione delle immagini per entrambi i microscopi sono state le seguenti:

- con illuminazione *Brigth Field* , ossia in Campo Chiaro;
- tramite Fotocamera digitale *DFC 280*;
- utilizzando il programma *Software LEICA MW* nel caso di immagini MULTIFOCUS o di immagini stereo, altrimenti tramite il programma *LEICA QWin* per l'analisi dell'immagine e le misure.



Figura 3.12. Microscopio ottico *LEICA DM RXE*.

3.2.6 - Analisi non distruttiva di anelli in composito

La qualità del consolidamento di CFRP a matrice termoplastica è valutata tramite la tecnica *Non Destructive Evaluation (NDE)* utilizzando il metodo ad ultrasuoni.

È stata eseguita una campagna di misure utilizzando un'apparecchiatura composta da un *Pulser/Receiver* della *Panametrics Modello 5601A/ ST (TX/RX)* con banda passante da 0.1 a 150 MHz con energia variabile, attenuatore d'ingresso e ricevitore variabile. La sonda impiegata ha diametro pari a 6.35 mm, è dotata di uno zoccolo in plexiglass di accoppiamento ed ha frequenza di risonanza pari a 10 MHz. Per l'acquisizione del segnale è stato impiegato un oscilloscopio digitale *LeCroy modello 9374 L* avente 1 GHz di banda passante ($BW = 1\text{GHz}$) e frequenza di campionamento di 2 giga sample al secondo (2GS/s).

La procedura di misura è quella descritta di seguito.

Nella prima fase, il provino cilindrico in CFRP a matrice termoplastico in PPS/CF da analizzare è stato posto su di un supporto rigido immerso in acqua. Successivamente si è proceduto al posizionamento della sonda, realizzando la condizione di ortogonalità di questa rispetto alla superficie del provino, tramite la massimizzazione del segnale visualizzato sullo schermo dell'oscilloscopio (*A-scan*).

Nella seconda fase si è proceduto ad acquisire il segnale ricevuto dalla sonda in alcuni punti dei campioni; sono state fatte per ciascuno provino due acquisizioni sia sulla superficie interna che esterna per valutare eventuali differenze nella qualità del consolidamento tra i *ply* interni e quelli esterni.

Nella figura 3.13 è riportata l'immagine del *setup* strumentale impiegato.



Figura 3.13. Descrizione del setup strumentale.

3.2.6.1 - Introduzione e definizioni: il metodo degli ultrasuoni

Il metodo degli Ultrasuoni si basa sull'analisi del segnale ultrasonoro che viene indotto a viaggiare attraverso il materiale in analisi.

Il fascio d'onde ultrasonore, ovvero il segnale, viene generato sfruttando le proprietà piezoelettriche di alcuni cristalli di quarzo, cioè la loro capacità di contrarsi ed espandersi sotto l'azione di un campo elettrico alternato. Le onde ultrasonore che vengono inviate nell'oggetto da esaminare, vengono attenuate dalla materia che incontrano e riflesse, deviate o assorbite dalle discontinuità. Il fenomeno dell'eco dipende dalla riflessione delle onde sonore che rimbalzano contro la superficie dell'ostacolo di natura diversa da quella del mezzo di propagazione fino a ritornare "all'orecchio" del ricevitore.

Il metodo d'indagine può essere basato sia sull'analisi diretta dell'onda ultrasonora che ha attraversato il mezzo e quindi fuoriuscente da esso (tecnica della *Through Transmission*) sia sull'acquisizione dell'eco riflesso dal materiale (tecnica del *Pulse-Echo*, indicata come PE), cioè dell'onda sonora che viaggia avanti e indietro tra interfacce presenti all'interno del mezzo o che lo limitano esternamente. Il tipo di vibrazione ultrasonora indotta nel mezzo può essere di vari tipi e dipende dalle sonde utilizzate (angolate o perpendicolari). Infatti è possibile eccitare solo alcuni modi di vibrazione del mezzo ad esempio, onde trasversali, longitudinali, di *Rayleigh*, di *Lamb*

etc...e dunque effettuare rilevazioni differenti a seconda del tipo di discontinuità presenti nel materiale.

L'acquisizione del segnale con la successiva lettura e interpretazione dei dati, attraverso opportuni *software*, consente, non solo di rilevare la presenza del difetto (che sia in profondità o in superficie), ma anche di risalire alla sua collocazione spaziale e, approssimativamente, alla sua geometria.

Sull'applicazione di una particolare tecnica incide il tipo di sonda scelta in quanto a frequenza, diametro, che sia o meno focalizzata, potenza e durata del segnale di eccitazione.

Tra i parametri fondamentali che caratterizzano una sonda prendiamo in considerazione: *distanza focale, zona morta e lunghezza di penetrazione*.

La *distanza focale* dipende dal diametro della sonda, dalla frequenza (f) e dalla velocità di propagazione dell'ultrasuono nel mezzo c tramite la seguente relazione:

$$N = \frac{D^2 f}{4c} \quad (3.8)$$

Sonde con frequenza bassa presentano un tempo di smorzamento delle oscillazioni più lungo. Di seguito sono date alcune definizioni utili per la scelta della sonda di indagine:

La *zona morta* rappresenta questa parte di segnale in cui, eventuali riflessioni dovute al mezzo in analisi, non sarebbero distinguibili dalle oscillazioni proprie della sonda, pertanto l'acquisizione del segnale deve essere effettuata ignorando tale zona. Essa aumenta col crescere della potenza mentre diminuisce all'aumentare della frequenza.

S'intende, invece, per *distanza di penetrazione*, la massima distanza che può raggiungere il segnale viaggiando all'interno del materiale. Naturalmente bisogna assicurarsi che il segnale si propaghi almeno fino alla parete di fondo e che abbia energia sufficiente per tornare sottoforma di riflesso. Tale distanza cresce con la potenza ed il diametro della sonda, ma decresce con la frequenza.

Risulta evidente, quindi, che a seconda di quello che si vuole privilegiare ed ottenere bisogna individuare la giusta combinazione tra queste quantità per la scelta della sonda più opportuna.

La tecnica “PULSE-ECHO”

La tecnica *Pulse-Echo*, viene applicata ponendo un'unica sonda che fa da trasmittente e ricevente, in corrispondenza di una delle facce del manufatto da esaminare (Figura 3.14). Tramite questa tecnica è possibile evidenziare delaminazioni, inclusioni ed anche porosità.

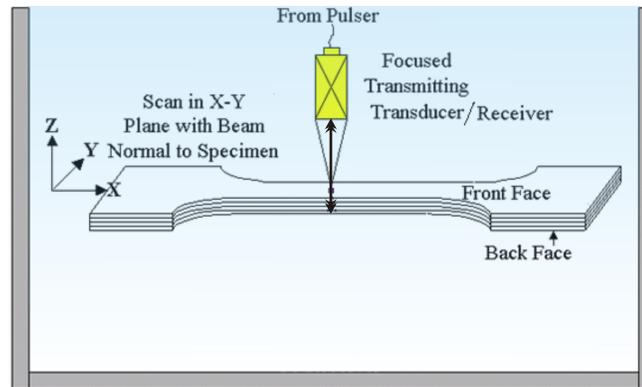


Figura 3.14. Tecnica della *Pulse-Echo* con acqua come mezzo di accoppiamento. Il Trasmittitore fa anche da Ricevitore. La sonda è disposta perpendicolarmente alla superficie del campione, in tal caso si induce la propagazione di onde longitudinali.

Al fine di massimizzare l'efficienza in ricezione, la sonda viene disposta perpendicolarmente alla superficie. Quando l'impulso ultrasonoro viaggiando attraverso il mezzo accoppiante raggiunge la superficie del manufatto, parte di esso viene riflesso, per cui viene registrato un primo picco in ricezione (*Entry-Echo*). Il picco successivo in materiali senza “difetti” è il riflesso proveniente dalla parete di fondo (*Back-wall Echo*). Quest'ultimo, è dovuto all'interfaccia tra il campione e il mezzo accoppiante in cui si trova immerso.

Il picco della parete di fondo è meno energetico del primo a causa dell'assorbimento da parte del materiale ed, in presenza di difetti, ulteriormente ridotto a causa delle precedenti riflessioni. Ogni qual volta vi è una riflessione intermedia, dovuta alla presenza di un'interfaccia (impurità, aria ecc...), ossia una discontinuità, il segnale ricevuto presenta dei picchi in ampiezza.

La tecnica *PE* permette di effettuare una misurazione accurata degli spessori in gioco e di registrare in maniera evidente disomogeneità nel materiale attraverso variazioni dell'ampiezza del segnale ricevuto in corrispondenza di zone differenti, o, che è la

stessa cosa, ottenere la stessa informazione sottoforma di valori differenti dell'attenuazione. La distanza tra i picchi, tempo di volo, viene utilizzata per individuare, nello spessore, i difetti. Nota la velocità di propagazione dell'ultrasuono nel mezzo in questione, è possibile convertire il tempo di volo in lunghezza, ed ottenere in tal modo, non solo una misura accurata dello spessore, ma di rilevare le quote in cui sono presenti eventuali disomogeneità. La risoluzione assiale della sonda è pari all'incirca alla sua lunghezza d'onda, mentre la risoluzione planare dipende dalla macchia focale e dalla distanza tra due punti contigui sui quali si sta effettuando l'acquisizione del segnale.

I risultati sperimentali possono essere visualizzati secondo tre distinte procedure, a seconda dell'informazione che si desidera leggere. Con il nome di *A-scan* (figura 3.15), viene indicato il segnale ricevuto dalla sonda in un certo punto del campione e visualizzato tramite un oscilloscopio. Si distinguono quindi il riflesso sulla parete d'ingresso (*entry-echo*), il riflesso della parete di fondo (*backwall-echo*) e tra questi, se sono presenti difetti, si visualizzeranno ulteriori picchi. Il *B-scan* invece permette di visualizzare il grafico delle ampiezze o *tempo di volo* del segnale in corrispondenza dei punti acquisiti lungo una linea di scansione. Il *C-scan* è una sorta di estensione nell'intero piano di scansione del *B-scan*, attraverso il quale, con opportuni *software*, è possibile ottenere una visualizzazione tridimensionale delle anomalie, avendo trasformato tempi di volo in spessori. Questo tipo di analisi quindi permette di ottenere una stima delle dimensioni delle anomalie nonché di posizionarle spazialmente nel campione.

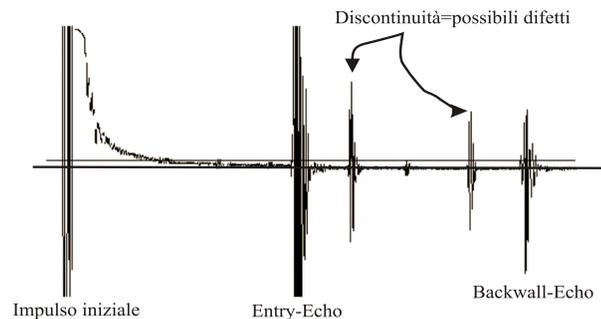


Figura 3.15. *A-scan*, visualizzazione del segnale ricevuto tramite oscilloscopio. Le distanze temporali tra i picchi sono tempi di andata e ritorno, quindi convertite in lunghezze, rappresentano il doppio degli spessori.

3.2.6.2 -Strumentazione impiegata e set-up sperimentale

Il test ultrasonico (*US test*) è stato effettuato utilizzando uno speciale sistema detto *N.E.S.S.Y.*, “*Non Destructive Evaluation Study System*”, che è in grado di produrre, acquisire, analizzare e trattare il segnale ultrasonico (figura 3.16).

Il segnale *US* è prodotto dal *TRU 20.00 (Transmitter/ Receiver Unit)*. Esso può produrre una sequenza di impulsi di onde quadre e inviarla ad un trasduttore piezoelettrico. La larghezza di ciascun impulso può variare tra i 40 e i 500 ns ed è scelta in modo da eccitare il maggior numero di modi di vibrazione del cristallo piezoelettrico. Il periodo è fissato tenendo conto del tempo speso dall’*US* per compiere un giro completo nell’interfaccia del materiale senza sovrapposizione della nuova sequenza di impulsi in entrata.

La larghezza di banda del ricevitore varia intorno a 0.2 MHz e 20 MHz.

Il sistema ricevente è dotato di un convertitore di tipo logaritmico analogico- digitale (*Analogical Digital Unity*), *ADU 20.00*, la cui risoluzione è 0.5 dB e la dinamica totale è di 100 dB. La frequenza di campionamento è 160 MHz con un range di (0.1-25) Mhz.

L’*ADU* ha tre gate, cioè le finestre tempo/ampiezza dove viene acquisito il posizionamento temporale del segnale più grande. La loro risoluzione di posizionamento temporale è 30 ns + 1.5 ns e può variare la loro durata ma non la loro ampiezza. La distanza più piccola tra i gate è 60 ns, anche se è possibile sovrapporre o connettere i gate.

Ciascuna unità è connessa a un PC da *IEC Bus*, tranne il *TRU* che è connesso direttamente all’*ADU* e il loro assemblaggio costituisce l’*Ultrasonic- Testing System (UT)*.

L’*UT* ha un modulo di calibrazione che permette il controllo automatico della linearità e della frequenza della singola linea di scansione della superficie analizzata.

Le parti mobili meccaniche consistono di una vasca di 2400x2400x1200 mm (attrezzato con un sistema di carico e scarico e con un sistema di filtraggio e di degasaggio dell’acqua) e 5 assi che permettono il movimento del trasduttore su tutto il volume della vasca. I motori *brushless*, controllati da codificatori, consentono la motorizzazione degli assi. Il sistema trasforma i segnali provenienti dal decodificatore in segnali trigger per il DAC, così c’è un sincronismo tra le parti mobili e la relativa acquisizione. La velocità

di scansione dipende dal numero di punti acquisiti e dalla loro distanza geometrica. La velocità è stata fissata in modo da permettere al segnale del trasduttore di compiere un giro completo nel materiale. In questo modo, si evita la sovrapposizione dei segnali.

L'accuratezza del posizionamento è di 0.1 mm e la risoluzione è di 0.01 mm.

Il *software* di comando è formato da due blocchi: uno per il controllo del movimento degli assi, l'altro per la scansione dei dati post- analisi.



Figura 3.16. Immagine del sistema usato per gli NDE.

3.3 - Analisi termica

3.3.1 - Analisi dinamico meccanica (DMA)

I polimeri sono usualmente descritti come materiali *viscoelastici*, termine che enfatizza la loro posizione intermedia tra solidi elastici e fluidi viscosi. Un polimero può presentare tutte le caratteristiche di un solido vetroso di una gomma elastica o di un fluido viscoso, a seconda della temperatura e del tempo di misura.

A basse temperature, o ad alte frequenze di misura, il polimero può presentare un carattere vetroso, con un modulo di *Young* di 10^9 - 10^{10} Nm^{-2} , e rompersi per deformazioni maggiori del 5%.

Ad alte temperature, o basse frequenze, il polimero può presentare un carattere gommoso, con modulo di *Young* di 10^6 – 10^7 Nm⁻², e riuscire a sopportare elevate estensioni (circa il 100 %) senza deformazione permanente.

In un intervallo di temperatura o di frequenza intermedi, chiamato comunemente range di transizione vetrosa, il polimero non si comporta né come gomma né come vetro. Mostra un modulo intermedio e può dissipare un considerevole ammontare di energia alla deformazione.

Le particolari sperimentali (tipo di materiale studiato, apparato sperimentale impiegato nell'indagine) ed i meccanismi di rilassamento che si intendono investigare (processi α , β , γ) suggeriscono in generale se utilizzare tecniche “*impulsate*” (esperimenti di *creep* e *stress relaxation*) oppure tecniche dinamiche in regime sinusoidale. Il *creep* e lo *stress relaxation* sono metodi convenienti per misurare l'andamento a tempi lunghi (da 10^{-2} a 10^7 secondi). I metodi dinamici in regime sinusoidale, possono estendere le curve di caratterizzazione con misure di alta frequenza, fino a 10^9 Hz. La procedura sperimentale prevede l'applicazione di una sollecitazione oscillante con una data pulsazione “ ω ” e la misura simultanea dello stress, o viceversa. In condizione di regime la sollecitazione e lo stress risultano sfasati a causa del rilassamento del materiale *viscoelastico* determinato dal tempo che le molecole impiegano per riorganizzarsi. Si può scrivere:

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sigma(\omega)e^{i\omega t} \\ \varepsilon(t) &= \varepsilon(\omega)e^{i\omega t}\end{aligned}\tag{3.9}$$

Le misure meccaniche forniscono il valore del modulo complesso $G^*(\omega)$, definito tramite la relazione :

$$\frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon(\omega)} = G^*(\omega) = G^I(\omega) + i G^II(\omega)\tag{3.10}$$

$G^I(\omega)$ componente in fase con l'espressione precedente è chiamato *Storage Modulus*, mentre $G^II(\omega)$ è chiamato *Loss Modulus*.

La nomenclatura sottolinea il fatto che $G^I(\omega)$ descrive la capacità del campione ad immagazzinare l'energia elastica in un ciclo, mentre $G^II(\omega)$ è connesso alla capacità di

dissiparla. Si dimostra infatti che l'energia dissipata in un ciclo dal materiale è proporzionale a G'' tramite la relazione :

$$\Delta E = \pi e^2_0 G'' \quad (3.11)$$

il rapporto tra *storage* e *loss modulus* definisce il *damping*:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3.12)$$

Da notare che la trattazione descritta è valida solo per valori di sollecitazione e della rispettiva derivata temporale molto piccoli. Solo in questo caso infatti, la relazione costitutiva che lega sollecitazione a stress come funzioni del tempo è un'equazione differenziale lineare.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro per le analisi dinamico-meccaniche (figura 3.17) è il *Tritec 2000 DMA della Triton Technology Ltd* in uso presso il *Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione (D.I.M.P) dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II"*



Figura 3.17. Apparecchiatura impiegata per i test DMA.

Tale strumento misura il *Modulo* ed il $\tan \delta$ caratteristici di un materiale in funzione della temperatura, frequenza o tempo. Questo è possibile imponendo al campione da analizzare un piccolo stress sinusoidale e misurando il conseguente spostamento con lo

sfasamento relativo. Il campione è stato montato in una camera in condizioni ambientali, con un range di temperatura che va da -150 a 400°C.

La tecnica di analisi impiegata è il *Single cantilever bending in temperature scan*. Il metodo del “cantilever” prevede lo studio di un campione, modellato a forma di asticella, fissato su due *clamps* in titanio.

La *clamp* centrale impone l’oscillazione (in asse alla *clamp* stessa), mentre quella laterale resta fissa come descritto nella figura 3.18

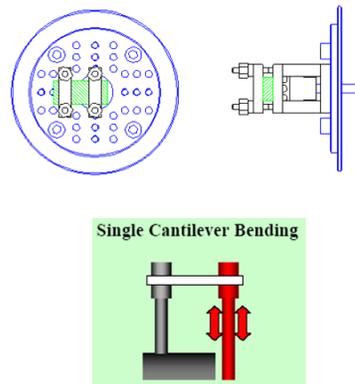


Figura 3.18. Setup sperimentale di una prova.

Tale metodo sfrutta le oscillazioni forzate non risonanti e per tale motivo risulta essere molto preciso. L’unica accortezza è quella di non usare frequenze troppo elevate tanto da produrre onde di stress di lunghezza d’onda confrontabile con quella del campione, pena la risonanza di quest’ultimo. Questo effetto identifica il limite superiore della scala dei tempi accessibile a questa tecnica.

Nel *temperature scan mode* la temperatura viene programmata nel range di analisi di interesse, mentre la frequenza è fissa (di solito ad 1 Hz) ed anche lo stress è mantenuto fisso. In tal modo si studia il comportamento del materiale in funzione della sola temperatura registrando i cambiamenti del *Modulo* e del *Tanδ*. Ciò consente di investigare numerosi meccanismi di rilassamento di tipo α , β oppure γ ed in particolar modo della temperatura di transizione vetrosa della fase amorfa tipica dei materiali polimerici.

I provini utilizzati per questa analisi sono barrette di dimensioni 30mm x 6mm x 2mm circa, ottenuti dal taglio di precisione di pannelli realizzati per stampaggio a compressione di *prepreg* di CFRP a matrice termoplastica rispettivamente in PPS/IM7, PEEK/IM7 e TPI/IM7. Le prove in “*Temperature Scan*” sono state condotte in aria mediante una rampa di riscaldamento di 3 °C/min da -100 a 120°C. Il metodo utilizzato è stato il “*single cantilever bending*” che consiste nel sollecitare un'estremità del campione mediante una *clamp* mobile e nel contempo tener ferma l'altra estremità con una *clamp* fissa. Tutti i provini sono stati testati longitudinalmente e trasversalmente a frequenze di sollecitazione rispettivamente pari a 1Hz e 20 Hz e con *displacement* posto pari a 0.001.

3.3.2 - Analisi termogravimetrica, calorimetrica e termomeccanica

Altre analisi complementari sono state eseguite su provini standard con l'utilizzo di tre differenti apparecchiature in uso presso il Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione (D.I.M.P.) dell'Università Degli Studi di Napoli “Federico II”.

La prima è una *TGA* della *TA Instruments* che è stato utilizzato nel range 0-600°C per valutare la perdita di peso dei campioni analizzati.

La seconda è un *DSC* che è stato prevalentemente utilizzato per le misure di temperatura di transizione vetrosa, temperatura di fusione, rammollimento ed identificazione dei parametri che regolano la *cristallinità* dei termoplastici.

Infine si è utilizzata una *TMA* per la misura dei *coefficienti di espansione termica*.

In entrambi i casi all'occorrenza le prove sono state eseguite in flusso di aria o flusso di azoto.

Capitolo 4 - Parte sperimentale: realizzazione di manufatti

4.1 - Macchina di Fiber Placement

Per la realizzazione di compositi in carboresina a matrice termoplastica è stato utilizzato un impianto di *Fiber Placement* in uso presso i laboratori *TEMA* del *CIRA* su di cui è stata montata una testa di deposizione completa di un sistema di riscaldamento di tipo “*Hot Gas Assisted*”.

L'impianto di *Fiber Placement* è costituito da una cella robotizzata con 8 gradi di libertà (*ROBOT* antropomorfo 6 gradi + posizionatore rotobasculante 2 gradi). Il posizionatore alloggia il mandrino in rotazione.

Opportuni accorgimenti realizzativi sono stati adottati per la messa a punto della testa di deposizione, partendo dallo studio di sistemi di deposizione automatizzati su impianti simili come descritto nel capitolo 1.

La scelta del dimensionamento dei singoli elementi della testa di deposizione è stata condotta tenendo presente la disponibilità sul mercato di questi, data la natura fortemente sperimentale del processo da sviluppare. Comparato ad altri sistemi di riscaldamento impiegabili, il sistema di riscaldamento del tipo “*Hot Gas Assisted*” dal punto di vista dei costi e della disponibilità commerciale dei componenti sul mercato è risultato essere la scelta migliore.

L'impianto è risultato efficace nella realizzazione dei provini cilindrici (*ring* in composito) per eseguire una campagna di *test meccanici* (*Interlaminar Shear Strength - ILSS, Apparent Strength*), *ottici* e *NDE* che permettesse di caratterizzare dal punto di vista chimico-fisico i materiali compositi selezionati per applicazioni criogeniche e individuare le condizioni di processo ottimali.

Nelle figure 4.1 e 4.2 sono riportate rispettivamente le immagini di uno schema di massima per l'assemblaggio della testa di deposizione e l'impianto di *Fiber Placement* completo di testa di deposizione.

Più in dettaglio il *tool* di processo è costituito dai seguenti elementi:

1. una torcia riscaldante a gas caldo, corredata da un compressore d'aria;
2. un ugello di deposizione opportunamente modificato, usato sia per riscaldare il materiale appena depositato sia per guidare il *Tow-prepreg* in ingresso tramite un apposita guida metallica realizzata al suo interno;
3. un pistone di compattazione ad aria compressa, dotato di un manometro per il controllo fine della pressione di compattazione;
4. un sistema di sostegno appositamente realizzato costituito da elementi di supporto in alluminio, connessi solidamente alla testa di deposizione, sui quali sono fissati il pistone di compattazione, che agisce verticalmente alla testa di deposizione, e una torcia riscaldante che è posizionata diagonalmente in posizione inclinata verso il basso così come rappresentato nello schema della figura 4.1.

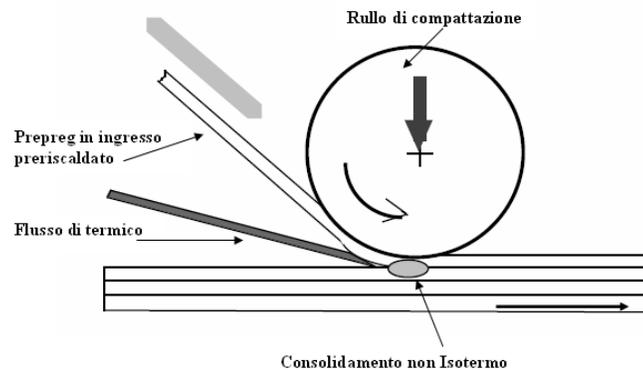


Figura 4.1. Schema descrittivo di assemblaggio del tool di processo.

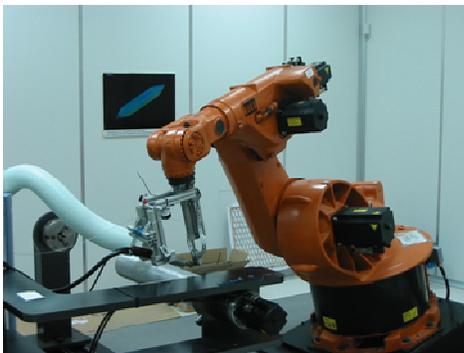


Figura 4.2. Impianto di Fiber Placement completo di testa di deposizione per il consolidamento in “situ” di CFRP a matrice termoplastica.

4.1.1 - Setup dei parametri di processo

Il *ROBOT* utilizzato con la testa di deposizione per il *consolidamento in “situ”* di CFRP a matrice termoplastica permette di realizzare strutture complesse aventi geometrie non-geodetiche e nella fattispecie cilindri in composito.

I materiali disponibili per la realizzazione di prototipi cilindrici in composito sono quelli descritti nel capitolo 3 e sono stati forniti dalla ditta fornitrice (*Gurit Suprem*) nella forma di *Tow-prepreg* in *PPS/CF*, *PEEK/CF* e *TPI/CF* di cui nella tabella 4.1 sono riportate alcuni parametri nominali di processo.

Materiali	Matrice	Fibra	T _g [°C]	Temperatura di Processo [°C]
<i>PPS/CF</i>	<i>Polyphenilene sulfide</i>	IM7	89	320
<i>PEEK/CF</i>	<i>Polyether etherketone</i>	IM7	143	390
<i>TPI/CF</i>	<i>Polyimide Themoplastic</i>	IM7	238	420

Tabella 4.1. Parametri di processo di *Tow-prepreg* in *PPS/CF*, *PEEK/CF* e *TPI/CF*.

Questa prima fase è servita essenzialmente a valutare le condizioni necessarie per ottenere il consolidamento degli strati.

La messa a punto del processo ha quindi riguardato dapprima la realizzazione di provini cilindrici di pochi *ply* in *PPS/CF*. Ciò ha permesso di testare il *setup* sperimentale in termini di pressioni di compattazione (max 4 bar), distanze dell’ugello di deposizione

dal punto di *Nip-point* sul mandrino, velocità di rotazione del mandrino, e temperatura di uscita del gas caldo.

I primi test di deposizione hanno evidenziato l'impossibilità pratica di ottenere alcun consolidamento impostando le temperature nominali come valori di riferimento per la temperatura del flusso.

Per il PPS/CF, ad esempio, si è osservato che, per ottenere manufatti senza problemi di deconsolidamento, la temperatura impostata sulla torcia deve essere compresa nell'intervallo 400-450°C.

Come gas riscaldante in tutte le misure è stata impiegata aria spinta da un compressore (alla portata massima) collegato alla torcia. Non è stato possibile l'impiego di un gas inerte che avrebbe potuto prevenire problematiche legate alla possibile degradazione della matrice polimerica.

Successivamente, in base alle evidenze sperimentali, si è scelto in tutte le prove di mantenere costanti la distanza dell'ugello di deposizione, collegato alla torcia riscaldante, e la portata di aria mandata dal compressore, mentre sono state variate le impostazioni di processo secondo quanto riportato nella tabella 4.2.

Parametri di processo		
Velocità di rotazione mandrino [mm/s]	Pressione di compattazione [bar]	Temperatura impostata [°C]
2	1	400
4	1.5	420
6	2	450

Tabella 4.2. Variazione dei parametri di processo adottata nel processo di consolidamento in "situ" "Hot Gas Assisted".

4.1.2 - Generazione del *pattern* di avvolgimento e procedura di avvolgimento

Per la realizzazione di tutti i provini è stato elaborato un *pattern* di avvolgimento riportato nell'appendice 1 impiegando il linguaggio macchina del *ROBOT*. Il *pattern* di avvolgimento rispetta la procedura di avvolgimento adottata che può essere sinteticamente decritta attraverso le seguenti fasi operative:

1. fase iniziale di collegamento in tensione delle diverse componenti dell'impianto e avvio della procedura operativa per il *setup* dell'impianto di *Fiber Placement*;
2. fase di preriscaldamento del mandrino in alluminio della durata circa di 10 minuti alla massima temperatura della torcia pari a 600°C. Tale fase permette al mandrino di raggiungere temperature a fine ciclo, misurata con un apposita termocoppia in più punti presso la zona di deposizione, pari a 100°C;
3. fase di preparazione del *Tow-prepreg* per la deposizione e impostazione dei parametri di processo considerati (temperatura della torcia, pressione di compattazione) e caricamento del programma di avvolgimento del *ROBOT* con relativa impostazione della velocità di rotazione del mandrino.

Di seguito sono descritte sinteticamente le singole parti e/o sequenze di istruzioni che sono contenute nel *pattern* di avvolgimento riportato nell'appendice 1.

Nella prima parte del *pattern* di avvolgimento sono contenute le istruzioni relative alla fase di dichiarazione delle variabili utilizzate e dell'inizializzazione del *ROBOT* che prevede un *setup* di verifica delle funzionalità della macchina. Successivamente è presente una fase nella quale viene definita una posizione definita di “*Home*” per gli assi di riferimento e la testa di deposizione.

Il codice prevede poi una sequenza di istruzioni per l'avvicinamento al mandrino fino ad una posizione relativa che permette di poter operare in sicurezza per le fasi operative di accensione della torcia riscaldante, seguita da un *set* di istruzione per la fase di preriscaldamento del mandrino che prevede generalmente 10 minuti di riscaldamento.

Dopo la fase di preriscaldamento del mandrino il *ROBOT* si muove nella posizione di sicurezza che lo vede ad una distanza dal mandrino tale da poter permettere la deposizione del *Tow-prepreg* attraverso l'ugello di deposizione.

Le istruzioni finali riguardano la fase di deposizione del materiale che vedono la testa di deposizione muoversi fino a che non è situata in posizione verticale sul mandrino con l'ugello di deposizione a contatto con il mandrino e il pistone di compattazione, collegato ad un compressore esterno e provvisto di un manometro montato sulla testa stessa, regolato alla pressione di lavoro desiderata.

4.2 - Realizzazione di laminati in composito a matrice termoplastica.

Per la realizzazione di laminati piani in composito in carboresina a matrice termoplastica è stata impiegata una pressa automatica a piatti caldi in uso presso i laboratori TEMA del CIRA, ed è stata utilizzata la procedura che ha previsto, dopo la fase di programmazione dei parametri di processo nella pressa, il taglio dei *prepreg* e le operazioni di *hand lay-up* in uno stampo metallico per la realizzazione della sequenza di laminazione desiderata, e infine il posizionamento sotto pressa dello stampo.

Durante le fasi di stampaggio sono stati utilizzati *film* di *Kapton* per facilitare il distacco dei manufatti prodotti.

Sono stati realizzati diversi pannelli piani con i materiali selezionati e con diverse sequenze di laminazione. Nella tabella 4.3 sono descritti le tipologie di manufatti realizzati con tale tecnica di processo.

ID. MATERIALI	SEQUENZA DI LAMINAZIONE	T _g [°C]	T _m [°C]
PEEK/IM7	[0] _s [0/90] _s [0/+45/90/-45] _s	143	343
PPS/IM7	[0] _s [0/90] _s [0/+45/90/-45] _s	89	280
TPI/IM7	[0] _s [0/90] _s [0/+45/90/-45] _s	238	380

Tabella 4.3. Descrizione della tipologia di laminati realizzati.

I laminati sono stati preparati stampando i materiali sotto pressa e utilizzando i cicli di stampaggio fornito dalla ditta fornitrice (*Gurit Suprem*). Nelle figure 4.3, 4.4 e 4.5 sono riportati i grafici che illustrano il ciclo di stampaggio.

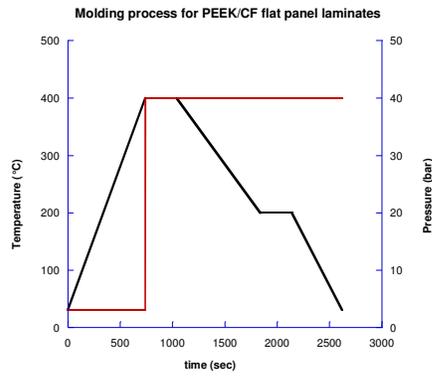


Figura 4.3. Ciclo di stampaggio impiegato per la realizzazione di laminati in PEEK/IM7.

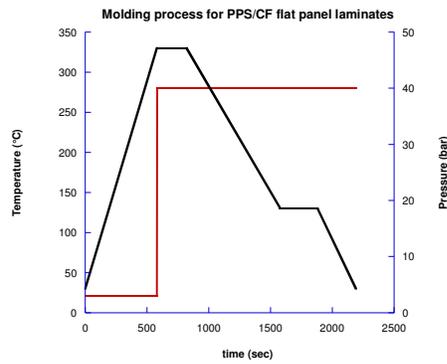


Figura 4.4. Ciclo di stampaggio impiegato per la realizzazione di laminati in PPS/IM7.

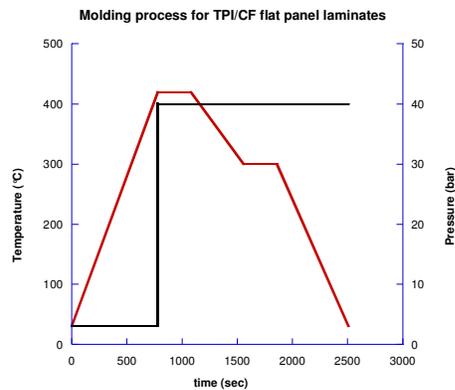


Figura 4.5. Ciclo di stampaggio impiegato per la realizzazione di laminati in TPI/IM7.

I cicli di stampaggio illustrati prevedono una prima fase di riscaldamento durante la quale è applicata una velocità di riscaldamento pari a 30°C/min, seguita da una fase di

stampaggio alla temperatura richiesta con una pressione di 40 bar per lo specifico materiale usato per una durata di 5 minuti. Nella successiva fase di raffreddamento è applicata una velocità di raffreddamento pari a 15 °C/min. con una pressione di 40 bar fino alla temperatura (al di sopra della temperatura di transizione vetrosa del materiale) alla quale è stato impostato uno *step* isotermo per ridurre gli stress residui nel materiale per una durata di 5 minuti sotto pressione.

Lo *step* del ciclo finale ha previsto l'applicazione di una velocità di raffreddamento pari a 25°C/min.

Nella figura 4.6 è riportata una selezione dei pannelli in composito termoplastico realizzati.



Figura 4.6. Immagine di una selezione di laminati in composito realizzati in PEEK/IM7 con sequenze di laminazione unidirezionale, $[0/90]_s$ e quasi isotrope.

Capitolo 5 - Risultati e discussione: prove per la valutazione della qualità dei manufatti

Lo studio dell'applicabilità di CFRP a matrice termoplastica per applicazioni aerospaziali avanzate quali la realizzazione di serbatoi per propellenti liquidi, realizzati mediante processi automatizzati quali il *Fiber Placement* e il *Filament Winding*, richiede di investigare sulle proprietà meccaniche e fisiche dei manufatti realizzati con queste tecnologie di processo.

In tale lavoro di ricerca è stato scelto come indice della qualità del processo i valori assunti dall'ILSS. Per studiare la *Sensitivity* sulla caratteristica ILSS è stata implementata una procedura di “*Design of Experiments*” per pianificare gli esperimenti al fine di valutare quali parametri influenzano la qualità del processo. L'analisi ha permesso di determinare l'influenza della temperatura in uscita dalla torcia, della velocità di avvolgimento e della combinazione dei parametri di temperatura, velocità e pressione di compattazione sulla qualità del processo.

Ciò ha consentito, nella sperimentazione finale per l'ottimizzazione dei parametri, di mantenere costante la temperatura impostata, pari a 420°C, riducendo le prove necessarie alla sola variazione di velocità e pressione su tre livelli

Successivamente è stata eseguita la caratterizzazione meccanica mediante prove per la determinazione della *resistenza a taglio interlaminare* (ILSS) di anelli in composito in PPS/IM7 condizionati in azoto liquido e non condizionati, ed è stato condotto lo studio del *grado di cristallinità* di anelli in composito realizzati variando le condizioni di processo.

Il capitolo si completa con una *caratterizzazione ottica e NDE “Non Destructive Evaluation”* di anelli in composito condizionati e non condizionati in azoto liquido.

Diversi studi sono stati condotti per l'individuazione di un indice della qualità del processo di manifattura di CFRP a matrice termoplastica realizzati tramite il *processo di consolidamento in “situ”*.

Diversi autori tra cui *Beyeler et al.*⁵⁴ e *Muzzy et al.*⁵⁵ concordano nel considerare come parametro di qualità del *processo di consolidamento in “situ”* di CFRP a matrice termoplastica i valori di *resistenza a taglio interlaminare* (ILSS).

5.1 – Analisi degli effetti dei parametri di processo sulla resistenza a taglio interlaminare

Nel processo di consolidamento in “*situ*” di CFRP a matrice termoplastica realizzato con una macchina di *Fiber Placement* sono stati individuati, sulla scorta di lavori scientifici svolti negli anni passati da diversi autori^{56,57,58}, tre principali variabili di processo: la temperatura del gas riscaldante in uscita dalla torcia, la velocità di rotazione del mandrino di avvolgimento e la pressione di compattazione sul punto di deposizione sul mandrino.

Durante tutte le attività sperimentali si è verificato se la temperatura impostata sulla torcia differiva da quella in uscita dall’ugello di deposizione in prossimità del *Nip-point*. In tutte le misure svolte con un’apposita termocoppia non si sono rilevate differenze tra i valori letti e quelli impostati sulla torcia.

In tutti gli esperimenti è stata considerata una distanza torcia-punto di processo sul mandrino (*Nip-point*) costante e pari alla minima distanza che, a parità di temperatura impostata, assicurava il consolidamento del materiale

Considerando che, nei processi automatizzati di deposizione di CFRP a matrice termoplastica, come indice della qualità del processo viene scelto *la resistenza a taglio interlaminare (Interlaminar Shear Strength - ILSS)* anche in questo lavoro di tesi è stato scelto questa importante caratteristica come indice di qualità.

Di seguito viene proposto uno studio per la determinazione di quali parametri di processo e/o combinazioni di questi influenzano la qualità dei manufatti realizzati in termini di valori di resistenza a taglio interlaminare.

Per raggiungere tale scopo è stata implementata una procedura di “*Design of Experiments*” per pianificare gli esperimenti al fine di valutare quali parametri influenzano la qualità del processo.

È stato utilizzato per tale scopo un programma statistico commerciale in distribuzione Trial, *Minitab 15*. Inoltre si è utilizzata una procedura definita di “*Full factorial Design*” in cui tutti i parametri considerati per l’analisi sono stati settati su due livelli ciascuno (alto [+1] /basso [-1]) ed è stato condotto un design

con tutte le possibili combinazioni di livelli alto/basso di tutti parametri selezionati.

Nella tabella 5.1 sono indicati i livelli di variabilità dei parametri selezionati utilizzati:

Parametri	Massimo (+1)	Minimo (-1)
Temperatura [°C]	400	450
Velocità [mm/s]	2	6
Pressione [bar]	1	2

Tabella 5.1. Descrizione dei livelli di variabilità dei parametri selezionati utilizzati nella procedura di Full factorial Design.

La procedura di analisi, dopo la fase iniziale di impostazione, ha previsto l'immissione in una tabella di lavoro, generata dal programma e contenente tutte le combinazioni dei livelli dei parametri di processo selezionati, dei valori di *resistenza a taglio interlaminare* misurati sperimentalmente dalle prove meccaniche eseguite su manufatti realizzati con quegli specifici livelli di parametri di processo settati nella procedura.

Nella tabella 5.2 è mostrato lo schema dal programma, in cui sono riportati per ciascuna riga nella colonna C8 i valori di *resistenza a taglio interlaminare* ILSS calcolati sperimentalmente per ciascuna combinazione di parametri di processo.

C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
RunOrder	CenterPt	Blocks	Temperatura [°C]	Velocità [mm/sec]	Pressione [bar]	ILSS [MPa]
1	1	1	450	2	1	26,00
2	1	1	450	2	2	24,00
3	1	1	450	6	1	15,80
4	1	1	400	6	1	13,70
5	1	1	400	2	1	14,25
6	1	1	450	6	2	25,00
7	1	1	400	6	1	14,70
8	1	1	400	6	2	12,00
9	1	1	450	2	2	23,00
10	1	1	450	6	2	17,50
11	1	1	400	2	2	16,00
12	1	1	400	2	1	16,10
13	1	1	450	6	1	19,80
14	1	1	450	2	1	26,70
15	1	1	400	6	2	9,80
16	1	1	400	2	2	17,50

Tabella 5.2. Schema di lavoro del "Design of Experiments".

Dopo la creazione della tabella di lavoro del “*Design of Experiments*” con l’ausilio del programma è stato possibile realizzare un *fit* del modello che esprime la variazione dei valori di ILSS in funzione dei parametri di processo e della loro combinazione. Nell’appendice 2 viene riportato il risultato della computazione svolta dal programma di calcolo.

L’equazione della regressione nel caso del modello che considera tutti i fattori e le loro combinazioni ha la seguente espressione:

$$\begin{aligned} ILSS = & -188.15 + 0.49 \cdot T + 38.47 \cdot V + 84.11 \cdot P - 0.093 \cdot T \cdot V - 0.2 \cdot T \cdot P - 23.56 \cdot V \cdot P \\ & - 0.056 \cdot T \cdot V \cdot P \end{aligned} \quad (5.1)$$

Nelle figure 5.1 (a) e 5.1 (b) sono riportati i grafici generati dal *software* utilizzato della probabilità normale degli effetti standardizzati e il diagramma di *Pareto* degli effetti standardizzati.

Si evince che i termini Temperatura (A), Velocità (B) e il termine che esprime la combinazione di Temperatura, Velocità e Pressione (ABC) sono i parametri che producono maggiori effetti sulla variabilità della risposta, espressa dai valori di ILSS, che rappresenta la qualità del processo di consolidamento. Tali termini si discostano dalla distribuzione normale, mentre i parametri pressione (C), combinazione di pressione e velocità (BC), combinazione di temperatura e pressione (AC) e combinazione di temperatura e velocità (AB) che fittano la linea della distribuzione normale non sono significativi per gli effetti che producono relativamente alla risposta.

Nel grafico di Pareto i primi tre termini, Temperatura (A), Velocità (B) e il termine che esprime la combinazione di Temperatura, Velocità e Pressione (ABC) sono quelli più significativi che influenzano i valori di resistenza taglio interlaminare.

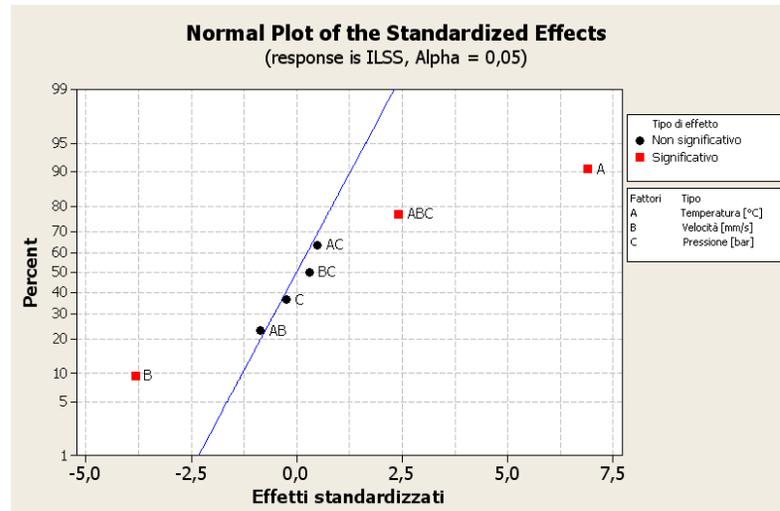


Figura 5.1 (a). Grafico della distribuzione normale degli effetti standardizzati.

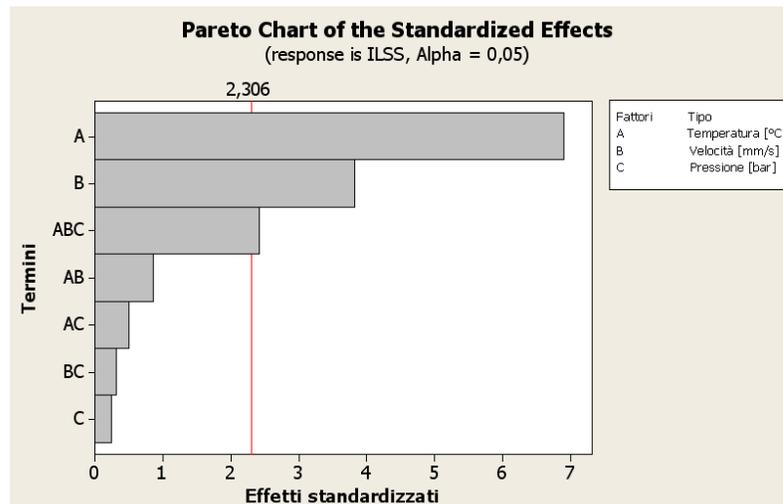


Figura 5.1 (b). Carta di Pareto degli effetti standardizzati.

Dopo aver individuato i parametri che influenzano il processo in termini di ILSS nella fase iniziale, in cui è stato eseguito un *fit* del modello che descrive la variazione di ILSS in funzione di tutti i fattori, è stato implementato successivamente un *fit* di un modello ridotto che considera solo i parametri principali che influenzano il processo che sono la temperatura, la velocità e la combinazione di temperatura, velocità e pressione.

L'equazione della regressione nel caso del modello ridotto ha la seguente espressione;

$$ILSS = -42.29 + 0.156 \cdot T - 1.39 \cdot V - 1.07 \cdot P + 0.0005 \cdot T \cdot V \cdot P \quad (5.2)$$

Nelle figure 5.2(a) e 5.2(b) sono rappresentati rispettivamente i grafici della probabilità normale degli effetti standardizzati e il diagramma di Pareto nel caso del *fit* del modello ridotto espresso dall'equazione 5.2.

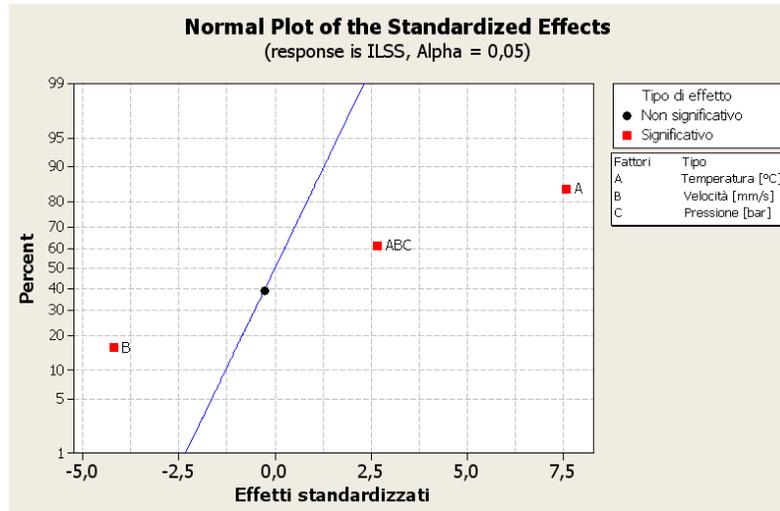


Figura 5.2 (a). Grafico della distribuzione normale degli effetti standardizzati per il modello ridotto.

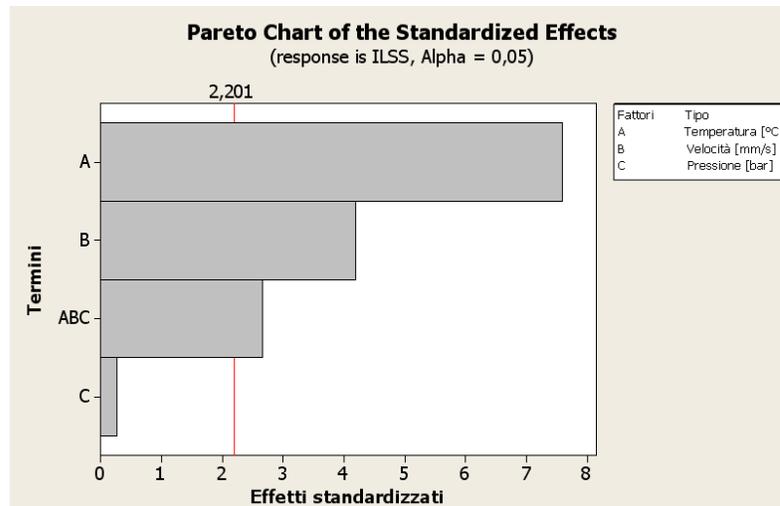


Figura 5.2 (b). Carta di Pareto degli effetti standardizzati per il modello ridotto.

Per la valutazione della bontà del modello ridotto a partire dal *fit* del modello che considera tutti i parametri della figura 5.1 sono riportati di seguito i grafici dei residui (valori di ILSS misurati – valori di ILSS predetti dal modello) per l’ILSS.

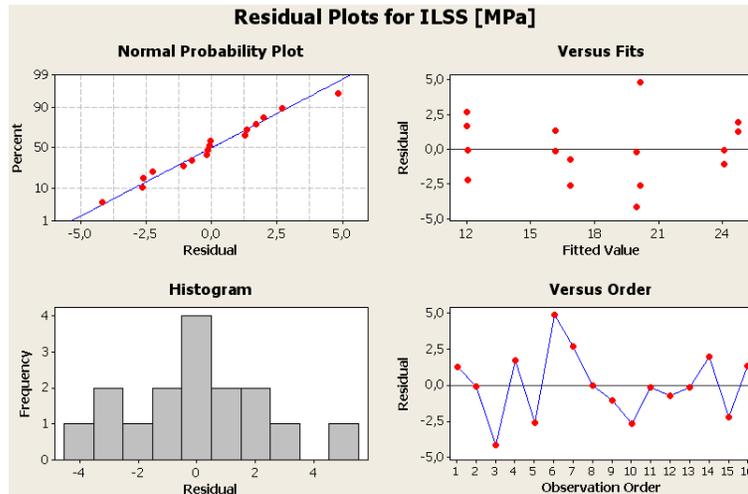


Figura 5.3. Grafici dei residui per il modello ridotto.

Analizzando in dettaglio i grafici contenuti nella figura 5.3 si possono fare alcune osservazioni: nel grafico della probabilità normale i residui seguono la linea retta e non sono presenti situazioni fuori dalla norma, nel grafico dei residui contro i valori fittati i valori dei residui sono distribuiti in maniera random intorno allo zero, infine nel grafico dei residui contro l’ordine di osservazioni i valori dei residui sono distribuiti in modo random intorno allo zero e non si evidenzia la presenza di termini di errore che sono correlati gli uni a gli altri.

Di seguito sono riportati i grafici del *Factorial Design* che sono stati impiegati per analizzare gli effetti dei fattori di processo e della loro interazione sulla variabilità dei valori medi di ILSS.

I grafici degli effetti principali che influenzano i valori di ILSS rappresentati nella figura 5.4 (a) analizzano gli effetti di ogni fattore di processo sui valori medi di ILSS.

Si distinguono tre grafici che descrivono l’impatto di ogni fattore/parametro di processo sui valori medi di ILSS questi sono: l’impatto della temperatura sull’ILSS, quello della velocità sulla risposta (ILSS) e infine quello della pressione sui valori di resistenza a taglio interlaminare (ILSS)

Analizzando le pendenze dei tre grafici rappresentati nella figura 5.4 (a) si possono fare le seguenti considerazioni: la temperatura di processo è il fattore che ha maggiore influenza sui valori medi di ILSS, seguita dalla velocità di avvolgimento, mentre la pressione di compattazione ha uno scarso effetto sulla variabilità dei valori medi di ILSS.

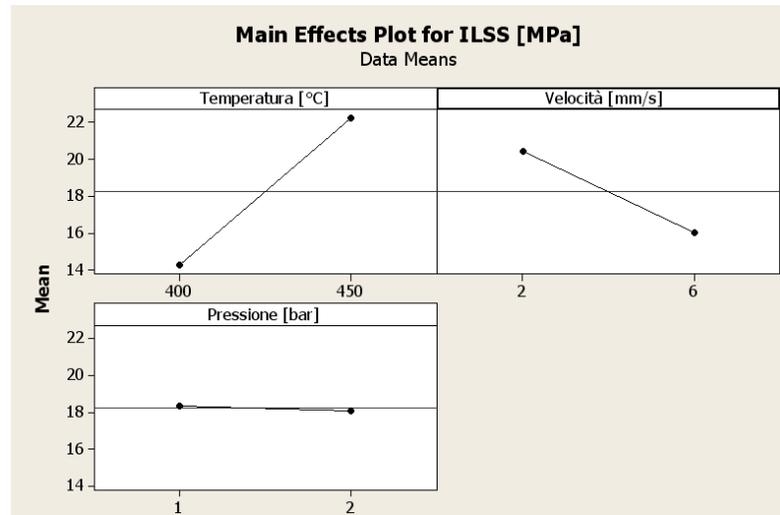


Figura 5.4 (a). Grafico delle interazioni dei parametri di processo sui valori medi di ILSS.

I grafici di interazione tra i fattori del processo mostrano l’impatto del cambiamento di un fattore di processo sull’altro, tale interazione può amplificare o ridurre l’effetto principale.

Nel grafici rappresentati nella figura 5.4(b) si distinguono tre tipi di interazioni che impattano sui valori medi dell’ILSS questi sono: l’interazione della temperatura sulla velocità, quella della temperatura sulla pressione e infine l’interazione della velocità sulla pressione.

Nel grafico dell’interazione della temperatura sulla velocità si nota che i valori medi dell’ILSS, sono maggiori alla temperatura di 450°C sia per velocità di avvolgimento pari a 2 mm/s che a 6 mm/s; tuttavia si può osservare che la differenza nei valori medi dell’ILSS, facendo esperimenti usando velocità di avvolgimento di 2 e 6 mm/s a 450°C è maggiore della differenza nei valori medi dell’ILSS, svolgendo gli esperimenti a 2 e 6 mm/s ma con temperature di 400°C. Per massimizzare i valori di ILSS, si dovranno fare esperimenti con i parametri di processo di velocità e temperatura impostati rispettivamente a 2 mm/s e 450°C.

Nel grafico dell'interazione della temperatura sulla pressione si nota che i valori medi dell'ILSS, sono maggiori alla temperatura di 450°C sia per pressioni di compattazione pari a 1 che a 2 bar, tuttavia si può osservare che la differenza nei valori medi dell'ILSS, facendo esperimenti usando pressioni di 1 e 2 bar a 450°C è maggiore della differenza nei valori medi dell'ILSS, svolgendo gli esperimenti a 1 e 2 bar ma con temperature di 400°C. Per massimizzare i valori di ILSS, si dovranno fare esperimenti con i parametri di processo di temperatura e pressione settati rispettivamente a 450°C e 2 bar.

Nell'ultimo grafico dell'interazione della velocità sulla pressione si può osservare che, se si vorranno massimizzare i valori medi di ILSS, gli esperimenti dovranno essere condotti a velocità e pressioni settati rispettivamente a 2 mm/s e 1 bar.

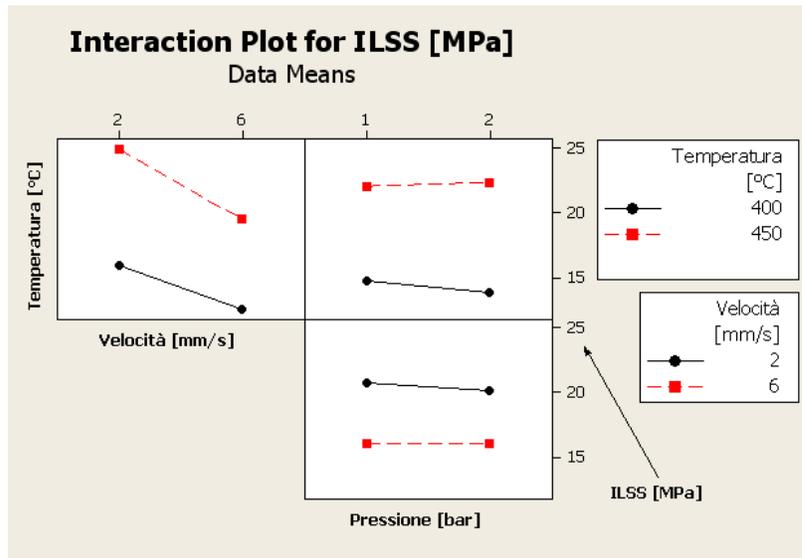


Figura 5.4 (b). Grafico delle interazioni dei parametri di processo sui valori medi di ILSS.

5.2 - Valutazione della resistenza a taglio interlaminare (ILSS)

Anche in questo lavoro di ricerca è stato utilizzato come indice della qualità del processo la *resistenza a taglio interlaminare* (ILSS), una caratteristica meccanica di *ring* in composito a matrice termoplastica. La determinazione di tali valori per anelli in composito realizzati in condizioni di processo diverse ha permesso lo studio delle condizioni ottimali di *processing*.

Per la determinazione dell'ILSS sono stati tagliati da anelli in composito a matrice termoplastica, realizzati con diverse condizioni di processo, degli archetti in composito tagliati per mezzo di una troncatrice metallografia, *REMET* dotata di una lama diamantata.

Lo studio sulla *Sensitivity* della *resistenza a taglio interlaminare* (ILSS) di provini in PPS/CF, realizzati con il processo descritto nei paragrafi precedenti, rispetto ai parametri di processo quali la temperatura impostata sulla testa di deposizione, la pressione di compattazione e la velocità di avvolgimento ha permesso di stabilire quali parametri di processo e/o combinazioni di questi sono più “attivi” nel *processo di consolidamento in “situ”* (“*Fiber Placement Assisted*”).

Di seguito considerando la variabilità dei parametri di processo descritta nella tabella 5.3 e considerando che il principale fattore che influenza il processo è la temperatura viene presentato uno studio per la ottimizzazione dei parametri del *processo di consolidamento in “situ”* (“*Fiber Placement Assisted*”) di compositi matrice termoplastica.

Parametri di processo		
Velocità di rotazione Mandrino [mm/s]	Pressione di compattazione [bar]	Temperatura [°C]
2	1	400
4	1.5	420
6	2	450

Tabella 5.3. Campo di variabilità dei parametri del processo di consolidamento in “situ” di CFRP a matrice termoplastica mediante *Fiber Placement*.

Dapprima sono stati eseguiti dei test per la determinazione della *resistenza a taglio interlaminare* (ILSS) di provini di geometria anulare in PPS/CF realizzati alla pressione di compattazione e alla velocità di avvolgimento più basse ma con valori di temperatura impostata diversi e rispettivamente pari a 400 °C, 420 °C e 450°C.

Nella figura 5.5 sono riportati i risultati dei test eseguiti

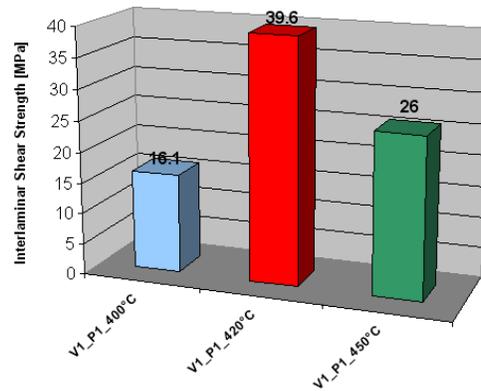


Figura 5.5. Confronto dei valori di ILSS per provini in PPS/IM7 realizzati con tre temperature di processo diverse e pari rispettivamente a 400°C, 420°C e 450°C

Come si può vedere dal grafico riportato nella figura 5.5 per provini ricavati da anelli in PPS/CF alla temperatura di 400 e 450°C, i valori della *resistenza a taglio interlaminare* sono molto più bassi rispetto a quelli di anelli in PPS/CF realizzati alla temperatura di processo di 420°C.

Tale differenza è imputabile al fatto che, mentre a temperatura di processo più bassa intervengono fenomeni di deconsolidamento locali dei *ply* più interni e più esterni a causa della non perfetta fusione della matrice termoplastica, nel caso di anelli in composito realizzati a temperature più elevate, avvengono fenomeni di deconsolidamento legati a fenomeni di degradazione della matrice termoplastica durante le fasi di consolidamento dei vari *ply*.

Successivamente, fissata la temperatura che massimizza i valori di *resistenza a taglio interlaminare* di anelli in composito, sono stati ottenuti diversi anelli in composito variando i parametri di processo velocità e pressione a parità di temperatura stabilita pari a 420°C secondo i livelli indicati nella tabella 5.3.

Nella tabella 5.4 sono descritti i provini realizzati per la campagna di test meccanici.

Id. Materiali	Tipologia	Parametri di processo		
		Temperatura [°C]	Velocità [mm/s]	Pressione [bar]
SERIE_V1_P1	PPS/IM7	420	2	1
SERIE_V1_P2	PPS/IM7	420	2	1.5
SERIE_V1_P3	PPS/IM7	420	2	2
SERIE_V2_P1	PPS/IM7	420	4	1
SERIE_V2_P2	PPS/IM7	420	4	1.5
SERIE_V2_P3	PPS/IM7	420	4	2
SERIE_V3_P1	PPS/IM7	420	6	1
SERIE_V3_P2	PPS/IM7	420	6	1.5
SERIE_V3_P3	PPS/IM7	420	6	2

Tabella 5.4. Provini realizzati per i test meccanici.

Nelle figure 5.6, 5.7 e 5.8 sono riportati i grafici relativi ai test per la determinazione della *resistenza a taglio interlaminare* (ILSS) di anelli in composito.

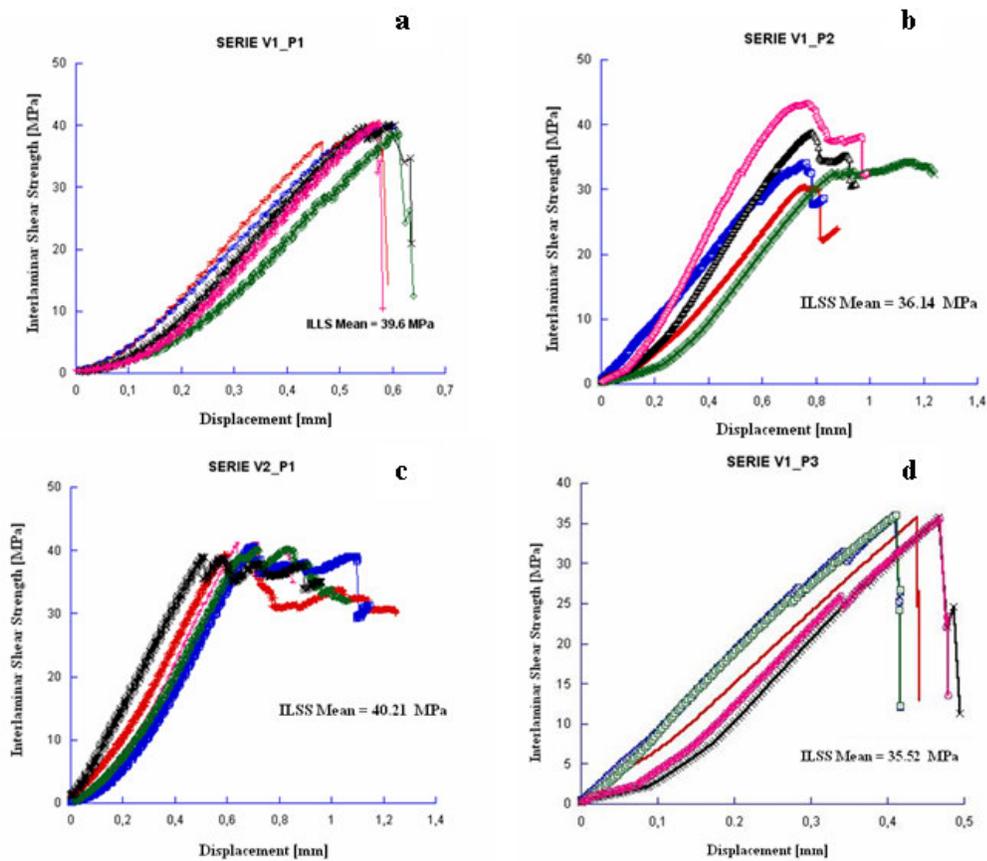


Figura 5.6. Andamento della resistenza a taglio interlaminare in funzione dello spostamento per i provini delle SERIE_V1_P1 (grafico a), SERIE_V1_P2 (grafico b), SERIE_V1_P3 (grafico d) e SERIE_V2_P1 (grafico c).

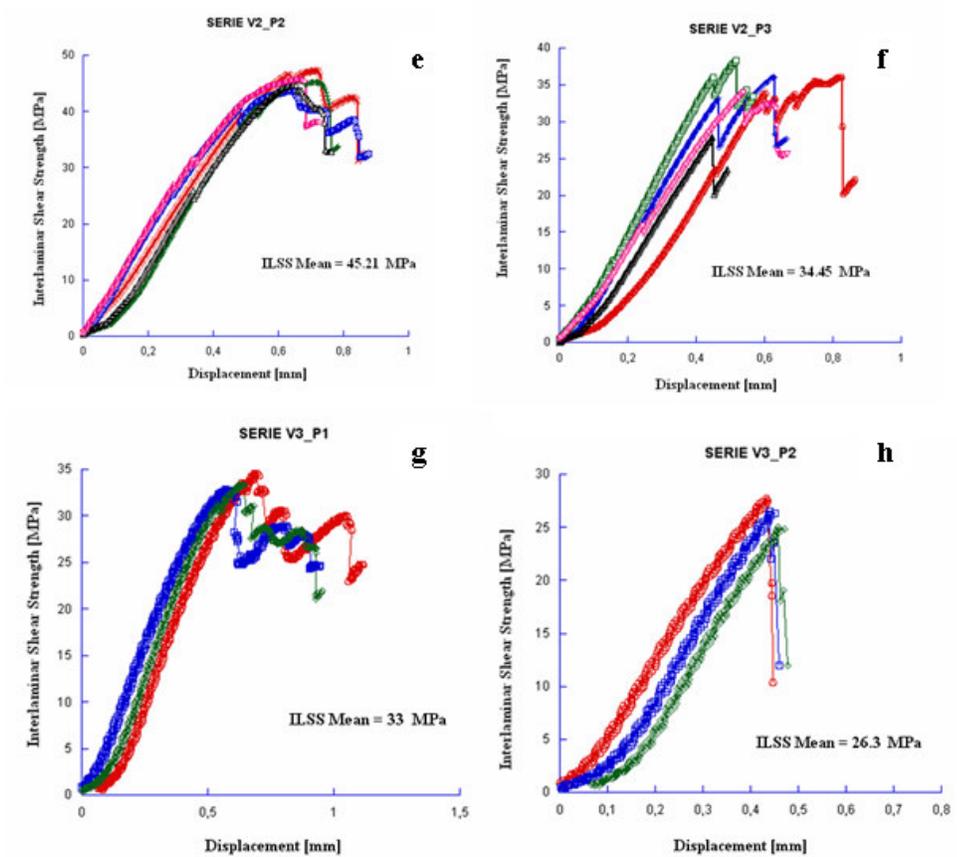


Figura 5.7. Andamento della resistenza a taglio interlaminare in funzione dello spostamento per i provini delle SERIE_V2_P2 (grafico e), SERIE_V2_P3 (grafico f), SERIE_V3_P1 (grafico g) e SERIE_V3_P2 (grafico h).

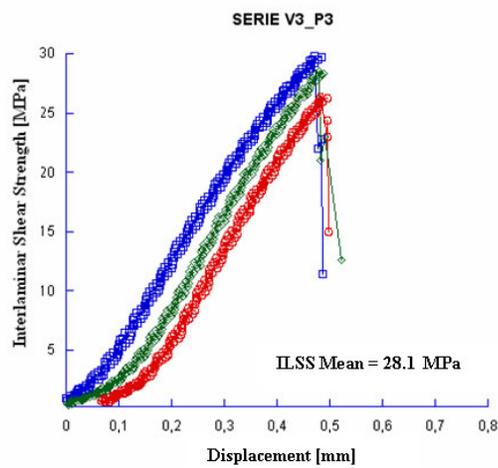


Figura 5.8. Andamento della resistenza a taglio interlaminare in funzione dello spostamento per i provini delle SERIE_V3_P3.

Di seguito nel grafico riportato nella figura 5.9 sono riportati i valori medi della *resistenza a taglio interlaminare* di anelli in composito. Si può osservare che la combinazione dei parametri di processo che ottimizza la resistenza a taglio interlaminare (SERIE_V2_P2) viene realizzata quando si conducono gli esperimenti con la seguente configurazione: temperatura pari a 420°C, velocità pari a 4 mm/s e pressione di compattazione di 1.5 bar.

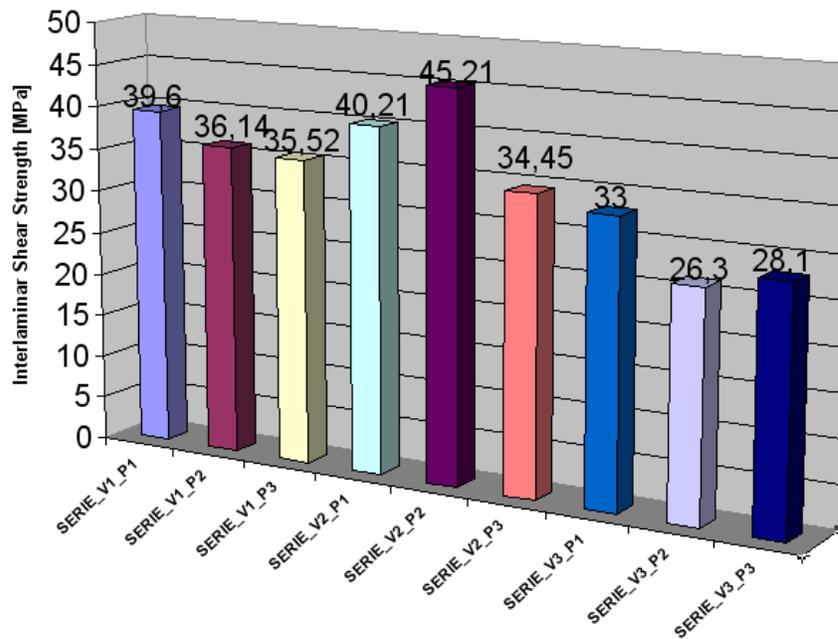


Figura 5.9. Confronto dei valori medi di resistenza a taglio interlaminare.

Una volta determinata quale combinazioni di parametri di processo massimizza l'indice di qualità, determinato dal valore di *resistenza a taglio interlaminare* di *ring* in PPS/CF, per validare l'applicabilità di tali compositi in carboresina per l'impiego in ambito criogenico e nella fattispecie come serbatoi per propellenti liquidi, si è scelto di condizionare, criogenicamente in azoto liquido secondo la procedura descritta nel capitolo 3, e caratterizzare meccanicamente anelli in composito in PPS/IM7 facenti parte dello stesso lotto e realizzati sotto le stesse condizioni di processo ottimizzate ($T=420^{\circ}\text{C}$; $P = 1.5 \text{ bar}$ e $V=4 \text{ mm/s}$).

Nella figura 5.10 è riportato il grafico rappresentativo del test per la determinazione dell'ILSS di anelli in PPS/IM7 facenti parte del lotto realizzato alla velocità di processo di 4mm/s e alla pressione di compattazione di 1.5 bar. Come si può notare, dal confronto dei grafici di provini in PPS/CF condizionati e non, appartenenti allo stesso lotto "ottimizzato", i valori medi dell'ILSS sono simili: il condizionamento criogenico sul materiale non comporta una perdita di proprietà meccaniche a *shear*.

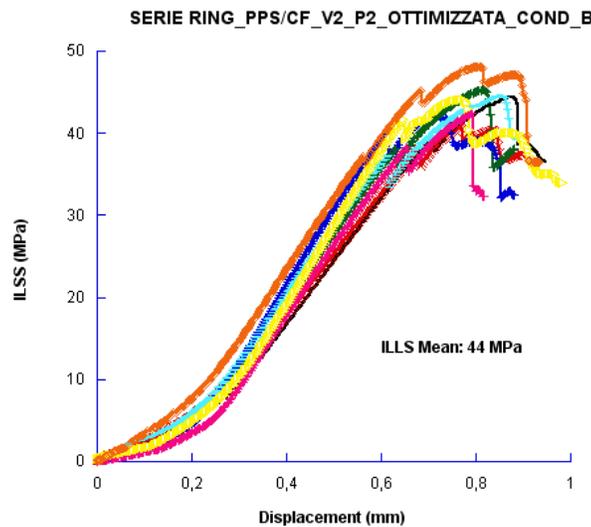


Figura 5.10. Test per la determinazione dell'ILSS condotto su ring in PPS/CF condizionati e facenti parte del lotto realizzato con V pari 4mm/s e P pari a 1.5 bar.

5.3- Studio del grado di cristallinità

I meccanismi di *cristallizzazione* di compositi termoplastici a matrice semicristallina sono molto complicati poiché diversi fattori quali il peso molecolare del polimero, la presenza di rinforzo, il tempo di stampaggio durante la fusione e la velocità di raffreddamento influenzano il *grado di cristallinità* della matrice polimerica. Nel *processo di consolidamento in "situ"* di CFRP a matrice termoplastica il materiale è soggetto ad una complessa storia termica che è caratterizzata da fenomeni di fusione repentina del materiale, raffreddamento non isoterma e *annealing*. Di seguito viene descritto lo studio del *grado di cristallinità* di CFRP a matrice termoplastica in PPS/IM7 realizzati con il *processo di consolidamento in "situ"* ("*Fiber Placement Assisted*") e la sua correlazione con i dati delle prove meccaniche di *interlaminar shear strength* (ILSS).

Per lo studio del *grado di cristallinità* sono state svolte delle analisi termiche con un *calorimetro a scansione differenziale (DSC)* in uso presso il *D.I.M.P. dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II"* su provini prelevati da anelli in composito realizzati in differenti condizioni di processo così come definito nella tabella 5.5.

Ring in PPS/CF	Temperatura impostata [°C]	Velocità rotazione mandrino [mm/s]	Pressione di Consolidamento [bar]
N°1	420 °C	2	1
N°2	420 °C	2	1.5
N°3	420 °C	2	2
N°4	420 °C	4	1
N°5	420 °C	4	1.5
N°6	420 °C	4	2
N°7	420 °C	6	1
N°8	420 °C	6	1.5
N°9	420 °C	6	2

Tabella 5.5. Descrizione dei parametri di processo adottati per la realizzazione di Ring in composito in PPS/CF.

Per la determinazione del *grado di cristallinità* è stata impiegata la seguente formula:

$$C_r = \frac{H_T}{H_U} \quad (5.3)$$

dove:

H_T = calore totale di cristallizzazione ad una data condizione di processo, J/g

H_U = calore ultimo teorico di cristallizzazione del polimero totalmente cristallino pari a 120 J/g⁵⁹.

Tutte le prove al DSC sono state condotte prelevando da anelli in composito, realizzati con il *processo di consolidamento in "situ"*, come descritto nella tabella 5.5, dei campioni di materiale.

In tutte le prove è stata adottata la stessa procedura che ha previsto una semplice scansione da temperatura ambiente fino a fine picco di fusione con una velocità di riscaldamento pari a 10 °C/min. Le prove sono state condotte in aria e non in azoto poiché si sono volute simulare le reali condizioni ambientali in cui avviene il processo.

Inoltre in tutte le prove il peso del polimero, informazione necessaria per la misura del calore H_T (J/g), è stato determinato moltiplicando il peso del composito per la frazione in massa di resina pari a circa il 30%.

Nella figura 5.11 è riportato il DSC di un campione di preimpregnato in PPS/CF non processato. Come si può notare, è presente un picco esotermico subito dopo la temperatura di transizione vetrosa. Tale evidenza è giustificata dal fatto che il materiale ha subito il raffreddamento “*quenching*” dallo stato fuso. Non in tutte le analisi svolte sui anelli in composito sono stati trovati dei picchi esotermici. Tale evidenza ci permette di ipotizzare che le velocità di raffreddamento durante il *processo di consolidamento in “situ”* di CFRP a matrice termoplastica non sono tanto più elevate di quelle che si manifestano durante il “*quenching*” dallo stato fuso. A tal proposito si deve tener presente che durante la realizzazione di CFRP in termoplastico con il *processo di consolidamento in “situ”* il materiale già consolidato è soggetto ad *annealing* della matrice polimerica dovuta al riscaldamento provocato da gas riscaldante che consolida il *ply* successivo.

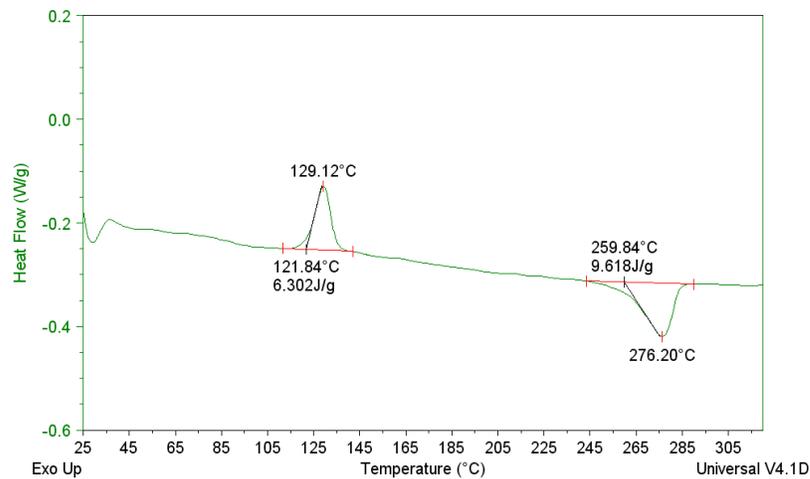


Figura 5.11. Analisi termica (DSC) eseguita su di un campione di prepreg in PPS/CF di peso pari a 10 mg e con rampa di riscaldamento pari a 10°C/min.

Di seguito nelle figure 5.12, 5.13 e 5.14 sono riportati dei DSC di campioni prelevati da anelli in PPS/IM7 rispettivamente ottenuti variando le condizioni di processo.

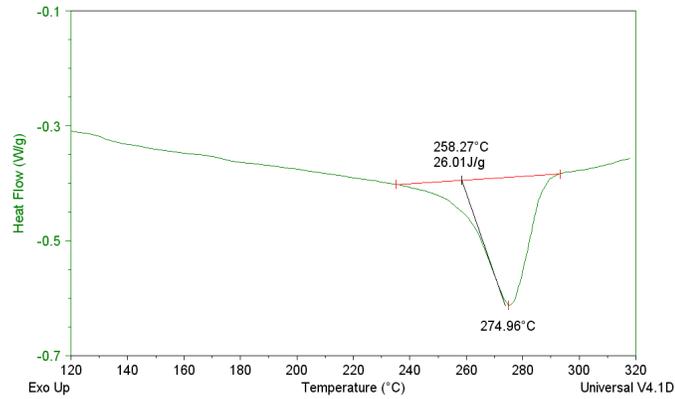


Figura 5.12. Analisi termica (DSC) eseguita su di un campione di composito prelevato dal ring N°9 in PPS/IM7 e con rampa di riscaldamento pari a 10°C/min.

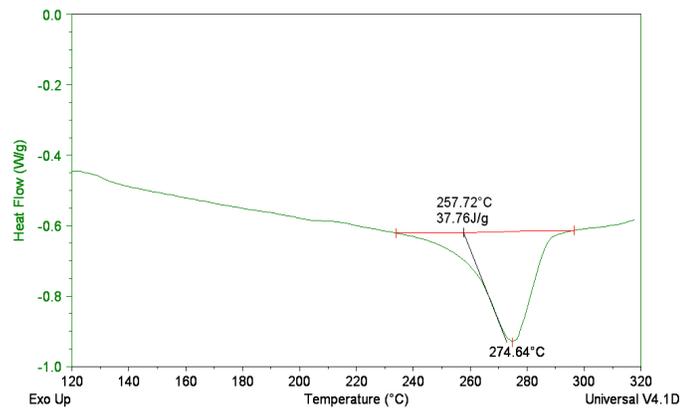


Figura 5.13. Analisi termica (DSC) eseguita su di un campione di composito prelevato dal ring N°5 in PPS/IM7 e con rampa di riscaldamento pari a 10°C/min.

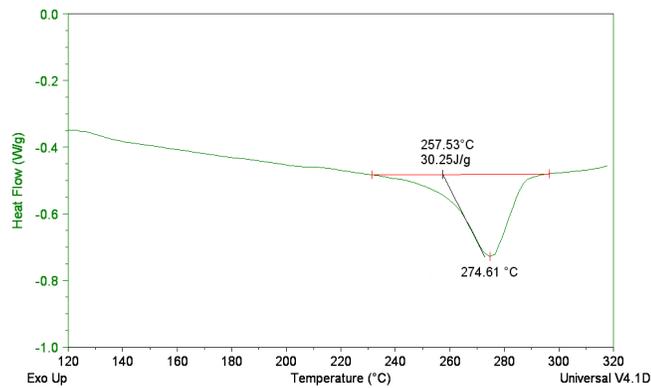


Figura 5.14. Analisi termica (DSC) eseguita su di un campione di composito prelevato dal ring N°6 in PPS/IM7 e con rampa di riscaldamento pari a 10°C/min.

Nella tabella 5.6 non riportati i risultati dello studio condotto sul *grado di cristallinità* sotto ciascuna condizione di processo. Il *grado di cristallinità* varia da un valore minimo pari al 19.41% a un valore massimo del 31.46%.

<i>Ring</i>	<i>Onset Temperature</i> [°C]	<i>Melting Temperature</i> [°C]	<i>H_T</i> [J/g]	<i>Grado di cristallinità</i> %
1	258.26	274.79	34.76	28.9
2	254.37	275.2	33.01	27.5
3	257.02	275.1	30.77	25.64
4	257.38	275.5	35.01	29.2
5	257.72	274.64	37.76	31.46
6	257.23	274.61	30.25	25.2
7	258.04	274.38	27.75	23.12
8	258.44	274.49	23.30	19.41
9	258.27	274.96	26.01	22
<i>pregreg</i>	259.84	276.2	9.62	8

Tabella 5.6. *Grado di cristallinità di ring in composito in PPS/CF.*

Nel grafico riportato nella figura 5.15 viene descritta la correlazione tra i dati delle prove meccaniche per la determinazione della *resistenza a taglio interlaminare* ILSS e i valori del *grado di cristallinità*. Come si può notare è stato possibile trovare una correlazione dei dati delle prove meccaniche e delle analisi termiche per lo studio del *grado di cristallinità*. In particolare all'aumentare del *grado di cristallinità*, si è registrato un aumento dei valori di *resistenza a taglio interlaminare*, e inoltre il valore maggiore del *grado di cristallinità* corrisponde al provino prelevato dall'anello in composito realizzato con le condizioni di processo ottimizzate (temperatura pari a 420°C, pressione pari a 1.5 bar e velocità pari a 4 mm/s) a cui corrisponde il più elevato valore di ILSS.

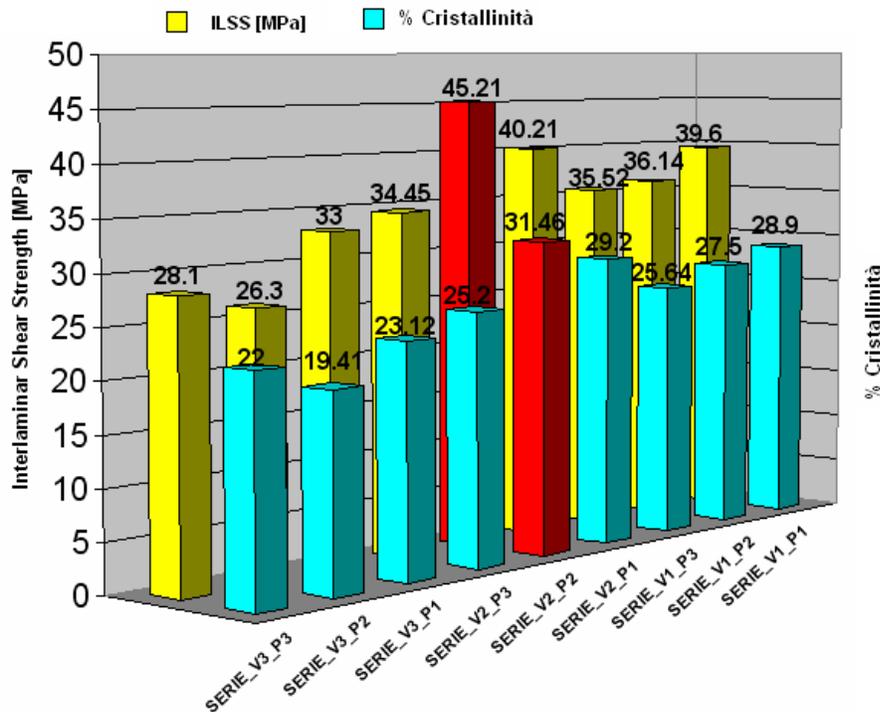


Figura 5.15. Correlazione tra i dati delle prove meccaniche per la determinazione della resistenza a taglio interlaminare ILSS e i valori del grado di cristallinit .

5.4 - Microscopia ottica di anelli in composito a matrice termoplastica

La tecnica di *microscopia ottica*   stata impiegata per valutare la qualit  di manifattura di anelli in composito realizzati con la tecnica di *consolidamento in situ* (*Fiber Placement Assisted*).

Di seguito sono riportati e discussi i risultati dell’analisi eseguita sia su anelli in composito realizzati con le condizioni ottimizzate sia su quelli realizzati variando le condizioni di processo come descritto nel capitolo 4.

Prima dell’acquisizione delle immagini le superfici sono state smerigliate manualmente con carte abrasive *SiC P320* e *SiC P800*.

I campioni da analizzare, aventi una forma ad arco di circonferenza, sono stati ottenuti tagliando gli anelli in composito in PPS/IM7 ottenuti con la troncatrice metallografia *HERGON MT70*.

Nella figura 5.16   rappresentato il provino con la descrizione dello schema di taglio per 4 campioni.

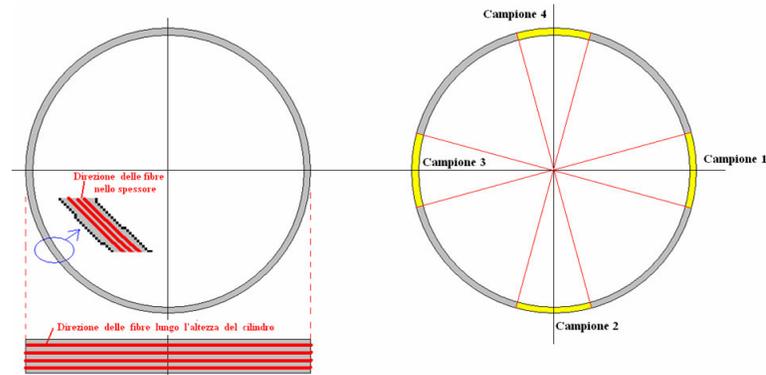


Figura 5.16. Descrizione dello schema di taglio per 4 campioni di un ring in composito.

Dall'osservazione delle figure 5.17 (a) e 5.17 (b) si notano che entrambi i provini presentano problemi di manifattura comuni (stabilità dimensionale e per alcuni campioni parziale deconsolidamento dei primi *ply* depositati)

Tale problematica è stata riscontrata in tutti i provini, sia per i *ring* ottenuti dal taglio di anelli in composito in PPS/IM7 realizzati con le condizioni di processo ottimizzate (T_{processo} pari a 420 °C, velocità di avvolgimento pari a 4mm/s e pressione di compattazione pari a 1.5 bar) che per quelli ottenuti variando le condizioni di processo.

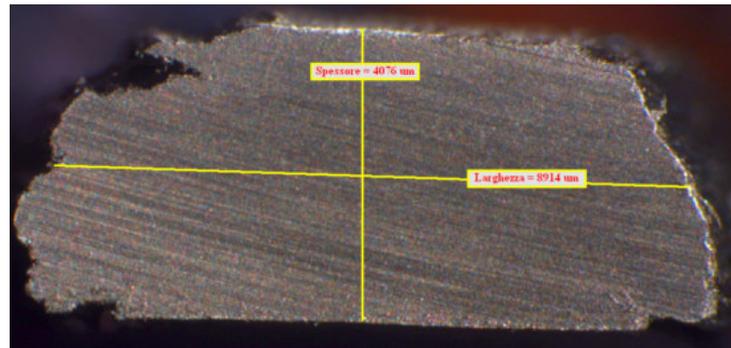


Figura 5.17 (a). Immagine al MZ 12 con obj.2x di un campione ottimizzato della serie PPS/CF_420°C_V4_1.5bar.

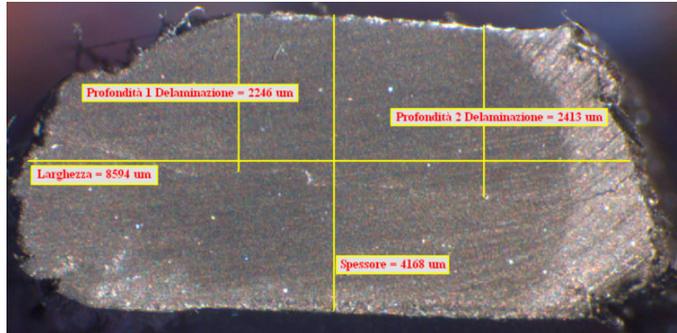


Figura 5.17 (b). Immagine al MZ 12 con obj. 2 x di un provino non ottimizzato della serie PPS/CF_420°C_V2_1bar.

In aggiunta in tutti provini analizzati facenti parti di anelli in composito realizzati in condizioni non ottimizzate sono stati riscontrati problemi di manifattura legati alla presenza di porosità e microcricche distribuite nello spessore in modo casuale, tali osservazioni non sono state riscontrate nelle osservazioni eseguite sui campioni della serie ottimizzata.

Nella figura 5.18 è riportata l'immagine delle osservazioni fatte su di un provino della serie non ottimizzate prima e dopo il *testing* meccanico per la determinazione della *resistenza a taglio interlaminare*. Come si può notare il provino dopo il test meccanico presenta due delaminazioni a due diversi valori di profondità rispettivamente a 1140 µm per la prima delaminazione e 2978 µm per la seconda.

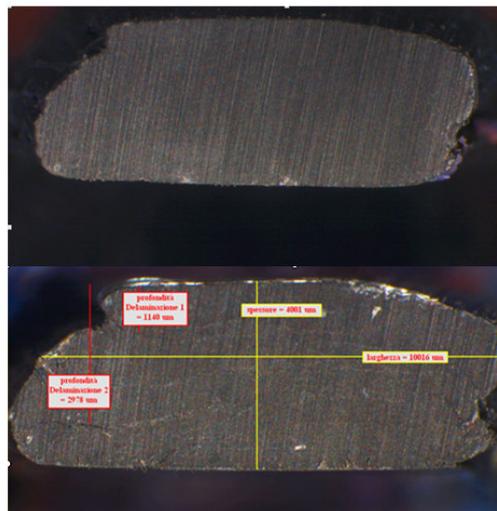


Figura 5.18. Osservazioni fatte su di un provino della serie non ottimizzate PPS/IM7_420°C_V2_P1bar prima e dopo del *testing* meccanico per la determinazione della *resistenza a taglio interlaminare*.

Nelle figura 5.19 è mostrata l'immagine di un provino ottimizzato non condizionato prima e dopo il *testing* meccanico per l'ILSS.

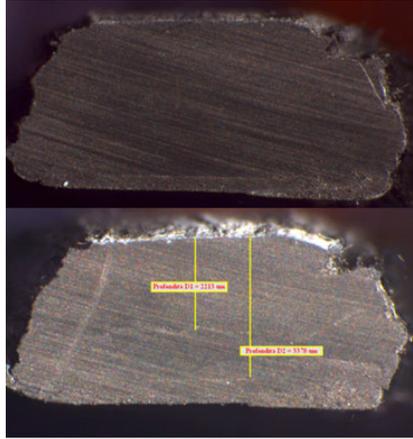


Figura 5.19. Immagine al MZ 12 con obj. 2 x di un provino ottimizzato non condizionato prima e dopo il *testing* meccanico per l'ILSS.

Nella figura 5.20 è mostrata l'immagine di un provino ottimizzato condizionato in azoto liquido secondo la procedura descritta nel capitolo 3 prima e dopo il *testing* meccanico per l'ILSS.

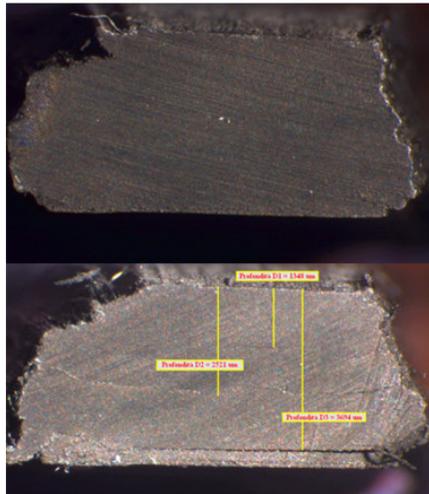


Figura 5.20 Immagine al MZ 12 con obj. 2 x di un provino ottimizzato condizionato in azoto liquido prima e dopo il *testing* meccanico per l'ILSS.

L'effetto del condizionamento in azoto liquido, come si può osservare dal confronto delle immagini nel provino ottimizzato non condizionato e condizionato prima del *testing* meccanico, non evidenzia presenza di difetti indotti dal

condizionamento, tuttavia dopo il *testing* i provini condizionati presentano un maggior numero di delaminazioni.

5.5 - Controlli non distruttivi di anelli in composito

Lo studio di compositi polimerici avanzati impiegabili per applicazioni spaziali strutturali come i CFRP a matrice termoplastica utilizzati in questo lavoro di tesi, richiede dato l'elevato costo di manifattura e l'elevata efficienza richiesta da questi materiali, l'uso di tecniche di controllo di qualità non invasive altamente efficienti. Per tale motivo la tecnica di *controllo non distruttiva (NDE)* si è dimostrata un indispensabile mezzo di controllo della qualità del processo. Con le tecniche *NDE* infatti, i difetti dovuti a imperfezioni nel processo di manifattura come delaminazioni o porosità, possono essere rilevati con elevata accuratezza. Molti studi sono stati condotti sugli effetti negativi sulle proprietà meccaniche relativi alla presenza di vuoti in CFRP a matrice polimerica. In particolare sono stati studiati la loro formazione, le caratteristiche morfologiche e gli effetti relativi.

La presenza di porosità in CFRP a matrice termoplastica può essere dovuta a diverse cause. Sia i materiali costituenti che il processo di fabbricazione possono contribuire all'insorgere di vuoti nel laminato composito. In particolare la porosità dipende da variabili di processo quali la temperatura, le velocità di riscaldamento e le pressioni applicate durante il processo di manifattura. Gli studi condotti in letteratura trattano quasi del tutto CFRP a matrice termoindurenti dal momento che l'impiego di CFRP a matrice termoplastica per applicazioni aerospaziali è solo recente.

Gli studi condotti da *Stone et al.*⁶⁰ hanno mostrato che in laminati termoindurenti i vuoti tendono ad essere piccoli e di forma sferica per piccole frazioni volumetriche di porosità (meno del 1.5%) mentre sono più grandi e di forma cilindrica per percentuali più elevate.

In CFRP a matrice polimerica, gli effetti della porosità sulle proprietà meccaniche dipendono dalle caratteristiche dei materiali costituenti ma in misura maggiore dal

comportamento della matrice polimerica impiegata. Gli studi condotti da *Whithney*⁶¹ e *Johnson et al*⁶² riportano che CFRP a matrice polimerica con matrici a comportamento fragile e duttile hanno differenti effetti sulle proprietà meccaniche della porosità. In aggiunta, gli effetti della porosità possono essere diversi in funzione dei differenti tipi di stati di stress e direzioni di deformazione. Infatti in un laminato composito nei casi di carichi di *shear* e trasversali, la resistenza al carico in direzione delle fibre di rinforzo è meno sensibile alla presenza di porosità. In generale, la presenza di porosità in laminati compositi causa effetti a livello microscopico come la locale riduzione dell'adesione fibra e matrice e l'inizio della crescita delle cricche e a livello macroscopico come l'effettiva riduzione della sezione trasversale alle fibre della matrice polimerica.

Dato che un singolo poro rappresenta uno *scatter* per le onde elastiche che si propagano nel laminato, l'attenuazione ultrasonica è stata comunemente usata per determinare i livelli di porosità in CFRP a matrice polimerica. In particolare negli studi condotti da *Almeida et al*⁶³, la porosità stimata mediante l'attenuazione ultrasonica è stata correlata ai valori di resistenza meccanica nel composito. Infine, nel lavoro svolto da *A. Demma et al*⁶⁴, sono stati determinati gli effetti della porosità sulla resistenza meccanica attraverso lo studio dell'attenuazione del segnale ultrasonoro in CFRP a matrice termoplastica unidirezionali (PEEK/CF) realizzati con la tecnologia di processo di "*Tow placement*" di materiali nella forma di *prepreg*. Per le prove *NDE* è stata utilizzata l'apparecchiatura descritta nel capitolo 3.

In totale sono stati analizzati 6 provini cilindrici identificati nella tabella 5.7.

Identificazione dei provini in CFRP PPS/CF analizzati mediante la tecnica NDE	
N°	Descrizione
1.	Ring in PPS/CF_20 Ply_cond_LN2_tipo_B*
2.	Ring in PPS/CF_20 Ply_non_cond
3.	Ring in PPS/CF_40 Ply_cond_LN2_tipo_B
4.	Ring in PPS/CF_40 Ply_non_cond
5.	Ring in PPS/CF_40 Ply_Pcons_1bar_non_cond
6.	Ring in PPS/CF_40 Ply_Pcons_2bar_non_cond

Tabella 5.7. Identificazione dei provini in CFRP PPS/CF analizzati mediante la tecnica NDE.

I primi quattro provini sono stati ottenuti utilizzando la tecnologia di *processo di consolidamento in "situ"* ("*Fiber Placement Assisted*") di compositi matrice termoplastica descritta nel capitolo 1, con i parametri di processo impostati nella configurazione ottimale ($T = 420^{\circ}\text{C}$, Pressione = 1.5 bar e Velocità = 4 mm/s) che massimizza le proprietà meccaniche in termini di *Interlaminar shear strength*. Invece i provini n°5 e n°6 sono stati ottenuti con la stessa tecnologia di processo ma con pressioni di consolidamento differenti pari rispettivamente a 1 e 1.5 bar. Per ogni tipologia di provino sono state eseguite delle indagini posizionando il trasduttore sia internamente che esternamente al *ring* in composito per indagare le caratteristiche di adesione su entrambi le facce dell'anello in composito. Per tutti i grafici riprodotti si presenta il problema del consolidamento dei primi *ply* ad inizio processo di deposizione, riscontrabile sia ispezionando il campione internamente che esternamente, ed evidenziato dall'attenuazione per riflessione nei primi *ply* del segnale *US*, causato dal fatto che l'impiego di un mandrino metallico, anche se preriscaldato, comporta durante il processo di deposizione per i primi *ply* un elevato scambio termico che limita le condizioni di consolidamento. Nelle figure 5.21-5.28 i grafici mostrano che tra provini non condizionati e provini condizionati criogenicamente in azoto liquido non ci sono sostanziali differenze a parte una maggiore lieve attenuazione per i provini condizionati: il

* Cond_LN2_tipo_B: con questa frase si indica la procedura di condizionamento criogenico in azoto liquido adottata che ha previsto una prima fase di raffreddamento da temperatura ambiente a 77 K per 6 ore seguito dal riscaldamento fino a 300 K e successivo nuovo riscaldamento a 350 K in 10 minuti e nuovo raffreddamento a temperatura ambiente

segnale *US* attraversa il campione presentando delle attenuazioni a ridosso dei pimi *ply* come prima descritto, poi si propaga nel campione in un tratto centrale compattato e arriva agli ultimi *ply* dove è presente ancora una certa attenuazione prodotta da una non perfetta compattazione dovuta all'elevato scambio termico con l'ambiente esterno.

In particolare nella figura 5.21 si evidenzia una bassa compattazione degli strati prossimi alla superficie, evidenziata dalla presenza di numerosi picchi a ridosso di questa. Mentre in figura 5.22 si evidenziano delaminazioni in corrispondenza delle due superfici del campione. In figura 5.23 si evidenziano porosità negli strati a ridosso della superficie d'ingresso del segnale, ed anche nel restante spessore.

Nelle restanti figure 5.29-5.32 sono rappresentati i grafici in formato *A-Scan* del segnale *US* di anelli in composito in PPS/IM7 ottenuti con il processo descritto nel capitolo 1 e 4 e con pressioni di compattazione rispettivamente, 1 e 2 bar. I grafici mostrano che qualitativamente sia per i primi *Ply* e per gli ultimi sono presenti delle superfici di interfaccia che riflettono e attenuano il segnale *US* e anche all'interno è presente una scarsa compattazione, tale evidenza si correla anche con i dati di *resistenza a taglio interlaminare (ILSS)* dell'analisi meccanica svolta sugli stessi campioni che mostrano ridotte performance meccaniche rispetto a provini realizzati con condizioni di processo ottimali.

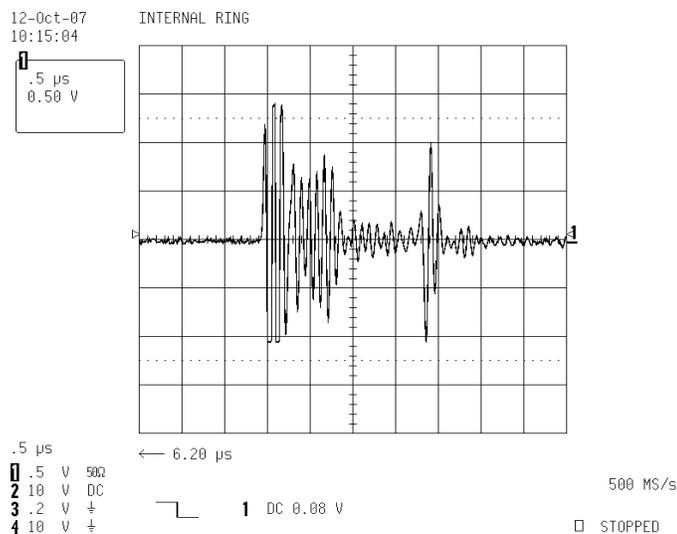


Figura 5.21. Rappresentazione del segnale *US* in formato *A-scan*: provino *Int-Ring_PPS/CF_20Ply_ott._cond_LN2_tipo_B*.

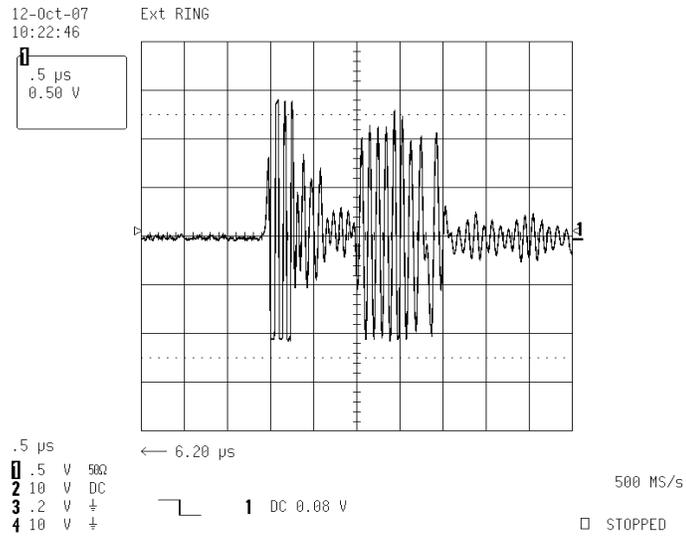


Figura 5.22. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Ext-Ring_PPS/CF_20Ply_ott._cond_LN2_tipo_B.

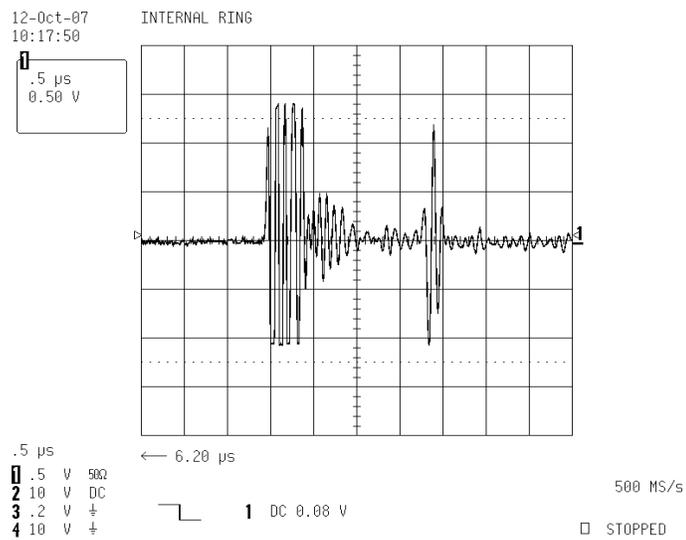


Figura 5.23. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Int-Ring_PPS/CF_20Ply_ott._non_condizionato.

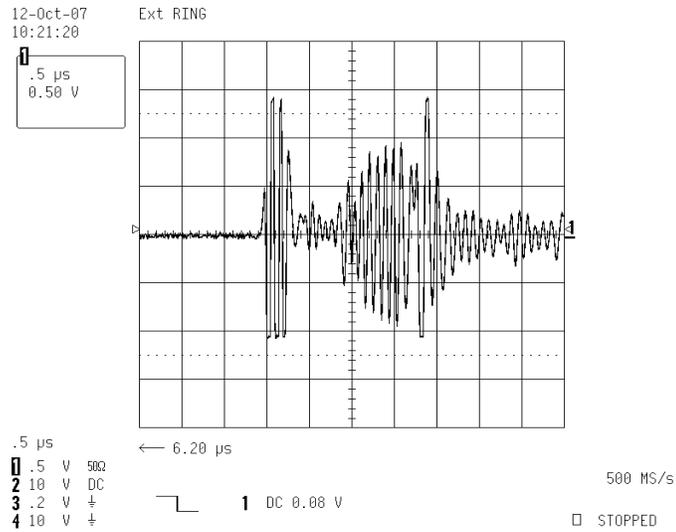


Figura 5.24. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Ext-Ring_PPS/CF_20Ply_ott._non_condizionato.

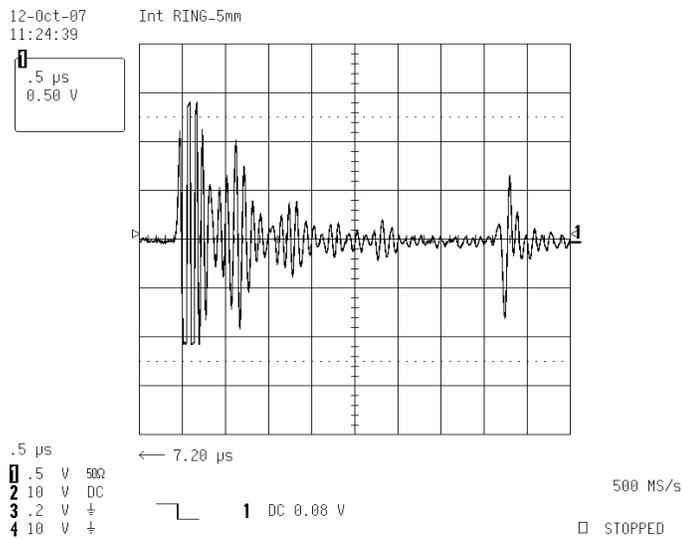


Figura 5.25. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Int-Ring_PPS/CF_40Ply_ott._cond_LN2_tipo_B.

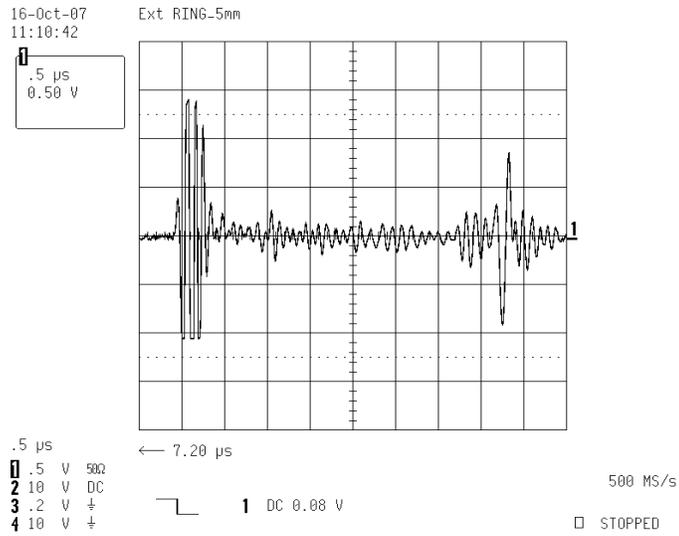


Figura 5.26. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Ext-Ring_PPS/CF_40Ply_ott._cond_LN2_tipo_B.

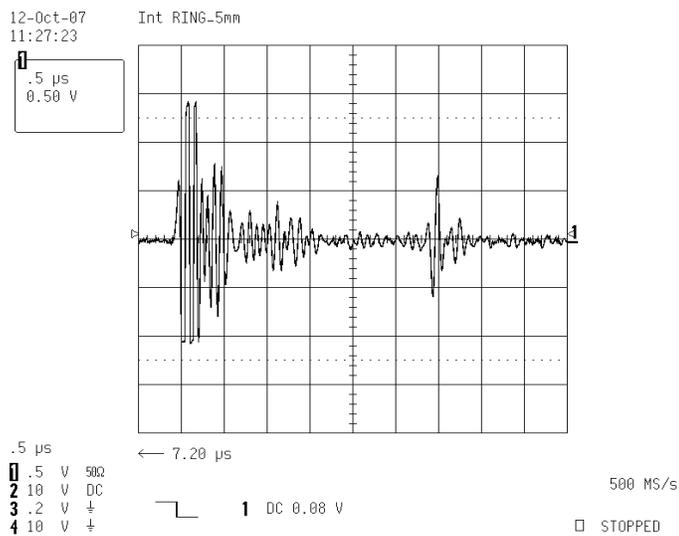


Figura 5.27. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Int-Ring_PPS/CF_40Ply_ott._non_condizionato.

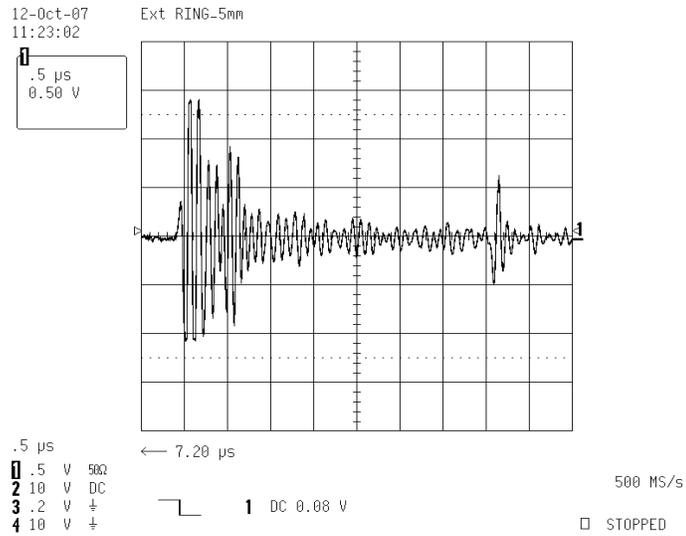


Figura 5.28. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Ext-Ring_PPS/CF_40Ply_ott._non_condizionato.

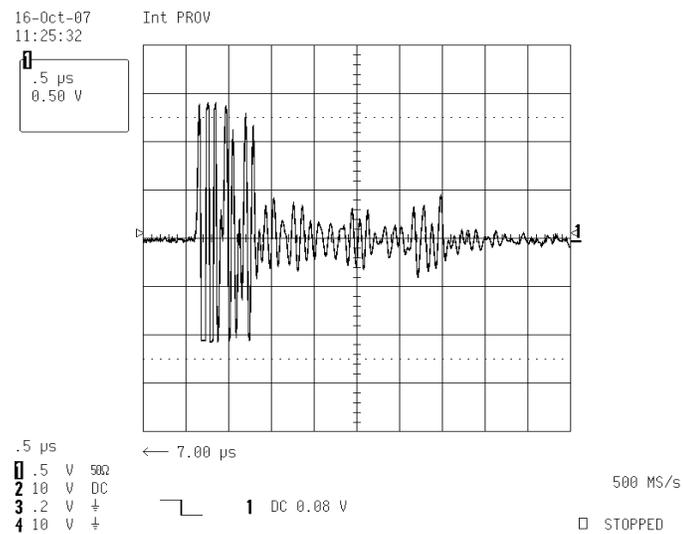


Figura 5.29. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Int-Ring_PPS/CF_40Ply_P_1bar._non_condizionato.

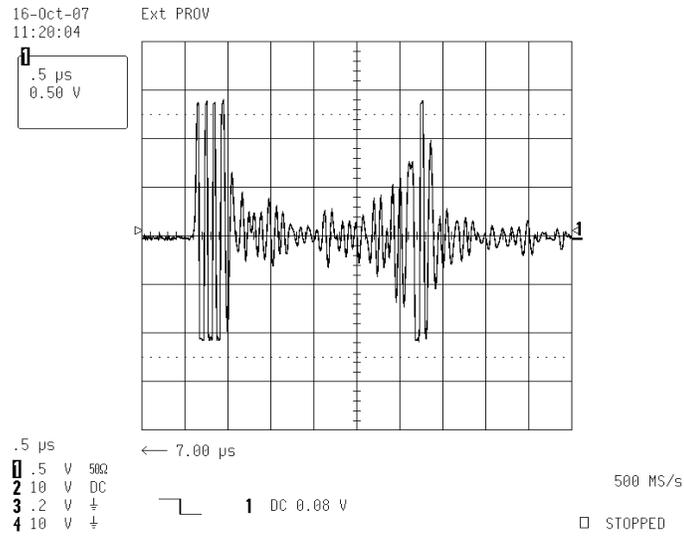


Figura 5.30. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Ext-Ring_PPS/CF_40Ply_P_1bar._non_condizionato.

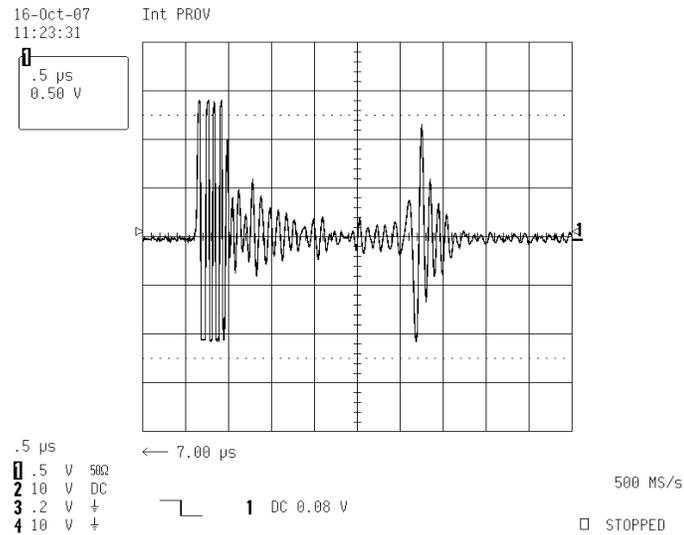


Figura 5.31. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Int-Ring_PPS/CF_40Ply_P_2 bar._non_condizionato.

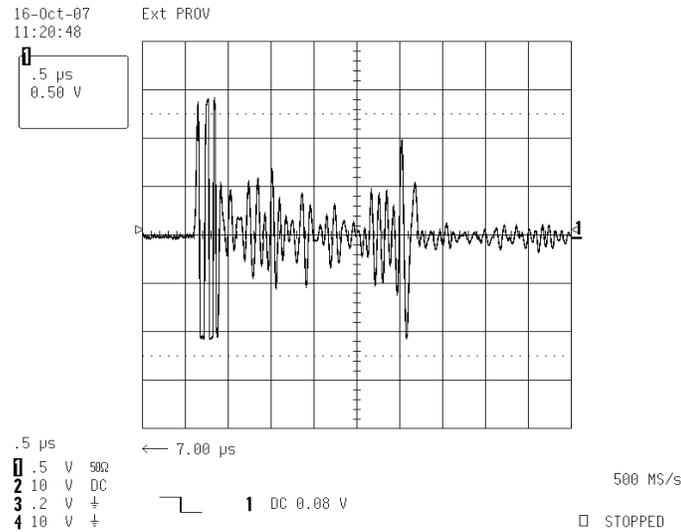


Figura 5.32. Rappresentazione del segnale US in formato A-scan: provino Ext-Ring_PPS/CF_40Ply_P_2 bar._non_condizionato.

5.6- Microscopia ottica di pannelli

La tecnica di microscopia ottica è stata impiegata per valutare la qualità di laminati piani in composito realizzati con la tecnica di processo di stampaggio a compressione.

Di seguito sono riportati e discussi i risultati dell'analisi eseguita su manufatti non condizionati e condizionati in azoto liquido.

Nelle tabelle 5.8 sono riportati le tipologie di pannelli analizzati.

ID. MATERIALE	SEQUENZA DI LAMINAZIONE	TRATTAMENTO
PEEK/CF_UD	[0] _s	NC
PEEK/CF_UD_C	[0] _s	COND.
PEEK/CF_UD	[0/90] _s	NC
PEEK/CF_UD_C	[0/90] _s	COND.
PEEK/CF_UD	[0/+45/90/-45] _s	NC
PEEK/CF_UD_C	[0/+45/90/-45] _s	COND.

ID. MATERIALE	SEQUENZA DI LAMINAZIONE	TRATTAMENTO
PPS/CF_UD	[0] _s	NC
PPS/CF_UD_C	[0] _s	COND.
PPS/CF_UD	[0/90] _s	NC
PPS/CF_UD_C	[0/90] _s	COND.
PPS/CF_UD	[0/+45/90/-45] _s	NC
PPS/CF_UD_C	[0/+45/90/-45] _s	COND.

ID. MATERIALE	SEQUENZA DI LAMINAZIONE	TRATTAMENTO
TPI/CF_UD	[0] _s	NC
TPI/CF_UD_C	[0] _s	COND.
TPI/CF_UD	[0/90] _s	NC
TPI/CF_UD_C	[0/90] _s	COND.
TPI/CF_UD	[0/+45/90/-45] _s	NC
TPI/CF_UD_C	[0/+45/90/-45] _s	COND.

Tabella 5.8. Tipologia di pannelli investigati.

Prima dell'acquisizione delle immagini le superfici sono state smerigliate manualmente con carte abrasive SiC P320 e SiC P800.

Dall'osservazione in sezione dei pannelli realizzati non si sono riscontrati effetti del condizionamento criogenico sui pannelli infatti, non sono presenti delaminazione e microcricche prodotte dal particolare condizionamento né porosità diffuse.

5.7 - Analisi non distruttiva di pannelli in composito

Per valutare la qualità della manifattura di pannelli piani in termoplastico realizzati attraverso la tecnologia di stampaggio a compressione è stata utilizzata la tecnica di analisi non distruttiva descritta nel capitolo 3.

In questo paragrafo sono riportati i risultati delle analisi condotte su due tipologie di pannelli piani non condizionati e condizionati in azoto liquido da cui sono stati prelevati i provini per le prove meccaniche di trazione statica.

Nella tabella 5.9 sono descritti la tipologia di pannelli investigati:

ID. MATERIALI	TIPOLOGIA
01_UD_PEEK/IM7	Non Condizionato
02_UD_PEEK/IM7_C	Condizionato in azoto liquido
03_UD_PPS/IM7	Non Condizionato
04_UD_PPS/IM7_C	Condizionato in azoto liquido

Tabella 5.9. Indicazione della tipologia di pannelli analizzati.

Nelle figure 5.33 e 5.34 sono riportati i grafici relativi alle indagini NDE eseguite sui pannelli delle serie 01_UD_PEEK/IM7 e 02_UD_PEEK/IM7_C. Per ogni

figura sono indicati con lettere a) e c) gli istogrammi e con lettere b) e d) i grafici che sono *C-scan* relativi all'ampiezza del segnale (*C-Scan Amp.*) e al tempo di volo (*C-Scan ToF*).

Dai grafici contenuti nelle figura 5.33/b e 5.33/d relativi ad un laminato piano in PEEK/IM7 non condizionato si osserva che il provino è omogeneo ovvero non vi sono porosità né delaminazioni. Tale comportamento si evidenzia anche nel grafico relativo ai tempi di volo, pertanto il provino risulta essere ben compattato. Osservando i grafici contenuti nelle figura 5.34/b e 5.34/d relativi ad un laminato piano in PEEK/IM7 condizionato in azoto liquido dal *C-Scan* di ampiezza e *ToF* si osserva che il campione è omogeneo e ben compattato .

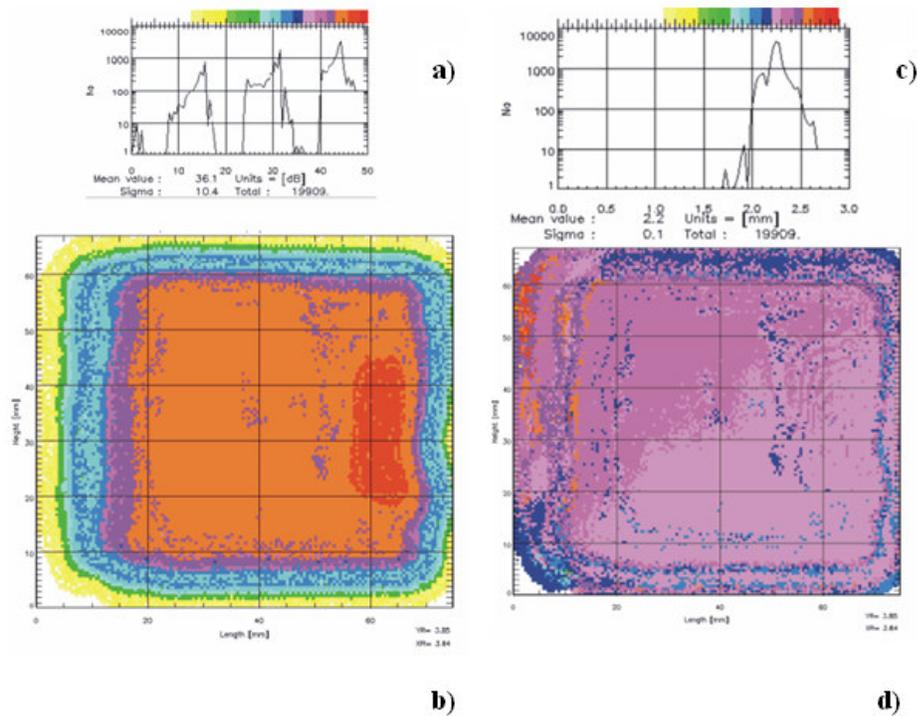


Figura 5.33. Indagine NDE per il campione 01_UD_PEEK/IM7: i grafici a e c sono istogrammi e i grafici b e d sono *C-scan* relativi all'ampiezza del segnale e al tempo di volo.

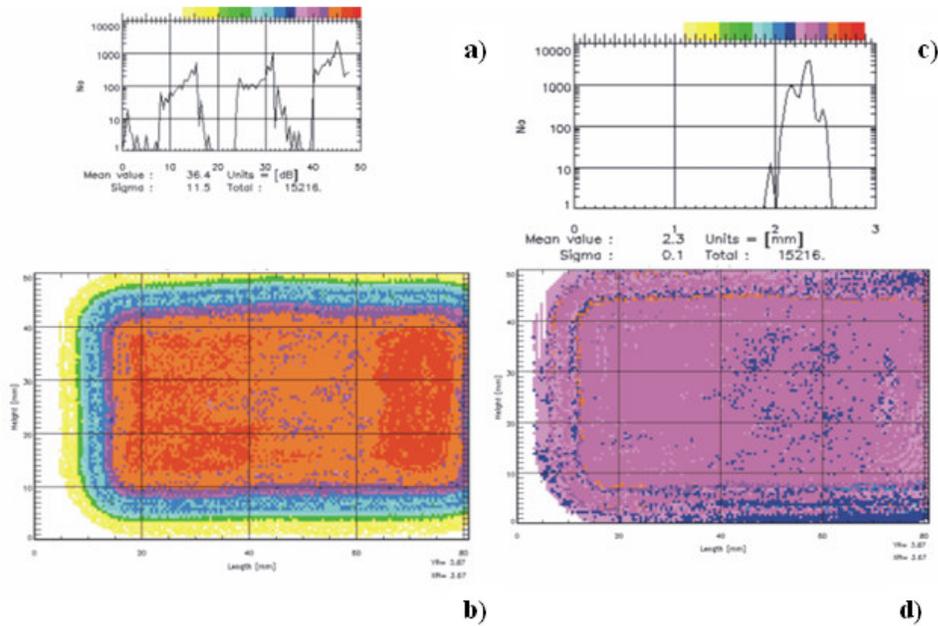


Figura 5.34. Indagine NDE per il campione 02_UD_PEEK/IM7_C.

Nelle figura 5.35 e 5.36 sono riportati i C-scan ottenuti dai pannelli delle serie 03_UD_PPS/IM7 e 04_UD_PPS/IM7_C. Per ogni figura sono indicati con lettere a) e c) gli istogrammi e con lettere b) e d) i grafici che sono C-scan relativi all'ampiezza del segnale (*C-Scan Amp.*) e al tempo di volo (*C-Scan ToF*).

Osservando i grafici contenuti nelle figura 5.35/b e 5.35/d relativi ad un laminato piano in PPS/IM7 non condizionato nel C-Scan di ampiezza è presente una sufficiente un'omogeneità di compattazione con esclusione di due zone circoscritte. Tale comportamento si evidenzia anche nel grafico relativo ai tempi di volo seppure ci siano delle leggere variazioni di spessore indotte forse dal processo di manifattura.

Osservando i grafici contenuti nelle figura 5.36/b e 5.36/d relativi ad un laminato piano in PPS/IM7 condizionato, nel grafico relativo ai tempi di volo (*C-Scan ToF*) si evince la presenza di zone con minore spessore a cui corrisponde nel grafico C-Scan delle ampiezze un segnale di ampiezza maggiore, ciò denota la presenza di una delaminazione.

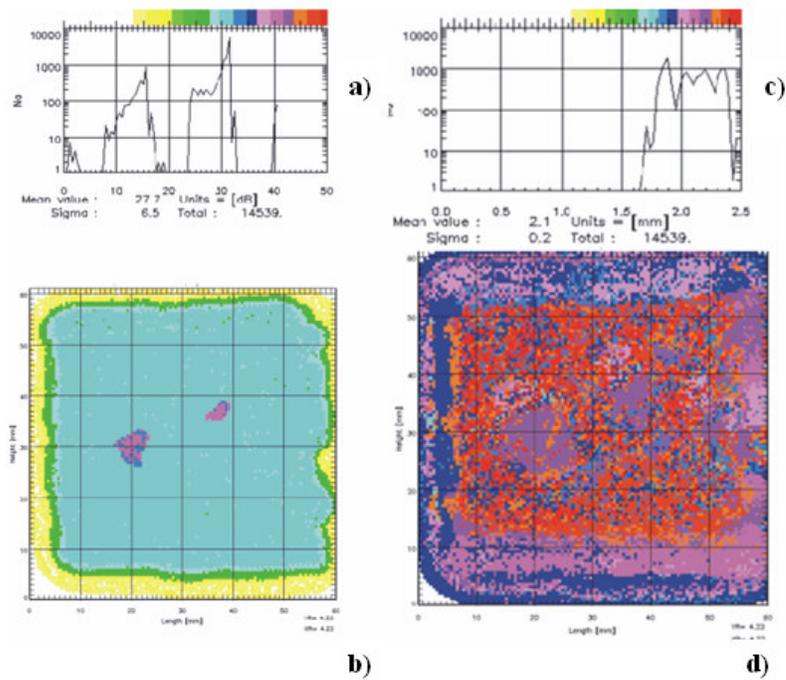


Figura 5.35. Indagine NDE per il campione 03_UD_PPS/IM7.

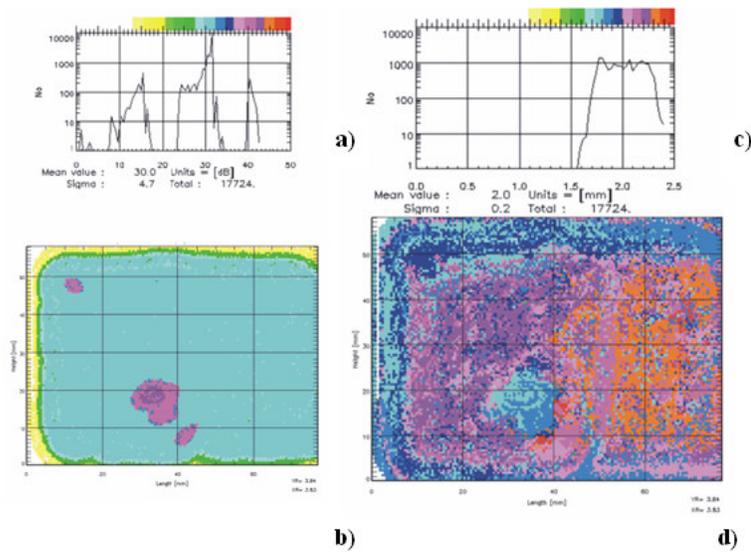


Figura 5.36. Indagine NDE per il campione 04_UD_PPS/IM7_C.

L'analisi svolta su pannelli piani unidirezionali realizzati con il processo di stampaggio a compressione ha evidenziato che in tutti i provini della serie PEEK/IM7 e PPS/IM7 il processo non influenza in maniera radicale la qualità dei manufatti in termini di presenza di porosità e/o laminazioni essendo queste ultime,

quando presenti, circoscritte a piccole zone. Inoltre l'indagine non distruttiva NDE svolta su pannelli unidirezionali condizionati in azoto liquido non ha evidenziato fenomeni di danneggiamento dovuti a stress termici subiti quali delaminazioni.

Capitolo 6 - Risultati e discussione: caratterizzazione dei pannelli realizzati

6.1 - Analisi meccanica

Sono state condotte delle prove a trazione in accordo alla norma *ASTM* di riferimento, *ASTM D3039*, per determinare le proprietà longitudinali e trasversali di campioni in composito in PPS/IM7 E PEEK/IM7 condizionati e non condizionati. Sono stati testati campioni piani con orientazione delle fibre a 0° e 90° precedentemente analizzati con la tecnica *NDE*.

Le prove di trazione statica sono state eseguite utilizzando la macchina *MTS 810* avente una cella di carico da 250 KN, secondo le modalità descritte nella normativa di riferimento *ASTM D3039-76 (Tensile properties of fiber-resin composites)* seguendo la procedura di prova descritta nel capitolo 3.

Le prove di trazione statica sono state eseguite su provini condizionati in azoto liquido e non condizionati al fine di valutare l'effetto del condizionamento criogenico sulla resistenza meccanica dei materiali impiegati.

Nelle figure 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4 sono riportati i grafici che riassumono i risultati della campagna di test meccanici svolti per la determinazione della resistenza a rottura (σ^{R-0° , σ^{R-90°) e dei moduli elastici (E^0 , E^{90}) nelle direzioni longitudinali e trasversali alle fibre.

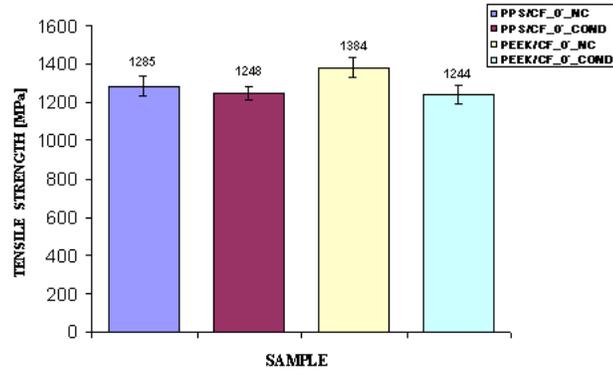


Figura 6.1. Confronto e variazione dei valori di resistenza a rottura in direzione longitudinale per provini compositi in PPS/CF e PEEK/CF non condizionati e condizionati in azoto liquido.

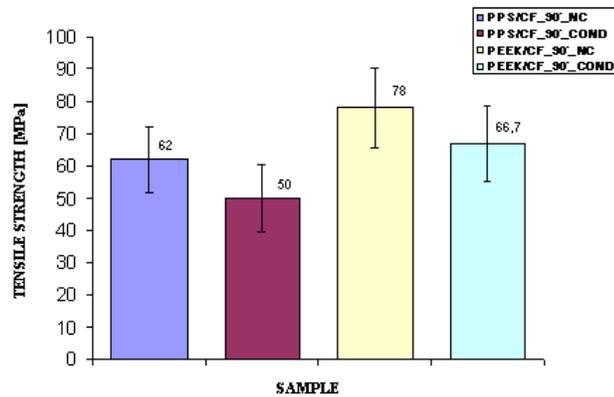


Figura 6.2. Confronto e variazione dei valori di resistenza a rottura in direzione trasversale per provini in composito in PPS/CF e PEEK/CF non condizionati e condizionati in azoto liquido.

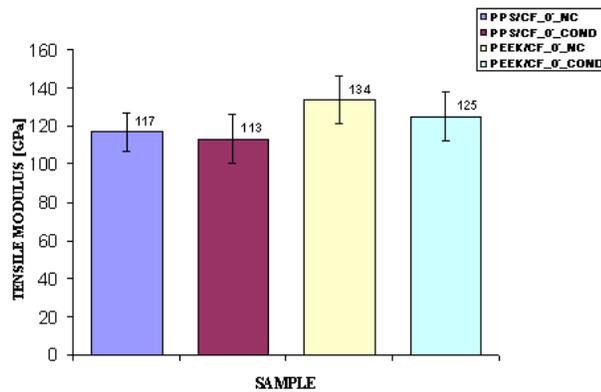


Figura 6.3. Confronto e variazione dei valori dei moduli elastici in direzione longitudinale per provini in PPS/CF e PEEK/CF non condizionati e condizionati in azoto liquido.

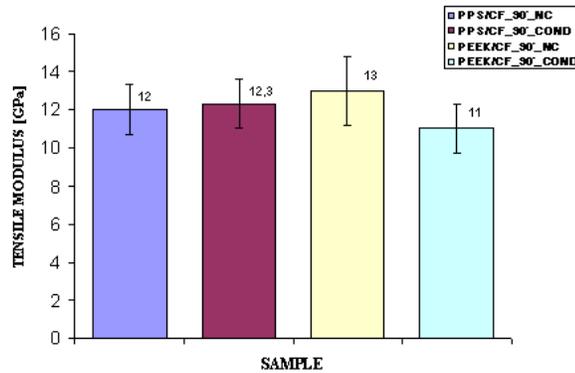


Figura 6.4. Confronto e variazione dei valori di modulo elastico in direzione trasversale per provini in PPS/CF e PEEK/CF non condizionati e condizionati in azoto liquido.

Dall’osservazione dei grafici contenuti nelle figure esposte si possono trarre le seguenti conclusioni: gli effetti del condizionamento criogenico producono una modesta riduzione dei valori di resistenza a trazione in direzione longitudinale alle fibre e in direzione trasversale ad esse. Tale riduzione si manifesta in modo minore anche per i valori dei moduli elastici in direzione normale e parallela alle fibre di rinforzo. In particolare per i provini in composito in PPS/IM7, tra provini non condizionati e condizionati in azoto liquido, si ha una riduzione dei valori dei moduli da 1285 MPa a 1248 MPa mentre per i provini realizzati in PEEK/IM7 si ha una riduzione dei valori dei moduli da 1384 MPa a 1244 MPa. Per quanto riguarda il comportamento a trazione in direzione trasversale alle fibre nei compositi termoplastici indagati per i sistemi PPS/IM7 si ha una riduzione della resistenza passando da provini non condizionati a condizionati da 62MPa a 50 MPa, mentre per il PEEK/IM7 tale differenza è maggiore infatti si ha una riduzione dei valori di resistenza in direzione trasversale da 78 MPa per provini non condizionati a 66.7 MPa per provini condizionati in azoto liquido.

6.1.1 - Confronto con compositi termoindurenti

L’applicabilità di compositi a matrice termoplastica per realizzazione di strutture aerospaziali richiede il confronto delle proprietà meccaniche di questi materiali con quelle di compositi a matrice termoindurente impiegati per applicazioni simili.

Di seguito sono riportati i risultati dell'indagine meccaniche svolte nel corso del progetto *CRYOTANK II* su sistemi compositi a matrice termoindurente per applicazioni aerospaziali.

Nelle figure 6.5-6.8 sono riportati i risultati delle prove a trazione statiche eseguite su di una rosa di tre diversi compositi termoindurenti: EX1515 (resina epossidica/IM7), EX1522 (resina epossidica/IM7) e UF3339 (resina cianato-estere/IM7).^{*}

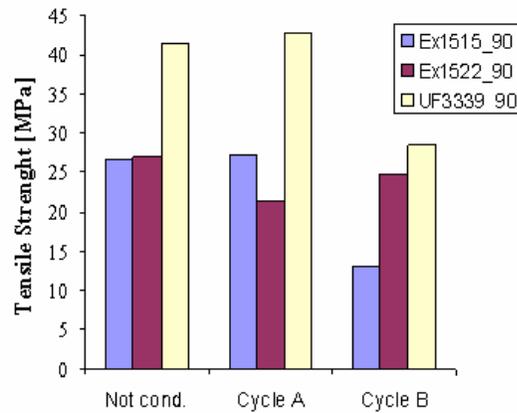


Figura 6.5. Confronto dei valori della resistenza a trazione [MPa] per i campioni della serie EX1515_90, EX1522_90 e UF3339_90.

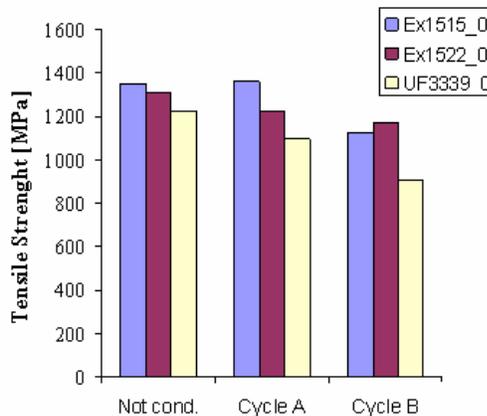


Figura 6.6. Confronto della resistenza a trazione [MPa] per i campioni della serie EX1515_0, EX1522_0 e UF3339_0.

^{*} Per i provini in composito termoindurente il condizionamento definito "Cycle A" ha previsto l'immersione dei provini prima del Test meccanico in azoto liquido per 6 ore, invece il condizionamento definito "Cycle B" è quello adottato in questa tesi di ricerca e descritto nel capitolo 3.

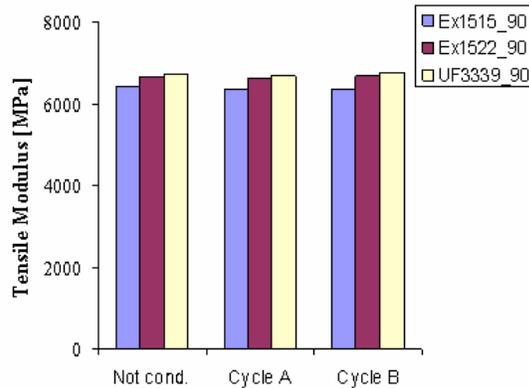


Figura 6.7. Confronto dei valori di modulo elastico [MPa] per i campioni della serie EX1515_90, EX1522_90 e UF3339_90.

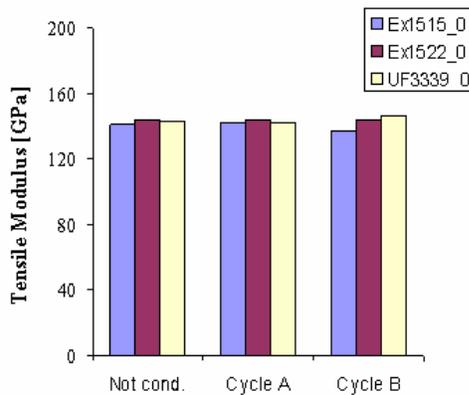


Figura 6.8. Confronto dei valori di modulo elastico [GPa] per i campioni della serie EX1515_0, EX1522_0 e UF3339_0.

Dai grafici si evince che, quando le fibre sono parallele alla direzione di applicazione del carico, i campioni mostrano proprietà simili, mentre per i campioni in cui la matrice polimerica è epossidica i test meccanici migliori sono per i compositi che hanno le fibre disposte a 90° rispetto alla direzione del carico. Per tutti i sistemi analizzati, gli effetti del condizionamento termico causano una leggera riduzione della resistenza a trazione longitudinale e trasversale. La diminuzione della resistenza a trazione trasversale è più evidente per i compositi EX1515/IM7 e UF3339/IM7 per le seguenti ragioni: nel primo caso per il basso grado di cura $\alpha = 0.90$ e nel secondo caso per l'elevata temperatura raggiunta durante i cicli termici imposti (circa 80°C) rispetto alla T_g dell'UF3339/IM7 (86°C).

Dal confronto dei risultati per i compositi termoplastici e quelli termoindurenti si possono fare alcune osservazioni: gli effetti del condizionamento criogenico sulle proprietà meccaniche sono più marcati a parità di tipologia di condizionamento per i compositi termoindurenti che registrano una maggiore perdita di resistenza a trazione rispetto a compositi termoplastici.

6.2 - Interlaminar Shear Strength (ILSS) di pannelli piani

La realizzazione di compositi a matrici termoplastica per applicazioni avanzate, nella fattispecie la realizzazione di strutture criogeniche richiede la conoscenza di caratteristiche meccaniche che diano un'informazione sulla qualità del consolidamento tra i diversi *ply* del manufatto. Per tale motivo sono stati eseguiti i test per l'ILSS.

In questo lavoro di tesi è stata svolta una caratterizzazione meccanica per la determinazione dell'ILSS di laminati in composito termoplastico piani, realizzati attraverso la tecnica dello stampaggio così come descritto del capitolo 3.

Le prove sono state condotte, conformemente alla norma *ASTM 2344* “*Standard Test Method for Apparent Interlaminar Shear Strength of Parallel Fiber Composites*”, utilizzando le attrezzature e le procedure di prova descritte nel capitolo 3.

Tutte le prove sono state eseguite sia su provini non condizionati che su provini condizionati in azoto liquido, prelevando i campioni dallo stesso pannello. Inoltre per assicurarsi che all'interno dei materiali non fossero presenti difetti e/o cricche i pannelli realizzati sono stati preventivamente osservati con la tecnica di indagine *NDE (Not Destructive Evaluation)*. Nella tabella 6.1 è riassunta la campagna di test condotti.

Provino	
PPS/CF_UD	Non condizionato
	Condizionato in azoto liquido (Tipo B)
PEEK/CF_UD	Non condizionato
	Condizionato in azoto liquido (Tipo B)
TPI/CF_UD	Non condizionato
	Condizionato in azoto liquido (Tipo B)

Tabella 6.1. Descrizione dei provini sottosti a test per la determinazione dell'ILSS.

Nelle figure 6.9 e 6.10 sono riportati i grafici relativi alle prove meccaniche per la determinazione dell'ILSS su provini piani in PEEK/CF non condizionati e condizionati in azoto liquido.

I valori dell'ILSS ottenuti per i provini in PEEK/CF sono risultati i più elevati rispetto ai valori degli altri campioni analizzati rispettivamente in TPI/CF e PPS/CF come si può osservare dal grafico riportato nella figura 6.11 che mostra le variazioni del valor medio nei dati di ILSS per tutti i provini piani non condizionati e condizionati in azoto liquido.

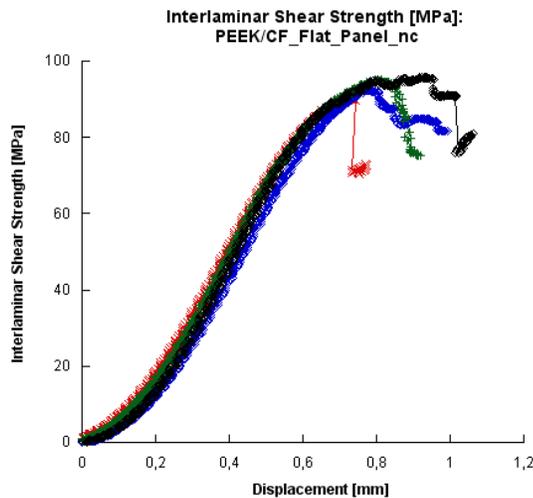


Figura 6.9. Variazione dell'ILSS in funzione dello spostamento per i provini della serie PEEK/CF_0°_non-condizionati.

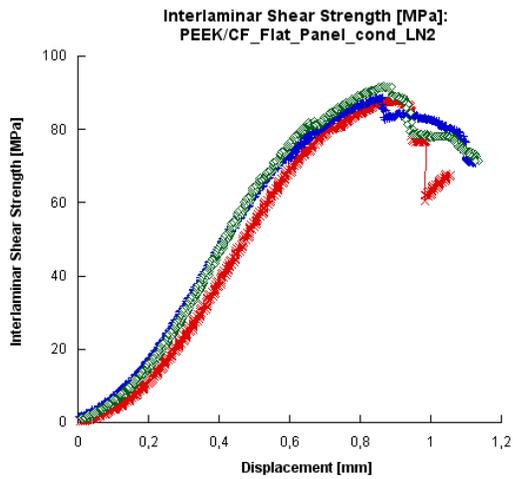


Figura 6.10. Variazione dell'ILSS in funzione dello spostamento per i provini della serie PEEK/CF_0°_condizionati.

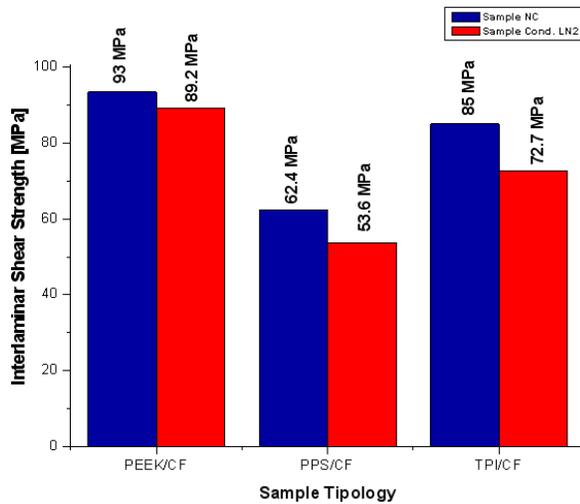


Figura 6.11. Variazioni del valor medio nei dati di ILSS per provini piani non condizionati e condizionati in azoto liquido.

Dalla osservazione del grafico illustrato nella figura 6.11 si evince che nei provini condizionati testati, l'effetto del condizionamento criogenico contribuisce ad avere valori di ILSS più bassi rispetto a provini non condizionati. Tale effetto è più marcato per la serie di provini in TPI/CF per i quali il valore dell'ILSS si riduce da 85 MPa dei provini non condizionati a 72.7 MPa per quelli condizionati in azoto liquido.

6.3 - Apparent tensile strength di ring in compositi a matrice termoplastica.

La validazione di CFRP a matrice termoplastica per la realizzazione di serbatoi criogenici richiede la conoscenza dei valori di *resistenza apparente a trazione* di anelli in composito. In questo paragrafo sono riportati i risultati della caratterizzazione meccanica per la determinazione della *resistenza apparente a trazione* di anelli in composito a matrice termoplastica, realizzati con la *tecnologia di consolidamento in “situ”* (“*Fiber Placement Assisted*”) descritta nel capitolo 4.

Le prove sono state svolte conformemente alla normativa *ASTM 2290-04 “Standard Test Method for Apparent Hoop Tensile Strength of Plastic or Reinforced Plastic Pipe by Split Disk Method”*, utilizzando la macchina di prova e la procedura descritta nel capitolo 3.

Nella tabella 6.2 sono riportati i risultati delle prove condotte su anelli in composito in PPS/CF realizzati con le condizioni di processo ottimizzate descritte nel capitolo 5. Le prove sono state fatte su provini non condizionati e quelli condizionati in azoto liquido secondo la procedura descritta nel capitolo 3.

Nelle figure 6.12 e 6.13 sono riportati rispettivamente i grafici della *resistenza apparente* per provini in PPS/CF non condizionati e condizionati in azoto liquido. Analizzando l’andamento dei grafici si può osservare che, mentre per i provini della serie PPS/CF non condizionati, non sono presenti cricche nel composito la resistenza a rottura ultima dipende dalla fibra di carbonio di rinforzo. Osservando il grafico relativo ai provini in PPS/CF condizionati in azoto liquido si osserva che sono presenti delle cricche. Ciò permette di dedurre che l’effetto del condizionamento criogenico induce nei provini cricche nella matrice termoplastica che non sarà più in grado di trasferire lo sforzo alle fibre.

Nella figura 6.14 è riportato il grafico che descrive la differenza dei valori di resistenza apparente di anelli in composito condizionati e non condizionati. Il valore medio della *resistenza apparente a trazione* per ring in PPS/CF si riduce passando da provini non condizionati a provini condizionati da un valore pari a 1.23 GPa a 1.1 GPa.

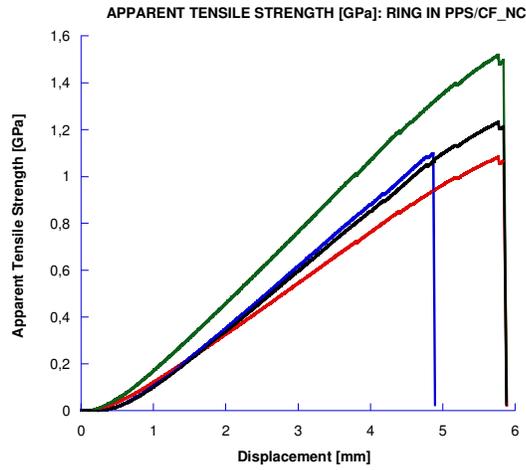


Figura 6.12. Grafico della resistenza apparente per campioni in PPS/CF non condizionati.

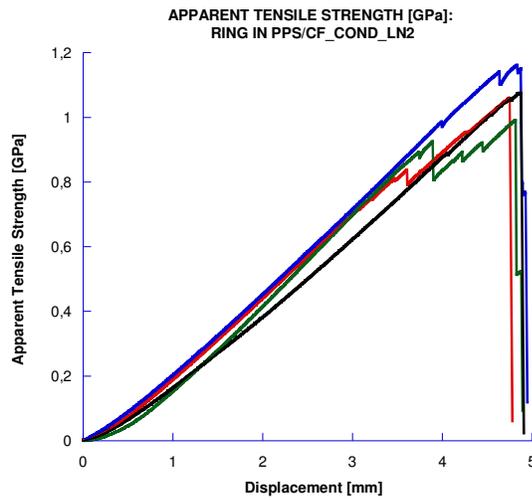


Figura 6.13. Grafico della resistenza apparente per campioni in PPS/CF condizionati.

PPS/CF	TIPOLOGIA	σ^a [MPa]	Spostamento a rottura [mm]
01	Non cond.	1234	5.88
02	Non cond.	1512	5.86
03	Non cond.	1098	4.89
04	Non cond.	1086	5.87
Media \pm Dev. Std	Non cond.	1232 \pm 198	5.62 \pm 0.49

PPS/CF	TIPOLOGIA	σ^a [MPa]	Spostamento a rottura [mm]
01	cond. LN2	1075	4.9
02	cond. LN2	998	4.89
03	cond. LN2	1162	4.94
04	cond. LN2	1062	5.28
Media \pm Dev. Std	cond. LN2	1074 \pm 67.49	5 \pm 0.18

Tabella 6.2. Descrizione dei risultati ottenuti dai test per la determinazione della resistenza apparente di ring in composito a matrice termoplastica.

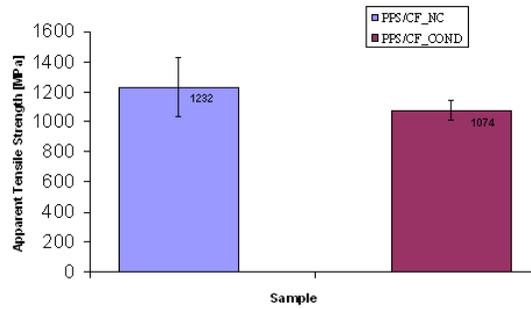


Figura 6.14. Grafico della variazione della resistenza apparente per campioni in PPS/CF non condizionati e condizionati in azoto liquido.

6.3.1 - Confronto dei risultati di Apparent Strength con quelli di compositi a matrice termoindurente per applicazioni simili

Nella figura 6.15 è riportato il confronto dei valori di *resistenza apparente* di anelli in composito termoindurente sottoposti a test meccanico nel corso del progetto *CRYOTANK II*.

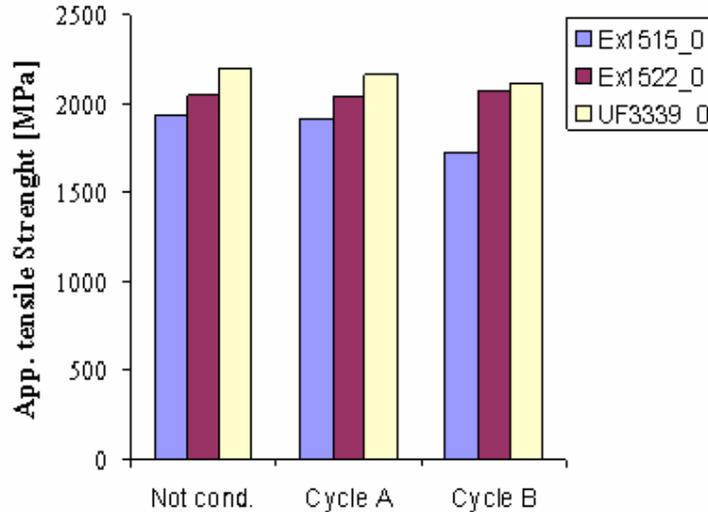


Figura 6.15. Confronto dei valori della resistenza a trazione apparente per i sistemi CFRP testati.

Si evince che il sistema UF3339/IM7 mostra la migliore performance meccanica principalmente quando vengono applicati simultaneamente una trazione e un momento flettente.

Confrontando i dati relativi ai test meccanici per la determinazione della *resistenza apparente* di anelli in composito in termoplastico e termoindurente si può osservare che i provini in composito a matrice termoindurente sopportano i carichi maggiori sia prima che dopo condizionamento in azoto liquido rispetto a provini in composito termoplastico. Alla base di tale differenza bisogna precisare che i processi di manifattura sono diversi. Per la realizzazione di anelli in termoplastico è stata utilizzata una *tecnologia di consolidamento in “situ”* (“*Fiber Placement Assisted*”) mentre per il *processing* di anelli in termoindurente è stata utilizzata la tecnologia di *Filament Winding* seguita da un ciclo termico in *autoclave*.

6.4 - Comportamento ad impatto di compositi a matrice termoplastica

In questo lavoro di tesi è stato investigato il comportamento ad impatto di pannelli piani realizzati con PEEK/CF, PPS/CF e TPI/CF in tre sequenze di laminazione (bilanciate e simmetriche) per ciascun materiale, in condizioni normali e dopo condizionamento criogenico in azoto liquido secondo la procedura descritta nel capitolo 3. A tal proposito nella figura 6.16 sono illustrate le fasi di condizionamento.

I pannelli realizzati di spessore nominale pari a 2.2 mm sono stati realizzati per stampaggio a compressione secondo la procedura e le modalità descritte nel capitolo 3.

Tutti i pannelli prodotti prima di essere tagliati e testati sono stati prima visionati tramite indagine non distruttiva per essere sicuri che nei manufatti non ci fossero delle delaminazioni e/o porosità indotte dal processo e/o condizionamento.

Tutti i provini prodotti sono stati tagliati dai pannelli realizzati utilizzando una troncatrice metallografia. Nelle tabelle 6.3 sono riportati le tipologie di provini testati.

ID. MATERIALE	SEQUENZA DI LAMINAZIONE	TRATTAMENTO
PEEK/CF_UD	[0] _s	NC
PEEK/CF_UD_C	[0] _s	COND.
PEEK/CF_UD	[0/90] _s	NC
PEEK/CF_UD_C	[0/90] _s	COND.
PEEK/CF_UD	[0/+45/90/-45] _s	NC
PEEK/CF_UD_C	[0/+45/90/-45] _s	COND.

ID. MATERIALE	SEQUENZA DI LAMINAZIONE	TRATTAMENTO
PPS/CF_UD	[0] _s	NC
PPS/CF_UD_C	[0] _s	COND.
PPS/CF_UD	[0/90] _s	NC
PPS/CF_UD_C	[0/90] _s	COND.
PPS/CF_UD	[0/+45/90/-45] _s	NC
PPS/CF_UD_C	[0/+45/90/-45] _s	COND.

ID. MATERIALE	SEQUENZA DI LAMINAZIONE	TRATTAMENTO
TPI/CF_UD	$[0]_s$	NC
TPI/CF_UD_C	$[0]_s$	COND.
TPI/CF_UD	$[0/90]_s$	NC
TPI/CF_UD_C	$[0/90]_s$	COND.
TPI/CF_UD	$[0/+45/90/-45]_s$	NC
TPI/CF_UD_C	$[0/+45/90/-45]_s$	COND.

Tabella 6.3. Descrizione del tipo di provini testati.

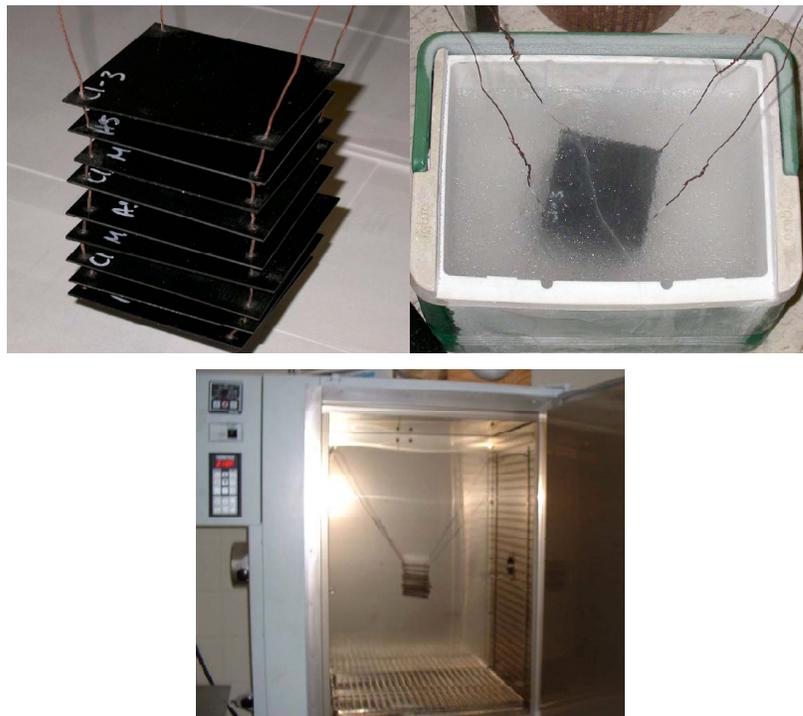


Figura 6.16. Fasi di condizionamento dei provini.

Le prove sono state condotte utilizzando la macchina di prova e la procedura descritta nel capitolo 3.

Attraverso il *software* d'interfaccia della macchina (figura 6.17), per ogni prova è stato possibile acquisire, al variare del tempo, i valori di parametri di grande interesse tecnologico quali:

- Rigidezza del materiale (pendenza del tratto elastico);
- *Damaging force* e *Damanging elongation* (denominazioni conformi alla norma ISO 6603/2 che rappresentano i valori di forza e deformazione registrati immediatamente prima della nascita del danno);

- Energia totale e *Damaging energy* (costituiscono le energie assorbite durante l'intero decorso della prova e sino alla generazione della prima delaminazione, rispettivamente).

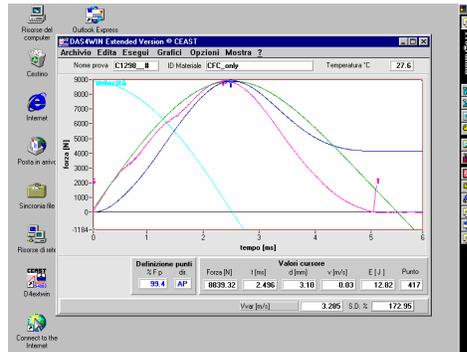


Figura 6.17. Immagine del software d'interfaccia della macchina di prova.

Nelle tabelle 6.4-6.6 sono riportati i risultati delle analisi sperimentali condotte su tutti i provini, dove con F_{max} [KN], E_{max} [J], E_{fin} [J] si indica rispettivamente la forza massima registrata durante la prova, l'energia di impatto massima calcolata e quella finale. La dimensione di impatto è stata misurata sperimentalmente utilizzando un tastatore.

PROVINO	F_{max} [KN]	E_{max} [J]	E_{fin} [J]	DEFLESSIONE [mm]	DIMENSIONE IMPATTO [mm]
PEEK/CF_UD_5J	2.829	5.05	3.32	3.307	5.46
PEEK/CF_UD_10J	3.135	10.107	9.304	5.63	8.37
PEEK/CF_UD_15J	2.963	13.37	13.37	17	13.61
PEEK/CF_UD_C_5J	3.584	5.62	8.62	4.38	7.64
PEEK/CF_UD_C_10J	3.751	10.08	8.62	4.38	11.31
PEEK/CF_UD_C_15J	4.475	15.27	15.27	8.25	14.6

PROVINO	F_{max} [KN]	E_{max} [J]	E_{fin} [J]	DEFLESSIONE [mm]	DIMENSIONE IMPATTO [mm]
PEEK/CF_0/90_5J	3.768	4.995	2.26	2.37	5.86
PEEK/CF_0/90_15J	5.821	15.01	12.77	4.88	10.40
PEEK/CF_0/90_30J	9.542	30.3	24.37	6.27	20.26
PEEK/CF_0/90_60J	9.609	60.215	57.567	10.69	25.06
PEEK/CF_0/90_C_5J	4.531	4.97	1.94	2.12	6.12
PEEK/CF_0/90_C_15J	7.873	15.04	8.78	3.93	11.36
PEEK/CF_0/90_C_30J	10.984	29.97	23.129	5.47	21.78
PEEK/CF_0/90_C_60J	12.33	60.48	60.34	17.75	24.14

PROVINO	F_{max} [KN]	E_{max} [J]	E_{fin} [J]	DEFLESSIONE [mm]	DIMENSIONE IMPATTO [mm]
PEEK/CF_Q_5J	4.229	4.94	2.26	2.33	4.77
PEEK/CF_Q_15J	8372	15.10	12.14	4.11	8.34
PEEK/CF_Q_30J	8.86	29.97	28.16	7.42	16.45
PEEK/CF_Q_45J	7.98	43.46	43.42	22.17	20.39
PEEK/CF_Q_C_5J	4.57	4.91	1.69	2.35	4.85
PEEK/CF_Q_C_15J	8.161	15.05	12.66	4.156	9.78
PEEK/CF_Q_C_30J	8.542	30.152	28.56	8.22	18.76
PEEK/CF_Q_C_45J	12.23	45.67	43.39	15.43	22.61

Tabella 6.4. Risultati delle prove ad impatto su provini piani in PEEK/CF non condizionato e condizionato in azoto liquido.

PROVINO	F_{max} [KN]	E_{max} [J]	E_{fin} [J]	DEFLESSIONE [mm]	DIMENSIONE IMPATTO [mm]
PPS/CF_UD_5J	2.88	5.03	3.14	3.11	5.32
PPS/CF_UD_10J	2.608	10.13	9.27	5.96	9.67
PPS/CF_UD_15J	2.87	15.44	15.37	9.14	13.42
PPS/CF_UD_C_5J	3.55	5.01	2.222	2.48	9.74
PPS/CF_UD_C_10J	3.26	9.97	8.71	4.68	13.42
PPS/CF_UD_C_15J	4.58	15.17	13.97	5.86	15.61

PROVINO	F_{max} [KN]	E_{max} [J]	E_{fin} [J]	DEFLESSIONE [mm]	DIMENSIONE IMPATTO [mm]
PPS/CF_0/90_5J	4.24	4.93	1.686	2.29	3.94
PPS/CF_0/90_15J	7.298	15	9.33	4.49	6.87
PPS/CF_0/90_30J	10.88	30	23	5.82	12.12
PPS/CF_0/90_60J	10.04	48.22	46.39	36.14	25.63
PPS/CF_0/90_C_5J	4.020	4.93	2.55	2.17	2.97
PPS/CF_0/90_C_15J	7.81	15.23	9.127	3.96	9.46
PPS/CF_0/90_C_30J	10.05	30.06	23.105	6.022	12.91
PPS/CF_0/90_C_60J	13.96	60	53.79	7.69	27.34
PPS/CF_0/90_C_75J	14.78	77.26	70.75	9.6	34.93

PROVINO	F_{max} [KN]	E_{max} [J]	E_{fin} [J]	DEFLESSIONE [mm]	DIMENSIONE IMPATTO [mm]
PPS/CF_Q_5J	4.344	4.97	2.042	2.35	5.96
PPS/CF_Q_15J	9.93	15.043	9.801	3.94	9.14
PPS/CF_Q_30J	9.87	30.62	28.011	6.82	14.46
PPS/CF_Q_45J	8.89	45.18	44.46	10.70	18.37
PPS/CF_Q_C_5J	4.77	5.03	1.42	2.45	3.73
PPS/CF_Q_C_15J	9.45	15.04	8.178	4.032	10.12
PPS/CF_Q_C_30J	9.913	30.09	27.66	7.105	18.35
PPS/CF_Q_C_45J	8.765	45	42.87	9.34	22.46

Tabella 6.5. Risultati delle prove ad impatto su provini piani in PPS/CF non condizionato e condizionato in azoto liquido.

PROVINO	F_{max} [KN]	E_{max} [J]	E_{fin} [J]	DEFLESSIONE [mm]	DIMENSIONE IMPATTO [mm]
TPI/CF_UD_5J	2.867	5.03	2.93	3.10	5.46
TPI/CF_UD_10J	3.462	10.107	7.56	4.62	11.21
TPI/CF_UD_15J	3.193	15.29	14.86	7.607	13.51
TPI/CF_UD_C_5J	3.271	4.98	2.19	2.78	8.36
TPI/CF_UD_C_10J	4.178	9.806	6.502	3.985	12.31
TPI/CF_UD_C_15J	4.364	15.28	12.44	5.64	15.31

PROVINO	F_{max} [KN]	E_{max} [J]	E_{fin} [J]	DEFLESSIONE [mm]	DIMENSIONE IMPATTO [mm]
TPI/CF_0/90_5J	4.075	4.95	1.95	2.14	4.16
TPI/CF_0/90_15J	5.65	15.05	11.98	4.17	8.67
TPI/CF_0/90_30J	5.11	30.23	26.58	8.89	17.88
TPI/CF_0/90_45J	6230	45.23	45.23	25.12	21.73
TPI/CF_0/90_C_5J	3.369	5.03	1.85	2.36	6.14
TPI/CF_0/90_C_15J	4.967	15.11	10.23	2.059	10.12
TPI/CF_0/90_C_30J	5.496	30.11	25.26	7.44	18.32
TPI/CF_0/90_C_45J	5.58	45.60	45.58	19.53	22.18

PROVINO	F_{max} [KN]	E_{max} [J]	E_{fin} [J]	DEFLESSIONE [mm]	DIMENSIONE IMPATTO [mm]
TPI/CF_Q_5J	3.63	5	1.797	2.635	5.20
TPI/CF_Q_15J	5.38	15	11.774	4.32	8.63
TPI/CF_Q_30J	5.638	30.15	28.74	7.97	16.37
TPI/CF_Q_45J	7.632	43.74	42.12	25.98	25.22
TPI/CF_Q_C_5J	4.605	4.905	1.52	2.04	6.26
TPI/CF_Q_C_15J	5.56	15.11	11.604	4.33	10.35
TPI/CF_Q_C_30J	6.137	30.22	29.37	9.022	18.96
TPI/CF_Q_C_45J	6.508	42.31	41.506	27.933	27.36

Tabella 6.6. Risultati delle prove ad impatto su provini piani in TPI/CF non condizionato e condizionato in azoto liquido.

Nella figure 6.18 a) e b) e 6.19 a) e b) sono riportati rispettivamente i grafici della variazione di forza e di energia in funzione del tempo e quelli della variazione di velocità e deformazione in funzione del tempo relativi ad una prova ad impatto sul provino PEEK/CF_0/90_5J e PEEK/CF_0/90_C_5J

Nel caso del provino della serie PEEK/CF_0/90_5J il picco massimo di forza è $F_{\max} = 3.76$ KN, mentre l'energia di impatto massima è $E_{\max} = 4.99$ J e cioè il pannello assorbe praticamente tutta l'energia iniziale del penetratore, rilasciandone un'aliquota negli istanti successivi in cui c'è un "ritorno" del provino con una diminuzione della deformazione, fino ad arrivare ad un valore di energia finale di 2.26 J, quando il fenomeno si è stabilizzato.

Dal grafico relativo alla variazione della velocità e deformazione in funzione del tempo si osserva che in corrispondenza dell'annullarsi della velocità abbiamo la deformazione massima del campione, che corrisponde esattamente a $d_{\max} = 2.37$ mm.

Nel caso del provino condizionato in azoto liquido facente parte della serie PEEK/CF_0/90_C_5J si osserva che la forza ha raggiunto un valore massimo pari a 4.53 KN, e che l'energia d'impatto massima è di 4.97 J, cioè il provino assorbe quasi tutta l'energia iniziale del penetratore. L'energia finale del provino è pari a 2.12 J. Dal grafico relativo alla variazione della velocità e deformazione in funzione del tempo si osserva che la deflessione massima del provino in corrispondenza dell'annullarsi della velocità corrisponde esattamente a $d_{\max} = 2.12$ mm.

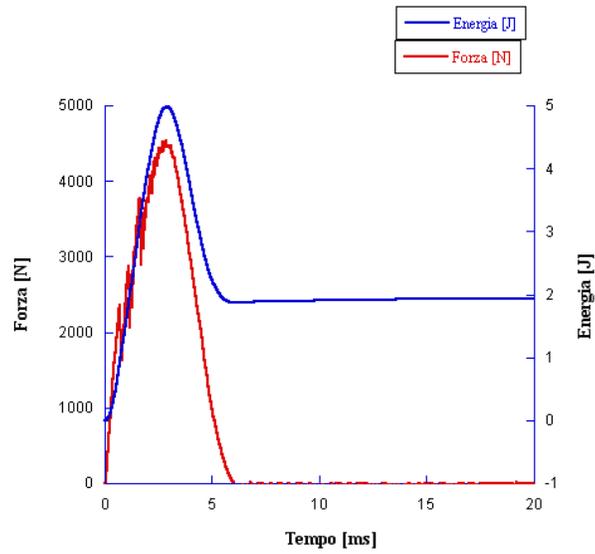


Figura 6.18 a) Curva forza-energia in funzione del tempo per il provino in PEEK/CF_0/90_5J.

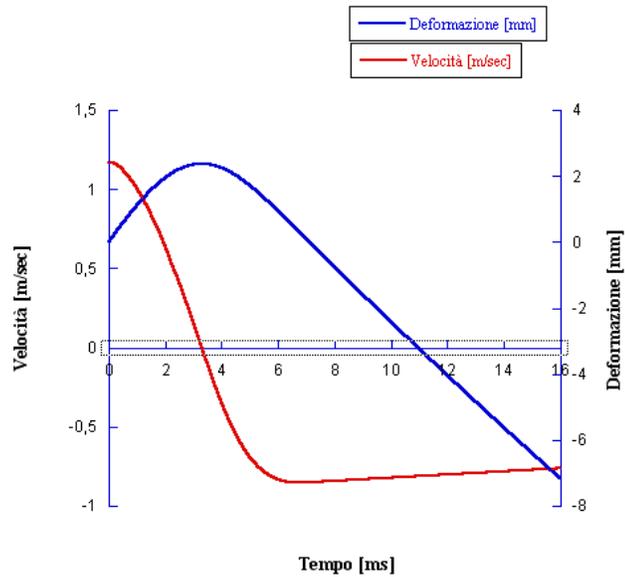


Figura 6.18 b) Curva velocità- deformazione in funzione del tempo per il provino in PEEK/CF_0/90_5J.

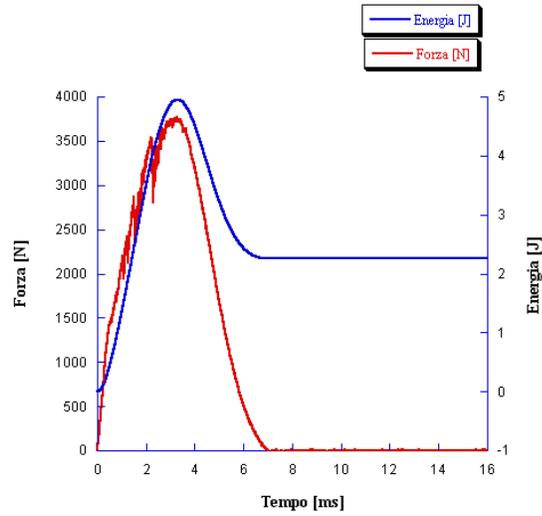


Figura 6.19 a) Curva forza-energia in funzione del tempo per il provino in PEEK/CF_0/90_C_5J.

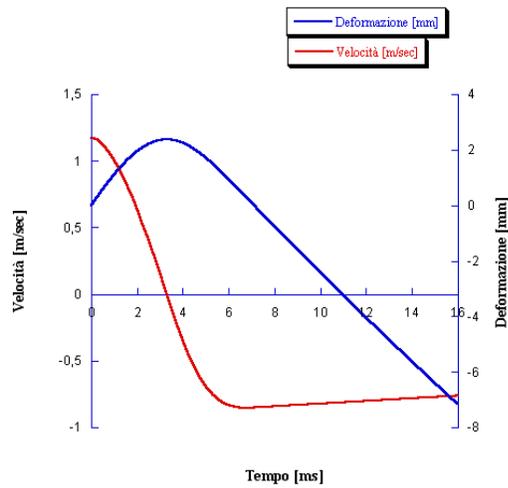


Figura 6.19 b) Curva velocità- deformazione in funzione del tempo per il provino in PEEK/CF_0/90_C_5J.

Nella figure 6.20 a) e b) e 6.21 a) e b) sono riportati rispettivamente i grafici della variazione di forza e di energia in funzione del tempo e quelli della variazione di velocità e deformazione in funzione del tempo relativi ad una prova ad impatto sul provino PEEK/CF_0/90_60J e PEEK/CF_0/90_C_60J.

Nel caso del provino della serie PEEK/CF_0/90_60 J il picco più alto della forza di impatto corrisponde ad un valore di $F_{\max} = 9.6$ KN, mentre quello dell'energia è $E_{\max} = 60$ J che decresce fino a un valore finale pari a 57.56 J. Dal grafico relativo

alla variazione della velocità e deformazione in funzione del tempo si osserva che quando il dardo rimbalza sul provino la velocità si inverte e ciò avviene in corrispondenza del picco massimo di deformazione pari a 10.69 mm.

Nel caso del provino condizionato in azoto liquido facente parte della serie PEEK/CF_0/90_C_60 J si osserva che la forza ha raggiunto un valore massimo pari a 12.33 KN, e che l'energia d'impatto massima è di 60.52 J, che corrisponde alla rottura completa del provino.

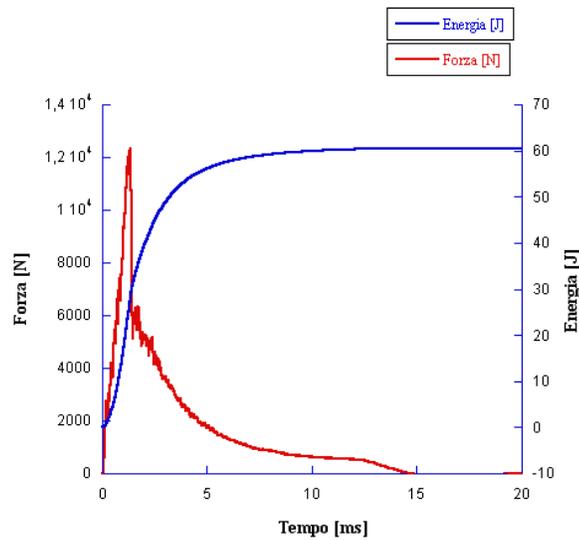


Figura 6.20 a) Curva forza-energia in funzione del tempo per il provino in PEEK/CF_0/90_60 J.

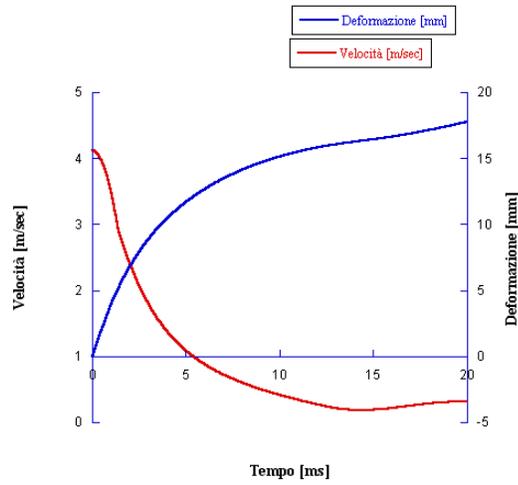


Figura 6.20 b) Curva velocità- deformazione in funzione del tempo per il provino in PEEK/CF_0/90_60 J.

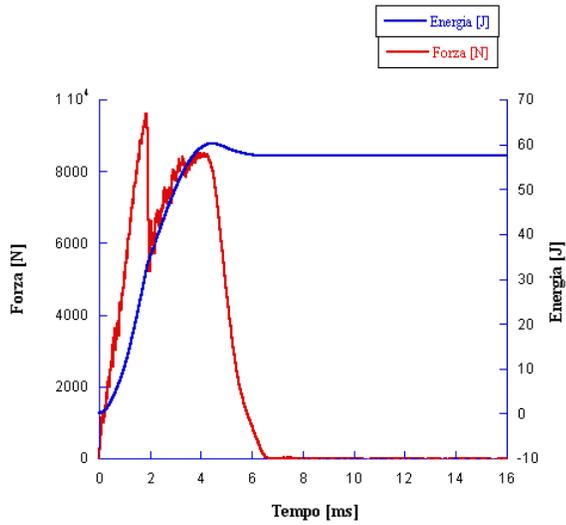


Figura 6.21 a) Curva forza-energia in funzione del tempo per il provino in PEEK/CF_0/90_C_60J.

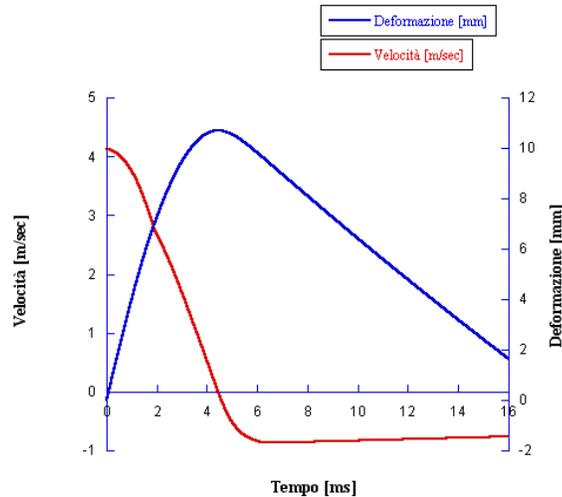


Figura 6.21 b) Curva velocità- deformazione in funzione del tempo per il provino in PEEK/CF_0/90_C_60J.

Nelle figure 6.22 e 6.23 sono rappresentati rispettivamente i grafici della E_{max} per tutti i provini impattati a valori di energia a 45 J, il grafico della E_{max} per tutti i provini impattati a valori di energia pari a 60 J.

Il grafico della figura 6.24 evidenzia che per i provini non condizionati impattati 5 J i valori di F_{max} appartengono alle serie di provini con sequenze di laminazione tipo $[0/90]_s$ (cross-ply) e quasi isotropi $[0/+45/90/-45]_s$.

Il grafico della figura 6.25 evidenzia che per i provini condizionati impattati a valori di energia pari a 5 J i valori di F_{max} appartengono alle serie di provini con sequenze di laminazione del tipo quasi isotropi $[0/+45/90/-45]_s$ con l'eccezione del provino della serie PEEK/CF_0/90_C.

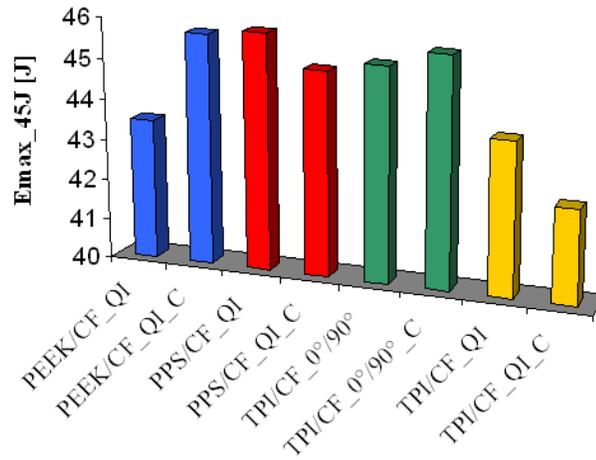


Figura 6.22. Energie assorbite a 45 J di impatto nominale applicato.

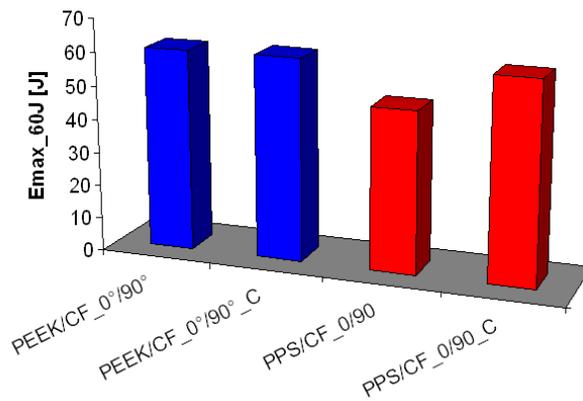


Figura 6.23 Energie assorbite a 60 J di impatto nominale applicato.

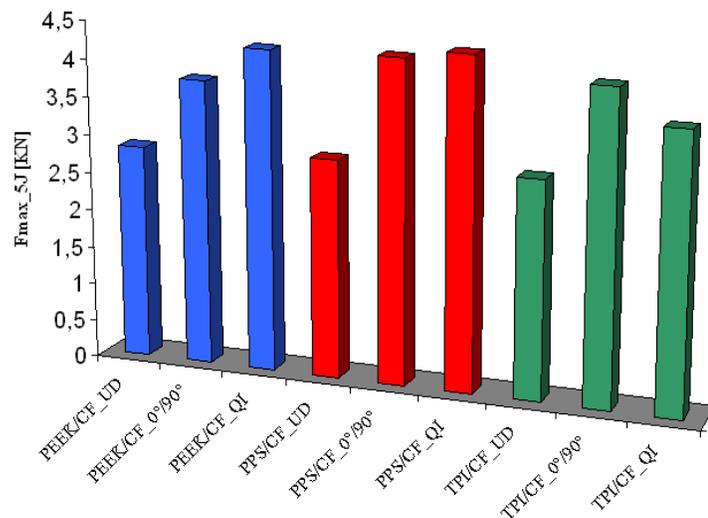


Figura 6.24. Forza massima di contatto relative alle prove effettuate a 5 J (provini non condizionati).

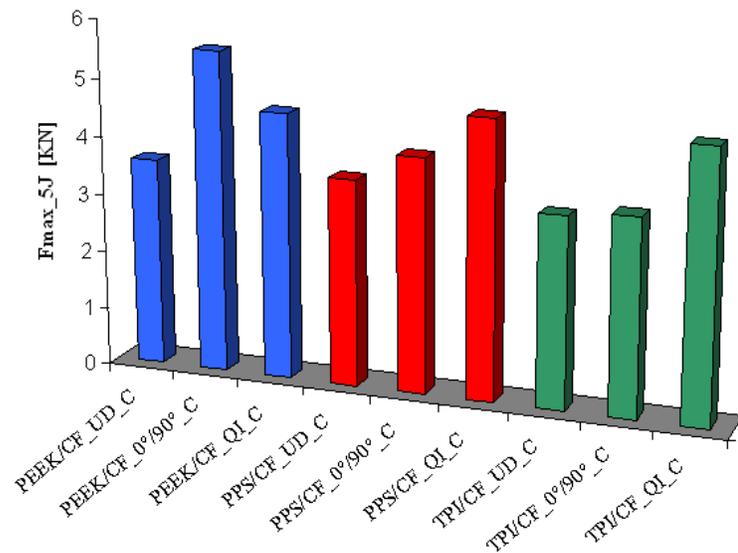


Figura 6.25. Forza massima di contatto relativa alle prove effettuate a 5 J (provini condizionati).

Nelle figure 6.26 a), b) e c) sono riportati i grafici delle dimensioni di impatto al variare dei valori di energie di impatto dei test, rispettivamente per tutte le configurazioni cross-ply [0/90]_s, quasi isotrope e unidirezionali, per provini non condizionati e condizionati in azoto liquido. Dai grafici si può osservare che in tutti i casi i provini impattati non condizionati rispetto a quelli condizionati impattati a parità di configurazione e materiale evidenziano una dimensione dell'area impattata visibile sulla superficie più grande. Ciò ci permette di ipotizzare che, l'effetto del condizionamento criogenico, induce una riduzione della resistenza ad impatto dei pannelli con conseguente maggiore penetrazione del percussore e dell'area danneggiata.

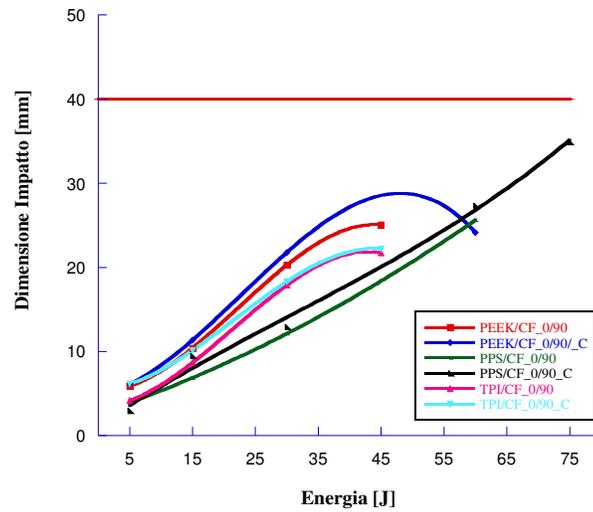


Figura 6.26 (a). Variazione della dimensione del danno visibile al variare dell'energia di impatto per provini 0/90 non condizionati e condizionati.

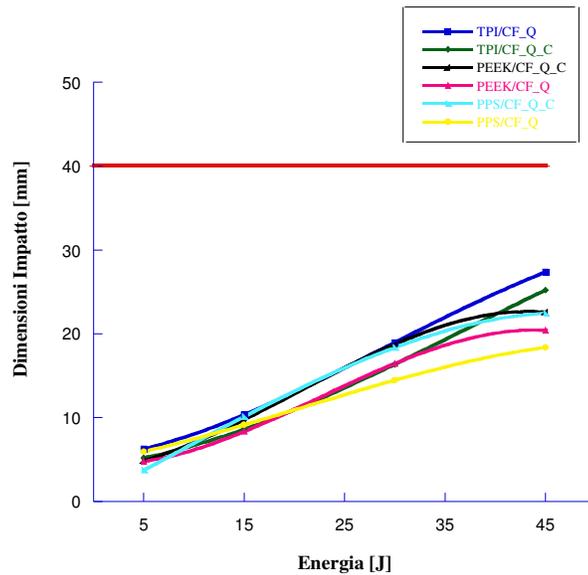


Figura 6.26 (b). Variazione della dimensione del danno visibile al variare dell'energia di impatto per provini quasi- isotropi non condizionati e condizionati.

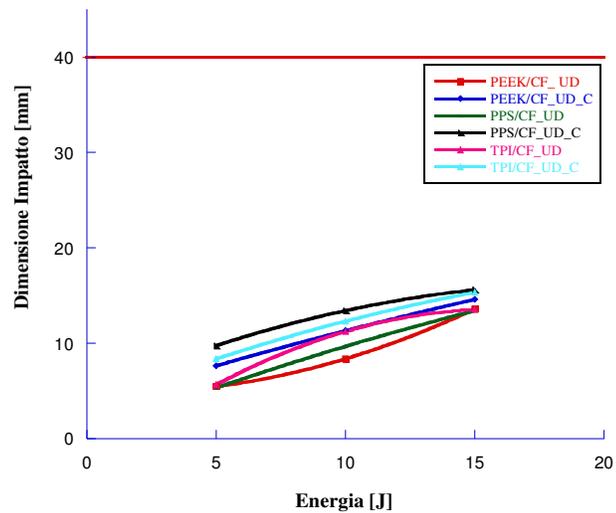


Figura 6.26 (c). Variazione della dimensione del danno visibile al variare dell'energia di impatto per provini unidirezionali non condizionati e condizionati.

6.5 - Analisi non distruttiva su campioni laminati piani impattati non condizionati e condizionati.

Per valutare il comportamento ad impatto di pannelli in composito realizzati in diverse configurazioni in condizioni criogeniche, è stato decisivo investigare sulla tipologia di danno indotto da impatti a bassa velocità su pannelli condizionati e non.

In questo paragrafo, sono riportati i risultati delle analisi non distruttive eseguite su tutti i provini sottoposti alla campagna di prove di impatto.

Per effettuare un confronto, dagli stessi pannelli sono stati prelevati sia i provini non impattati e non impattati condizionati sia quelli impattati e impattati dopo condizionamento in azoto liquido.

Nella tabella 6.7 è riportato la descrizione dei campioni su cui è stata effettuata l'indagine.

ID. MATERIALE	SEQUENZA DI LAMINAZIONE	TRATTAMENTO	IMPATTO
01_PEEK/IM7_0/90	[0/90] _s	NC	NO
02_PEEK/IM7_0/90_5J	[0/90] _s	NC	5J
03_PEEK/IM7_0/90_C	[0/90] _s	COND	NO
04_PEEK/IM7_0/90_C_5J	[0/90] _s	COND	5J
05_PPS/IM7_0/90	[0/90] _s	NC	NO
06_PPS/IM7_0/90_5J	[0/90] _s	NC	5J
07_PPS/IM7_0/90_C	[0/90] _s	COND	NO
08_PPS/IM7_0/90_C_5J	[0/90] _s	COND	5J
09_TPI/IM7_0/90	[0/90] _s	NC	NO
10_TPI/IM7_0/90_5J	[0/90] _s	NC	5J
11_TPI/IM7_0/90_C	[0/90] _s	COND	NO
12_TPI/IM7_0/90_C_5J	[0/90] _s	COND	5J

ID. MATERIALE	SEQUENZA DI LAMINAZIONE	TRATTAMENTO	IMPATTO
13_PEEK/IM7_Q	[0/+45/90/-45] _s	NC	NO
14_PEEK/IM7_Q_5J	[0/+45/90/-45] _s	NC	5J
15_PEEK/IM7_Q_C	[0/+45/90/-45] _s	COND	NO
16_PEEK/IM7_Q_C_5J	[0/+45/90/-45] _s	COND	5J
17_PPS/IM7_Q	[0/+45/90/-45] _s	NC	NO
18_PPS/IM7_Q_5J	[0/+45/90/-45] _s	NC	5J
19_PPS/IM7_Q_C	[0/+45/90/-45] _s	COND	NO
20_PPS/IM7_Q_C_5J	[0/+45/90/-45] _s	COND	5J
21_TPI/IM7_Q	[0/+45/90/-45] _s	NC	NO
22_TPI/IM7_Q_5J	[0/+45/90/-45] _s	NC	5J
23_TPI/IM7_Q_C	[0/+45/90/-45] _s	COND	NO
24_TPI/IM7_Q_C_5J	[0/+45/90/-45] _s	COND	5J

Tabella 6.7. Descrizione provini.

Nelle figure 6.27-6.30 sono riportati i grafici relativi alle indagini NDE eseguite sui pannelli delle serie 01_PEEK/IM7_0/90, 02_PEEK/IM7_0/90_5J, 03_PEEK/IM7_0/90_C e 04_PEEK/IM7_0/90_C_5J. Per ogni figura sono indicati con lettere a) e c) gli istogrammi e con lettere b) e d) i grafici che sono *C-scan* relativi all'ampiezza del segnale (*C-Scan Amp.*) e al tempo di volo (*C-Scan ToF*).

Osservando i grafici contenuti nelle figura 6.27 relativi ad un laminato piano in PEEK/IM7 realizzato con una sequenza di laminazione [0/90]_s e non condizionato, nel *C-Scan* di ampiezza (a e b) sono presenti zone con forte variazione di ampiezza che corrispondono a lievi variazioni di spessore nel grafico relativo ai tempi di volo (c e d). Si denota la presenza di zone con forte porosità.

Dai grafici contenuti delle figure 6.28 (a e b) e 6.28 (c e d) relativi alla serie 02_PEEK/IM7_0/90_5J si nota che l'impatto subito a 5 J produce una delaminazione estesa ben oltre la regione interessata all'impatto.

Il provino in figura 6.29 risulta complessivamente omogeneo ad esclusione di una zona circoscritta affetta da porosità.

Dallo studio dei grafici delle figure 6.30/b e 6.30/d nel provino della serie 04_PEEK/IM7_0/90_C_5J, il provino è di per se affetto da forte porosità diffusa. L'impatto produce uno scollamento dell'ultimo ply.

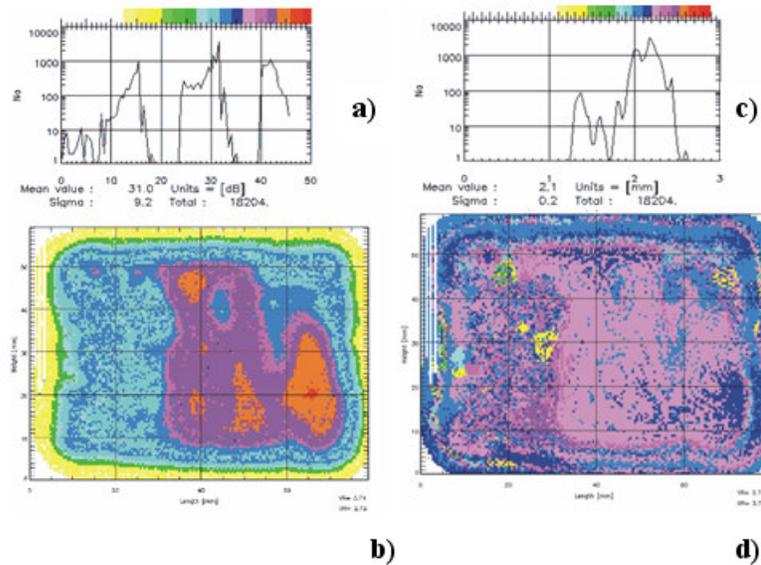


Figura 6.27. Indagine NDE per il campione 01_PEEK/IM7_0/90: i grafici a e c sono istogrammi e i grafici b e d sono C-scan relativi all'ampiezza del segnale e al tempo di volo.

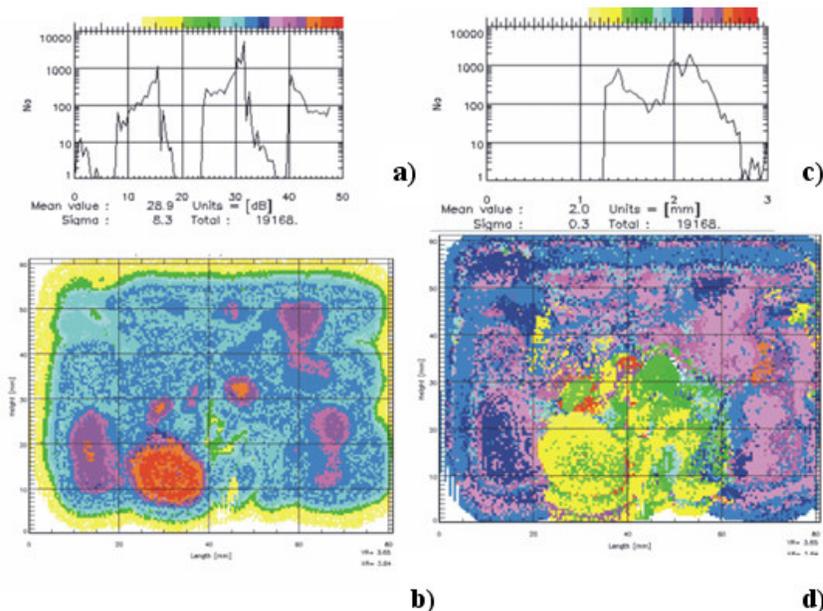


Figura 6.28. Indagini NDE per il campione 02_PEEK/IM7_0/90_5J.

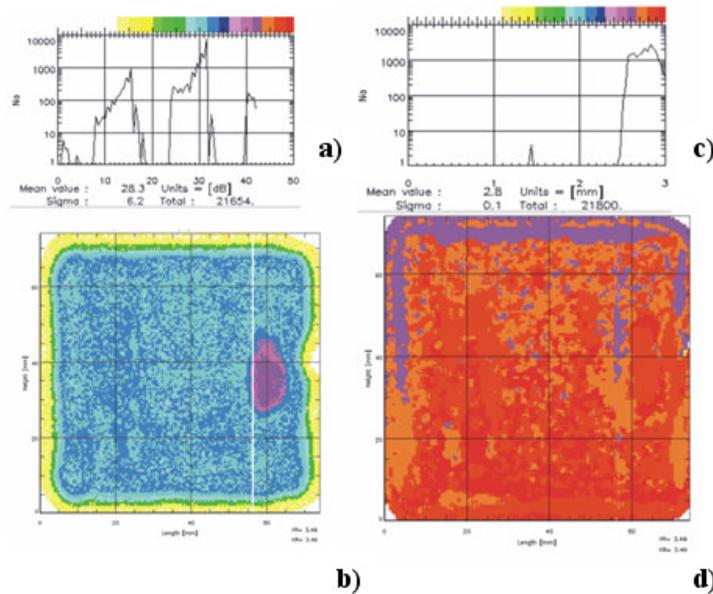


Figura 6.29. Indagine NDE per il campione 03_PEEK/IM7_0/90_C

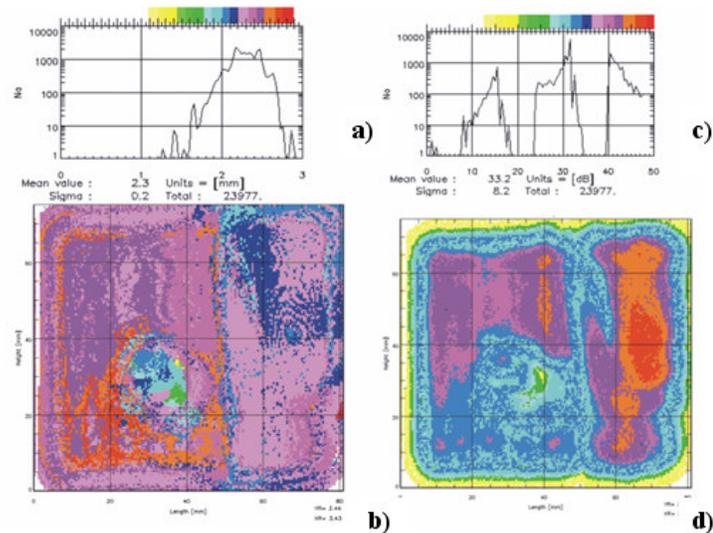


Figura 6.30. Indagine NDE per il campione 04_PEEK/IM7_0/90_C_5J.

Nelle figura 6.31-6.34 sono riportati i grafici relativi ai C-scan dei pannelli delle serie 05_PPS/IM7_0/90, 06_PPS/IM7_0/90_5J, 07_PPS/IM7_0/90_C e 08_PPS/IM7_0/90_C_5J. Per ogni figura sono indicati con lettere a) e c) gli istogrammi e con lettere b) e d) i grafici che sono C-scan relativi all'ampiezza del segnale (C-Scan Amp.) e al tempo di volo (C-Scan ToF).

Osservando i grafici contenuti nelle figura 6.31(a e b) e 6.31 (c e d) relativi ad un laminato piano in PPS/IM7 realizzato con una sequenza di laminazione 0/90 e non

condizionato e non impattato. Dal *C-Scan* di ampiezza il laminato risulta essere omogeneo.

Dai grafici contenuti delle figure 6.32 (a e b) e 6.32 (c e d) relativi alla serie 06_PPS/IM7_0/90_5J si nota che l’impatto subito a 5 J produce una delaminazione diffusa, propagata fino alla superficie opposta del campione.

Nei *C-scan* di figura 6.33 si denotano porosità diffuse e lievi variazioni di spessore.

Infine osservando i grafici nelle figure 6.34 (a e b) e 6.34 (c e d) della serie 08_PPS/IM7_0/90_C_5J. L’impatto produce una delaminazione che si propaga fino alla superficie opposta, avente una formazione somigliante alla classica “*NUT-SHAPE*”

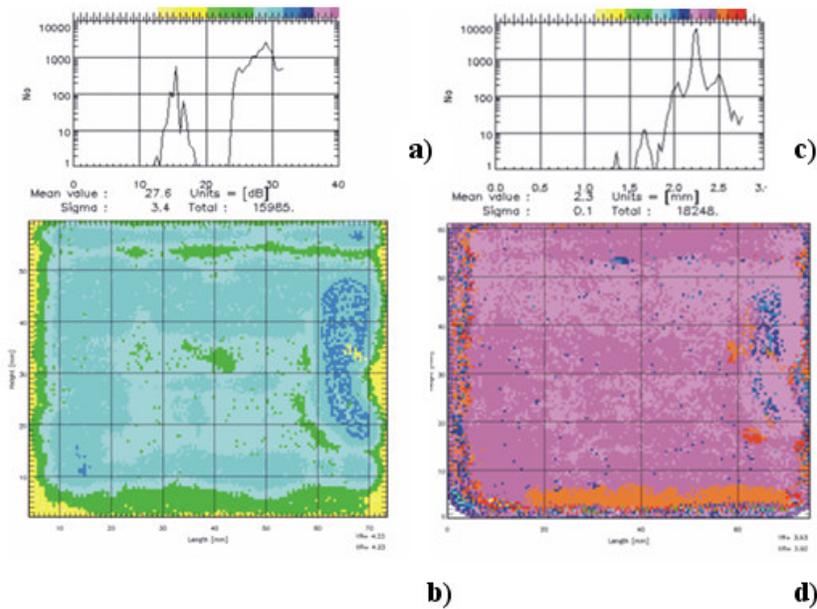


Figura 6.31. Indagine NDE per il campione 05_PPS/IM7_0/90: i grafici a e c sono istogrammi e i grafici b e d sono C-scan relativi all’ampiezza del segnale e al tempo di volo.

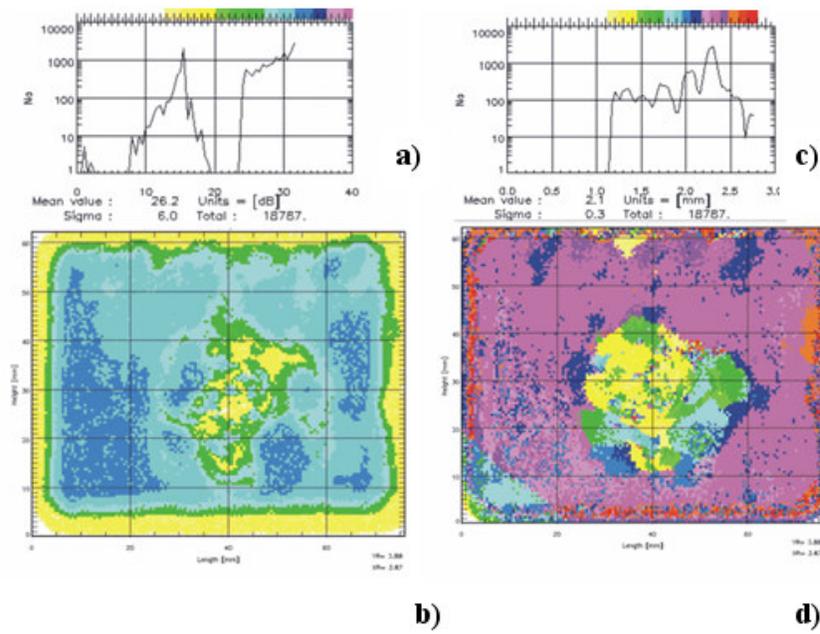


Figura 6.32. Indagine NDE per il campione 06_PPS/IM7_0/90_5J.

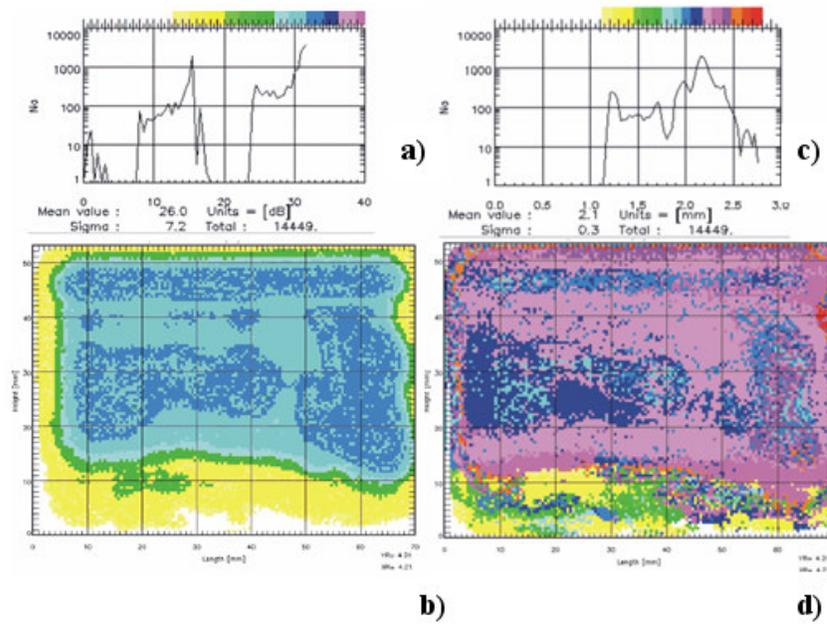


Figura 6.33. Indagine NDE per il campione 07_PPS/IM7_0/90_C.

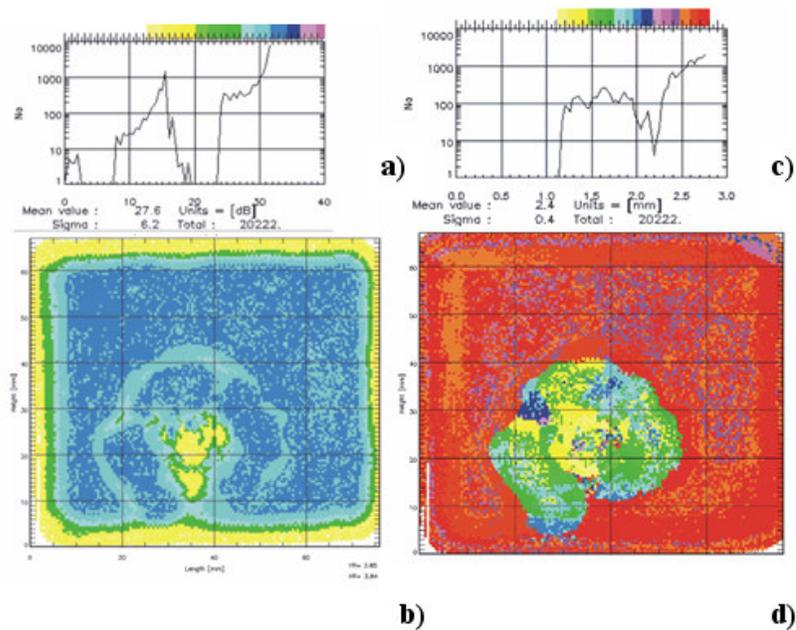


Figura 6.34. Indagine NDE per il campione 08_PPS/IM7_0/90_C_5J.

Nelle figure 6.35-6.38 sono riportati i grafici relativi alle ai C-scan dei pannelli delle serie 09_TPI/IM7_0/90, 10_TPI/IM7_0/90_5J, 11_TPI/IM7_0/90_C e 12_TPI/IM7_0/90_C_5J. Per ogni figura sono indicati con lettere a) e c) gli istogrammi e con lettere b) e d) i grafici che sono *C-scan* relativi all'ampiezza del segnale (*C-Scan Amp.*) e al tempo di volo (*C-Scan ToF*).

Osservando i grafici contenuti nelle figure 6.35 (a e b) e 6.35 (c e d) relativi ad un laminato piano in TPI/IM7 realizzato con una sequenza di laminazione $[0/90]_s$ e non condizionato e non impattato, si denota che è omogeneo

Dai grafici contenuti delle figure 6.36 (a e b) e 6.36 (c e d) relativi alla serie 10_TPI/IM7_0/90_5J si nota che l'impatto subito a 5 J produce una delaminazione dei primi *ply*.

Dai grafici contenuti delle figure 6.37 (a e b) e 6.37 (c e d) relativi alla serie 11_TPI/IM7_0/90_C si può osservare che il provino è scollato parzialmente negli ultimi strati.

Infine, osservando i grafici nelle figure 6.38 (a e b) e 6.38 (c e d) della serie 12_TPI/IM7_0/90_C_5J, l'impatto produce una lieve deformazione ma non laminazioni. In ogni caso il provino non è omogeneo a causa di una porosità diffusa.

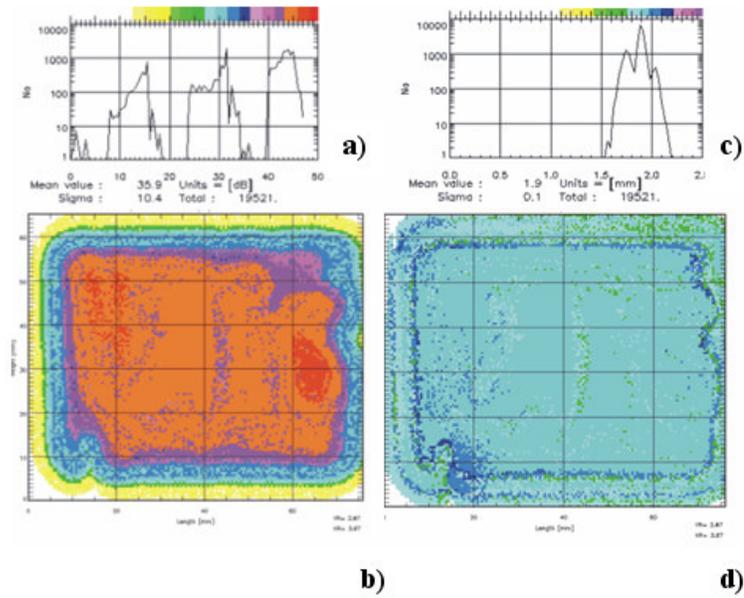


Figura 6.35. Indagine NDE per il campione 09_TPI/IM7_0/90.

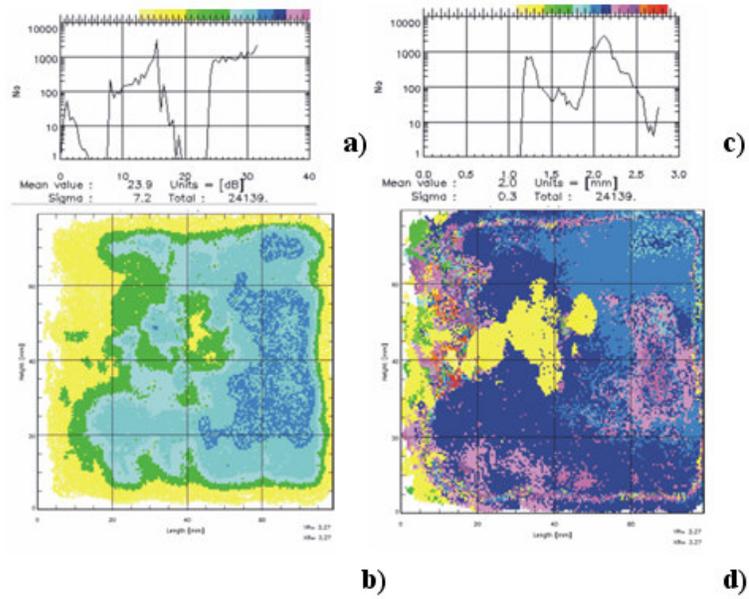


Figura 6.36. Indagine NDE per il campione 10_TPI/IM7_0/90_5J.

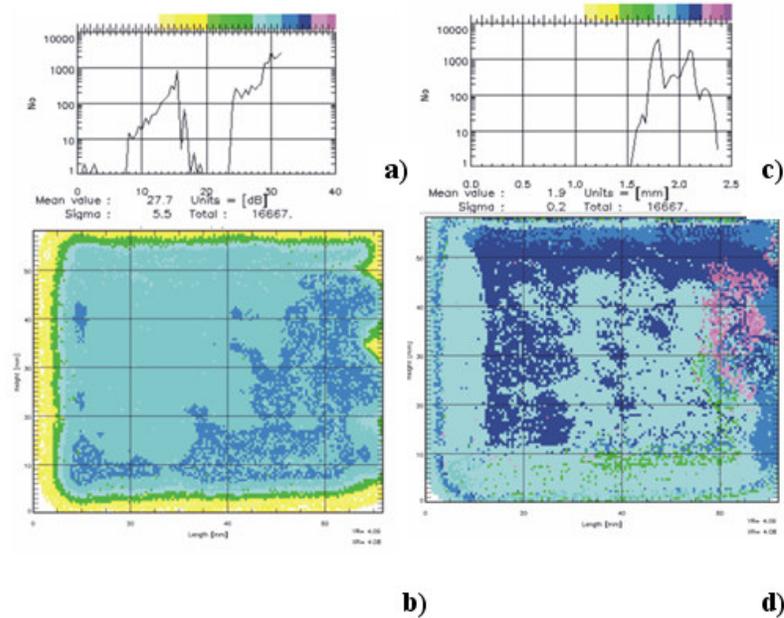


Figura 6.37. Indagine NDE per il campione 11_TPI/IM7_0/90_C.

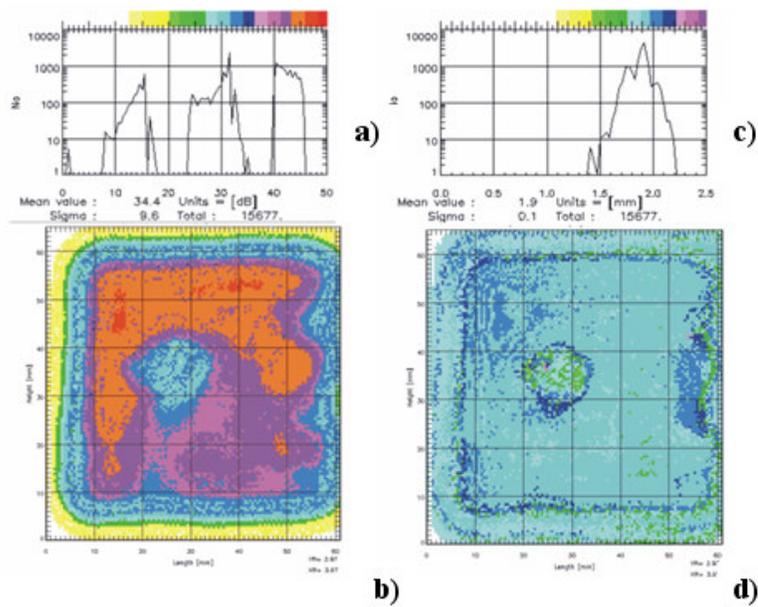


Figura 6.38. Indagine NDE per il campione 12_TPI/IM7_0790_C_5J.

Nelle figura 6.39-6.42 sono riportati i grafici relativi ai *C-scan* dei pannelli delle serie 13_PEEK/IM7_Q, 14_PEEK/IM7_Q_5J, 15_PEEK/IM7_Q_C e 16_PEEK/IM7_Q_C_5J. Per ogni figura sono indicati con lettere a) e c) gli istogrammi e con lettere b) e d) i grafici che sono *C-scan* relativi all'ampiezza del segnale (*C-Scan Amp.*) e al tempo di volo (*C-Scan ToF*).

Osservando i grafici contenuti nelle figura 6.39 (a e b) e 6.39 (c e d) relativi ad un laminato piano in PEEK/IM7 realizzato con una sequenza di laminazione quasi isotropa del tipo $[0/+45/90/-45]_5$ e non condizionato e non impattato si osserva la presenza di porosità e delaminazioni multiple dovute al processo di manifattura.

Dai grafici contenuti delle figure 6.40 (a e b) e 6.40 (c e d) relativi alla serie 14_PEEK/IM7_Q_5J si nota che l’impatto subito a 5 J produce una delaminazione che si estende fino alla superficie opposta del pannello.

Infine osservando i grafici nelle figure 6.42 (a e b) e 6.42 (c e d) della serie 16_PEEK/IM7_Q_C_5J si nota che il provino è affetto da porosità.

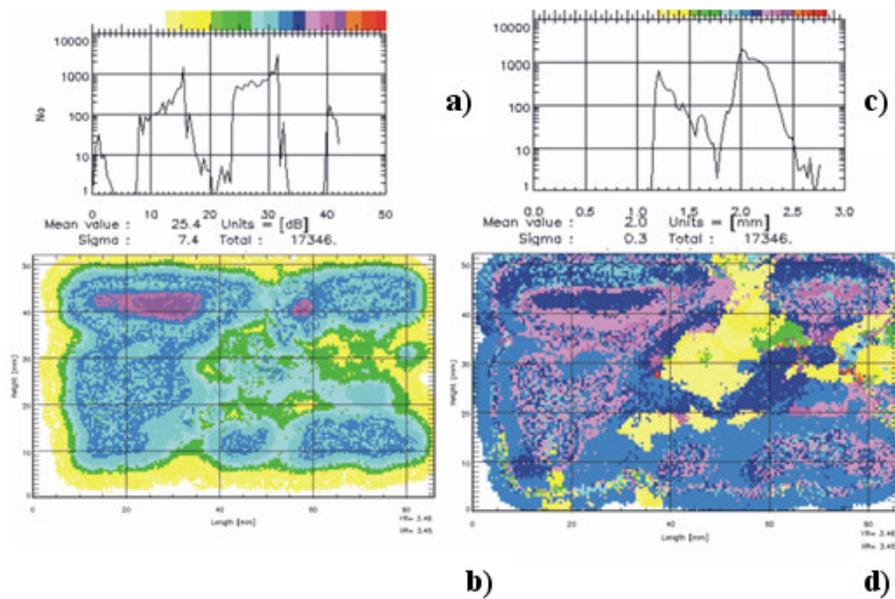


Figura 6.39. Indagine NDE per il campione 13_PEEK/IM7_Q: i grafici a e c sono istogrammi e i grafici b e d sono C-scan relativi all’ampiezza del segnale e al tempo di volo.

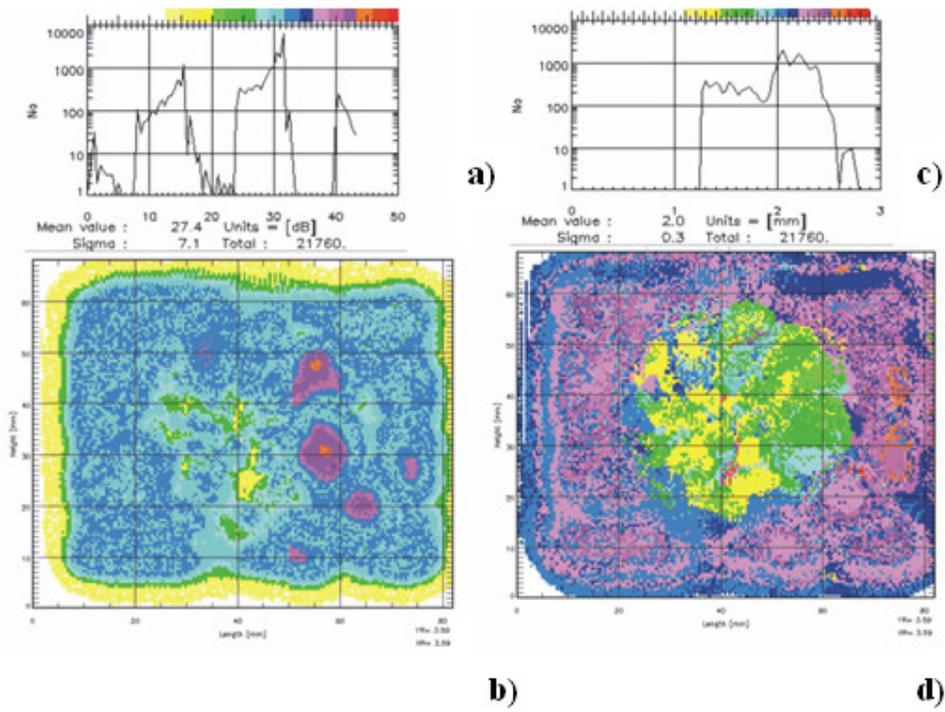


Figura 6.40. Indagine NDE per il campione 14_PEEK/IM7_Q_5J.

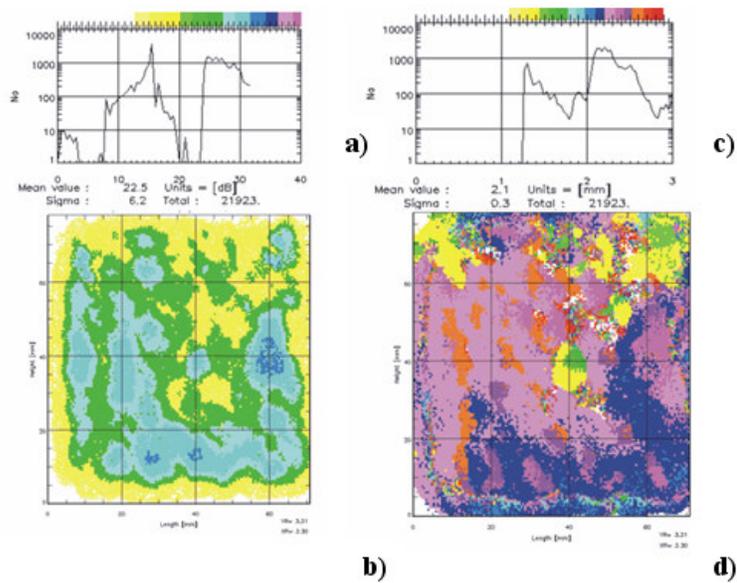


Figura 6.41. Indagine NDE per il campione 15_PEEK/IM7_Q_C.

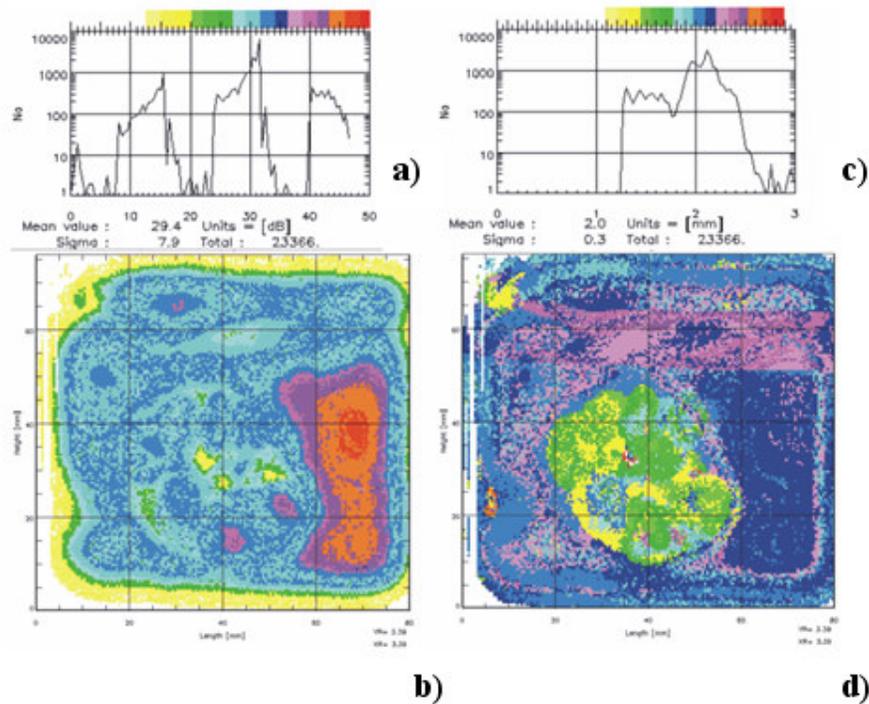


Figura 6.42. Indagini NDE per il campione 16_PEEK/IM7_Q_C_5J.

Nelle figure 6.43-6.46 sono riportati i grafici relativi ai *C-scan* dei pannelli delle serie 17_PPS/IM7_Q, 18_PPS/IM7_Q_5J, 19_PPS/IM7_Q_C e 20_PPS/IM7_Q_C_5J. Per ogni figura sono indicati con lettere a) e c) gli istogrammi e con lettere b) e d) i grafici che sono *C-scan* relativi all'ampiezza del segnale (*C-Scan Amp.*) e al tempo di volo (*C-Scan ToF*).

Osservando i grafici contenuti nelle figure 6.43 (a e b) e 6.43 (c e d) relativi ad un laminato piano in PPS/IM7 realizzato con una sequenza di laminazione quasi isotropa $[0/+45/90/-45]_S$ e non condizionato e non impattato, nel *C-Scan* di ampiezza e dei tempi di volo sono presenti spessori uguali e differenti livelli per le ampiezze del segnale *US*, ciò comporta un diverso grado di compattazione del campione che potrebbe essere dovuto ad una porosità diffusa nel pezzo.

Dai grafici contenuti nelle figure 6.44 (a e b) e 6.44 (c e d) relativi alla serie 18_PPS/IM7_Q_5J si nota che l'impatto subito a 5 J produce nel grafico dei tempi di volo una delaminazione.

Infine osservando i grafici nelle figure 6.46 (a e b) e 6.46 (c e d) della serie 20_PPS/IM7_Q_C_5J si nota che mentre nelle zone fuori all'impatto il provino è abbastanza omogeneo nella zona dell'impatto è presente una delaminazione.

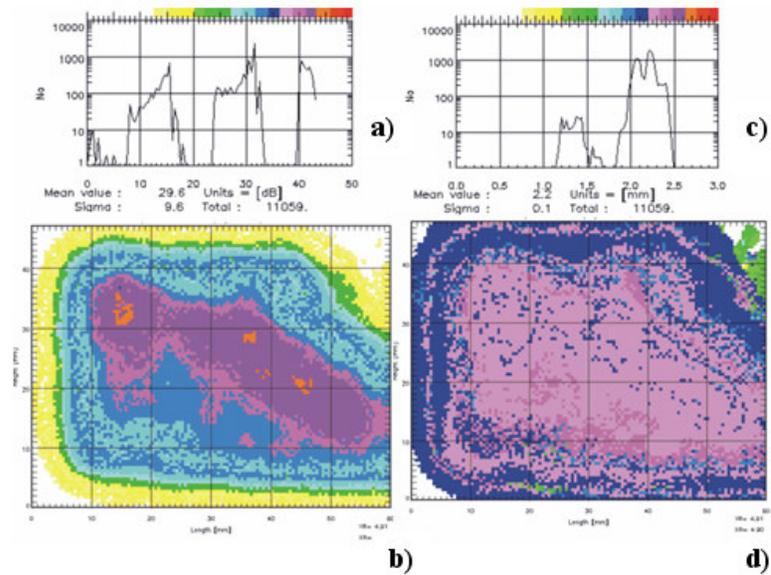


Figura 6.43. Indagine NDE per il campione 17_PPS/IM7_Q: i grafici a e c sono istogrammi e i grafici b e d sono C-scan relativi all'ampiezza del segnale e al tempo di volo.

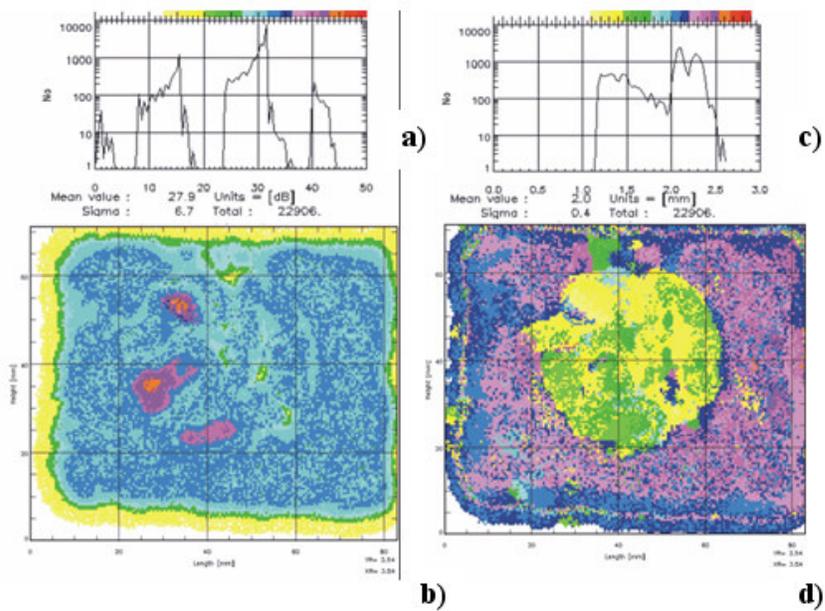


Figura 6.44. Indagine NDE per il campione 18_PPS/IM7_Q_5J.

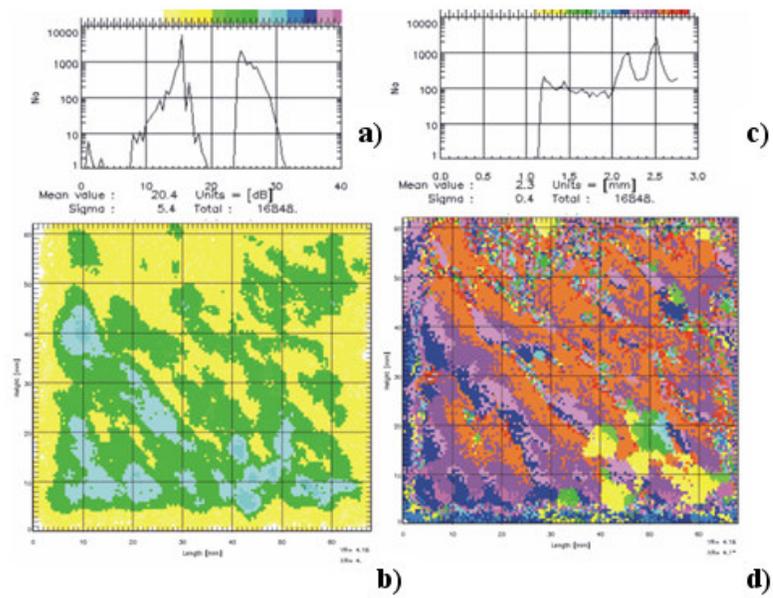


Figura 6.45. Indagine NDE per il campione 19_PPS/IM7_Q_C.

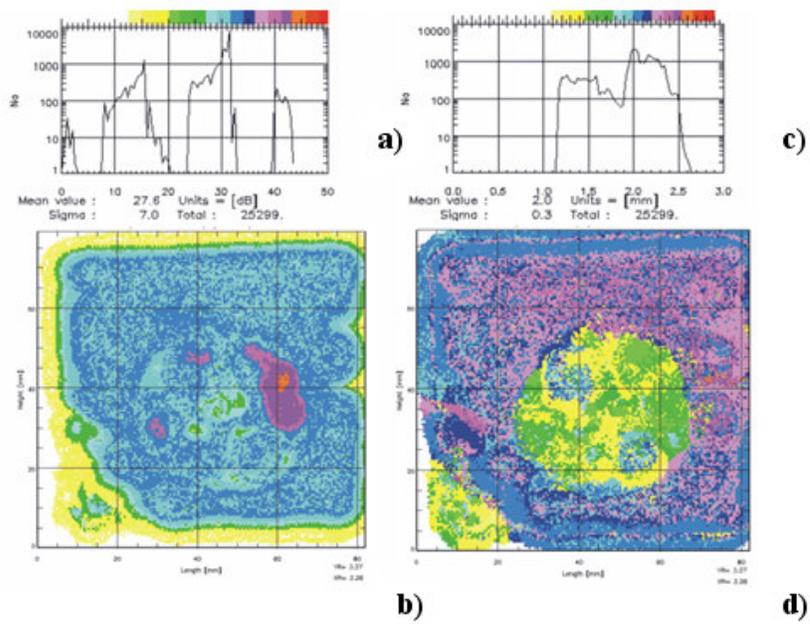


Figura 6.46. Indagine NDE per il campione 20_PPS/IM7_Q_C_5J.

Nelle figura 6.47-6.50 sono riportati i grafici relativi ai *C-scan* dei pannelli delle serie 21_TPI/IM7_Q, 22_TPI/IM7_Q_5J, 23_TPI/IM7_Q_C e 24_TPI/IM7_Q_C_5J. Per ogni figura sono indicati con lettere a) e c) gli

istogrammi e con lettere b) e d) i grafici che sono *C-scan* relativi all'ampiezza del segnale (*C-Scan Amp.*) e al tempo di volo (*C-Scan ToF*).

Osservando i grafici contenuti nelle figura 6.47 (a e b) e 6.47 (c e d) relativi ad un laminato piano in TPI/IM7 realizzato con una sequenza di laminazione quasi isotropa del tipo $[0/+45/90/-45]_S$ e non condizionato e non impattato , si nota che il pannello presenta zone ristrette di porosità e una piccola delaminazione nella zona centrale.

Dai grafici contenuti delle figure 6.48 (a e b) e 6.48 (c e d) relativi alla serie 22_TPI/IM7_Q_5J si nota che l'impatto subito a 5 J produce una delaminazione estesa in maniera irregolare.

Dai grafici contenuti delle figure 6.49 (a e b) e 6.49 (c e d) relativi alla serie 23_TPI/IM7_Q_C si nota che il campione non è omogeneo cioè è attribuibile alla presenza di porosità diffusa con maggiore e minore densità.

Infine osservando i grafici nelle figure 6.50 (a e b) e 6.50 (c e d) della serie 24_PPS/IM7_Q_C_5J si nota che si è prodotta una delaminazione circoscritta all'impatto stesso.

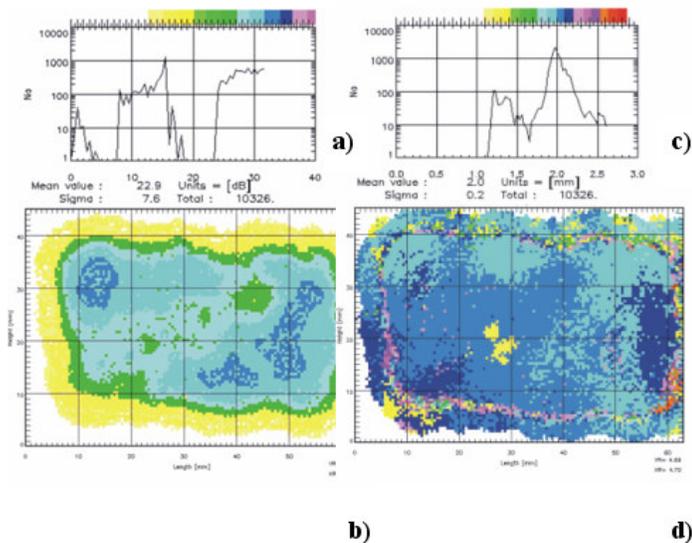


Figura 6.47. Indagine NDE per il campione 21_TPI/IM7_Q: i grafici a e c sono istogrammi e i grafici b e d sono *C-scan* relativi all'ampiezza del segnale e al tempo di volo.

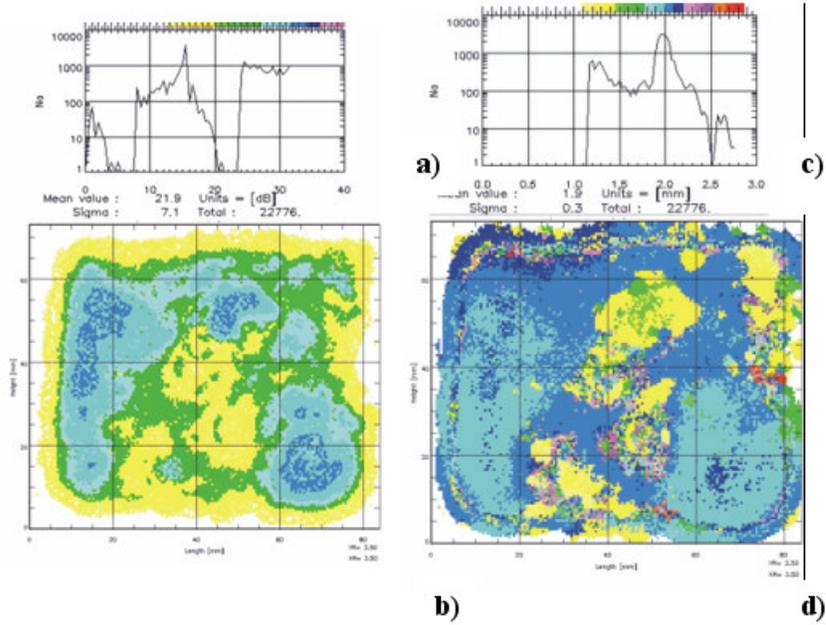


Figura 6.48. Indagine NDE per il campione 22_TPI/IM7_Q_5J.

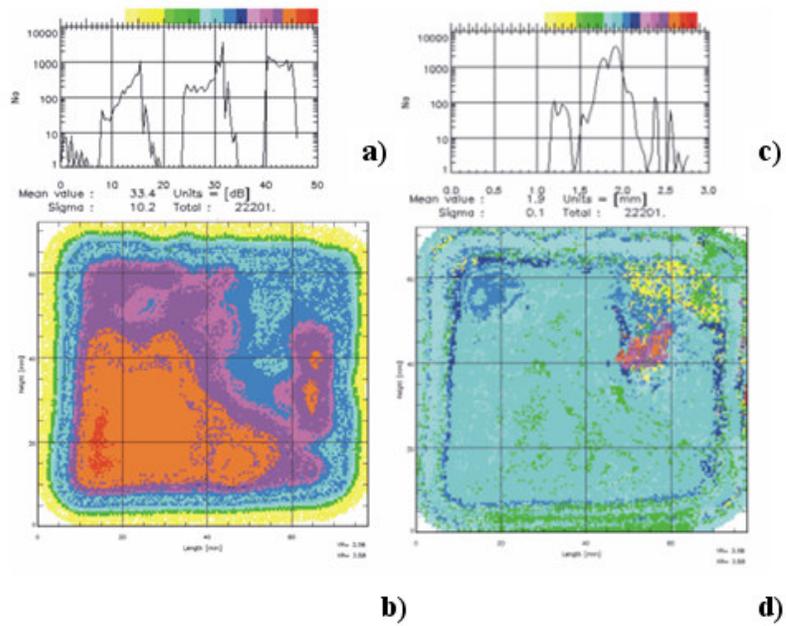


Figura 6.49. Indagine NDE per il campione 23_TPI/IM7_Q_C.

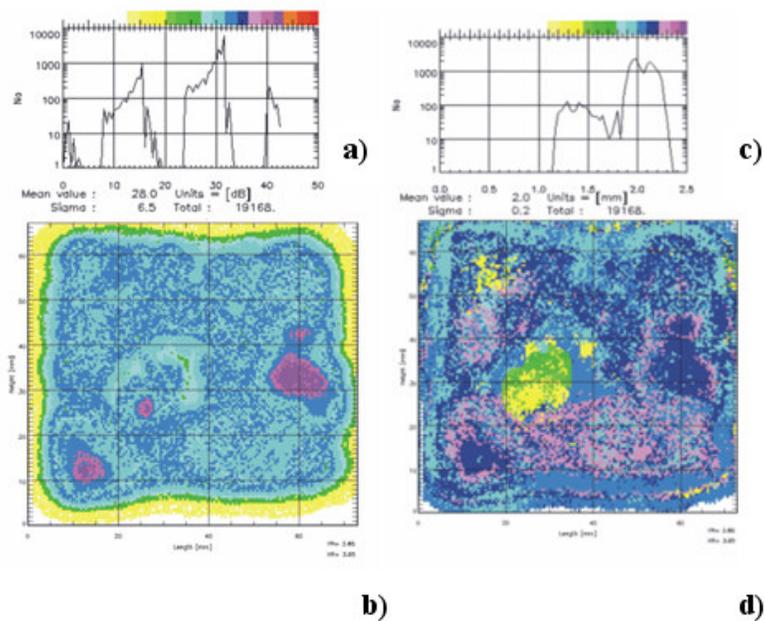


Figura 6.50. Indagine NDE per il campione 24_TPI/IM7_Q_C_5J.

In conclusione dall'indagine condotte si evince che i provini realizzati con la sequenza di laminazione quasi isotropa, a differenza dei provini aventi una sequenza di laminazione tipo $[0/90]_s$, già nei campioni non condizionati e non impattati sono presenti dei problemi di scarsa compattazione dovuta alla presenza di porosità e/o delaminazioni.

A tal proposito si deve tener conto che la sequenza di laminazione viene realizzata manualmente sovrapponendo uno ad uno i singoli *ply* in uno stampo sotto pressa. Ciò durante il processo di stampaggio può comportare la formazione di vuoti e porosità dovuti alla non perfetta deposizione oppure ad uno scorrimento casuale dei *ply* adiacenti durante lo stampaggio alla temperatura di fusione della matrice polimerica.

Per tale motivo le operazioni di taglio di *preg* e posizionamento nella sequenza di laminazione desiderata, sono molto importanti per evitare problemi di manifattura che possano avere ripercussioni sulle performance meccaniche dei manufatti.

6.6 - Analisi ottica microscopica dopo impatto

Sui provini impattati a valori di energia pari a 5 J è stata eseguita un'ulteriore analisi microscopica per valutare gli effetti dell'impatto su scala microscopica sia su provini impattati non condizionati sia su quelli impattati e condizionati.

I provini hanno una forma geometrica rettangolare e il punto di impatto, per ognuno di essi, è stato intorno al centro del rettangolo.

Nella tabella 6.8 sono descritte le dimensioni dei pannelli e la posizione relativa del punto d'impatto.

Nella figura 6.51 è riportata la descrizione della zona d'impatto.

Provino	L	W	t	P (x_c, y_c)
TPI-0/90-NC	71 mm	70 mm	2.1 mm	(30, 30) mm
TPI-0/90-C	52 mm	51 mm	2.1 mm	(18, 23) mm
TPI-Qiso-NC	70 mm	61 mm	2.1 mm	(23, 32) mm
TPI-Qiso-C	64 mm	55 mm	2.1 mm	(24, 25) mm
PEEK-0/90-NC	70 mm	47 mm	2.1 mm	(12, 34) mm
PEEK-0/90-C	70 mm	65 mm	2.1 mm	(25, 27) mm
PEEK-Qiso-NC	72 mm	54 mm	2.1 mm	(26, 32) mm
PEEK-Qiso-C	70 mm	63 mm	2.1 mm	(22, 32) mm

Tabella 6.8. Dimensioni dei pannelli e posizione relativa al punto d'impatto.

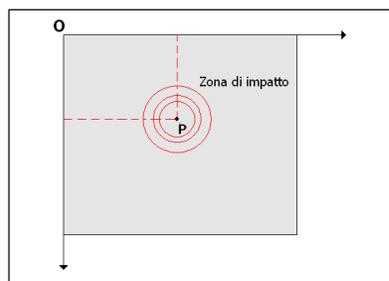


Figura 6.51. Rappresentazione della zona d'impatto.

Le immagini acquisite su ogni provino sono state relative a :

- superficie superiore della zona di impatto;
- superficie inferiore della zona di impatto;
- sezione trasversale più vicina al punto di impatto.

Le sezioni trasversali (figura 6.53) non hanno rivelato alcuna delaminazione per le distanze dal punto di impatto considerato (circa 10 - 20 mm), ad eccezione di un solo provino (PEEK-0/90-NC) che mostra un effetto di *SQUEEZING* nella sezione trasversale come si può osservare nella figura 6.52.

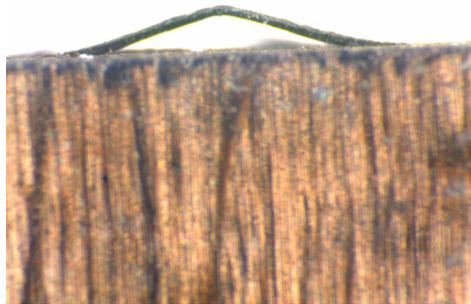


Figura 6.52. Immagine al MZ 12 con obj. 2x: Sezione trasversale di un provino di PEEK-0/90-NC osservata dall'alto per evidenziare lo *SQUEEZE* di parte di ply.

A tal fine si è deciso di eseguire una nuova caratterizzazione ottica dell'area di impatto nella sezione trasversale per zone prossime al punto P di impatto, effettuando un taglio che attraversa i provini sul punto di impatto.

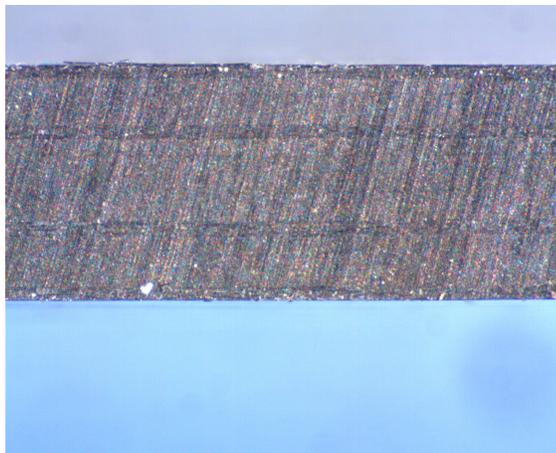


Figura 6.53. Immagine al MZ 12 con obj. 2x: Sezione trasversale di un provino di PEEK-Qiso-NC.

Le caratteristiche ottiche comuni a tutti i tipi di provini nel punto di impatto sono :

- concavità nel punto di impatto della superficie superiore (*top*)
- convessità nel punto di impatto della superficie inferiore (*bottom*)

Le zone danneggiate intorno al punto di impatto si differenziano poi per estensione, direzione e numero di cricche connesse alla deformazione a flessione e danno da compressione.

Generalmente i laminati del tipo $[0/90]_s$ presentano cricche nell'area di impatto che sono paralleli tra loro e alle direzioni 0° e 90° , mentre i laminati quasi isotropi presentano cricche che seguono direzioni diagonali o curvature come rappresentato nella figura 6.54.

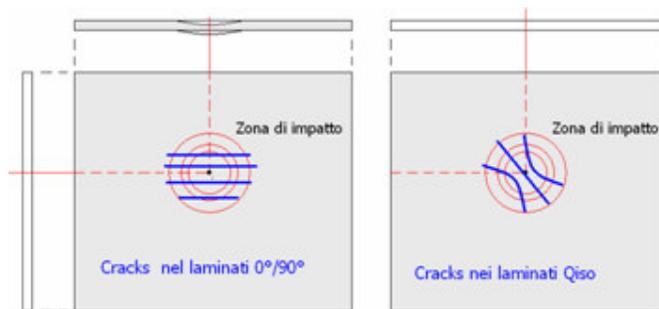


Figura 6.54. Differenza nella distribuzione di cricche per laminati tipo cross-ply $[0/90]_s$ e quasi isotropi.

Le osservazioni eseguite sui coupon termoplastici hanno evidenziato che tendenzialmente i provini impattati a 5 J facenti parte delle serie con sequenze di laminazione $[0/90]_s$ possiedono, in prossimità della sezione trasversale dell'area di impatto, una minore presenza di delaminazione indotte dall'impatto rispetto a provini di serie con sequenze di laminazione di tipo quasi isotropo. Tale evidenza rafforza quanto dedotto dalle prove di impatto.

Nei provini di materiali compositi, realizzati con sequenze di laminazione quasi isotropa, la difficoltà di manifattura connessa con le operazioni di affiancamento manuale dei diversi *ply* contribuisce alla presenza di porosità e microcricche già presenti nei pannelli non impattati e non condizionati.

Nelle figure 6.55 e 6.56 sono riportate le immagini acquisite di coupon in composito termoplastico con sequenza di laminazione $[0/90]_s$ e quasi isotropa.

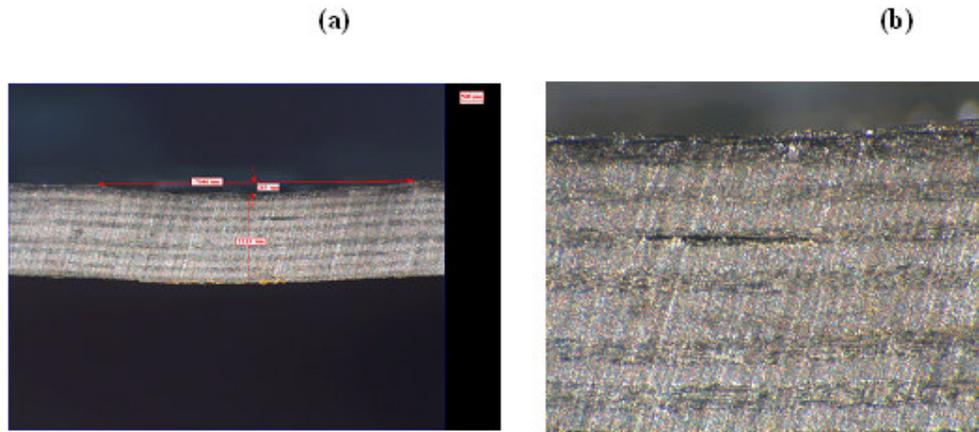


Figura 6.55. Immagine al MZ 12 con obj. 1 x (a) e 4x (b) della sezione trasversale della zona impattata di un provino di TPI-0/90-NC .

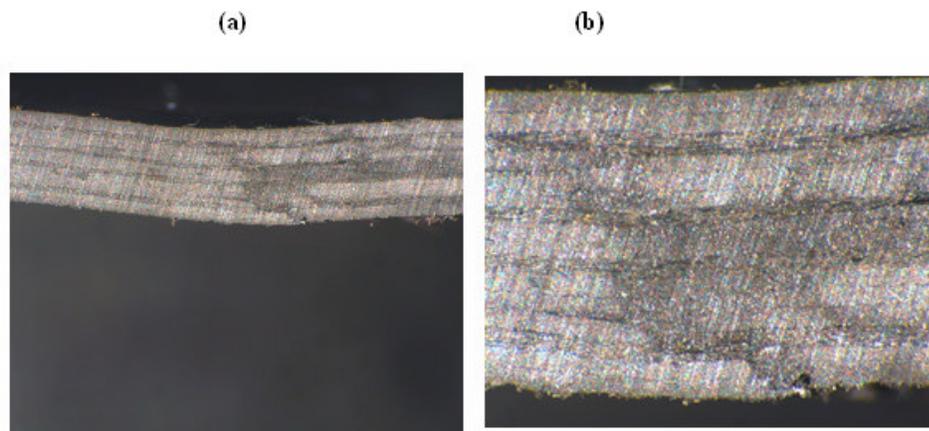


Figura 6.56. Immagine al MZ 12 con obj. 1 x (a) e 3.3x (b) della sezione trasversale della zona impattata di un provino di TPI-Qiso-NC.

6.7 - Analisi termica

6.7.1 - Analisi termo-meccanica (TMA)

L'impiego di CFRP a matrice termoplastica per applicazioni criogeniche richiede la conoscenza dei limiti di applicabilità di tali materiali in condizioni estreme. Nel lavoro di tesi è stata impiegata la tecnica di analisi *termo-meccanica* per la determinazione del *coefficiente di espansione termico lineare* di CFRP a matrice termoplastica nel range di utilizzo che va da -100 °C a 100 °C.

Con questa tecnica si sono potute monitorare le variazioni dimensionali dei provini in direzione sia longitudinale che trasversale in funzione della temperatura mentre i provini erano stati sottoposti ad un carico meccanico costante.

Sono stati analizzati tre sistemi compositi a matrice termoplastica (PEEK/IM7, PPS/IM7 e TPI/IM7) e i provini di forma cilindrica aventi dimensioni principali pari a 10-15 mm sono stati tagliati nelle direzioni longitudinale e trasversale con una troncatura metallografia dotata di una lama diamantata. Nella figura 6.57 sono rappresentati alcuni provini utilizzati per l'analisi.

I provini ricavati sono stati posti all'interno della fornace della *TMA* su di un supporto realizzato con un materiale di bassa espansione termica (quarzo puro). Successivamente sono stati disposti sotto ad un probe di quarzo che, applicando una forza costante durante l'analisi attraverso un sensore *LVDT*, permette di misurare i cambiamenti dimensionali durante i cicli di riscaldamento e/o raffreddamento. A tal proposito le prove sono state condotte utilizzando come liquido criogenico azoto liquido che veniva riversato in una speciale camera al di sopra della fornace durante le prime fasi del set-up strumentale. Inoltre durante le prove l'impiego di un flusso di azoto costante ha permesso che non si depositasse sul campione ghiaccio.

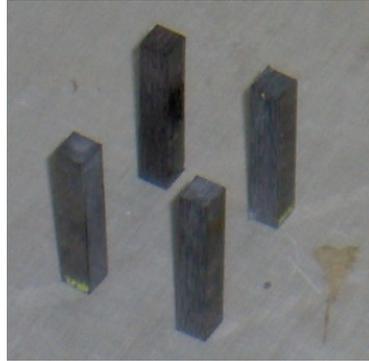


Figura 6.57. Immagine di provini in compositi utilizzati per le analisi.

In tabella 6.9 sono elencati le tipologie di provini analizzati:

Nome provino	Matrice polimerica	Fibra di carbonio	Laminazione	Direzione di carico
PEEK_CF_0°	PEEK	IM7	UD	0°
PEEK_CF_90°	PEEK	IM7	UD	90°
PPS_CF_0°	PPS	IM7	UD	0°
PPS_CF_90°	PPS	IM7	UD	90°
TPI_CF_0°	TPI	IM7	UD	0°
TPI_CF_90°	TPI	IM7	UD	90°

Tabella 6.9. Descrizione della tipologia di materiali CFRP a matrice termoplastica testati con l'analisi termo-meccanica (TMA).

Le misure sono state condotte per tutte le tipologie di provini effettuando delle scansioni in temperatura dalla temperatura di -100°C a 100°C con una rampa di riscaldamento pari a 3°C/min. ed effettuando lo “zero length” a -100°C.

Di seguito nelle figure 6.58-6.63 sono riportati i grafici delle misure termo-meccaniche eseguite sui provini in CFRP a matrice termoplastica.

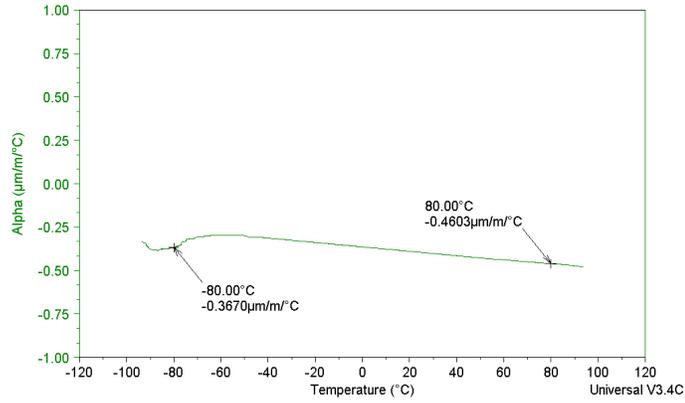


Figura 6.58. Andamento del coefficiente di espansione termico α ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$), in direzione longitudinale alle fibre, per il provino PEEK/CF.

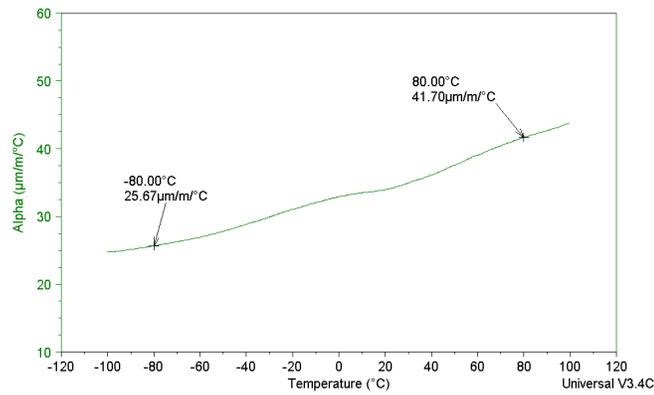


Figura 6.59. Andamento del coefficiente di espansione termico α ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$), in direzione trasversale alle fibre, per il provino PEEK/CF.

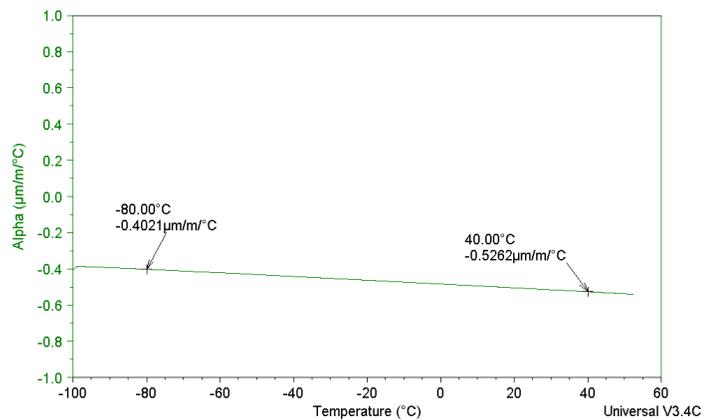


Figura 6.60. Andamento del coefficiente di espansione termico α ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$), in direzione longitudinale alle fibre, per il provino PPS/CF.

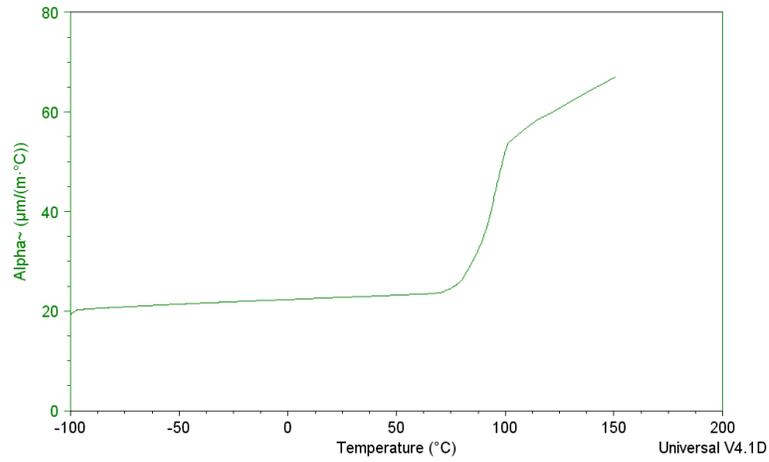


Figura 6.61. Andamento del coefficiente di espansione termico Alpha ($\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$), in direzione trasversale alle fibre, per il provino PPS/CF.

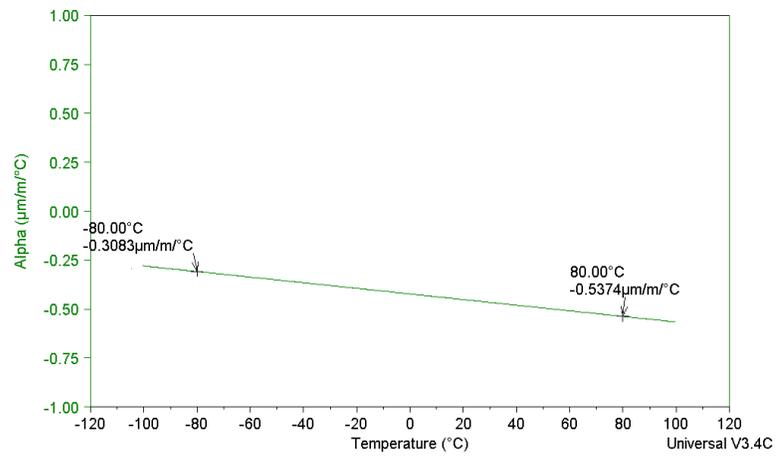


Figura 6.62. Andamento del coefficiente di espansione termico Alpha ($\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$), in direzione longitudinale alle fibre, per il provino TPI/CF.

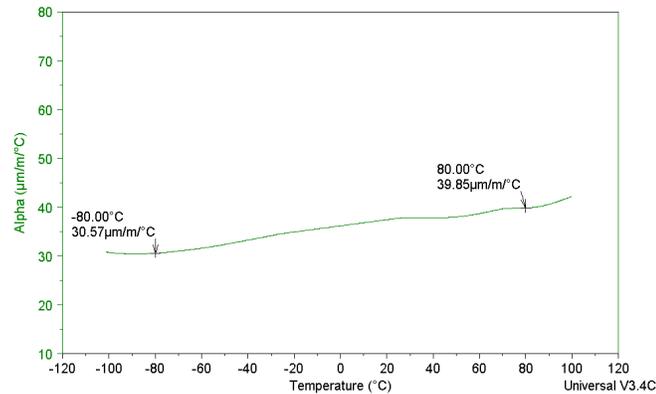


Figura 6.63. Andamento del coefficiente di espansione termico Alpha ($\mu\text{m}/\text{m}/^{\circ}\text{C}$), in direzione trasversale alle fibre, per il provino TPI/CF.

I risultati dell'analisi sperimentale mostrano che, tendenzialmente, mentre per i provini testati disposti trasversalmente alla direzione delle fibre il *coefficiente di espansione termica* aumenta linearmente e non è sensibile alla presenza delle fibre di carbonio di rinforzo, nei provini testati, in direzione longitudinale, invece, in tutti i casi il *coefficiente di espansione termica* in tutto il range di temperature rimane negativo. Il confronto dei dati ottenuti con quelli di sistemi compositi fibro-rinforzati con fibre di carbonio e matrice polimerica termoindurenti impiegati per applicazioni simili mostrano che i valori del *coefficiente di espansione termica* α ($\mu\text{m}/\text{m}/^{\circ}\text{C}$) ottenuto per i CFRP a matrice termoplastica rientrano negli stessi range di variabilità di quelli ottenuti per CFRP a matrice termoindurente.

In tabella 6.10 sono riportati i valori medi e la dispersione delle misure del *CTE* in direzione normale alle fibre per CFRP a matrice termoplastica analizzati e CFRP a matrice termoindurente impiegati per applicazioni simili.

Coefficiente di espansione termica (CTE) ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)		
Materiali	CTE $_{90^\circ}$ [-100 $^\circ\text{C}$ – -50 $^\circ\text{C}$] ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	CTE $_{90^\circ}$ [-50 $^\circ\text{C}$ – +50 $^\circ\text{C}$] ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
PEEK/IM7	31.1 \pm 1.3%	34.7 \pm 1.5%
PPS/IM7	39.5 \pm 3.5%	41.3 \pm 3.1%
TPI/IM7	38.2 \pm 2.7%	42.4 \pm 2.9%
EX1522	31.3 \pm 3.5%	34.7 \pm 3.1%
UF3339	42.6 \pm 7.3%	53 \pm 5.7%

Tabella 6.10. Valori medi e dispersione dei dati di CTE in direzione trasversale per CFRP a matrice termoplastica e termoindurente [†]

Si evince che la migliore dispersione dei dati intorno al valore medio dei CTE in direzione ortogonale alle fibre di rinforzo sono raggiunti dal sistema composito a matrice termoplastico PEEK/CF. Tale evidenza sperimentale ci permette di affermare che tali sistemi durante l'analisi termo-meccanica sono meno sensibili alle variazioni di temperatura in ambiente criogenico.

6.7.2 - Stabilità termica di compositi a matrice termoplastica

Il *processing* di compositi avanzati a matrice termoplastica per applicazioni aerospaziali quali il PEEK/IM7, PPS/IM7 E TPI/IM7 richiedono condizioni di processo variabili dai 320 $^\circ\text{C}$ ai 420 $^\circ\text{C}$.

A tali temperature può avvenire la degradazione termica della matrice polimerica. Per tale motivo è tecnologicamente importante definire i limiti di stabilità di tali materiali in relazione al tipo di atmosfera e alla durata dell'esposizione ad elevate temperature. Studi recenti svolti sul PEEK hanno mostrato che a elevate temperature (T superiori a 400 $^\circ\text{C}$), in presenza di aria, avvengono reazioni termo-ossidative che influenzano le proprietà reologiche del polimero e la sua abilità a cristallizzare. Questi studi sono principalmente sperimentali, e nessun modello è stato proposto per predire la variazione del grado di degradazione in funzione del

[†] Tratto da PRORA USV-CRYO MMT: WP 2100. Mechanical and Thermo-physical Characterisation Report-2005

tempo e della temperatura. La stabilità termica del PPS e del TPI non sono ancora state studiate in maniera così approfondita come per il PEEK.

Per tale motivo di seguito è riportata l'analisi *termogravimetrica* svolta sui materiali selezionati in aria per valutare i problemi ossidativi connessi con l'impiego di CFRP a matrice termoplastica processati con l'ausilio della *tecnologia di consolidamento in "situ"* ("*Fiber Placement Assisted*").

Nelle figure 6.64, 6.65 e 6.66 sono riportati i grafici relativi all'analisi *termogravimetrica* sui sistemi PEEK/IM7, PPS/IM7 E TPI/IM7.

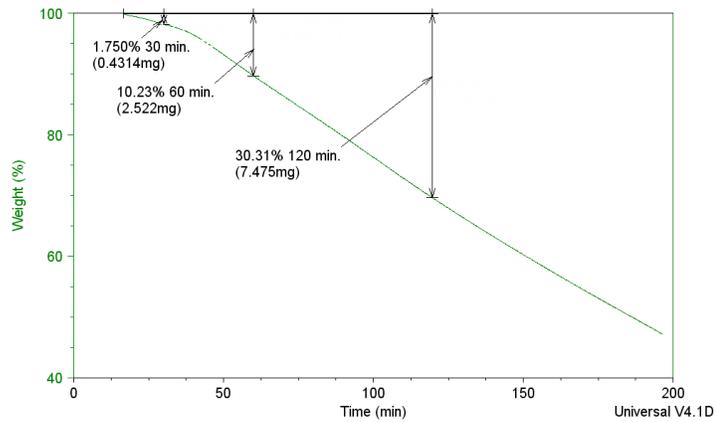


Figura 6.64. Analisi termogravimetrica di un campione di PEEK/IM7.

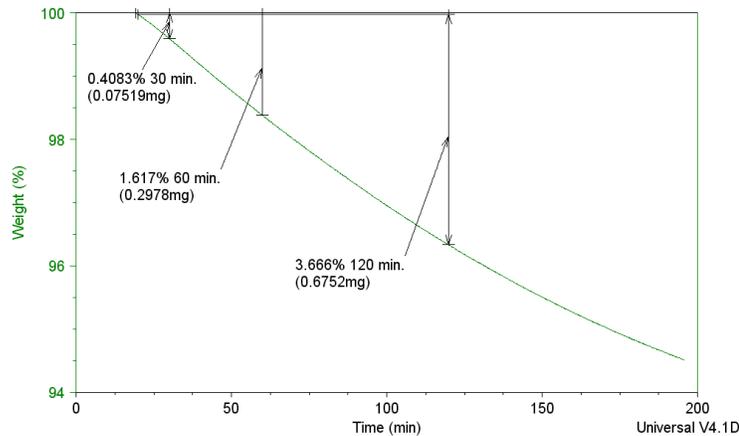


Figura 6.65. Analisi termogravimetrica di un campione di PPS/IM7.

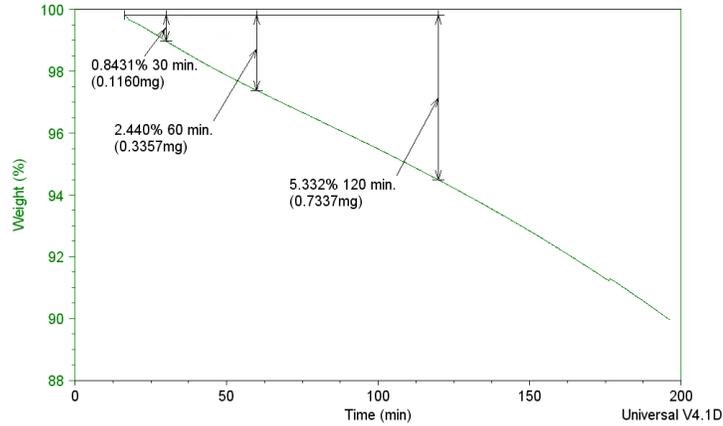


Figura 6.66. Analisi termogravimetrica di un campione di TPI/IM7.

Nella tabella 6.11 sono riportati i risultati dell'analisi *termogravimetrica* eseguita su sistemi *prepreg*.

Materiali	Perdita di peso [%]	Tempo [min]
PEEK/IM7	1.75	30
	10.33	60
	30.39	120
PPS/IM7	0.41	30
	1.72	60
	3.77	120
TPI/IM7	0.84	30
	2.42	60
	5.33	120

Tabella 6.11. Risultati dell'analisi termogravimetrica.

Si evince che il sistema PEEK/IM7 dopo un isoterma a 420°C per 30 minuti perde 1.75% in peso di matrice polimerica rispetto al sistema PPS/IM7 per il quale la perdita di peso si assesta al 0.41% e al sistema TPI/IM7 che raggiunge una perdita di peso percentuale pari al 0.84%.

Considerando l'applicabilità di tali materiali nella realizzazione di manufatti per applicazione aerospaziali mediante l'impiego di sistema automatizzati di deposizioni quali il *Fiber Placement* e il *Filament Winding "Hot Gas Assisted"*, tali valori percentuali, seppur minimi, per un processo di deposizione della durata di 30 minuti, date le elevate temperature richieste e la natura non isoterma del

processo di consolidamento in “*situ*”, possono comunque pregiudicare la qualità dei manufatti.

Diversi autori suggeriscono di effettuare il processo di consolidamento impiegando gas inerte (azoto o argon) come gas riscaldante.

In seguito, considerando i risultati ottenuti dall’analisi *termogravimetrica* è stata condotta un’analisi calorimetrica su provini in composito in PEEK/IM7 in flusso di azoto attraverso misure svolte con il *calorimetro a scansione differenziale*.

La procedura utilizzata è stata la seguente: i campioni dapprima sono stati riscaldati in un forno a temperature comprese tra 360-420°C, in presenza d’ossigeno, e mantenuti a questa temperatura per differenti tempi di esposizione prima di essere raffreddati lentamente fino al temperatura ambiente. In un secondo tempo, i provini sono stati analizzati eseguendo una singola scansione in temperatura ad una velocità pari a 20°C/min. fino a 400°C.

La tabella 6.12 riporta le temperature e i tempi di esposizione in aria dei provini sui quali è stata successivamente eseguita l’analisi termica.

Temperatura [°C]	Tempo [s]
360, 380, 400, 420	5
	10
	15
	20
	30

Tabella 6.12. Temperature e tempi di esposizione in aria di campioni di prepreg in PEEK/IM7 sui quali è stata eseguita l’analisi calorimetrica.

Nella figura 6.67 è riportato il grafico della variazione della temperatura di fusione T_m [°C] in funzione dei tempi di esposizione in aria. Il grafico mostra i cambiamenti che avvengono nella morfologia del PEEK a temperature di processo usuali quando viene processato in aria e non in atmosfera inerte. La temperatura di fusione, così come l’entalpia di fusione, diminuiscono quando la temperatura di esposizione in aria aumenta da 360°C a 420°C, e all’aumentare dei tempi di processo. Di conseguenza, la quantità di materiale cristallizzabile diminuisce in atmosfera ossidante per temperature e tempi di processo elevati.

Questo è stato anche mostrato in altri studi, in particolare *Jonas et al.*^{65,66}, hanno osservato che la degradazione termica del PEEK è caratterizzata da un aumento del peso molecolare. *Day et al.*⁶⁷ nei loro studi su questi sistemi hanno riportato che il meccanismo di degradazione consiste di un processo di scissione omolitica delle catene polimeriche che avviene in maniera casuale.

Questo meccanismo è inoltre confermato dall'aumento della temperatura di transizione vetrosa T_g durante la reazione termossidativa come mostrato nella figura 6.68.

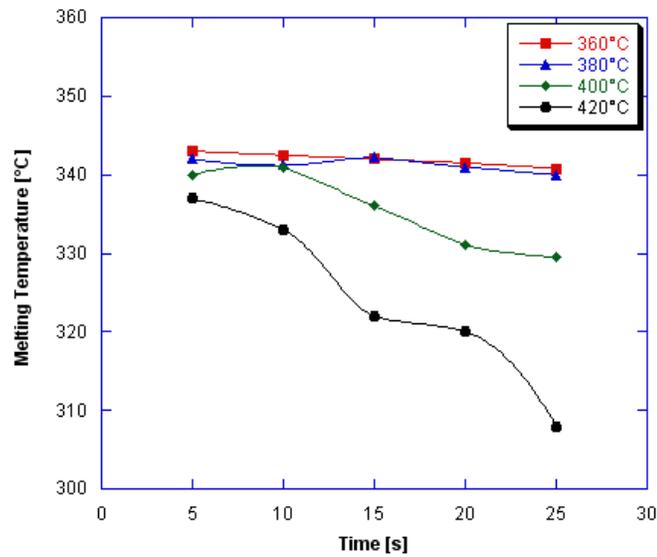


Figura 6.67. Variazione delle temperatura di fusione con il tempo di esposizione in aria per i campioni in PEEK/IM7 a 360°C, 380°C, 400°C e 420°C.

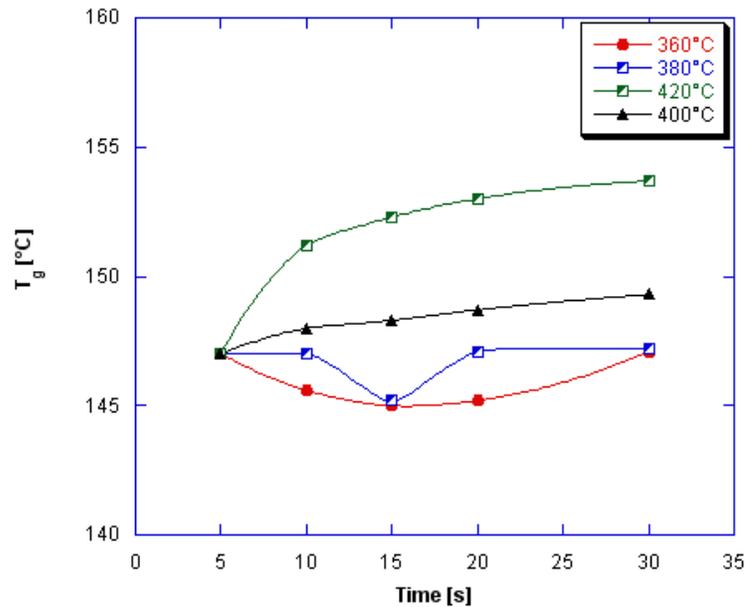


Figura 6.68. Variazione delle temperatura di transizione vetrosa T_g con il tempo di esposizione in aria per i campioni in PEEK/IM7 a 360°C, 380°C, 400°C e 420°C.

Queste reazioni di termossidazione possono influenzare le *cinetiche di cristallizzazione* del PEEK in compositi PEEK/CF. La diminuzione della *velocità di cristallizzazione* è attribuita ad una diminuzione della mobilità macromolecolare e al numero di siti per la *nucleazione* a causa dell'aumento della *densità dei crosslink*.

Successivamente è stata condotta una caratterizzazione termica dei *prepreg* forniti dalla casa fornitrice (*Gurit Suprem*) mediante la tecnica di *calorimetria a scansione differenziale*. Sono stati eseguiti, utilizzando la strumentazione e le procedure descritte nel capitolo 3, delle analisi termiche su provini prelevati da *prepreg* di tre materiali PEEK/IM7, PPS/IM7 e TPI/IM7 eseguendo semplici scansioni in atmosfera inerte con velocità di riscaldamento pari a 10°C/min. (vedi figure 6.69, 6.70 e 6.71).

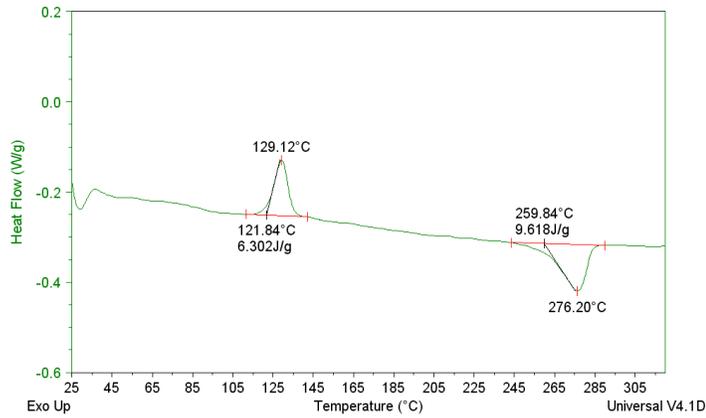


Figura 6.69. DSC su di un campione di prepeg in PPS/IM7.

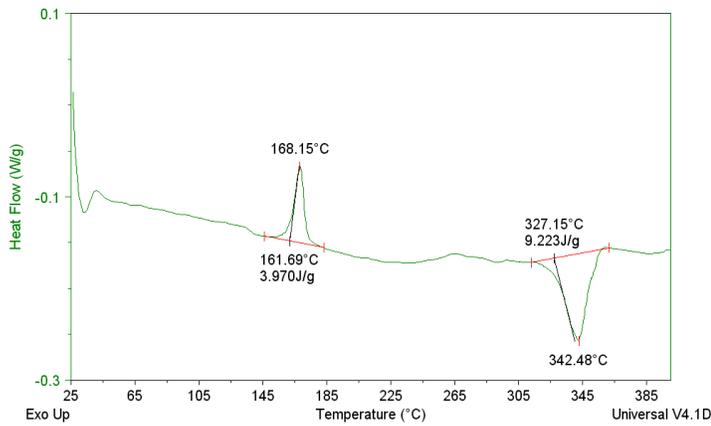


Figura 6.70. DSC su di un campione di prepeg in PEEK/IM7.

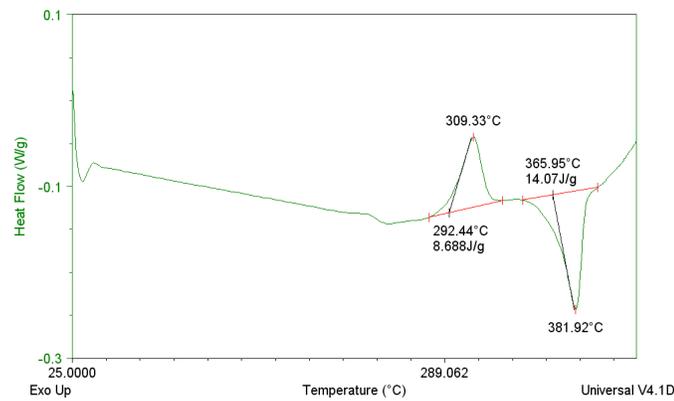


Figura 6.71. DSC su di un campione di prepeg in TPI/IM7.

Dai grafici si può osservare la presenza di un primo picco esotermico caratteristico dei fenomeni di cristallizzazione e perfezionamento dei grani cristallini e un secondo picco endotermico caratteristico del fenomeno di fusione.

Per il sistema PPS/IM7 la temperatura di fusione è pari a circa 280°C; per il PEEK/IM7 la temperatura di fusione è pari a circa 340°C e per il TPI/IM7 è pari a 380°C.

6.7.3 - Analisi dinamico meccanica di compositi a matrice termoplastica

Diverse proprietà dei compositi fibrorinforzati favoriscono la loro applicazione nelle tecnologie criogeniche. In particolare l'impiego di compositi di carboresina consente di raggiungere una elevata rigidità o una elevata resistenza a trazione, una conduttività termica molto bassa a basse temperature, e un coefficiente di espansione termico molto basso che può essere ottenuto per orientazioni specifiche delle fibre. Molte proprietà delle fibre di carbonio sono anisotrope. La resistenza o rigidità sono elevate nella direzione delle fibre ma basse nella direzione ortogonale ad esse. La conoscenza del comportamento dinamico meccanico dei materiali compositi a basse temperature è molto importante in applicazioni criogeniche specifiche quali: serbatoi criogenici per trasporto di fluidi criogenici e loro strutture di supporto. *Ledbetter*⁶⁸ e *Okada et al.*⁶⁹ nei loro lavori hanno misurato il modulo dinamico e la frizione interna di compositi epossidici rinforzati con fibre di vetro. In aggiunta, *Hartwing et al.*⁷⁰ hanno applicato un pendolo di torsione per misurare il fattore di perdita e il modulo di taglio di diversi polimeri e compositi a temperature criogeniche.

Le fibre di carbonio non contribuiscono al comportamento di *damping* e i loro moduli non sono influenzati dalla frequenza e dalla temperatura. Il comportamento *viscoelastico* in sistemi compositi complessi è dovuto alla presenza della matrice polimerica e dipende anche dall'orientazione delle fibre e dal modo di sollecitazione. Per carichi di *shear* di compositi unidirezionali, per esempio, non vi sono differenze sensibili nel *damping* e nei moduli nelle direzioni longitudinali e trasversali.

In questo paragrafo è stata condotta un'analisi dinamico meccanica per la determinazione del *comportamento viscoelastico* di tre materiali compositi PEEK/IM7, PPS/IM7 e TPI/IM7 nelle direzioni longitudinali e trasversali alle fibre di rinforzo e a frequenze di 1 Hz e 20 Hz, nel range di temperature compreso tra -100°C e 120°C. Nella tabella 6.13 sono riportati i risultati

dell'analisi svolta in termini di valori di *damping* ($Tan\delta$) e *storage* (E^I [Pa]) e *loss modulus* (E'' [Pa]) per i provini analizzati alla frequenza di 1Hz.

Materiali	Temperature [°C]	$Tan \delta$	E^I [Pa]
PEEK/IM7_0°	-80	$7.51 \cdot 10^{-3}$	$3.28 \cdot 10^{10}$
	100	$10.84 \cdot 10^{-3}$	$2.81 \cdot 10^{10}$
PEEK/IM7_90°	-80	$12.2 \cdot 10^{-3}$	$8.21 \cdot 10^9$
	100	$18.4 \cdot 10^{-3}$	$7.16 \cdot 10^9$
PPS/IM7_0°	- 80	$4.79 \cdot 10^{-4}$	$9.3 \cdot 10^9$
	100	0.04	$7.6 \cdot 10^9$
PPS/IM7_90°	-80	$36.2 \cdot 10^{-4}$	$9.89 \cdot 10^8$
	100	0.4	$7.8 \cdot 10^8$
TPI/IM7_0°	-80	$9.8 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{10}$
	100	$14 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{10}$
TPI/IM7_90°	-80	0.012	$1.8 \cdot 10^9$
	100	0.016	$1.6 \cdot 10^9$

Tabella 6.13. Risultati dell'analisi dinamico meccanica eseguita sui provini in composito in PEEK/IM7, PPS/IM7 e TPI/IM7 nelle direzioni longitudinali e trasversali e alla frequenza di 1Hz.

Osservando i risultati si possono fare le seguenti osservazioni: i valori dello *storage modulus* (E^I) sono più elevati per i provini testati longitudinalmente rispetto a quelli in direzione trasversale mentre, viceversa, i valori del *damping* ($Tan\delta$) sono maggiori per provini testati trasversalmente rispetto a quelli analizzati longitudinalmente. All'aumentare della frequenza, passando da 1Hz a 20 Hz si è registrato un aumento dei valori dello *storage modulus* (E^I).

Nelle figure 6.72, 6.73 e 6.74 sono riportati i grafici della variazione del *storage modulus* (E^I) in funzione della temperatura e la variazione del *damping* ($Tan\delta$) in funzione della temperatura, rispettivamente per provini in PEEK/IM7 nella direzione longitudinale e alla frequenza di 1Hz, per il PPS/IM7 nella direzione longitudinale e alla frequenza di 20Hz e per il TPI/IM7 nella direzione trasversale e alla frequenza di 20 HZ.

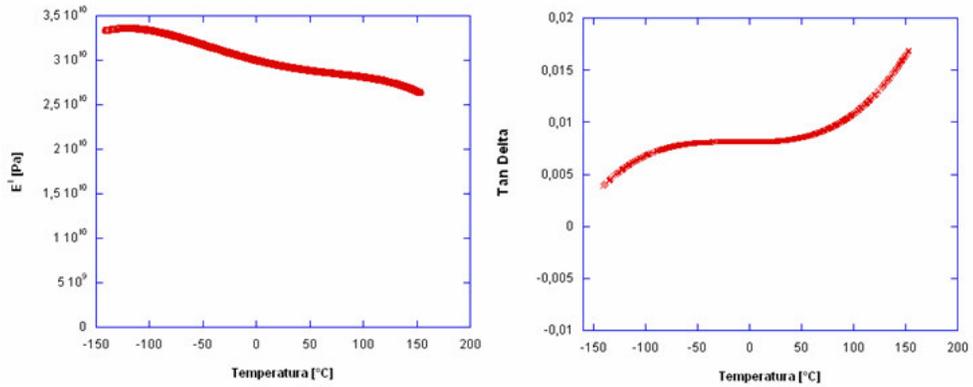


Figura 6.72. Variazione dello storage modulus (E') e del damping ($\tan \delta$) in funzione della temperatura per provini in PEEK/IM7 nella direzione longitudinale e alla frequenza di 1Hz.

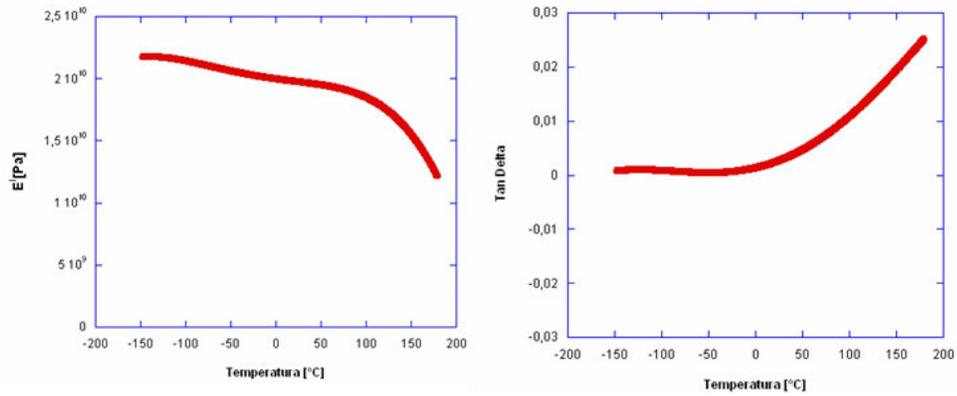


Figura 6.73. Variazione dello storage modulus (E') e del damping ($\tan \delta$) in funzione della temperatura per provini in PPS/IM7 nella direzione longitudinale e alla frequenza di 20Hz.

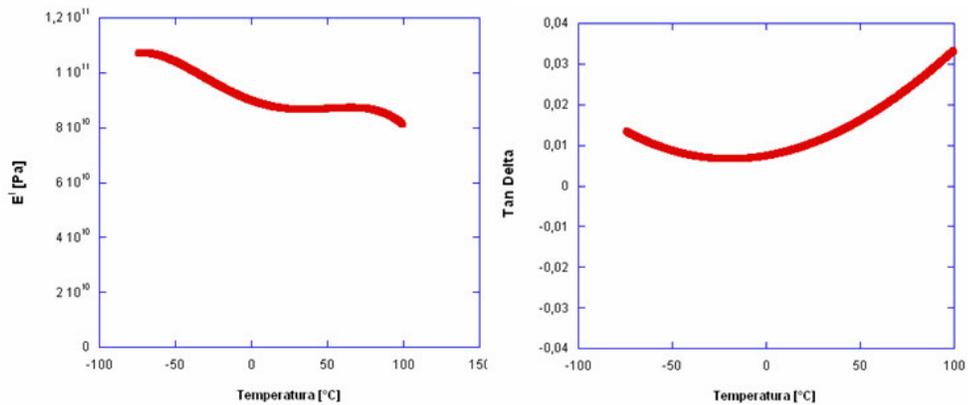


Figura 6.74. Variazione dello storage modulus (E') e del damping ($\tan \delta$) in funzione della temperatura per provini in TPI/IM7 nella direzione trasversale e alla frequenza di 20Hz.

Si può notare che il fattore di *damping* ($\text{Tan}\delta$) aumenta man mano che la temperatura della prova si avvicina alla temperatura di transizione vetrosa del materiale.

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha avuto come obiettivo lo studio dell'applicabilità di compositi a matrice polimerica termoplastica per la realizzazione di serbatoi criogenici per uso aerospaziale, in particolare confrontando questa soluzione con l'uso di composito a matrice termoindurente.

Per la gran parte è stato sviluppato presso il laboratorio di Tecnologie e Materiali avanzati del *C.I.R.A. (Centro Italiano Ricerche Aerospaziali)*, nell'ambito del programma *PRORA (National Aerospace Research Program) - USV (Unmanned Space Vehicles)*. Il laboratorio è impegnato fra l'altro in studi sull'applicazione criogenica di compositi a matrice polimerica termoindurente per la realizzazione di serbatoi dei futuri lanciatori spaziali riutilizzabili.

Sono stati trattati i seguenti aspetti:

1. l'identificazione dei materiali termoplastici per applicazioni criogeniche;
2. lo studio delle tecniche di processo automatizzate, in particolare sperimentando una testa di deposizione prototipale di tipo "*Hot Gas Assisted*", integrata in una macchina di *Fiber Placement*;
3. l'ottimizzazione dei parametri di *processo nel consolidamento in "situ"* ("*Fiber Placement Assisted*") sul sistema composito PPS/IM7;
4. il confronto delle performance nell'uso criogenico dei materiali termoplastici (PEEK/IM7 e al TPI/IM7 prodotti per stampaggio, PPS per *consolidamento in "situ"* con quelle di compositi a matrice termoindurente.

1) Il PEEK/IM7, PPS/IM7 e il TPI/IM7 sono stati selezionati tenendo conto sia le proprietà dei materiali sia la disponibilità commerciale degli stessi, data l'elevata specializzazione dell'applicazione che si è studiata.

In particolare l'uso del PEEK e del TPI come matrice termoplastica in ambito criogenico è riconosciuta dagli studi condotti da numerosi autori in ambito internazionale, numerose sono stati infatti le attività e le ricerche affidate dall'ente americano *NASA* per tali applicazioni tecnologicamente avanzate.

2) Le attività condotte in una prima fase hanno riguardato lo studio dei meccanismi che intervengono durante i *processi di consolidamento in "situ" di tipo "Hot gas Assisted"*, in particolare in riferimento al set up prototipale costituito da una testa di deposizione per *Fiber Placement* in allestimento al CIRA.

Il *tool* di processo è costituito schematicamente da un sistema di supporto fissato alla testa di un impianto di *Fiber Placement* su cui sono montati un pistone ad aria compressa con rullo di compattazione, una torcia riscaldante collegata ad un ugello metallico di deposizione del materiale ed un sistema di guide per il materiale fino al punto di deposizione sul mandrino.

Lo studio in letteratura dei *tool* di processo analoghi su impianti automatizzati di *Filament Winding* e di *Fiber Placement*, ha consentito di supportare l'allestimento del *tool* di processo, sintetizzando le specifiche di processo per i materiali impiegati. Durante lo svolgimento della tesi è stato inoltre possibile partecipare direttamente alle fasi realizzative del *tool*.

3) Le attività si sono concentrate subito sul sistema composito PPS/IM7 che ha condizioni di processo in termini di temperatura di fusione meno restrittive rispetto al PEEK/IM7 e al TPI/IM7; per questi ultimi materiali è stata soltanto avviata la sperimentazione, verificando tra l'altro qualche difficoltà in più a gestire l'elevato scambio termico offerto dal mandrino in alluminio.

In parallelo alle attività sperimentali con la testa di deposizione, è stata svolta un'indagine *meccanica, termica ottica e NDE* su provini PEEK/IM7 e al TPI/IM7 prelevati da pannelli piani prodotti per stampaggio secondo le indicazioni fornite dalla casa madre

È stato scelto come indice della qualità del processo i valori assunti dall'ILSS. Per studiare la *Sensitivity* sulla caratteristica ILSS è stata implementata una procedura di "*Design of Experiments*" per pianificare gli esperimenti al fine di valutare quali parametri influenzano la qualità del processo.

Si è utilizzato una procedura definita di "*Full factorial Design*" in cui tutti i parametri considerati per l'analisi sono stati settati su due livelli ciascuno (alto [+1] /basso [-1]) ed è stato condotto un design con tutte le possibili combinazioni di livelli alto/basso di tutti parametri selezionati. È stata determinata l'equazione della regressione nel caso del

modello che considera tutti i fattori e le loro combinazioni e sono stati definiti i parametri di processo che influenzano la risposta (ILSS).

Successivamente è stato determinato un modello ridotto, escludendo i fattori meno significativi, ed è stata studiata l'interazione tra i parametri di processo significativi

L'analisi ha permesso di determinare l'influenza della temperatura in uscita dalla torcia, della velocità di avvolgimento e della combinazione dei parametri di temperatura, velocità e pressione di compattazione.

Ciò ha consentito, nella sperimentazione finale per l'ottimizzazione dei parametri, di mantenere costante la temperatura impostata, pari a 420°C, riducendo le prove necessarie alla sola variazione di velocità e pressione su tre livelli.

Sono stati realizzati manufatti in composito con la macchina di "*Fiber Placement*" facendo variare i parametri di processo e sono state eseguite delle prove meccaniche e analisi a scansione differenziale su provini prelevati dagli anelli al fine di misurare rispettivamente la *resistenza a taglio interlaminare* e il *grado di cristallinità*. Tali esperimenti hanno portato come risultato che la combinazione di parametri che ottimizza il processo viene ottenuta per valori di temperatura pari a 420°C, velocità pari 4 mm/s e pressione di compattazione pari a 1.5 bar.

4) *Anelli*

Su anelli realizzati con le condizioni di processo ottimizzate è stata condotta una campagna di test per la determinazione della *resistenza apparente* di anelli in PPS condizionati in azoto liquido e non condizionati.

Le misure hanno evidenziato come il condizionamento criogenico riduce la resistenza apparente di anelli in composito termoplastico.

Inoltre è stato riscontrato che la correlazione tra i risultati delle prove meccaniche e quelle termiche evidenzia che a valori di *cristallinità* maggiori corrispondono valori di resistenza a taglio interlaminare maggiore.

Le indagini *ottiche e NDE* eseguite sui provini in composito termoplastico ottenuti con il *Fiber Placement* mostrano che per tutti i provini è presente una tipologia di problema comune legato alla presenza di delaminazioni a ridosso dei primi *ply*, causate da fenomeni di deconsolidamento locale.

Inoltre i manufatti presentano problemi di stabilità dimensionale, maggiormente marcato per i provini realizzati nelle condizioni di processo non ottimizzate.

5) *Provini piani*

In parallelo alle attività sperimentali sul PPS con la testa di deposizione, è stata svolta un'indagine su PEEK, TPI e PPS su provini prelevati da pannelli piani prodotti per stampaggio secondo le indicazioni fornite dalla casa madre.

Sono state eseguite prove a trazione statica in direzione longitudinale e trasversale alle fibre di rinforzo su coupon non condizionati e condizionati in azoto liquido, e i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti dalla medesima caratterizzazione condotta su sistemi a matrice termoindurente impiegati nel progetto CRYOTANK II.

Dal confronto dei risultati per i compositi termoplastici e quelli termoindurenti si possono fare alcune osservazioni: gli effetti del condizionamento criogenico sulle proprietà meccaniche è più marcato a parità di tipologia di condizionamento per i compositi termoindurenti che registrano una maggiore perdita di resistenza a trazione rispetto a compositi termoplastici.

È stata condotta una campagna di test di impatto a bassa energia su coupon realizzati in composito in PEEK/IM7, PPS/IM7 e TPI/IM7 con sequenze di laminazione unidirezionali $[0]_s$, *cross-ply* $[0/90]_s$ e quasi isotropa $[0/+45/90/-45]_s$ non condizionati e condizionati.

Il grafico rappresentante la variazione dell'area danneggiata al variare dell'energia di impatto evidenzia una maggiore penetrazione del percussore e un maggior danno per i provini condizionati: pertanto l'effetto del condizionamento criogenico induce una riduzione della resistenza ad impatto.

L'analisi di microscopia ottica e i controlli non distruttivi hanno evidenziato nei provini, condizionati e non, la presenza di porosità e microcricche dovuti alle operazioni di affiancamento manuale dei diversi *ply*. Ciò ha inficiato una precisa interpretazione degli effetti del condizionamento su questa tipologia di difetti.

È stata eseguita un'analisi sulla stabilità termica in aria dei sistemi PEEK/IM7, PPS/IM7 e TPI/IM7 che ha evidenziato che a parità di tempo di esposizione il PEEK/IM7 in aria presenta perdite percentuali in peso sensibilmente maggiori rispetto

agli altri due materiali. Tali evidenza suggerisce che per le future attività realizzative con la testa di deposizione, che coinvolgano il PEEK/IM7, sarà necessario utilizzare atmosfera inerte controllata piuttosto che aria.

Sono state condotte analisi termomeccaniche su coupon in composito termoplastico nelle direzioni longitudinali e trasversale alle fibre di rinforzo al fine di determinare la variazione del coefficiente di espansione termica CTE [$10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$] dei materiali in funzione della temperatura nel range compreso tra -100°C e 100°C : la migliore dispersione dei dati intorno al valore medio dei CTE in direzione ortogonale alle fibre di rinforzo raggiunta dal sistema composito a matrice termoplastico PEEK/IM7 ha consentito di affermare che tali sistemi durante l'analisi termomeccanica sono meno sensibili alle variazioni di temperatura in ambiente criogenico rispetto agli altri materiali termoplastici impiegati.

È stata eseguita un'analisi dinamico meccanica mediante *single cantilever beam* ad 1 Hz sui materiali per la valutazione delle proprietà *viscoelastiche* nel range di temperature che va da -100°C a 100°C . tale indagine ha mostrato che non esistono sostanziali variazioni dei moduli elastici E' [Pa] in funzione della temperatura sia in direzione longitudinale che trasversale nel range di esecuzione della prova e il fattore di damping [$\tan\delta$] nel range di temperature comprese da -100°C a 25°C rimane quasi costante, per poi salire man mano che si raggiunge la temperatura di transizione vetrosa T_g [$^\circ\text{C}$] dei materiali impiegati.

APPENDICE 1
PATTERN DI AVVOLGIMENTO GENERATO PER LA REALIZZAZIONE DI
RING.

```

&ACCESS RVO
&REL 2
&PARAM TEMPLATE = C:\KRC\Roboter\Template\vorgabe
&PARAM EDITMASK = *
DEF an_tp_g1( )
;realizza 1 anello di termoplastico

DECL E6AXIS HOME
DECL FRAME BASE1
DECL INT ROT_MAN,I,L,M

ROT_MAN = 0

;FOLD INI;%{PE}%V3.2.0,%MKUKATPBASIS,%CINIT,%VCOMMON,%P
;FOLD BAS INI;%{E}%V3.2.0,%MKUKATPBASIS,%CINIT,%VINIT,%P
GLOBAL INTERRUPT DECL 3 WHEN $STOPMESS==TRUE DO IR_STOPM ( )
INTERRUPT ON 3
BAS (#INITMOV,0 )
;ENDFOLD (BAS INI)

;FOLD USER INI;%{E}%V3.2.0,%MKUKATPUSER,%CINIT,%VINIT,%P
;Make your modifications here

$VEL_AXIS[1]=10
$VEL_AXIS[2]=10
$VEL_AXIS[3]=10
$VEL_AXIS[4]=10
$VEL_AXIS[5]=10
$VEL_AXIS[6]=10
$ACC_AXIS[1]=100
$ACC_AXIS[2]=100
$ACC_AXIS[3]=100
$ACC_AXIS[4]=100
$ACC_AXIS[5]=100
$ACC_AXIS[6]=100

HOME={E6AXIS: A1 -15,A2 -93,A3 91,A4 0.0,A5 66,A6 -90,E1 90,E2 0}
BASE1=BASE_DATA[1]
$TOOL=TOOL_DATA[6]

;ENDFOLD (USER INI)
PTP HOME

PTP {E6POS: X 1688.234,Y 450.,Z 848,A 87.5389,B -0.0598,C 177.32,E1 90.002850,E2 0}
PTP {E6POS: X 1714.619,Y 450.0,Z 720.8936,A 91.9082,B 0.2058,C -171.0852,E1 90.002850,E2 0}

$VEL_AXIS[2]=1
$VEL_AXIS[3]=1
PTP {E6POS: X 1714.619,Y 450.0,Z 634.0000,A 91.9082,B 0.2058,C -171.0852,E1 90.002850,E2 0}
HALT

;Riscaldamento mandrino
$VEL_AXIS[2]=10
$VEL_AXIS[3]=10
$VEL_EXTAX[2]=1

for ROT_MAN=1 to 3
for L=1 to 3
ptp_rel {e2 -120} C_PTP
endfor
endfor
HALT

; Anello
$VEL_AXIS[2]=10
$VEL_AXIS[3]=10
$VEL_EXTAX[2]=2

for ROT_MAN=1 to 20
for L=1 to 3
ptp_rel {e2 -120} C_PTP
endfor
endfor

for I=1 to 6
$VEL_AXIS[I]=1
endfor

PTP {E6POS: X 1714.619,Y 450.0,Z 720.8936,A 91.9082,B 0.2058,C -171.0852,E1 90.002850,E2 0}
HALT

PTP HOME
END

```

APPENDICE 2

“DESIGN OF EXPERIMENTS”: VARIAZIONE DEI VALORI DI RESISTENZA A TAGLIO INTERLAMINARE (ILSS) AL VARIARE DEI PARAMETRI DI PROCESSO

Full Factorial Design

Factors: 3 Base Design: 3; 8
 Runs: 16 Replicates: 2
 Blocks: 1 Center pts (total): 0

Factorial Fit: modello esteso a tutti i parametri e combinazioni di questi che influenzano in processo in termini di effetti sui valori di resistenza a taglio interlaminare (ILSS)

Estimated Effects and Coefficients for ILSS (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		18,241	0,5771	31,61	0,000
Temperatura [°C]	7,969	3,984	0,5771	6,90	0,000
Velocità [mm/s]	-4,406	-2,203	0,5771	-3,82	0,005
Pressione [bar]	-0,281	-0,141	0,5771	-0,24	0,814
Temperatura [°C]*Velocità [mm/s]	-0,994	-0,497	0,5771	-0,86	0,414
Temperatura [°C]*Pressione [bar]	0,581	0,291	0,5771	0,50	0,628
Velocità [mm/s]*Pressione [bar]	0,356	0,178	0,5771	0,31	0,765
Temperatura [°C]*Velocità [mm/s]	2,794	1,397	0,5771	2,42	0,042
Pressione [bar]					

S = 2,30831 PRESS = 170,505
 R-Sq = 89,64% R-Sq(pred) = 58,58% R-Sq(adj) = 80,58%

Analysis of Variance for ILSS (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	331,980	331,980	110,660	20,77	0,000
2-Way Interactions	3	5,809	5,809	1,936	0,36	0,781
3-Way Interactions	1	31,220	31,220	31,220	5,86	0,042
Residual Error	8	42,626	42,626	5,328		
Pure Error	8	42,626	42,626	5,328		
Total	15	411,636				

Unusual Observations for ILSS

Obs	StdOrder	ILSS	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
6	16	25,0000	21,2500	1,6322	3,7500	2,30R
10	8	17,5000	21,2500	1,6322	-3,7500	-2,30R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Estimated Coefficients for ILSS using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	-188,150
Temperatura [°C]	0,499500
Velocità [mm/s]	38,4750

```

Pressione [bar]                84,1125
Temperatura [°C]*Velocità [mm/s] -0,0937500
Temperatura [°C]*Pressione [bar] -0,200250
Velocità [mm/s]*Pressione [bar]  -23,5687
Temperatura [°C]*Velocità [mm/s]* 0,0558750
Pressione [bar]

```

Factorial Fit: modello ridotto ai parametri più importanti in termini di effetti sui valori di resistenza a taglio interlaminare (ILSS)

Estimated Effects and Coefficients for ILSS (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		18,241	0,5246	34,77	0,000
Temperatura [°C]	7,969	3,984	0,5246	7,60	0,000
Velocità [mm/s]	-4,406	-2,203	0,5246	-4,20	0,001
Pressione [bar]	-0,281	-0,141	0,5246	-0,27	0,794
Temperatura [°C]*Velocità [mm/s]*	2,794	1,397	0,5246	2,66	0,022
Pressione [bar]					

S = 2,09839 PRESS = 102,475
R-Sq = 88,23% R-Sq(pred) = 75,11% R-Sq(adj) = 83,95%

Analysis of Variance for ILSS (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	331,980	331,980	110,660	25,13	0,000
3-Way Interactions	1	31,220	31,220	31,220	7,09	0,022
Residual Error	11	48,435	48,435	4,403		
Lack of Fit	3	5,809	5,809	1,936	0,36	0,781
Pure Error	8	42,626	42,626	5,328		
Total	15	411,636				

Unusual Observations for ILSS

Obs	StdOrder	ILSS	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
3	4	15,8000	19,9653	1,1676	-4,1653	-2,39R
6	16	25,0000	20,1481	1,2575	4,8519	2,89R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Estimated Coefficients for ILSS using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	-42,2987
Temperatura [°C]	0,156590
Velocità [mm/s]	-1,39743
Pressione [bar]	-1,07024
Temperatura [°C]*Velocità [mm/s]*	0,00046411
Pressione [bar]	

BIBLIOGRAFIA

- ¹ Gutowski, T.G. 1997, "Advanced composites manufacturing", John Wiley & Sons, New York.
- ² Scatteia, L.; Tomassetti, G.; Mazuy, M.K.; Cantoni, S.; "PRORA USV - TECH CRYOTANK PROJECT: APPLICABILITY OF CFRP TO TANK MANUFACTURING FOR CRYOGENIC LIQUID PROPULSION"; *54th International Astronautical Congress*, (2003).
- ³ Chapman, T.J.; Gillespie, J.W.; Pipes, R. B.; Månson, J.-A E.; Seferis, J.C.; *J. Comp. Mat.*, 24, 616, (1990).
- ⁴ Niarn, J. A.; Zoller, P.; *J. Mat. Sci.*, 20, 335, (1985).
- ⁵ Månson, J.-A. E.; Shneider, T.L.; Seferis, J.C.; "Press-forming of continuous-fiber-reinforced thermoplastic composites", *Polym. Comp.*, 11(2), 114-120, (2004).
- ⁶ Månson, J.-A. E.; Seferis, J.C.; *J. Comp. Mat.*, 26(3), 405, (1992).
- ⁷ Shih, P.J.; "On-Line Consolidation of Thermoplastic Composites", (1997).
Consultabile al sito:
<http://scholar.lib.vt.edu/theses/public/etd-135510112972690/etd.pdf>
- ⁸ Beyeler, E.P.; Güçeri, S.I.; "Thermal Analysis of Laser-Assisted Thermoplastic-Matrix Composite Tape Consolidation", *ASME Journal of Heat Transfer*, 110, 424-430, (1988).
- ⁹ Mazumdar, S. K.; Hoa, S.H.; "Experimental Determination of Process Parameters for Laser Assisted Processing of PEEK/Carbon Thermoplastic Composites", *38th International SAMPE Symposium*, 189-203, (1993).
- ¹⁰ Rosselli, F.; Santare, M.H.; Güçeri, S.I.; "Effects of processing on laser assisted thermoplastic tape consolidation Composites", *Part A: Applied Science and Manufacturing*, 28(12), 1023-1033, (1997).
- ¹¹ Gruber, M. B; "Thermoplastic Tape Laydown and Consolidation", *SME EM86-905*, (1986).
- ¹² Carpenter, C. E.; Colton, J. S.; "On-Line Consolidation Mechanisms in Thermoplastic Filament Winding", *Polymer Composites*, 15(1), 55-63, (1994).

-
- ¹³ Benson, V.; Player, J.; Roylance, M.E.; “Ultrasonic Tape Lamination using Automated Fiber Placement”, *Proceedings of the 46th SAMPE Symposium Conference Proceedings*, (2001).
- ¹⁴ Pasanen, M.J.; “Advances in In-Situ Fiber Placement of Thermoplastic Matrix Composites for Commercial Applications”, *Presented at the International Composites Exposition*, (1997).
- ¹⁵ Hutchins, J.G.; “Operational Durability of Thermoplastic Composites in Primary Aircraft Structure”, *Presented at the American Helicopter Society 52nd Annual Forum, Washington, DC*, (1996).
- ¹⁶ Gutowski, T.G.; *SAMPE Quarterly*, 16(4), 58, (1985).
- ¹⁷ Gutowski, T.G.; Cai, Z.; Kingery, J.; Wineman, s.J.; *SAMPE Quarterly*, 17(4), 54, (1986).
- ¹⁸ Lee, W.I.; Springer, G.S; *J.Comp. Mat.*, 21, 1017, (1987).
- ¹⁹ Gutowski, T.G.; Morigaki, T.; Cai, Z.; *J.Comp. Mat.*, 21, 172, (1987).
- ²⁰ Gutowski, T.G.; Cai, Z.; Bauer, S.; Boucher, D.; Kinery, J.; Wineman, S.; *J.Comp. Mat.*, 21, 650, (1987).
- ²¹ Mantell, S.c.; Springer, G.S.; *J. Comp.Mat.*, 26(16), 2348, (1992).
- ²² Wool, R.P.; D'Connor, K.M.; *I. App. Phy.*, 52(10), 5953, (1981).
- ²³ Prager, S.; Tirrell, M.; *J. Chem. Phy.*, 75(10), 5194, (1981).
- ²⁴ Jud, K.; Kausch, H.H.; Williams, J.G.; *J. Materials Science*, 16, 204, (1981).
- ²⁵ Howes, T.C.; Loos, A.C.; Hinkley, J.A.; “The Effect of Processing on Autohesive Strength Development in Thermoplastic Resins and Composites”, *Advances in Thermoplastic Matrix composite Material*, 33-49,, (1989).
- ²⁶ Newaz, G.M.; “Matrix Composite Materials”, *American Society for Testing and Materials*, 33, (1989).
- ²⁷ Nastien, L.J.; Gillispie, J.W.; *Polym. Eng. Sci.*, 31(24), 1720, (1991).
- ²⁸ Richard, P.; “Consolidation and solidification behavior of thermoplastic composites”, *Thèse EPFL, no 1474*, (1996).
- ²⁹ Streeter, V.L.; Wylie, E.B.; *Fluid Mechanics, McGraw-Hill*, (1975).

- ³⁰ http://www.eirecomposites.com/Thermoplastic_Composites_Explained.asp
- ³¹ Vodicka, R.; “Thermoplastics for Airframe Applications A Review of the Properties and Repair Methods for Thermoplastic Composites”; Airframes and Engines Division Aeronautical and Maritime Research Laboratory, DSTO-TR-0424, (1997).
Consultabile al sito:
<http://dspace.dsto.defence.gov.au/dspace/bitstream/1947/4317/1/DSTO-TR-0424.pdf>
- ³² Hansmann, H.; “Thermoplastic Resins”; ASM International ,(2003).
Consultabile al sito:
http://www.mb.hswismar.de/~hansmann/Downloads/Verbundwerkstoffe/Handbook/ASM%20Handbook%20Vol%2021_Composites_17_thermoplastic_resins.pdf
- ³³ Case, A.A.; “Permeability of Hybrid Composites Subjected to Extreme Thermal Cycling and Low-Velocity Impacts”; *Master Thesis; Georgia Institute of Technology*, (2004).
- ³⁴ Shang-Lin, G.; Jang-Kyo K.; ” Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part III: impact damage performance”; *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32(6) , 775-785, (2001).
- ³⁵ Dorey, A.; Bishop, S.M.; Curtis, P.T.; “On the impact performance of carbon fiber laminates with epoxy and PEEK matrices”, *Comps. Sci Technol*, 23, 221-237, (1985).
- ³⁶ Ticona Engineering Polymers, “Composites”, (2007).
Consultabile al sito:
<http://www.ticona.com/redesign/index/markets/innovation/composites.htm>
- ³⁷ Evans, D.; Morgan, J.T.; Robertson, S.J.; Zahlan, N.; “The Physical Properties of Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites at Low Temperatures”, *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, 34, 25-33, (1988).
- ³⁸ Hartwig, G.;, “Low Temperature Ductile Matrices For Advanced Fiber Composites”, *Nonmetallic Materials and Composites at Low Temperatures*, 3, 153 – 160, (1984).
- ³⁹ Hartwig, G.; Jäger, H.; Knaak, S.; “Interlaminar Shear Strength of Carbon-Fiber Reinforced Thermoplastics Polycarbonate and Polysulfone.”, *Nonmetallic Materials and Composites at Low Temperatures*, 3, 167- 175, (1984).

-
- ⁴⁰ Hartwig, G.; “Low temperature Ductile Matrices for Advanced Fiber Composites”, *Non Metallic Materials and Composites at Low Temperature*, 3, 153-160, **(1986)**.
- ⁴¹ Pannkoke, K.; Wagner, H.J.; “Fatigue properties of unidirectional carbon fibre composites at cryogenic temperatures”, *Cryogenics*, 31, 248 - 251, **(1991)**.
- ⁴² Ahlborn, K.; “Cryogenic mechanical response of carbon fibre reinforced plastics with thermoplastic matrices to quasi-static loads”, *Cryogenics*, 31, 252-256; **(1991)**.
- ⁴³ Whitley, K.S.; Gates, T.S.; “Tensile Properties of Polymeric Matrix Composites Subjected to Cryogenic Environments”, NASA Technical report, **(2001)**.
- ⁴⁴ Bechel, V.T.; “Effect of Stacking Sequence on Micro-Cracking in a Cryogenically Cycled Carbon/Bismaleimide Composite”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34(7), 663-672; **(2003)**.
- ⁴⁵ Gates, T.S.; et al.; “Thermal/Mechanical Durability of Polymer Matrix Composites in Cryogenic Environments” *44th Annual AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference*, **(2003)**.
- ⁴⁶ Roy, S.; Utturkar, A.; Benjamin; m.; “Modeling of Permeability and Damage in Graphite/Epoxy Laminates at Cryogenic Temperatures”, *45th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics & Materials Conference*, **(2004)**.
- ⁴⁷ Noh, J.; et al.; “Prediction of Leakage Rate Through Damage Network in Cryogenic Composite Laminates”, *45th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics & Materials Conference*, **(2004)**.
- ⁴⁸ Yokozeiki, T.; Aoki, T. ; Ishikawa, T.; “Gas Permeability of Microcracked Laminates Under Cryogenic Conditions” *44th AIAA/ASME/ASCE/AHS Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, AIAA*, **(2003)**.
- ⁴⁹ Rivers, H.K.; Sikora, J.G.; Sankaran, S.N.; “Detection of Hydrogen Leakage in a Composite Sandwich Structure at Cryogenic Temperature”, *Journal of Spacecraft and Rockets*, 39(3), 452-459, **(2002)**.
- ⁵⁰ Kumazawa et al.; “Gas Leakage Evaluation of CFRP Cross-ply Laminates under Biaxial Loadings”, *Journal of Composite Materials*; 40, 853-871, **(2006)**.
- ⁵¹ Holkeboer, D. H.; Pagano, F.; Jones, D. W.; Santeler, D. J.; “*Vacuum Engineering*” , 83-116, **(1967)**.

-
- ⁵² Harvey, M.T.; "Thermoplastic Matrix Processing", *Engineered Materials Handbook*, 1, 544-553 , (1987).
- ⁵³ Gosnell, R. B.; "Thermoplastic Resins", *Engineered Materials Handbook*, 1, 97-104, (1993).
- ⁵⁴ Beyeler, E.; Phillips, W.; Güçeri, S. I.; "Experimental Investigation of Laser-Assisted Thermoplastic Tape Consolidation", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1, 107-121, (1988).
- ⁵⁵ Muzzy, J.; Norpoth, L.; Varughese, B.; "Characterization of Thermoplastic Composites for Processing", *SAMPE Journal*, 25, 23-29, (1989).
- ⁵⁶ Lee, M.; "Heat Transfer and Consolidation Modeling of Composite Fiber Tow in Fiber Placement", dissertation for the degree of Ph.D. in Mechanical Engineering, *Virginia Polytechnic Institute and State University*, Blacksburg, Virginia, (2004).
- ⁵⁷ Li, M.C.; Loos, A.C.; "Thermoplastic Composite Consolidation", Center for Composite Materials and Structures, Report CCMS-94-01, VPI-E-94-02, *Virginia Polytechnic Institute and State University*, Blacksburg, Virginia, (1994).
- ⁵⁸ Lauke, B.; Friedrich, K.; "Evaluation of Processing Parameters of Thermoplastic Composites Fabricated by Filament Winding", *Composites Manufacturing*, 4(2), 93-101, (1993).
- ⁵⁹ D'Illario, L.; Martinelli, A.; "Glass transition and the origin of poly(p-phenylene sulfide) secondary crystallization" ,*Eur. Phys. J.*, E 19,37-45, (2006).
- ⁶⁰ Stone, D.E.W.; Clark, B.; *Non-destructive Testing*, 137, (1975).
- ⁶¹ Johnson, W.S.; Mangalgiri, P.D.; "Symposium on Toughened composites (Houston, 1985)", *ASTM special technical publication* , 937, 295, (1987).
- ⁶² Whitney, J. M.; *Composites science and technology*, Vol. 22, 167, (1985).
- ⁶³ Almeida, S.F.M.; Neto, Z.S.N.; *Composite structures*, Vol.28, 139, (1994).
- ⁶⁴ Demma, A.; Djordjevic, B.B.; "Effects of porosity on the Mechanical Strength and Ultrasonic Attenuation of Cf-Peek fibre Placed composites", *15th Word Conference on Nondestructive Testing*, (2000).
- ⁶⁵ Jonas, A.; Legras, R.; *Polymer*, 32(15),2691, (1991).

- ⁶⁶ Blundell, D.J.; Crick, R. A.; Fife, B.; Peacock, J.; Keller, A.; Waddon, A.; *J. Mat. Sci.*,24,2057, (1989).
- ⁶⁷ Day, M.; Sally, D.; Wiles, D.M.; *J. App. Polym. Sci.*, 40, 1615, (1990).
- ⁶⁸ Ledbetter, H. M.; “Dynamic elastic modulus and internal friction in G-10CR and G-11CR fiberglass-cloth-epoxy composites”, *Cryogenics*, 20(11), 637–640, (1980).
- ⁶⁹ Okada, T.; Nishijima, S.; Matsushita, K.; Okamoto, T.; Yamaoka, H.; Miyata, K.; ”Dynamic Young’s modulus and internal friction in a composite material at low temperatures”, *Advances in Cryogenic Engineering (Materials)*, 30, (1984).
- ⁷⁰ Hartwig, G; “Status and future of fiber composites”, *Advances in Cryogenic Engineering (Materials)*, 40B, 961–975, (1994).

Ringraziamenti

Desidero ringraziare di cuore il Prof. Domenico Acierno, direttore del Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione (DIMP) dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II", per la fiducia accordatami nell'assegnarmi una linea di ricerca tanto fortemente sperimentale quanto interessante per la sua ricaduta in ambito industriale nonché per la sua disponibilità ad ascoltarmi e consigliarmi e per avermi dato la possibilità, insieme all'Ing. Stefania Cantoni, responsabile del gruppo TEMA (Tecnologie e Materiali Avanzati) del CIRA (Centro Italiano Ricerche Aerospaziali), di svolgere le attività di dottorato presso un centro di eccellenza per la ricerca su nuovi materiali e processi in ambito aerospaziale.

Un doveroso ringraziamento al Tutor che mi ha seguito presso il CIRA, l'Ing. Fiorenzo Lenzi il quale durante tutto la durata del ciclo di dottorato non ha mai esitato ad ascoltarmi e a consigliarmi sul da farsi.

Desidero rivolgere un doveroso ringraziamento a tutti i ricercatori del gruppo TEMA i quali durante le attività non hanno mai smesso di dispensare utili consigli.

In particolare all'Ing. Felice De Nicola, all'Ing. Carlo Vitiello e al Dott. Luigi Marciano per avermi dato supporto nelle attività sperimentali eseguite su di un impianto di Fiber Placement.

Al Dott. Giovanni Cosentino e al Dott. Pietro Caramuta per il supporto nelle attività sperimentali di caratterizzazione termica e meccanica.

Alle Dott.sse Cinzia Toscano e Angela Ferrigno per il supporto datomi nelle attività di indagine NDE e microscopia ottica.

Un grazie a particolare infine a

.....mia moglie e ai miei familiari che con affetto, pazienza e sacrificio, mi hanno dato la possibilità di raggiungere questo importante traguardo.

.....e a gli amici di sempre.....

Gianluca Casula