

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA
Sede di Forlì

Corso di Laurea in
INGEGNERIA MECCANICA
Classe L-9

ELABORATO FINALE DI LAUREA
In Tecnologia Meccanica

*PROCESSI ED INNOVAZIONI NEL SETTORE DELLE
TECNOLOGIE OUT OF AUTOCLAVE PER MATERIALI
COMPOSITI*

CANDIDATO

Simone Campana

RELATORE

Lorenzo Donati

CORRELATORE

Maria Pia Falaschetti

Anno Accademico 2021/2022

Sessione di laurea di Ottobre 2022

INDICE

Introduzione.....	9
1 I materiali compositi.....	10
1.1 Matrice.....	11
1.2 Rinforzo.....	11
2 Processi di produzione.....	14
2.1 Autoclave.....	14
2.2 Out of autoclave.....	14
2.2.1 Open molding processes.....	15
2.2.1.1 Hand lay-up.....	15
2.2.1.2 Spray lay-up.....	16
2.2.1.3 Tape lay-up.....	17
2.2.1.4 Vacuum bag pressure forming.....	17
2.2.2 Closed molding processes.....	18
2.2.2.1 Compression molding.....	18
2.2.2.2 Injection molding.....	19
2.2.2.3 Transfer molding.....	20
2.2.2.4 Vacuum infusion process.....	22
2.2.3 Altri processi.....	23
2.2.3.1 Pultrusione.....	23
2.2.3.2 Filament winding.....	24
2.2.3.3 Laminazione continua.....	25
3 Innovazione e sviluppi.....	26
3.1 Processi di produzione.....	26
3.1.1 Riscaldamento a induzione dei materiali.....	26
3.1.2 Pultrusion-Winding.....	28
3.1.3 Processi di Additive Manufacturing.....	30
3.1.4 Thermoforming.....	38
3.1.5 Nuovo metodo di Injection Molding.....	40

3.1.6 Infusione Pulsata	42
3.1.7 In Situ Forming of Liquid Infused Preform.....	44
3.1.8 Un-forming Fibre-Steered Preforms.....	48
3.1.9 Aggiornamenti Continuous Compression Molding Process.....	50
3.1.10 Articulated Compression Resin Transfer Molding con membrana flessibile.....	52
3.2 Materiali.....	54
3.2.1 Utilizzo di materiali naturali, riciclati e sostenibili.....	54
3.2.2 Pirolisi di precisione.....	55
3.2.3 Riempitivi dalle discariche.....	56
3.2.4 Sviluppo di materiali eco-compatibili.....	57
3.3 Strutture dei materiali.....	60
3.3.1 Hybrid SMC.....	60
3.3.2 Architettura TPMS.....	61
3.3.3 Polimeri a cristalli liquidi.....	62
4 Conclusioni.....	63
Bibliografia.....	65

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1.1 Schema di un materiale composito fibrorinforzato.....	10
Figura 1.2 Strutture più diffuse dei materiali compositi.....	12
Figura 1.3 Pre-impregnato	13
Figura 1.4 Sheet Moulding Compounds.....	13
Figura 1.5 Bulk Moulding Compounds.....	13
Figura 2.1 Schema hand layup.....	16
Figura 2.2 Schema spray-layup.....	16
Figura 2.3 Tape lay-up	17
Figura 2.4 Vacuum Bag Pressure Forming	18
Figura 2.5 Schema compression Molding	19
Figura 2.6 Schema Reinforced Reaction Injection Molding	20
Figura 2.7 Centrifugal Casting.....	20
Figura 2.8 Varianti Resin Transfer Molding.....	21
Figura 2.9 Resin Film Infusion.....	22
Figura 2.10 Schema Vacuum Infusion Process.....	23
Figura 2.11 Schema linea di pultrusione.....	24
Figura 2.12 Schema filament winding.....	25
Figura 2.13 Schema laminazione continua	25
Figura 3.1 Frequency inverter di Corebon.....	27
Figura 3.2 Pultrusion-winding, testa di pultrusione.....	29
Figura 3.3 Schema linea pultrusion winding.....	30
Figura 3.4 Stereolithography.....	31
Figura 3.5 Fused Filament Fabrication.....	31
Figura 3.6 Selective Laser Sintering.....	31
Figura 3.7 Schema binder jetting.....	32
Figura 3.8 Esempio di braccio robotico usato per AFP.....	32
Figura 3.9 Schema Continuous Tows Shearing.....	33
Figura 3.10 Schema Continuous Liquid Interface Production.....	34

Figura 3.11 Schema e foto della stampante per Micro-CLIP e software di controllo del processo.....	34
Figura 3.12 Material extrusion composite additive manufacturing.....	35
Figura 3.13 Sistema di Arevo Aqua System, con testa di estrusione.....	36
Figura 3.14 Stampante di Impossible Objects	36
Figura 3.15 Tecnologia Slcom di EnvisionTec.....	36
Figura 3.16 Tecnologia LFAM.....	37
Figura 3.17 Sheet Lamination.....	37
Figura 3.18 Power Bed Fusion.....	38
Figura 3.19 Step processo Thermoforming.....	38
Figura 3.20 Da sinistra a destra, Mechanical Forming, Vacuum Forming e Pressure Forming.....	39
Figura 3.21 Twin Sheet Forming.....	39
Figura 3.22 Induction Thermoforming	40
Figura 3.23 Confronto thermoforming, sovrastampaggio e nuovo processo.....	41
Figura 3.24 Meccanismo di impregnazione del nuovo processo.....	41
Figura 3.25 Prove di trazione con diverse mesh.....	42
Figura 3.26 Schema Pulsed Infusion	43
Figura 3.27 Schema flusso della resina nella Pulsed Infusion	43
Figura 3.28 Confronto prove di trazione tra VIP, DBVIP, Static Pulsed Infusion e Dinamic Pulsed Infusion ..	44
Figura 3.29 Schema del processo di In Situ Forming of Liquid Infused Preform	45
Figura 3.30 Sistema impiegato per il processo ISFLIP e i tre sottosistemi principali	46
Figura 3.31 Diaphragm tooling	46
Figura 3.32 Vacuum table.....	47
Figura 3.33 Sezione di riscaldamento.....	47
Figura 3.34 Step del processo tramite fibre-steered preforms	48
Figura 3.35 Diagramma di flusso del processo mediante un-forming fibre-steered preforms	49
Figura 3.36 Schema del sistema di formatura tramite fibre-steered preforms	49
Figura 3.37 Continuous Compression Molding	50
Figura 3.38 Posizione telecamere a infrarossi e andamento della temperatura lungo linea di laminazione.	51
Figura 3.39 Tecnologia sviluppata da CETMA	51

Figura 3.40 Schema stampo per ACRTFM.....	52
Figura 3.41 Successione degli step ACRTMFM.....	53
Figura 3.42 Confronto tempi di riempimento tra RTM e ACRTMFM	53
Figura 3.43 Processo di riciclaggio fibre	54
Figura 3.44 Immagini al microscopio elettronico delle fibre riciclate e vergini	55
Figura 3.45 Il processo di pirolisi di precisione di Fuji Design	56
Figura 3.46 Risultati delle prove di trazione, modulo di Young e limite di snervamento	57
Figura 3.47 Confronto tra struttura secca e struttura esposta all'acqua	59
Figura 3.48 Valore del modulo di Young dei materiali secchi ed esposti all'acqua	59
Figura 3.49 Realizzazione Hybrid SMC	60
Figura 3.50 Esempi di strutture giroidi	61
Figura 3.51 Esempi di strutture giroidi, diamantate, primitive e IWP	61
Figura 3.52 Struttura a nido d'ape ottenuta da polimeri a cristalli liquidi	62

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il professor Donati e la professoressa Falaschetti per avermi permesso di realizzare questo elaborato e per il supporto e la disponibilità che mi hanno garantito durante tutta la stesura di quest'ultimo.

In particolar modo, vorrei ringraziare i miei nonni Sergio e Lucia, che più di chiunque altro hanno creduto in me e mi hanno spinto e sostenuto anche nei momenti più duri.

Un grande abbraccio di ringraziamento ai miei genitori Paolo e Fabrizia e a mio fratello Michele, che sono stati presenti nella quotidianità di tutti i giorni, incoraggiandomi e dandomi la carica giusta per affrontare ogni esame durante questi tre anni, non facendomi mai mollare. Un ringraziamento speciale, inoltre, anche a mia zia Sabrina e a mio cugino Alex che sono stati modelli ed esempi da seguire per portare a termine con successo questo percorso di studi.

Dico grazie a tutti i miei amici che hanno creduto in me e mi sono stati vicini, aiutandomi e ascoltandomi quando ne avevo bisogno, anche con una semplice parola detta al momento giusto. Ci tengo a menzionare Matteo e Ilaria che mi sono stati più vicini tra tutti.

Infine vorrei ringraziare Sara, che mi ha accompagnato e mi è stata accanto in questi tre anni, supportandomi e sostenendomi nelle difficoltà, regalandomi momenti di spensieratezza quando ce n'era bisogno.

INTRODUZIONE

Per la produzione e lavorazione di materiali compositi, l'impiego di un'autoclave consente di ottenere prodotti dalle elevate prestazioni meccaniche, riuscendo a limitare la presenza di impurità e inclusioni di vuoti o bolle d'aria, che causerebbero discontinuità delle proprietà del materiale e, di conseguenza, l'impossibilità di impiegarlo in qualsiasi applicazione. Tuttavia, visti gli elevati costi e dispendi energetici del sistema autoclave, si sono sviluppate molte tecnologie *Out of Autoclave*, che non prevedono l'impiego dello stesso; in questo modo consentono produzioni più rapide e flessibili, raggiungendo tuttavia prestazioni del materiale e del prodotto finito inferiori.

Lo scopo di questo elaborato è, dopo una iniziale introduzione relativa alle principali tecniche di lavorazione dei materiali compositi, di illustrare alcune delle principali innovazioni nelle tecnologie *Out of Autoclave*. Esse vengono raggruppate in innovazioni nei campi dei processi, dei materiali e delle strutture, e consentono di ottenere le proprietà più elevate possibile, paragonabili a quelle ottenute con autoclave, mantenendosi tuttavia rapide ed economiche, nonché sostenibili e attente all'impatto ambientale.

1. I MATERIALI COMPOSITI

I compositi sono una particolare categoria di materiali, nota sin dall'antichità, che sta conoscendo un notevole sviluppo e un sempre maggiore impiego negli ultimi decenni, utilizzata in applicazioni di estrema varietà.

Si definiscono materiali compositi tutti quei materiali, naturali o artificiali, che sono costituiti da due o più fasi, che possono avere nature diverse o simili, se non addirittura uguali, ma che presentano proprietà diverse tra loro. Da questa configurazione derivano proprietà complessive migliori di quelle delle singole fasi prese individualmente, mantenendo allo stesso tempo una densità bassa. Da qui possono derivare molteplici vantaggi e nuove applicazioni, soprattutto in quegli ambiti in cui occorrono elevate prestazioni meccaniche e, al tempo stesso, compattezza e leggerezza.

Delle fasi che compongono un materiale composito si individuano una matrice e un rinforzo:

- La matrice è la fase continua e omogenea che da un lato racchiude e garantisce la dispersione del rinforzo, dando coesione e continuità al materiale complessivo, e dall'altro lo protegge dagli agenti esterni, come ossidanti e corrosivi (Figura 1.1);
- Il rinforzo è la fase dispersa, secondo varie modalità, che conferisce al materiale le proprietà meccaniche di rigidità e resistenza meccanica.

Inoltre, la zona di interfaccia tra matrice e rinforzo, le porosità, le inclusioni di particelle indesiderate e le imperfezioni che si possono formare durante il processo di produzione, possono influenzare notevolmente le caratteristiche meccaniche del materiale finale.

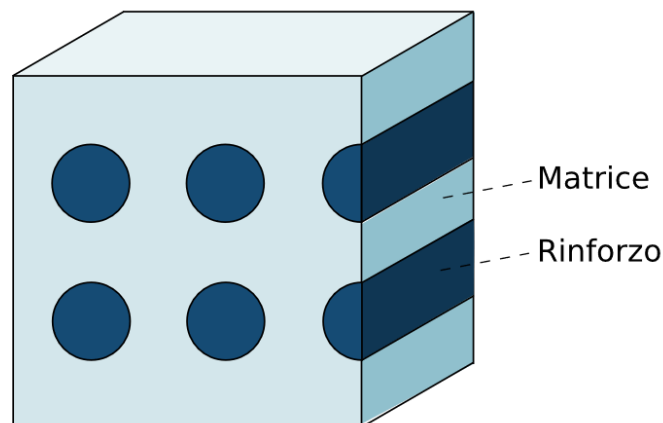


Figura 1.1 Schema di un materiale composito fibrorinforzato

1.1 MATRICE

Come già detto, la matrice è la fase continua e omogenea che garantisce la coesione del materiale e la dispersione del rinforzo al fine di ottenere le proprietà desiderate. È fondamentale, quindi, per evitare il fenomeno della segregazione, ovvero la distribuzione non omogenea del rinforzo, che causerebbe una discontinuità delle proprietà meccaniche del materiale e la conseguente inutilità dello stesso per le applicazioni per cui si è progettato. La matrice svolge varie funzioni, tra cui dare maggiore continuità e coesione al materiale, mantenere nella posizione corretta il rinforzo, separare le varie fibre, proteggere il rinforzo da agenti esterni corrosivi e ossidanti.

La matrice può essere di varia natura; le più utilizzate sono:

- matrice polimerica;
- matrice metallica;
- matrice ceramica.

Le matrici polimeriche possono a loro volta essere divise in termoplastiche e termoindurenti: le prime, in genere solide a temperatura ambiente, acquisiscono coesione durante la fase di polimerizzazione, ma se ulteriormente riscaldate dopo l'indurimento, perdono viscosità, fino a raggiungere lo stato liquido, in maniera reversibile; le seconde, invece, una volta indurite, se riscaldate oltre un certo limite, si degradano, decretando l'impossibilità di recuperarle e riutilizzarle.

Alcuni esempi delle resine più utilizzate sono polietilene, polistirene, ABS, PVC e PA tra le termoplastiche e fenoliche, epossidiche, poliuretatiche, poliesteri e vinilesteri tra le termoindurenti.

1.2 RINFORZO

Il rinforzo, la fase dispersa che conferisce le proprietà meccaniche al materiale, può essere anch'esso di varia natura, secondo la quale possiamo effettuare una seconda distinzione tra i materiali compositi (figura 1.2):

- Particellari, se il rinforzo è costituito da particelle che possono considerarsi equiassiche, cioè di dimensioni pressoché uguali in tutte le direzioni, e conferiscono perciò una maggiore isotropia delle proprietà meccaniche al materiale;
- Rinforzati con fibre, che possono essere di varie tipologie:
 - fibre continue (o lunghe),
 - fibre discontinue (o corte), allineate o casuali,

Esse presentano una maggiore anisotropia, ovvero una variazione delle proprietà meccaniche in base alla direzione nello spazio presa in considerazione, che può essere sfruttata per rinforzare le direzioni del carico, ma può risultare problematica se non controllabile. Le più utilizzate sono la

fibra di vetro, di carbonio, le fibre ceramiche e aramidiche e le fibre di basalto, berillio, boro e tungsteno.

- Strutturati, ad esempio con struttura a pannello sandwich, in cui tra due strati resistenti, in genere in materiali delle proprietà meccaniche più elevate viene interposto uno strato di materiale di interfaccia, detto *core*, che è più leggero e dà rigidità flessionale.

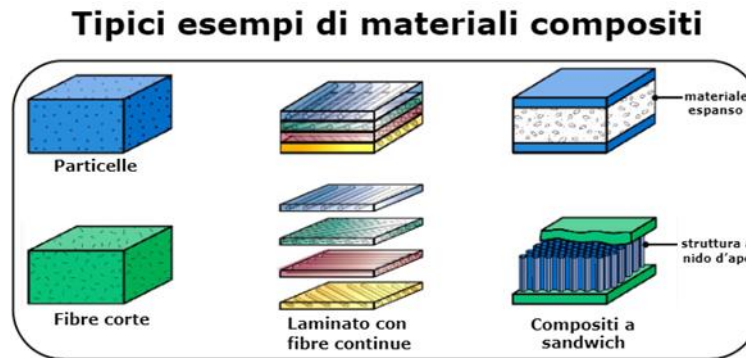


Figura 1.2 Strutture più diffuse dei materiali compositi

In quanto rinforzo, lo scopo principale delle fibre è quello di incrementare le proprietà meccaniche dei materiali compositi, soprattutto rigidità e resistenza. Le fibre possono essere presenti singolarmente oppure concentrate in un fascio che ne contiene varie migliaia, disposte parallelamente, arrotolate o attorcigliate a trefolo.

Le proprietà risultanti del materiale dipendono da vari aspetti della fibra, tra cui le proprietà della fibra stessa, l'interazione tra essa e la matrice, la quantità di fibre presenti e il loro orientamento.

In base a come vengono disposte e alla loro tessitura, le fibre possono essere distinte in:

1. *Single wire* (filamento singolo);
2. *Tow* (fasci di più filamenti, arrotolati parallelamente fra loro su bobine);
3. *Yarn* (intrecci di uno o più filamenti a trefolo, arrotolati poi su un rocchetto);
4. *Row* (intreccio di più *yarn*);
5. *Staples* (fibre tagliate, segmenti di *wire*, di varie lunghezze);
6. *Fabrics*, tessuti avvolti in rotoli (fili incrociati tra loro, definendo ordito, la fibra sviluppata in direzione della lunghezza del rotolo parallelamente al suo asse, e trama, quella che si sviluppa in direzione perpendicolare a questa);
7. *Mat* (simile al tessuto, ma con fibre disposte in maniera casuale e non intrecciate tra loro, che possono essere corte – *chopped* – oppure costituite da un filo unico – *continuous*);

Un altro formato molto utilizzato è quella dei “pre-impregnati”, o Prepreg (figura 1.3), ovvero compositi semilavorati fibrorinforzati in cui è già presente una matrice. Le fibre sono intrecciate a formare un

tessuto, con la matrice che le fissa ulteriormente, ma senza aver completato la polimerizzazione, in modo da essere maneggiata più o meno facilmente. Questa struttura offre dei vantaggi, soprattutto relativi alla quantità di resina finale nel materiale, non sempre ottenibili con altri metodi. Inoltre, i pre-impregnati devono essere sigillati, protetti da agenti esterni e conservati a basse temperature, circa -15/-20°C.

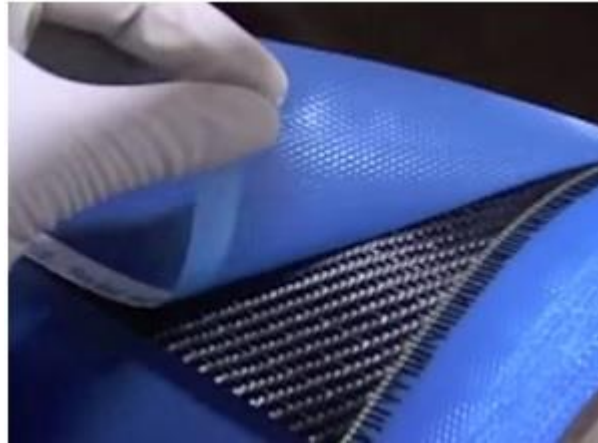


Figura 1.3 Pre-impregnato

Infine, due particolari configurazioni, utilizzate in molti processi di produzione sono gli Sheet Moulding Compounds (SMC) e i Bulk Moulding Compounds (BMC). Gli SMC (figura 1.4) sono dei compositi, rinforzati con fibre corte o lunghe, forniti in rotoli e fogli, di dimensioni anche notevoli, pronti per lo stampaggio, realizzati principalmente in fibra di vetro o carbonio dispersa in un bagno di resina termoindurente, epossidica, poliestere o vinilestere. Vengono usati principalmente nello stampaggio per compressione, per componenti di medio-grandi dimensioni. Sono simili ai pre-impregnati in quanto entrambi sono impegnati con resine non polimerizzate, che devono quindi ancora completare la reticolazione. La principale differenza consiste nel tipo di fibre utilizzate: negli SMC vengono utilizzate fibre più corte rispetto ai pre-impregnati, dove possono essere utilizzati anche strati di fibre continue. I BMC (figura 1.5) sono materiali compositi che si presentano sotto forma di una massa omogenea, con fibre più corte rispetto agli SMC, e vengono impiegati in varie tipologie di stampaggio, per compressione, a iniezione e trasferimento. Inoltre, SMC e BMC consentono l'inserimento di pigmenti e additivi, cosa più rara e complicata nei pre-impregnati.



Figura 1.4 Sheet Moulding Compounds



Figura 1.5 Bulk Moulding Compounds

2.PROCESSI DI PRODUZIONE

Esistono svariati metodi di produzione e lavorazione dei materiali compositi. Essi si possono catalogare principalmente in due macro-categorie: in autoclave e out of autoclave (OoA).

2.1 AUTOCLAVE

Il processo più efficiente, che permette di ottenere risultati con elevate proprietà meccaniche e bassa probabilità di difetti è la produzione in autoclave. L'autoclave è un contenitore in pressione riscaldato nel quale avviene la polimerizzazione della matrice polimerica. È capace di fornire pressioni fino a 8-10 bar e raggiunge, nei processi di produzione, temperature di circa 200-250°C. Inoltre, utilizzando delle pompe, è possibile creare il vuoto all'interno di sacchi, al fine di ottenere un materiale dalle prestazioni elevate. La lavorazione si articola in tre fasi principali, ovvero riscaldamento, mantenimento e raffreddamento. Regolando attentamente la temperatura e la pressione dell'aria esterna ai sacchi sottovuoto durante queste fasi, è possibile eliminare la resina in eccesso e le impurità, come l'aria imprigionata, sfruttando il vuoto e la stessa pressione esercitata dall'aria esterna al sacco. In questo modo è possibile ottenere grande omogeneità nel materiale e proprietà più continue, con prestazioni meccaniche superiori anche fino al 30% che negli altri processi. Con questa tecnologia è possibile ottenere elevati rapporti fibra/resina, nell'ordine del 60-70%, utilizzando soprattutto pre-impregnati.

2.2 OUT OF AUTOCLAVE

Negli ultimi anni hanno conosciuto un grande sviluppo i processi "Out of Autoclave", che, come suggerito dal nome, non si avvalgono di questi forni in pressione. Con questi processi si ottengono prodotti con caratteristiche e proprietà inferiori rispetto a quelle ottenibili con *curing* in autoclave, ma consentono di produrre con costi e tempi di lavorazione minori, ottenendo anche una maggiore flessibilità e adattabilità della produzione a geometrie varie e volumi di produzione elevati [1]. Si è sviluppata una grande varietà di processi, che possono essere suddivisi principalmente in tre categorie fondamentali: Open Molding Process, Closed Molding Processes e una terza categoria che racchiude tutti quei processi che si differenziano dallo stampaggio.

2.2.1 OPEN MOLDING PROCESSES

In questi processi, lo stampaggio viene effettuato a “stampo aperto”, ovvero impiegando solo metà stampo e non richiudendolo in nessuna delle fasi di lavorazione. Il materiale, quindi, è in costante esposizione all’aria durante le varie fasi di cura e indurimento, perciò è maggiore la possibilità di avere imperfezioni, come aria intrappolata fra i vari strati. Inoltre, sono maggiori anche le emissioni di sostanze volatili, quali polveri e vapori, provenienti dai processi di lavorazione, che possono avere conseguenze sulla salute degli operatori.

I principali metodi che ricadono in questa categoria sono Hand-lay up, Spray-lay up, Tape lay-up e Vacuum Bag Pressure Forming.

2.2.1.1 HAND-LAY UP

Questa tecnologia è la più semplice ed economica, poiché prevede il minimo livello di automatizzazione. Il processo viene infatti svolto da manodopera specializzata.

Nella fase di laminazione, vengono stesi manualmente sulla superficie dello stampo un distaccante, come ad esempio cere, e un *gelcoat*, che permetta di avere un’elevata qualità superficiale del componente a fine lavorazione e di proteggere il rinforzo da agenti esterni e dall’assorbimento dell’acqua. Gli operatori iniziano poi a sovrapporre i vari strati, posizionando il rinforzo e applicando manualmente la resina, utilizzando pennelli e rulli, ed esercitando la pressione necessaria a eliminare le bolle d’aria rimaste intrappolate per dare maggiore continuità alle proprietà del composito (figura 2.1). In seguito vengono stesi altri strati, generalmente plastici, per far fuoriuscire e assorbire la resina in eccesso, ovvero il *bleeder*. In alcune varianti (Vacuum Bag Pressure Forming), è possibile sfruttare un sacco a vuoto, tipicamente in nylon, che mantiene il vuoto creato con un’apposita pompa e lo distribuisce in maniera uniforme, al fine di ottenere proprietà continue lungo il materiale. Infine si svolge la fase di polimerizzazione, che può essere fatta in forni industriali (dove non viene controllata la pressione), a temperatura ambiente oppure con una pressa a piani riscaldati, andando ad esercitare una pressione unidirezionale verticale, non idrostatica come nell’autoclave. Quest’ultimo è un metodo efficiente, che conferisce una buona finitura superficiale al componente finale, ma genera costi di produzione elevati. Nella variante col sacco a vuoto, viene impiegato anche uno strato per far passare l’aria, in modo che gli strati plastici non si incollino tra loro, detto *breather*.

I materiali più utilizzati in questa tecnologia sono, per le matrici, soprattutto resine termoindurenti come le poliesteri, epossidiche e vinilesteri, mentre come rinforzo si prediligono fibra di vetro e carbonio. È possibile ottenere un certo range di presenza percentuale del rinforzo, intorno al 20-30% generalmente. Le temperature coinvolte sono quelle necessarie all’indurimento e alla cura della resina, che in genere si aggirano attorno ai 120-170°C nelle varianti più spinte.

Questo metodo offre alcuni vantaggi, come la possibilità di customizzare e differenziare le forme desiderate, ottenendone anche di molto particolari e risulta essere complessivamente economica e semplice. Tuttavia abbiamo generalmente una minore qualità dei componenti e una minore ripetibilità rispetto ad altri processi; inoltre gran parte del processo è svolto da operatori e non sempre è possibile

l'automatizzazione. Ciò comporta anche dei volumi di produzione sicuramente minori che con altri processi.

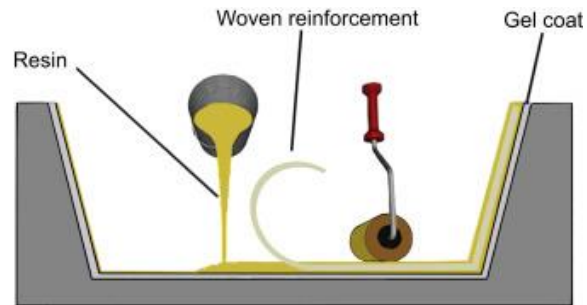


Figura 2.1 Schema hand layup

2.2.1.2 SPRAY-LAY UP

La tecnica di Spray-lay up è una variante più automatizzata e veloce del processo di lay up manuale. In questo processo, si utilizza una pistola per spruzzare nello stampo un insieme di resina e fibra tritata, lasciando poi che questo indurisca a temperatura ambiente. Anche qui vengono utilizzati rulli e pennelli per eliminare le bolle d'aria e i vuoti (figura 2.2). Dopo la fase di spruzzatura, viene ultimata la fase di polimerizzazione, generalmente a temperatura ambiente o in appositi forni, per ottenere il componente finale. Con questo metodo sono possibili maggiori volumi di produzione e una maggiore ripetibilità può essere ottenuta andando ad automatizzare la fase di spruzzatura. Tuttavia sono presenti costi maggiori e vi è una forte dipendenza delle proprietà del materiale finale dalla disposizione e dall'orientamento delle fibre, non controllabili, nonché dalle abilità dell'operatore. Le fibre più utilizzate sono di vetro, presenti fino al 20-25% in volume, mentre le resine sono principalmente poliesteri.

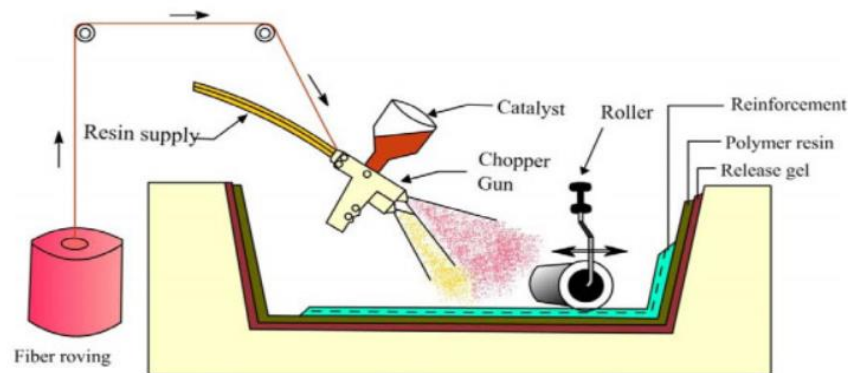


Figura 2.2 Schema spray-layup

2.2.1.3 TAPE LAY-UP

In questo processo, il materiale, in matrice termoplastica o termoindurente, viene steso su una superficie piana, in forma di pre-impregnati o di *tape* continuo. La macchina è composta da una sezione in cui vengono mantenuti i *tape*, in attesa di essere lavorati, un avvolgitore, con delle guide di avvolgimento, un rullo, un utensile di taglio e dei sensori di posizione (figura 2.3). Inoltre sono presenti dei robot multi-assi per mantenere in posizione il lavorato durante il processo.

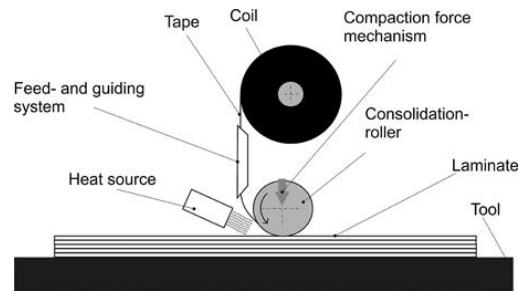


Figura 2.3 Tape lay-up

Inizialmente viene steso sullo stampo uno strato iniziale di pre-impregnato utilizzando il rullo, successivamente vengono stesi altri strati di *tape*, secondo le traiettorie date dalla macchina, generalmente automatizzata (CNC), al fine di ottenere la geometria desiderata del componente. A fine stesura del materiale, il *tape* viene tagliato e, infine, il componente viene curato in forni o a temperatura ambiente.

I materiali più utilizzati in questa tecnologia sono la fibra di vetro o carbonio, impregnata con resine soprattutto termoindurenti. Si possono ottenere percentuali di presenza della fibra simili all'hand lay-up, circa del 30%.

È un processo altamente automatizzato e automatizzabile, che consente ampi volumi di produzione, soprattutto di componenti grandi e non complessi da un punto di vista geometrico e strutturale.

2.2.1.4 VACUUM BAG PRESSURE FORMING

Il *vacuum bag pressure forming* può produrre laminati con un grado di consolidamento uniforme, rimuovendo allo stesso tempo l'aria intrappolata. Questo metodo consiste, dopo aver svolto tutte le fasi dell'hand lay-up, nel posizionamento dello stampo all'interno di un sacco a vuoto. Riducendo la pressione all'interno del sacco durante tutta la fase di cura, la pressione atmosferica esterna rimuove l'aria intrappolata, la resina in eccesso e compatta il laminato, determinando una maggiore presenza di rinforzo in percentuale rispetto alle tradizionali tecniche di laminazione a mano (fino al 35-45%). Lo stampaggio sottovuoto può essere utilizzato con compositi preimpregnati. Inoltre, se il processo viene eseguito correttamente, è possibile ottenere una migliore interfaccia tra fibra e matrice, uniforme e ampia. Nella forma più semplice di *vacuum bag pressure forming*, una pellicola flessibile (PVA, nylon, mylar o polietilene) viene posizionata sopra lo stampo, i bordi vengono sigillati e viene aspirata l'aria all'interno.

Una forma più avanzata di stampaggio sottovuoto posiziona un *release film* sul laminato, seguita da uno strato di tessuto, chiamato *bleeder ply*, in fibra di vetro, nylon non tessuto, tessuto di poliestere o altro materiale che assorbe la resina in eccesso. Un altro strato detto *breather ply* viene posizionato sopra a questo strato, al fine di far passare l'aria, evitando che i vari strati plastici si incollino tra loro. Spesso un unico strato svolge entrambe le funzioni. Infine, il sacco a vuoto è montato sull'intero gruppo (figura 2.4). L'aggiunta di pressione, combinata con la creazione del vuoto, si traduce nell'ottenimento di una concentrazione di fibre ancora più elevata e conferisce proprietà più elevate al materiale.

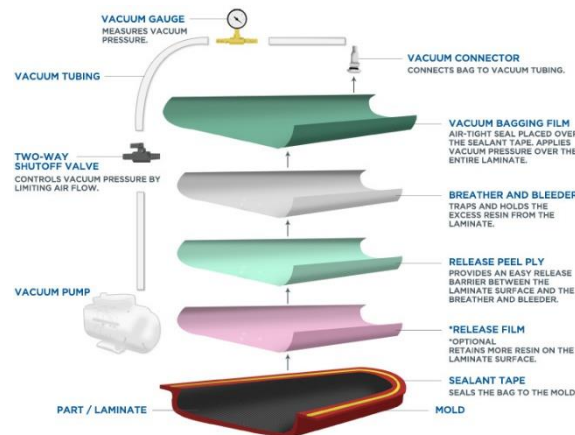


Figura 2.4 Vacuum Bag Pressure Forming

2.2.2 CLOSED MOLDING PROCESSES

In questi processi la fase di cura si svolge in uno stampo chiuso, o un sacco a vuoto, in un ambiente dalla temperatura, pressione e composizione controllabili in maniera accurata. Sono processi molto più automatizzabili e quindi adatti a produzione industriale di ampi volumi, ma richiedono tecnologie e attrezzature specifiche e costose. Minori sono, infine, le emissioni di volatili in atmosfera. Rientrano in questa categoria alcuni processi tra i quali Compression Molding, Injection Molding, Resin Transfer Molding e Vacuum Infusion Process.

2.2.2.1 COMPRESSION MOLDING

In questo processo si raggiungono livelli di produttività e di qualità molto elevati, con elevata finitura superficiale. In genere vengono impiegati rinforzi nella forma di SMC o BMC o ancora, spesso, Prepregs. Inizialmente il rinforzo impregnato viene posizionato all'interno di uno stampo, che può essere preriscaldato. Successivamente, viene chiuso lo stampo, andando a comprimere il rinforzo fino ad ottenere

la pressione di progetto, che può essere nell'ordine delle 300-400 tonnellate (figura 2.5). Quindi avviene la fase di polimerizzazione, a una temperatura di circa 200°C, in cicli che possono variare di durata.

La grande efficienza e velocità di stampaggio consentono volumi elevati, con un'ottima qualità dei materiali e di entrambe le superfici del componente, poiché sono entrambe a contatto con lo stampo. I materiali più usati sono, tra le resine, quelle epossidiche e poliuretaniche e, come rinforzo, fibre di vetro e carbonio.

Con i pre-impregnati si possono raggiungere concentrazioni di fibre del 45-55%, utilizzando perlopiù resine epossidiche e vinilestere e fibra di carbonio. Con SMC e BMC si ottengono contenuti di fibre più bassi, circa 35-45% e vengono usate fibre più corte.

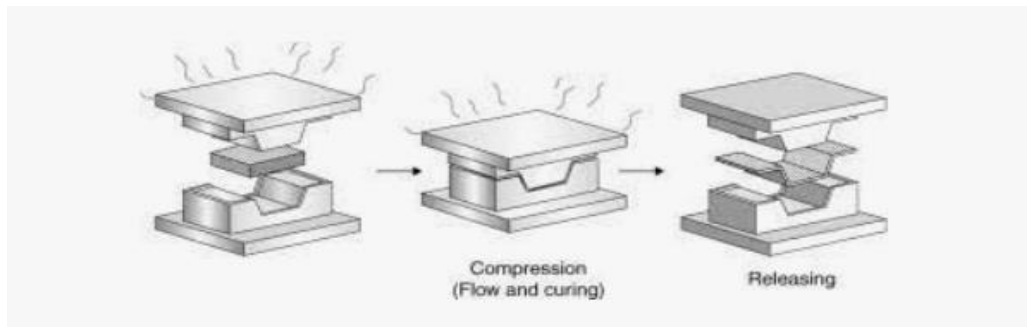


Figura 2.5 Schema compression Molding

2.2.2.2 INJECTION MOLDING

In questo processo, una volta posizionato il rinforzo, lo stampo viene chiuso e viene iniettata all'interno la resina in pressione. Per ottenere un buon prodotto finale, evitando difetti come vesciche, striature o bruciature, è necessario usare resine con bassa viscosità, come le epossidiche e le fenoliche. È un processo simile a una pressofusione, in cui il materiale da fonderia viene iniettato nello stampo (conchiglia) ad alta pressione. Esistono diverse varianti di questo processo:

- *Reinforced Reaction Injection Molding (RRIM)*, in cui due o più resine reattive vengono dosate e miscelate ad alta pressione per formare un polimero termoindurente, iniettato in uno stampo e quindi polimerizzato (figura 2.6). Nella fase di miscelazione possono anche essere aggiunte fibre macinate o sottoforma di *flakes*. I prodotti realizzati in questo modo presentano numerosi vantaggi, a livello di lavorazione, con tempi e costi ridotti, e di proprietà del materiale grazie all'utilizzo di rinforzi: con l'uso di rinforzi, infatti, il ritiro dovuto alla polimerizzazione è ridotto, l'espansione termica è ridotta e altre proprietà come rigidità, resistenza alla trazione e allungamento alla trazione sono generalmente migliorate. Le resine sono miscelate a pressione elevata e poi iniettata a circa 3 bar nello stampo e la polimerizzazione avviene molto rapidamente. Si possono usare numerose resine, tra cui epossidiche, poliesteri, nylon e poliuretani. Il rinforzo più comune è la fibra di vetro.

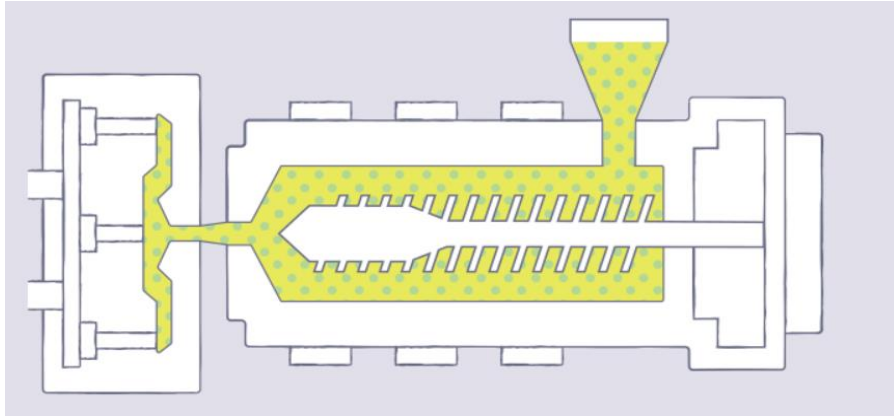


Figura 2.6 Schema Reinforced Reaction Injection Molding

- *Centrifugal casting* (figura 2.7), in cui rinforzi e resina si depositano contro la superficie interna di uno stampo rotante. La forza centrifuga mantiene i materiali in posizione fino a quando la parte non è indurita. I vantaggi di questa tecnologia includono una superficie esterna rifinita e il contenimento di sostanze volatili (gas, particelle emesse durante la polimerizzazione, potenzialmente pericolose per la salute umana) durante la lavorazione. I limiti principali, tuttavia, sono la difficoltà di centrifugare stampi di grandi dimensioni e una produttività relativamente bassa per utensile a causa della lentezza del processo.

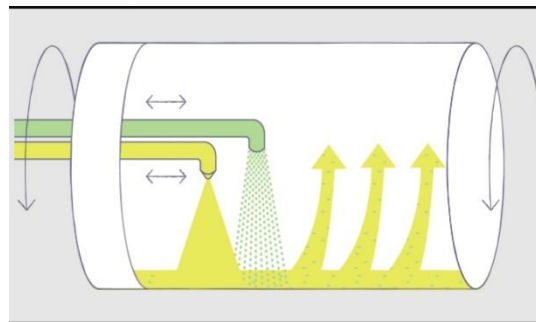


Figura 2.7 Centrifugal Casting

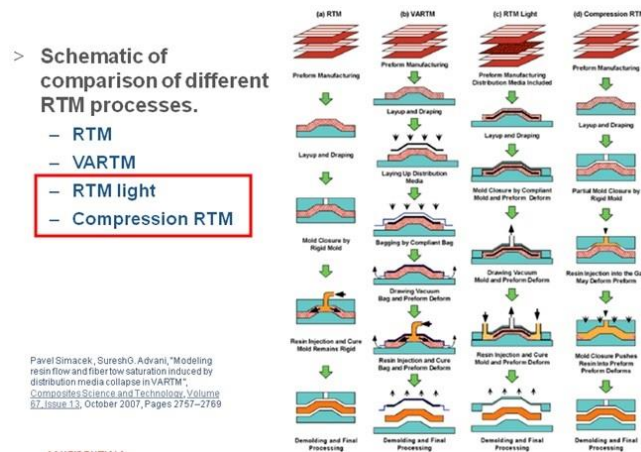
2.2.2.3 TRANSFER MOLDING

Nei processi di *transfer molding*, chiamati anche Resin Transfer Molding (RTM), dopo aver posizionato il rinforzo secco, che può essere di varia natura (fibra di carbonio, di vetro, aramidica) nello stampo ricoperto con un distaccante e un *gelcoat*, la matrice viene fatta colare, per impregnare le fibre. Le resine più utilizzate sono le epossidiche, poliesteri, vinilesteri e fenoliche. In genere, la resina e gli stampi sono preriscaldati, per ridurre il tempo di indurimento e facilitare il flusso di materiale all'interno dello stampo per bagnare correttamente il rinforzo. La resina viene iniettata anche in pressione, da circa 10-20 bar (Low Pressure RTM, LP-RTM) fino a 120 bar (High Pressure RTM, HP-RTM). Dopodiché avviene la fase di consolidamento, generalmente a temperature dell'ordine dei 200°C per abbreviare la durata dei cicli di lavorazione. Con questa tecnologia è possibile ottenere dal 35 al 40%, fino al 50-60% in caso di HP-RTM, di presenza di rinforzo nel materiale.

Si possono ottenere forme anche complesse, ma questa tecnologia consente piccoli volumi di produzione. Il materiale ottenuto presenta elevate proprietà meccaniche e omogeneità.

Nella variante *Vacuum Assisted Resin Transfer Molding* (VARTM), si sfrutta il vuoto per facilitare l'iniezione della resina, riducendo il rischio di impurità e per aiutare la fase di consolidamento affinché avvenga in maniera efficiente. Si può ottenere una presenza di fibre fino al 45% e buona finitura superficiale, con minori costi e minor impatto ambientale. Si raggiungono alti livelli di ripetibilità e qualità e soprattutto di pulizia. In questa particolare variante, la resina viene trasferita nello stampo, in cui è preventivamente stato posizionato il rinforzo a una pressione simile a quella atmosferica, più bassa che nel RTM tradizionale.

Nella variante *Compression RTM* si esercita una forza di compressione: viene trasferita la resina quando è ancora presente una luce tra stampo e rinforzo e contemporaneamente si preme il controstampo contro lo stampo, ottenendo un flusso di resina in tutte le direzioni. Quindi si crea il vuoto, per ottenere una distribuzione più omogenea, e segue la successiva polimerizzazione, generalmente in forno, per far indurire la resina (Figura 2.8).



Una grande varietà di materiali si adatta a questa tecnologia: per le fibre, sono più comuni carbonio, kevlar, fibre organiche, mentre come matrici si usano resine poliuretaniche ed epossidiche principalmente.

Una possibile variabile è la *Resin Film Infusion* (RFI), in cui viene posizionato un film di resina sopra il rinforzo, che viene fatto filtrare attraverso gli strati di rinforzo grazie alla depressione creata da una pompa. Infine, il componente viene curato a 60-100°C, per ottenere una migliore distribuzione della resina nello stampo.

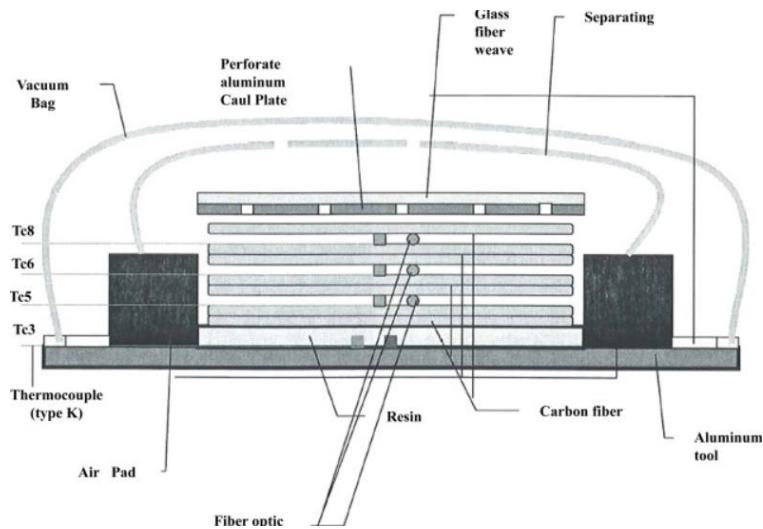


Figura 2.9 Resin Film Infusion

2.2.2.4 VACUUM INFUSION PROCESS

Il *Vacuum Infusion Process* (VIP) è una variante dello stampaggio sottovuoto in cui la resina viene introdotta nello stampo dopo che il vuoto ha abbassato il sacco e compattato il laminato, ovvero prima viene creato il vuoto ed è questo ad attirare nello stampo la resina (infusion), diversamente da quanto accadeva nel VARTM (figura 2.10).

Lo stampo può essere ricoperto con un *gelcoat*. Il rinforzo e i materiali vengono depositati nello stampo a mano. Ciò include tutti gli strati del laminato e il materiale dell'anima, se necessario. Viene generato il vuoto, creando una pressione inferiore a quella atmosferica nella cavità dello stampo per consolidare il laminato e la resina viene attirata nello stampo da questa depressione. Quando la resina viene fatta filtrare nello stampo il laminato è già compattato; quindi, non c'è spazio per la resina in eccesso. Questo processo consente rapporti resina-rinforzo molto elevati, fino a 45-50% e le proprietà meccaniche del laminato sono superiori rispetto ai processi a stampo aperto. Inoltre, si adatta bene allo stampaggio di strutture molto grandi, ma consente bassi volumi di produzione, per via di alcuni passaggi che richiedono di essere svolti manualmente da operatori. Il VIP può produrre laminati con un grado di consolidamento uniforme, producendo strutture leggere e ad alta resistenza. Questo processo utilizza gli stessi strumenti a basso costo dello stampaggio a stampo aperto e richiede attrezzature minime; tuttavia offre una sostanziale riduzione delle emissioni rispetto allo stampaggio aperto.

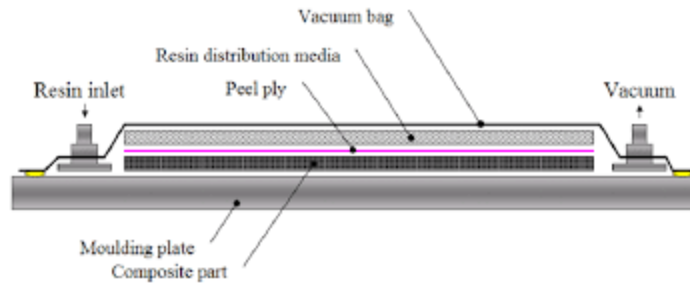


Figura 2.10 Schema Vacuum Infusion Process

2.2.3 ALTRI PROCESSI

Tra gli altri processi, che non possono essere propriamente catalogati come open o closed mold, ci sono la pultrusione, il filament winding e la laminazione continua.

2.2.3.1 PULTRUSIONE

Questo metodo è uno dei più usati ed efficaci nella produzione di profilati lineari.

A partire da dei rocchetti su cui è avvolto il rinforzo viene prelevata la fibra e tirata, con velocità di trazione diverse in base al tipo di resina, attraverso una vasca di impregnazione. In seguito, la fibra impregnata viene trascinata attraverso uno stampo riscaldato, dove viene conferita la forma desiderata. Qui avviene la fase di indurimento, fino ad ottenere il componente. Successivamente il profilo viene estratto, sempre in maniera continua, e infine viene tagliato della lunghezza desiderata (figura 2.11). I principali parametri che determinano la bontà e le proprietà del prodotto realizzato sono la temperatura, nell'ordine dei 200°C nei casi più estremi, e la velocità di trazione, sperimentalmente ottimale a un valore di 0.299 m/min per la maggior parte delle resine: deve essere scelta in modo da equilibrarsi con il tempo di polimerizzazione, altrimenti si rischia una rottura della fibra o una polimerizzazione ancora non completa in uscita dallo stampo se è troppo elevata.

Questo processo è di fatto completamente automatizzabile ed economico, ma consente di ottenere percentuali di rinforzo non troppo elevate, intorno al 20-30%. Si possono arricchire le resine con filler, per aumentare le proprietà del prodotto finale. Per ottimizzare la polimerizzazione delle resine, possono inserirsi dei *die* di preriscaldamento e raffreddamento.

Si può usare una moltitudine di materiali, in forma di pre-impregnato, stuoie, fasci o tessuti, a partire dalle fibre di vetro, carbonio, basalto, kevlar, con elevata resistenza a trazione, e resine fenoliche, epossidiche, poliesteri insaturi, poliuretaniche.

È un processo che sta conoscendo notevoli sviluppi, con l'implementazione di reti neurali e algoritmi genetici per ottimizzare i processi di realizzazione e lavorazione. La prima metodologia consiste in modelli matematici basati sulle reti neurali biologiche: un gruppo di interconnessioni di informazioni costituite da

neuroni artificiali, che segue una fase di apprendimento, ovvero adattamento a informazioni che scorrono attraverso la rete stessa. Alcune di queste unità ricevono informazioni dall'esterno (input), alcune le trasmettono all'esterno (output), altre ancora le trasmettono ad altre unità interne (hidden). Queste unità si attivano se ricevono un segnale che supera una certa soglia ed emettono un segnale alle unità connesse. La funzione di trasferimento della rete nasce da un processo di apprendimento basato su dati empirici o in maniera guidata e supervisionata. Questa metodologia consente di elaborare grandi moli di dati con grande velocità, non in maniera sequenziale ma "in parallelo" [2]. Nel caso di utilizzo di algoritmi genetici, vengono create in sequenza insiemi di configurazioni (individui) a partire da un insieme di configurazioni definito precedentemente (generazioni), tale da ricoprire il più uniformemente possibile lo spazio delle configurazioni possibili. Ogni configurazione è identificata da una serie di valori che assumono le variabili in gioco e sono rappresentati tramite sequenze di numeri binari (geni). Ogni generazione viene quindi creata da quella precedente nella sequenza, tramite operazioni di tipo genetico, basate sui meccanismi dell'evoluzione naturale (cross-over, mutazione, duplicazione): i nuovi individui sono combinazioni, mutazioni o repliche di alcuni individui della generazione precedente, con gli individui di maggior qualità che hanno più probabilità di partecipare al processo di creazione, ottenendo in questo modo una sequenza di generazioni di qualità sempre crescente. Questo processo di ottimizzazione prosegue fino a convergenza, ovvero quando le differenze tra individui di una generazione sono molto piccole. Con funzioni di fitness viene infine valutata la qualità della configurazione. Sono un metodo utile per risolvere funzioni discontinue o discrete, dove gli algoritmi classici faticano a trovare una soluzione, o nei casi di ottimizzazione multiobiettivo [3]. Utilizzando questi metodi, andando a definire quali sono i parametri fondamentali che influenzano maggiormente il processo, vi è un apprendimento supervisionato che porta alla scelta dei valori ottimali di questi parametri, raggiungendo un processo più veloce ed efficiente.

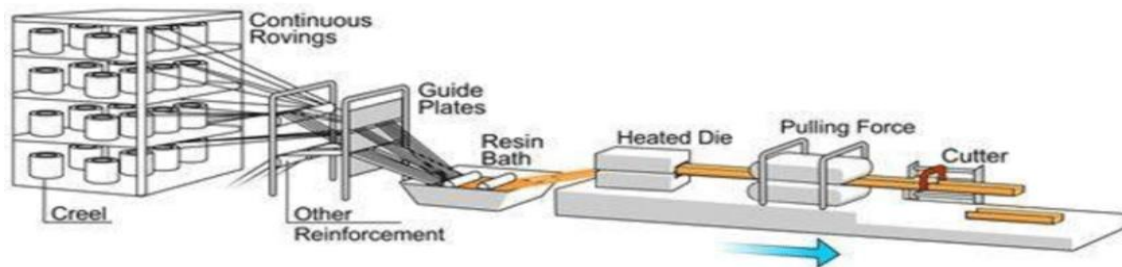


Figura 2.11 Schema linea di pultrusione

2.2.3.2 FILAMENT WINDING

Il filament winding è un processo altamente automatizzato che viene impiegato per la realizzazione di elementi cavi, come serbatoi. Consiste nell'avvolgimento di fibre bagnate o pre-impregnate con resine attorno a uno stampo, un mandrino. Una guida si muove in direzione longitudinale, avvolgendo in questa maniera il rinforzo sul mandrino, che ruota sul suo asse. L'avvolgimento elicoidale che ne risulta, che può avvenire con diversi angoli, determina le proprietà del componente finale. L'angolo ottimale di avvolgimento, secondo la teoria dell'analisi del *netting*, risulta essere a circa 54.7° , mentre la velocità di traslazione del rocchetto in genere è di 0.5 m/s (figura 2.12). Alla fine di questa fase, avviene la

polimerizzazione della resina in forno, a circa 105°C. Si possono ottenere alte percentuali di fibre, attorno al 40-55%. Si può valutare l'eventualità di un preriscaldamento del mandrino, per ridurre il tempo di cura.

Le fibre più usate sono quelle aramidiche, di vetro e di carbonio, bagnate in resine epossidiche e poliuretaniche.

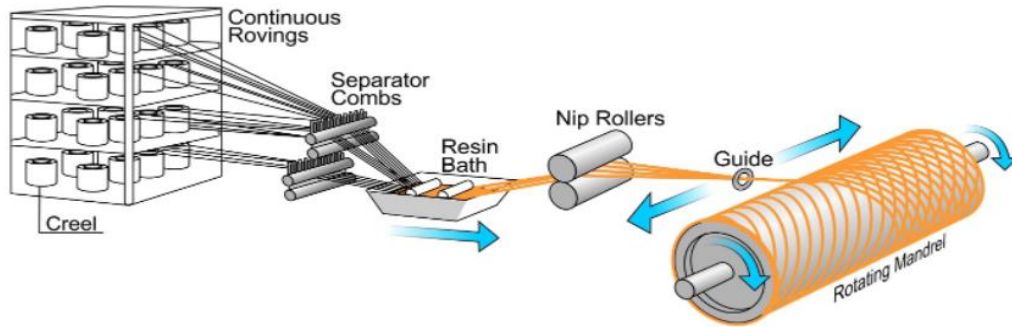


Figura 2.12 Schema filament winding

2.2.3.3 LAMINAZIONE CONTINUA

La laminazione continua è un altro processo che viene utilizzato per produrre prodotti compositi in forma di pannelli piatti o ondulati. In genere, le macchine per la laminazione, larghe fino a 3 metri, combinano rinforzo e resina, su una pellicola di plastica, e le tirano durante il processo. Un secondo film plastico viene applicato sopra il lavorato per consentire la lavorazione mediante rulli di compattazione (figura 2.13). La cura è completata in forno.

I pannelli ottenuti possiedono una larghezza legata alla macchina e vengono tagliati a una lunghezza variabile a seconda delle specifiche di progetto. Speciali effetti di superficie vengono creati utilizzando pellicole di supporto che vengono successivamente rimosse. Nel processo vengono impiegati sia rinforzi di stuoia che stoppini tagliati delle dimensioni opportune.

Poliestere e poliesteri acrilici modificati (per una migliore resistenza all'acqua) sono le resine primarie per la laminazione continua.

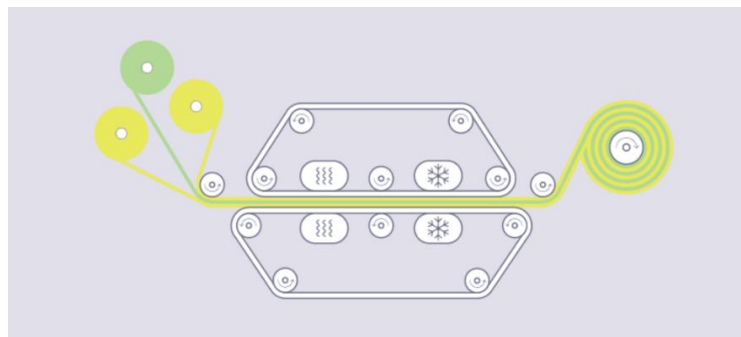


Figura 2.13 Schema laminazione continua

3.INNOVAZIONI E SVILUPPI

Con la crescente domanda e diffusione dei materiali compositi, nonché il moltiplicarsi delle applicazioni, si è dovuto conciliare i volumi di produzione maggiori con le esigenze di economia e sostenibilità, inserendoli quindi nel nuovo modello di economia circolare e sostenibile. Per questo sono state sviluppate innovazioni nelle tecnologie che portassero a una riduzione di costi e consumi energetici e di materiali, tanto da diventare valide alternative all'autoclave per qualità della lavorazione ottenuta e per i grandi volumi di produzione non altrimenti realizzabili con l'autoclave. Si è giunti a ciò adottando la digitalizzazione e l'automatizzazione dei processi, con sensori e software, reti neurali e intelligenze artificiali, al fine di rendere i processi più veloci, efficienti e intelligenti. Si è arrivati quindi ai cosiddetti "Compositi 4.0" [4], andando a modificare radicalmente il modello di business e il modo di affrontare la produzione. Le principali innovazioni presentate vengono raggruppate secondo tre tipologie: processi di produzione, materiali, conformazione dei materiali.

3.1 PROCESSI DI PRODUZIONE

3.1.1 RISCALDAMENTO A INDUZIONE DEI MATERIALI

Una tecnica innovativa è l'utilizzo dell'induzione elettromagnetica per il riscaldamento, in fase di produzione, di materiali compositi. Il principio è quello di sfruttare le correnti parassite generate da un generatore di campi elettromagnetici variabili ad alta frequenza in un materiale con caratteristiche di conduttore o semiconduttore. Questo elemento può essere costituito dallo stesso rinforzo, ad esempio la fibra di carbonio che è un semiconduttore, o da particelle ferromagnetiche mischiate nella matrice. Questa tecnologia consente di trattare una grande moltitudine di materiali, anche nel caso in cui non possiedano elevata conducibilità.

Questa tecnologia permette di ridurre di oltre dieci volte i tempi di produzione e di avere un notevole risparmio sul consumo di energia secondo quanto affermato da Corebon [5], la startup svedese che ha sviluppato e portato avanti questa idea. Dall'altro lato, sono necessari macchinari costosi: generatori accoppiati con inverter che possono produrre frequenze dell'ordine dei MegaHertz. Tensione, frequenza e potenza vengono regolati in base al materiale da lavorare e alla bobina che genera i campi variabili nel tempo (figura 3.1).

Il principio di funzionamento è di fatto analogo a quello del trasformatore, con un flusso di campo magnetico indotto dalla bobina sul materiale, in cui nascono dei moti della carica, ovvero le correnti parassite. Sono da prendere, tuttavia, degli accorgimenti: ad esempio, l'impiego di frequenze dei campi magnetici molto maggiori rispetto a quelle utilizzate nella lavorazione dei metalli porta a un maggiore rischio di formazione di archi elettrici tra le spire delle bobine che generano i campi; inoltre, bisogna raffreddare opportunamente gli afferraggi qualora fossero anch'essi esposti ai campi elettromagnetici.

Oltre all'effetto Joule ottenuto dalle correnti parassite, ci sono effetti dovuti anche alla resistenza del materiale e all'isteresi a cui è sottoposto, ma sono meno rilevanti rispetto all'effetto delle correnti parassite.

Per ottenere una migliore e più uniforme circolazione delle correnti parassite all'interno di circuiti chiusi che si formano lungo le fibre, è opportuno avere dei collegamenti trasversali tra le fibre, qualora non fossero tutte monodirezionali, come ad esempio nei *fabrics*, e avere una presenza di fibre elevata come percentuale in volume, così da facilitare la circolazione di corrente.



Figura 3.1 Frequency inverter di Corebon [5]

Questa tecnologia può essere applicata ad una varietà di processi, come compression moulding, RTM, filament winding, pultrusione, induction welding, incollaggio, e permette anche un notevole livello di automatizzazione e industrializzazione per la realizzazione di grandi volumi di produzione. Molto vario è anche il range di materiali su cui può essere sfruttata, nell'ambito dei materiali compositi, grazie agli accorgimenti sopra citati.

Corebon ha raggiunto alti livelli di performance in questo campo, grazie allo sviluppo di un inverter che consente di raggiungere frequenze nelle bande tra i 16 kHz e 1.04 MHz. Ciò consente di ottenere un riscaldamento veloce e uniforme, facendo penetrare così la resina in tutte le cavità e impurità, fatto che conferisce grande qualità e omogeneità al componente. All'efficacia del processo viene, inoltre, coniugata un'alta sostenibilità, visto il risparmio sul consumo energetico dichiarato del 95% e riduzione delle emissioni di CO₂ del 90%, allineato quindi con la direzione sostenibile intrapresa dallo sviluppo industriale degli ultimi decenni [6].

3.1.2 PUTRUSION-WINDING

Questa tecnologia si adatta alla realizzazione di strutture tipiche del filament winding basandosi sulle tecnologie di *Coreless Filament Winding* (CFW). Altri metodi che utilizzavano quest'ultima tecnica conducevano tuttavia a incertezze nella struttura della fibra e, quindi, di tutto il materiale. Perciò, si è cercato di migliorarle e produrre integralmente strutture rinforzate con sezione trasversale dei lavorati definita senza l'uso limitante di strumenti di stampaggio come mandrini. Il *pultusion-winding* consente di ridurre l'incertezza geometrica del composito, combinando pultrusione con polimerizzazione indotta da luce ultravioletta intermittente, CFW e un nuovo metodo di creazione della traiettoria dell'utensile.

Polimerizzazione frontale cationica radicalica indotta

Questa tecnica di recente sviluppo sfrutta, in presenza di iniziatori cationici, nella fase di innesco dell'indurimento della resina, una breve esposizione ai raggi UV del materiale. In questo modo si auto-attiva il meccanismo di indurimento, attivando un iniziatore termico, con la formazione di un fronte di reazione che si espande velocemente, fino a una velocità di 5 cm/min e che polimerizza la resina in pochi secondi. Questo permette di ridurre notevolmente i tempi di realizzazione e soprattutto il consumo di energia necessaria alla produzione dei compositi.

Vengono combinate quindi la polimerizzazione cationica indotta da radicali liberi, ovvero specie chimiche molto reattive per via della presenza di elettroni spaiati, e quella frontale, che crea un fronte di reazione che si propaga poi in tutto il materiale. Quest'ultima, tuttavia, presenta dei limiti, soprattutto qualora vi sia una forte presenza percentuale di rinforzo rispetto alla matrice, poiché la scarsa presenza di resina riduce l'esotermicità della reazione, rallentandone la propagazione. Perciò, in questi casi, occorrono degli accorgimenti per ottimizzare la composizione della resina in base al rinforzo. Questa tecnica si adatta soprattutto alle resine epossidiche [7,8].

Pultrusion-Winding

L'impianto è composto da due unità, la testa di pultrusione e il dispositivo di avvolgimento (figura 3.2, figura 3.3). Il dispositivo di avvolgimento è identico a quello utilizzato in filament winding: è costituito da un telaio rigido che tiene in posizione i perni di avvolgimento. Un perno di avvolgimento è costituito da un manicotto cilindrico con una rondella a ciascuna estremità. Le rondelle impediscono alle fibre di scivolare via dal perno. La testa di pultrusione comprende più sottosistemi:

- Sezione di ingresso, da cui entra il rinforzo secco;
- Camera di impregnazione, alimentata con resina premiscelata. Qui il rinforzo viene impregnato;
- *Die* (stampo), dove avviene la fase di indurimento della resina. In questa sezione sono presenti anche una barriera termica e uno schermo per le radiazioni, per migliorare l'efficienza della fase di polimerizzazione. L'area della sezione trasversale del fascio di fibre impregnate deve corrispondere all'area della sezione trasversale del *die* stesso, che può avere una forma arbitraria. Il materiale dello stampo deve essere trasmissivo ai raggi UV;
- Sorgente UV commutabile, disposta perpendicolarmente al *die* in modo che sia necessario un riflettore per distribuire uniformemente la radiazione sulla zona di indurimento del *die*;
- Sezione di uscita delle fibre, indurite a tratti.

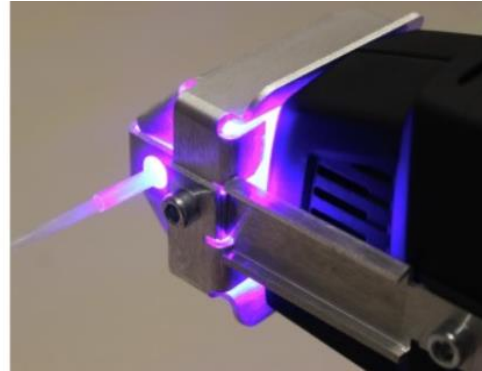
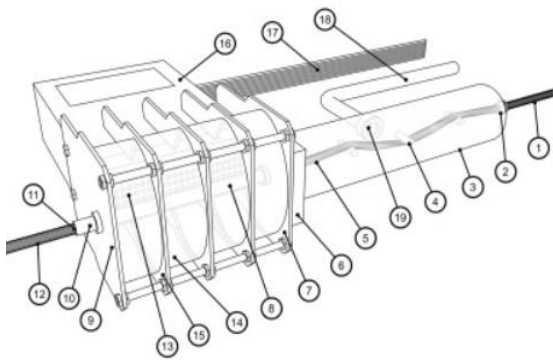


Figura 3.2 Pultrusion-winding: a sinistra schema della testa di pultrusione, con fibre che viaggiano da destra a sinistra. 1) fascio di fibre secche, 2) sezione di ingresso fibra, 3) camera di impregnazione, 4) sezione di impregnazione della fibra, 5) fibre impregnate, 6) barriera termica, 7) schermo per le radiazioni posteriore, 8) die, 9) schermo per le radiazioni anteriore, 10) sezione di uscita della fibra, 11) sezione centrale dell'utensile, 12) filo di fibra indurito a intermittenza, 13) UV-LED array, 14) riflettore, specchiato all'interno, 15) supporto del riflettore/alettature di raffreddamento, 16) lampada UV, 17) cavo di alimentazione dati e potenza, 18) tubo di alimentazione della resina, 19) sezione di ingresso della resina, con valvola di non ritorno; a destra foto del dispositivo usato nel pultrusion-winding, con fibre che si muovono da destra a sinistra [9].

Le fibre, impregnate in resine termoindurenti, vengono avvolte, sottoposte a tensione costante attorno a dei perni, disposti nello spazio secondo un ordine specifico, senza l'utilizzo di un mandrino o di uno stampo. La polimerizzazione della matrice è innescata dall'irradiazione UV nella testa e avviene in contemporanea al processo di formatura, man mano che l'avvolgimento avanza. Questo definisce la forma della sezione trasversale del rinforzo, in base alla geometria interna del *die* nella testa stessa, e diminuisce le irregolarità della superficie. Intorno ai punti di avvolgimento, la polimerizzazione viene temporaneamente interrotta e il filo di fibra rimane localmente non polimerizzato e flessibile, permettendone l'aggancio ai perni, che possono essere utilizzati per deviare il filo di fibra e per modellare il componente. Utilizzando una sorgente UV commutabile, è possibile creare un filamento di fibra con molte sezioni alternatamente indurite e non. Dopo il processo di avvolgimento, le sezioni non polimerizzate devono completare la reticolazione. A seconda della resina utilizzata, ciò può avvenire termicamente o tramite ulteriore irraggiamento UV.

Tuttavia, per via della moltitudine di fasi del processo di produzione che si svolgono all'interno della testa di pultrusione, sono necessarie teste di avvolgimento più grandi di quelle tradizionali del filament winding; perciò bisogna adattare i metodi di creazione delle traiettorie di avvolgimento.

Nel filament winding senza anima (Coreless Filament Winding, CFW), la traiettoria viene creata tramite una sequenza di lunghezze e punti di avvolgimento, in coordinate cartesiane, ordinati cronologicamente. Il nuovo metodo di creazione delle traiettorie presenta, invece, varie novità: il filamento non si muove mai verso l'ultimo punto di avvolgimento, poiché ciò causerebbe una diminuzione della tensione della fibra e problemi conseguenti nella descrizione della geometria; l'uscita della fibra punta sempre verso l'ultimo punto di contatto; la velocità di strappo, che influenza la sincronizzazione delle fasi di cura e impregnazione e la tensione delle fibre, deve rimanere costante; si evitano torsioni della fibra.

Sono state realizzate due tipologie di resine termoindurenti UV-attive da impiegare in questo particolare processo innovativo, una indurita tramite polimerizzazione radicalica (in cui il centro attivo da cui si sviluppa la catena di trasformazioni viene innescato dall'addizione di un radicale libero, ottenuto da molecole di iniziatore) e una indurita tramite polimerizzazione cationica (in cui un iniziatore cationico trasferisce una carica a un monomero, rendendolo reattivo, in modo che agisca analogamente con altri monomeri, innescando la catena di reazioni).

Nonostante sia ancora un processo giovane e che, quindi, necessiti di ulteriori studi affidabilistici prima di essere applicato su vasta scala, presenta numerosi vantaggi, in termini di qualità, controllabilità e ripetibilità di produzione, riducendo anche gli sprechi. In questo modo si riescono ad ottenere concentrazioni di fibre minori rispetto al CFW classico, ma proprietà meccaniche elevate. Rimangono ancora dei limiti riguardo ai tempi di produzione, leggermente maggiorati, e all'elaborazione della traiettoria, nonché limiti sul diametro massimo polimerizzabile, legato alla penetrazione dei raggi UV nella fibra [9].

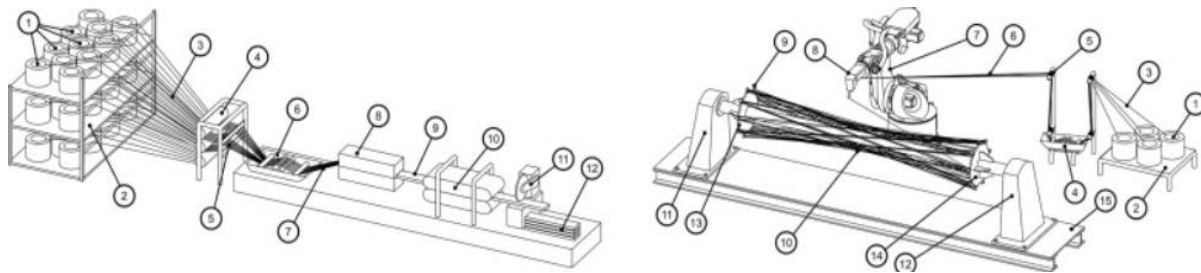


Figura 3.3 Schema linea pultrusion winding : a sinistra schema pultrusione 1) bobine di fibre, 2) creel, 3) fibre secche, 4) elementi guida per le fibre, 5) piastre di guida per le fibre, 6) vasca di impregnazione, 7) fibre impregnate, 8) die (riscaldato), 9) prodotto pultruso, 10) caterpillar haul-off, 11) cutter, 12) profili finiti; a destra schema coreless filament winding 1) bobine, 2) creel, 3) fibre secche, 4) vasca di impregnazione, 5) elementi di controllo della tensione e di guida delle fibre, 6) fibre impregnate, 7) robot industriale a sei assi, 8) testa di avvolgimento, 9) perno di avvolgimento, 10) componente, 11) posizionatore monoasse sinistro, 12) posizionatore monoasse destro, 13) telaio di avvolgimento sinistro, 14) telaio di avvolgimento destro, 15) piattaforma di avvolgimento [9].

3.1.3 PROCESSI DI ADDITIVE MANUFACTURING

I processi di Additive Manufacturing (AM), soprattutto tramite stampa 3D, hanno conosciuto poca diffusione nello stampaggio di materiali compositi poiché, a causa dell'impiego forzato di fibre corte, i componenti risultanti avevano basse proprietà e forte anisotropia. Tuttavia, risultano molto vantaggiosi poiché consentono grande personalizzazione e complessità della lavorazione, riducendo i tempi di lavorazione e soprattutto i costi, evitando l'impiego di stampi costosi. Recentemente sono stati sviluppati processi di additive manufacturing, chiamati *Robot-Based Additive Manufacturing*, che riescono a sfruttare fibra continua, andando quindi a ottenere proprietà più elevate nei materiali, volumi di produzione maggiori, con elevata qualità e precisione, e costi minori [10]. In generale, queste innovazioni ricercano un'integrazione delle tecnologie di *Automated Fiber Placement (AFP)*, con le tecnologie tradizionali di *Additive Manufacturing*. Tra le principali tecniche di AM, che si adattano bene allo stampaggio di compositi, vi sono la *stereolithography (SLA)*, dove le resine vengono in genere fotopolimerizzate usando luce UV o, in alcuni casi, luce nel campo di frequenza del visibile, *Fused Filament*

Fabrication (FFF), in cui viene depositato un filamento fuso di materiale in maniera continuativa, *Selective Laser Sintering* (SLS), in cui un raggio LASER viene utilizzato per sinterizzare polveri di materiale polimerico, *Polyjet Printing*, in cui viene gettato del polimero liquido, per formare le geometrie desiderate in maniera precisa, poi polimerizzato con luce UV.



Figura 3.4 Stereolithography (SLA)

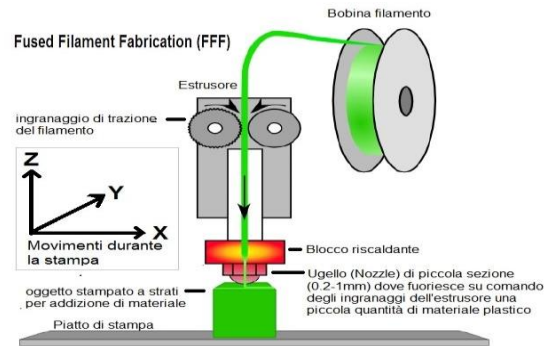


Figura 3.5 Fused Filament Fabrication(FFF)

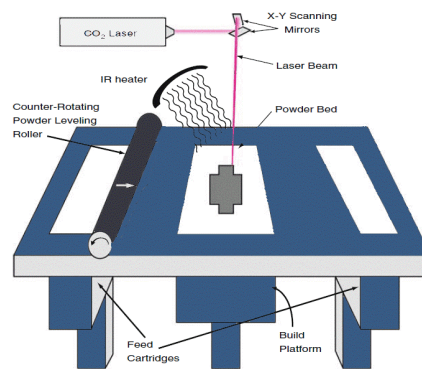


Figura 3.6 Selective Laser Sintering (SLS)

Inoltre, anche tecniche di *binder jetting* vengono impiegate in stampanti che si basano sulla fusione di polveri di polimero. In queste tecnologie, uno strato di polvere viene depositato sulla base di lavoro e successivamente viene versato sopra un legante liquido, che fonde assieme le polveri. Questo processo viene ripetuto per vari strati, fino ad ottenere il componente finale (figura 3.7). I vantaggi di questo metodo sono la grande varietà di materiali che possono essere impiegati e le temperature a cui vengono svolti i vari passaggi, tipicamente temperature ambientali. Per contro, pochi materiali possiedono le caratteristiche adatte per essere impiegati come *binder* e questo è uno dei principali limiti del metodo, assieme al fatto che le proprietà del materiale ottenute non sono molto elevate. Tuttavia, è possibile rimediare parzialmente a questo inserendo fibre di rinforzo nel legante o nanofibre nella polvere polimerica, che vengono intrappolate nel materiale legato, dando proprietà maggiori [11].

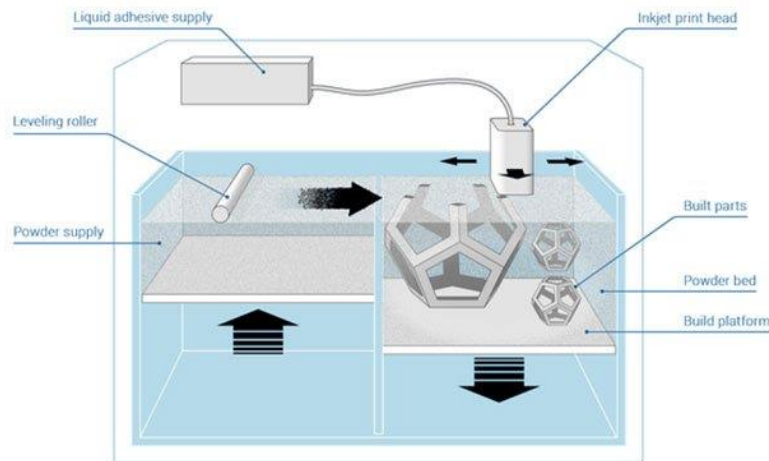


Figura 3.7 Schema binder jetting

Le tecnologie di AFP riescono a controllare singoli *tows* di materiale, disponendoli con velocità variabili, in direzioni e orientazioni controllabili, nonché con spessori variabili [12,13]. Ripetendo questo con vari *tows*, si possono ottenere forme diverse e anche complesse. Il limite di queste macchine è costituito dalla minima lunghezza di *tape* depositabile. Tuttavia, i benefici di questa tecnologia risultano meno apprezzabili con componenti di piccole dimensioni o dalle geometrie complesse, causando in alcuni casi anche dei difetti nel lavorato. Possono essere impiegati nella produzione anche bracci robotici “multi-effetto”, equipaggiati con vari utensili per il posizionamento, la stesura e il taglio dei *tape* di pre-impregnati, al fine di ridurre i tempi e i costi di produzione.

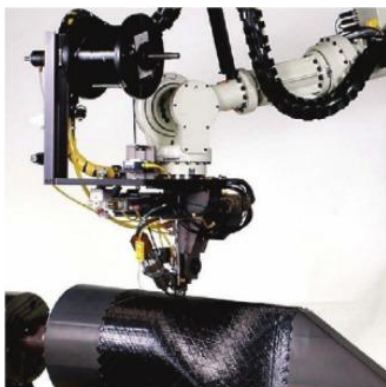


Figura 3.8 Esempio di braccio robotico usato per AFP

Un esempio è la tecnica sviluppata da Angerer et al. di *pick and place* tramite bracci robotici [14], ancora giovane e non adeguata alla produzione su vasta scala, ma che si pensa possa sostituire in futuro le tecnologie attuali di AFP. I limiti sono costituiti dai tempi di lavorazione, soprattutto nelle fasi di rimozione

della protezione plastica dai pre-impregnati, a cui si cerca di rimediare con delle teste equipaggiate con vari utensili di taglio e di posizionamento.

Continuous Tows Shearing

Un'altra evoluzione delle tecnologie di AFP è la *Continuous Tows Shearing* (CTS), in cui i rinforzi vengono semi-impregnati, applicando uno strato sottile di resina solo da un lato e poi vengono posizionati nello stampo da una macchina automatica (figura 3.9) [15]. Inoltre, grazie a questa tecnica, è possibile ottenere componenti con curvature anche molto elevate, nonostante vi siano ancora casi in cui le inaccurately nel risultato finale siano troppo elevate e rendano il processo ancora immaturo.

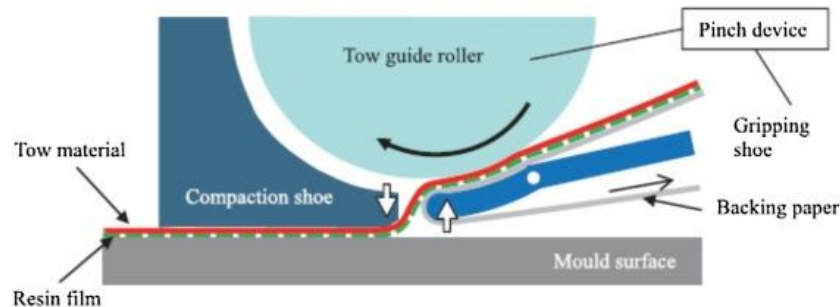


Figura 3.9 Schema Continuous Tows Shearing (CTS) [15]

Continuous Layer Interface Production

Un metodo sviluppato recentemente, chiamato *Continuous Layer Interface Production* (CLIP), consente di rendere la stampa più veloce e precisa, permettendo un miglior controllo della rugosità delle superfici e migliorando l'efficienza della SLA e della *Digital Light Projection* (DLP). In questa tecnologia viene utilizzata ancora luce UV per innescare la fotopolimerizzazione della resina; tuttavia, non viene effettuata per ogni *layer* come in SLA e DLP tradizionali, che presentano un intrinseco problema di delaminazione, oltre che di rugosità delle superfici e anisotropia delle proprietà nel materiale. Nella CLIP, invece, vi è un continuo rifornimento di resina, a cui vengono aggiunte le fibre di rinforzo, e un'"interfaccia liquida" (*dead zone*) tra componente e resina, mantenuta tale grazie all'ossigeno che inibisce la polimerizzazione della matrice (figura 3.10). Successivamente, la matrice viene esposta in maniera continua a raggi UV, ottenendo in rapida sequenza strati curati. In questo modo il processo di stampa risulta molto più veloce e la presenza continua di un'interfaccia liquida permette di risolvere il problema della delaminazione dei vari strati, riuscendo ad avere anche superfici più lisce e un maggiore equilibrio delle proprietà del materiale. Con questo processo è possibile ottenere una presenza in volume di fibre fino al 20% [16]; oltre, la viscosità della resina aumenta eccessivamente, impedendo la realizzazione di un materiale dalle proprietà secondo specifiche di progetto (problema che può essere aggirato utilizzando un ugello per depositare la resina, poi livellata). Si possono anche aggiungere micro-fibre ferromagnetiche, allineabili successivamente con campi magnetici, consentendo di regolare a piacimento l'orientamento delle fibre nei vari strati e, di conseguenza, le caratteristiche di anisotropia del materiale. Rimangono comunque dei problemi di addizione e posizionamento delle fibre, formazione di bolle e diffrazione del Laser. Sono in via di sviluppo e studio alcune varianti di questa tecnologia, che prevedono l'impiego di un'interfaccia liquida fluorurata

per aiutare l'azione inibitrice dell'ossigeno e l'impiego di radiazioni a due lunghezze d'onda diverse per curare la matrice e mantenere l'interfaccia liquida allo stesso tempo.

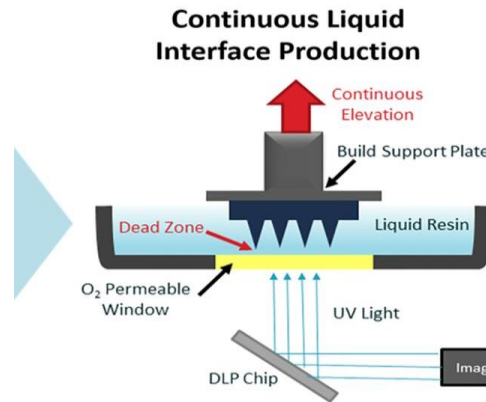


Figura 3.10 Schema Continuous Liquid Interface Production (CLIP) [16]

Questa tecnologia, inoltre, presenta potenzialità per essere adattata e impiegata in Additive Manufacturing ad alta risoluzione e precisione (Micro-CLIP), al pari di altri processi come *Two Photon Polymerization* (TPP), in cui due o più fotoni vengono assorbiti da un materiale fotosensibile, andando a innescare la fotopolimerizzazione di una regione circoscritta e micrometrica del materiale, o *Inkjet Printing* e *Direct Ink Writing* (DIW), in cui il materiale viene estruso sottoforma di gocce attraverso un ugello, o ancora *Projection Microstereolithography*, che realizza la stampa tramite *layers* 2D. Tutti questi processi, infatti, presentano dei limiti di velocità di stampa o risoluzione che vengono superati dalla tecnologia Micro-CLIP, che unisce i pregi della *Microstereolithography* e quelli della tecnologia CLIP. Inoltre, può essere applicato a una vasta varietà di materiali polimerici. La stampante si compone di una fonte di luce UV, una piattaforma che può traslare verticalmente, una vasca contenente la resina e una sezione permeabile attraverso cui passa l'ossigeno per mantenere l'interfaccia liquida (figura 3.11) [16].



Figura 3.11 Schema (a) e foto (b) della stampante per Micro-CLIP e software di controllo del processo (c) [16]

Material extrusion composite additive manufacturing

Negli ultimi anni si sta diffondendo una tecnica di estrusione per l'AM di compositi (*Material extrusion composite additive manufacturing*), che permette l'utilizzo sia di resine termoplastiche che termoindurenti (figura 3.12).

Per quanto riguarda le resine termoplastiche, esse vengono scaldate ed estruse attraverso un ugello, che le deposita sulla superficie di stampa, andando a sovrapporre vari strati fino al completamento del componente. È comune inserire fibre corte nella resina estrusa, principalmente di vetro o carbonio, ma sono state realizzate stampanti in grado di depositare resina con all'interno fibra continua, soprattutto di carbonio, vetro e kevlar, come ad esempio quelle realizzate da MarkForged (azienda statunitense specializzata nella produzione di stampanti 3D per materiali compositi). Tuttavia, è necessario interrompere l'estrusione e, quindi, introdurre una discontinuità al termine di ogni strato e inserire strati di resina pura per evitare il danneggiamento delle fibre quando il componente viene rimosso dalla superficie di stampa, poiché le fibre tenderebbero ad attaccarsi al letto di stampa. Per stampare in fibra continua in genere viene usato un filo continuo o un *tow* di fibre immerso nella resina durante l'estrusione. Un'altra possibilità è quella di estrarre fibra continua bagnata nella resina e solidificata durante la stampa con luce UV. Il limite principale è costituito dalle inclusioni di bolle e vuoti nel componente stampato, che tuttavia, grazie a una presenza di fibre fino al 35%, risultano essere di dimensioni ridotte, aumentando la resistenza del componente. Con percentuali troppo elevate di fibra, però, il rischio è di aumentare eccessivamente le porosità del materiale, andando a rendere più difficoltoso l'ottenimento di un'interfaccia omogenea e di qualità tra matrice e fibra stessa e quindi ridurre le proprietà globali dello stesso. Infine, benché consenta una maggiore complessità di forme realizzabili, le proprietà risultano essere minori che con le tecnologie tradizionali, a causa di un'interfaccia non ottimale tra rinforzo e matrice [15].

La stampa di resine termoindurenti, meno diffusa oggi, è solitamente legata alla presenza di *nano-fillers* e altri additivi per aumentare le proprietà del componente e far mantenere alla resina la forma durante tutto il processo di stampa e di cura. Inoltre, è possibile modificare la struttura e l'orientamento dei *fillers* con varie tecniche, principalmente campi elettromagnetici, andando a modificare le proprietà ottenute. Un grande limite, come era in maniera più ridotta anche per le resine termoplastiche, è la mancanza di legami forti tra i vari strati di materiale, che causa anisotropia e proprietà minori [15].

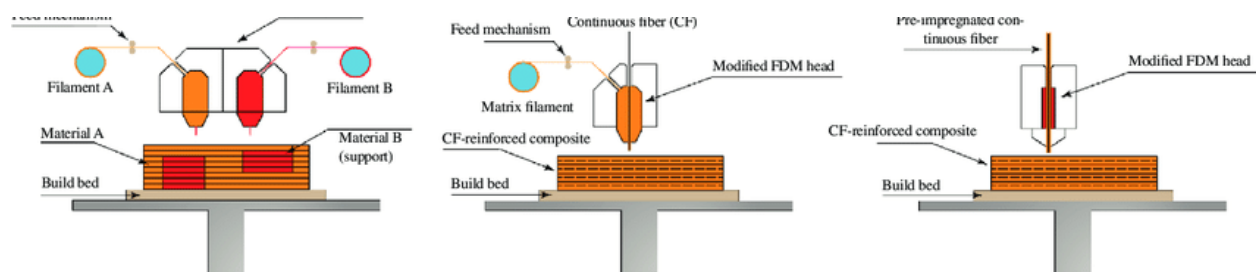


Figura 3.12 Material extrusion composite additive manufacturing

Processi Controllati Con Robot

Molte tecnologie in cui vengono integrate più teste robotiche di stampa multi-assi stanno conoscendo notevole diffusione. Esse consentono di stampare materiale in fibra continua e in maniera totalmente automatizzata, abbattendo notevolmente i tempi di stampa. Ne è un esempio la tecnologia AQUA SYSTEM sviluppata da AREVO, azienda statunitense specializzata nella lavorazione della fibra di carbonio (figura 3.13). È molto importante, inoltre, la possibilità di accoppiare questa tecnologia con software di ottimizzazione della geometria e della struttura al fine di abbattere ulteriormente i costi e di ottenere componenti altamente funzionali [17].



Figura 3.13 Sistema di Arevo Aqua System, con testa di estrusione[17]

Altre Tipologie

Altri esempi di tecniche di stampa 3D di compositi sono:

- la *Selective Lamination Composite Objects Manufacturing (SLCOM)*, in cui lamine consecutive di fibre lunghe pre-impregnate vengono impacchettate e fuse assieme, usando polvere di polimero come legante (figura 3.14, figura 3.15) [8];



Figura 3.14 Stampante di Impossible Objects

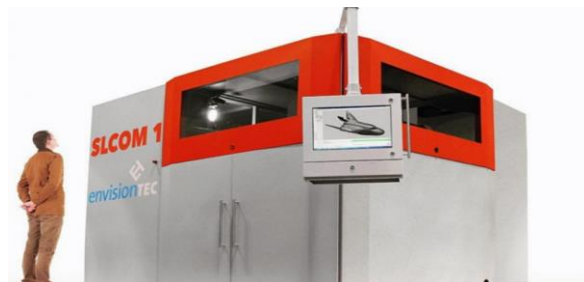


Figura 3.15 Tecnologia Sicom di EnvisionTec

- la tecnologia *Large Format Additive Manufacturing (LFAM)*, che adotta quella che è nota come produzione additiva per estrusione a vite (*Screw Extrusion Additive Manufacturing, SEAM*), un'unità di estrusione di stampa 3D sviluppata dal Fraunhofer IWU (Chemnitz, Germania) per la

produzione di componenti di grandi dimensioni. L'estrusore a vite è in grado di produrre granulati polimerici termoplastici rinforzati con fibra di carbonio o di vetro (figura 3.16) [18].

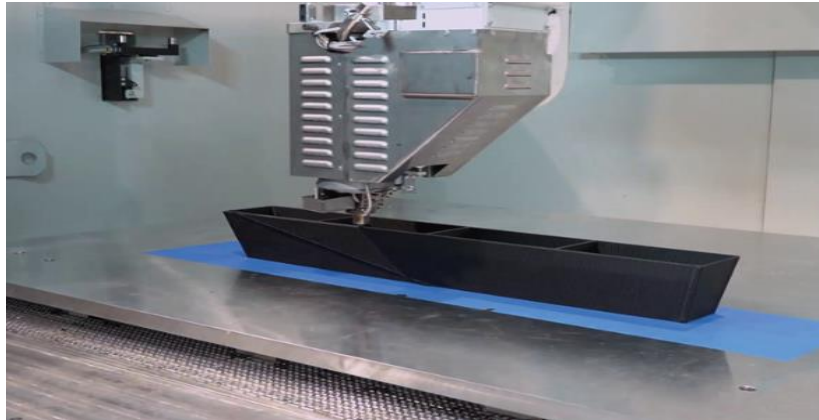


Figura 3.16 Tecnologia LFAM [18]

- *Sheet Lamination* (o *Laminated Object Manufacturing*) (figura 3.17), in cui vengono posizionati, pressati e tagliati fogli di pre-impregnato. Si riescono a ottenere anche curvature importanti dei vari strati. Infine si segue la fase di cura a temperature e pressioni opportune;

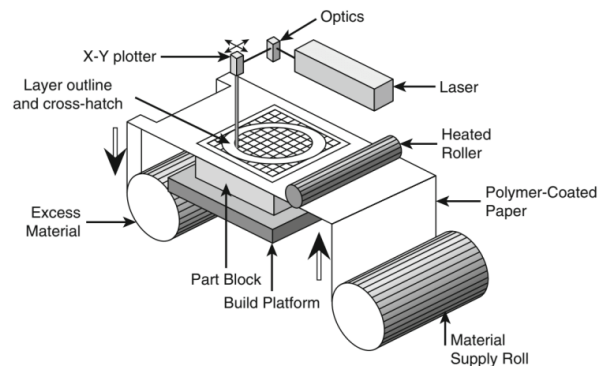


Figura 3.17 Sheet Lamination

- *Powder Bed Fusion* (PBF)(figura 3.18), dove similmente alla SLA, con un laser viene fatta sciogliere della polvere, che diviene legante, andando a formare i vari strati del componente. Vi è la possibilità di fondere insieme nello stesso lavorato polveri di varie nature, ottenendo materiali ibridi dalle elevate proprietà. Inoltre, si possono sfruttare le polveri per riempire i vuoti che possono formarsi durante la lavorazione, ottenendo buone proprietà e buona interfaccia matrice-rinforzo [8].

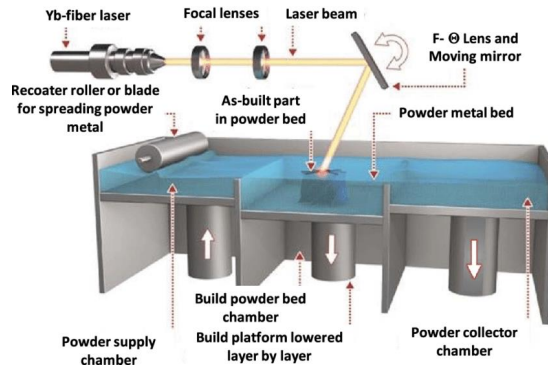


Figura 3.18 Power Bed Fusion (PBF)

3.1.4 THERMOFORMING

Questo processo di termoformatura consente di lavorare in modo rapido e in grandi volumi le resine termoplastiche, permettendo di ottenere anche geometrie complesse. Esso prevede il riscaldamento di un foglio (sheet) di pre-impregnato, fino alla transizione allo stato “gommoso”, al fine di renderlo modellabile tramite stampi e pressione. Dopodiché, segue la vera e propria formatura, che può essere ottenuta in vari modi: vacuum forming, pressure forming, mechanical forming, twin sheet forming e laminating forming (figura 3.19). Infine segue una fase di controllo qualità del pezzo lavorato.

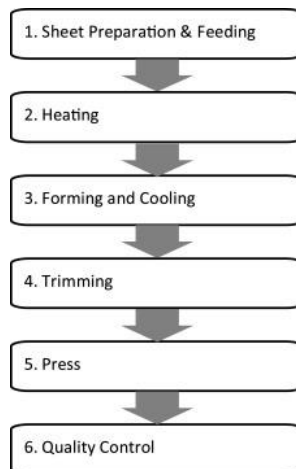


Figura 3.19 Step processo Thermoforming

Nel *Vacuum Forming*, viene creato il vuoto per sfruttare la forza esercitata dalla pressione atmosferica per modellare il materiale contro lo stampo (figura 3.20). Nel *Pressure Forming*, viene esercitata un

pressione esterna con aria compressa invece di creare il vuoto, ma il principio di funzionamento è simile. Nel *Twin Sheet Forming* vengono uniti tra loro due *sheet*, che vengono riscaldati e modellati sfruttando la pressione atmosferica come nel *Vacuum Forming* e successivamente richiusi in uno stampo e uniti ad alte temperature (figura 3.21). Nel *Mechanical Forming*, la formatura avviene per contatto fisico del materiale con uno stampo, che esercita la pressione. Nel *Laminating Forming*, viene utilizzato come stampo una delle stesse parti da lavorare, andandole a premere una contro l'altra. È possibile combinare assieme anche più metodi di *Thermoforming* per ridurre i tempi e i costi del ciclo. Questo processo si presta molto, inoltre, allo studio tramite simulazioni digitali, attraverso digital twins, andando ad analizzare e a ricavare i valori ottimali di temperature, pressioni e altri parametri caratteristici, al fine di ottenere componenti di alta qualità e, al tempo stesso, rendere la produzione più snella ed efficiente [19].

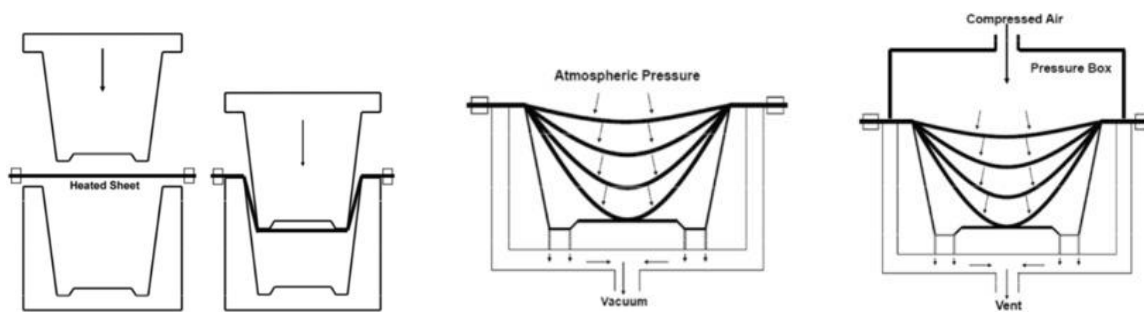


Figura 3.20 Da sinistra a destra, Mechanical Forming, Vacuum Forming e Pressure Forming [19]

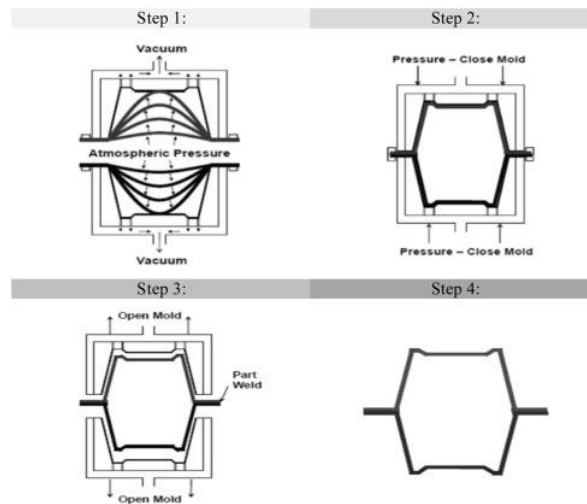


Figura 3.21 Twin Sheet Forming [19]

In un recente studio [20], viene illustrata una nuova tecnica di termoformatura, che consente di lavorare laminati multi-assiali (ovvero con vari *plies* con diverse orientazioni), riducendo al minimo le tradizionali

problematiche che presentavano le tecniche convenzionali di Thermoforming: la formazione di bolle d'aria tra gli strati, la rottura del laminato a partire da difetti preesistenti. Al tempo stesso, questo metodo consente di mantenere un elevato rapporto fibre/matrice. Il processo investigato nello studio unisce caratteristiche di Press Forming, Diaphragm Forming e un processo sviluppato da Vanclooster, che impiegava strati extra di polimero per evitare la formazione di bolle. In questo processo, vengono utilizzati degli strati intermedi di metallo tra i vari *plies* polimerici; questi vengono fusi in maniera rapida mediante riscaldamento a induzione, lasciando pressoché inalterati gli strati polimerici (figura 3.22). In questo modo, i metalli fusi, che presentano una bassa viscosità, fungono da lubrificanti tra i vari *plies*, riducendo le tensioni che si formerebbero altrimenti utilizzando strati intermedi plastici. Successivamente, durante la fase di formatura viene creato un gradiente di pressione tra la regione interna al materiale e l'esterno, che attira fuori dal laminato il metallo fuso in eccesso. In questo modo, vengono ridotte le problematiche di "bridging" e "tearing" dei difetti preesistenti e si riduce drasticamente la formazione di bolle, come risulta dai test effettuati e riportati nello studio. Per il funzionamento corretto, vanno accoppiati laminati e metalli con caratteristiche di viscosità e temperature di fusione opportune, ovvero simili temperature di fusione per entrambi e viscosità molto bassa per il metallo. Restano ancora da verificare e testare eventuali problemi di delaminazione e di interfaccia tra il metallo e il laminato, dovuti alle diverse dilatazioni termiche dei diversi materiali a contatto tra loro.

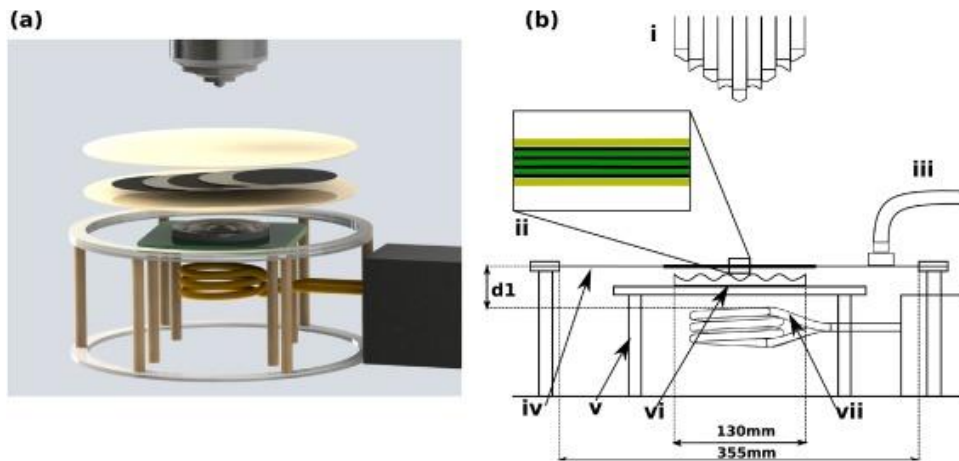


Figura 3.22 a) Ricostruzione 3D del setup di Induction Thermoforming, b) Schema Induction Thermoforming [20]

3.1.5 NUOVO PROCESSO DI INJECTION MOLDING

Secondo un recente studio [21], è stata ideata una nuova tecnica di Injection Molding capace di ridurre tempi, quindi costi, dei cicli di produzione per materiali compositi in matrice termoplastica e rinforzo in forma di woven fabrics. Le tecnologie convenzionali, come termoformatura e sovrastampaggio, prevedono in genere una prima fase in cui viene realizzato e preparato il pre-impregnato o una preforma, secondo vari metodi, poi portati alle condizioni di temperatura e pressione necessarie per il processo di lavorazione. In una seconda fase, il pre-impregnato o la preforma vengono utilizzati come base per la realizzazione del prodotto finito, con compressione o iniezione di resina (figura 3.23). Tuttavia, questi metodi richiedono tempi di lavorazione di diverse decine di minuti. In questa nuova tecnica di Injection Molding, viene eseguita un'iniezione tradizionale, senza preriscaldare lo stampo o il

pre-impregnato. La novità presentata consiste in una mesh, una rete, posizionata tra il tessuto e lo stampo, per impregnare più velocemente e in maniera più efficace il tessuto e ottenere una migliore interfaccia rinforzo-matrice. Questo è ottenuto per via della formazione di un gradiente di pressione indotto dalla stessa mesh (figura 3.24). In questo modo, il processo di lavorazione avviene con un tempo inferiore ad altre tecnologie come quelle sopra citate.

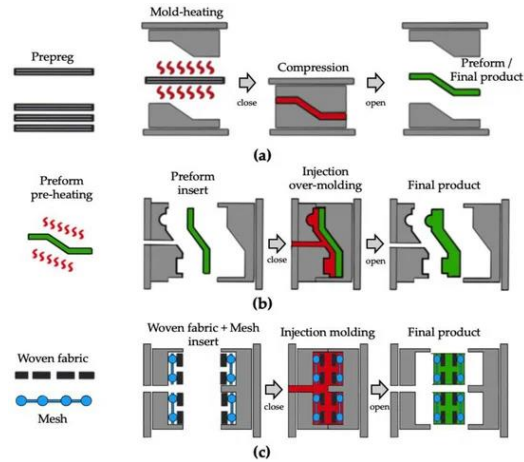


Figura 3.23 a) schema thermoforming, b) schema sovrastampaggio, c) schema nuovo processo [21]

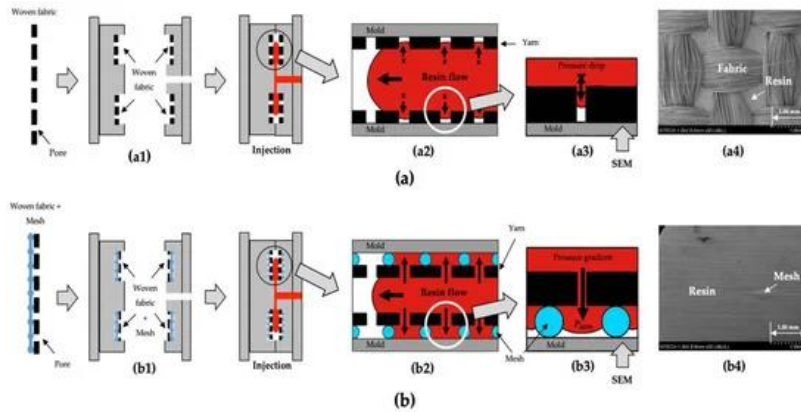


Figura 3.24 Illustrazione meccanismo di impregnazione del rinforzo a) senza mesh, b) con mesh [21]

Lo studio [21] riporta anche alcuni test ed esperimenti effettuati per valutare l'influenza di alcuni parametri di processo, come la temperatura dello stampo, la pressione di iniezione, la durata delle varie fasi del processo, sulla deformazione e sul ritiro del componente finale. Infine, sono state effettuate prove di trazione per valutare le proprietà dei componenti ottenuti. I risultati mostrano come i lavori con l'inserimento della mesh presentino modulo di Young e tensione limite di snervamento maggiori rispetto ai processi convenzionali, come prevedibile per via dell'inserimento della mesh. Inoltre, vi è una minore anisotropia del materiale rispetto a quello lavorato mediante Injection Molding tradizionale con fibre corte, grazie alla possibilità di utilizzo di woven fabrics come rinforzo, e i tempi di lavorazione sono minori dei processi di termoformatura (figura 3.25). Risulta, infine, che il materiale e il numero delle

maglie della mesh influenzano le proprietà meccaniche del materiale; pertanto ulteriori studi saranno necessari al fine di valutare in che modo la mesh influenzi le proprietà del materiale e al fine di poterla scegliere adeguatamente in base alle caratteristiche richieste.

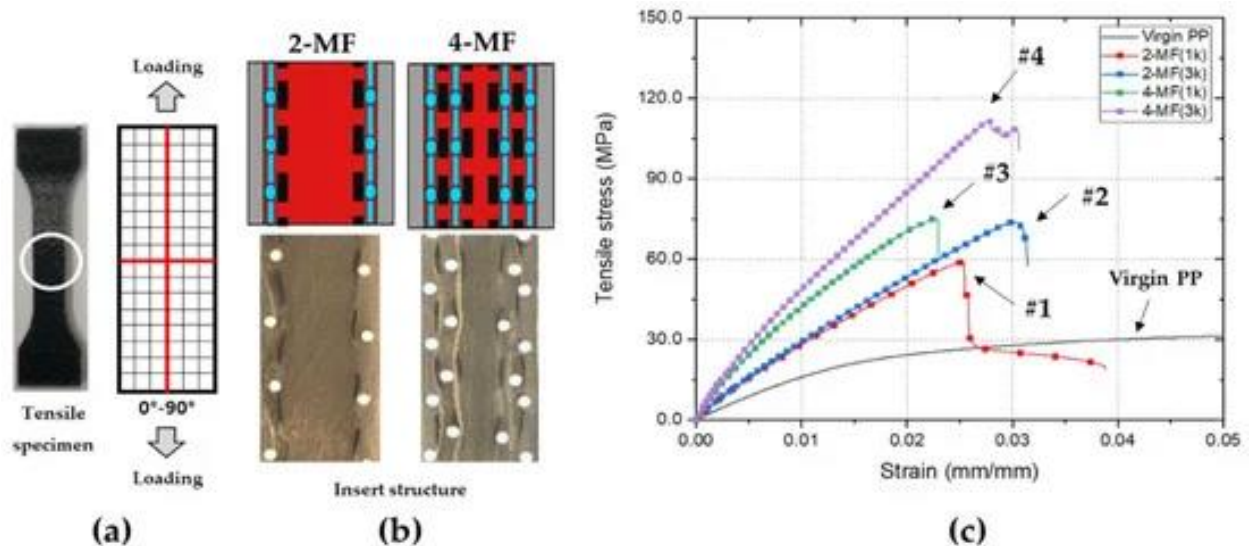


Figura 3.25 Risultati prove di trazione, con diverse strutture della mesh: a) schema provino per prova di trazione, b) strutture mesh, c) diagramma coi risultati [21]

3.1.6 INFUSIONE PULSATA

Di recente è stata sviluppata una nuova tecnica di infusione della resina assistita dal vuoto, chiamata infusione pulsata (*Pulsed Infusion*) [22]. Questa tecnologia è una variante dei tradizionali processi di infusione sottovuoto, come la VARTM e la VIP. La principale innovazione portata da questo processo è costituita da un distributore di pressione flessibile, che permette di controllare la pressione all'interno del sacco sottovuoto; il distributore induce un'azione trasversale pulsata che favorisce il flusso di resina attraverso il rinforzo, impregnandolo, e consentendo l'infusione di laminati anche di spessori elevati.

Rispetto alla VARTM e la VIP, l'infusione pulsata non presenta la tradizionale rete di distribuzione della resina. Il sistema di distribuzione della resina si compone di due sacchi sottovuoto: uno "inferiore", più interno, posizionato direttamente sul rinforzo secco, in cui l'infusione della resina avviene in maniera molto simile alla VARTM, ossia attirando la resina tramite il vuoto; uno "superiore". Tra il sacco inferiore e quello superiore viene posizionato un distributore di pressione, che di fatto distingue due camere. Il distributore consente di creare un delta di pressione tra le due camere, che può essere controllato in maniera molto precisa e tempestiva, così da creare un flusso di resina pulsato. Il controllo della pressione avviene tramite due tubi collegati al distributore e a una pompa a vuoto, distribuendo il vuoto in maniera diversa tra le due camere (figura 3,26).

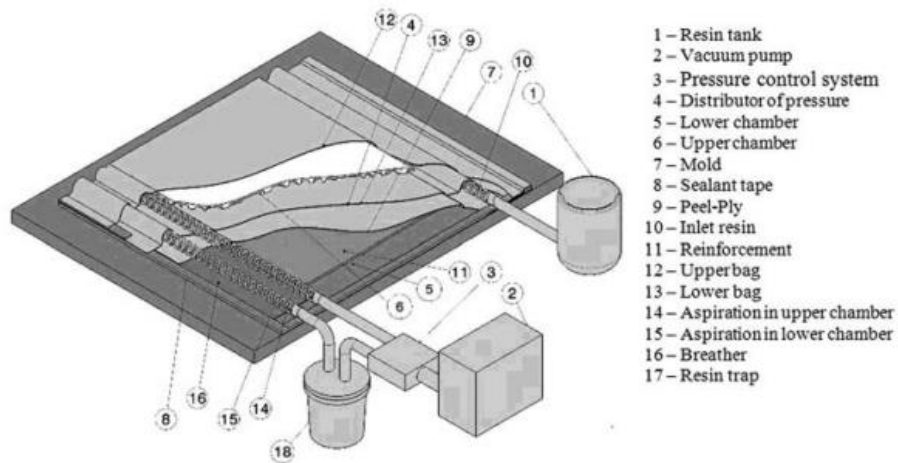


Figura 3.26 Schema Pulsed Infusion [22]

Questa tecnologia prevede due modalità di lavoro per regolare il flusso della resina (figura 3.27):

- Statica, in cui inizialmente viene applicata nel sacco superiore una depressione maggiore rispetto alla camera inferiore, attirando verso l'alto il distributore di pressione (che è flessibile), il quale trascina con se in alcuni punti il sacco inferiore; questo genera un meato tra il sacco inferiore e il rinforzo, in cui fluisce la resina. Una volta terminata questa fase, viene diminuito il vuoto nel sacco superiore e aumentato in quello inferiore, compattando il rinforzo impregnato;
- Dinamica, in cui la differenza di pressione tra le due camere viene regolata nel tempo da un regolatore di pressione, che comprime la resina e impregna il rinforzo. La frequenza di pulsazione dipende dalla resina e dalle caratteristiche elastiche dei materiali che costituiscono i sacchi sottovuoto e il distributore di pressione. Viene, inoltre, utilizzata una valvola, controllata tramite software, per garantire una pulsazione continua.

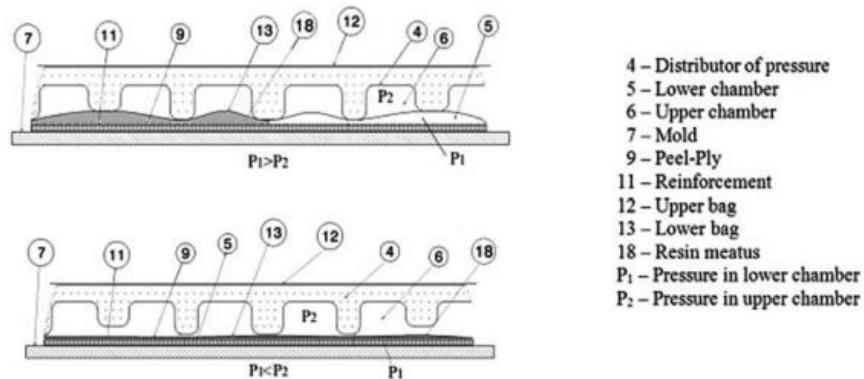


Figura 3.27 Schema flusso della resina nella Pulsed Infusion [22]

Dai test eseguiti sui componenti prodotti, come si può vedere dai grafici riportati (figura 3.28), confrontandoli con quelli ottenuti mediante processi più consolidati come VIP, *Double-Bag* VIP (DBVIP) e VARTM, si nota che:

- Si ottiene una bassa presenza di vuoti e contenuto percentuale di fibre simili alle tecnologie tradizionali;
- Resistenza a flessione maggiore rispetto alle tecnologie tradizionali prese come termine di paragone;
- Resistenza a trazione molto simile a quella ottenuta tramite DBVIP utilizzando la modalità statica.

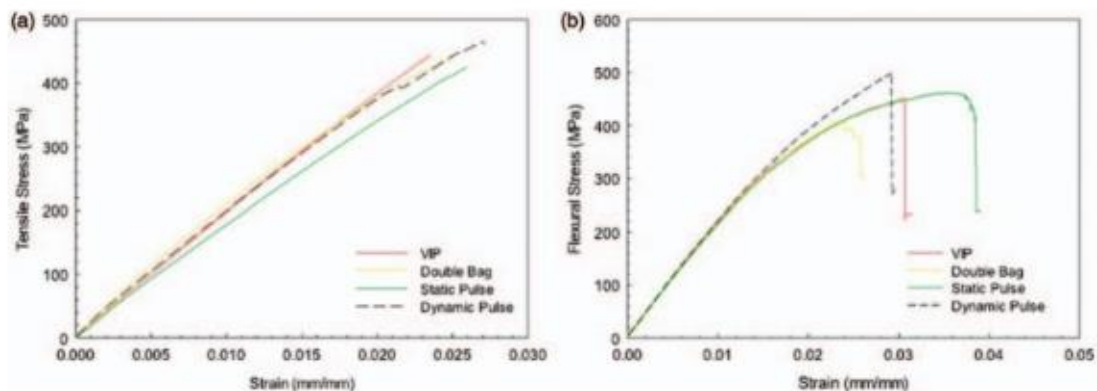


Figura 3.28 Confronto tra risultati dalle prove di trazione su componenti prodotti in VIP, DBVIP, Static Pulsed Infusion e Dinamic Pulsed Infusion [22]

Inoltre, con l'infusione pulsata si ha un risparmio nel consumo di resina, per via della migliore distribuzione della pressione e del vuoto, riducendo costi e sprechi; tuttavia, sono maggiori i costi dell'attrezzatura necessaria. Sono, infine, minori anche i tempi di lavorazione.

3.1.7 IN SITU FORMING OF LIQUID-INFUSED PREFORM

Un metodo recentemente sviluppato [23], chiamato *In Situ Forming of Liquid-Infused Preform* (ISFLIP), consente di lavorare in maniera veloce ed efficace compositi con forme *shell*. È un processo ibrido tra la VIP e il *Diaphragm Forming*. È già stato realizzato un prototipo del sistema ed è stata fatta una prima produzione pilota, entrambi con risultati soddisfacenti in termini di qualità dei prodotti realizzati e di tempi e costi di produzione.

In genere, nelle tecniche di Liquid Composites Manufacturing, gli step di formatura vengono eseguiti prima dell'impregnazione della preforma. Nell'ISFLIP (figura 3.29), invece, in una fase iniziale, una preforma di rinforzo viene impregnata con una resina a bassa viscosità. Successivamente, la preforma viene formata su uno stampo sottovuoto, lasciando uno spazio tra la preforma e il sacco e mantenendo la resina allo stato di bassa viscosità. Infine, avviene la polimerizzazione della matrice. È possibile utilizzare la sequenza

descritta, poiché la preforma viene posizionata tra due diaframmi elastici, che mantengono la preforma stessa durante la fase di infusione della resina e permettono, quindi, la formatura sottovuoto in un momento successivo.

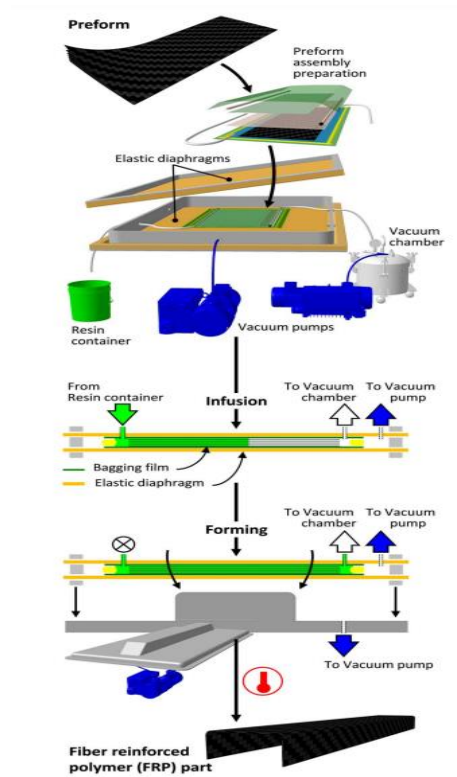


Figura 3.29 Schema del processo di In Situ Forming of Liquid Infused Preform (ISFLIP) [23]

Oltre agli spazi tra la preforma e il sacco a vuoto, viene lasciato anche uno spazio tra il lato inferiore del sacco e un piano detto *vacuum table*: questo consente di impregnare in maniera più efficace e di avere maggiore margine di manovra per ridurre inclusioni e vuoti e controllare la presenza percentuale di fibre.

La fase di impregnazione è facilmente modellabile e prevedibile con simulazioni numeriche, dato che le preforme sono in genere piatte, a sviluppo prevalentemente bidimensionale, perciò semplici; per questo motivo, si adatta bene all'automazione anche la fase di realizzazione della preforma e del suo posizionamento nello stampo, riducendo la difficoltà e i tempi di ciclo. Inoltre, aumenta la riproducibilità e ripetitività della lavorazione, anche se il limite principale è legato alla semplicità delle forme lavorabili, caratterizzate da bassa complessità: sono infatti lavorabili forme piatte o a curvatura singola o doppia.

Possono essere utilizzati materiali ausiliari per accelerare la fase di impregnazione e facilitare la fase di rimozione del lavorato dallo stampo.

Questo processo consente, infine, di produrre componenti di dimensioni non ottenibili con le altre tecniche e, soprattutto, di farlo senza dover utilizzare stampi particolari, riducendo drasticamente i tempi di lavorazione rispetto ad altri processi in stampo.

Il sistema utilizzato (figura 3.30) per svolgere questo processo si compone di tre sottosistemi principali:

- l'insieme dei due diaframmi;
- *vacuum table*;
- sistema di riscaldamento.

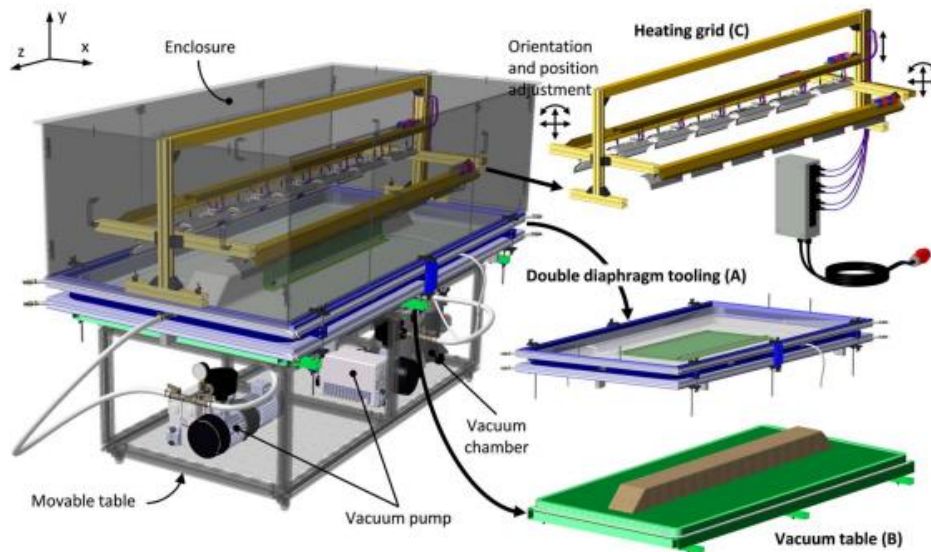


Figura 3.30 Sistema impiegato per il processo ISFLIP e i tre sottosistemi principali [23]

La sezione comprendente (figura 3.31) i due diaframmi si divide in tre *frames* (cornici): quello inferiore e quello superiore, realizzati in alluminio, sorreggono ciascuno un diaframma elastico, generalmente in lattice o silicone. Questi due *frames* vengono poi accoppiati con quello centrale e in questo modo la preforma, inserita all'interno di questa sezione, risulta ben fissata. Nel complesso, la sezione risulta molto stabile e resistente e facilmente montabile e smontabile, riducendo i tempi delle fasi di carico e scarico della macchina.

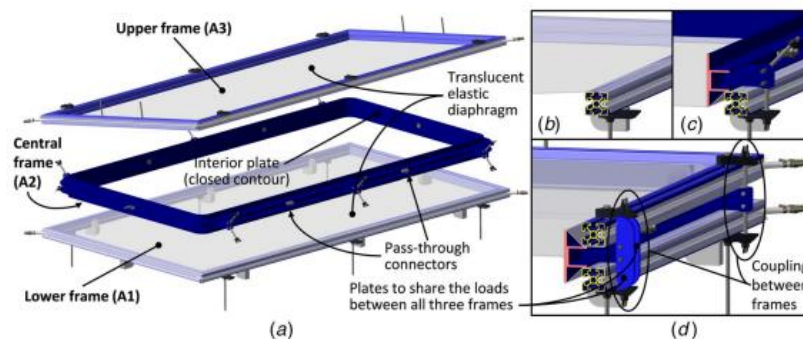


Figura 3.31 a) Diaphragm tooling nel suo complesso, b) sezione del frame inferiore, c) sezione del frame inferiore accoppiato con quello centrale, d) sezione dei frame superiore e inferiore accoppiati a quello centrale [23]

La sezione della *vacuum table* (figura 3.32) supporta lo stampo e favorisce la fuoriuscita dell'aria da esso. È costituita da una tavola piatta, semplice e poco costosa. Tra essa e il *frame* inferiore vi è un'altra cavità,

che agevola l'evacuazione dell'aria. La struttura è realizzata in alluminio e, una volta accoppiata allo stampo, riesce a sopportare i carichi generati durante il ciclo di lavoro.

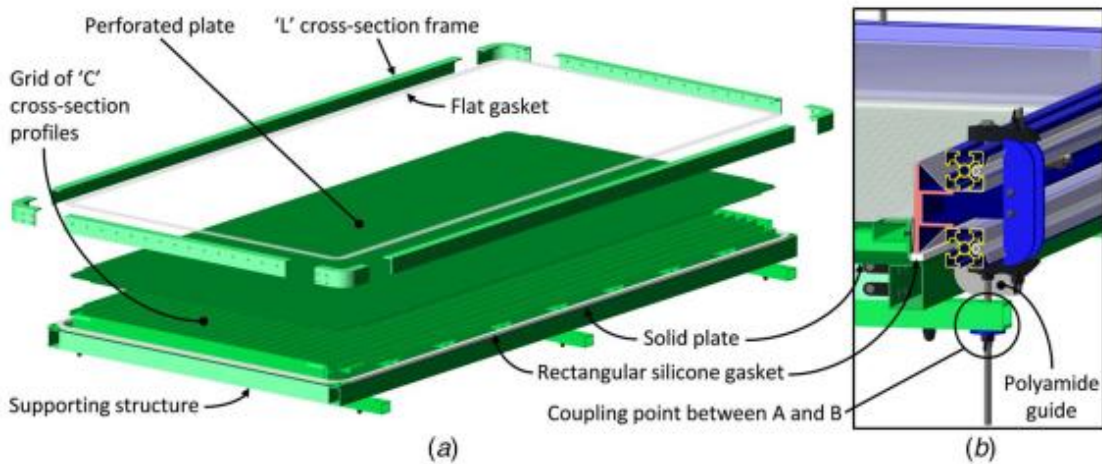


Figura 3.32 a) struttura vacuum table nel suo complesso, b) sezione della vacuum table accoppiata allo stampo [23]

La sezione di riscaldamento (figura 3.33) è costituita da una serie di pannelli che emanano radiazione infrarossa per riscaldare fino a oltre 120°C il lavorato per la polimerizzazione della resina. L'orientamento dei pannelli può essere regolato nelle tre direzioni dello spazio. Il sistema è controllato da un controllore PID, ovvero Proporzionale Integrale Derivativo, che regola e omogenizza la temperatura nello stampo attraverso un meccanismo di retroazione e continue correzioni. Successivamente, il pezzo subisce anche un processo di post-curing in un forno separato.

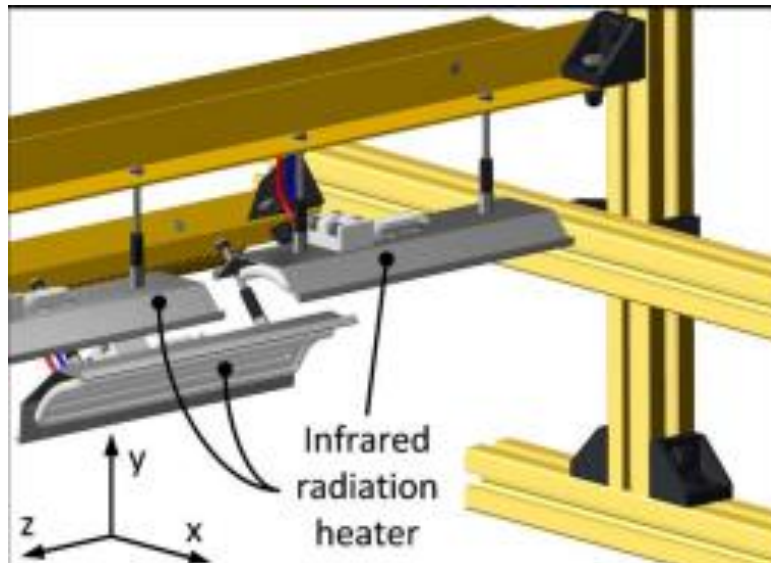


Figura 3.33 Particolare della sezione di riscaldamento [23]

3.1.8 UN-FORMING FIBRE-STEERED PREFORMS

Negli ultimi decenni, le tecniche di Automated Fiber Placement (AFP) hanno conosciuto un sempre maggiore sviluppo e diffusione nel settore della produzione di compositi, rendendo possibile la manipolazione in modo agevole e veloce di componenti anche di dimensioni rilevanti e riuscendo a posizionare fibre anche lungo traiettorie curvilinee. Tuttavia, i benefici di questa tecnologia risultano meno apprezzabili con componenti di piccole dimensioni o dalle geometrie complesse, causando in alcuni casi anche dei difetti nel lavorato. Per evitarli, bisogna ridurre la velocità di deposizione, ma oltre certi limiti vi è un aumento dei costi e dei tempi di produzione non accettabile. In alternativa, vi è la possibilità di formare un foglio di composito su uno stampo 3D, utilizzando anche le tecniche già descritte, con alte velocità di deposizione e produzione, andando di fatto a “ricalcare” la forma stessa dello stampo; tuttavia è rilevante il problema della deviazione e del distacco delle fibre dallo stampo, causando imprecisioni nella geometria ottenuta.

Un recente studio [24] presenta una nuova tecnica sperimentale di deposizione delle fibre, che combina la deposizione automatizzata di *plies* e la loro formatura su uno stampo in un processo unico, avvalendosi di simulazioni numeriche.

Questo processo, che viene anche chiamato “formatura inversa”, si articola in tre step fondamentali (figura 3.34):

- generazione della preforma bidimensionale da cui ottenere la forma 3D desiderata, tramite simulazione numerica che determina l’orientamento delle fibre necessario per ottenere la forma tridimensionale desiderata dalla preforma; di fatto, si tratta di una “formatura inversa” (*un-forming*) del componente tridimensionale, in cui partendo dalla forma 3D target si ricostruiscono il posizionamento e l’orientamento che le fibre devono avere;
- realizzazione della preforma, mediante Continuous Tow Shearing, con fibre o tapes di rinforzo;
- ottenimento della forma tridimensionale dalla preforma in 2D, posizionando la preforma tra due diaframmi, che consentono di creare il vuoto ed evacuare l’aria intrappolata.

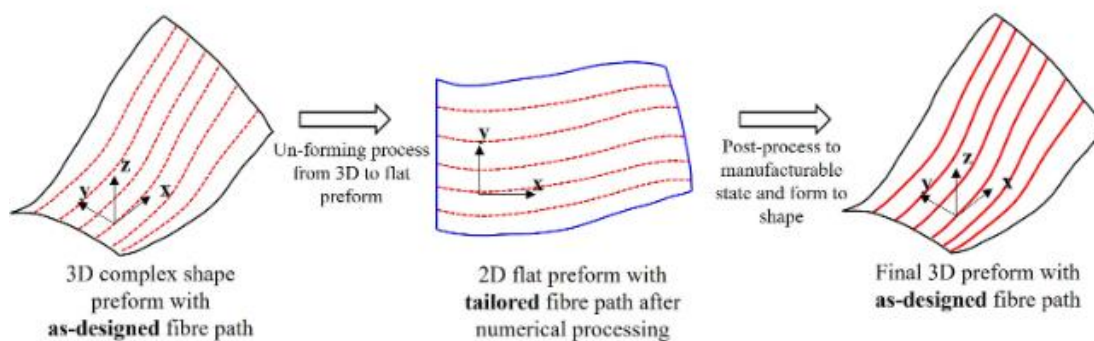


Figura 3.34 Step del processo tramite fibre-steered preforms [24]

Descrivendo in maniera più approfondita questi step di lavorazione, il processo di formatura inversa prevede inizialmente che venga realizzato tramite simulazione numerica un modello di preforma bidimensionale. Successivamente, viene eseguita una simulazione (*Initial Forming Simulation*) che analizza le deformazioni dei diaframmi e gli spostamenti dei vari componenti. Utilizzando questi risultati e il

modello del componente 3D desiderato, viene eseguita la *un-forming simulation*, che fornisce la preforma necessaria per ottenere il componente stesso. Infine, viene eseguita la *forming simulation*, per verificare che si ottenga effettivamente il componente desiderato dalla preforma bidimensionale ricavata. Tutti questi passaggi sono illustrati in figura (figura 3.35).

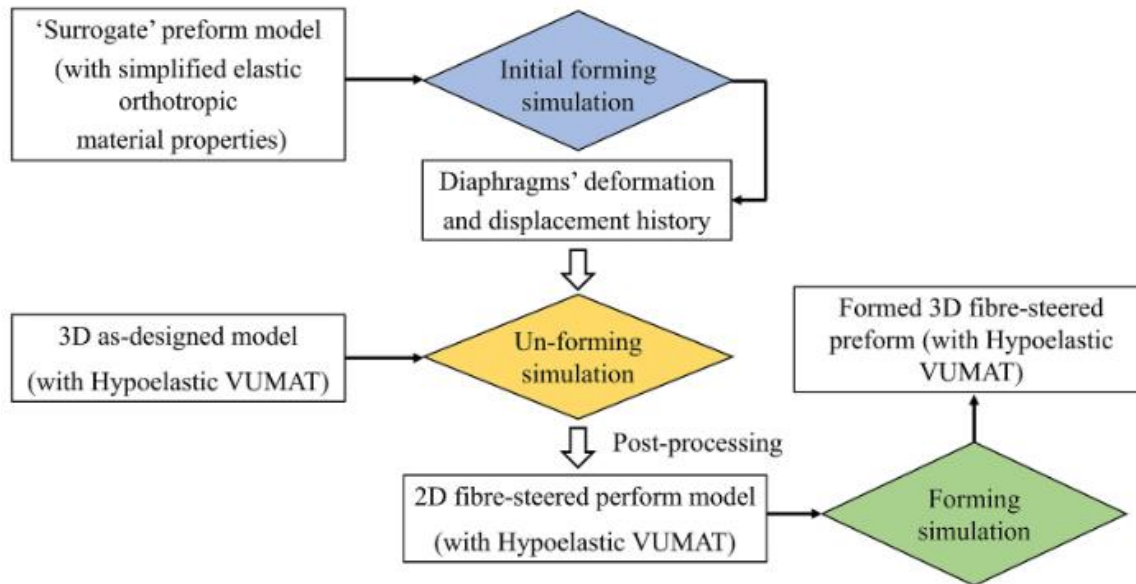


Figura 3.35 Diagramma di flusso del processo mediante un-forming fibre-steered preforms [24]

Dalle simulazioni e dalle prove effettuate riportate nello studio, si evince che le simulazioni numeriche riescono a derivare in maniera accurata la preforma necessaria per ottenere la forma 3D desiderata, con minimi discostamenti del lavorato finale dalla forma tridimensionale desiderata.

Questa tecnica, perciò, sfruttando preforme invece della deposizione del rinforzo direttamente in stampo, mostra grandi potenzialità per la maggiore velocità di produzione e per la complessità dei pezzi che possono essere ottenuti, di dimensioni anche ridotte, che altrimenti non potrebbero essere ottenuti con le tecniche di AFP più consolidate. Inoltre, poiché le preforme vengono realizzate in processi a parte, possono avere anche *tows* con angolazioni non ottenibili con AFP (fibre-steered preforms). Si presta, infine, a notevoli sviluppi, legati a quelli che può conoscere il Continuous Tow Shearing, con la possibilità di una produzione in linea completamente automatizzata sia delle preforme sia dei componenti finali.

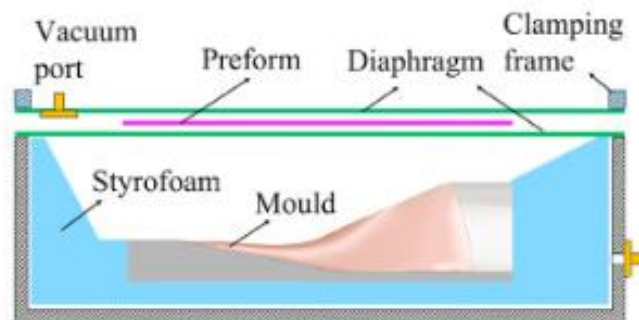


Figura 3.36 Schema del sistema di formatura tramite fibre-steered preforms [24]

3.1.9 AGGIORNAMENTI DEL CONTINUOUS COMPRESSION MOLDING PROCESS

Per via del sempre maggiore impiego dei materiali compositi e della necessità di ridurre i costi di produzione, il Progetto SPARE [25], nell'ambito di uno studio per la produzione di una fusoliera in materiale composito, ha eseguito ricerche su tecnologie ad alto livello di automazione per la produzione e realizzazione dei componenti necessari. Il processo scelto, adatto alla produzione dei componenti richiesti, e competitivi dal punto di vista dei costi, viene chiamato *Progressive Roll Forming* (PRF), molto simile al *Continuous Compression Molding* (CCM). Il processo PRF si divide in due momenti principali: inizialmente, il materiale, trascinato da rulli, viene riscaldato in una sezione da riscaldatori ceramici; successivamente, arriva in una sezione in cui viene esercitata la pressione dai rulli (figura 3.37).



Figura 3.37 Attrezzature usate per il Continuous Compression Molding: sezione di riscaldamento (sinistra) e sezione di compressione (destra) [25]

Le novità del Progetto SPARE, che portano a una grande riduzione dei costi di produzione, sono principalmente tre: una simulazione numerica, una termografia a raggi infrarossi e una saldatura a induzione (*induction welding*). L'obiettivo è quello di ottenere un processo completamente automatizzato, controllato e ottimizzato.

Attraverso una simulazione numerica è possibile controllare e modellare il processo in modo da riprodurre e prevedere la distribuzione della temperatura nel materiale durante tutto il processo. Di conseguenza, consente anche di apportare correzioni, in modo da uniformare e ottimizzare la distribuzione di temperatura nel componente, parametro dal forte impatto sulle proprietà finali del lavorato. Il modello numerico realizzato va a risolvere equazioni di conservazione della massa, dell'energia e della quantità di moto, tenendo conto di turbolenze ed effetti fluidodinamici, per ottenere una stima della distribuzione della temperatura, utilizzando un metodo a volume finito (Finite Volume Method). Nello studio [25] vengono anche riportati alcuni parametri caratteristici del processo, come la temperatura e la potenza dei riscaldatori ceramici (rispettivamente 870 K, 440 W), la velocità di traslazione del pre-impregnato (1 m/min), la velocità di rotazione dei rulli (0.111 rad/s), utilizzati nelle simulazioni e modellazioni del processo.

La termografia a infrarossi (IRT) viene scelta come metodo per misurare la distribuzione di temperatura nel pre-impregnato. Questo metodo risulta estremamente accurato e veloce, più di ogni altro sensore di temperatura, che in genere riportano valori discreti; inoltre, non sfrutta nessun contatto fisico con il materiale misurato, che comporterebbe un'alterazione della superficie della sorgente di radiazioni. Sfruttando questa tecnica, è possibile avere un riscontro della distribuzione di temperatura nel prepreg (figura 3.38) e, di conseguenza, apportare correzioni al sistema di controllo per mantenere la temperatura a valori ottimali.

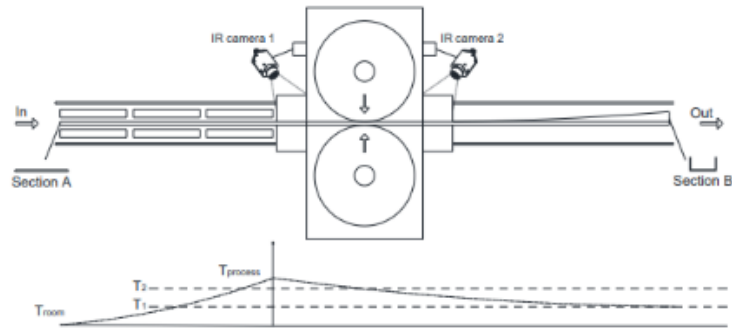


Figura 3.38 Posizione delle telecamere a infrarossi (sopra) e andamento della temperatura lungo la linea di laminazione (sotto) [25]

Per la realizzazione dei componenti necessari, l'ultima fase del processo elaborato dal progetto SPARE è l'*induction welding*, processo che garantisce elevate prestazioni meccaniche al materiale, oltre ad elevate affidabilità, flessibilità ed efficienza. Questa tecnica sfrutta campi magnetici alternati ad alta frequenza, che per effetto Joule delle correnti parassite, riscaldano il materiale. La maggiore difficoltà sta nel controllare in maniera accurata la temperatura nella zona di saldatura, ma il problema viene risolto adottando una macchina per la saldatura a induzione continua sviluppata da CETMA (startup italiana specializzata nella produzione di strutture in materiale composito avanzate), che presenta un sofisticato sistema di controllo e regolazione per ottenere la distribuzione di temperatura ottimale e ugelli per il raffreddamento della superficie del composito (figura 3.39). Controllando tutti i parametri (temperatura, velocità di raffreddamento) tramite un software, è possibile rendere questa fase completamente automatizzata.



Figura 3.39 Tecnologia sviluppata da CETMA [25]

Nonostante i buoni risultati che le prove eseguite hanno restituito, il processo è ancora perfezionabile, andando a inserire un sistema di monitoraggio del processo, già progettato ma ancora da testare e convalidare [25].

3.1.10 ARTICULATED COMPRESSION RESIN TRANSFER MOLDING CON MEMBRANA FLESSIBILE (ACRTMFM)

Questo nuovo processo [26] appartiene alla famiglia dei processi closed mold. Esso combina il processo di Articulated Compression Resin Transfer Molding (ACRTM) con l'impiego del sacco flessibile del Vacuum Assisted Compression Resin Transfer Molding (VACRTM). Da questo, deriva un processo dalle grandi potenzialità per la riduzione del tempo necessario a riempire lo stampo, la riduzione della pressione necessaria in fase di trasferimento della resina, della forza di compressione e dei tempi di pulizia dello stampo, che diventano problematici per le tecnologie tradizionali di RTM e VARTM nella produzione di strutture grandi e complesse.

L'ACRTM prevede l'utilizzo di uno stampo costituito da una parte fissa e una parte rigida e mobile, che esercita una forza di compressione che consente di ridurre la pressione per il trasferimento della resina e i tempi di riempimento (figura 3.40). La parte mobile, tuttavia, presenta una peculiarità: essa è costituita da una serie di parti che possono essere articolate separatamente, riducendo in questo modo la forza necessaria per comprimere il composito. Tuttavia, i costi dell'attrezzatura sono molto elevati e poiché le varie sezioni possono essere articolate separatamente, possono esserci infiltrazioni di resina tra esse o, viceversa, infiltrazioni d'aria nel lavorato. Adottando una membrana elastica e flessibile tra la parte mobile dello stampo e la cavità, come nel VACRTM, tuttavia, si riescono a ridurre queste inclusioni, riducendo anche i tempi di pulizia dello stampo.

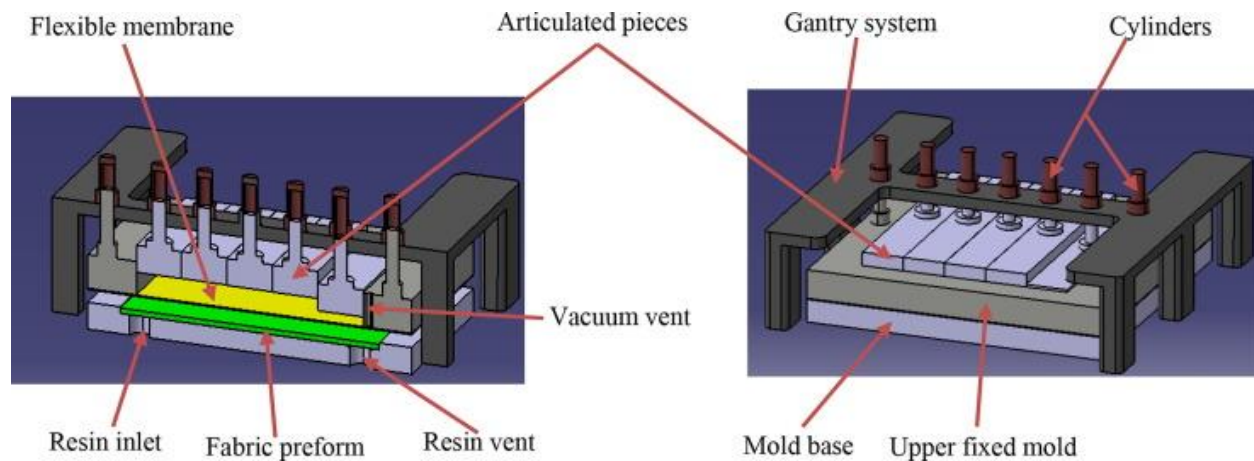


Figura 3.40 Schema stampo per Articulated Compression Resin Transfer Molding con membrana flessibile [26]

L'attrezzatura prevista per questo processo consiste in uno stampo, le cui parti superiore e inferiore sono separate da una membrana flessibile; quella inferiore rigida e fissa, contenente il rinforzo, quella superiore costituita a sua volta da una parte fissa e una mobile, composta da più parti articolate tra loro. Queste consentono di comprimere la resina e impregnare il rinforzo.

Il processo si articola in sei step fondamentali (figura 3.41):

1. preparazione e posizionamento della fibra nello stampo e posizionamento della membrana su di esso;
2. chiusura dello stampo, con tutte la parti articolate mantenute fisse tra loro, eccetto la prima, in modo da compattare il rinforzo;

3. trasferimento della resina;
4. spostamento delle parti articolate, in successione, che fanno sì che la resina fluisca nella cavità e impregni il rinforzo;
5. compressione pura, dopo che il rinforzo è stato impregnato;
6. cura, sotto una pressione costante, e rimozione dallo stampo.

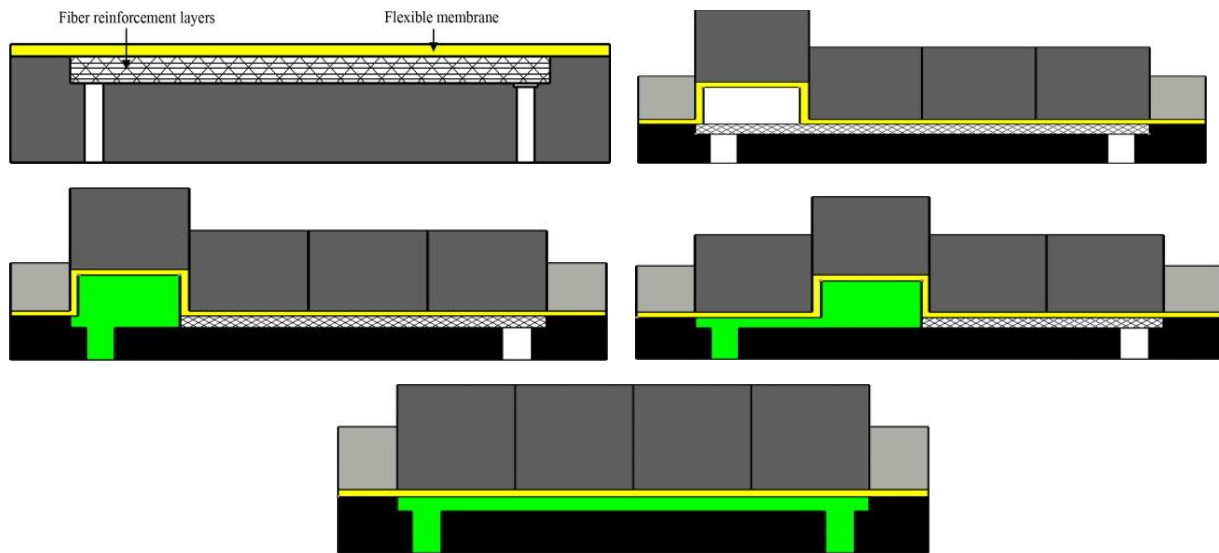


Figura 3.41 Successione degli step 2-6 del processo [26]

Dai test eseguiti e riportati nello studio [26], si nota come il tempo di riempimento della cavità, proporzionale alle dimensioni del componente nel RTM, nell'ACRTMFM risulti essere costante e indipendente dalle dimensioni del lavorato, come illustrato nel grafico in figura 3.42. Ciò è dovuto al fatto che la resina impregna il rinforzo nella direzione dello spessore, generalmente piccolo, e quindi velocemente. Perciò, si dimostra che questo processo possiede grandi potenzialità per la produzione di componenti di grandi dimensioni e va a risolvere le problematiche riscontrate in questi casi con altre tecnologie.

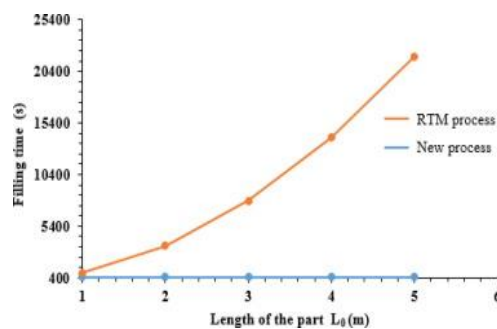


Figura 3.42 Confronto tempi di riempimento in funzione della dimensione del componente tra RTM e ACRTMFM [26]

3.2 MATERIALI

3.2.1 MATERIALI NATURALI, RICICLATI E SOSTENIBILI

Nel campo della sostenibilità, stanno emergendo nuove tecniche per il riciclo di materiali compositi e l'impiego, sia come matrice sia come rinforzo, di materiali naturali e riciclati.

Da un recente studio [27], emerge una nuova tecnica di riciclaggio di compositi fibrorinforzati, testato per rinforzi di fibre di vetro e fibre di carbonio, che, sfruttando il vapore surriscaldato, permette di ottenere fibre lunghe, quindi riutilizzabili e trattabili, a fronte di una leggera diminuzione delle proprietà meccaniche di resistenza a trazione.

In una prima fase, il materiale composito da riciclare viene messo in una camera, in cui viene fatto entrare del vapore surriscaldato in assenza di ossigeno, a temperature nell'ordine dei 350°C; le temperature e il tempo di permanenza sono variabili a seconda del materiale da riciclare.

Una volta separate dalla resina, le fibre vengono raffreddate a temperatura ambiente e ripulite dai residui rimasti; subiscono una serie di trattamenti di pulizia, prima in acetone, poi in detergente, procurato dall'azienda giapponese Kao, quindi in una lavatrice a ultrasuoni, poi immerse nuovamente in acetone per 5 giorni a temperatura ambiente e in N-metil-2-pirrolidinone (NMP) per 3 giorni a 200°C e, infine, nuovamente pulite in lavatrice ad ultrasuoni. Una volta essiccati, i rinforzi trattati possono essere riutilizzati in nuovi processi di stampaggio di compositi (figura 3.43).

Il procedimento descritto è stato testato su vari compositi, riportati nello studio citato, e sono in corso ulteriori approfondimenti per verificare la gamma di materiali e resine a cui può essere applicato.

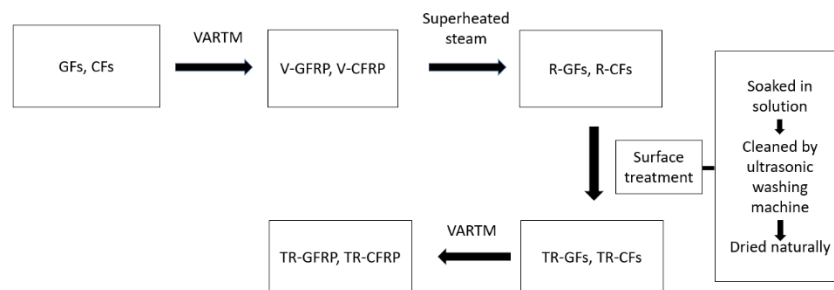


Figura 3.43 Processo di riciclaggio fibre [27]

Dalle osservazioni e dalle prove meccaniche svolte in [27], ne deriva che la morfologia delle fibre di vetro riciclate non sia pulita e liscia come nei materiali vergini, ma con l'impiego di acetone e detersivo si riesce a ridurre a un livello bassissimo la presenza di impurità, che non permetterebbero un'interfaccia efficace tra fibra e matrice. Dalle prove meccaniche, inoltre, risulta che l'acetone non ha avuto impatti sulla resistenza a flessione delle fibre di vetro, mentre con detergente vi è una riduzione. Risultati analoghi emergono dalle analisi fatte sulle fibre di carbonio riciclate, lavate con acetone e N-metil-2-pirrolidinone, con quest'ultimo che apporta addirittura delle migliorie nell'interfaccia tra fibre e matrice. Trattamenti in acetone e soprattutto in NMP non vanno a minare particolarmente la resistenza a flessione (figura 3.44) [27].

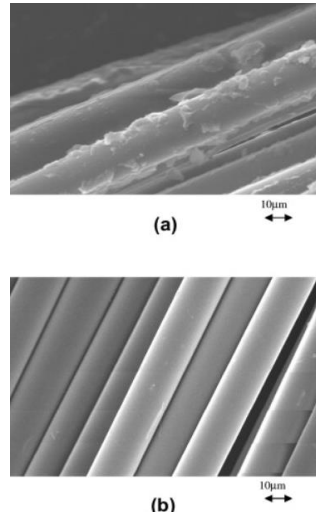


Figura 3.44 Immagini al microscopio elettronico delle fibre riciclate (a) e vergini (b) (ingrandimento x1000) [27].

3.2.2 PIROLISI DI PRECISIONE

La chiave della tecnologia di pirolisi di precisione, messa a punto dalla Fuji Design, produttore giapponese di fibre di carbonio riciclate, è un forno appositamente progettato alimentato a GPL, che aumenta e diminuisce la temperatura in base a impostazioni controllate e preprogrammate in base alla resina che costituisce la matrice, al tipo di fibra e alle dimensioni della parte da lavorare. Lo scopo principale è quello di sciogliere efficacemente la resina, prevenendo al contempo il danno da ossidazione superficiale alle fibre, che ne ridurrebbe le proprietà meccaniche. Secondo la ricerca di Fuji Design [28], le condizioni limite dell'aria all'interno del forno a cui un componente può essere esposto prima che le fibre inizino a ossidarsi sono 500°C e una pressione parziale dell'ossigeno del 18%. Il processo di Fuji Design, quindi, prevede un controllo preciso della temperatura e della pressione di riscaldamento, tramite cicli di riscaldamento programmati e temporizzati, fino a una temperatura massima di 500°C e il raffreddamento successivo in brevi periodi. La pressione parziale dell'ossigeno è controllata tra il 16 e il 18%. Il processo è un ciclo di sette ore, partendo da temperatura ambiente, riscaldando e poi fino al raffreddamento finale. Il primo ciclo di riscaldamento inizia a 300°C, quando la resina inizia a decomporsi. Successivamente, a 300-380°C, a seconda della programmazione specifica per una parte, si verifica la delaminazione e le fibre e la resina iniziano a separarsi in modo uniforme. Tra 400-480°C, la resina separata viene carbonizzata e

gradualmente ossidata, lasciando le fibre nella loro forma originale (figura 3.45). Il risultato è una fibra separata che si afferma abbia fino al 93% della resistenza delle fibre originali e può essere lavorata in modo simile alla fibra vergine. Il principale materiale lavorato è il carbonio e le fibre riciclate possono essere ulteriormente rielaborate in tessuti o strutture di vari tipi. In questo modo si riescono a riciclare fibre che conservano le dimensioni originarie, con proprietà non degradate e che possono poi essere riutilizzate per produrre fibre più corte. L'azienda ha l'obiettivo di riuscire a riciclare anche le matrici termoplastiche in futuro [28].

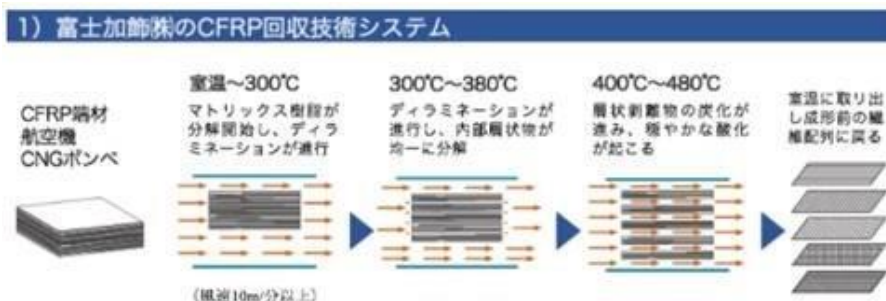


Figura 3.45 Il processo di pirolisi di precisione di Fuji Design. Prima fase (seconda immagine), la matrice inizia a decomporsi a 300°C (572°F). Seconda fase, inizia la delaminazione e gli strati vengono decomposti uniformemente a 300-380°C. Terza fase, gli strati separati vengono carbonizzati e quindi ossidati gradualmente a 400-480°C. Quarta fase, le fibre sono riportate alla forma originarie, precedente al processo di stampaggio [28].

3.2.3 RIEMPITIVI DALLE DISCARICHE

Come alternativa ai materiali più comuni e pregiati, negli ultimi anni è stata valutata la possibilità di impiego di materiali provenienti dalle discariche e rifiuti come rinforzo o riempitivo (come ad esempio le ceneri volanti provenienti dalla combustione di rifiuti in termovalorizzatori o inceneritori). Questa proposta consente anche di ridurre il volume di rifiuti prodotti e allungare la vita dei prodotti in circolazione, come viene riportato da uno studio della Iowa State University [29], andandosi a legare all'idea di economia circolare che sta indirizzando lo sviluppo industriale negli ultimi anni. Lo studio ha analizzato una serie di compositi, realizzati incorporando ceneri volanti in polietilene lineare a bassa densità riciclato, utilizzando vari compatibilizzanti. Ad esempio, si è notato che le ceneri volanti dalla combustione del carbone si disperdono bene in una matrice polimerica, portando a proprietà meccaniche uniformi e migliorando anche la resistenza a trazione. Tuttavia, come emerge dall'analisi delle ceneri considerate in questo studio, la dimensione delle particelle e la distribuzione statistica della geometria sono fattori cruciali che influenzano il modo in cui le particelle interagiscono e fluiscono in un determinato mezzo: la variazione della dimensione e della forma delle particelle potrebbe infatti causare cambiamenti nel modo in cui le ceneri influenzano le proprietà reologiche dei polimeri fusi e, quindi, la lavorazione delle miscele polimeriche.

Dall'analisi della composizione chimica, inoltre, sono stati identificati nelle polveri livelli di metalli pesanti, che potrebbero porre problemi normativi

Le proprietà meccaniche delle resine arricchite con queste ceneri sono particolarmente interessanti, dato che l'aggiunta di ceneri volanti non ha causato un cambiamento significativo nel modulo di Young o stress

da snervamento (figura 3.46). Tuttavia, si registrano diminuzioni delle proprietà di resistenza agli urti nei compositi che utilizzano ceneri come riempitivo.

In conclusione, in termini di resistenza meccanica alla trazione, le ceneri volanti sono un materiale di riempimento praticabile e non richiedono l'uso di altri additivi. I compatibilizzanti, invece, possono fornire altri vantaggi: ad esempio, migliorano le prestazioni di resistenza agli urti, vicini a quelli del polimero con riempimento tradizionale. Va comunque ricordato che i vari risultati sperimentali osservati con i compatibilizzanti sono in parte influenzati dalla disomogeneità della composizione delle particelle di cenere volante.

Nel complesso, i risultati dello studio, riportati nei grafici illustrati (figura 3.46), mostrano che l'uso delle ceneri volanti come materiale di riempimento nei compositi polimerici è promettente in termini di proprietà termiche e meccaniche studiate, consentendo di non alterarle e, al tempo stesso, ridurre i costi di produzione dei materiali compositi, nonché avere un maggior grado di sostenibilità. L'aggiunta di compatibilizzanti presenta un certo potenziale per regolare le proprietà dei compositi, andando a modificare le interazioni molecolari, ma sono necessarie ulteriori ricerche per comprendere i meccanismi di azione di queste sostanze. La concentrazione di metalli pesanti nelle ceneri volanti potrebbe limitare le potenziali applicazioni di compositi con concentrazioni più elevate. Ulteriori ricerche dovrebbero valutare la sicurezza delle ceneri insieme alle potenziali fonti di metalli pesanti che entrano nell'impianto di gestione dei rifiuti [29].

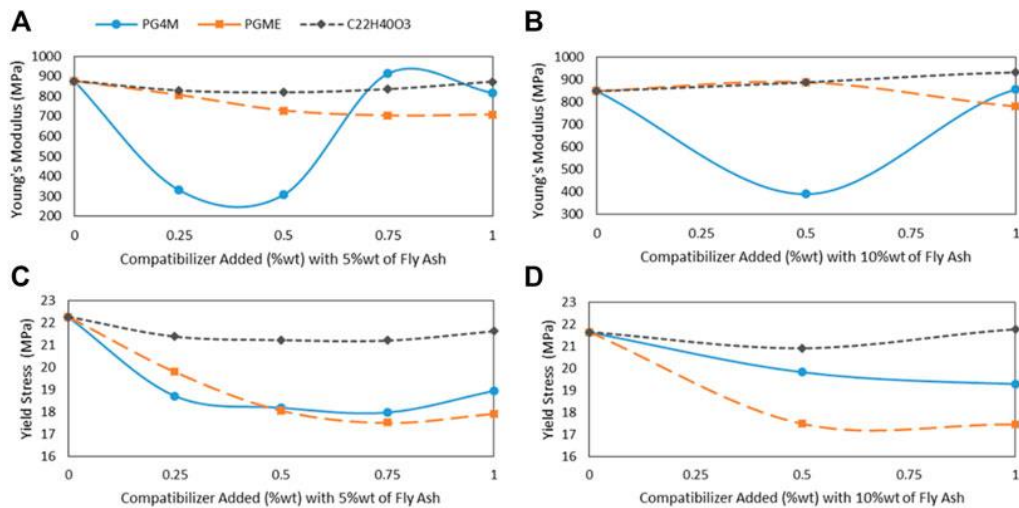


Figura 3.46 Risultati delle prove di trazione: Modulo di Young di miscele contenenti (A) 5% e (B) 10% di ceneri volanti, e tensione di snervamento di miscele contenenti (C) 5 e (D) 10% di ceneri volanti [29].

3.2.4 SVILUPPO DI MATERIALI ECO-COMPATIBILI E BIOBASED

Negli ultimi anni sono state sviluppate resine epossidiche ricavate da oli vegetali, che competono con quelle a base di petrolio per caratteristiche e proprietà, ma trovano ancora limitata diffusione a causa dei costi elevati di produzione e, perciò, vengono impiegate soprattutto in quei processi poco costosi, come

hand lay-up o VARTM. Da un recente studio [30] risulta che queste possono essere facilmente manipolate e lavorate con il processo VARTM convenzionale, portando così a laminati compositi con proprietà meccaniche e termiche bilanciate, simili o addirittura superiori a una resina epossidica multiuso convenzionale. Negli studi, inoltre, sono state accoppiate a rinforzi di origine organica, naturale, realizzando quindi un materiale quasi totalmente eco-compatibile. Sono i cosiddetti compositi verdi, dalle caratteristiche rispettose dell'ambiente e realizzabili riducendo il livello di inquinamento.

Per quanto riguarda le fibre invece, cominciano a trovare applicazioni quelle ottenute da rifiuti di origine vegetale, animale, minerale e biomasse, come cellulosa e lignina, che garantiscono al composito finale proprietà abbastanza elevate [30].

Sono stati sviluppati, inoltre, una serie di materiali compositi polimerici biobased, detti biocompositi, che trovano svariate applicazioni in campo ingegneristico, come imballaggi, rivestimenti e altre applicazioni intelligenti, reattive e autorigenerative.

Risultano essere di interesse i compositi adattivi sintetici che sono reattivi all'acqua, che potrebbero trovare grande diffusione in campo biomedico, viste le caratteristiche biomimetiche, ovvero la capacità di adattarsi meccanicamente reagendo a stimoli esterni. Un esempio di questi materiali sono i nanocompositi polimerici con nanofibrille di cellulose, biobased e biodegradabili, che offrono elevate prestazioni al materiale [31]. Come matrici vengono principalmente utilizzate ancora quelle di derivazione petrolchimica e sintetica, ma sono in corso studi sulle proprietà di matrici di derivazione biologica. Questi materiali, reattivi all'acqua, modificano le loro proprietà meccaniche, adattandosi di fatto all'esposizione ad essa. Risultano, quindi, particolarmente interessanti per lo sviluppo di materiali intelligenti e autorigeneranti. In uno studio del Rubber Technology Center dell'Indian Institute of Technology [31], vengono riportati i risultati dei test effettuati su un composito biobased adattivo con nanofibrille di cellulosa idrofila, con comportamento sensibile all'acqua e di autoguarigione. Esponendo il materiale all'acqua, vi è un comportamento meccanicamente adattivo, dovuto a un meccanismo di rigonfiamento, che viene migliorato dalla presenza delle nanofibrille di cellulosa. Infatti, l'assorbimento dell'acqua e il modulo di Young vengono influenzati dalla quantità di nanofibrille presenti e delle reti idrofile tra esse e il polimero (figura 3.47, figura 3.48). In particolare, l'esposizione all'acqua causa una riduzione del modulo di Young, rendendo il materiale adatto a impieghi come membrane selettive per applicazioni biomediche. Esponendo il materiale a bismaleimmidi (classe di compositi organici costituiti da due gruppi maleimmidici legati da atomi di azoto, usati come reagenti nella reticolazione di polimeri, soprattutto termoindurenti), viene invece innescato un meccanismo autorigenerante termoreversibile, con un efficienza di circa il 90%. I risultati nei grafici (figura 3.48) mostrano come questo materiale di nuova generazione, con diversi stimoli esterni, abbia un grande potenziale come applicazione intelligente e sostenibile, sostitutivo di quelli a base petrolchimica.

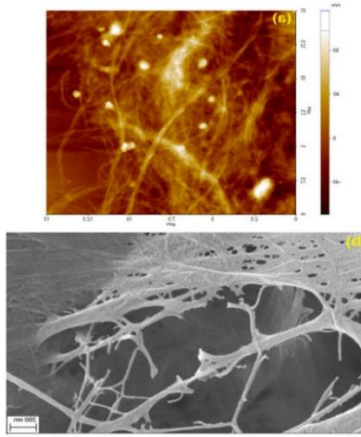


Figura 3.47 Confronto tra struttura secca e struttura esposta all'acqua [31]

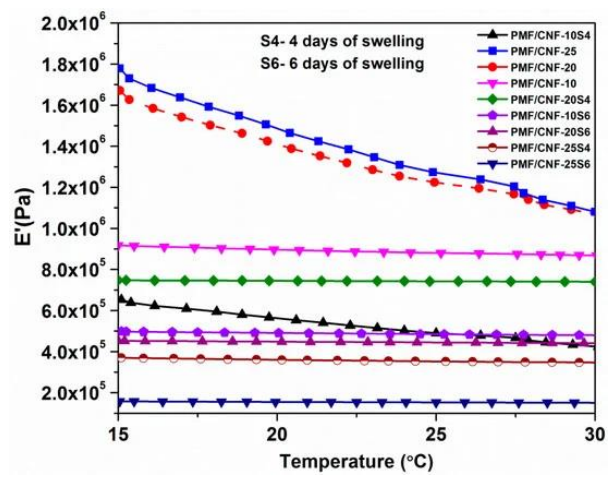


Figura 3.48 Valore del modulo di Young dei materiali secchi ed esposti all'acqua [31]

3.3 STRUTTURE DEI MATERIALI

3.3.1 HYBRID SMC

Da applicazioni in campo aeronautico, specificamente nella realizzazione di sedili per aeromobili, nasce l'esigenza di ottenere componenti leggeri e veloci da lavorare, aumentandone la complessità e funzionalità al tempo stesso. Con le tradizionali strutture a sandwich questo non era possibile, in quanto vi erano tempi di lavorazione molto lunghi e una bassa percentuale di materiale effettivamente utilizzato nella struttura finale, con, inoltre, varie difficoltà nell'ottenere forme complesse e rifiniture. Da uno studio di Marc Fette [32] e da ulteriori successivi sviluppi portati avanti proprio nel campo dell'aeronautica, è stata sviluppata una struttura Hybrid SMC. Questa struttura innovativa unisce dei rinforzi in fibra continua pre-impregnati con una resina termoindurente rinforzata con fibra corta, ottenendo dei fogli (SMC), che vengono poi formati per stampaggio a compressione e polimerizzati a circa 145-155°C. In questo modo è possibile ottenere componenti leggeri e complessi, con la possibilità di integrare anche ulteriori elementi. In questa struttura, i tessuti continui, orientati lungo le principali linee di carico, vanno ad aumentare notevolmente le proprietà delle fibre corte disperse nella matrice e, inoltre, con le strutture di base SMC c'è la possibilità di ottenere forme complesse. Oltre all'elevata libertà di progettazione che offre, la realizzazione di questa struttura si presta facilmente all'automazione e richiede costi piuttosto bassi se applicata su larga scala. Inoltre, una quantità maggiore del materiale impiegato, fino a circa il 90%, viene sfruttato nella resistenza al carico. È possibile adattare a questa tecnologia anche tessuti di fibre riciclate. Il progetto CAMISMA [33] ha contribuito in maniera importante allo sviluppo di questa struttura innovativa e ai processi per ottenerla, sfruttando fibra di carbonio riciclata, con processi veloci e poco costosi. Vengono sovrapposti dei tessuti o dei fogli di fibra di carbonio, anche riciclata, a dei nastri pre-impregnati unidirezionali, stratificandoli con il giusto orientamento in preforme. Successivamente viene impiegato un saldatore a ultrasuoni per far aderire i vari strati tra loro e il preparato viene messo in forni a convezione o a raggi infrarossi. Infine, viene inserito in uno stampo particolare e lavorato con un processo sviluppato da SpriForm: in questo processo, i lavorati vengono termoformati all'interno di stampi, ovvero tirati e drappati su uno stampo riscaldato, e successivamente subiscono un sovrastampaggio, a iniezione, di resina termoplastica rinforzata con fibre corte disperse (figura 3.49). Successivamente il componente finito viene fatto raffreddare. Il processo quindi viene preso dalla tecnologia SpriForm, che consente di ottenere forme e geometrie complesse e ampi volumi di produzione, migliorando le proprietà dei materiali, ma vengono adattati materiali innovativi e si ottengono velocità di produzione elevate, con una durata media di circa 90 secondi per ogni ciclo. Inoltre, questo processo consente alti livelli di automatizzazione e quindi riduzione dei costi, nonché una produzione anche continua [34].

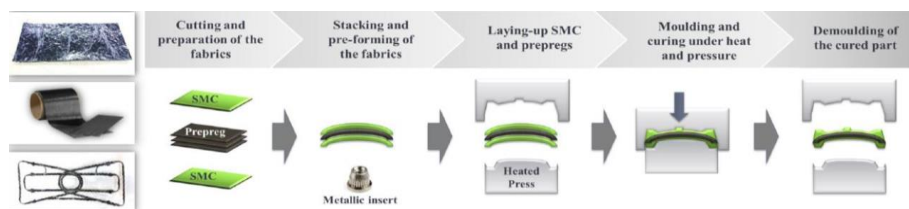


Figura 3.49 Realizzazione Hybrid SMC [34]

3.3.2 ARCHITETTURA TPMS

Un recente studio della Southern Illinois University [35] ha ipotizzato l'impiego di un'architettura a *Triply Periodic Minimal Surface* (TPMS) per realizzare strutture a sandwich più efficienti, con superfici dalle aree minime, risparmiando tempo, materiale ed energia e sfruttando l'Additive Manufacturing. L'architettura TPMS utilizza geometrie complesse, ispirate a quelle che si trovano in natura, per migliorare i rapporti di resistenza e peso e ottenendo proprietà meccaniche elevate. L'idea è quella di utilizzare questa architettura nel nucleo centrale della struttura a sandwich, che ha un impatto importante sulle prestazioni complessive della struttura, in termini di peso, resistenza, proprietà termiche e altri fattori. Il principale limite di queste strutture è la discontinuità del materiale, che tuttavia può essere risolta con le tecniche di AM anche per le strutture più complesse. L'impiego dell'Additive Manufacturing, infatti, consente di ottenere queste strutture geometriche non ottenibili con altre tecnologie e con tempi e costi contenuti. Lo studio deve essere ancora completato e prevede l'analisi delle proprietà termomeccaniche di varie strutture centrali TPMS, come giroidi, diamantate e primitive (figura 3.50, figura 3.51), e il comportamento a varie tipologie di carico e temperature [36]. Vanno approfonditi e studiati, infine, anche i materiali che possono essere lavorati con queste tecnologie e secondo queste strutture, sia come rinforzo che come matrice.

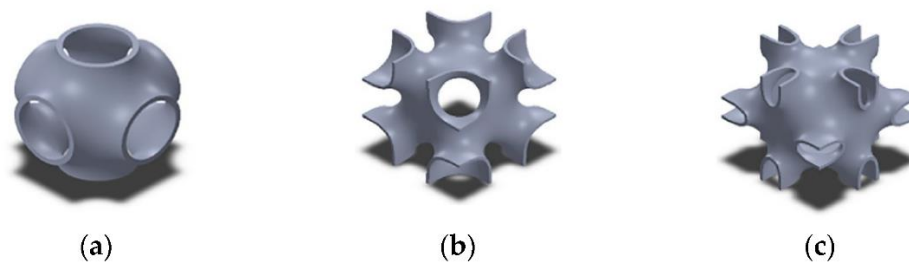


Figura 3.50 Esempi di strutture giroidi: a) Primitive-Cellular Materials (CM), (b) IWP (I-graph and Wrapped package-graph)-CM, (c) Neovius-CM [36].

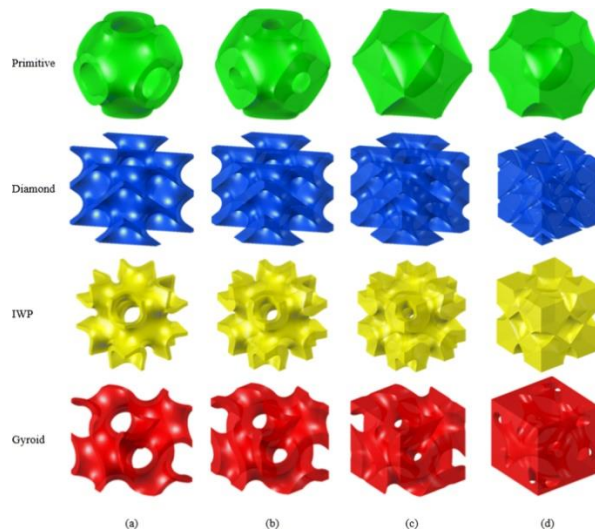


Figura 3.51 Esempi di strutture giroidi, diamantate, primitive e IWP (I-graph and Wrapped Package-graph)

3.3.3 POLIMERI A CRISTALLI LIQUIDI

Recenti sviluppi hanno portato alla realizzazione di polimeri in fibra lunga di vetro o carbonio con matrice in polimero termoplastico a cristalli liquidi (LCP). Un polimero a cristalli liquidi è un polimero rigido anche allo stato liquido, residente in uno stato di cristallo liquido o mesomorfo, cioè uno stato intermedio tra lo stato amorfo e lo stato cristallino. Possono essere termotropici, ossia la formazione di mesofasi avviene riscaldando il polimero al di sopra della sua temperatura di transizione vetrosa (temperatura che segna il confine tra lo stato di materiale vetroso e lo stato di materiale “gommoso”, cioè materiale liquido con elevata viscosità) o di fusione, o liotropici, ovvero la formazione delle mesofasi avviene tramite l’uso di un solvente. Questi sono polimeri perlopiù termoplastici; possiedono elevate prestazioni meccaniche e stabilità termica e sono altamente riciclabili e ritrattabili. Essi formano strutture cristalline liquide, ovvero le molecole si allineano nella direzione del flusso durante la solidificazione, funzionando essenzialmente come materiali auto-rinforzati, con prestazioni meccaniche massime nella direzione dell’orientamento molecolare. Tuttavia viene inserito ugualmente un rinforzo per ridurre l’anisotropia. L’interesse per questi materiali riguarda soprattutto la varietà e la complessità di strutture che essi possono assumere, come ad esempio a nido d’ape (figura 3.52), e perciò la versatilità e variabilità di impiego che potrebbero possedere. Possono essere stampati tramite Injection Molding a pressioni relativamente basse e tempi ciclo molto rapidi; tuttavia, presentano un costo ancora elevato e sono tuttora in fase di valutazione [37].

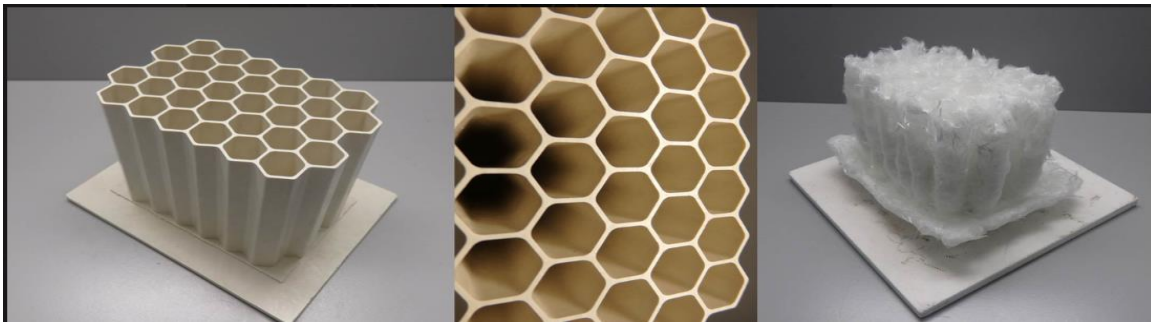


Figura 3.52 Struttura a nido d’ape ottenuta da polimeri a cristalli liquidi [37]

4. CONCLUSIONI

Nel lavoro presentato sono state analizzate alcune delle novità emergenti nel settore dei processi Out of Autoclave per la produzione di materiali compositi. La motivazione alla base di questa ricerca è il sempre più alto interesse suscitato da queste tecnologie, dettato dalla necessità di trovare nuove tecnologie per la realizzazione di grandi volumi di produzione, conseguenti al sempre maggiore impiego e richiesta di questi materiali. Dopo una breve introduzione, rassegna sulle principali tecnologie attualmente in uso, è stata fatta una panoramica sulle principali innovazioni. Per quanto riguarda i processi, è stato presentato un nuovo metodo di riscaldamento dei materiali durante le lavorazioni, tramite induzione elettromagnetica, grazie all'impiego di inverter ad alte frequenze. È stato illustrato, successivamente, il Pultrusion-Winding, che unisce la pultrusione e il Coreless Filament Winding. In seguito, sono stati descritti alcuni processi di Additive Manufacturing innovativi, che adottano tecnologie di Automated Fiber Placement e bracci robotizzati, per produrre in grandi quantità e con costi ridotti componenti in composito in fibra continua.

Sono stati presentati anche alcuni processi innovativi come la termoformatura, che sta conoscendo ampi sviluppi in tempi recenti, e alcune varianti dell'Injection Molding e della VARTM, che utilizzano nuove strutture di supporto per migliorare l'efficienza dei processi.

Per quanto riguarda i materiali usati come rinforzo, matrice o riempitivo, sono stati illustrati alcuni metodi innovativi per riciclare fibre (come quello messo a punto dalla Fusion Design) e sono stati presentati alcuni materiali e riempitivi eco-sostenibili e a basso costo (come le ceneri residue dalla combustione di rifiuti o, ancora, rinforzi e matrici di origine naturale e biodegradabili) che risultano essere valide alternative a quelli tradizionalmente usati.

Sono state, inoltre, presentate alcune tecniche inusuali di polimerizzazione delle resine, che presentano potenzialità per la produzione di grandi volumi; ad esempio, la polimerizzazione cationica radicalica, adottata da alcune delle novità presentate.

Infine, si è spostata l'attenzione su alcune strutture innovative alla base dei compositi stessi utilizzati, come la TPMS o gli Hybrid SMC, che permettono di ottenere componenti di alta qualità, in modo rapido, e garantendo anche un notevole livello di personalizzazione del componente stesso e versatilità del materiale.

Per concludere, sono moltissimi i progressi e gli studi che si stanno compiendo negli ultimi anni in questo settore: grandi attenzioni sono rivolte soprattutto al metodo portato da Corebon, che mostra potenzialità molto interessanti e una grande varietà di applicazioni, a svariati processi di produzione, riducendo notevolmente costi, tempi di lavorazione e impatto ambientale. Altrettanto interessante e ancora migliorabile è anche il Pultrusion-Winding, che può conoscere ancora grandi progressi soprattutto nell'elaborazione delle traiettorie che segue il rinforzo in fase di realizzazione della geometria del componente. Infine, il campo, che probabilmente presenta le maggiori potenzialità e i maggiori margini di crescita, resta quello dell'Additive Manufacturing, settore ancora giovane e dalle grandi possibilità di automatizzazione al fine di abbattere costi e tempi di produzione

Stanno conoscendo, inoltre, grande diffusione metodi che si basano sull'analisi numerica per la simulazione e il controllo del processo: si sottolineano i metodi di "formatura inversa", che permettono di ricostruire e realizzare le preforme necessarie per ottenere determinati componenti, riducendo al

minimo gli sprechi di materiale e abbattendo i tempi di produzione, garantendo grandi potenzialità e margini di sviluppo.

Infine, grazie al sempre maggiore interesse delle industrie per la sostenibilità e l'attenzione all'impatto ambientale, i metodi di riciclo dei materiali compositi saranno sicuramente oggetto di studio e progresso nell'immediato futuro, sia per i materiali termoplastici, già altamente utilizzati per le loro qualità di riutilizzo, sia per i termoindurenti, che presentano ancora alcune difficoltà oggettive nella gestione del fine-vita. In questa direzione si potranno conseguire, perciò, ancora grandi progressi.

Bibliografia

- [1] Harshe R., *“A review on advanced out of autoclave composites processing”*, Giornale dell’Indian Institute of Science, 2015
- [2] Gallo C., *“Reti neurali artificiali: teoria e applicazioni finanziarie”*, Dipartimento di scienze economiche, matematiche e statistiche, Università di Foggia, 2007
- [3] Duccini G., Tesi di laurea *“Strumenti e metodo di progetto innovativi per strutture aeronautiche in materiale composito”*, Univeristà di Pisa, 2007
- [4] Gardiner G., *“Composites 4.0: Trasformazione digitale, produzione adattiva, nuovi paradigmi”*, Composite World Magazine, 2020
- [5] Gardiner G., *“Corebon expands induction-based composites production into new facility”*, Composite World Magazine, 2019
- [6] Bettini P., Grati P., Tesi di laurea, *“Development of innovative tooling based on high modulus pitch fibres for structural aeronautical components”*, Portale Compositi, GP Marketing Consulting Sas, in collaborazione con il Politecnico di Milano, Plyform Composites srl e Corebon, 2020
- [7] Sangermano M., D’anna L.A., Marro C., Klikovits N., Liska R., *“UV-activated frontal polymerization of glass fibre reinforced epoxy composites”*, Compositi Parte B: Ingegneria 143, 168-171, 2018
- [8] Robertson I.D., Yourdkhani M, Centellas P.J., En Aw J., Ivanoff D.G., Goli E., Lloyd E.M., Dean L.M., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., White S.R., *“Rapid energy-efficient manufacturing of polymers and composites via frontal polymerization”*, Natura 557 (7704), 223-227, 2018
- [9] Mindermann, Pascal, Witt, Gresser, *“Pultrusion-winding: A novel fabrication method for coreless wound fiber-reinforced thermoset composites with distinct cross-section”*, Institute for Textile and Fiber Technologies, Università di Stoccarda, 2022
- [10] Cicala G., Tosto C., *“Materiali compositi, ecco le più recenti tecnologie AM”*, Portale Compositi
- [11] Türk D., Meboldt M., Trieb L., *“Combining additive manufacturing with advanced composites for highly integrated robotic structures”*, Procedia CIRP, Volume 50, 2016, Pages 402-407
- [12] Frketic J., Dickens T., Ramakrishnan S., *“Automated manufacturing and processing of fiber-reinforced polymer (FRP) composites: An additive review of contemporary and modern techniques for advanced materials manufacturing”*, Produzione additiva 14, 69-86, 2017
- [13] Raspall F., Velu R., Vaheed N. M., *“Fabrication of complex 3D composites by fusing automated fiber placement (AFP) and additive manufacturing (AM) technologies”*, Produzione avanzata: Scienza dei polimeri e dei compositi 5 (1), 6-16, 2019
- [14] Angerer A., Ehinger C., Hoffmann A, Reif W., Reinhart G., Strasser G., *“Automated cutting and handling of carbon fiber fabrics in aerospace industries”*, IEEE Conf. Autom. Sci. Eng. 2010 (2010) 861-866
- [15] Parandoush P., Dong Lin, *“A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites”*, 2017

- [16] Lee B.J., Hsiao K., Lipkowitz G., Samuelsen T., Tate L., De Simone J.M., “*Characterization of a 30 μ m pixel size CLIP-based 3D printer and its enhancement through dynamic printing optimization*”, Additive Manufacturing, 2022, Volume 55
- [17] Newsom M., “*Arevo Labs announces Carbon Fiber and Nanotube-reinforced High Performance materials for 3D Printing Process*”, Comunicati stampa Solvay, LouVan Communications Inc, 2016
- [18] Nehls G., “*Swissplast Group to produce large-scale 3D-printed components via hybrid LFAM machine*”, Composite World, CMS Advanced Materials Technology e il Fraunhofer Institute, 2022
- [19] Turan E., Konuşkan Y., Tunçalp D., Mehmetinan, Yasin O., Turan B., Kerimoğlu V., “*Digital twin modelling for optimizing the material consumption: A case study on sustainability improvement of thermoforming process*” Sustainable Computing: Informatics and Systems, Volume 35, 2022
- [20] Harrison P., Campbell I., Guliyev E., McLelland B., Gomes R., Curado-Correia N., McGookin E., Mulvihill D.M., “*Induction melt thermoforming of advanced multi-axial thermoplastic composite laminates*”, Journal of Manufacturing Processes, Volume 60, Pages 673-683, 2020
- [21] Jeong, E., Kim, Y., Hong, S., Yoon, K., Lee, S. “*Innovative Injection Molding Process for the Fabrication of Woven Fabric Reinforced Thermoplastic Composites*”, Polymers 2022
- [22] Ricciardi, M.R., Antonucci, V., Durante, M., Starace, G., Langella, A. “*A new cost-saving vacuum infusion process for fiber-reinforced composites: Pulsed infusion*”, Journal of Composite Materials 48(11), pp. 1365-1373, 2014
- [23] Juan J., Salán M.N., Silva A., Tornero J.A., “*Design of a prototype for the in situ forming of a liquid-infused preform process*”, Journal of Mechanical Design, Transactions of the ASME 142(1), 2020
- [24] Xiaochuan S., Jonathan P.H., Belnoue, Wei-Ting W., Byung Chul K., Stephen R.H., “*Un-forming” fibre-steered preforms: Towards fast and reliable production of complex composites parts*”, Composites Science and Technology, 2021
- [25] Angiuli R., Dell'Anno F., Cosma L., Raganato U., Passaro A., “*SPARE project – improvement of continuous compression moulding process for the production of thermoplastic composite beams*”, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2021
- [26] Ouezzan A., Bellahkim M., Adima S., Maziri A., Mallil El Hassan, Echaabi J., “*Articulated compression resin transfer molding with a flexible membrane*”, Materials Today: Proceedings, volume 52, pp. 1404-1409, 2021
- [27] Shi J., Bao L., Kobayashi R., Kato J., Kemmochi K., “*Reusing recycled fibers in high-value fiber-reinforced polymer composites: Improving bending strength by surface cleaning*”, 2012
- [28] Mason H., “*Precision pyrolysis: Controlled, heat-based composites recycling for higher material properties*”, Composite World, 2022
- [29] Mort R., Cecon V.S., Morte P., Curtzwiller G., Vorst K., McInturff K., Jiang S., “*Sustainable Composites Using Landfill Bound Materials*”, 2022
- [30] Bertomeu D., García-Sanoguera D., Fenollar O., Boronat T., Balart R., “*Use of eco-friendly epoxy resins from renewable resources as potential substitutes of petrochemical epoxy resins for ambient cured composites with flax reinforcements*”, 2012

- [31] Sahu P., Bhowmick A.K., *"Sustainable water responsive mechanically adaptive and self-healable polymer composites derived from biomass"*, Rubber Technology Center, Indian Institute of Technology Kharagpur, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Huston, 2020
- [32] Fette M., *"Automated and cost-efficient production of hybrid sheet moulding compound aircraft components"*, Procedia Manufacturing, Volume 6, 2016, Pages 132-139
- [33] Gardiner Z., *"CAMISMA's car seat back: Hybrid composite for high volume"*, Composite World, 2014
- [34] Gardiner G., *"Compression molding: New materials and markets"*, Composite World, 2017
- [35] Dev Nath S., Nilufar S., *"An overview of Additive Manufacturing of polymers and associated composites"*, Department of Mechanical Engineering and Energy Processes, Southern Illinois University 2020
- [36] Nehls G., *"SIU researcher to apply additive manufacturing for more efficient sandwich material production"*, Composite World Magazine, 2022
- [37] Malnati P., *"Long-fiber liquid crystal polymers"*, Composite World, 2022