

Le fibre di carbonio nell'industria e lo sviluppo delle nanotecnologie

Dario Comand

novembre 2016

Una breve panoramica sui compositi fibra-matrice

Il mondo dei compositi è molto vasto

Che cosa sono:

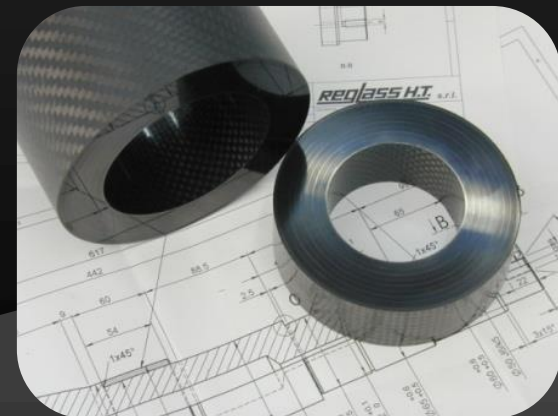
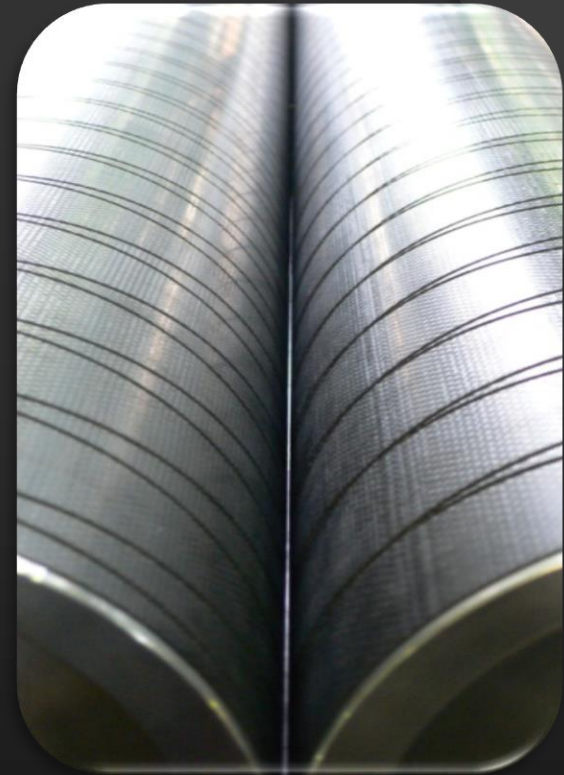
l'unione di materiali diversi la cui combinazione dà origine a un materiale con proprietà superiori non altrimenti ottenibili

le proprietà che si vogliono ottenere si possono progettare

Come si ottengono:

normalmente inglobando in un materiale, di solito isotropo, detto **matrice**, un secondo materiale anisotropo detto **rinforzo** che ha usualmente aspetto fibroso.

La solidità dell'**interfaccia** tra fibra e matrice è fondamentale per la trasmissione degli sforzi



Le matrici

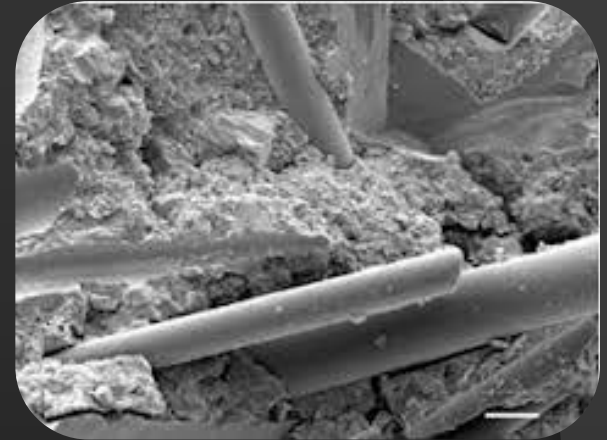
Organiche

Termoindurenti (si solidificano raggiungendo una certa temperatura detta di polimerizzazione)

Economiche (basse prestazioni): poliesteri, vinilesteri, melamminiche, fenoliche, ecc.

Medie (buone prestazioni): epossidiche, estere cianato

Costose (alte prestazioni): bismaleimidiche

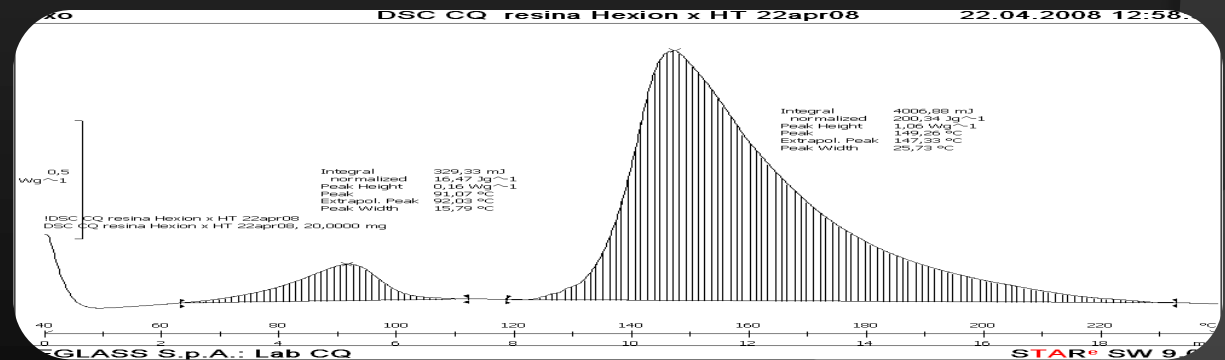


Termoplastiche (sono solide a temperatura ambiente e si rammolliscono oltre la Tg)

Poliammidiche, Nylon, polipropileniche, ABS

Siliconiche

Peek



Inorganiche

Metalliche (alluminio, nickel, titanio, magnesio)

Ceramiche

Vetrose

I rinforzi

Fibre

lunghe o corte sono le più svariate:

Naturali: lino, cotone, seta, canapa, ecc.

Organiche: poliammidiche, poliesteri, aramidiche, acriliche, ecc..

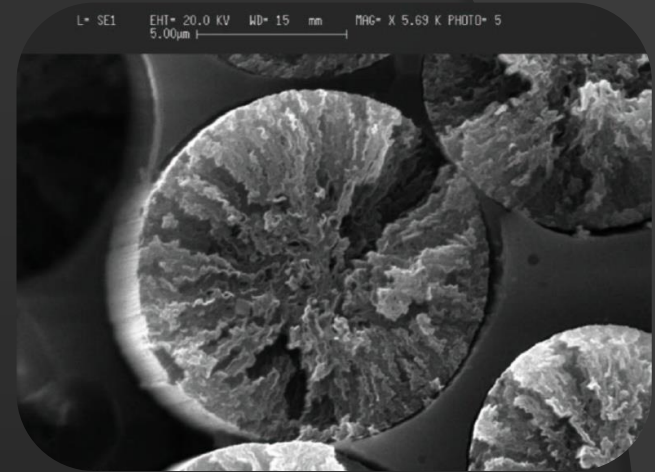
Inorganiche: boro, silice (vetro), basalto, carbonio, titanio, ecc.

Si usano sotto forma di unidirezionali, tessuti, calze, mat

Cariche

cariche organiche e inorganiche:

Whiskers di SiC, sfere di vetro, nanoclays, nanotubi, ecc.



Le tecnologie costruttive

La più semplice: **Hand lay up**

Consiste nello

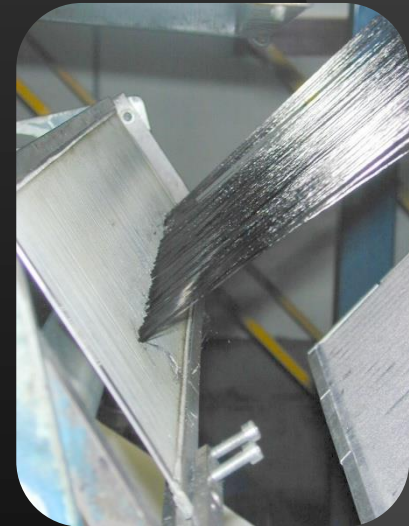
- Stendere manualmente tessuti o stuoie di fibra su uno stampo
- Applicare la resina a mano, a spruzzo o con sistemi automatici
- Chiudere con un sacco a vuoto e polimerizzare in forno o in autoclave.



Le tecnologie costruttive

Più complessa: **Preimpregnato**

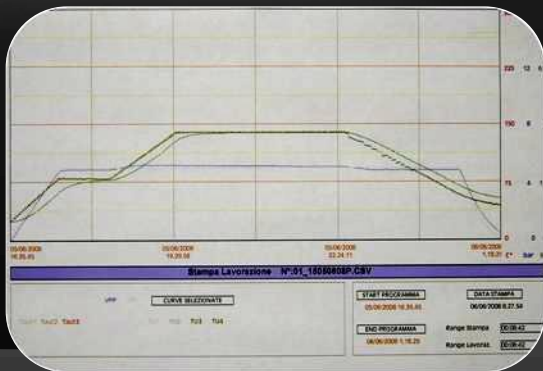
La resina viene stesa preventivamente con un impianto che garantisce un rapporto fibra-matrice molto preciso.



Le tecnologie costruttive

Preimpregnato

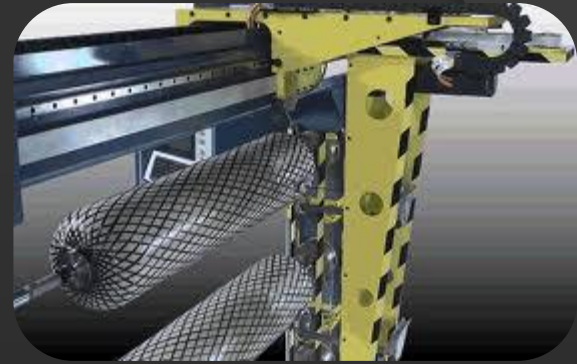
La polimerizzazione avviene in autoclave con rampe di temperatura e pressione ben definite



Le tecnologie costruttive

Automatizzata: **Filament winding**

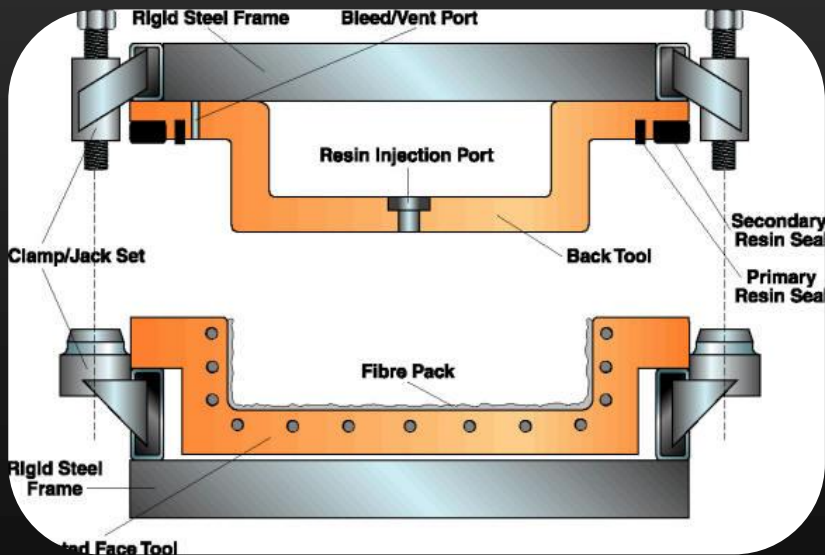
La fibra viene stesa su un mandrino in rotazione dopo essere passata in una vaschetta di impregnazione



Le tecnologie costruttive

Automatizzata: Resin Transfer Moulding

La fibra viene stesa su uno stampo che viene chiuso e in cui viene iniettata la resina in pressione

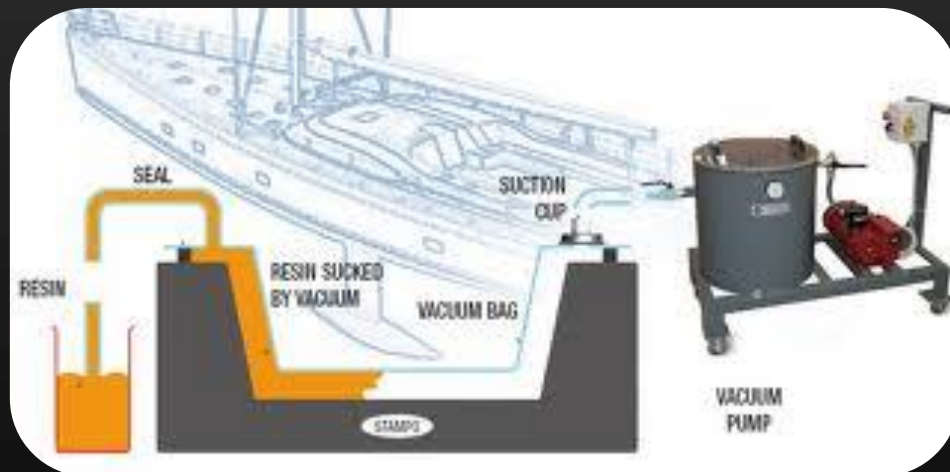


Le tecnologie costruttive

Semimanuale: **Resin Infusion**

La fibra viene stesa su uno stampo e chiusa con un sacco in cui viene fatto il vuoto.

La resina viene risucchiata dal vuoto e può essere anche iniettata in pressione



I compositi con fibra di carbonio

Tipi di fibre di carbonio

Vi sono 2 grandi famiglie:

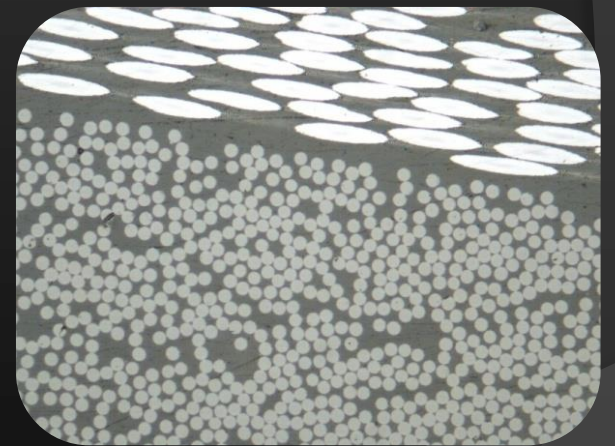
PAN

Le fibre derivano da una fibra sintetica che costituisce il precursore

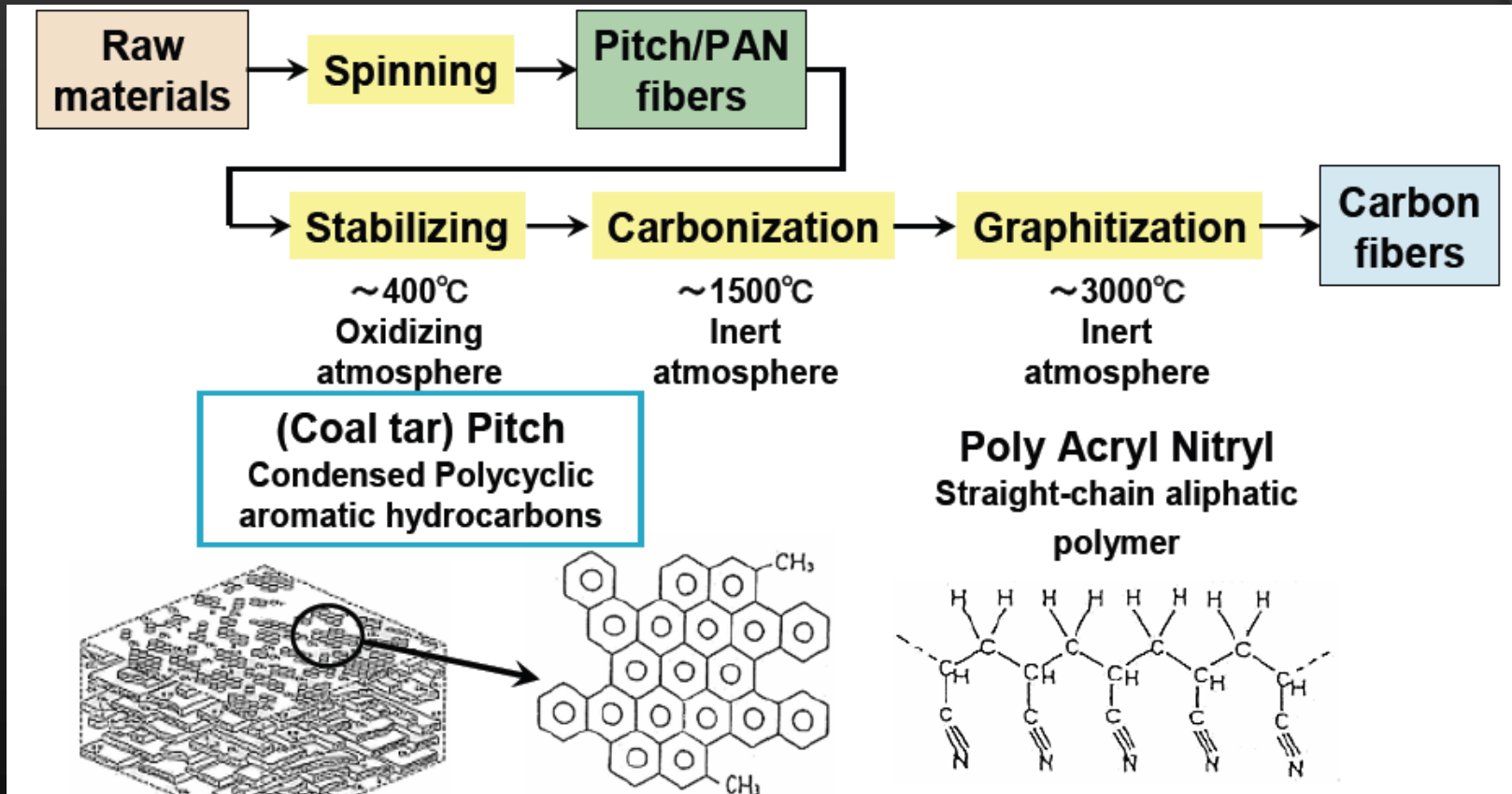
Poli**A**crilo**N**itrile

PITCH

Le fibre derivano dal catrame di petrolio (pitch)



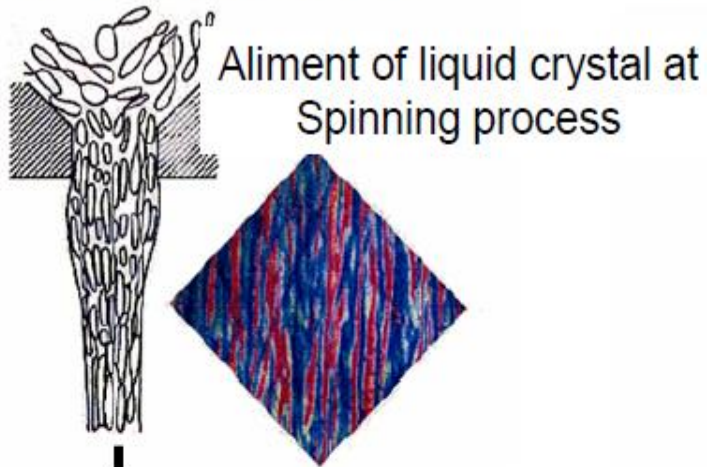
La maggior differenza è nei precursori, il processo è simile



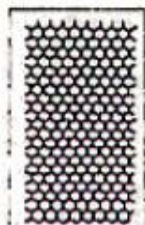
Differenze di struttura fra fibre PAN e PITCH

Mesophase Pitch-based CF

PAN-based CF



Extend



TEM photo of Mesophase-based CF



TEM photo of PAN-based CF

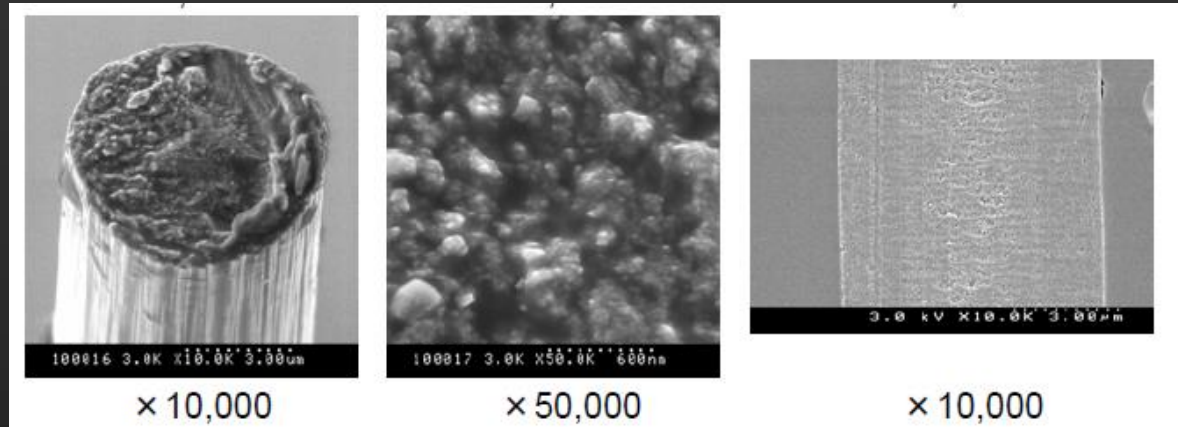
Differenze di struttura fra fibre PAN e PITCH

Sez. trasversale

Sez. longitudinale

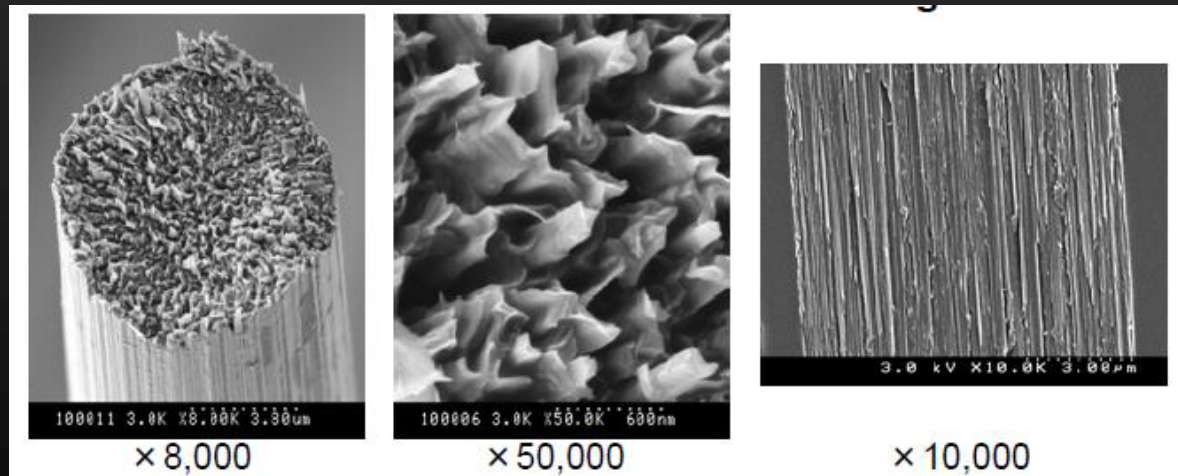
Fibra PAN
ad alta resistenza

E=230 GPa

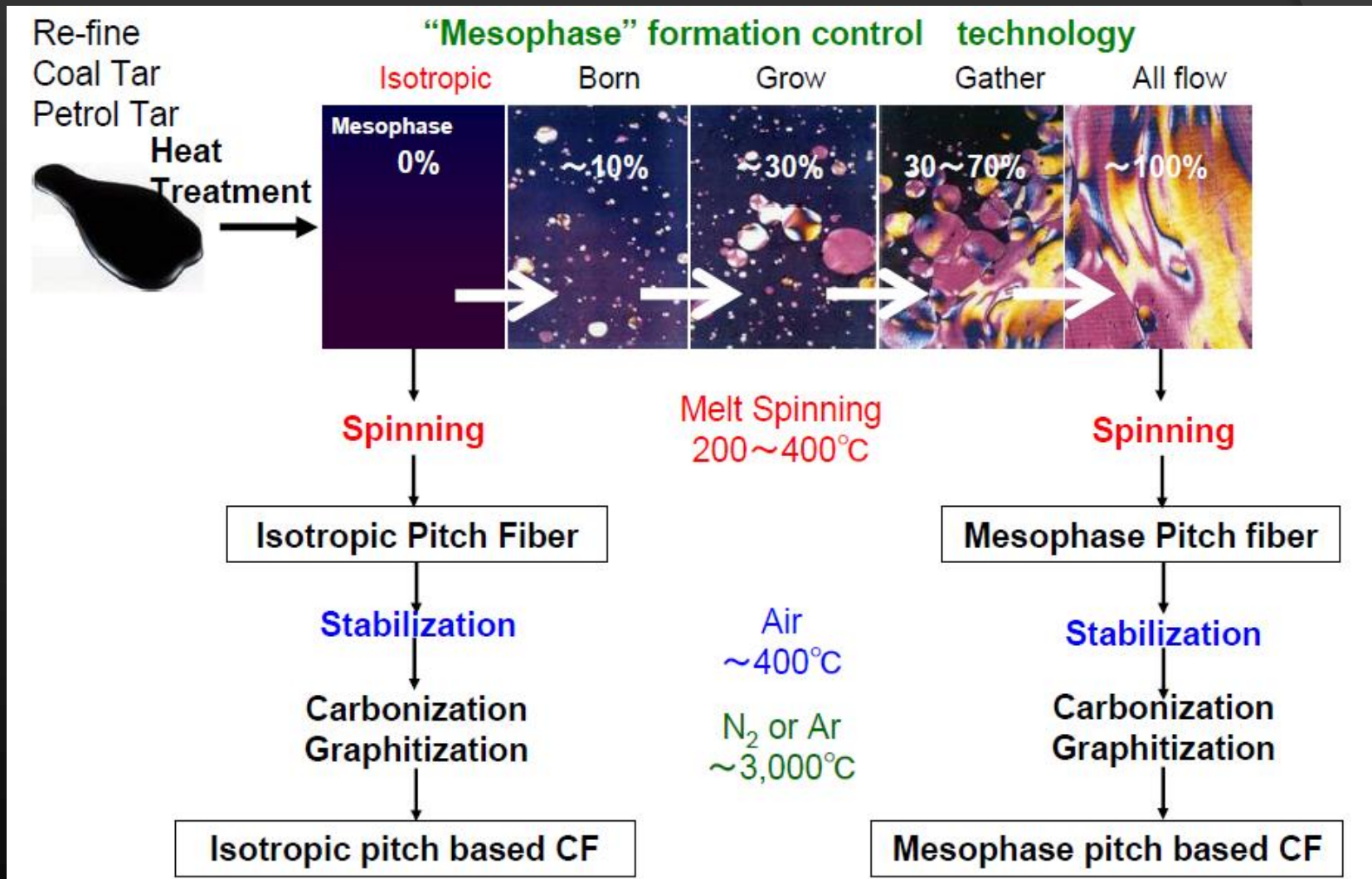


Fibra PITCH
ad altissimo
modulo

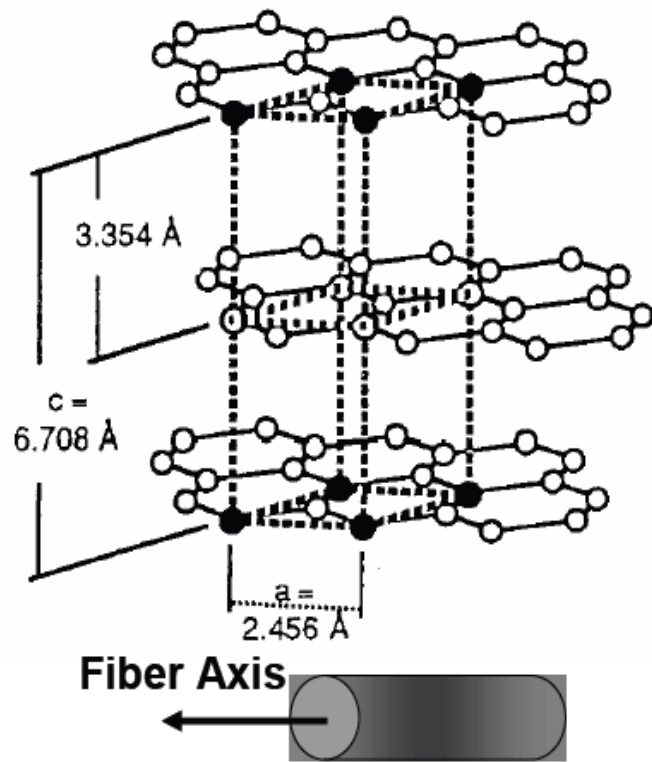
E=900 GPa



Le fibre PITCH isotropica e mesofase



Le prestazioni rispetto ai metalli: Modulo elastico, conducibilità termica, coefficiente di dilatazione



	Graphite crystal (a-direction)	Pitch-CF (K13D2U)	Metals
Modulus [GPa]	1020	935	206 (Steel)
Thermal Conductivity [W/mK]	1950	800	400 (Copper)
CTE [$\times 10^{-6}\text{°C}$]	-1.3	-1.3	12 (Steel)

DIALEAD[®]

Le matrici più utilizzate con il carbonio

Organiche

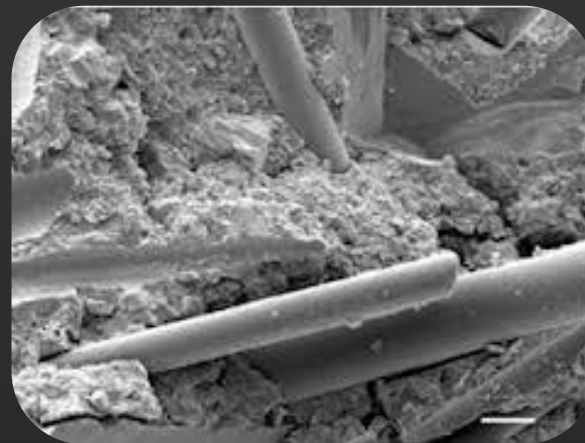
Termoindurenti

Epossidiche, estere cianato

Buone prestazioni meccaniche,

Buona resistenza chimica

Tg 120-180°C – 220°C (estere cianato)



Bismaleimidiche

Eccellenti prestazioni meccaniche

Ottima resistenza chimica

Tg fino a 250°C

Molto costose

Termoplastiche

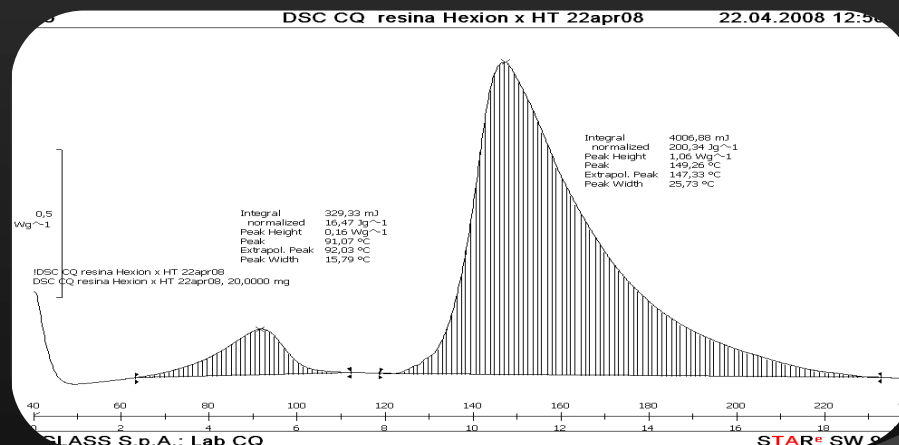
Poliammidiche

Peek (polieter-eterochetone)

Eccellenti prestazioni meccaniche

Ottima resistenza chimica

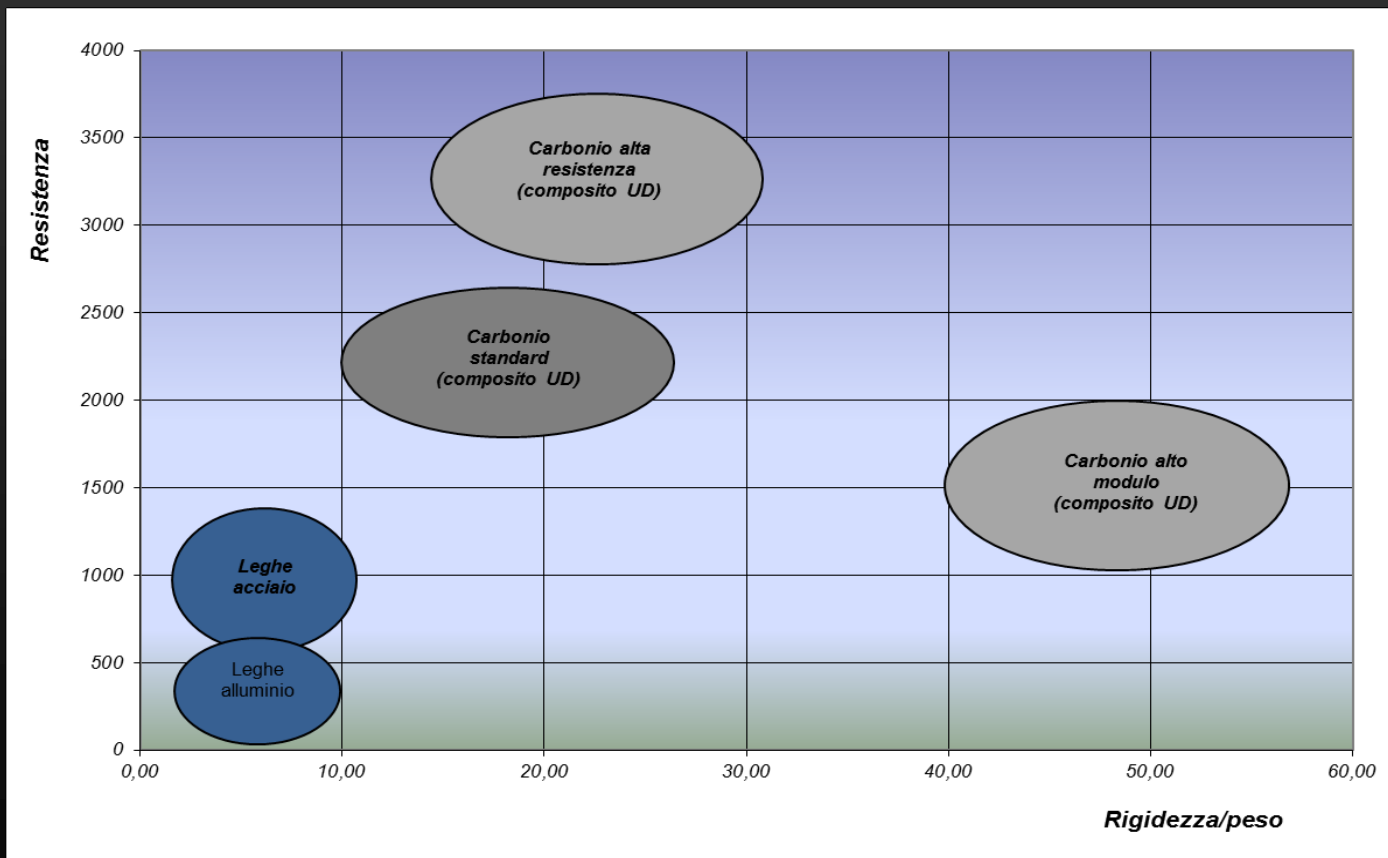
Molto costosa



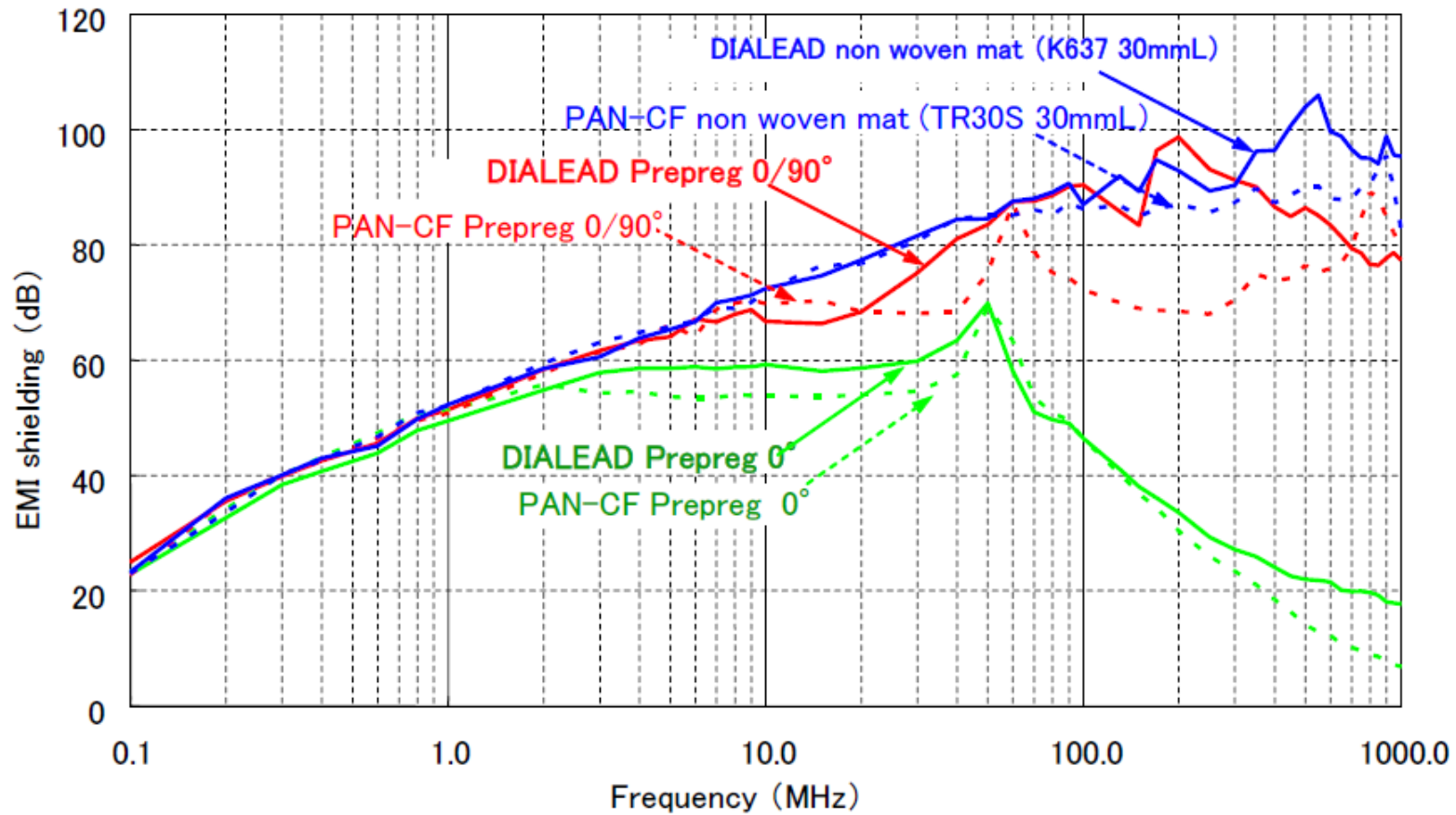
Le prestazioni rispetto ai metalli: rigidezza e resistenza

Fibra più rigida: $E = 935 \text{ Gpa}$

Fibra più resistente: $R_t = 8000 \text{ MPa}$



Le prestazioni rispetto ai metalli: schermatura elettromagnetica



Le applicazioni nell'industria

I compositi in carbonio si usano quando serve:

- **Bassa densità**
 - Bassa inerzia
 - Leggerezza
- **Alta rigidezza**
 - Basse frecce
 - Alte velocità critiche
- **Alte prestazioni dinamiche**
 - Elevato damping
- **Bassa dilatazione termica**
 - Stabilità dimensionale
- **Alta efficienza meccanica**
 - Il materiale è solo quello che serve e dove serve

Quindi:

- **Macchine veloci**
- **Alte accelerazioni**
- **Grandi luci**



Le applicazioni nell'industria

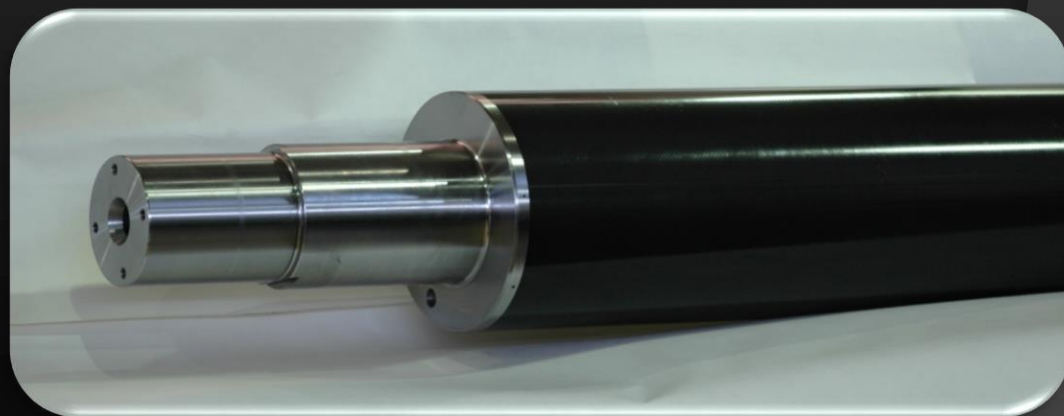
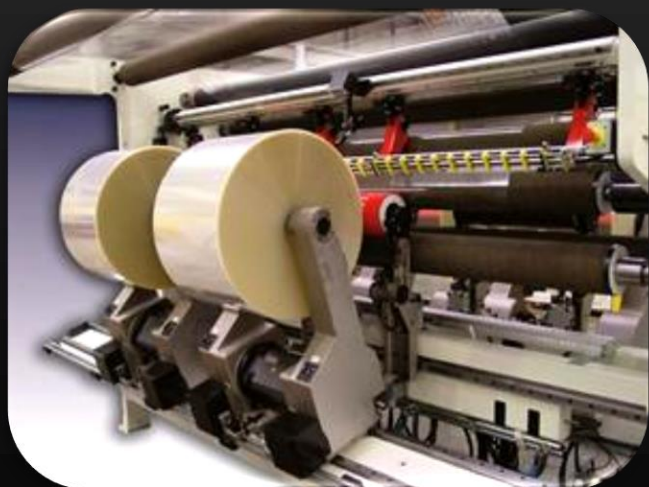
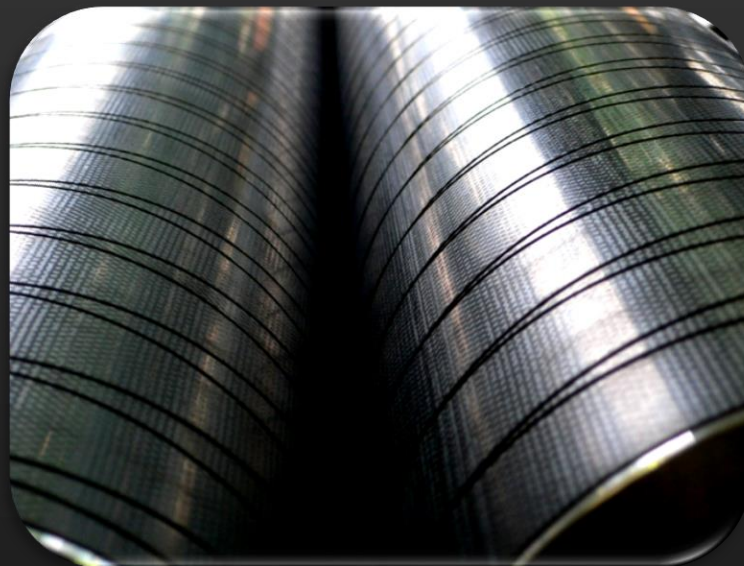
Macchine di trasformazione Roll to Roll:

- **Industria del tissue** (scottex, carta igienica, fazzolettini)
 - Velocità fino a 2000 m/1' (2500 rpm per i rulli)
 - Luci fino a 6 m (formati carta 5800 mm)
- **Industria del Non Woven** (isolanti, insonorizzanti, assorbenti, ovatte)
 - Velocità fino a 2000 m/1'
 - Luci fino a 6 m
- **Industria della carta**
 - Velocità fino a 2500 m/1'
 - Luci fino a 14 m
- **Industria del film plastico**
 - Velocità fino a 1500 m/1'
 - Luci fino a 10 m



Le applicazioni nell'industria

Macchine di trasformazione Roll to Roll



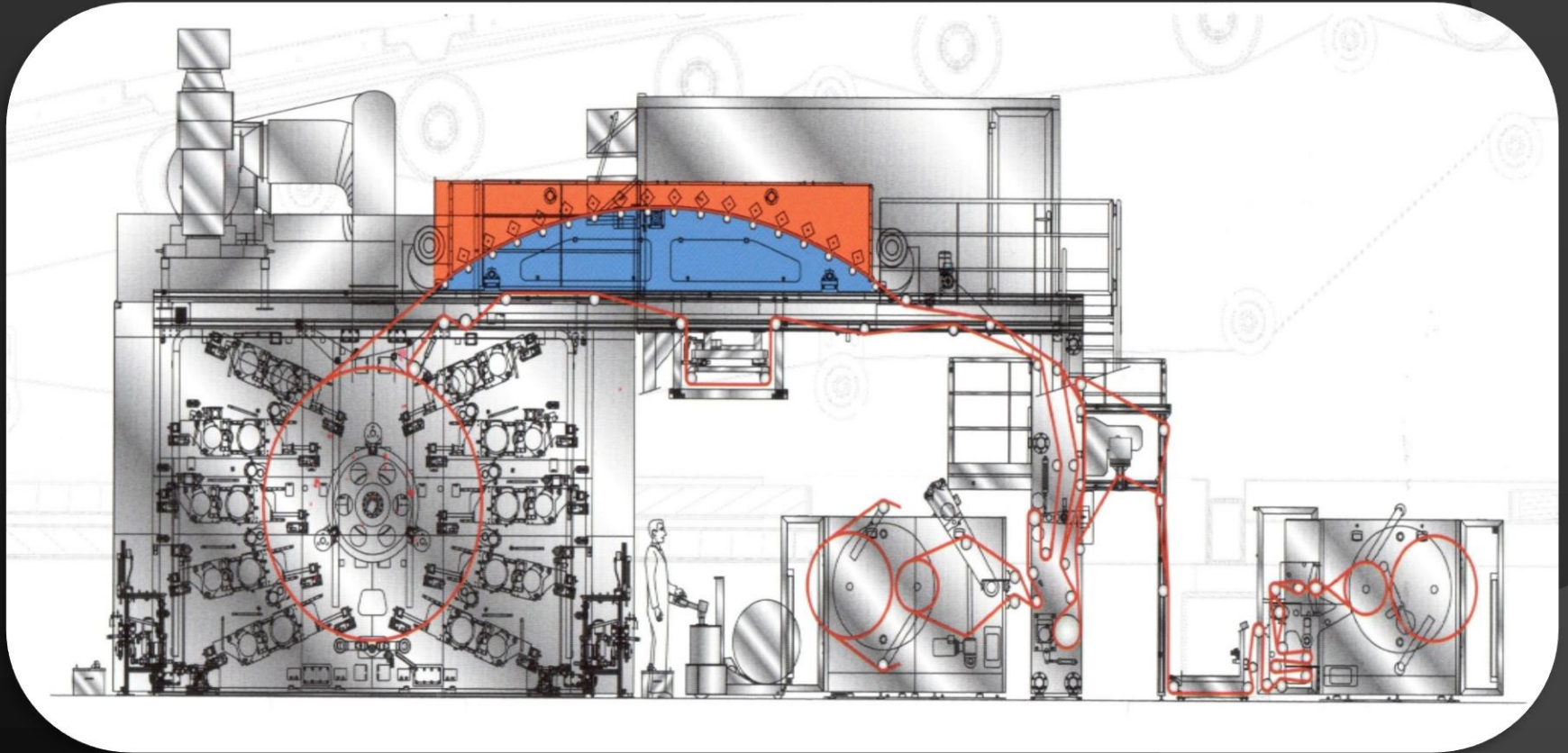
Le applicazioni nell'industria

Macchine per il Packaging



Le applicazioni nell'industria

Macchine da stampa



Le applicazioni nell'industria

Macchine da stampa



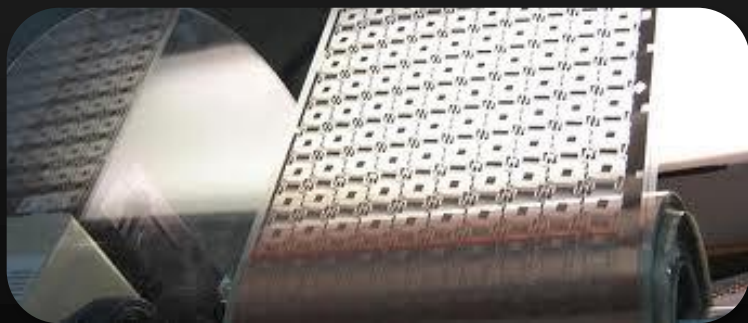
Le applicazioni nell'industria

Macchine utensili

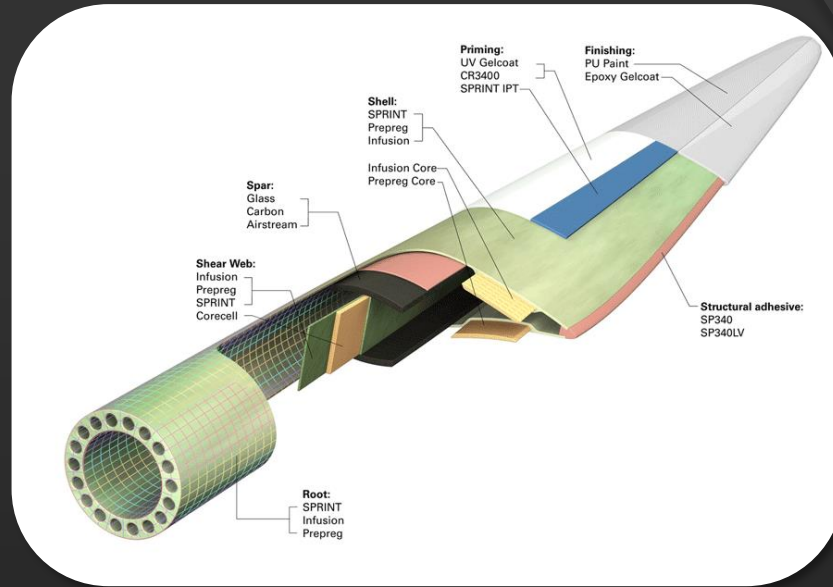


Le applicazioni nell'industria

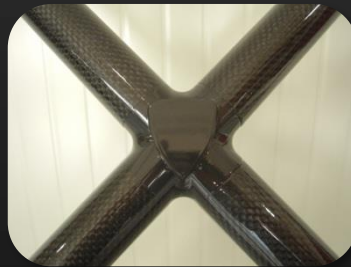
La robotica e l'elettronica



Energia eolica



Automotive e trasporti



Aerospazio



Courtesy Thales Alenia Space

Aerospazio



Courtesy Thales Alenia Space

Applicazioni nell'ingegneria civile e antisismica

Rinforzi strutturali

Con matrice polimerica o matrice cementizia

Si usano per rinforzare strutture a rischio senza modificare l'aspetto della costruzione



Applicazioni nell'ingegneria civile e antisismica

Rinforzi a rete per strutture in muratura

Dispositivo **SismoCell** per la dissipazione dell'energia sismica

REGLASS



RETI C-NET
in carbonio



RETI G-NET
in vetro AR apprettato



TESSUTO STEEL NET
in acciaio UHTSS




RETI B-NET
in basalto



BARRE
in carbonio,
vetro e basalto



CONNETTORI
AFIX-BFIX-GFIX-CFIX-SFIX



Matrici strutturali per rinforzi:
- a base cementizia CONCRETE ROCK V-V2-W
- a reattività pozzolanica CONCRETE ROCK S
- in calce e pozzolana LIMECRETE-LIMECRETE FF

Le previsioni di crescita del mercato

Se la crisi mondiale non riduce la crescita, le previsioni sono enormi

TABLE 7	Total Global Carbon Fiber Demand, metric tonnes				
	2009	2010	2011	2015	2019
Aerospace	5,800	6,410	7,010	13,090	18,100
Consumer	6,420	7,000	7,660	9,410	11,120
Energy and industrial	21,210	25,870	29,620	66,760	105,060
Total carbon fiber demand	33,430	39,280	44,290	89,260	134,280

Le previsioni di crescita del mercato

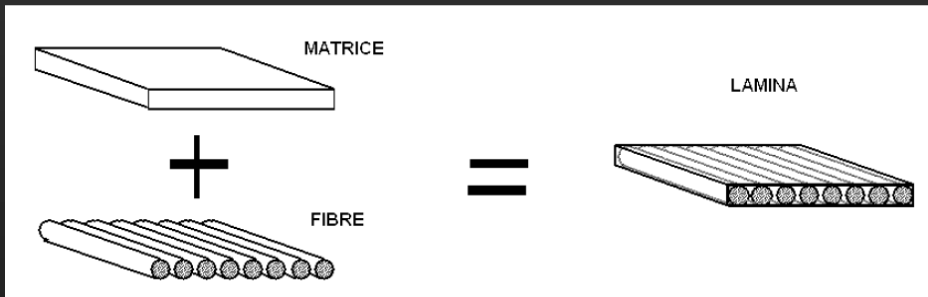
TABLE 6	Energy and Industrial Demand for Carbon Fiber, metric tonnes				
	2009	2010	2011	2015	2019
Wind energy	7,060	9,990	12,290	37,580	64,190
Oil & gas exploration and production	1,080	1,340	1,400	1,300	1,650
Molding compounds	5,300	5,500	5,750	7,700	9,500
Industrial rollers	400	430	450	680	800
Pressure vessels	1,280	1,480	1,650	7,250	11,470
Autos (structures & body)	1,800	2,300	2,700	4,000	5,300
Civil engineering	1,500	1,700	1,900	2,850	3,600
Pultrusion	1,220	1,270	1,300	2,200	3,530
Misc. energy	100	150	180	500	1,320
Tooling	1,470	1,710	2,000	2,700	3,700
Total energy and industrial	21,210	25,870	29,620	66,760	105,060

Cenni sulla progettazione con i compositi

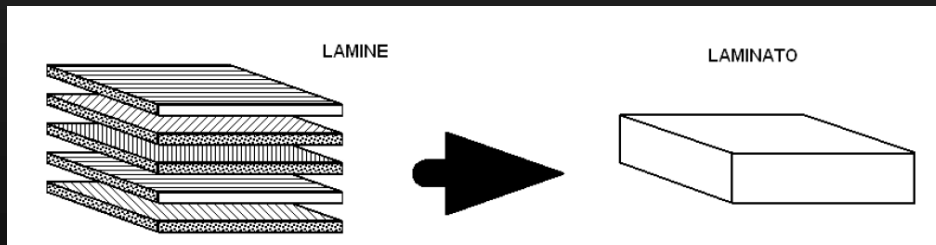
Ci limitiamo a considerare i compositi a fibra lunga, più complessi ma più performanti.

Sono materiali anisotropi e quindi la progettazione differisce molto da quella classica con i metalli.

Costituzione di una lamina (ortotropa)



Più lamine (variamente inclinate) formano un laminato



Caratteristiche elastiche

$$E_{11} = E_f V_f + E_m V_m$$

$$E_{22} = \frac{E_f E_m}{E_f V_m + E_m V_f}$$

$$G_{12} = \frac{G_f G_m}{G_f V_m + G_m V_f}$$

$$\nu_{12} = \nu_f V_f + \nu_m V_m$$

$$\nu_{21} = \frac{E_{22}}{E_{11}} \nu_{12}$$

Cenni sulla progettazione con i compositi

Equazione costitutiva della lamina

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 2Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & 2Q_{23} \\ Q_{31} & Q_{32} & 2Q_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \frac{1}{2} \gamma_{12} \end{bmatrix}$$

Elementi della matrice di rigidezza Q

$$Q_{11} = \frac{E_{11}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}$$
$$Q_{12} = Q_{21} = \frac{\nu_{21}E_{11}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} = \frac{\nu_{12}E_{22}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}$$
$$Q_{22} = \frac{E_{22}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}$$
$$Q_{33} = G_{12}$$

Per lamina inclinata le relazioni vanno riferite agli assi principali

Matrice di rotazione

$$T = \begin{bmatrix} \cos^2 \vartheta & \sin^2 \vartheta & 2 \sin \vartheta \cos \vartheta \\ \sin^2 \vartheta & \cos^2 \vartheta & -2 \sin \vartheta \cos \vartheta \\ \sin \vartheta \cos \vartheta & -\sin \vartheta \cos \vartheta & \cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = [T] \cdot \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \frac{1}{2} \gamma_{xy} \end{bmatrix} = [T] \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \frac{1}{2} \gamma_{12} \end{bmatrix}$$

Cenni sulla progettazione con i compositi

Equazione costitutiva orientata agli assi principali

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = [T] [Q] [T]^{-1} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \frac{1}{2} \gamma_{xy} \end{bmatrix}$$

Espressione abbreviata

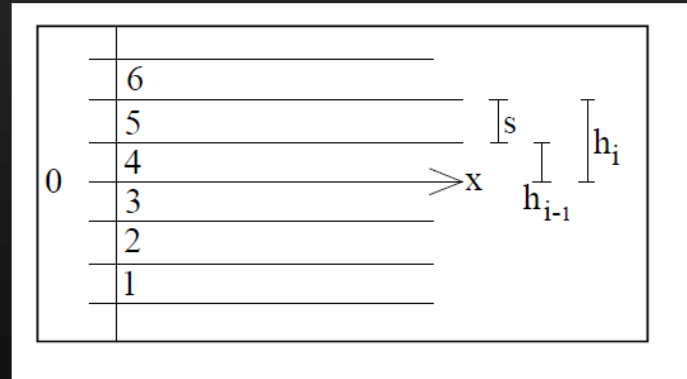
$$|\sigma_x| = [\bar{Q}] |\varepsilon_x|$$

Sommando i vari coefficienti delle matrici delle lamine per la loro distanza dal piano medio del laminato si ottengono i coefficienti della matrice costitutiva del laminato

$$A_{ij} = \sum_{i=1}^n \bar{Q}_{ij} (h_i - h_{i-1})$$

$$B_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \bar{Q}_{ij} (h_i^2 - h_{i-1}^2)$$

$$D_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \bar{Q}_{ij} (h_i^3 - h_{i-1}^3)$$



Cenni sulla progettazione con i compositi

Matrice costitutiva del laminato

$$\begin{pmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \\ M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} & B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ A_{21} & A_{22} & A_{26} & B_{21} & B_{22} & B_{26} \\ A_{61} & A_{62} & A_{66} & B_{61} & B_{62} & B_{66} \\ B_{11} & B_{12} & B_{16} & D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ B_{21} & B_{22} & B_{26} & D_{21} & D_{22} & D_{26} \\ B_{61} & B_{62} & B_{66} & D_{61} & D_{62} & D_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_{0,x} \\ \varepsilon_{0,y} \\ \gamma_{0,xy} \\ K_x \\ K_y \\ K_{xy} \end{pmatrix}$$

N e M sono gli sforzi e i momenti che determinano, attraverso la matrice, le deformazioni del laminato

Se il laminato è simmetrico ed equilibrato molti dei coefficienti si annullano

Per determinare una laminazione corretta è importante conoscere le direzioni degli sforzi e come agiscono i momenti.

Nanotecnologie e loro prospettive

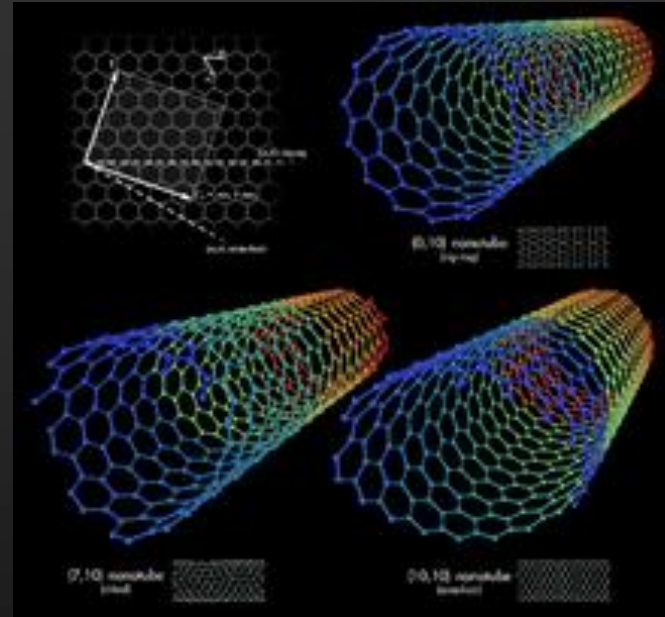
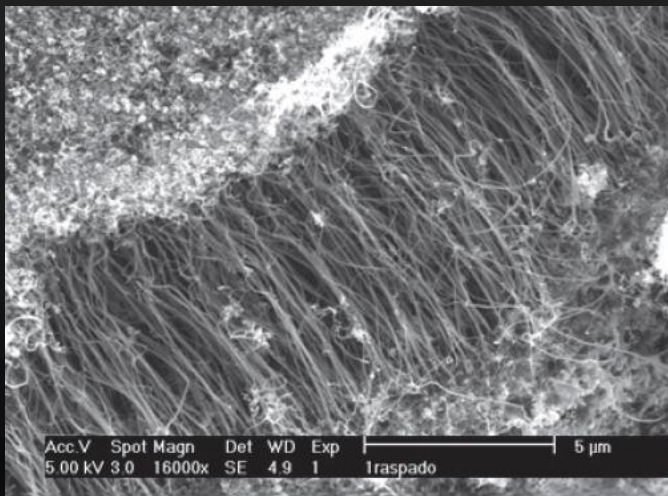
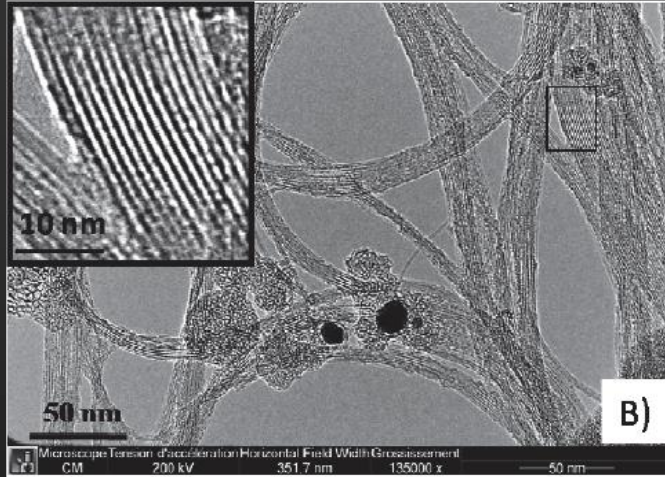
- Già nel 1959 il geniale fisico e premio Nobel **Richard Feynman**, in una conferenza intitolata «**There's Plenty of Room at the Bottom**» intuì le grandi possibilità di lavoro che si celavano nel **nanomondo** sia fisico, sia biologico. E' per questo considerato il padre delle Nanotecnologie.
- Da quell'epoca ce n'è voluto del tempo per arrivare a concretizzare questa idea ma ora il campo delle Nanotecnologie e dei Nanomateriali è diventato estremamente vasto.
- Trascureremo il campo biologico (che pure ha fatto passi impressionanti) e ci limiteremo al campo fisico. E dato che pure questo sarebbe vastissimo lo limiteremo alle tecnologie più interessanti per l'ingegneria.

Parleremo di:

- Nanotubi (in particolare di carbonio)
- Grafene
- Nanofibre
- Prospettive future

Nanotubi

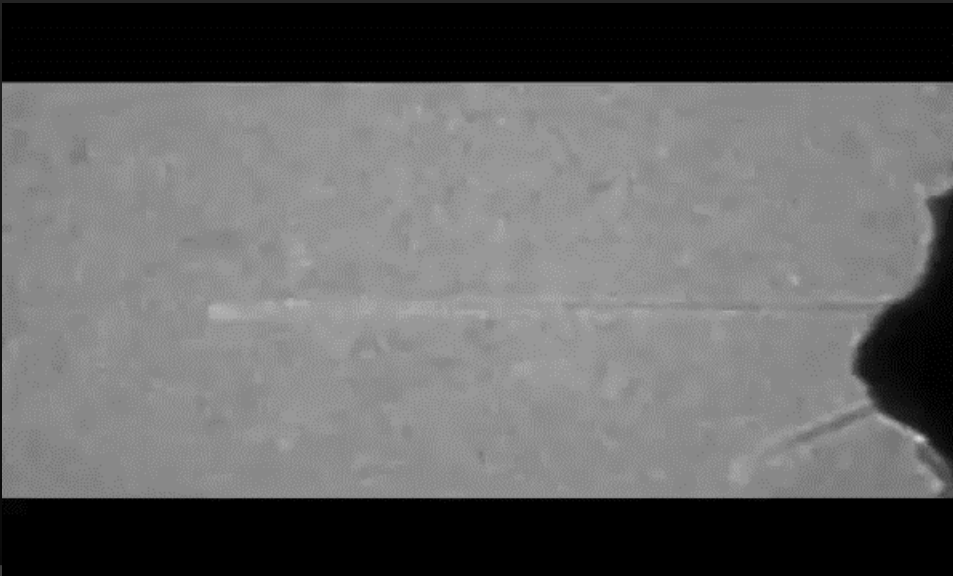
- Sono tubi di dimensioni nanometriche ottenibili in vari materiali: zinco, titanio, carbonio, ecc. I più interessanti sono i **nanotubi di carbonio**



Struttura di un nanotubo di carbonio:
è costituito da uno o più fogli di
atomi di carbonio a struttura
esagonale avvolti su se stessi

Nanotubi

- Esistono nanotubi a singola parete (Single Wall Carbon Nanotube – **SWCNT**) e nanotubi a parete multipla (Multi Wall Carbon Nanotube – **MWCNT**)
- I SWCNT hanno diametri dell'ordine dei 2-10 nm e lunghezze che vanno da pochi μm a qualche mm
- Hanno prestazioni, sulla carta, incredibili:
 - Modulo elastico: fino a 5000 Gpa
 - Resistenza a trazione: fino a 100 GPa
 - Densità: $0,8 \text{ g/cm}^3$
 - Conducibilità elettrica: da semiconduttore a forte conduttore in base alla struttura



Qui a lato, una **nanoradio** ricevente costituita da un solo nanotubo con funzioni di antenna di ricezione ed elemento vibrante (altoparlante)

Nanotubi

- I MWCNT hanno diametri dell'ordine dei 50-80 nm e lunghezze fino a decine di mm
- Hanno prestazioni inferiori ai SWCNT e sono più gravati da impurità ma possono essere prodotti in quantità notevoli a costi più bassi.

Prestazioni meccaniche reali

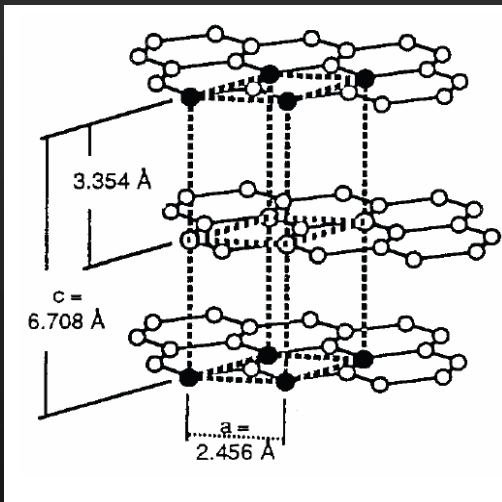
- Purtroppo i CNT **non hanno ancora dimostrato** nelle applicazioni reali in un composito i vantaggi prestazionali di cui sarebbero capaci, ciò per vari motivi:
 - Difficoltà di dispersione nelle matrici per la tendenza a raggrumarsi a causa delle forze di Van Der Waals che agiscono a quella scala
 - Difficoltà di connessione con le matrici dato che, sottoposti a sforzo, tendono a sfilarsi anziché trasmettere il carico
 - Superficie troppo «liscia» che deve essere funzionalizzata per l'interfaccia

Prestazioni elettriche

- In campo elettrico hanno confermato le ottime prestazioni e stanno prendendo piede nell'elettronica
- E' di pochi giorni fa la notizia della realizzazione di un **transistor costituito da un singolo nanotubo** che prelude a un ulteriore passo nella miniaturizzazione dei circuiti smentendo la prossima fine della legge di Moore

Grafene

- Consiste in un foglio di grafite di spessore monoatomico e coincide con un nanotubo tagliato lungo una generatrice
- Le proprietà sono state studiate a partire dagli anni '90 ma solo nel 2004 Geim e Novoselov escogitarono un modo relativamente semplice per ottenere foglietti di grafene puro esfoliando la grafite e ne rivelarono le possibilità di sviluppo



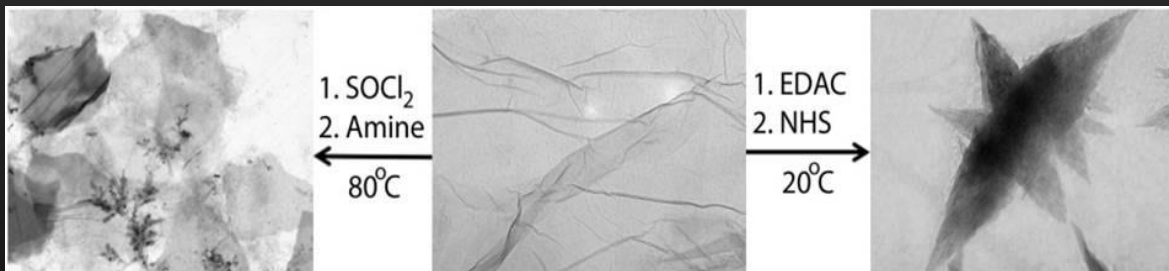
Struttura della grafite



Fogli di grafene puro

Grafene

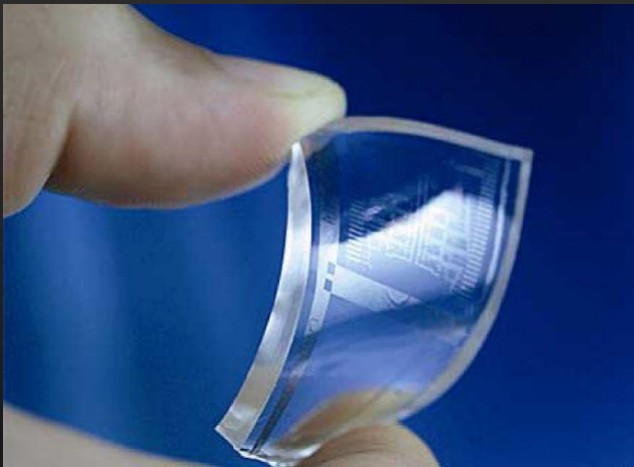
- Le proprietà chimico-fisiche del grafene sono eccezionali:
 - Altissima mobilità degli elettroni che acquistano proprietà particolari quindi alta conducibilità elettrica e termica
 - Grande stabilità meccanica e caratteristiche elastiche simili a quelle dei nanotubi
 - Nonostante lo spessore monoatomico è impermeabile ai gas e a tutte le molecole
 - Chimicamente stabile all'aria e alla luce
 - Può essere funzionalizzato per modificarne le proprietà



Comportamento del grafene alla temperatura e all'attacco chimico

Grafene

- Le applicazioni sono potenzialmente enormi, alcune di queste:
 - Schermi sottilissimi e flessibili
 - Sensori di tutti i tipi e di dimensioni microscopiche
 - Nuovi processori più veloci
 - Elettrodi ultraporosi per batterie di lunga durata
 - Filtri molecolari
 - Nanocarica per compositi tradizionali di cui modificare le prestazioni meccaniche ed elettriche



Schermi flessibili

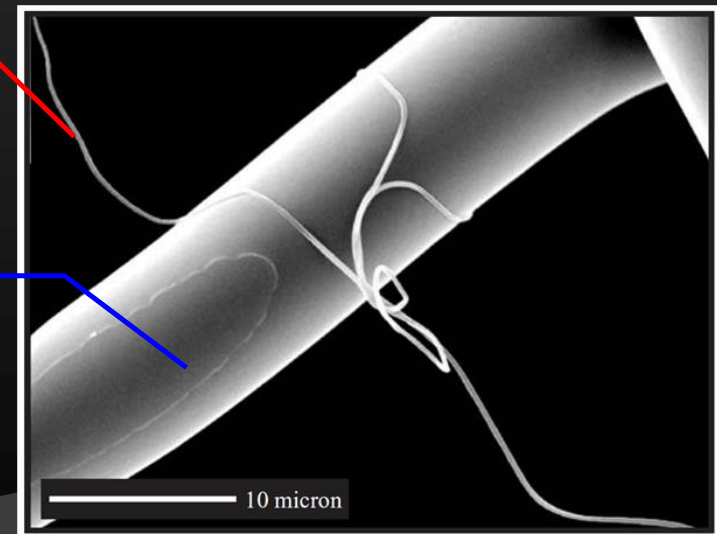
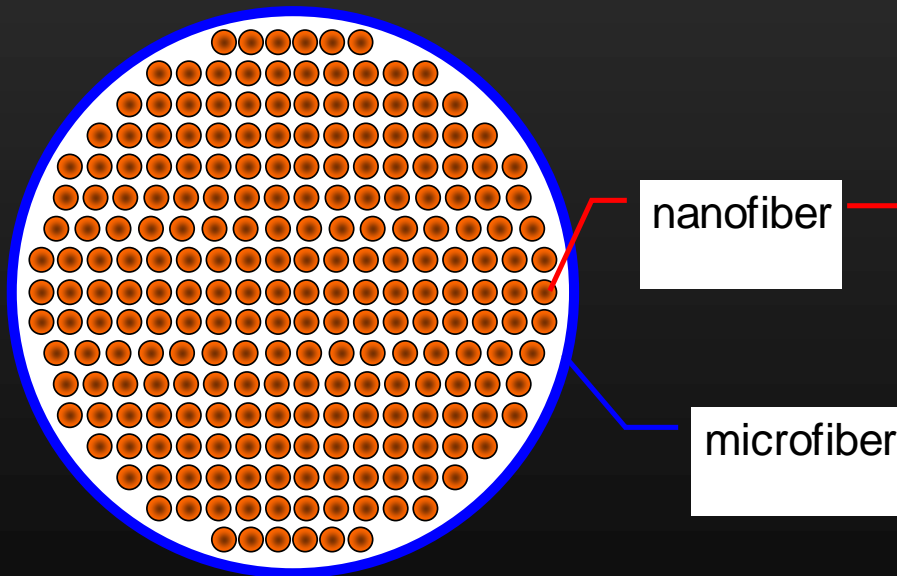
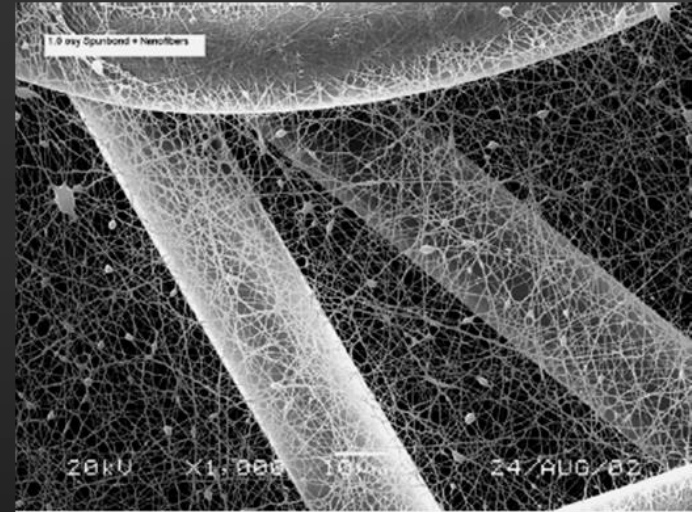


- Lo sviluppo è comunque ancora alle prime fasi:
 - Il grafene puro esiste solo in laboratorio e vari contaminanti ne riducono le proprietà
 - L'interfaccia con i polimeri è difficoltosa come per i nanotubi
 - Anche la dispersione in soluzione ha gli stessi problemi dei nanotubi

Nanofibre

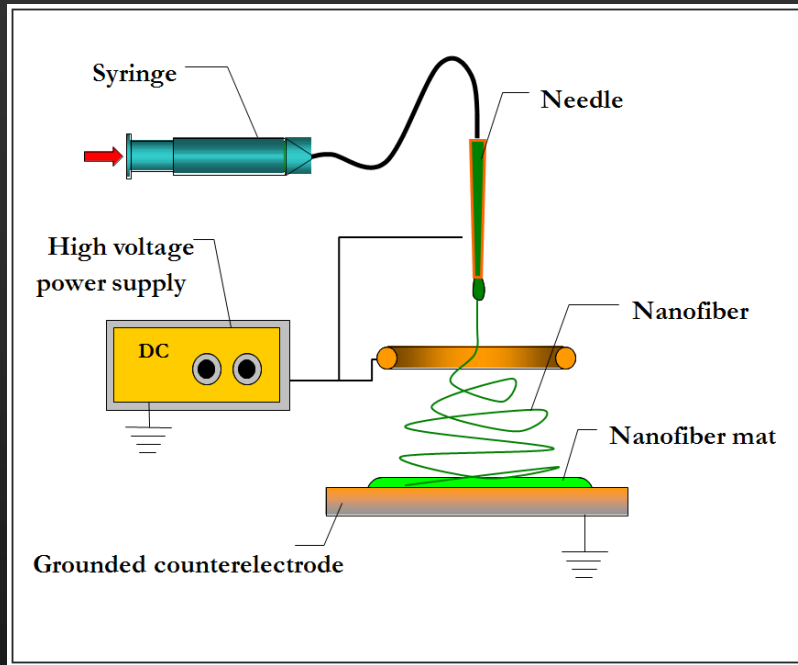
➤ Le nanofibre hanno dimensioni 2 o 3 ordini di grandezza inferiori a quelle delle fibre di carbonio, possono avere forme diverse ed essere costituite da molti materiali fra cui:

- Materiali poliammidici (Nylon)
- Materiali poliuretanic
- Materiali aramidici (Kevlar, Nomex)
- Materiali acrilici
- Carbonio
- Materiali ceramici (TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3)



Nanofibre

- Le nanofibre vengono ottenute normalmente tramite processi di elettrofilatura (electrospinning) :

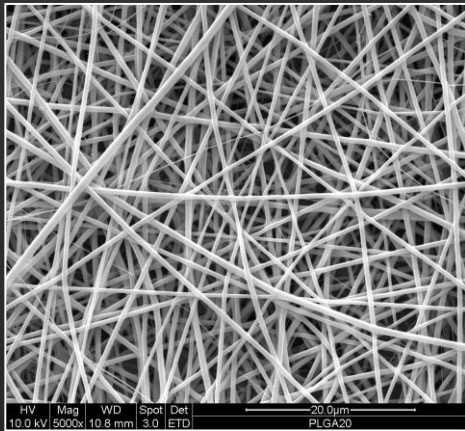


Schema Electrospinning

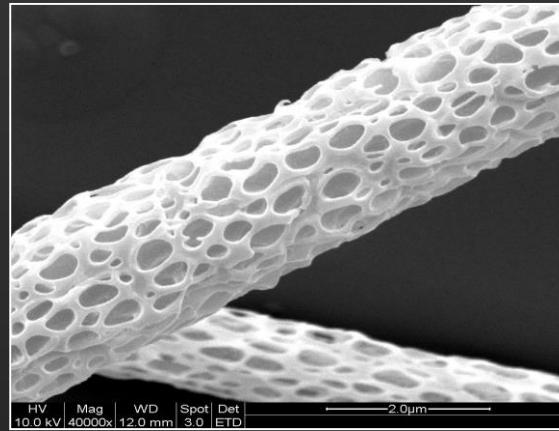
Produzione di nanofibre

Nanofibre

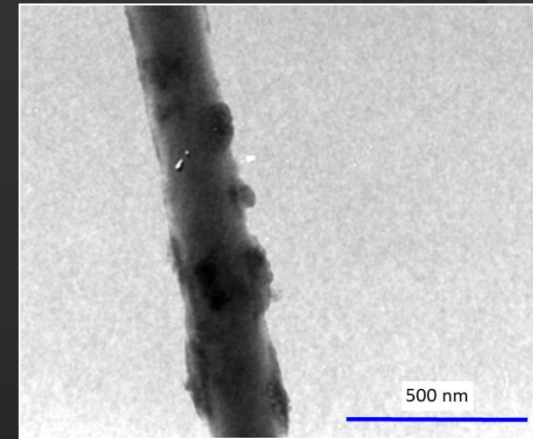
➤ Tipologie di nanofibre :



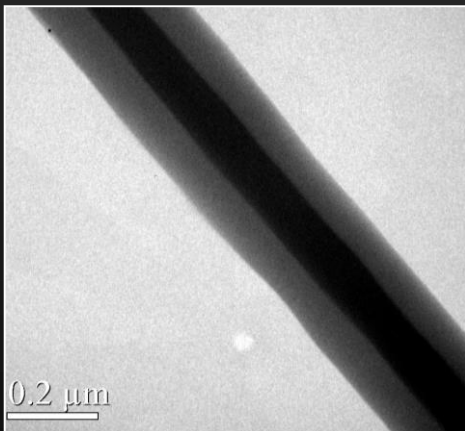
Fibre piene



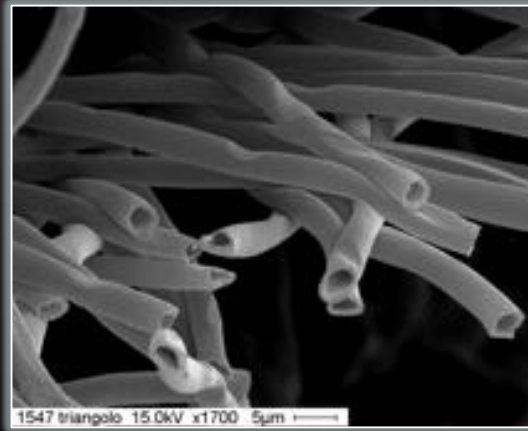
Fibre porose



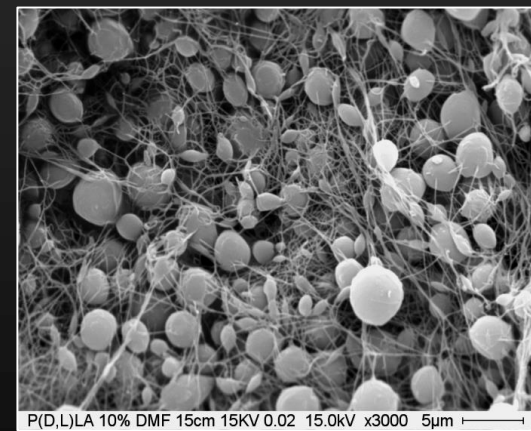
Fibre composite



Fibre con nucleo



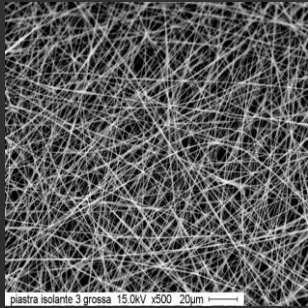
Fibre cave



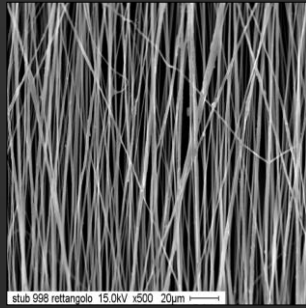
Fibre perlacel

Nanofibre

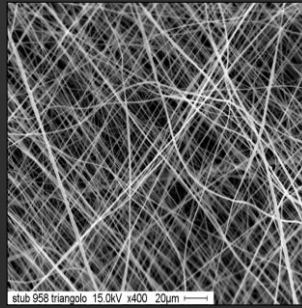
- Le nanofibre vengono usualmente prodotte in sottilissime veli più o meno orientati:



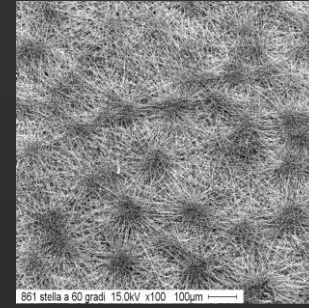
Random



Allineate



Incrociate



A stella

- Le applicazioni sono moltissime, alcune di queste:

- Strati di rinforzo contro l'impatto e la delaminazione nei compositi
- Controllo del comportamento vibratorio dei compositi
- Vettore (per le nanofibre cave) di nanoparticelle da distribuire uniformemente nel composito
- Mascherine, filtri, protezione di ferite in ambito medico
- Filtri in campo meccanico - automotive
- Membrane per celle a combustibile
- Isolante nei condensatori
- Tessuti tecnici ad alte prestazioni

Il futuro delle nanotecnologie

- Ci aspetta un futuro estremamente interessante ma con luci ed ombre che dovrà essere governato con molta intelligenza:
 - Avremo un mondo in cui le nanotecnologie saranno sempre più diffuse fino a permeare ogni attività umana
 - La nostra vita sarà piena di sensori che faranno in modo da garantirci il massimo comfort e il minimo rischio in casa, negli abiti, nei mezzi di trasporto, nell'industria
 - In medicina saranno possibili in tempi brevissimi analisi oggi impensabili e farmaci che potranno raggiungere la malattia nel punto preciso senza danneggiare altre parti
 - In elettronica proseguirà la miniaturizzazione arrivando a decine di miliardi di transistor per mm^2 e tutte le cose che normalmente usiamo saranno computerizzate
 - Le applicazioni in biologia e in genetica porranno molti problemi etici
 - Cresceranno i problemi di sicurezza e salute e le regole di utilizzo delle nanotecnologie dovranno essere molto stringenti