

POLITECNICO DI TORINO

Laurea magistrale in Ingegneria Meccanica
Sessione Marzo-Aprile 2025

Caratterizzazione meccanica di compositi in fibre di carbonio unidirezionale trattate con tecnologia al plasma a base azoto



**Politecnico
di Torino**



Relatori

Prof. Raffaele Ciardiello

Prof. Davide Salvatore Paolino

Relatore aziendale

Ph.D. Domenico D'Angelo

Candidato

Mattia Serafini

Anno Accademico 2024/2025

Abstract

In questo studio viene valutata l'efficacia del trattamento superficiale al plasma su un tessuto di fibre di carbonio unidirezionali per migliorare l'adesione con una resina epossidica nella fabbricazione di compositi a matrice polimerica rinforzata con fibre di carbonio (CFRP), mirando a un incremento della resistenza alla delaminazione e della resistenza a flessione. Il trattamento è stato effettuato utilizzando la tecnologia dell'Atmospheric Pressure Plasma (APP). La tecnologia adottata è stata selezionata per la sua capacità di operare a pressione atmosferica e per la potenziale scalabilità industriale. È stato usato l'azoto come gas vettore perché consente la formazione di gruppi funzionali sulla superficie delle fibre, promuovendo legami chimici più forti con la resina epossidica. I parametri di processo del plasma, quali la portata del gas, la distanza delle fibre dal plasma e la velocità di trattamento, sono stati variati sistematicamente per ottimizzare la funzionalizzazione superficiale delle fibre.

L'analisi spettroscopica Raman è stata impiegata per identificare i gruppi funzionali creati sulla superficie delle fibre, mentre la spettroscopia di emissione ottica (OES) è stata utilizzata per monitorare le specie chimiche nel plasma e correlarle con l'efficacia del trattamento. La morfologia superficiale delle fibre prima e dopo il trattamento è stata valutata tramite Scanning Electron Microscopy (SEM), e la composizione chimica delle fibre è stata analizzata con Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

I compositi CFRP sono stati prodotti mediante infusione in vuoto, confrontando campioni con fibre non trattate e fibre trattate in diverse condizioni di processo del plasma.

La resistenza alla delaminazione dei compositi è stata valutata mediante test di frattura in modo I utilizzando il test Double Cantilever Beam (DCB) secondo la normativa ASTM D5528, evidenziando un miglioramento significativo dell'adesione tra le fibre trattate e la matrice epossidica. Lo studio mira a identificare i migliori parametri di processo per una futura industrializzazione del trattamento, tenendo conto delle potenziali differenze nell'efficacia del trattamento rispetto all'utilizzo di tessuti intrecciati o miscele di gas contenenti idrogeno diverse da quelle unicamente a base azoto.

Indice

Abstract	1
Indice delle figure	5
Indice delle tabelle	6
1 Introduzione	7
1.1 Dal carbonio ai compositi	15
1.1.1 Fibre di carbonio	16
1.1.2 Carbon Fiber Reinforced Polymers	22
1.2 Meccanica della frattura	27
1.3 Il plasma e la sua chimica	32
1.4 Tecnologie di trattamento al plasma	35
1.4.1 Atmospheric Pressure Plasma	36
2 Materiali e Test	40
2.1 Materiali	40
2.2 Impianto di Trattamento al Plasma Atmosferico: componenti e configurazione	43
2.3 Caratterizzazioni chimiche	49
2.3.1 Analisi OES	49
2.3.2 Analisi Raman	52
2.3.3 Analisi SEM-EDS	58
2.4 Processo di realizzazione dei provini di CFRP	67
2.5 Analisi della tenacità a frattura - DCB	74
3 Risultati	81
3.1 Risultati dell'analisi della tenacità a frattura - test DCB	81
Conclusioni	90
Bibliografia	96
Ringraziamenti	97

Indice delle figure

1	Orbitali sp^2 del carbonio [21]	15
2	Schema del processo "wet spinning" [22]	17
3	Struttura chimica del PAN [22]	18
4	Ciclo di stabilizzazione ossidativa [22]	19
5	Variatione della struttura del PAN al variare della temperature di carbonizzazione [22]	20
6	Schema del processo di sizing [22]	21
7	Dalla struttura grafitica delle fibre di carbonio al rotolo commerciale di fibre di carbonio [22]	21
8	Generica struttura di un epossido [23]	23
9	Modello microscopico semplificato di un composito [24]	24
10	Esempio di stacking sequence di un composito [23]	24
11	Caratteristica flessione-deformazione di un composito con fibre di carbonio unidirezionali poste in direzione longitudinale [25]	26
12	Modi di frattura [27]	28
13	Legge di coesione [27]	29
14	Sistema di riferimento dell'apice della cricca [27]	30
15	Schema di un Test MMB [30]	31
16	Schema della torcia di una tecnologia APP [34]	38
17	Ulteriore esempio di una torcia APP [35]	39
18	Binding esterno (sinistra) e interno (destra)	41
19	Banco di prova dell'impianto di trattamento al plasma con tecnologia APP	43
20	Generatore FG5001 [37]	44
21	PCU [37]	45
22	Il sistema PFW1004 e l'ugello 36602/36603 [37][38]	46
23	Sistema di movimentazione a 3 assi Janome JR3000	46
24	Trattamento al plasma delle fibre di carbonio in azione	48
25	Sonda OES collegata allo spettrometro	50
26	Spettro OES con tensione di riferimento 70%	50
27	Spettri OES con tensione di riferimento 85%	51
28	Spettri OES con tensione di riferimento 100%	51

29	Tipico spettro Raman di una fibra di carbonio [42]	53
30	Spettro Raman del caso A	55
31	Spettro Raman del caso B	55
32	Spettro Raman del caso C	56
33	Spettro Raman del caso D	56
34	Spettro Raman del caso E	57
35	Macchina TESCAN MIRA 3 (sinistra) e interno macchina (destra)	60
36	Sede dei campioni per l'analisi SEM-EDS	60
37	Immagini con SEM per i casi: (a) Caso A, (b) Caso B, (c) Caso C, (d) Caso D	61
38	Rimozione di inquinante dopo il trattamento al plasma: (sinistra) fibra non trattata, (destra) fibra dopo il trattamento	62
39	Fusione localizzata del binding	63
40	Spetto EDS dei quattro campioni: (a) Caso A, (b) Caso B, (c) Caso C, (d) Caso D	64
41	Vetro di lavoro del composito con zona di lavoro delimitata dal sealant tape	68
42	Inizio stacking sequence con foglio d'alluminio per la creazione della pre-cricca	68
43	Fine stacking sequence e chiusura con la vacuum bag	69
44	Schema riassuntivo della vacuum-infusion [39]	70
45	Preparazione della resina per l'infusione	70
46	Infusione della resina	71
47	Lastra posizionata nella macchina di taglio ad acqua Wazer	71
48	Provini per il test DCB	72
49	Pre-cricca di un provino DCB	72
50	Caratteristica forza-spostamento di test DCB ed ENF per provini di diverso spessore [49]	73
51	Provino con blocchetti e righello	74
52	Provino montato nella macchina di prova MTS per mezzo di pin	74
53	Curva R [52]	75
54	Dimensioni caratteristiche del provino da normativa [52]	76
55	Analisi di regressione lineare con metodo dei minimi quadrati per calcolo del parametro m [52]	77
56	Tipica caratteristica forza-spostamento da normativa [52]	78
57	Modified Beam Method [52]	79

58	Modified Compliance Calibration [52]	80
59	Macchina di carico MTS	80
60	Grafici forza spostamento NPC per il caso di fibre non trattate	81
61	Grafici forza spostamento NPC per il caso di fibre trattate a distanza di 8 mm	82
62	Grafici forza spostamento NPC per il caso di fibre trattate a distanza di 10 mm	82
63	Grafici forza spostamento PC per il caso di fibre non trattate	83
64	Grafici forza spostamento PC per il caso di fibre trattate a distanza di 8 mm	84
65	Grafici forza spostamento PC per il caso di fibre trattate a distanza di 10 mm	84
66	Andamento di G_{IC} per il caso di fibre non trattate	86
67	Andamento di G_{IC} per il caso di fibre trattate a distanza di 8 mm	86
68	Andamento di G_{IC} per il caso di fibre trattate a distanza di 10 mm	87
69	Propagazione di 3 mm della cricca per un provino del caso B:prima della propagazione (sinistra), dopo la propagazione (destra)	88
70	Propagazione di 3 mm della cricca per un provino del caso A:prima della propagazione (sinistra), dopo la propagazione (destra)	88

Indice delle tabelle

1	Proprietà delle fibre di carbonio unidirezionali [36]	40
2	Proprietà della resina IN2 [36]	42
3	Parametri di processo del trattamento al plasma	47
4	Parametri di potenza usati per gli spettri OES	50
5	Valori dei picchi caratteristici dello spettro dell'azoto per i tre casi	52
6	Parametri del processo di trattamento al plasma delle fibre di carbonio sottoposte ad analisi Raman	54
7	Risultati della spettroscopia Raman	57
8	Parametri dei casi analizzati al SEM	61
9	Quantità di C, O e N presenti nei campioni di fibra di carbonio analizzati al SEM	65
10	Dimensioni di provini con spessore inferiore a 3 mm nella bibliografia	73
11	Valori di G_{IC} ottenuti dal carico NPC del test DCB	83
12	Valori di G_{IC} ottenuti dal carico PC del test DCB	85
13	Valori medi dell'andamento di G_{IC} durante la propagazione per i tre casi studio	87
14	Variazioni percentuali dei valori di tenacità a frattura di modo I rispetto al composito con fibre non trattate al plasma con risultati delle caratterizzazioni chimiche	89

1 Introduzione

I compositi a matrice polimerica rinforzati con fibre di carbonio (CFRP) rappresentano una classe di materiali avanzati ampiamente utilizzati nel settore aerospaziale, automotive ed eolico, grazie al loro elevato rapporto resistenza/peso e alle eccellenti proprietà meccaniche. In particolare, nel settore aerospaziale, gli aerei a lungo raggio di ultima generazione integrano CFRP nella cellula per oltre il 50% del peso. Nell'ambito automobilistico, l'utilizzo di fibre di carbonio offre vantaggi significativi per ridurre la massa del veicolo e migliorarne le prestazioni. Per le applicazioni delle turbine eoliche, l'aumento del modulo specifico delle fibre di carbonio rispetto alle fibre di vetro consente la realizzazione di pale più lunghe e aerodinamicamente più efficienti [1].

Le proprietà meccaniche dei materiali compositi a matrice polimerica rinforzata con fibre di carbonio (CFRP) sono influenzate dall'adesione tra le fibre e la matrice. Un legame inadeguato tra la matrice polimerica e le fibre compromette le prestazioni meccaniche del composito. Questo fenomeno è particolarmente rilevante nei materiali con matrici termoplastiche, a causa della loro elevata viscosità. Tra i metodi più diffusi per la produzione di compositi ad alte prestazioni, l'impiego di fibre pre-impregnate (prepregs) rappresenta una strategia consolidata a livello industriale. In alternativa, l'adozione di additivi e il trattamento superficiale delle fibre consentono di migliorare il trasferimento del carico dalla matrice alle fibre, contribuendo all'ottimizzazione delle proprietà meccaniche del composito [2].

Una potenziale area di miglioramento nella preparazione dei materiali compositi riguarda l'inserimento di nanofiller. In questo contesto, Li et al.[3] hanno impiegato fibre di carbonio cresciute in fase vapore (VGCF - Vapor Grown Carbon Fiber) come additivo, inserendole nel piano medio di un composito a base di fibra di carbonio unidirezionale. I risultati di un test DCB (Double Cantilever Beam) condotto su piastre trattate con diverse densità di VGCF evidenziano un significativo miglioramento delle proprietà di resistenza alla delaminazione, rispetto ai compositi fabbricati con fibre non trattate.

Il trattamento superficiale delle fibre è una valida alternativa che evita l'utilizzo di additivi nel composito. Diverse tipologie di trattamenti sono stati sviluppati al fine di ottenere un miglioramento dell'adesione tra le fibre e la matrice, che risultino in un incremento

delle proprietà meccaniche del composito. Tiwari et al.[4] hanno descritto differenti varietà di trattamenti superficiali e i miglioramenti che ne conseguono. Una migliore bagnabilità della fibra è stata ottenuta con conseguente diminuzione dell'angolo di contatto. Il legame tra matrice e fibra è migliorato a livello chimico attraverso la creazione di nuovi gruppi funzionali ed a livello meccanico con un aumento della porosità delle fibre (etching), creando nuove zone di legame con la matrice. Infine, una migliore pulizia delle fibre viene ottenuta attraverso il trattamento superficiale, aumentando la superficie a disposizione della matrice per legarsi alle fibre.

L'ossidazione delle fibre si configura come un metodo efficace per la generazione di gruppi funzionali acidi sulla loro superficie [4]. Jang et al. [5] hanno analizzato l'effetto di un trattamento a base di acido nitrico variando i tempi di esposizione, evidenziando un miglioramento dell'adesione tra fibra e matrice. Il processo ha determinato un incremento sia della resistenza a flessione che della resistenza al taglio interlaminare. Dal punto di vista chimico, è stato osservato un aumento del rapporto O_{1s}/C_{1s} , confermando le modificazioni nella composizione superficiale delle fibre.

Un metodo alternativo per il trattamento superficiale delle fibre prevede l'uso dei raggi gamma. Wan et al. [6] hanno esposto le fibre di carbonio a radiazione gamma, rilevando un incremento della rugosità superficiale, simile a quello osservato nei processi di ossidazione. Dal punto di vista meccanico, tale trattamento ha migliorato la resistenza a flessione e a taglio, grazie a un rafforzamento del legame tra matrice e fibra, derivante dall'aumento della concentrazione di gruppi carbossilici sulla superficie delle fibre.

Zhang et al.[7] hanno sottoposto le fibre di carbonio ad un bagno in una soluzione alcolica di $LaCl_3$ per 5 ore, noto come trattamento alle terre rare. La fibra trattata presenta una maggiore rugosità post processo. Dal punto di vista chimico, si è osservato un incremento del rapporto O_{1s}/C_{1s} , attribuibile al potere ossidativo dello ione La^{3+} . Inoltre, l'aumento della concentrazione di gruppi carbossilici ha determinato un incremento dell'energia superficiale, della polarità e della bagnabilità della fibra. Di conseguenza, la resistenza a flessione del composito trattato è aumentata del 10,4%.

A differenza dei metodi sopra citati, questo studio si concentra sul trattamento superficiale delle fibre con tecnologia al plasma, offrendo un'alternativa promettente per migliorare l'adesione fibra-matrice nei compositi senza comprometterne le proprietà meccaniche. Il plasma è definito come un mezzo elettricamente conduttore generalmente costituito da elettroni

caricati negativamente, ioni caricati positivamente e atomi o molecole neutre o entrambi [4]. Lo scopo principale del trattamento superficiale al plasma delle fibre di carbonio è quello di modificare le strutture chimiche e fisiche del loro strato superficiale, migliorando la forza di legame fibra-matrice, ma senza influenzare le loro proprietà meccaniche di base. I trattamenti al plasma possono favorire diversi meccanismi di adesione:

- Pulizia delle fibre da agenti contaminanti;
- Rimozione di materiale dalle fibre dovuto ai processi chimici, con conseguente aumento della rugosità (etching);
- Incremento dell'energia superficiale della fibra e conseguente aumento della bagnabilità;
- Creazione di nuovi gruppi funzionali sulla superficie da cui un legame chimico più forte con la matrice.

Le applicazioni della tecnologia al plasma variano principalmente in base alla pressione di lavoro. La macchina utilizzata in questo studio opera a pressione atmosferica, sebbene esistano dispositivi che permettono di controllare la pressione all'interno della camera di lavoro, in cui il tessuto viene esposto al plasma. Tang et al. [8] hanno utilizzato una tecnologia a bassa pressione (250 mTorr) per trattare delle fibre di carbonio. Le particelle del plasma, in un ambiente a bassa pressione, hanno un'energia cinetica maggiore rispetto alle particelle in pressione atmosferica, favorendo l'etching sulle fibre. Inoltre, fenomeni di bruciatura del tessuto sono attenuati dalla minor densità del plasma dovuta al vuoto generato in camera.

Le principali tecnologie di trattamento al plasma a pressione atmosferica includono il Dielectric Barrier Discharge (DBD) e l'Atmospheric Pressure Plasma (APP). Il DBD genera plasma tramite due elettrodi separati da un materiale dielettrico, con il tessuto posizionato tra di essi per ricevere il trattamento. La tecnologia Atmospheric Pressure Plasma (APP) si basa sulla ionizzazione di un gas attraverso l'utilizzo di elettrodi. Questo processo di ionizzazione crea un plasma che viene successivamente canalizzato e direzionato attraverso un tubo di uscita. All'estremità del tubo è posizionato un ugello, che ha la funzione di erogare il plasma sulla superficie del materiale da trattare.

L'energia applicata dal processo di APP dissocia il gas in elettroni, ioni, radicali liberi e altre specie eccitate metastabili. I radicali liberi e gli elettroni creati nel plasma collidono

con la superficie del materiale esposto, rompendo i legami covalenti e generando radicali liberi. La superficie del materiale attivata può quindi combinarsi facilmente con le specie gassose eccitate, fornendo gruppi chimicamente reattivi. Poiché il trattamento al plasma causa cambiamenti solo a una profondità limitata (alcuni strati molecolari), le proprietà di massa delle fibre non subiscono variazioni significative. Il processo al plasma può essere facilmente controllato attraverso diverse variabili indipendenti, come la portata del gas, la pressione, la potenza in ingresso e il tempo di trattamento [9].

Huang et al.[10] hanno utilizzato la tecnologia DBD per trattare fibre di carbonio VACF al variare del tempo di esposizione al plasma e della potenza. Le fibre hanno mostrato un incremento marginale della rugosità superficiale dovuto al fenomeno di etching, senza impatti significativi sulle proprietà meccaniche, evidenziando al contempo una maggiore presenza di atomi di azoto.

Una volta definita la tecnologia al plasma da utilizzare, è necessario considerare una serie di parametri operativi che influenzano significativamente l'efficacia del trattamento. Tali parametri devono essere accuratamente selezionati e calibrati in funzione delle caratteristiche specifiche del tessuto da trattare e della matrice polimerica utilizzata. I principali parametri da considerare includono l'intensità del plasma, la potenza e la portata del gas che influenzano l'energia delle specie presenti nel plasma e, di conseguenza, la loro capacità di interagire con la superficie del tessuto. La distanza tra il tessuto e il plasma deve essere attentamente considerata, poiché una distanza ridotta favorisce il processo di etching, mentre un'applicazione a distanza eccessiva non consente di ottenere la manipolazione chimica desiderata sulla superficie delle fibre. Nel caso del DBD, la distanza di applicazione del plasma è determinata dallo spazio tra gli elettrodi, mentre nell'APP dipende dalla distanza dell'ugello. Infine, è fondamentale scegliere il tipo di gas per il trattamento.

L'ottimizzazione dei parametri di processo permette di modificare chimicamente le superfici delle fibre di carbonio, in modo da migliorarne l'adesione con diversi tipi di matrici. La scelta del gas vettore (ossigeno, azoto, argon, aria, idro-azoto) dipende dalla composizione chimica della matrice e dal materiale da trattare, dalla sua composizione e reattività. Sun et al.[11] hanno effettuato una revisione degli effetti chimici dovuti alla tipologia di gas usato come plasma. L'azoto forma delle ammine (NH_2) e gruppi C-NH che possono reagire con gli acidi e modificare l'idrofilia della superficie grazie alla loro capacità di formare legami idrogeno con le molecole d'acqua. Moosburger-Will et al. [12] hanno trattato al plasma

delle fibre di carbonio con gas NH_3 per migliorarne l'adesione con una resina epossidica indurita con ammina. Il trattamento influenza un aumento del livello di ossigeno e azoto con la creazione di gruppi $-\text{CONH}_2$, $-\text{C}-\text{NH}_2$ e $-\text{C}=\text{NH}$ che aumentano la bagnabilità della fibra.

Diversi studi hanno esplorato l'efficacia del trattamento al plasma per migliorare le proprietà dei compositi a matrice polimerica rinforzata con fibre di carbonio. Tali studi evidenziano come il trattamento al plasma possa essere efficacemente impiegato per modificare le proprietà superficiali delle fibre di carbonio, migliorando l'adesione con la matrice e, di conseguenza, le prestazioni del composito finale. La scelta dei parametri di processo è fondamentale per ottenere i risultati desiderati e ottimizzare le proprietà del composito.

Un trattamento APP con gas aria è stato usato da Zhang et al. [13] su un tessuto di fibre di carbonio a trama intrecciata con l'obiettivo di migliorare la loro capacità di rinforzo in compositi veneer-based. Il parametro della potenza del plasma è stato ottimizzato mantenendo costante la distanza di 1 mm dalle fibre e la velocità di passata del plasma sulle fibre di 8 m/min. La bagnabilità della fibra è aumentata grazie alla formazione di nuovi gruppi carbossilici e all'incremento del rapporto O/C, per ogni livello di potenza del plasma applicato.

Giorcelli et al.[14] hanno confrontato la tecnologia APP con il trattamento al plasma a bassa pressione (LPP) e con l'active screen plasma (ASP). I risultati hanno mostrato un aumento del rapporto O/C per le tre tecnologie. L'Atmospheric Plasma Pressure si è dimostrata più conveniente delle altre per la capacità di innestare atomi di ossigeno nella superficie in breve tempo (10 s).

Schneller et al.[15] hanno sottoposto al trattamento al plasma fibre di carbonio vergini e riciclate, sotto forma di tessuto sized e desized. Sono stati utilizzati due tipi di gas, azoto e monossido d'azoto, ottimizzando i parametri di potenza e distanza. Sono state effettuate caratterizzazioni chimiche per valutare la creazione di nuovi gruppi funzionali e caratterizzazioni meccaniche per calcolare il modulo elastico e la tensione di rottura delle fibre. La variazione del diametro delle fibre dopo i trattamenti è risultata minima e rientrante nel margine d'errore del calcolo.

Uno studio sull'impiego del trattamento APP per migliorare l'adesione delle fibre con una matrice di poliestere è stato condotto da Acosta et al. [16], confrontando le proprietà meccaniche del composito con fibre trattate con quelle di un convenzionale CFRP. Prima di sottoporre le fibre al trattamento, le fibre sono state lavate con acetone a 50°C per 30 minuti al fine di rimuovere eventuali tracce di sizing presenti sulla superficie delle fibre. Il trattamento al plasma è stato eseguito utilizzando gas aria, con una portata di 15 l/min e una velocità di passaggio di 15 mm²/min. Successivamente, le fibre trattate sono state immerse in una soluzione acida contenente gruppi tiolici, con l'obiettivo di rafforzare ulteriormente il legame chimico tra la fibra e la matrice. L'immersione è stata protratta per 3 ore a una temperatura di 50°C.

Lee et al. [17] hanno utilizzato una miscela di argon e ossigeno per trattare fibre di carbonio riciclate, con l'obiettivo di ottimizzare il tempo di esposizione al trattamento. Le fibre sono state sottoposte preliminarmente a desizing mediante immersione in acetone a 60°C per 30 minuti. Le portate dei gas impiegati sono state di 4 l/min per l'argon e 0,02 l/min per l'ossigeno. Il trattamento è stato condotto con una potenza di 250 W e una distanza di 2 mm tra le fibre e l'ugello. Le fibre sono state fatte scorrere a una velocità di 50 mm/s, mentre il tempo di trattamento è stato variato tra 0,5 e 7 minuti. I risultati di questo studio/indagine hanno evidenziato che il tempo ottimale di trattamento corrisponde a 1 minuto, in quanto in questa specifica condizione si minimizza il rischio di danneggiamento delle fibre, si promuove la formazione di gruppi funzionali O=C-O e si registra un incremento dell'energia superficiale, il che si traduce in un miglioramento dell'adesione con la resina.

Per valutare l'efficacia del trattamento al plasma, si ricorre a diverse tecniche di analisi. Le caratterizzazioni chimiche rivestono un ruolo fondamentale nel fornire informazioni dettagliate sulla capacità adesiva delle fibre, mediante la valutazione dei gruppi funzionali presenti sulla loro superficie. Tra le tecniche chimiche più comunemente impiegate per questo scopo, spiccano la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e la spettroscopia Raman. La spettrometria di emissione ottica (OES) è una tecnica che analizza lo spettro di emissione del plasma, fornendo informazioni sul potere emissivo delle specie atomiche e molecolari presenti nel gas di processo e sulla loro correlazione con l'efficacia del trattamento.

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) consente di identificare gli elementi chimici presenti sulla superficie di un materiale e di determinarne la composizione elementare e lo stato chimico. Chang et al. [18] hanno analizzato lo spettro C 1s per un trattamento al

plasma a base di azoto, evidenziando un picco principale sp^3 C-C a un'energia di legame di 284,8 eV e un picco secondario C-O a 286,1 eV. Dopo il trattamento della fibra, lo spettro mostra la comparsa di gruppi addizionali C=O (287,3 eV) e COOH (288,7 eV), indicando la generazione di gruppi carbossilici sulla superficie. Questi gruppi funzionali svolgono un ruolo fondamentale nel promuovere un miglioramento del legame con la matrice polimerica. Inoltre, l'analisi dello spettro N 1s mostra l'assenza di picchi distintivi nel materiale non trattato, mentre, dopo il trattamento, emerge un picco significativo N 1s, che può essere scomposto in un picco principale C-N (399,3 eV) e un picco secondario NR_4^+ (401,3 eV).

La spettroscopia Raman è una tecnica spettroscopica che fornisce informazioni sulla struttura molecolare, sulla reattività e sull'organizzazione strutturale di un materiale attraverso l'analisi delle vibrazioni molecolari. Il carbonio presenta uno spettro caratteristico, identificato da Nohara et al. [19], attraverso lo studio di un'analisi Raman su fibre di carbonio trattate con diversi gas, tra cui ossigeno, argon, HNO_3 e HCl. Lo spettro Raman del carbonio è caratterizzato da due bande principali: la banda D1 (disordine) a 1355 cm^{-1} e la banda G (ordine o grafite) a 1582 cm^{-1} . Dall'analisi spettrale è possibile calcolare il rapporto I_D/I_G , che rappresenta il rapporto tra l'intensità della banda di disordine e quella di ordine. Un incremento di questo rapporto è spesso interpretato come un'indicazione di un aumento del disordine superficiale e di una maggiore presenza di siti attivi per l'adesione con la matrice.

Un'analisi tipica per la caratterizzazione del trattamento al plasma è la misurazione dell'angolo di contatto. Una riduzione dell'angolo di contatto dopo il trattamento indica un miglioramento della bagnabilità della fibra, suggerendo una maggiore affinità tra la fibra e la matrice.

L'analisi morfologica, in particolare la microscopia elettronica a scansione (SEM), rappresenta uno strumento prezioso per valutare il fenomeno dell'etching e le modifiche superficiali indotte dal trattamento al plasma. Sebbene l'etching possa potenzialmente deteriorare le proprietà meccaniche della fibra, un aumento controllato della porosità può anche incrementare la disponibilità di siti di adesione tra la matrice e la resina. Pertanto, la selezione appropriata dei parametri di trattamento è cruciale per limitare l'intensità dell'etching, evitando un netto peggioramento delle caratteristiche meccaniche del composito. Lo studio [17] ha sottoposto le fibre a diversi tempi di trattamento, evidenziando che, mentre esposizioni brevi non inducono variazioni morfologiche significative, un aumento del tempo di

trattamento provoca un danneggiamento marcato delle fibre, con una riduzione del diametro e un conseguente deterioramento delle proprietà meccaniche.

La valutazione delle proprietà meccaniche di un composito avviene in conformità alle normative di riferimento, garantendo la standardizzazione e la comparabilità dei risultati. La resistenza alla delaminazione di un CFRP può essere valutata attraverso diversi test, tra cui il test Double Cantilever Beam (DCB), conforme alla normativa ASTM D5528, che permette di studiare la frattura in modo I, e il test End Notched Flexure (ENF), conforme alla normativa ASTM D7905, che consente di analizzare la frattura in modo II. Inoltre, le proprietà meccaniche di un CFRP, quali i moduli elastici a trazione, flessione e taglio, possono essere determinate seguendo le normative riportate in letteratura.

Lo studio [16] ha eseguito il test Double Cantilever Beam (DCB) per confrontare la resistenza a frattura tra un composito CFRP non trattato e un composito formato da fibre sottoposte a trattamento superficiale al plasma seguito da ulteriori trattamenti. I risultati mostrano che il CFRP non trattato presenta una curva forza-spostamento con maggiore pendenza, indicando una richiesta energetica più elevata per l'innesco della cricca. Tuttavia, il composito trattato evidenzia una maggiore resistenza alla propagazione della cricca. È stato osservato un incremento del 50% del modulo di resistenza a frattura per il composito trattato.

Il test DCB su un composito rinforzato con fibre di carbonio PAN-based, trattate mediante tecnologia APP e gas argon, è stato condotto da Park et al. [20]. Il composito trattato ha raggiunto un carico massimo superiore rispetto a quello non trattato. La propagazione della cricca nel composito trattato ha mostrato il fenomeno dello "stick-slip", caratterizzato da decrescite di carico evidenti e ripetitive, seguite da un incremento graduale del carico. Al contrario, nel composito non trattato, la propagazione della cricca è risultata rapida e instabile.

1.1 Dal carbonio ai compositi

Il carbonio è un elemento chimico che occupa la sesta posizione nella tavola periodica e possiede una massa molare di 12,011 g/mol. In natura si trova sia in forma elementare pura, come diamante, grafite e fullerene, sia combinato con altri elementi in composti quali carburi, carbonati, biossido di carbonio, petrolio greggio, gas naturale e carbone. Con i suoi sei elettroni, di cui due nel primo livello energetico e quattro nel secondo, il carbonio forma orbitali ibridi che determinano la sua capacità di assumere diverse strutture [21].

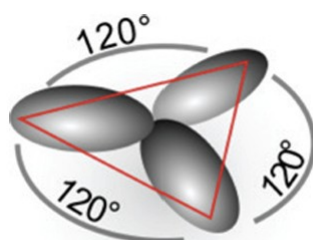


Figura 1: Orbitali sp^2 del carbonio [21]

La grafite è costituita da strati di atomi di carbonio disposti in una struttura planare impilata sovrapposta. Ogni atomo di carbonio presenta un ibrido sp^2 (Figura 1), formando tre legami σ con i tre atomi adiacenti tramite i suoi tre elettroni di valenza. Il quarto elettrone di valenza degli atomi di carbonio si trova in orbitali molecolari π delocalizzati, che risultano dalla combinazione degli orbitali atomici p degli atomi di carbonio, che non sono coinvolti nell'ibridazione e sono perpendicolari agli orbitali sp^2 -ibridi. Tutti i legami C-C nella grafite hanno la stessa lunghezza. Le fibre di carbonio sono costituite principalmente da carbonio a legame sp^2 simile alla grafite, con piccole quantità di carbonio a legame sp^3 . Mediante lo stiramento durante la produzione, è possibile allineare il carbonio grafitico lungo l'asse della fibra. La struttura cristallina, caratterizzata dall'interconnessione di anelli aromatici coniugati, svolge un ruolo fondamentale nel determinare le interazioni tra i diversi piani atomici e nel modulare le proprietà chimiche e meccaniche delle fibre. Le fibre di carbonio presentano un elevato contenuto di carbonio, pari ad almeno il 92% in peso.

1.1.1 Fibre di carbonio

La fibra di carbonio si presenta come un materiale filiforme di notevole lunghezza, caratterizzato da un diametro variabile nell'intervallo compreso tra i 5 e i 10 μm . Gli atomi di carbonio sono disposti in una struttura grafite parallela all'asse delle fibre, che garantisce alta stabilità delle stesse. L'insieme di un migliaio di questi filamenti è detto "tow" o "rowing". Le fibre di carbonio vengono ricavate dai precursori, generalmente polimeri. In commercio, il poliacronitrile (PAN) è il precursore più usato, ma esistono alternative come il "pitch", un polimero viscoelastico derivato dal petrolio. Un processo termico è alla base della formazione delle fibre di carbonio dal PAN, ed è riassumibile in tre fasi:

- Fabbricazione del precursore;
- Stabilizzazione ossidativa;
- Carbonizzazione/grafitizzazione.

Si tratta di un processo che richiede diverse settimane e un notevole consumo di energia per i trattamenti termici. Dopo la carbonizzazione vengono ottenute delle fibre standard. La grafitizzazione è impiegata per ottenere fibre ad alto modulo. Alla fine del processo, le fibre sono costituite per oltre il 95% da carbonio puro [22].

La prima fase della creazione di fibre di carbonio è la fabbricazione del precursore, le cui proprietà influenzeranno quelle delle fibre. Il precursore è generalmente un polimero a catena lunga, la cui composizione può variare a seconda dei produttori. È fondamentale che il precursore abbia una buona percentuale di carbonio, poiché in lavorazione subisce processi chimici che comportano la perdita di circa il 50% della sua massa iniziale sotto forma di gas. Inoltre, l'alta percentuale di carbonio facilita la lavorazione meccanica del polimero iniziale, ottenendo un filato che si avvicina maggiormente al prodotto finale. Il processo di allungamento meccanico è cruciale in quanto diminuisce il diametro delle fibre e garantisce un allineamento delle molecole lungo l'asse della fibra, influenzando le proprietà meccaniche delle fibre di carbonio post-lavorazione. Il processo comunemente utilizzato per la fabbricazione del filato precursore è il "wet spinning".

Due fasi contraddistinguono il wet spinning. La prima è la preparazione del "dope". Per realizzare il dope, l'acrilonitrile viene fatto reagire con co-monomeri, come l'acrilato di metile e il metacrilato di metile, utilizzando un catalizzatore disciolto in solventi come la

dimetilformammide (DMF) o il dimetilsolfossido (DMSO) per formare il poliacrilonitrile. La temperatura di reazione della polimerizzazione è compresa tra 25 e 120 °C, in modo da evitare la solidificazione della miscela. La percentuale di dope è del 15-20% e questa soluzione polimerica passa quindi alla seconda fase, quella di filatura (coagulazione). Nella fase di coagulazione, il PAN disciolto nel solvente organico come supporto viene forzato a passare attraverso fori molto sottili, immersi in un bagno chimico di filatura. In questo bagno, il polimero precipita e si solidifica formando sottili filamenti. Il processo di filatura è responsabile della formazione della struttura molecolare interna della fibra. Il diametro delle fibre così ottenute inizialmente può essere superiore a quello desiderato, e la porosità dei filamenti potrebbe non essere ottimale. Pertanto, le fibre vengono sottoposte a uno stiramento meccanico e lavaggi ripetuti nel corso del processo, al fine di rimuovere i residui di solvente e le disomogeneità e di ottenere il diametro desiderato. Il continuo stiramento assicura un vantaggioso allineamento delle catene molecolari lungo l'asse della fibra, fornendo la base per la successiva formazione della struttura molecolare grafite del carbonio durante il processo di carbonizzazione. Infine, per una migliore lavorazione tessile, viene frequentemente applicato un olio di filatura e la fibra viene avvolta in bobine. In *Figura 2* è schematizzato il processo di fabbricazione della fibra di carbonio a partire dal precursore PAN, che include le fasi di wet spinning.

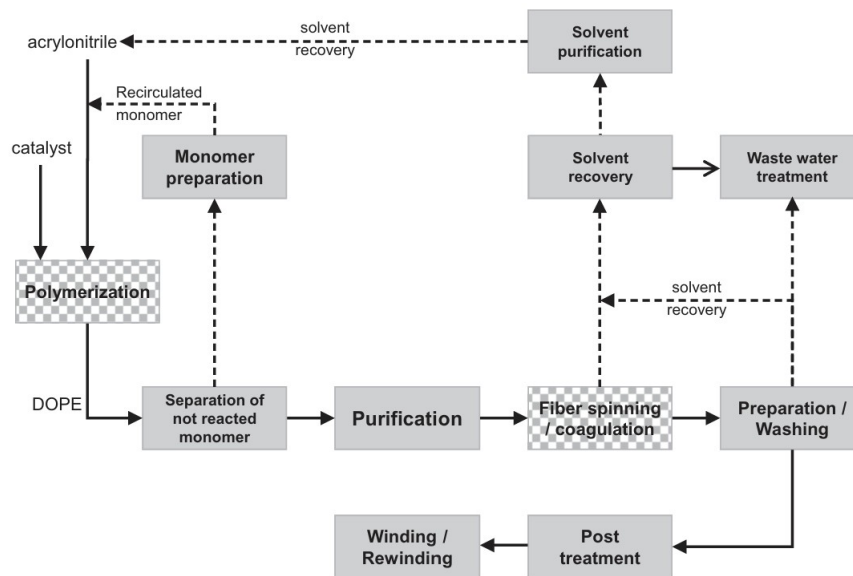
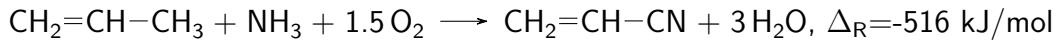


Figura 2: Schema del processo "wet spinning" [22]

Come scritto in precedenza, esistono diversi tipi di precursori tra cui il PAN, che è il più usato sul mercato. Il materiale di partenza del PAN è l'acrilonitrile, prodotto dal processo di

Sohio, una conversione catalitica controllata del propene con ammoniaca e ossigeno puro.



Il poliacrilonitrile è un polimero termoplastico semicristallino con una struttura chimica planare (*Figura 3*). Esso possiede tre proprietà essenziali che lo rendono un eccellente precursore per la produzione di fibre di carbonio:

- Presenta una catena di carbonio continua;
- La sua struttura chimica è ideale per l'avvio della reazione di ciclizzazione, producendo un polimero a scala;
- Il contenuto di carbonio nell'acrilonitrile ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$) è già elevato, circa il 68%, assicurando una resa di carbonio nel PAN del 50-55%, sufficiente per la produzione di fibre ad alto modulo.

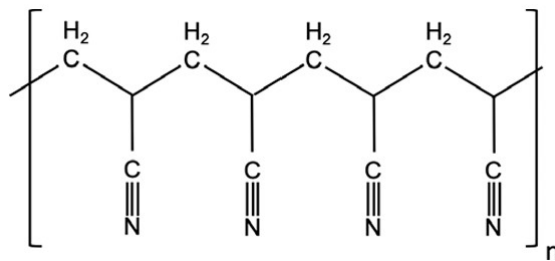


Figura 3: Struttura chimica del PAN [22]

Dopo il processo di fabbricazione, il precursore viene sottoposto a una fase di stabilizzazione ossidativa. Il trattamento termico viene effettuato a una temperatura compresa tra 200 e 300 °C, attraverso il passaggio del precursore in una serie di forni (*Figura 4*). Questa fase consente la formazione di una struttura base stabile delle fibre, necessaria per la loro processabilità alle elevate temperature delle fasi successive. Durante il processo, il PAN attraversa diverse camere di riscaldamento (*Figura 4*), in cui si verificano complesse reazioni chimiche di stabilizzazione, tra cui ciclizzazione e deidrogenazione. Tali trasformazioni determinano una riorganizzazione delle molecole in anelli di piridina (tetraidropiridina, tipica della composizione chimica dei componenti grafittici). Nel corso del trattamento, il colore del PAN subisce una variazione, passando dal bianco al nero (*Figura 4*).Vengono così ottenute delle fibre di carbonio dette PREOX, con un contenuto di carbonio del 60%.

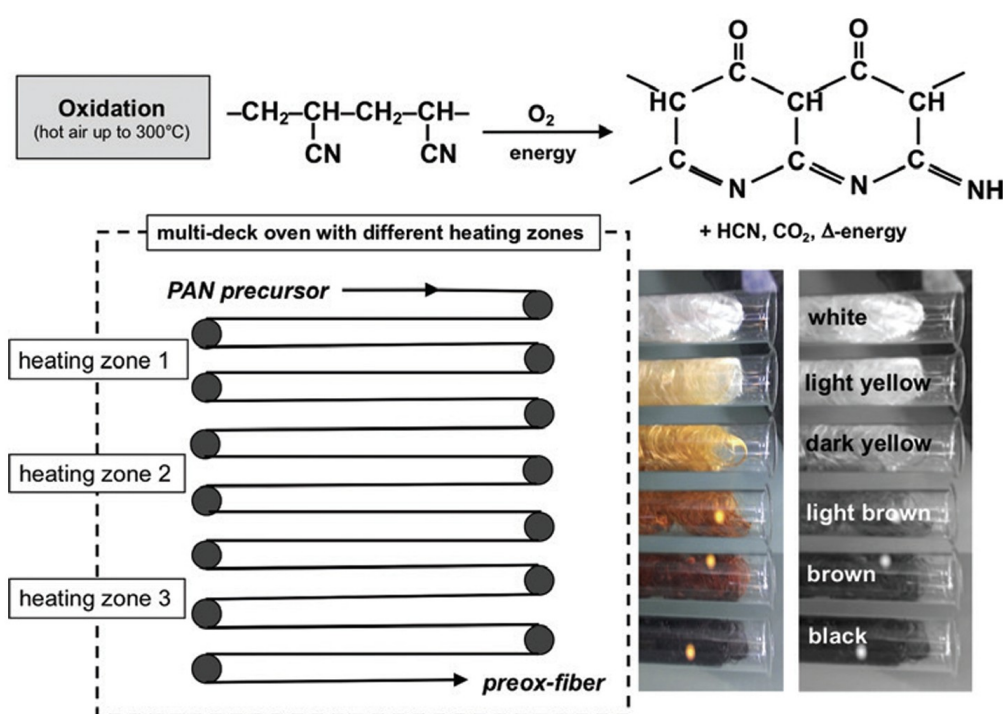


Figura 4: Ciclo di stabilizzazione ossidativa [22]

Le fibre PREOX, termicamente stabili, vengono riscaldate in una fornace, in un'atmosfera di gas inerte per diversi minuti a una temperatura tra 1000 e 3000 °C. L'assenza di ossigeno è fondamentale per evitare che le fibre brucino alle temperature estreme del processo. Questa fase è detta di carbonizzazione, dove le catene di piridina precedentemente ottenute si combinano per formare bande molecolari (strutture grafittiche) scindendo cianuro di idrogeno e azoto. Allo stesso tempo, si verifica un orientamento nella terza dimensione, in modo da sviluppare una struttura simile alla grafite. Con l'aumentare della temperatura di trattamento (fino a 1300 °C per l'alta temperatura di carbonizzazione), la struttura a nastro grafittico risulta più evidente, attraverso un orientamento nella terza dimensione, in modo da sviluppare una struttura simile alla grafite e la progressiva scissione di cianuro di idrogeno e azoto (Figura 5).

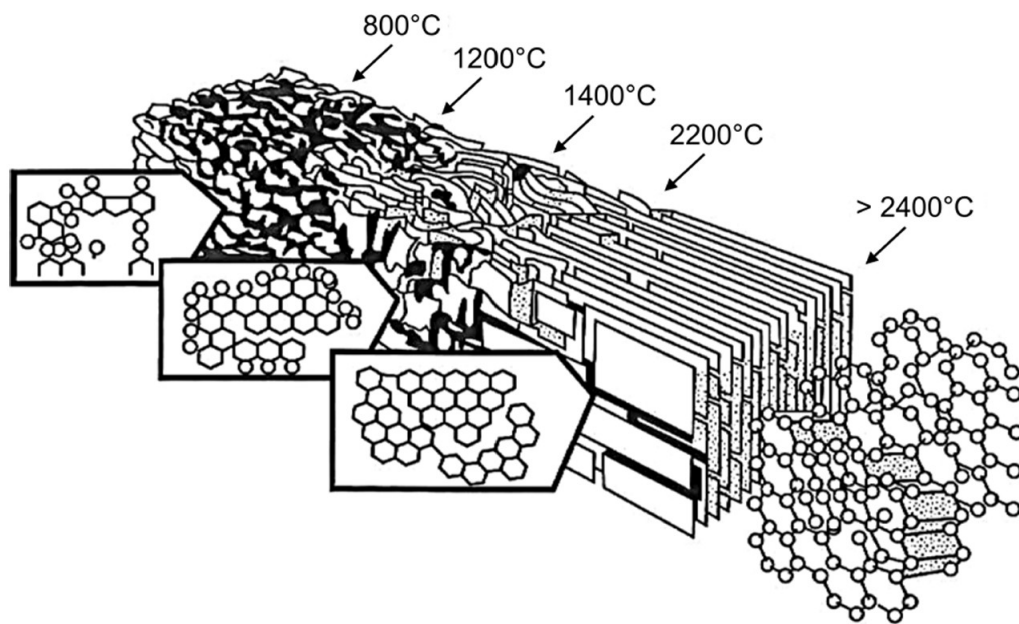


Figura 5: Variazione della struttura del PAN al variare della temperatura di carbonizzazione [22]

La terza fase del processo di fabbricazione è denominata carbonizzazione quando avviene a temperature inferiori a 1600 °C. Questa fase è caratterizzata dalla rimozione degli atomi differenti dal carbonio e dalla formazione di una struttura grafite. Un ulteriore trattamento termico a temperature superiori, tipicamente oltre i 2000 °C, è denominato grafitizzazione. Nella grafitizzazione si assiste a un maggiore allineamento dei piani grafite, con l'obiettivo di ottenere fibre di carbonio con proprietà meccaniche superiori, in particolare un più alto modulo elastico.

Dopo il processo di carbonizzazione/grafitizzazione, la superficie delle fibre di carbonio necessita di essere attivata per migliorare l'adesione con la matrice del composito. Le proprietà meccaniche di un composito migliorano con un legame più forte tra fibra e matrice. I metodi di attivazione della superficie si dividono in non ossidativi (Whisker formation, Elettropolimerizzazione, rivestimento della fibra con pyrocarbon) e ossidativi (Ossidazione a umido, ossidazione termica, ossidazione anodica).

Successivamente all'attivazione, alle fibre viene spesso applicato un "sizing". Questo trattamento ha diverse funzioni, tra cui la protezione delle fibre durante la lavorazione tessile e il miglioramento della compatibilità con la matrice. In *Figura 6* viene descritto il processo di sizing delle fibre.

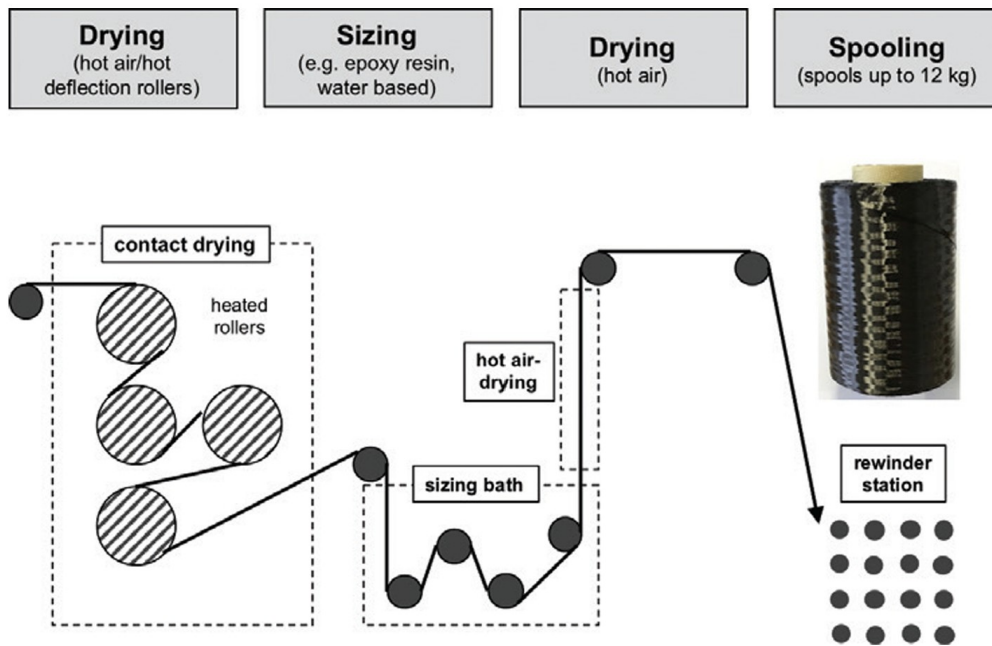


Figura 6: Schema del processo di sizing [22]

Nel contesto del trattamento al plasma delle fibre di carbonio, è una prassi comune rimuovere il sizing mediante bagni chimici prima di eseguire il trattamento stesso (desizing). Uno studio [15] ha eseguito il trattamento al plasma su fibre sia con sizing che sottoposte a desizing. I risultati indicano che le proprietà a trazione delle fibre non subiscono variazioni significative in relazione alla presenza o all'assenza del sizing.

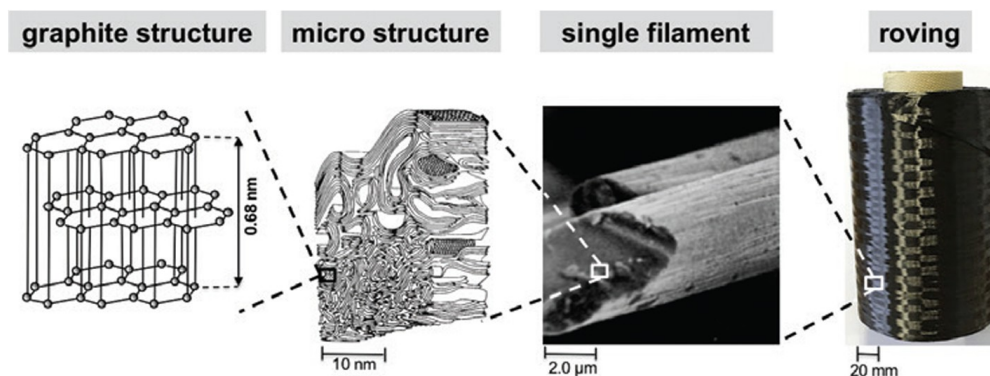


Figura 7: Dalla struttura grafittica delle fibre di carbonio al rotolo commerciale di fibre di carbonio [22]

La Figura 7 illustra il passaggio dalla struttura cristallina del singolo cristallo di grafite al tessuto di fibre di carbonio, da cui si ricavano gli strati per la composizione del materiale composito. In generale, le proprietà meccaniche della fibra di carbonio includono:

- Elevata resistenza meccanica e rigidità. La fibra di carbonio offre una resistenza specifica circa dieci volte superiore rispetto all'alluminio e all'acciaio. La sua resistenza a rottura si aggira intorno ai 2.1 – 2.5 GPa;
- Elevata resistenza a fatica;
- Bassa tendenza al creep;
- Buon smorzamento delle vibrazioni.

Inoltre, la fibra di carbonio è chimicamente inerte, ha un basso coefficiente termico d'espansione e ha un'alta conduttività elettrica nella direzione delle fibre.

1.1.2 Carbon Fiber Reinforced Polymers

I materiali compositi rinforzati con fibre di carbonio (CFRP) sono ampiamente utilizzati grazie alle loro eccellenti proprietà meccaniche, conducibilità elettrica e termica, nonché alla loro bassa deformazione termica. I compositi a matrice polimerica risultano più semplici da fabbricare rispetto a quelli con matrice metallica o ceramica, indipendentemente dal fatto che il polimero sia termoplastico o termoindurente. Nei sistemi termoindurenti, il precursore della matrice è una resina non completamente polimerizzata, che subisce una polimerizzazione completa durante il processo di cura, il quale prevede il riscaldamento del composito a una temperatura specifica. Le resine epossidiche sono tra le matrici termoindurenti più utilizzate per le fibre di carbonio e garantiscono un eccellente legame fibra-matrice e una grande resistenza alla frattura. Al contrario, nei polimeri termoplastici la polimerizzazione è già completata durante la fase di produzione [23].

Un ulteriore vantaggio dei compositi a matrice polimerica è rappresentato dalle temperature relativamente basse richieste nei processi di fabbricazione. Nei compositi termoindurenti, la temperatura di lavorazione non supera i 200°C, mentre nei termoplastici può raggiungere un massimo di 400°C. Sebbene i compositi a matrice termoplastica offrano maggiore durezza e non richiedano un processo di cura, presentano lo svantaggio di richiedere temperature di processo più elevate e di avere trattamenti superficiali meno sviluppati rispetto ai termoindurenti.

Le fibre di carbonio, pur possedendo un'elevata resistenza a trazione, risultano intrinsecamente fragili. Di conseguenza, la duttilità e la durezza del composito finito dipendono significativamente dal tipo di matrice polimerica utilizzata. In generale, le matrici termo-

plastiche tendono ad offrire maggiore duttilità e durezza grazie alla natura delle loro catene polimeriche, sebbene esistano diverse resine termoindurenti con rigidità e durezza variabili. Una matrice caratterizzata da elevata durezza conferisce al composito una maggiore resistenza agli impatti, mentre una matrice con elevata rigidità contribuisce a migliorare la resistenza al taglio interlaminare (ILSS).

Come anticipato prima, la resina epossidica è la matrice polimerica più utilizzata per le fibre di carbonio. Presenta un'eccellente combinazione di proprietà meccaniche e resistenza alla corrosione, è dimensionalmente stabile, presenta una buona adesione ed è relativamente economica. Inoltre, il basso peso molecolare delle resine epossidiche non polimerizzate allo stato liquido migliora la preparazione del composito, facilitando il completo impregnamento delle fibre in confronto ad alcune resine più viscosi. Le resine epossidiche sono caratterizzate dalla presenza di due o più gruppi epossidici per molecola. La struttura chimica generica di un gruppo epossidico è illustrata nella *Figura 8*. Rappresenta un anello a tre atomi in cui i sostituenti R_1 , R_2 , R_3 e R_4 sono atomi o gruppi funzionali legati covalentemente ai due atomi di carbonio ai lati del triangolo.

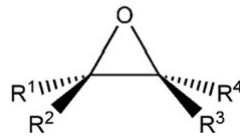


Figura 8: Generica struttura di un epossido [23]

Affinché le fibre di carbonio possano agire efficacemente come rinforzo in un materiale composito, è fondamentale che abbiano un modulo elastico elevato. Infatti, in un composito con fibre unidirezionali, la frazione di carico supportata dalle fibre è data dalla formula semplificata

$$\frac{P_f}{P_c} = \frac{\sigma_f A_f}{\sigma_c A_c} = \frac{E_f \epsilon_f A_f}{E_c \epsilon_c A_c} = \frac{E_f}{E_c} \nu_f, \quad (1)$$

dove P_f rappresenta il carico assiale sulle fibre, mentre P_c rappresenta il carico assiale sull'intero composito. In generale, il pedice "f" rappresenta le proprietà delle fibre, mentre il pedice "c" quelle del composito. La *Formula 1* ha validità, considerando un perfetto legame tra matrice e fibra. L'area della fibra è calcolata come $A_f = w_f h$, secondo il modello rappresentato in figura 9.

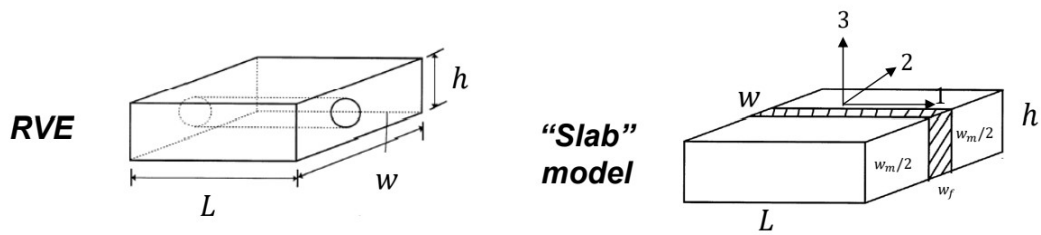


Figura 9: Modello microscopico semplificato di un composito [24]

In realtà, il legame tra matrice e fibra non è perfetto e sono diverse le soluzioni sperimentate dai ricercatori per migliorarlo, tra le quali il trattamento al plasma dei tessuti fibrosi.

Un materiale composito a matrice polimerica rinforzata con fibre di carbonio (CFRP) è costituito da più sezioni di fibre, generalmente sotto forma di tessuti, che vengono sovrapposti in sequenza prima del processo di infusione della resina. Questo conferisce al materiale una marcata anisotropia, poiché le proprietà meccaniche variano significativamente in funzione della direzione considerata. In particolare, lungo la direzione longitudinale, ovvero lungo l'orientazione delle fibre, si osservano i valori più elevati di modulo elastico, resistenza meccanica, nonché conducibilità elettrica e termica. Per ottenere un comportamento meccanico bilanciato nelle diverse direzioni, i tessuti di fibre unidirezionali vengono orientati secondo specifiche configurazioni, come illustrato in Figura 10.

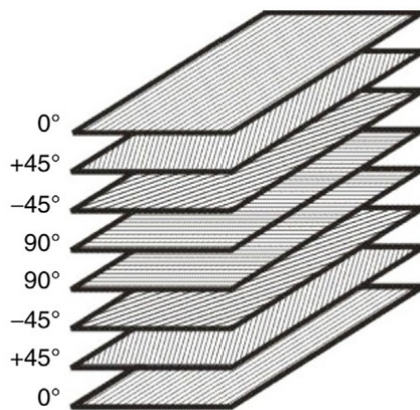


Figura 10: Esempio di stacking sequence di un composito [23]

Quando le fibre sono orientate esclusivamente lungo il piano longitudinale, le proprietà meccaniche nelle direzioni trasversali risultano significativamente ridotte. Affinché le fibre

svolgano efficacemente la funzione di rinforzo, il loro contenuto volumetrico all'interno del composito deve essere superiore a quello della matrice. Applicando la rule of mixtures, è possibile determinare la densità del composito in funzione delle frazioni volumetriche delle fibre e della matrice, come riportato nella *Formula 2*.

$$\rho_c = v_f \rho_f + (1 - v_f) \rho_m \quad (2)$$

I moduli elastici dei compositi sono ricavabili dalle rules of mixtures nel caso di fibre unidirezionali. Queste proprietà dipendono dal rapporto percentuale di fibre e matrice e dalle loro proprietà meccaniche (*Formule 3,4,5*).

$$E_l = v_f E_f + v_m E_m \quad (3)$$

$$\frac{1}{E_t} = \frac{v_f}{E_f} + \frac{v_m}{E_m} \quad (4)$$

$$\frac{1}{G_{12}} = \frac{v_f}{G_f} + \frac{v_m}{G_m} \quad (5)$$

Il modulo elastico longitudinale, E_l , rappresenta la rigidità del materiale lungo la direzione delle fibre, mentre il modulo elastico trasversale, E_t , è determinato dai moduli elastici trasversali delle fibre e della matrice. Il modulo di taglio, G_{12} , descrive la resistenza del materiale alle sollecitazioni di taglio nel piano. Quando le fibre sono orientate lungo la direzione longitudinale, le proprietà meccaniche nelle direzioni trasversali e di taglio risultano significativamente inferiori rispetto a quelle lungo l'asse delle fibre. L'*Equazione 3* suggerisce che un incremento della frazione volumetrica di fibre nel composito possa migliorarne le proprietà meccaniche. Tuttavia, un contenuto eccessivo di fibre compromette l'adesione con la matrice, determinando un peggioramento delle prestazioni meccaniche complessive. Studi sperimentali hanno indicato che le proprietà flessionali dei compositi con fibre unidirezionali risultano ottimali per frazioni volumetriche di fibre comprese tra il 50% e il 70% [25].

Le proprietà flessionali di un materiale composito sono strettamente correlate alla sua resistenza a trazione. Un provino sottoposto a sollecitazione flessionale sperimenta uno stato di tensione su una faccia e di compressione sulla faccia opposta, con la risposta flessionale determinata prevalentemente dal lato in tensione. Nei compositi con fibre unidirezionali orientate lungo la direzione longitudinale, la resistenza a flessione risulta elevata, poiché la resistenza a trazione del materiale è massimizzata in questa direzione. La curva flessione-

deformazione di tali compositi presenta un andamento lineare, indicando un comportamento elastico fino al punto di rottura, che avviene in modo netto, come illustrato in *Figura 11*.

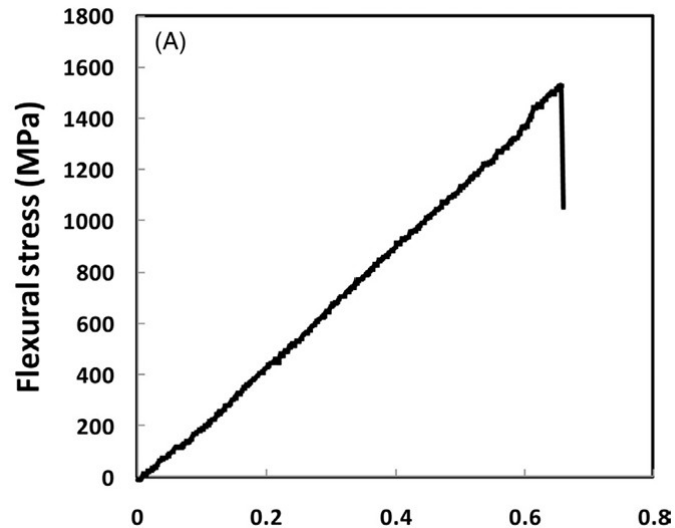


Figura 11: Caratteristica flessione-deformazione di un composito con fibre di carbonio unidirezionali poste in direzione longitudinale [25]

Subhedar et al. [26] hanno condotto uno studio sulle proprietà flessionali dei materiali compositi rinforzati con fibre di carbonio (CFRP), analizzando configurazioni con tessuti unidirezionali disposti in diverse orientazioni. I risultati indicano che il composito in cui tutte le fibre sono allineate lungo la direzione longitudinale presenta il modulo di resistenza a flessione più elevato, confermando l'importanza dell'orientamento delle fibre nell'ottimizzazione delle prestazioni meccaniche del materiale.

1.2 Meccanica della frattura

Negli ultimi decenni, l'impiego di materiali compositi nelle strutture portanti, in cui il risparmio di peso è un fattore cruciale, ha registrato un costante aumento. La classe predominante di materiali compositi utilizzati in ambito ingegneristico è rappresentata da compositi costituiti da fibre continue, allineate in una matrice polimerica, generalmente realizzati come laminati. Questi laminati sono composti da strati (lamine o tessuti di fibre unidirezionali) sovrapposti, ciascuno con una specifica orientazione delle fibre. Un singolo strato unidirezionale risulta particolarmente resistente nella direzione delle fibre, ma presenta una bassa resistenza nella direzione perpendicolare ad esse. Pertanto, le cricche che si propagano parallelamente alle fibre, come le cricche trasversali negli strati orientati a 90 gradi e la separazione degli strati fuori asse, rappresentano modalità di rottura comuni. Inoltre, i laminati possono subire rottura per delaminazione, ossia per la formazione di cricche lungo l'interfaccia tra strati adiacenti. Queste modalità di guasto possono interagire tra loro, rendendo complessa la previsione dell'evoluzione del danno sia sotto carico statico che ciclico (fatica) [27].

Per valutare la capacità strutturale di un composito, è fondamentale individuare parametri intrinseci al materiale, indipendenti dalla sua geometria e dalle dimensioni. La caratterizzazione del fenomeno di delaminazione nei compositi è stata condotta attraverso i principi della meccanica della frattura. La delaminazione si manifesta come la propagazione di una cricca lungo l'interfaccia tra due strati di fibre, compromettendo l'integrità strutturale del materiale.

La Meccanica della Frattura Lineare Elastica (MFLE) è un approccio utilizzato per l'analisi di fratture di piccole dimensioni, come quelle che si verificano nei materiali compositi a matrice polimerica rinforzata con fibre di carbonio (CFRP). Questo metodo semplificato assume un fronte di cricca lineare e fornisce una soluzione unica, derivata dalle equazioni fondamentali della meccanica della frattura.

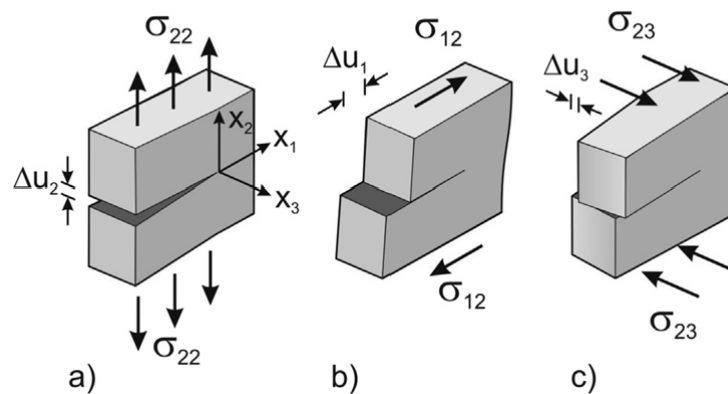


Figura 12: Modi di frattura [27]

La Meccanica della Frattura Lineare Elastica (MFLE) identifica tre modalità di propagazione della frattura, illustrate in Figura 12:

- Modo I (apertura): caratterizzato dalla presenza di una tensione normale al fronte di cricca, che provoca l'apertura della frattura (caso a);
- Modo II (taglio planare): dominato da una sollecitazione di taglio parallela al piano della cricca, che induce uno scorrimento relativo tra le superfici di frattura (caso b);
- Modo III (modo misto): combinazione dei modi I e II, in cui coesistono sia tensioni normali che di taglio, determinando una propagazione complessa della cricca (caso c).

Nei materiali isotropi, la frattura si verifica prevalentemente in modo I, mentre nei materiali compositi la propagazione può avvenire lungo i piani più deboli in condizioni di frattura mista, influenzata dall'anisotropia del materiale.

Per una descrizione completa del comportamento a frattura, si adotta una legge di coesione che correla la tensione all'apertura della cricca. In particolare, nel caso del modo I, la legge di coesione stabilisce una relazione tra la tensione di trazione e l'apertura normale della cricca, consentendo di modellare il processo di danneggiamento e propagazione. Un esempio di tale relazione è riportato in *Figura 13*.

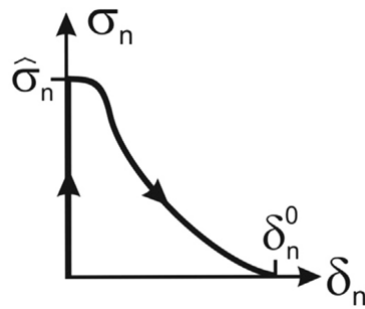


Figura 13: Legge di coesione [27]

La legge di coesione è una proprietà intrinseca del materiale, caratterizzata da due parametri fondamentali: la tensione massima e l'apertura critica della cricca, corrispondente alla rottura del materiale. L'area sottesa dalla curva rappresenta l'energia necessaria per la propagazione della cricca fino alla completa frattura. Per correlare la legge di coesione alla resistenza a frattura, si utilizza l'integrale "J", formulato da Rice [28], che consente di quantificare l'energia di frattura nel materiale.

L'analisi condotta attraverso la Meccanica della Frattura Lineare Elastica (MFLE) consente di determinare la tenacità a frattura senza la necessità di ricorrere alla legge di coesione o all'integrale J. L'applicabilità della MFLE è subordinata alle seguenti ipotesi:

- Materiale linearmente elastico;
- Piccoli spostamenti e piccole deformazioni;
- Campo di tensione singolo per la cricca.

La singolarità del campo di tensione consente di descrivere la frattura attraverso un unico parametro caratteristico. Inoltre, la linearità del modello permette l'applicazione del principio di sovrapposizione degli effetti. Il modello della MFLE si basa su un bilanciamento energetico, che rappresenta il fondamento della sua formulazione teorica.

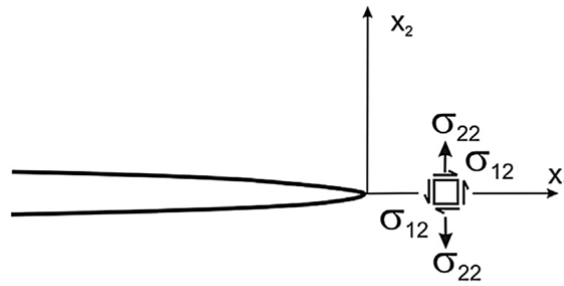


Figura 14: Sistema di riferimento dell'apice della cricca [27]

Definendo un sistema di riferimento con origine nell'apice della cricca, come illustrato in Figura 14, la Meccanica della Frattura Lineare Elastica (MFLE) esprime le componenti di tensione lungo la direzione di apertura della cricca ($x_2=0$) secondo la seguente formulazione:

$$\sigma_{22} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi x_1}} \quad \sigma_{12} = \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi x_1}} \quad \sigma_{23} = \frac{K_{III}}{\sqrt{2\pi x_1}}. \quad (6)$$

I parametri K_I, K_{II}, K_{III} rappresentano rispettivamente i fattori di intensificazione delle tensioni per il modo I, modo II e modo III di frattura. Questi fattori forniscono una stima accurata delle tensioni nelle vicinanze dell'apice della cricca. I valori di K dipendono dalle proprietà del materiale, dalla geometria del provino e, in alcuni casi, dalla lunghezza della cricca. Con l'aumento della lunghezza della cricca, il fattore di intensificazione delle tensioni cresce fino a raggiungere un regime di instabilità, anche in presenza di un carico costante. Il valore critico di K che precede questa instabilità è noto come tenacità a frattura, indicata con K_{IC} per il modo I. K_{IC} è considerata una proprietà intrinseca del materiale. Come precedentemente discusso, nella MFLE la propagazione della cricca è regolata da un bilancio energetico. Il tasso di rilascio dell'energia, indicato con G , è definito come la variazione dell'energia potenziale U per unità di avanzamento della cricca ed è espresso dalla relazione:

$$G = \frac{1}{B} \frac{dU}{da} \quad (7)$$

dove B è lo spessore del provino ed a è la lunghezza di cricca. Si definisce R come resistenza del materiale alla creazione di nuove superfici:

$$R = \frac{dU_r}{da} \quad (8)$$

dove U_r è l'energia necessaria per creare nuove superfici.

Il criterio di Griffith stabilisce che la propagazione della cricca avviene quando il tasso di rilascio dell'energia, G , raggiunge o supera l'energia richiesta per la formazione di nuove superfici di frattura, denominata energia di frattura R [29].

$$G \geq R \quad (9)$$

Il tasso di rilascio dell'energia G può essere determinato a partire dai fattori di intensificazione degli sforzi e dalle proprietà elastiche del materiale, quali il modulo elastico e il modulo di Poisson. Di conseguenza, dalla tenacità a frattura K_{IC} è possibile derivare il corrispondente valore critico di rilascio dell'energia, G_{IC} . Si sottolinea che i materiali CFRP non sono isotropi, pertanto occorre distinguere tra modulo elastico longitudinale e trasversale, così come tra i diversi coefficienti di Poisson associati alle diverse direzioni del materiale.

La determinazione della tenacità a frattura di un materiale per ciascun modo di frattura segue specifiche normative di riferimento. La valutazione del modo I di frattura viene effettuata attraverso il test Double Cantilever Beam (DCB), che sarà descritto in dettaglio nel *Capitolo 2.5*. Il modo II di frattura è invece analizzato mediante il test End Notched Flexure (ENF), il quale prevede la sollecitazione in flessione a tre punti di un provino con una cricca preesistente. Come precedentemente menzionato, la linearità della MFLE consente l'applicazione del principio di sovrapposizione degli effetti. Sulla base di questo principio, il test Mixed Mode Bending (MMB) combina gli effetti del test DCB e del test ENF (*Figura 15*) per caratterizzare la frattura in condizioni di modo misto.

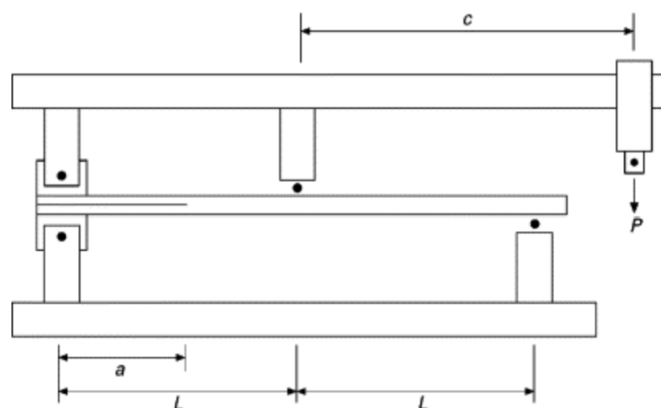


Figura 15: Schema di un Test MMB [30]

1.3 Il plasma e la sua chimica

Il plasma è un gas ionizzato definito come un quarto stato della materia distinto. "Ionizzato" significa che almeno un elettrone non è legato a un atomo o a una molecola, trasformando così gli atomi o le molecole in ioni con carica positiva. All'aumentare della temperatura, le molecole acquisiscono maggiore energia e la materia si trasforma nella sequenza: solido, liquido, gas e infine plasma, il che giustifica il titolo di "quarto stato della materia" [31].

Le cariche elettriche libere – elettroni e ioni – rendono il plasma elettricamente conduttivo (a volte più dell'oro e del rame), internamente interattivo e fortemente sensibile ai campi elettromagnetici. Un gas ionizzato viene solitamente chiamato plasma quando è elettricamente neutro (cioè la densità degli elettroni è bilanciata da quella degli ioni positivi) e contiene un numero significativo di particelle elettricamente cariche, sufficiente a influenzarne le proprietà elettriche e il comportamento.

Il plasma è ampiamente utilizzato nella pratica. Esso offre tre caratteristiche principali che lo rendono particolarmente interessante per le applicazioni in chimica e discipline affini:

- Le temperature di alcuni componenti del plasma e la densità energetica possono superare significativamente quelle delle tecnologie chimiche convenzionali;
- I plasmi sono in grado di generare elevate concentrazioni di specie energetiche e chimicamente attive, tra cui elettroni, ioni, atomi e radicali, stati eccitati e fotoni con diverse lunghezze d'onda;
- I sistemi al plasma possono operare in condizioni di non equilibrio termodinamico, consentendo la generazione di concentrazioni estremamente elevate di specie chimicamente attive, pur mantenendo una temperatura complessiva relativamente bassa, fino a livelli prossimi alla temperatura ambiente.

Queste caratteristiche del plasma consentono una notevole intensificazione dei processi chimici tradizionali, un aumento significativo della loro efficienza e spesso la possibilità di avviare reazioni chimiche impossibili nella chimica convenzionale.

Numerosi plasmi operano in condizioni di forte non equilibrio termodinamico e sono caratterizzati da differenti temperature associate alle varie specie plasmatiche e ai loro gradi di libertà. In questi sistemi, la temperatura degli elettroni risulta spesso significativamente superiore a quella delle particelle pesanti. I processi di ionizzazione e le reazioni chimiche in

plasmi non in equilibrio dipendono principalmente dalla temperatura elettronica e, di conseguenza, mostrano una limitata sensibilità ai processi termici e alla temperatura del gas. Tali plasmi sono comunemente definiti plasmi non termici o plasmi di non equilibrio. Al contrario, quando il plasma raggiunge lo stato di equilibrio termodinamico, viene classificato come plasma termico.

Nel trattamento con plasma non in equilibrio, gli elettroni liberati dagli atomi o dalle molecole a seguito dell'elevato campo elettrico si trovano in una condizione di non equilibrio termodinamico rispetto alle altre specie chimiche. In particolare, la loro temperatura e la loro energia cinetica risultano significativamente superiori a quelle degli ioni più pesanti e delle particelle neutre [32].

Maggiore è la temperatura, maggiore è il moto medio delle molecole. L'energia acquisita o persa attraverso le collisioni (E_k) è correlata alla massa delle particelle (M) e alla loro velocità (v) dall'espressione:

$$E_k = \frac{1}{2}Mv^2 \quad (10)$$

All'interno di una popolazione estesa, le molecole assumono un'ampia distribuzione di energie, con l'energia di ciascuna molecola che varia continuamente nel tempo.

La distribuzione dell'energia di questa popolazione di molecole è statistica ed è descritta dalla funzione nota come distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

La distribuzione dell'energia può essere definita da una singola grandezza, ovvero la temperatura (T), mentre la velocità media delle molecole (\bar{c}) nel gas è data da:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \quad (11)$$

dove k è la costante di Boltzmann, il cui valore è pari a $1,38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, T è la temperatura espressa in Kelvin e M è la massa delle molecole in kg.

Per valutare l'energia cinetica media delle molecole in un gas, è necessario calcolare la velocità quadratica media, che per la distribuzione di Maxwell-Boltzmann è data da:

$$\bar{c}^2 = \frac{3kT}{M} \quad (12)$$

Di conseguenza, l'energia cinetica media delle molecole è legata alla temperatura del gas

dall'equazione:

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} M \bar{c}^2 = \frac{3}{2} kT \quad (13)$$

Un altro parametro importante che influenza il risultato del trattamento è la densità delle specie che compongono il plasma (elettroni, ioni e specie neutre), attraverso la quale il grado di ionizzazione può essere definito come il rapporto tra le specie cariche e quelle del gas neutro:

$$\alpha = \frac{n_i}{(n_i + n_o)} \quad (14)$$

dove n_i è la quantità di ioni, mentre n_o è la quantità di specie neutre. Il valore di α cresce all'aumentare della temperatura, poiché n_i è proporzionale alla temperatura, mentre diminuisce quando n_o si riduce. In base al valore di α , un plasma può essere completamente ionizzato ($\alpha = 1$) o parzialmente ionizzato. Il valore tipico per un plasma industriale o da laboratorio è $\alpha = 10^{-6}$, con una densità di plasma che varia nell'intervallo $10^7 - 10^{20}$ specie/cm³.

1.4 Tecnologie di trattamento al plasma

Negli ultimi cinquant'anni, il settore del trattamento superficiale di tessuti fibrosi mediante tecnologie al plasma ha registrato un significativo sviluppo, con una crescita particolarmente marcata nell'ultimo decennio. Questo incremento è stato accompagnato da un interesse crescente verso le diverse tecniche di preparazione e modifica superficiale dei materiali. Tra le metodologie più diffuse, spiccano il plasma a bassa pressione e i sistemi a microonde [33].

I moderni sistemi di generazione di plasma a bassa pressione operano generalmente in un intervallo di pressione compreso tra 0,1 e 10 Pascal, caratterizzandosi per una densità di scarica relativamente elevata. Di conseguenza, essi presentano un'intensità di ionizzazione superiore rispetto alle scariche capacitive a radiofrequenza operanti in condizioni di pressione simili. All'interno di un plasma a bassa pressione, la mobilità elettrica delle particelle cariche su un materiale esposto a un campo elettrico applicato è tale che gli elettroni si muovono con una velocità definita come "velocità di deriva", espressa in centimetri quadrati per volt-secondo (cm^2/Vs). Tuttavia, l'incremento della velocità degli elettroni è limitato dall'aumento della probabilità di collisione con altre particelle, che ne determina una progressiva riduzione dell'accelerazione. In condizioni stazionarie, gli elettroni raggiungono una velocità di deriva media, risultante dall'equilibrio tra il campo elettrico applicato e i processi collisionali nel plasma.

Questo effetto è facilmente comprensibile perché:

- le scariche nel plasma a bassa pressione sono debolmente ionizzate, quindi le collisioni principali delle specie cariche avvengono con particelle neutre;
- la velocità di deriva è proporzionale al campo elettrico applicato;
- la maggior parte dell'energia viene trasferita dagli ioni del campo elettrico agli elettroni a causa della differenza di massa tra loro.

Le tecnologie a microonde operanti a bassa pressione sono progettate per ionizzare i gas con livelli di potenza inferiori rispetto ai sistemi a radiofrequenza (RF) o ai dispositivi basati su corrente continua (DC) o alternata (AC). Una caratteristica distintiva di queste scariche è la lunghezza d'onda sensibilmente ridotta, un fattore che influisce sulla distribuzione spaziale della scarica stessa. Di conseguenza, il plasma generato risulta meno uniforme rispetto a

un plasma convenzionale a radiofrequenza e presenta limitazioni in termini di scalabilità dimensionale e controllo del potenziale di uscita.

Oltre alla non uniformità del processo, i plasmi a microonde tendono a determinare un riscaldamento significativo del substrato trattato. All'interno della vasta gamma di sistemi a microonde, le scariche possono manifestarsi in forme altamente localizzate o presentare un carattere termico all'esterno della cavità di generazione. Analogamente ad altri plasmi, sia in condizioni di vuoto che atmosferiche, questi sistemi possono impiegare diversi gas o miscele di gas, tra cui azoto, argon, elio, anidride carbonica e altre specie chimiche, in funzione delle specifiche esigenze di processo.

1.4.1 Atmospheric Pressure Plasma

Il plasma a pressione atmosferica riveste un ruolo di grande rilevanza tecnica in numerose applicazioni industriali. A differenza dei plasmi generati a bassa o alta pressione, l'utilizzo di plasma atmosferico non richiede l'impiego di camere di trattamento per il mantenimento di un livello di pressione specifico, rendendo possibile una modifica superficiale efficace e omogenea in condizioni ambientali standard. Questa caratteristica facilita l'integrazione delle tecnologie basate su plasma atmosferico direttamente nelle linee di produzione, eliminando la necessità di sistemi a vuoto costosi per l'attivazione superficiale a bassa pressione [33].

Il plasma atmosferico viene generato attraverso il passaggio di una corrente elettrica all'interno di un gas. Poiché i gas a temperatura e pressione atmosferica presentano una natura intrinsecamente isolante, è necessario generare un'elevata densità di particelle cariche per superare tale proprietà e rendere il gas conduttivo. L'interazione tra la corrente elettrica e il gas produce una scarica gassosa che porta alla formazione del plasma.

Le scariche a pressione atmosferica sono prevalentemente di tipo a barriera dielettrica (DBD) o a scarica luminosa (Glow Discharge, GD), entrambe classificate come scariche non termiche. Questi plasmi vengono generati mediante l'applicazione di alte tensioni su spazi ridotti, con la presenza di un rivestimento isolante che impedisce la transizione verso un arco elettrico.

L'efficacia del trattamento al plasma atmosferico dipende in modo critico dalla chimica delle reazioni tra la superficie del materiale e le specie reattive presenti nel plasma. A bassi

livelli di esposizione energetica, l'interazione plasma-superficie si limita agli strati più esterni del materiale (pochi strati molecolari), senza alterarne le proprietà meccaniche di massa.

I gas impiegati nel trattamento al plasma di tessuti di fibra di carbonio includono azoto, argon, ossigeno, aria e miscele come idro-azoto.

L'ionizzazione nel plasma atmosferico è simile a quella nel plasma sotto vuoto. Il campo elettrico applicato deve fornire energia sufficiente per ionizzare il gas selezionato. La velocità del gas, la pressione di processo e la potenza del campo elettrico devono essere controllate per bilanciare le forze di ionizzazione e la loro dissipazione.

Il processo di ionizzazione si basa sulla separazione degli elettroni dagli atomi, creando ioni positivi e negativi. In un plasma atmosferico, la temperatura degli elettroni è elevata, ma quella delle particelle pesanti (ioni e neutri) è più bassa rispetto ai plasmi a bassa pressione.

Esistono tre tipi di sorgenti di frequenza per generare plasmi atmosferici, regolati da normative internazionali per evitare interferenze con le telecomunicazioni:

- Bassa frequenza (≤ 100 kHz);
- Radiofrequenza (RF) a 13,56 MHz;
- Microonde (MW) a 2,45 GHz.

Il plasma RF è più omogeneo ed è ideale nel trattare tessuti in fibra di carbonio.

L'interazione tra plasma atmosferico e superficie induce una serie di modifiche fondamentali per l'incremento dell'adesione, tra cui:

- Ablazione (incisione superficiale): rimozione di strati organici e contaminanti superficiali attraverso processi di sputtering e degradazione chimico-fisica;
- Eliminazione di contaminanti organici: decomposizione e rimozione di sostanze come agenti distaccanti, antiossidanti e residui carboniosi mediante reazioni di ossidazione e dissociazione molecolare;
- Reticolazione superficiale: attivazione di gruppi funzionali tramite ionizzazione indotta da gas inerti, come argon o elio, favorendo la formazione di legami chimici reattivi;

- Modificazione chimica della superficie: introduzione di nuovi gruppi funzionali che migliorano le proprietà di adesione del materiale trattato.

L'esposizione della superficie al plasma atmosferico induce la formazione di radicali liberi, che interagiscono con le specie gassose presenti nel plasma, generando nuovi legami covalenti e promuovendo l'introduzione di gruppi funzionali specifici. Questa modifica della chimica superficiale contribuisce significativamente al miglioramento dell'adesione tra fibre di carbonio e matrici polimeriche.

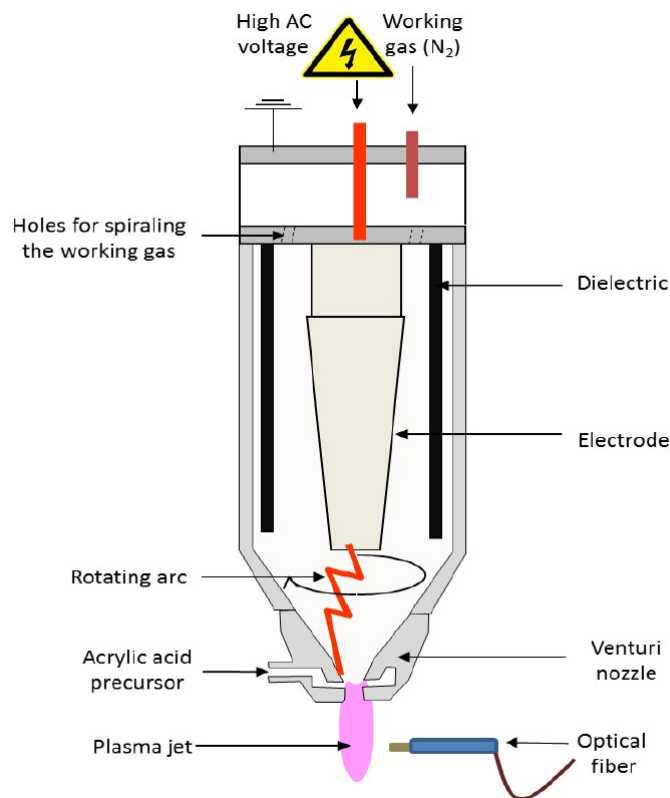


Figura 16: Schema della torcia di una tecnologia APP [34]

Un esempio di tecnologia APP della Plasmatrete (Plasmatreter AS400, Plasmatrete GmbH, Steinhagen, Germania) è illustrato da Ricard et al. [34] in *Figura 16*. Il sistema opera applicando una tensione pulsata ad alta frequenza (15–25 kHz) tra due elettrodi tubolari, regolando così la potenza del plasma in un intervallo compreso tra circa 1000 e 1500 W. Il generatore PT400 fornisce una corrente modulata tramite impulsi e pause, con la modulazione controllata mediante la regolazione del tempo di ciclo del plasma (PCT). Quando il PCT è impostato al 100%, la durata dell'impulso è uguale a quella della pausa. Il gas

principale impiegato nel processo è l'azoto, introdotto attraverso la torcia con una portata fissa di 40 slm (litri standard al minuto). Un dispositivo a spirale imprime una rotazione al flusso di gas, favorendo la rotazione dell'arco elettrico e prevenendo un'erosione irregolare dell'alloggiamento metallico.

Deng et al. [35] hanno studiato un getto di plasma a pressione atmosferica in corrente continua (DC) in azoto e aria secca in termini di proprietà del plasma e di generazione di specie attive nella zona attiva e nell'afterglow. In *Figura 17* viene mostrata una rappresentazione schematica dell'APP.

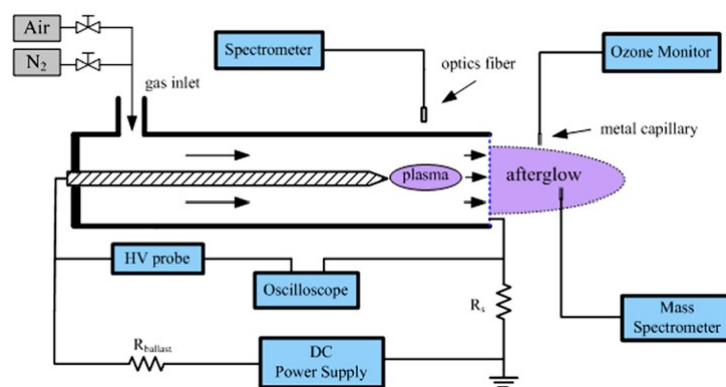


Figura 17: Ulteriore esempio di una torcia APP [35]

L'after-glow dei plasmi di azoto (N_2) e aria è caratterizzato da una temperatura del gas prossima a quella ambiente, mentre la temperatura vibrazionale rimane elevata, raggiungendo fino a 4600 K a una distanza di 5 mm dall'ugello nel caso del plasma di N^2 . L'emissione dell'after-glow del getto di plasma di azoto è attribuibile alla presenza di stati metastabili di N^2 , mentre lo spettro dell'after-glow del getto di plasma d'aria è dominato dall'emissione del monossido di azoto (NO).

2 Materiali e Test

In questa sezione saranno descritti i materiali impiegati per la fabbricazione dei compositi, con particolare riferimento ai tessuti di fibre di carbonio e alla resina epossidica unitamente al relativo induritore. Successivamente, sarà presentata l'apparecchiatura utilizzata per il trattamento superficiale al plasma con tecnologia APP. Si definiranno, inoltre, i criteri che hanno guidato la scelta dei parametri di processo per il trattamento delle fibre di carbonio, illustrando i diversi casi studio considerati. Infine, verrà presentata la prova meccanica DCB a cui sono sottoposti i provini per dimostrare l'efficacia del trattamento al plasma nel migliorare la resistenza a delaminazione di modo I di un CFRP.

2.1 Materiali

Per la fabbricazione dei compositi CFRP sono stati impiegati tessuti di fibre di carbonio e una resina epossidica, entrambi forniti da Easy Composites ©. In particolare, il tessuto di fibre di carbonio utilizzato è denominato commercialmente "100g Unidirectional Carbon Fibre Cloth (1000mm)" [36]. Le specifiche tecniche e le proprietà meccaniche di questo tessuto sono dettagliatamente riportate nella *Tabella 1*.

Trama	Unidirezionale
Larghezza rotolo [mm]	1000
Lunghezza rotolo [m]	10
Spessore [mm]	0,1
Grammatura [g/m ²]	100
Diametro filamento [μ m]	7
Tensile Strength [MPa]	4120
Allungamento a rottura	1,8 %
Tensile Modulus [GPa]	234
Densità [g/cm ²]	1,79

Tabella 1: Proprietà delle fibre di carbonio unidirezionali [36]

Le fibre di carbonio sono reperibili commercialmente in diversi tipi di trama. Oltre alla

trama unidirezionale, è possibile avere trame intrecciate e trame multiassiali. L'intreccio dei filamenti di carbonio garantisce un'alta maneggevolezza del tessuto, caratteristica particolarmente rilevante rispetto alla delicatezza del tessuto unidirezionale. Per mantenere coese le fibre in direzione unidirezionale viene usata una traccia di materiale termoplastico [36]. In questo caso, il tessuto ha un binding non visibile in superficie, ma altri tessuti di fibre di carbonio in commercio mostrano un tipo di binding visibile come in *Figura 18*.

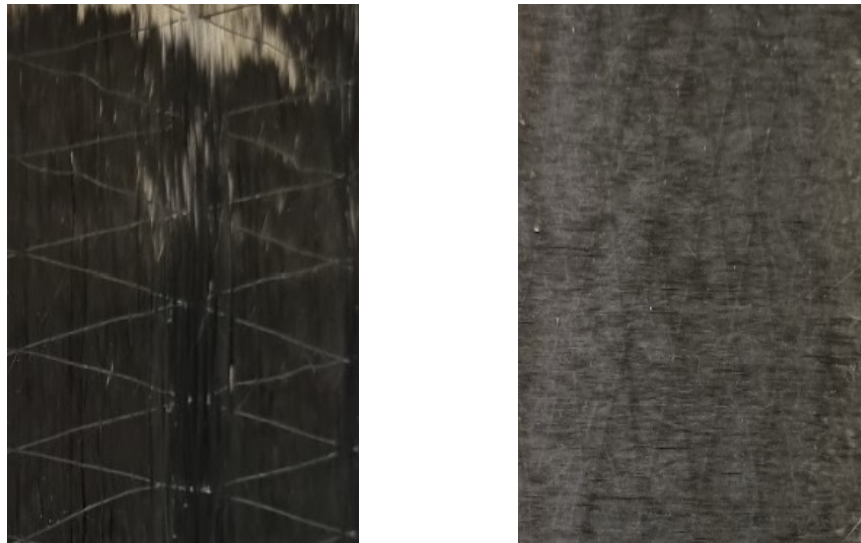


Figura 18: Binding esterno (sinistra) e interno (destra)

È importante distinguere il "binding" dalla "sizing" delle fibre. Il binding ha una finalità esclusivamente pratica, volta a facilitare la manipolazione del tessuto durante le fasi di lavorazione ed è applicato dopo il sizing, che viene effettuato dopo l'attivazione delle fibre per migliorarne la processabilità.

Dal tessuto sono stati ricavate sezioni di fibre di carbonio di dimensioni 30x30 cm e 15x30 cm, conformi agli ingombri della macchina di trattamento al plasma.

La resina epossidica usata per la fabbricazione dei compositi è la "IN2 Epoxy Infusion Resin" preparata mediante l'aggiunta di un induritore (hardener). Il produttore offre due tipologie di induritore, slow e fast, che si distinguono per il tempo di lavorabilità (pot life) disponibile per l'applicazione della resina alle fibre. In questo studio viene usato l'hardener di tipo slow, che permette di avere un maggiore intervallo di tempo per l'infusione della resina. Il rapporto tra resina e hardener è 100:30 in peso, definito dal produttore. Anche le tempistiche di cura sono definite dal produttore. Il protocollo adottato prevede una prima

fase di polimerizzazione a temperatura ambiente per 24 ore, seguita da un trattamento termico in forno per completare la reticolazione della resina, per una durata di 3 h a 100 °C. Le proprietà della resina post-cura sono indicate in *Tabella 2*.

Tensile Strength [MPa]	68,5 - 76
Flexural strength [MPa]	110 - 120
Flexural Modulus [GPa]	31 - 35
Allungamento a rottura	6 - 8 %

Tabella 2: Proprietà della resina IN2 [36]

2.2 Impianto di Trattamento al Plasma Atmosferico: componenti e configurazione

Il processo di trattamento al plasma delle fibre di carbonio è stato eseguito presso i laboratori Plasma Nano-Tech di Environment Park S.p.A. L'apparecchiatura utilizzata in questo studio è conforme a quella impiegata da Sampino nel suo lavoro di tesi di laurea magistrale [32].

Nello specifico, è stata adottata un'apparecchiatura di trattamento al plasma a pressione atmosferica attraverso l'adozione di un sistema jet di plasma di Plasmatrete GmbH (Steinhagen, Germania).

Il banco di prova per il trattamento al plasma utilizzato per il trattamento dei tessuti in fibra di carbonio è strutturato su due livelli di 75 x 200 cm con un'altezza del banco inferiore di 25 cm e del banco superiore di 87 cm (*Figura 19*).



Figura 19: Banco di prova dell'impianto di trattamento al plasma con tecnologia APP

Il sistema è composto da nove componenti interconnessi: un generatore, due trasformatori o Power Control Unit (PCU), due sorgenti di plasma jet, un'unità di polimerizzazione al

plasma PDA 1, un PC che gestisce i parametri di processo con un'apposita interfaccia grafica, un sistema di movimentazione a 3 assi e una cappa di aspirazione.

Il generatore è il modello "FG5001" (Figura 20) alloggiato sotto il piano del banco (Figura 19). Il generatore è il cuore del sistema, fornendo una corrente modulata (impulso-pausa) la cui intensità è regolata tramite l'impostazione del tempo del ciclo (PCT). Quando il PCT viene impostato al 100%, la durata dell'impulso diventa identica a quella della pausa, garantendo un controllo preciso sulla potenza e sull'efficienza del plasma [34]. La tecnologia fa uso di una tensione pulsata ad alta frequenza (nell'intervallo di 15-25 kHz) applicata tra due elettrodi tubolari concentrici. Questa frequenza non solo regola la potenza del plasma, ma ne monitora anche le variazioni, consentendo un controllo fine della potenza tra 400 e 1000 W. L'energia trasferita al plasma viene così modulata in modo preciso, permettendo l'ottimizzazione dei processi di trattamento a bassa e alta potenza. Sebbene il generatore di plasma FG5001 permetta l'utilizzo contemporaneo di fino a due ugelli di plasma, per le finalità del presente studio è stato impiegato un solo ugello. Questo ugello è di tipo fisso, contrariamente alla possibilità offerta dal sistema di utilizzare anche un ugello rotativo.



Figura 20: Generatore FG5001 [37]

La PCU (*Figura 21*) è impiegata per la gestione di diversi moduli di monitoraggio. Questi includono: Modulo di potenza del plasma (PPM) che registra potenza e i livelli di tensione direttamente sulla testa del getto, il modulo di controllo della luce (LCM), il modulo di controllo del flusso (FCM) che adatta continuamente la portata del gas alle diverse condizioni di esercizio, Modulo di controllo della pressione (PCM) e Modulo di controllo della rotazione (RCM). Il gas di processo, generalmente azoto o un altro gas inerte, è gestito dal modulo PCU, che regola il flusso attraverso la torcia con una portata definita in un intervallo compreso tra 18 e 45 L/min (litri al minuto). La gestione del flusso di gas è cruciale per mantenere condizioni ottimali nel plasma e garantirne la stabilità.



Figura 21: PCU [37]

Un dispositivo a spirale incorporato nell'impianto è progettato per ruotare il flusso principale di gas. Questo movimento rotatorio promuove una circolazione uniforme del gas, favorendo la rotazione dell'arco elettrico e impedendo l'erosione irregolare della struttura metallica dell'impianto. La rotazione dell'arco, infatti, è fondamentale per evitare accumuli localizzati di calore, prolungando la vita utile dell'apparato e assicurando una distribuzione più omogenea dell'energia del plasma durante i processi di trattamento superficiale. Il sistema di canalizzazione del plasma adottato è il sistema "PFW1004" e l'ugello "36602/36603" è utilizzato per generare il plasma freddo (*Figura 22*). Si tratta di un ugello a lama con un'apertura di 6 mm, adatto al trattamento di un tessuto di fibre di carbonio unidirezionali.

La pressione del gas espulso si attesta intorno ai 4 bar, mentre la temperatura del plasma in uscita dipende specificamente dall'ugello selezionato, variando generalmente in un intervallo compreso tra 40 e 190 °C.



Figura 22: Il sistema PFW1004 e l'ugello 36602/36603 [37][38]

Un sistema di movimento a 3 assi, serie "Janome JR3000" (Janome Industrial Equipment, Tokyo, Giappone), è stato utilizzato per il movimento del getto al plasma, con un percorso appropriato impostato dall'utente (*Figura 23*).



Figura 23: Sistema di movimentazione a 3 assi Janome JR3000

In questo studio si è cercato di ottimizzare la distanza tra ugello e tessuto per ottenere il miglior compromesso tra l'etching e la manipolazione chimica delle specie nel carbonio, in modo da ottenere la migliore adesione possibile tra fibre di carbonio e resina. Per fare questo è stato necessario fissare i parametri d'intensità del plasma, la portata, la potenza e la velocità di passata. Questi parametri sono stati scelti in base all'esperienza pregressa del laboratorio di Environment Park. L'azoto è stato il gas scelto per entrambi i trattamenti per via della sua capacità di innestare gruppi funzionali sul carbonio, ideali per ottenere il miglior legame con la resina scelta in questo studio. Le caratterizzazioni chimiche descritte in seguito hanno guidato alla scelta dei due parametri di distanza su cui è susseguita la caratterizzazione meccanica dei compositi. I parametri di processo sono indicati in *Tabella 3*.

Portata [l/min]	34
Tensione di riferimento	85%
Intensità del plasma [kHz]	23
Potenza [W]	570
Voltaggio del plasma [V]	300
Corrente del plasma [A]	13,5
Velocità di passata [m/min]	160
Distanza tessuto-ugello [mm]	8
	10

Tabella 3: Parametri di processo del trattamento al plasma

Il processo di trattamento delle fibre è stato avviato impostando i parametri di processo nel computer e nella PCU. Il layer di fibra di carbonio è stato fissato su una piastra di alluminio mediante nastro adesivo in alluminio (*Figura 24*). L'uso della piastra di alluminio ha garantito un efficace assorbimento del calore generato dal plasma, oltre a prevenire reazioni chimiche indesiderate durante il trattamento. Data la delicatezza del tessuto, il nastro adesivo in alluminio è stato applicato in modo da minimizzare il rischio di distacco delle fibre dal binding. Dopo il posizionamento del tessuto, la piastra di alluminio è stata collocata all'interno della camera di trattamento e l'altezza del robot è stata regolata in

base al parametro di distanza del plasma selezionato. Il processo è stato avviato dopo aver provveduto al collegamento del gas e all'attivazione della cappa di aspirazione.

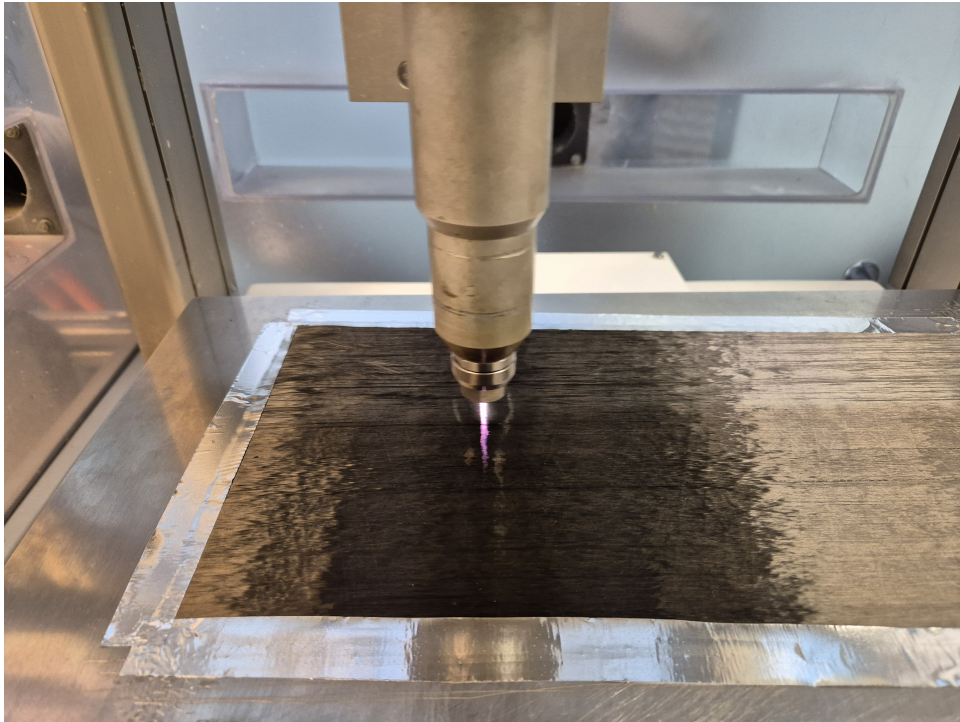


Figura 24: Trattamento al plasma delle fibre di carbonio in azione

Come mostrato in *Figura 24*, la parte superiore, già sottoposta al trattamento al plasma, appare più lucida rispetto alla zona non trattata. Nonostante la presenza del nastro adesivo, si osserva che l'azione del plasma provoca uno sfibramento del tessuto e un aumento dei vuoti tra le fibre, attribuibile all'elevata sensibilità del binding delle fibre. Questi effetti indesiderati sono stati minimizzati al limite delle possibilità operative. Il colore viola del plasma visibile in *Figura 24* indica che il trattamento sta modificando le specie chimiche del carbonio in modo controllato. Al contrario, una colorazione tendente al rosso suggerirebbe una bruciatura del tessuto, intensificando il fenomeno di etching.

2.3 Caratterizzazioni chimiche

La scelta del parametro di distanza tra il tessuto di carbonio e l'ugello di erogazione del plasma è stata effettuata in base ai risultati delle caratterizzazioni che saranno descritte nelle seguenti sezioni. L'analisi OES ha fornito indicazioni sul potere emissivo dell'azoto. L'analisi Raman ha indicato i parametri che hanno fornito una maggiore manipolazione chimica del tessuto. L'aspetto morfologico delle fibre prima e dopo il trattamento è stato valutato con l'analisi SEM. La percentuale degli elementi chimici principali (Carbonio "C", Ossigeno "O", Azoto "N") presenti sulle fibre trattate e non trattate è stata quantificata mediante l'analisi EDS.

2.3.1 Analisi OES

La spettroscopia di emissione ottica (OES) è una tecnica chiave per analizzare la composizione chimica del getto dell'APP, misurando le emissioni ottiche delle specie eccitate all'interno del plasma. Nell'ambito di un sistema APP basato sull'azoto N_2 , l'OES assume un ruolo essenziale per studiare la cinetica e la chimica del plasma, contribuendo all'ottimizzazione dei parametri del plasma. Uno spettrometro "*Ocean Optics LIBS2500 Plus*" (Ocean Optics, Inc., Dunedin, FL, USA), un cavo in fibra ottica e il software "*OceanView*" (versione OceanView 2.0.8) sono stati utilizzati per esaminare gli spettri delle specie nell'intervallo da 150 a 1100 nm come lunghezza d'onda. L'OES è stata eseguita prima di studiare gli effetti del plasma sulla superficie dei tessuti di carbonio. La sonda è stata posizionata in prossimità del getto di plasma in modo da operare in condizioni di sovrappressione (*Figura 25*). Questa condizione fornisce un'indicazione della capacità del flusso di plasma senza alcuna influenza da parte dell'aria che circonda la camera di trattamento. La OES mostra il potenziale effetto ionizzante delle specie chimiche coinvolte e la loro variazione con i parametri primari del plasma. Ciò fornisce una guida preliminare sulla scelta dei parametri da adottare in combinazione con gli esperimenti preliminari [39].

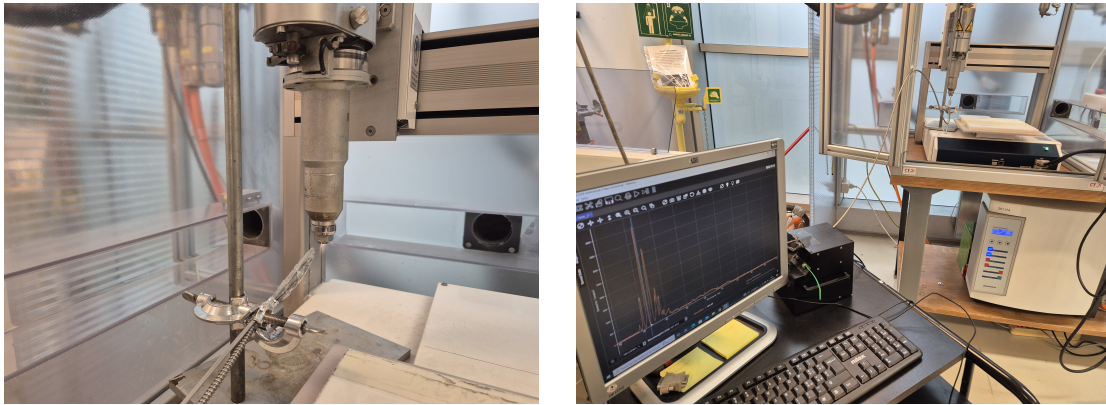


Figura 25: Sonda OES collegata allo spettrometro

Sono stati analizzati tre casi con diversi parametri di potenza, a parità degli altri parametri mostrati in *Tabella 3*, per ottimizzare il trattamento al plasma. I parametri vengono mostrati in *Tabella 4*.

Tensione di riferimento	Potenza [W]	Voltaggio [V]	Corrente [A]
70%	524	255	11,8
85%	570	300	13,5
100%	605	345	15,2

Tabella 4: Parametri di potenza usati per gli spettri OES

Da questi parametri sono stati ricavati gli spettri nelle *Figure 26, 27, 28*.

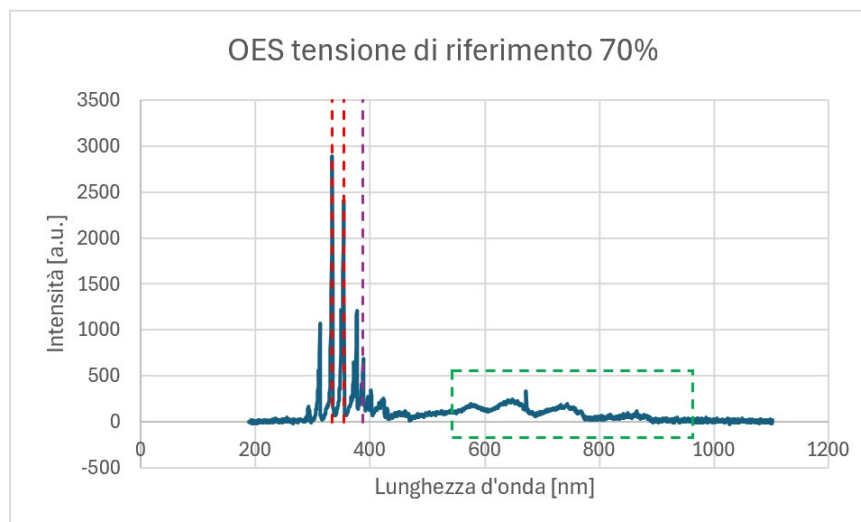


Figura 26: Spettro OES con tensione di riferimento 70%

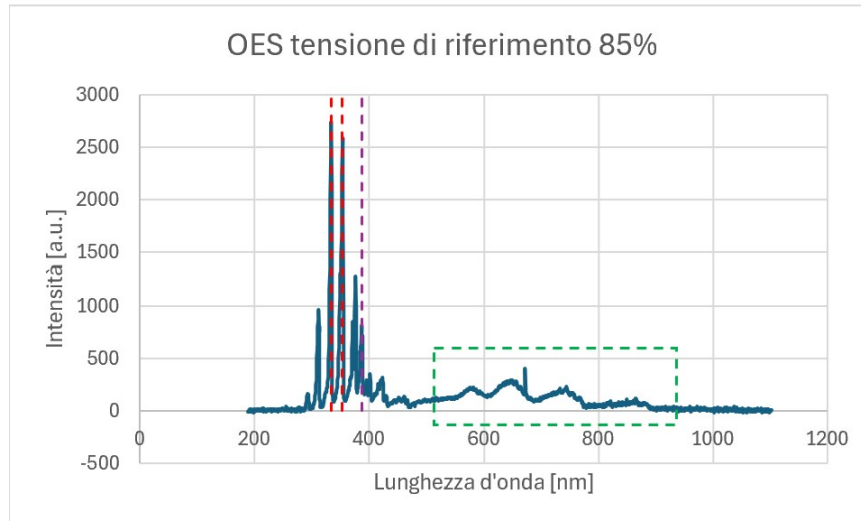


Figura 27: Spettri OES con tensione di riferimento 85%

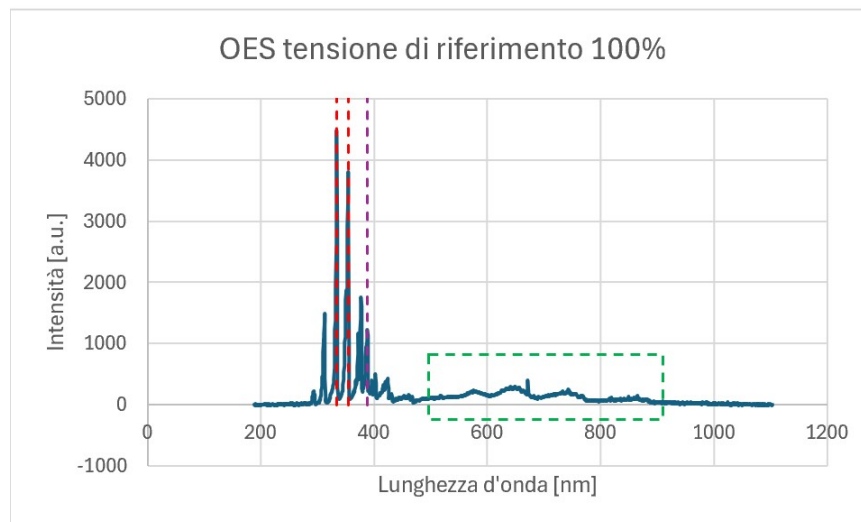


Figura 28: Spettri OES con tensione di riferimento 100%

Negli spettri acquisiti, sono stati riconosciuti: il primo sistema positivo (transizioni $N_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+)$) nel range di lunghezze d'onda comprese tra 500-900 nm, il secondo sistema positivo (transizioni $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Sigma_g^+)$) con i suoi picchi caratteristici a ~ 334 nm e ~ 372 nm ed il primo sistema negativo (transizioni $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$) con le sue lunghezze d'onda caratteristiche a ~ 354 nm, ~ 388 nm e ~ 424 nm[40][41].

I valori dei principali picchi per lo spettro del plasma a base azoto, per i tre casi, vengono definiti in *Tabella 5*

Picchi caratteristici	Tensione di riferimento		
	70%	85%	100%
~334 nm	2894,74	2742,15	4483,8
~354 nm	2411,14	2584,15	3800,4
~372 nm	1210,94	1282,35	1753,8
~388 nm	687,74	819,35	1232,6
~424 nm	258,74	319,95	428,6

Tabella 5: Valori dei picchi caratteristici dello spettro dell'azoto per i tre casi

Dall'analisi dell'intensità dei picchi principali per lo spettro del plasma a base azoto, si osserva che il caso con una tensione di riferimento al 100% mostra i picchi di massima intensità. I casi con tensioni al 70% e 85% presentano valori di intensità comparabili, con il picco associato al secondo sistema positivo di N_2 (~334 nm) che rappresenta l'unica eccezione: in questo caso, infatti, l'intensità registrata con una tensione al 70% risulta superiore a quella osservata con una tensione all'85%.

Come discusso in precedenza, l'analisi OES valuta il potere emissivo del plasma indipendentemente dal materiale trattato. Per il trattamento di tessuti in fibra di carbonio unidirezionale, è stata scelta una tensione di riferimento pari all'85%. Tale valore assicura una potenza del plasma sufficiente a interagire chimicamente con la superficie delle fibre senza compromettere l'integrità delle fibre stesse attraverso un eccessivo etching. L'obiettivo è individuare un equilibrio ottimale tra la modifica chimica superficiale e la conservazione delle proprietà meccaniche delle fibre.

2.3.2 Analisi Raman

La spettroscopia Raman consente il rilevamento delle diverse forme di legame del carbonio, in particolare delle forme ibride sp^2 e sp^3 . L'effetto Raman su cui si basa l'omonima spettroscopia consiste nella diffusione anelastica di fotoni. Il campione in esame viene irradiato da fotoni per mezzo di un laser ad alta intensità. Tuttavia, solo una piccola frazione di questa radiazione è in grado di interagire con le molecole del campione esaminato, dando origine all'effetto Raman. La parte di luce che interagisce con le molecole può diffondersi elasti-

camente (Rayleigh scattering), senza che vi sia alcuna variazione del contenuto energetico. Tuttavia, i fotoni possono anche diffondersi anelasticamente. Si definisce Stokes-Raman scattering quando la molecola guadagna energia mentre il fotone la perde. Quando avviene il comportamento opposto, si parla di anti-Stokes-Raman scattering. La differenza energetica tra i fotoni incidenti e quelli diffusi anelasticamente corrisponde al livello energetico vibrazionale della molecola. Il contenuto energetico nello spettro Raman è descritto dal numero d'onda "k" calcolabile secondo la *Formula 15*:

$$k = \frac{f}{100 * c} \quad (15)$$

dove "f" rappresenta la frequenza della sorgente dei fotoni mentre "c" è la velocità della luce [42].

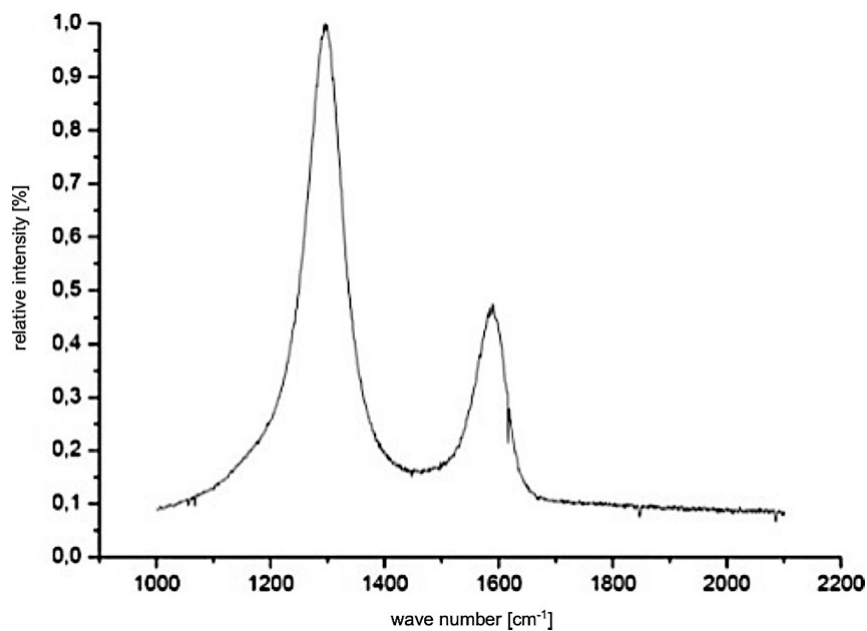


Figura 29: Tipico spettro Raman di una fibra di carbonio [42]

In *Figura 29* sono visibili due picchi caratteristici:

- La banda D1 ($k \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) che rappresenta la forma ibrida sp^2 ;
- La banda G ($k \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$) che rappresenta la forma ibrida sp^3 .

Come indicato nel *Capitolo 1.1*, una fibra di carbonio è composta principalmente da carbonio nella forma ibrida sp^2 , con una minore percentuale di carbonio in forma sp^3 . Un elevato contenuto di carbonio sp^3 determina un'elevata rigidità e un'alta resistenza alla trazione,

dovuta alla struttura a diamante di questa forma ibrida. Di conseguenza, le proprietà meccaniche di una fibra di carbonio migliorano quando aumenta il rapporto tra l'intensità della banda D1 e l'intensità della banda G (I_{D1}/I_G). Il trattamento al plasma promuove la rottura dei legami π del carbonio sp^2 , facilitando la formazione di nuovi legami con gli atomi di azoto presenti nel plasma. Questo processo porta alla generazione di gruppi funzionali aggiuntivi, che migliorano l'adesione alla matrice di resina epossidica.

Il modello a due picchi dello spettro Raman non rappresenta l'unica modalità di descrizione delle fibre di carbonio. Brubaker et al. [43] hanno esaminato lo spettro Raman di 32 tipologie di fibre di carbonio PAN-based, determinando che lo spettro a cinque picchi risulta più adatto per l'analisi delle fibre ad alte prestazioni. Inoltre, hanno studiato la correlazione tra la banda D e le proprietà meccaniche delle fibre.

Khan et al. [44] hanno osservato un aumento del rapporto I_{D1}/I_G in fibre di carbonio sottoposte a trattamento con plasma a ossigeno in condizioni di bassa pressione. Analogamente, Lee et al. [45] hanno analizzato le variazioni nei risultati Raman tra trattamenti con plasma a idrogeno e plasma a ossigeno. In particolare, il trattamento con plasma a idrogeno ha determinato un incremento del rapporto I_{D1}/I_G , attribuito a un riarrangiamento degli atomi di carbonio. Al contrario, l'esposizione al plasma a ossigeno ha portato alla distruzione di legami carboniosi, inclusi quelli del carbonio amorfo, evidenziati dalla riduzione del rapporto I_{D1}/I_G .

In questo studio, sono stati sottoposti all'analisi Raman cinque campioni di fibre di carbonio, di cui quattro trattati con tecnologia APP a gas azoto, messi a confronto con un campione di fibre non trattate (Caso A), secondo i parametri di processo descritti nella *Tabella 6*.

Caso	Distanza [mm]	Velocità [m/min]	Portata [l/min]	Potenza [W]	Tensione [V]
A	NT	NT	NT	NT	NT
B	6	160	34	570	300
C	10	160	34	570	300
D	8	160	34	570	300
E	8	320	34	570	300

Tabella 6: Parametri del processo di trattamento al plasma delle fibre di carbonio sottoposte ad analisi Raman

L'analisi si è concentrata sull'ottimizzazione della distanza di trattamento. Inoltre, per la distanza di 8 mm è stato esplorato un caso aggiuntivo in cui il tempo di trattamento è stato dimezzato in modo da poter osservare l'effetto della velocità di passata del plasma e quindi del diverso tempo di esposizione del campione al getto al plasma. Sono state fatte diverse analisi puntuali sui campioni appartenenti ai diversi casi studio, da cui sono stati ricavati i seguenti spettri Raman in *Figura 30, 31, 32, 33, 34*.

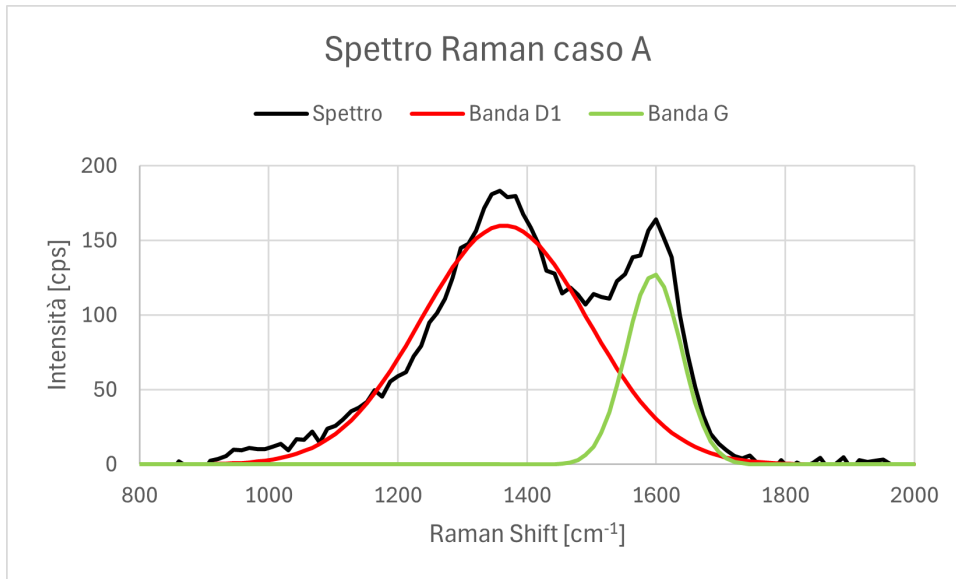


Figura 30: Spettro Raman del caso A

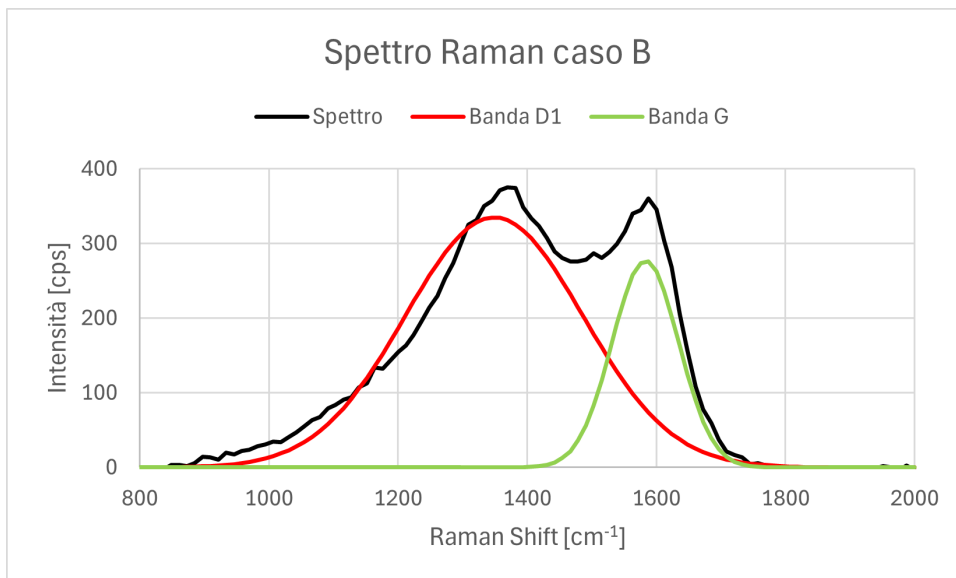


Figura 31: Spettro Raman del caso B

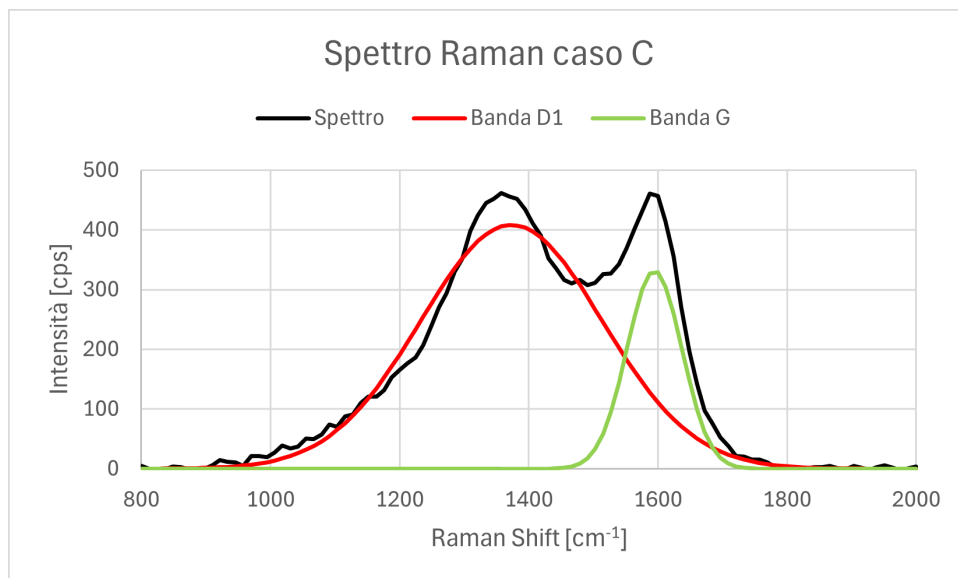


Figura 32: Spettro Raman del caso C

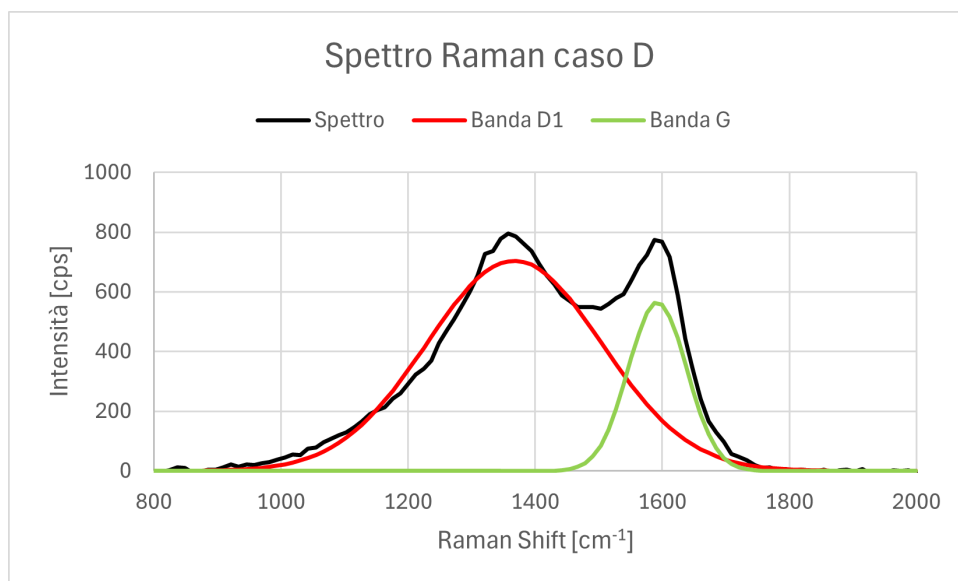


Figura 33: Spettro Raman del caso D

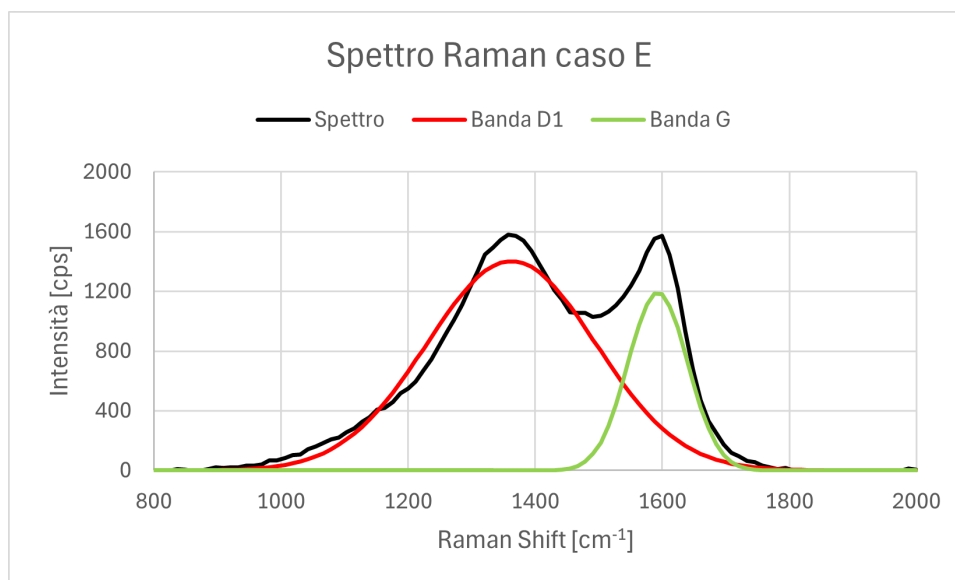


Figura 34: Spettro Raman del caso E

Negli spettri, l'ordinata rappresenta l'intensità della luce diffusa nel campione, responsabile dell'effetto Raman. Questa grandezza non fornisce informazioni sulla manipolazione chimica del campione. In ascissa è riportato il numero d'onda (Raman Shift), che consente l'identificazione delle bande D1 e G precedentemente descritte.

Dopo l'analisi dei campioni e l'elaborazione dei dati ricavati, i seguenti risultati in *Tabella 7* sono stati ottenuti.

Caso	I_{D1}/I_G (R1)	$\Delta R1$ (R1-R1 _{NT})	DevSTD	DevSTD %
A	0,898	0	0,046	0,20
B	0,957	0,0592	0,049	0,48
C	0,995	0,0972	0,009	0,94
D	0,981	0,0828	0,010	1,05
E	0,987	0,0890	0,025	2,52

Tabella 7: Risultati della spettroscopia Raman

È stato registrato un incremento del rapporto R1 per tutti i casi di trattamento al plasma. Il rapporto R1 maggiore è stato ottenuto per il caso C mentre il caso B ha rilevato il peggior incremento. La distanza di 10 mm tra fibre e ugello risulta essere quella ottimale per il trattamento al plasma con tecnologia APP, secondo l'analisi Raman. Inoltre, si nota come

il rapporto R1 nel caso E sia maggiore rispetto al caso D. I casi D ed E non differiscono nella distanza, ma nella velocità di trattamento. Questo è indice di come anche il tempo di trattamento sia un parametro ottimizzabile per incrementare il potere adesivo delle fibre di carbonio con una matrice epossidica.

2.3.3 Analisi SEM-EDS

L'analisi mediante Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) si basa sull'impiego di un fascio di elettroni (primario) focalizzato sul campione da analizzare. L'interazione tra il fascio elettronico e il campione genera un'immagine topografica dello stesso. La formazione dell'immagine nel SEM è principalmente determinata dalla rilevazione dei segnali risultanti dall'interazione tra gli elettroni e il materiale analizzato.

Le interazioni elettroniche che si verificano possono essere di due tipologie: elastiche e anelastiche. Nelle interazioni anelastiche, gli elettroni secondari (SE), caratterizzati da bassa energia, vengono emessi dal campione in seguito al bombardamento da parte degli elettroni del fascio primario, che trasferiscono energia agli atomi del materiale. Le interazioni elastiche, invece, si verificano quando gli elettroni primari subiscono deflessione a causa della collisione con il nucleo atomico del campione o con elettroni di energia comparabile. Gli elettroni diffusi con un angolo superiore ai 90 gradi vengono denominati elettroni retrodiffusi (BSE) e possono essere impiegati per l'imaging del campione.

La modalità SE è il tipo di segnale più comunemente utilizzato per l'elaborazione delle immagini SEM. Poiché gli elettroni incidenti hanno un'energia relativamente bassa, il rilevamento può essere effettuato solo a pochi nanometri dalla superficie del campione. Pertanto, la modalità SE è relativamente accurata per produrre il contrasto topologico del campione, come la struttura e la rugosità della superficie.

La sorgente di elettroni è generalmente costituita da un filamento di tungsteno o da un cristallo allo stato solido. Il filamento di tungsteno rappresenta la tipologia più comune di sorgente di elettroni, grazie al costo contenuto, all'elevata affidabilità e all'idoneità per l'imaging a basso ingrandimento e per l'analisi a raggi X. Esso assume una configurazione a "V" rovesciata ed è riscaldato per effetto resistivo, determinando l'emissione di elettroni per effetto termoionico. Il diametro del filamento è di circa 100 μm .

La spettroscopia a dispersione di energia (EDS o EDX) è una tecnica utilizzata per l'analisi

della composizione elementare di un campione mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). Quando un campione è sottoposto a un fascio di elettroni nel SEM, si verifica un'interazione che porta all'emissione di raggi X caratteristici. Poiché ogni elemento chimico possiede uno spettro di emissione di raggi X unico, è possibile identificarli e determinarne la concentrazione nel campione. L'emissione di raggi X si verifica quando un elettrone del fascio primario eccita un atomo del campione, provocando l'espulsione di un elettrone da un livello energetico interno e creando una vacanza elettronica. Un elettrone di un livello energetico superiore riempie questa vacanza, rilasciando energia sotto forma di raggi X.

I raggi X emessi si distinguono in due categorie: il continuum di raggi X, generato dalla decelerazione degli elettroni incidenti, e i raggi X caratteristici, derivanti dalla transizione elettronica tra livelli energetici interni dell'atomo. Il continuum di raggi X non è significativo per l'identificazione degli elementi, mentre l'intensità dei raggi X caratteristici viene registrata dallo spettrometro EDS per determinare la composizione elementare del campione. L'intensità del continuum di raggi X è influenzata da vari fattori, tra cui la corrente della sonda, la tensione di accelerazione e il numero atomico del campione[46].

Le immagini SEM e gli spettri EDS sono stati registrati per questo studio da una macchina TESCAN MIRA 3 (*Figura 35*). Per l'acquisizione delle immagini SEM, è stato impiegato il segnale di elettroni secondari (SE). Questa scelta è stata dettata dalla necessità di operare a bassa energia al fine di evitare fenomeni di carica superficiale, data la natura non conduttiva dei campioni di fibra di carbonio che non sono stati sottoposti a metallizzazione. La mancata metallizzazione dei campioni è stata intenzionale per non alterare o oscurare gli effetti superficiali indotti dal trattamento al plasma sulle fibre di carbonio.



Figura 35: Macchina TESCAN MIRA 3 (sinistra) e interno macchina (destra)

Sono stati analizzati quattro campioni rispetto ai cinque analizzati nell'analisi Raman (*Figura 36*). Il campione con distanza tra ugello e tessuto di 6 mm è stato escluso per aver ottenuto un rapporto R1 dopo il trattamento al plasma, minore rispetto agli altri casi. I dati dei campioni analizzati al SEM sono ripresi in *Tabella 8*.



Figura 36: Sede dei campioni per l'analisi SEM-EDS

Caso	Distanza [mm]	Velocità [m/min]	Portata [l/min]	Potenza [W]	Tensione [V]
A	10	160	34	570	300
B	8	160	34	570	300
C	8	320	34	570	300
D	NT	NT	NT	NT	NT

Tabella 8: Parametri dei casi analizzati al SEM

Per ogni campione è stata acquisita un'immagine di una singola fibra al fine di analizzarne la morfologia.

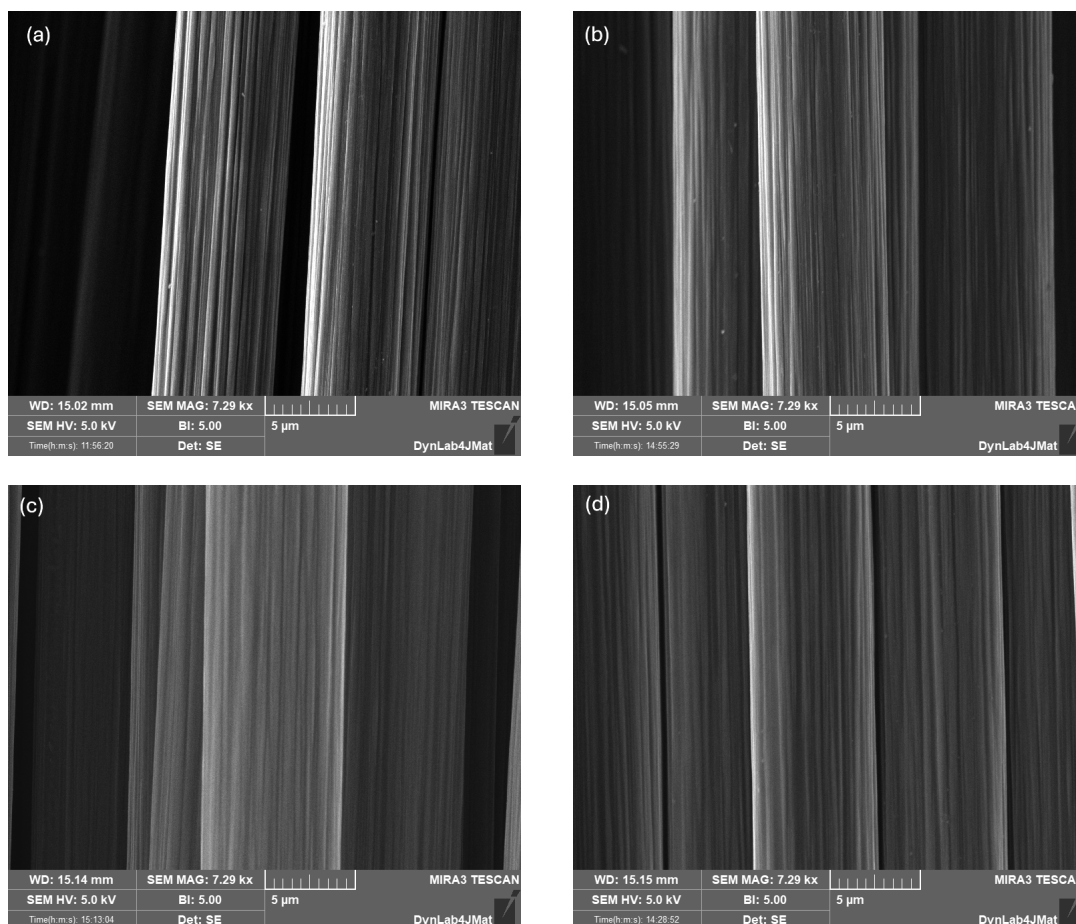


Figura 37: Immagini con SEM per i casi: (a) Caso A, (b) Caso B, (c) Caso C, (d) Caso D

Dalle immagini in *Figura 37* si nota come il trattamento al plasma con differenti parametri

non abbia danneggiato le fibre, non si evidenziano fenomeni di etching. Come descritto in precedenza nel *Capitolo 1.1.1* le fasi di spinning e sizing lasciano sulla fibra delle scanalature longitudinali visibili [[22]]. Tali scanalature sono pronunciate sul tessuto non trattato. Il plasma, oltre ad esercitare un effetto chimico, scioglie il sizing presente sulle fibre rendendo le scanalature meno evidenti (*Figura 37*). I campioni trattati a distanza minore dal plasma presentano una superficie più uniforme rispetto al campione trattato a distanza maggiore.

Xie et al. [47] hanno ottenuto risultati analoghi utilizzando un trattamento al plasma a base di elio e ossigeno. Le fibre hanno mostrato le caratteristiche scanalature derivanti dal processo di wet spinning, e il trattamento al plasma non ha indotto fenomeni di etching significativi. Inoltre, il trattamento ha consentito la rimozione di particelle inquinanti presenti sulle fibre non trattate.

Anche in questo studio, il trattamento al plasma ha determinato la rimozione di una significativa percentuale di inquinante presente sulle fibre non trattate (*Figura 38*).

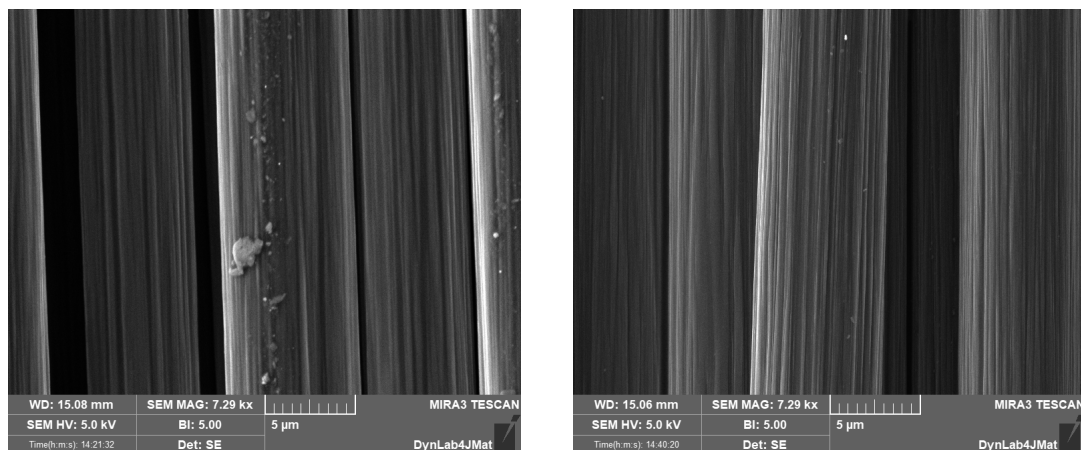


Figura 38: Rimozione di inquinante dopo il trattamento al plasma: (sinistra) fibra non trattata, (destra) fibra dopo il trattamento

Il potere termico del plasma può generare una fusione localizzata del binding che tiene unite le fibre (*Figura 39*). Questo comportamento non incide sull'interazione tra le sezioni di fibre, nella fabbricazione dei compositi.

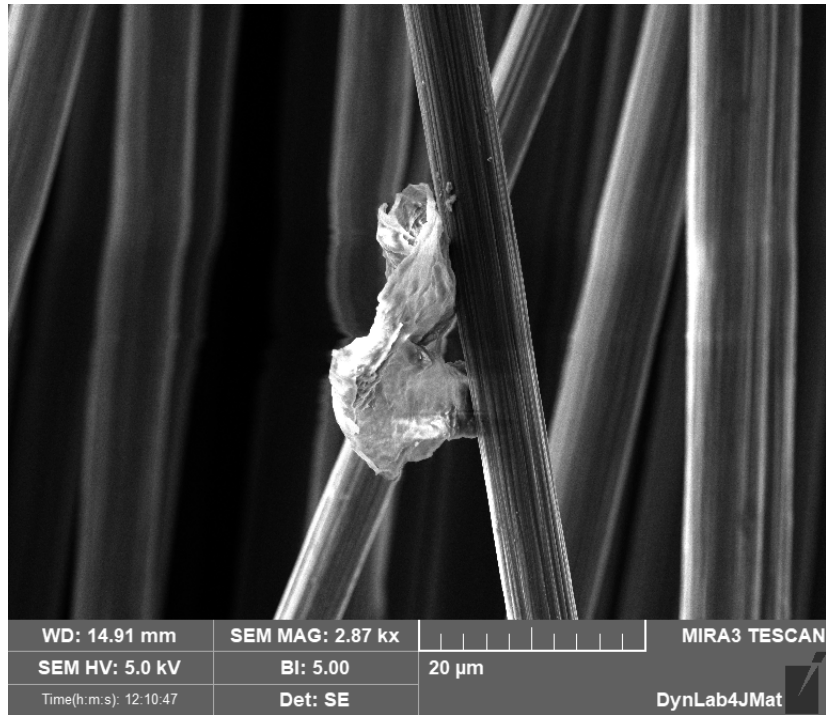


Figura 39: Fusione localizzata del binding

Come precedentemente descritto, l'analisi EDS fornisce la percentuale atomica e in peso degli elementi chimici predominanti nel campione trattato, ma non consente di identificare i gruppi funzionali presenti sulla superficie. Dall'analisi sui quattro campioni sono stati ottenuti i seguenti spettri (*Figura 40*).

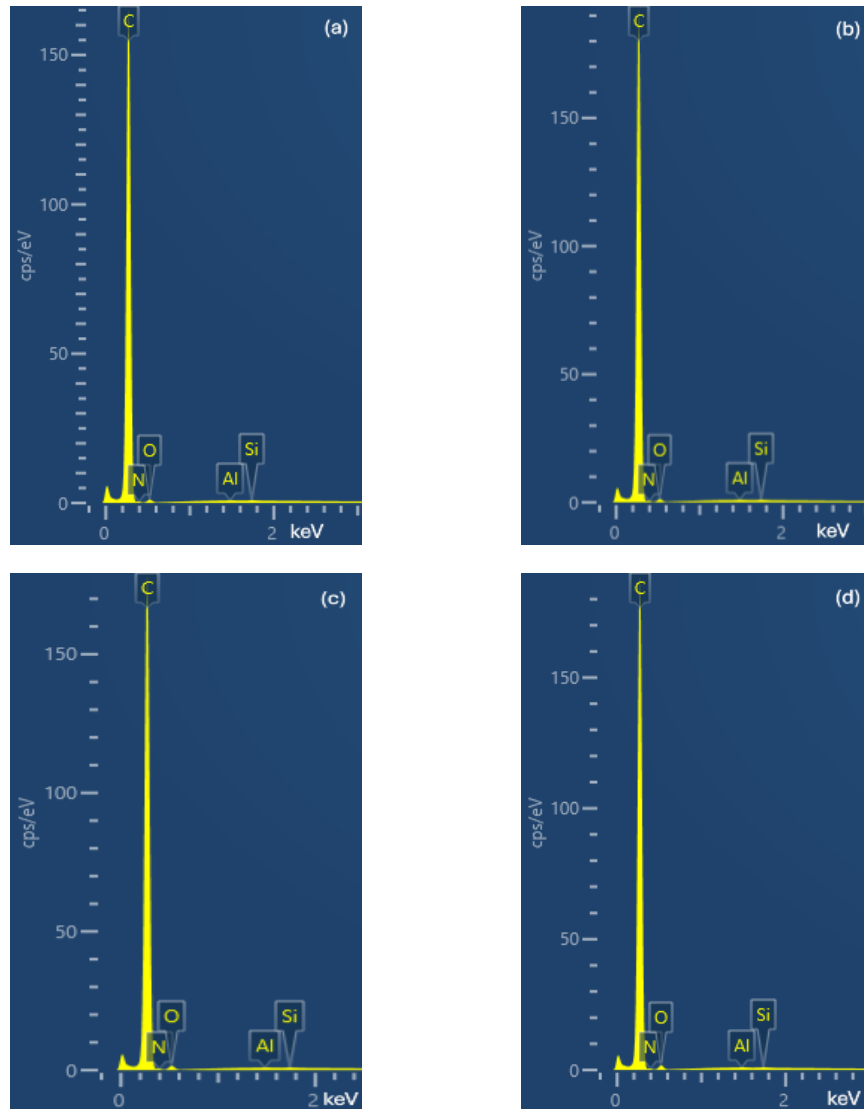


Figura 40: Spetto EDS dei quattro campioni: (a) Caso A, (b) Caso B, (c) Caso C, (d) Caso D

In questo studio, l'attenzione è stata rivolta agli elementi carbonio, ossigeno e azoto. Il trattamento al plasma a base di azoto ha determinato una riduzione del contenuto di carbonio, con un incremento sia dell'azoto che dell'ossigeno presente nell'aria durante il trattamento. In *Tabella 9* sono riportate le percentuali in peso degli elementi nei quattro casi analizzati, insieme ai rapporti O/C e N/C.

Caso	% C	% O	% N	O/C	N/C
A	93,94	2,36	4,27	0,025	0,045
B	92,81	2,23	4,92	0,024	0,053
C	91,52	3,53	4,89	0,039	0,053
D	93,04	3,71	3,21	0,035	0,04

Tabella 9: Quantità di C, O e N presenti nei campioni di fibra di carbonio analizzati al SEM

L'analisi dei dati indica che una distanza di 8 mm tra l'ugello e il tessuto di fibre di carbonio ha determinato la maggiore incorporazione di azoto sulle fibre. Inoltre, l'aumento della velocità tra i casi B e C non ha comportato una riduzione significativa dell'azoto incorporato. Anche il trattamento a 10 mm ha favorito un incremento del contenuto di azoto, seppur in misura inferiore. Il trattamento a una velocità di 160 m/min ha comportato una riduzione del contenuto di ossigeno sulle fibre, mentre il trattamento a 320 m/min ne ha determinato un aumento.

Sebbene l'analisi Raman abbia indicato che il caso A avesse un potenziale maggiore in termini di struttura carboniosa, i parametri di trattamento nel caso C potrebbero aver creato una superficie più funzionalizzata e interattiva con la resina.

In questo studio, la determinazione della distanza ottimale di trattamento è stata guidata dalle conoscenze pregresse e dall'esperienza sperimentale maturata presso il laboratorio Plasma Nano-Tech di Environment Park S.p.A. Questa fase preliminare di ottimizzazione si è resa necessaria per garantire un'efficace interazione del fascio di plasma con il tessuto di fibre di carbonio, un aspetto di comprovata rilevanza sulla base della precedente attività sperimentale del laboratorio. Come evidenziato in studi precedenti e nella prassi consolidata, la distanza tra il getto di plasma e il substrato rappresenta un parametro critico, influenzando sia il tempo di esposizione sia la densità delle specie ionizzate che interagiscono

no con la superficie del materiale. Per questo motivo, sono state sistematicamente valutate diverse distanze tra il getto e il campione, facendo riferimento alle esperienze precedenti, con l'obiettivo di identificare la configurazione ottimale per la massimizzazione della funzionalizzazione superficiale delle fibre. Tale ottimizzazione è stata finalizzata al miglioramento della bagnabilità e dell'adesione con la matrice epossidica. I parametri di trattamento definiti in questa fase sono stati successivamente adottati per la fabbricazione dei compositi destinati alle prove meccaniche.

2.4 Processo di realizzazione dei provini di CFRP

A seguito dell'analisi dei risultati delle caratterizzazioni chimiche e del controllo della disponibilità del materiale, si è deciso di fabbricare tre piastre di CFRP: una con tessuti di fibre non trattate e due secondo i parametri definiti in *Tabella 3*.

Nella fabbricazione dei provini di CFRP sono stati usati 20 strati di fibra di carbonio di dimensione 30x30 cm o 15x30 cm disposti con una sequenza di $[0]$ gradi, cioè con le fibre poste tutte lungo la direzione longitudinale. La piastra è stata creata con il metodo dell'infusione in vuoto.

Spasojevic [48] ha descritto l'infusione in vuoto come un metodo che offre sostanziali riduzioni di emissione di gas inquinanti e migliori rapporti fibra-resina. Questa tecnica consiste nel mettere in sequenza un certo numero di fibre asciutte per poi applicare il vuoto al fine di compattare le fibre, assicurandosi che non vi siano perdite. Infine, viene fatta scorrere la resina che penetra tra le fibre, che vengono lasciate curare affinché avvenga la polimerizzazione. Questo metodo è conveniente dal punto di vista economico e funziona particolarmente bene con resine a bassa viscosità, benché l'uso di una flow mesh consenta anche l'impiego di resine più viscosi.

Per la realizzazione dei provini in questo studio, si è utilizzata una lastra di vetro di 70x80 cm. È stato delimitato il perimetro della piastra con del sealant tape che ha la funzione di sigillare la vacuum bag che copre le sezioni di fibre. La piastra di supporto in vetro è stata inizialmente pulita con acetone per poi applicare uno strato di cera per facilitare il distacco del composito dalla piastra (*Figura 41*).



Figura 41: Vetro di lavoro del composito con zona di lavoro delimitata dal sealant tape

Per proteggere il composito viene inserito uno strato di peel-ply tra la lastra di vetro e il primo layer di fibre. Successivamente, è stato posizionato il primo 50% degli strati di fibra, ovvero 10 strati. Quindi viene inserito un foglio di alluminio commerciale, a cui è stata applicata della cera, per creare l'intaglio caratteristico della prova DCB (*Figura 42*). Le dimensioni di questo inserto in alluminio sono state comparabili con le dimensioni della pre-cricca definite dalla normativa.

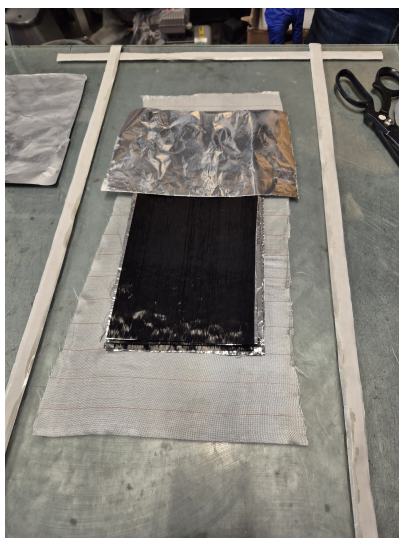


Figura 42: Inizio stacking sequence con foglio d'alluminio per la creazione della pre-cricca

Viene completata la stacking sequence delle fibre di carbonio inserendo la restante metà

dei layer di fibre. Sopra l'ultimo strato di fibre è stato posto un altro strato di peel-ply, a protezione del composito, e una flow mesh per facilitare la dispersione della resina. Prima di sigillare l'impianto, vengono inserite due bocchette. Una fa da ingresso della resina ed è accoppiata con un tubo a spirale che permette lo scorrere della resina per tutta la larghezza delle fibre. L'altra bocchetta fa da uscita della resina ed è posizionata sopra un tessuto (breather) che assorbe la resina in eccesso e migliora il processo di infusione. Gli strati di peel-ply ed il tubo a spirale vengono fissati alla piastra di vetro di supporto per evitare movimenti relativi indesiderati durante il processo di infusione (*Figura 43*). I lati di ingresso e uscita della resina sono stati rinforzati con due strati aggiuntivi di sealant tape per migliorare l'adesione della vacuum bag, successivamente incollata al nastro, previa verifica dell'assenza di difetti. Sigillato il sistema, la vacuum bag è stata forata nei punti corrispondenti alle bocchette, consentendo il passaggio dei tubi in e out della resina. Del sealant tape è usato per evitare perdite d'aria tra tubi e bocchette (*Figura 43*).

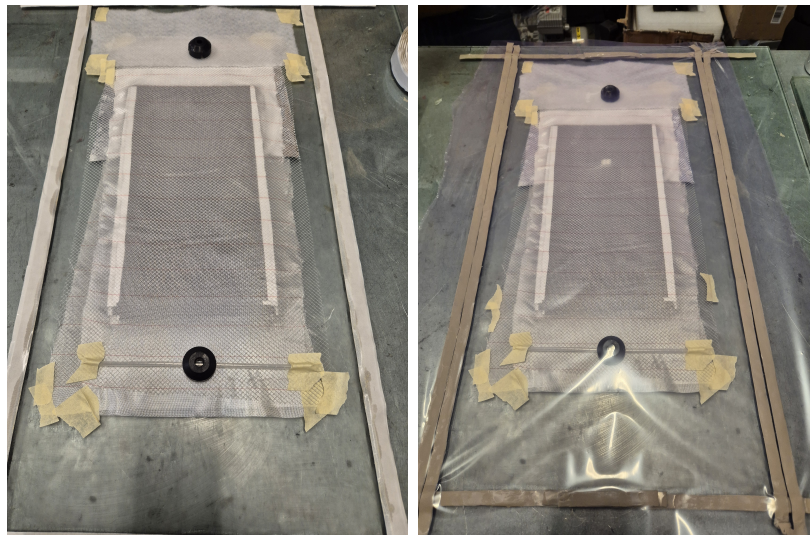


Figura 43: Fine stacking sequence e chiusura con la vacuum bag

Si applica il vuoto nel sistema per mezzo di una pompa. Il tubo d'entrata viene chiuso ed il tubo d'uscita è collegato al catch-pot che a sua volta è collegato alla pompa, che viene messa in funzione. Si forma il vuoto e si aspetta che la pressione nel manometro si stabilizzi. Una volta stabilizzata questa fase, garantendo il vuoto, si procede con la miscelazione della resina e quindi dell'infusione. Il sistema di vacuum infusion è schematizzato in *Figura 44*.

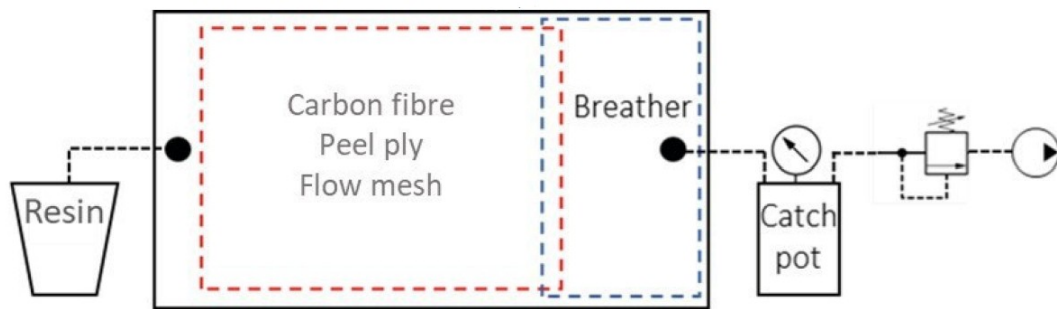


Figura 44: Schema riassuntivo della vacuum-infusion [39]

Nel frattempo, la resina è stata preparata, seguendo le indicazioni del produttore per il rapporto resina-indurente di 100:30. Si procede a pesare la resina e l'hardener secondo il dato rapporto e poi vengono miscelati insieme, lentamente con una bacchetta forata. Quando la resina è perfettamente miscelata, viene posta in una camera in cui viene effettuato il vuoto per mezzo della pompa, per circa quattro minuti, in modo da eliminare le bolle d'aria presenti all'interno della resina (*Figura 45*).



Figura 45: Preparazione della resina per l'infusione

A questo punto si infonde la resina. Il tubo dell'entrata viene aperto ed inserito nel bicchiere che contiene la resina. La resina inizia a scorrere lungo le fibre e quando essa raggiunge e penetra lungo il tubo d'uscita sigillato, anche l'entrata viene chiusa (*Figura 46*).

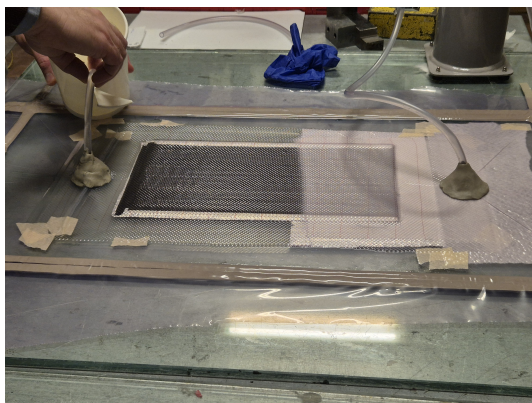


Figura 46: Infusione della resina

Il composito viene lasciato curare per 24h a temperatura ambiente. Successivamente a questa prima fase di cura, la piastra di composito viene liberata dal materiale consumabile utile all'infusione e posta in forno per la seconda parte di cura. Questa fase richiede 3h a 80°C. Terminata questa fase, la lastra è pronta per il taglio dei provini DCB.

Il taglio dei provini è effettuato per mezzo della macchina di taglio ad acqua Wazer che utilizza come abrasivo della sabbia. Il programma di taglio viene disegnato su Solidworks e caricato sul sito della Wazer come file DXF. Sul sito state selezionate le caratteristiche adeguate al corretto svolgimento del taglio (dimensioni, qualità e tipo di taglio). Quindi il sito crea il gcode di taglio che viene caricato sulla macchina (*Figura 47*).

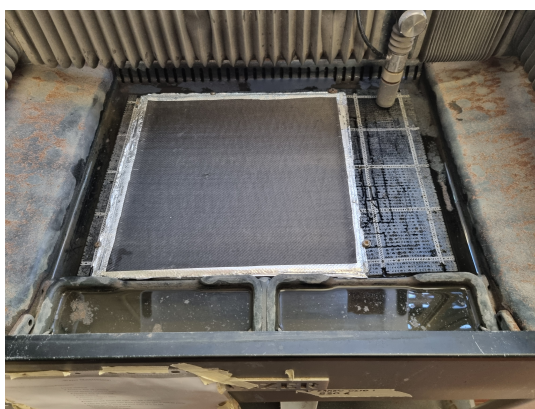


Figura 47: Lastra posizionata nella macchina di taglio ad acqua Wazer

In *Figura 48* vengono mostrati i provini ricavati dopo il taglio.

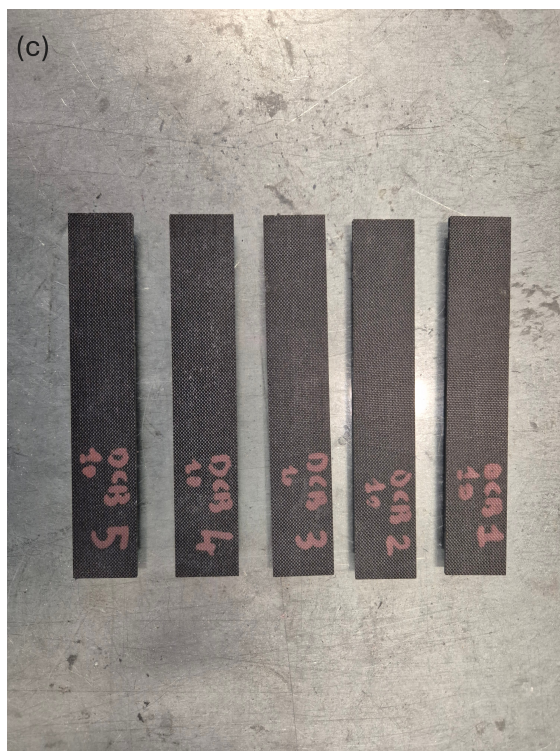


Figura 48: Provini per il test DCB

In *Figura 49* viene mostrata la pre-cricca di un provino DCB.

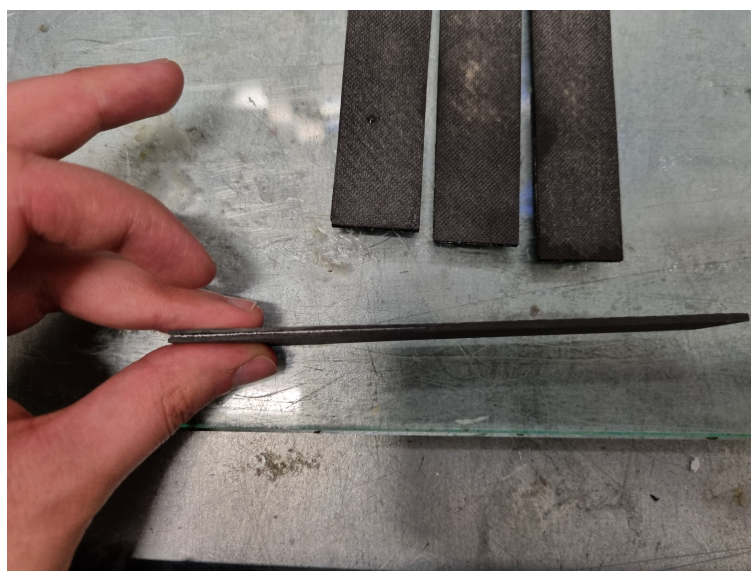


Figura 49: Pre-cricca di un provino DCB

Le dimensioni dei provini per l'esecuzione del test DCB, finalizzato alla determinazione della tenacità a frattura interlaminare in Modo I, sono definite dalle normative di riferimento,

in particolare dalla ASTM D5528. È necessario garantire uno spessore minimo affinché le approssimazioni derivate dalla teoria della MFLE siano applicabili. Salviato et al. [49] hanno analizzato l'influenza dello spessore sulla validità dei test DCB ed ENF. In *Figura 50* si osserva che, per il test DCB, una riduzione dello spessore al di sotto del limite normativo non compromette necessariamente la validità della prova, in quanto è comunque possibile distinguere una regione lineare nella curva forza-spostamento anche per provini sottili.

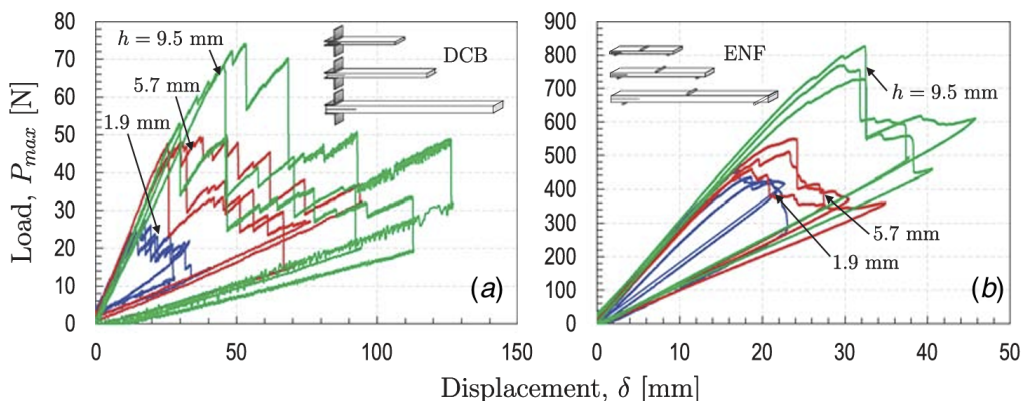


Figura 50: Caratteristica forza-spostamento di test DCB ed ENF per provini di diverso spessore [49]

In questo studio i provini hanno dimensioni 140 x 25 x 2 mm che rispettano le geometrie definite dalla normativa ASTM D5528, con l'eccezione dello spessore.

Tuttavia, si sottolinea che in letteratura scientifica sono presenti studi su provini sottoposti a test DCB, con spessori inferiori al limite definito dalla normativa (3 mm), le cui dimensioni sono specificate nella *Tabella 10*.

Autore	Lunghezza [mm]	Larghezza [mm]	Spessore [mm]
Acosta et al. [16]	145	25	2
Abd Rased et al. [50]	145	25	2,3
Frossard [51]	210	25	2

Tabella 10: Dimensioni di provini con spessore inferiore a 3 mm nella bibliografia

2.5 Analisi della tenacità a frattura - DCB

Il test DCB (Double Cantilever Beam) è lo standard per determinare la tenacità a frattura di modo I G_{IC} per matrici polimeriche rinforzate con fibre. Nel caso di fibre di carbonio o vetro unidirezionali, la normativa di riferimento è l'ASTM D5528/D5528M-21 [52].

La prova viene realizzata con un provino che presenta una cricca preformata sul piano medio, creata in fase di fabbricazione. Al provino vengono incollati dei blocchetti sull'estremità come in *Figura 51*. Il provino viene montato sulla macchina per mezzo di pin (*Figura 52*) e viene applicata una forza d'apertura che verrà registrata su un grafico forza-spostamento. Per la corretta valutazione di G_{IC} è necessario registrare la propagazione della cricca con l'ausilio di una scala graduata (*Figura 51*).



Figura 51: Provino con blocchetti e righello



Figura 52: Provino montato nella macchina di prova MTS per mezzo di pin

Il test prevede il calcolo di due valori di tenacità a frattura detti $G_{IC\ NPC}$ e $G_{IC\ PC}$ e i G_{IC} seguenti di propagazione. La differenza tra questi valori verrà approfondita in seguito. Queste misure generano il grafico della resistenza (R-curve) (*Figura 53*) dove ad un valore di G_{IC} sull'asse y si associa la corrispondente lunghezza di cricca. Il grafico serve per monitorare la stabilizzazione della propagazione di G_{IC} e verificare che non si verifichino

fenomeni anomali, come il "fiber bridging". Il fiber bridging è la propagazione della frattura in una cricca che risulta essere una diramazione della cricca originale.

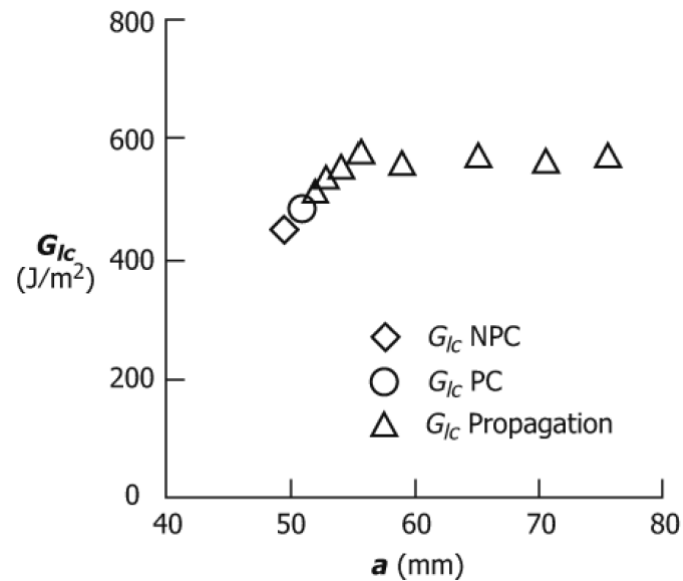


Figura 53: Curva R [52]

La normativa in questione si basa sulla meccanica della frattura lineare elastica "MFLE" che ha validità entro certi limiti in caso di frattura non lineare. In questo caso, la zona di deformazione non lineare che si ha al fronte di cricca deve essere di misura inferiore al più piccolo parametro geometrico del provino, lo spessore, in modo che l'approssimazione della tenacità a frattura con la MFLE sia valida. Il provino da norma deve avere le seguenti dimensioni (Figura 54):

- *spessore* tra 3 e 5 mm;
- *lunghezza* minima di 140 mm;
- *larghezza* tra 20 e 25 mm.

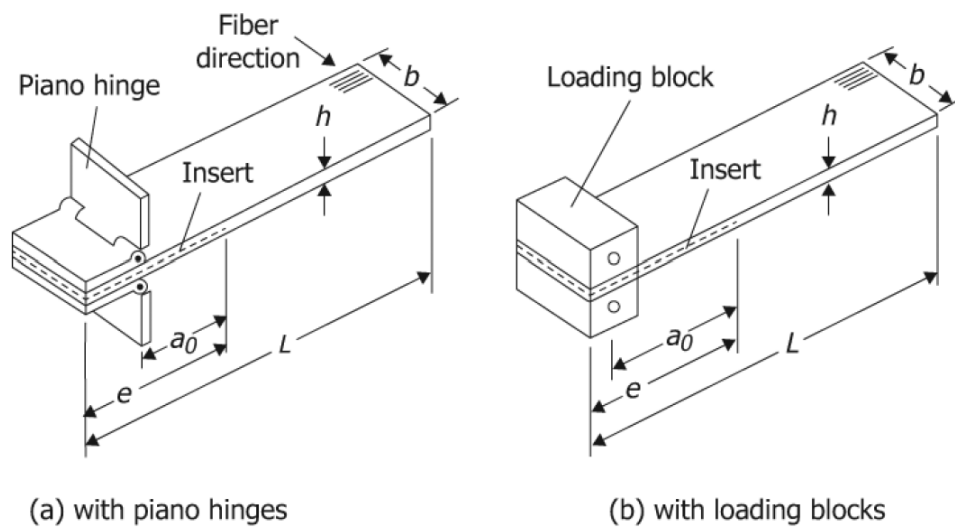


Figura 54: Dimensioni caratteristiche del provino da normativa [52]

Oltre la dimensione del provino, ci sono indicazioni sulla lunghezza di cricca. Questa deve essere inserita come un film polimerico con uno spessore massimo di $13 \mu\text{m}$ durante la fabbricazione. La lunghezza dell'inserto (parametro "e" in Figura 54) deve essere di 76 mm. La lunghezza di cricca (parametro a_0 in Figura 54) deve valere circa 50 mm. Tuttavia, questi parametri non sono del tutto rigidi: è possibile prevedere spessori e lunghezze di cricca che differiscono dai valori normati. L'indicazione per la validità della prova è che il rapporto tra lunghezza di cricca e spessore sia superiore a 10.

La macchina con cui viene effettuata la prova deve poter operare in controllo dello spostamento con una velocità della traversa costante tra i 0,5 ed i 5 mm/min. Inoltre, deve essere fornita di supporti su cui montare il provino. La cella di carico deve essere libera dal lag (ritardi) d'inerzia alla velocità di prova e deve misurare la forza con un'accuratezza dell'1% rispetto ai valori d'interesse.

L'analisi prevede un primo ciclo di carico applicato a velocità costante compresa tra 1 e 5 mm/min, con una frequenza di campionamento minima di 5 Hz e almeno 500 valori registrati per ciascun ciclo di carico. L'applicazione del carico viene interrotta quando la crescita della delaminazione raggiunge un'estensione compresa tra 3 e 5 mm. Successivamente, si procede con la fase di scarico a una velocità di 25 mm/min, durante la quale vengono continuamente acquisiti i dati di forza e spostamento. Il processo di scarico viene temporaneamente interrotto una volta raggiunto il 50% della forza massima registrata nella

fase di carico. A questo punto, viene misurata la nuova lunghezza della cricca a_1 e il ciclo di scarico viene completato fino al raggiungimento di forza nulla.

Viene effettuato un secondo carico alla stessa velocità iniziale del primo che termina quando la cricca arriva ad una lunghezza di 30 mm rispetto alla cricca iniziale a_0 . In questa fase vengono misurati più valori di cricca e relative forza e spostamento possibili per valutare la propagazione di G_{IC} . La fase di scarico avviene ad una velocità di 25 mm/min.

Il calcolo di G_{IC} viene effettuato con il metodo di riduzione dati Compliance Calibration test (CC)

$$G_{IC} = \frac{m P_c \delta_c F}{2ba N} \quad (16)$$

dove i parametri F e N sono relativi alla geometria del provino e dei blocchetti, b è la larghezza del provino mentre a è la lunghezza di cricca. Il parametro m è ottenuto attraverso l'analisi di regressione lineare con metodo dei minimi quadrati del logaritmo normalizzato della compliance $\log(C/N)$ rispetto al logaritmo della lunghezza di cricca $\log(a)$ (Figura 55). La compliance C è il rapporto tra spostamento e forza δ/P .

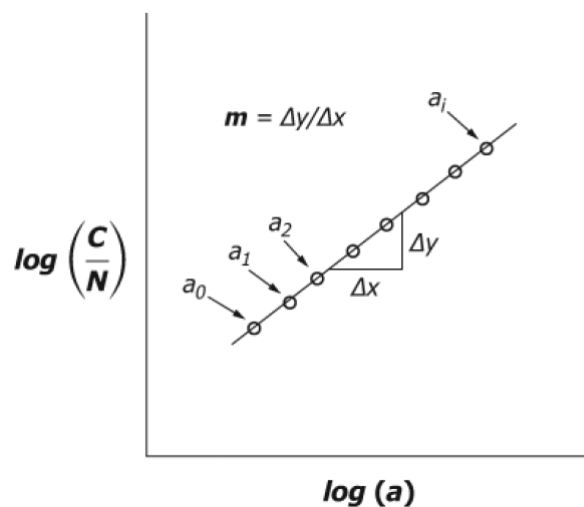


Figura 55: Analisi di regressione lineare con metodo dei minimi quadrati per calcolo del parametro m [52]

I valori P_c e δ_c sono i valori di forza e spostamento ottenuti durante la prova da cui è ottenuto il seguente grafico.

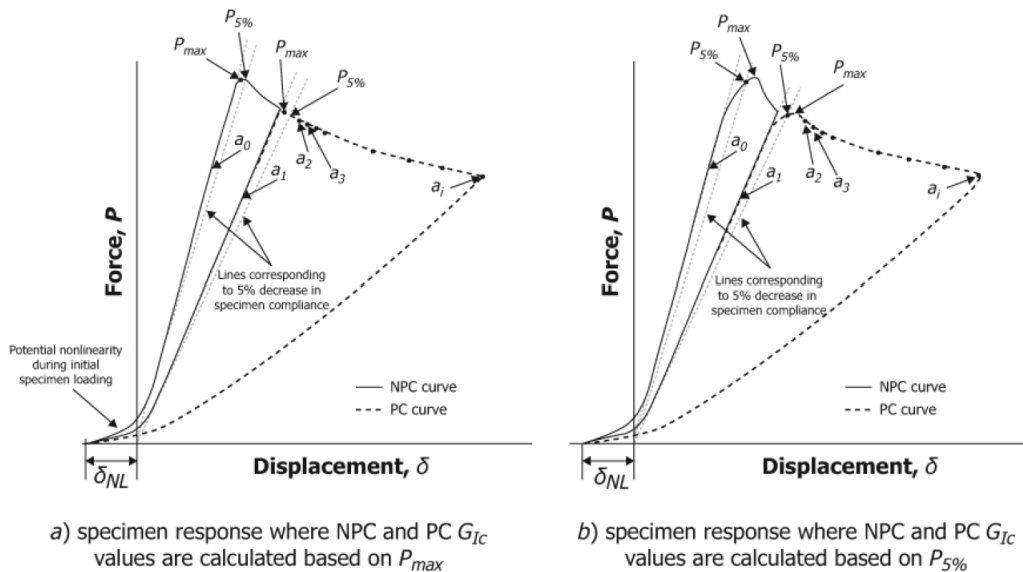


Figura 56: Tipica caratteristica forza-spostamento da normativa [52]

Dalla Figura 56 si nota che il grafico è traslato rispetto all'origine in modo da escludere effetti non lineari di inizio prova. La caratteristica è considerata lineare nell'intervallo tra il 25% ed il 75% della forza massima ottenuta durante il test. Per il calcolo di G_{IC} NPC e G_{IC} PC è necessario tracciare una retta che passa per l'origine ed ha un incremento del 5% della pendenza rispetto alla zona lineare della caratteristica. Se l'intersezione tra retta e caratteristica forza-spostamento avviene oltre il punto di carico massimo $P_c = P_c$ viceversa, il valore di forza da utilizzare è quello dell'intersezione $P_c = P_{5\%}$.

La normativa definisce altri due metodi di riduzione dati.

Il Modified Beam Method (MBT) tiene in considerazione una rotazione del fronte di delaminazione dovuta al non perfetto incastro del provino sulla macchina di prova. Per un provino perfettamente incastrato

$$G_{IC} = \frac{3P_c\delta_c}{2ba}. \quad (17)$$

Il non perfetto incastro è tenuto in considerazione utilizzando una lunghezza di cricca maggiorata di un fattore Δ . Questo valore può essere trovato sperimentalmente attraverso l'analisi di regressione ai minimi quadrati della radice cubica della compliance $\log(C/N)^{1/3}$ rispetto alla lunghezza di cricca $\log(a)$ (Figura 57).

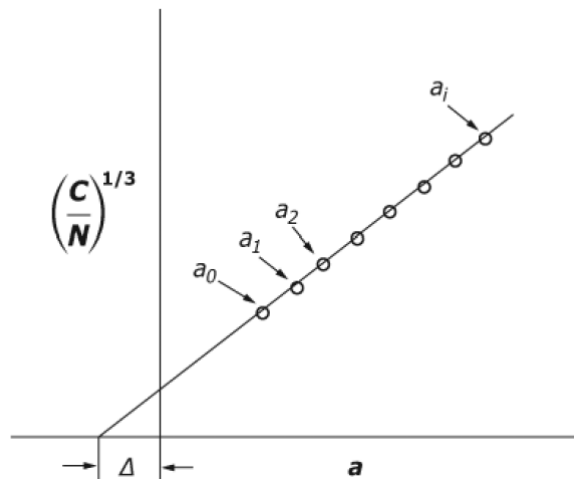


Figura 57: Modified Beam Method [52]

Di conseguenza G_{IC} è calcolato come

$$G_{IC} = \frac{3P_c \delta_c}{2b(a + |\Delta|)} \frac{F}{N} \quad (18)$$

L'altra metodologia alternativa per il calcolo della durezza a frattura è il Modified Compliance Calibration (MCC) Method. In questo caso si genera un'analisi di regressione ai minimi quadrati del rapporto tra lunghezza della delaminazione e spessore del provino a/h , in funzione della radice cubica della compliance normalizzata (Figura 58). La tenacità di frattura di modo I è calcolata come

$$G_{IC} = \frac{3P_c^2 (C/N)^{2/3}}{2A_1 b h} F \quad (19)$$

dove A_1 è la pendenza della retta ottenuta con l'analisi di regressione.

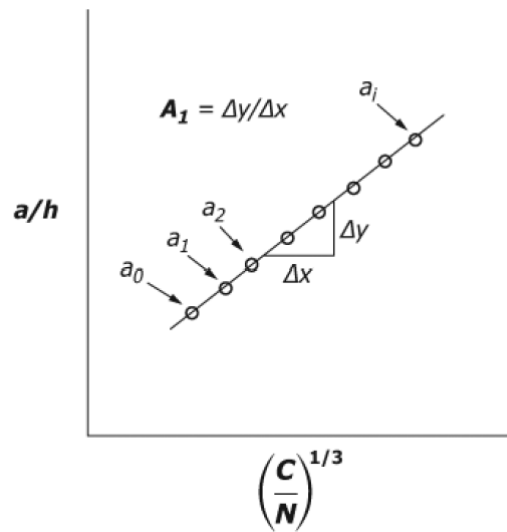


Figura 58: Modified Compliance Calibration [52]

In questo studio, il test DCB è stato eseguito su una macchina di carico MTS dotata di una cella di carico da 500 N, installata sulla traversa mobile, con una velocità di caricamento di 5 mm/min, al fine di acquisire indirettamente la risposta meccanica del componente in esame. La propagazione della cricca è stata invece monitorata mediante registrazione video effettuata con una fotocamera Canon, al fine di analizzare il meccanismo di frattura (*Figura 59*).



Figura 59: Macchina di carico MTS

3 Risultati

In questa sezione vengono presentati i risultati del test di tenacità a frattura in modo I (test DCB) dei tre casi studio analizzati. Sono determinati il valore di tenacità alla frattura interlaminare in corrispondenza della pre-cricca (G_{IC} NPC) e il valore di tenacità alla frattura interlaminare dopo una minima delaminazione (G_{IC} PC). Inoltre, la propagazione della cricca sotto carico viene analizzata mediante acquisizione fotografica e rappresentata in grafico.

3.1 Risultati dell'analisi della tenacità a frattura - test DCB

Come è stato descritto in precedenza nella sezione 2.5, il provino è stato sottoposto a due carichi. Dal primo carico si calcola la tenacità a frattura di modo I rispetto alla cricca preformata (NPC). I grafici forza-spostamento per il carico NPC sono illustrati nelle *Figure 60, 61, 62*.

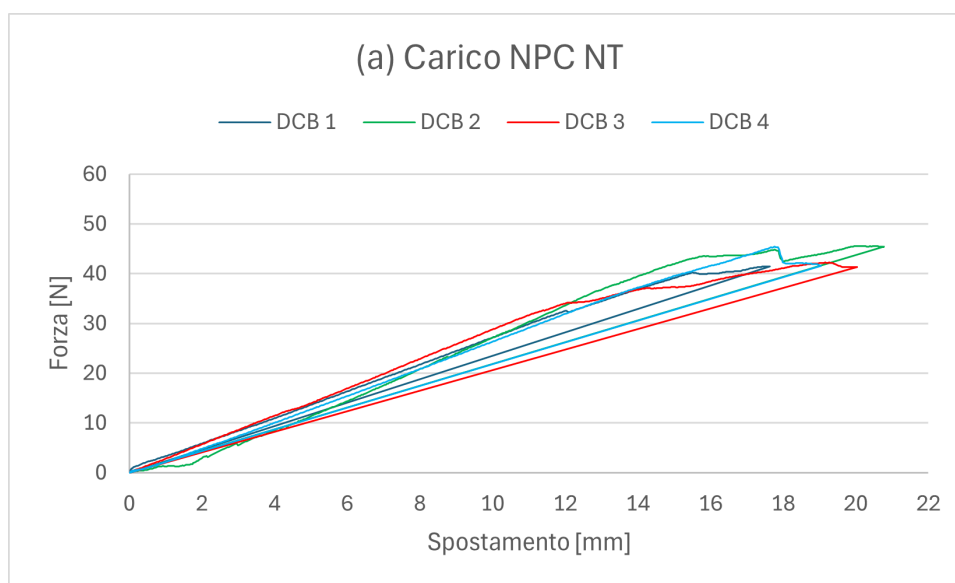


Figura 60: Grafici forza spostamento NPC per il caso di fibre non trattate

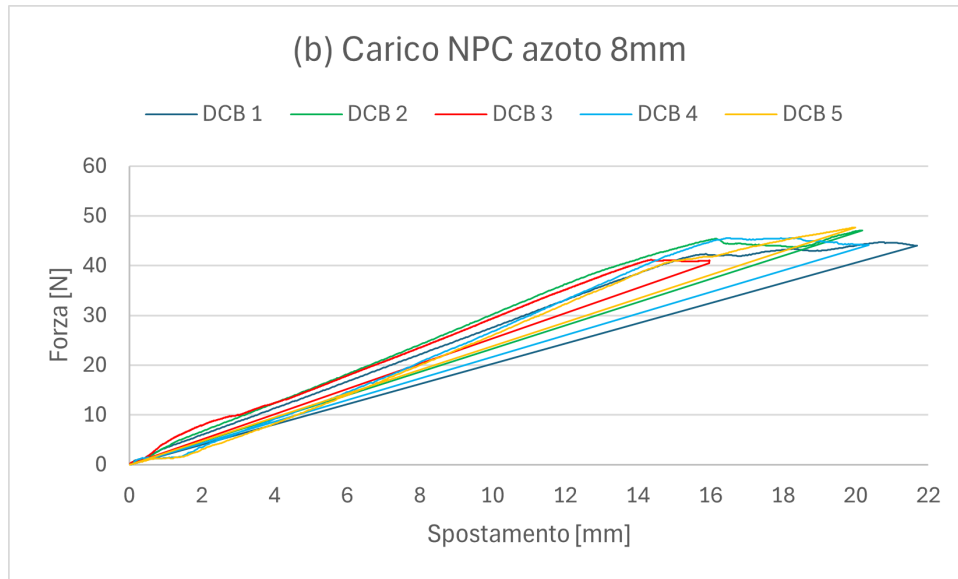


Figura 61: Grafici forza spostamento NPC per il caso di fibre trattate a distanza di 8 mm

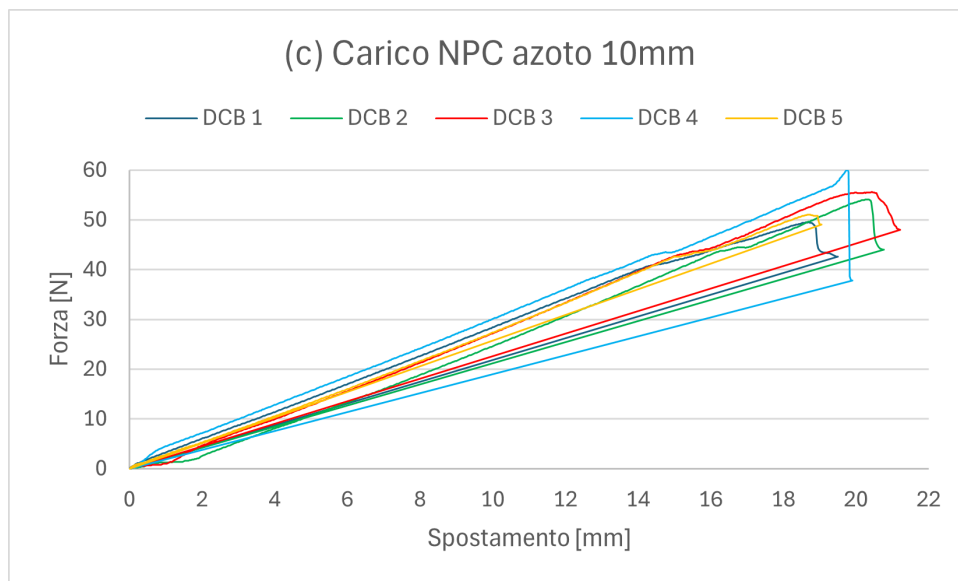


Figura 62: Grafici forza spostamento NPC per il caso di fibre trattate a distanza di 10 mm

Dall'elaborazione dei dati ottenuti si ricavano i valori medi di tenacità a frattura di modo I NPC, con relative deviazioni standard e coefficiente di variazione percentuale (*Tabella 11*).

Caso	Carico massimo [N]	G_{IC} NPC [J/m^2]	ST.D	CV %
(A) NT	45,581	812,54	136,28	16,77
(B) Azoto 8 mm	47,694	800,27	170,78	21,34
(C) Azoto 10 mm	60,23	946,7	111,42	11,77

Tabella 11: Valori di G_{IC} ottenuti dal carico NPC del test DCB

L'analisi dei risultati evidenzia che il composito con fibre di carbonio trattate al plasma di azoto a una distanza di 10 mm presenta una tenacità a frattura in corrispondenza della pre-cricca superiore rispetto ai compositi con fibre non trattate e a quelli con fibre trattate a una distanza di 8 mm. I valori di carico massimo registrati per questi ultimi due casi risultano mediamente simili, come mostrato nelle *Figure 60, 61*. Il valore medio di G_{IC} NPC per il caso A risulta leggermente superiore rispetto al caso B, sebbene sia caratterizzato da una deviazione standard elevata, mentre il G_{IC} NPC è massimo per il caso C. Infine, l'analisi dei grafici forza-spostamento indica che, nel caso A, una propagazione della cricca tra 3 mm e 5 mm determina una significativa perdita di carico, mentre tale comportamento non viene osservato nei casi A e B. L'elevata deviazione dei risultati può essere influenzata dalla modalità in cui la resina infonde nell'intorno dell'alluminio usato per la formazione della pre-cricca e dal posizionamento manuale della cricca stessa.

I grafici forza-spostamento per il carico PC vengono mostrati nelle *Figure 63, 64, 65*.

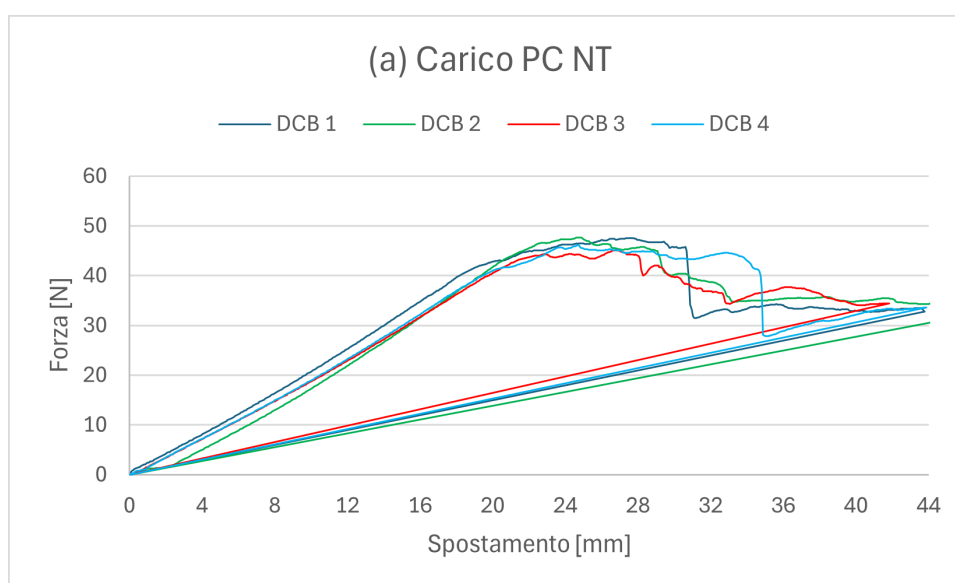


Figura 63: Grafici forza spostamento PC per il caso di fibre non trattate

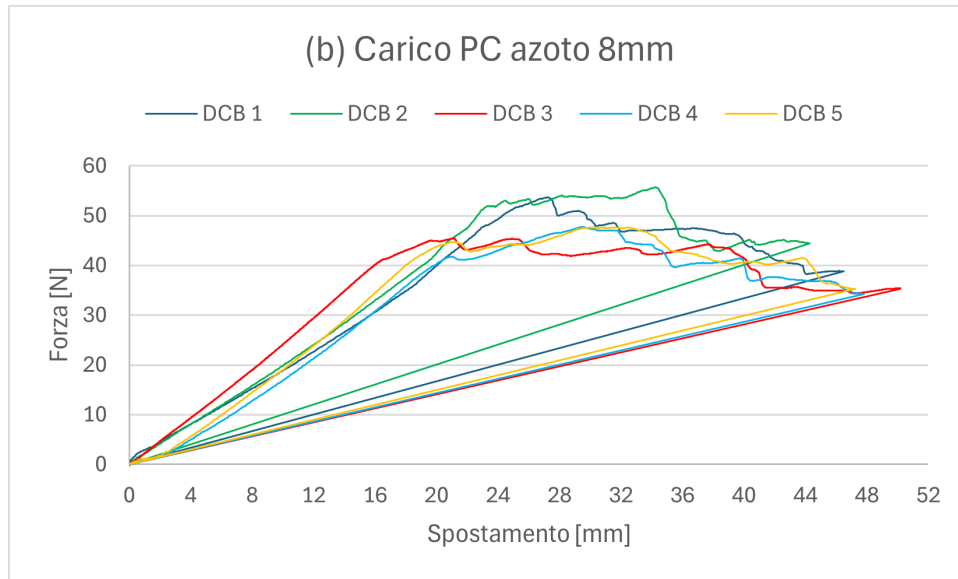


Figura 64: Grafici forza spostamento PC per il caso di fibre trattate a distanza di 8 mm

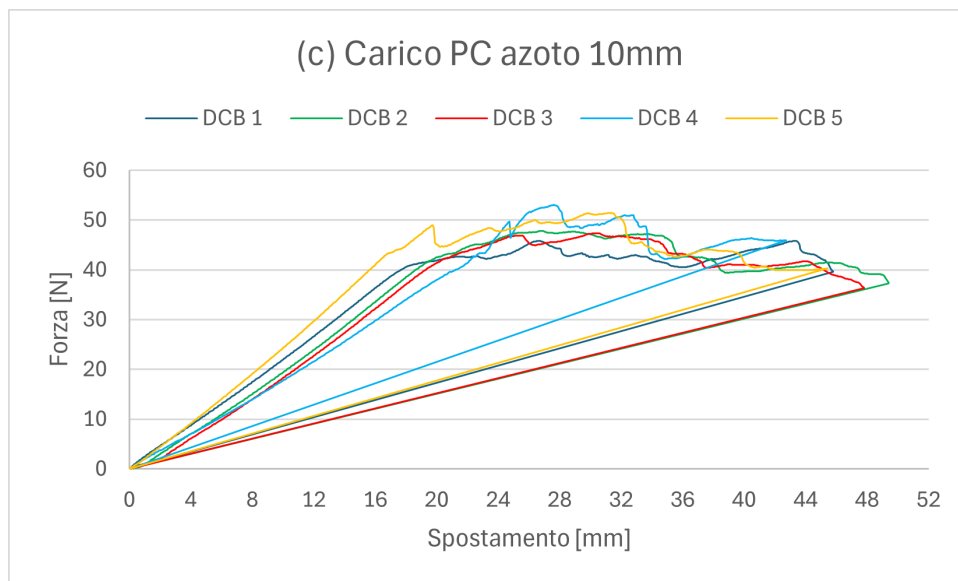


Figura 65: Grafici forza spostamento PC per il caso di fibre trattate a distanza di 10 mm

Dall'elaborazione dei dati ottenuti si ricavano i valori medi di tenacità a frattura di modo I PC con relative deviazioni standard e coefficiente di variazione percentuale (Tabella 12).

Caso	Carico massimo [N]	G_{IC} PC [J/m^2]	ST.D	CV %
(A) NT	47,719	1145,17	168,96	14,75
(B) Azoto 8 mm	55,74	1239,3	125,61	10,14
(C) Azoto 10 mm	53,05	1040,73	83,25	8

Tabella 12: Valori di G_{IC} ottenuti dal carico PC del test DCB

Il valore medio di tenacità a frattura G_{IC} PC, misurato dopo una propagazione della cricca compresa tra 3 mm e 5 mm durante il caricamento NPC, risulta massimo per il composito con fibre trattate a una distanza di 8 mm. Al contrario, il composito con fibre trattate a una distanza di 10 mm presenta un valore medio di G_{IC} PC inferiore rispetto al caso di fibre non trattate. Questo andamento è evidenziato dai grafici forza-spostamento. Nei casi A e B, il carico PC raggiunge valori di forza superiori rispetto alla massima forza registrata durante il caricamento NPC, per poi diminuire progressivamente. Diversamente, nel caso C, i valori di forza del carico PC non superano mai il massimo ottenuto nel caricamento NPC. Anche in questa condizione di carico, le elevate deviazioni standard sono attribuibili alla variabilità introdotta dal processo di fabbricazione della pre-cricca.

Il parametro più significativo per valutare il miglioramento dell'adesione tra i tessuti in fibra di carbonio trattati al plasma e la matrice in resina epossidica è rappresentato dall'andamento della propagazione della cricca sotto carico, che sarà oggetto delle successive analisi.

Dal carico PC, potendo visualizzare il filmato della propagazione fino a 30 mm, sono stati ricavati gli andamenti di G_{IC} per i tre casi studio, in funzione della lunghezza di apertura del provino. I grafici degli andamenti sono mostrati nelle *Figure 66, 67, 68*.

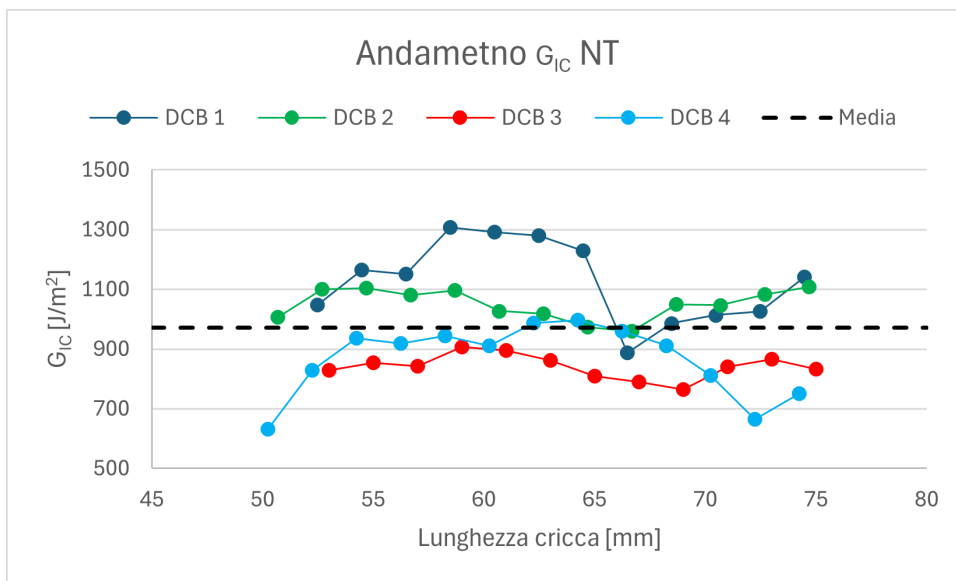


Figura 66: Andamento di G_{IC} per il caso di fibre non trattate

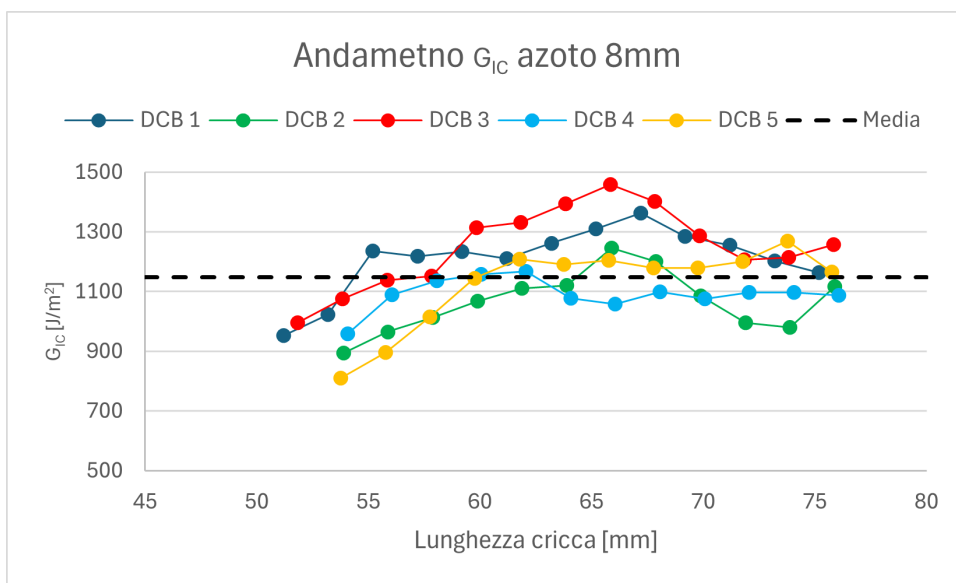


Figura 67: Andamento di G_{IC} per il caso di fibre trattate a distanza di 8 mm

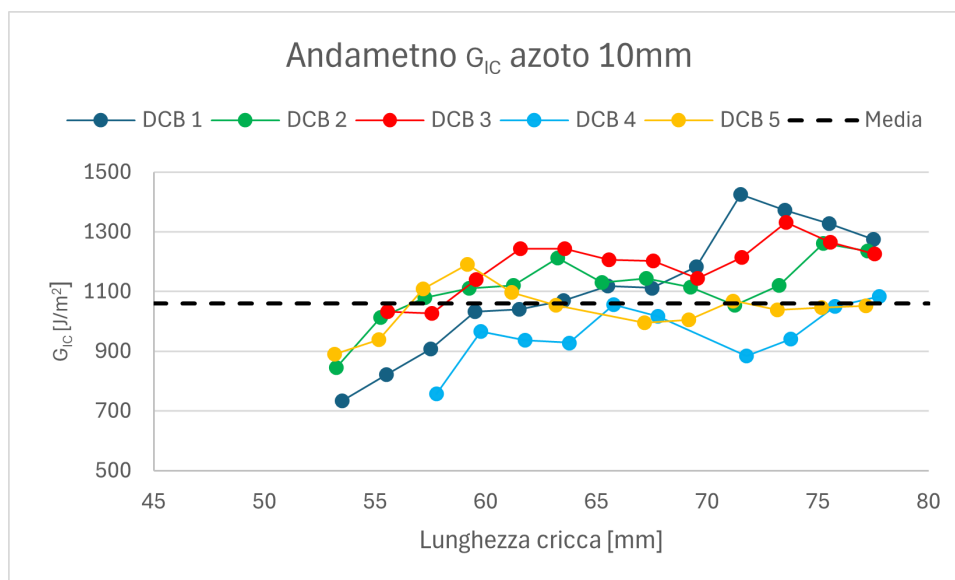


Figura 68: Andamento di G_{IC} per il caso di fibre trattate a distanza di 10 mm

La Tabella 13 riporta i miglioramenti ottenuti attraverso il trattamento al plasma dei tessuti in fibra di carbonio, mostrando i valori medi dell'andamento di G_{IC} , le relative deviazioni standard e il coefficiente di variazione percentuale.

Caso	Media andamento G_{IC} [J/m²]	ST.D	CV %
(A) NT	971	139,83	14,4
(B) Azoto 8 mm	1147,36	77,8	6,78
(C) Azoto 10 mm	1060,46	85,5	8,06

Tabella 13: Valori medi dell'andamento di G_{IC} durante la propagazione per i tre casi studio

Il composito con fibre di carbonio non trattate presenta le prestazioni peggiori durante la propagazione della cricca. Questo comportamento è evidenziato nel Grafico 63, dove si osserva un andamento decrescente della forza e valori di carico inferiori rispetto agli altri due casi analizzati. I compositi con fibre trattate al plasma mostrano un andamento medio di G_{IC} simile. L'analisi dei Grafici 64, 65 indica che, durante la propagazione, il caso C non presenta variazioni significative di carico, mentre il caso B raggiunge i valori di forza più elevati.

Il caso B presenta il comportamento di propagazione della cricca più favorevole tra quelli analizzati, come confermato anche dall'analisi dei video registrati durante la prova. Nel

composito con fibre trattate a una distanza di 8 mm, la propagazione della cricca è risultata lineare, con un avanzamento dell'ordine di decimi di millimetro al secondo.

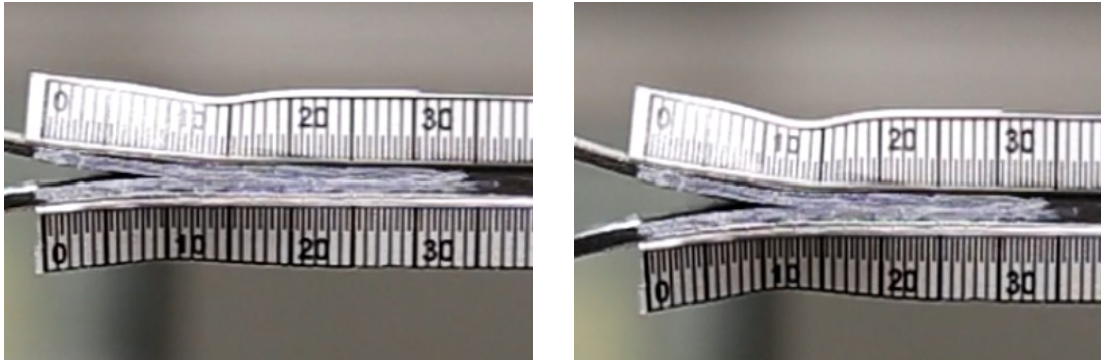


Figura 69: Propagazione di 3 mm della cricca per un provino del caso B: prima della propagazione (sinistra), dopo la propagazione (destra)

In *Figura 69* sono illustrate le immagini di un provino con fibre trattate a distanza 8 mm durante la propagazione della cricca. È stato necessario un tempo di circa 25 s per ottenere una propagazione di 3 mm.

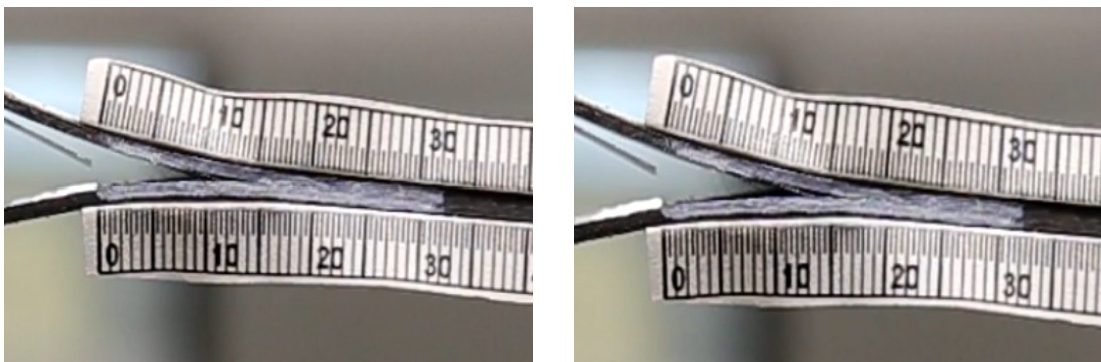


Figura 70: Propagazione di 3 mm della cricca per un provino del caso A: prima della propagazione (sinistra), dopo la propagazione (destra)

In *Figura 70* è mostrato un provino con fibre di carbonio non trattate, sottoposto alle medesime condizioni del provino illustrato in *Figura 69*, nel quale la propagazione della cricca di 3 mm avviene in soli 2 secondi. Questa differenza di propagazione tra il caso A e il caso B è stata osservata in tutti i provini testati, evidenziando come i materiali con fibre non trattate presentino una propagazione della cricca più irregolare rispetto ai compositi con fibre di carbonio trattate al plasma.

Anche il composito con fibre trattate a una distanza di 10 mm ha mostrato una propagazione della cricca più lineare rispetto al caso A, sebbene meno stabile rispetto al caso B.

Nella *Tabella 14* sono riportati gli incrementi percentuali dei valori di G_{IC} NPC, G_{IC} PC e dell'andamento medio di G_{IC} durante la propagazione, relativi ai compositi con fibre trattate al plasma rispetto al composito con fibre non trattate, insieme ai risultati ottenuti dalle caratterizzazioni chimiche Raman ed EDS.

Caso	% G_{IC} NPC	% G_{IC} PC	% G_{IC} andamento	I_{D1}/I_G	O/C	N/C
Non trattato	/	/	/	0,898	0,035	0,04
Azoto 8 mm	-1,51%	+8,22%	+18,16%	0,981	0,024	0,053
Azoto 10 mm	+16,5%	-9,12%	+9,21%	0,995	0,025	0,045

Tabella 14: Variazioni percentuali dei valori di tenacità a frattura di modo I rispetto al composito con fibre non trattate al plasma con risultati delle caratterizzazioni chimiche

I risultati evidenziano un incremento della tenacità a frattura e una propagazione più controllata per il caso con fibre trattate a una distanza di 8 mm, attribuibile a una maggiore concentrazione di atomi di azoto rispetto agli altri due casi. Questi atomi favoriscono la formazione di gruppi amminici con il carbonio presente nelle fibre, migliorando l'adesione con la matrice.

Sebbene il caso con fibre trattate a una distanza di 10 mm mostri un grado più elevato di modificazione chimica, come indicato dal maggiore rapporto I_{D1}/I_G , la minore quantità di azoto innestata durante il trattamento al plasma determina proprietà di adesione leggermente inferiori rispetto al caso con fibre trattate a una distanza di 8 mm.

Conclusioni

Questo studio ha avuto l'obiettivo di migliorare le proprietà meccaniche di un polimero rinforzato con fibre di carbonio (CFRP) mediante l'impiego di tessuti in fibra di carbonio sottoposti a trattamento al plasma con tecnologia APP con gas azoto.

Il trattamento al plasma è una tecnica sempre più diffusa, come evidenziato dall'ampia produzione scientifica sull'argomento. In letteratura sono presenti studi che analizzano diverse tecnologie di trattamento al plasma, tra cui APP, DBD e Microwave. In particolare, nel caso della tecnologia APP, sono state investigate varie tipologie di gas e differenti parametri di processo, con l'obiettivo comune di migliorare la bagnabilità delle fibre trattate e, di conseguenza, dell'adesione con matrici polimeriche.

Una profonda ricerca bibliografica insieme all'esperienza pregressa del laboratorio Plasma Nano-Tech di Environment Park S.p.A ha condotto alla definizione di una serie di parametri di processo, per il trattamento al plasma di tessuti di fibre di carbonio unidirezionali.

Sono state eseguite caratterizzazioni chimiche, tra cui analisi OES, Raman ed EDS, oltre a una caratterizzazione morfologica mediante SEM. Queste analisi hanno permesso di definire i parametri di processo per la fabbricazione di due piastre in CFRP con fibre sottoposte a trattamento al plasma, confrontate con una piastra di riferimento contenente fibre non trattate.

L'analisi morfologica mediante SEM ha evidenziato che, per i parametri di processo selezionati, il fenomeno di etching non risulta significativamente sviluppato. Ciò indica che le distanze impiegate non compromettono l'integrità della fibra, ma favoriscono la formazione di nuovi gruppi amminici, contribuendo a migliorare l'adesione con la matrice epossidica.

Dalla prova DCB sono stati determinati i valori di G_{IC} NPC e di G_{IC} PC, i quali, presentando un'elevata deviazione standard, risultano fortemente influenzati dalle condizioni di fabbricazione del composito e dal processo manuale di realizzazione della pre-cricca.

L'analisi dell'andamento della tenacità a frattura durante la propagazione della cricca ha evidenziato un incremento percentuale del 18,16% nel caso del composito con fibre di carbonio trattate al plasma a una distanza di 8 mm, mentre un aumento del 9,12% è stato osservato per il trattamento effettuato a 10 mm. Questa differenza è stata attribuita ai

risultati dell'analisi EDS, che ha rilevato una maggiore quantità di azoto innestato sulle fibre nel trattamento a 8 mm rispetto a quello a 10 mm.

Le caratterizzazioni chimiche e meccaniche condotte in questa ricerca hanno identificato come ottimale una distanza di 8 mm tra il tessuto di fibre di carbonio unidirezionali e l'ugello di emissione del plasma a base di azoto. Inoltre, le analisi chimiche sulle fibre hanno evidenziato che una riduzione del tempo di trattamento non determina una perdita significativa dell'effetto chimico del plasma sul tessuto.

I miglioramenti ottenuti nella tenacità a frattura durante la propagazione della cricca possono tradursi in una riduzione del peso a parità di proprietà meccaniche per applicazioni specifiche. Pertanto, risulta fondamentale concentrarsi su attività di test mirate, come ad esempio prove di impatto su pannelli piani, al fine di valutare la capacità di assorbimento dell'energia rispetto ai materiali non trattati e supportare eventuali strategie di ottimizzazione del peso.

Inoltre, studi futuri potranno concentrarsi sull'ottimizzazione del tempo di trattamento del tessuto di fibre di carbonio unidirezionali, con l'obiettivo di rendere il processo più efficiente e facilmente implementabile a livello industriale. Ridurre i tempi di trattamento senza compromettere l'efficacia della modifica superficiale delle fibre potrebbe contribuire a migliorare la produttività, abbattendo i costi operativi e incrementando la velocità di produzione. L'industrializzazione del processo potrebbe inoltre favorire una maggiore uniformità nei trattamenti, garantendo prestazioni meccaniche più affidabili nei compositi finali.

Bibliografia

- [1] Jin Zhang et al. *Past, present and future prospective of global carbon fibre composite developments and applications*. 2023, p. 110463. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110463>.
- [2] Berrak Erkmen e Goknur Bayram. «Improvement in mechanical, electrical, and shape memory properties of the polystyrene-based carbon fiber-reinforced polymer composites containing carbon nanotubes». In: *Journal of Applied Polymer Science* 138.23 (2021), p. 50541. DOI: <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1002/app.50541>.
- [3] Yuan Li et al. «Improvement of interlaminar mechanical properties of CFRP laminates using VGCF». In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40.12 (2009). Special Issue: CompTest 2008, pp. 2004–2012. ISSN: 1359-835X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.09.002>.
- [4] S. Tiwari e J. Bijwe. «Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review». In: *Procedia Technology* 14 (2014). 2nd International Conference on Innovations in Automation and Mechatronics Engineering, ICIAME 2014, pp. 505–512. ISSN: 2212-0173. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2014.08.064>.
- [5] Jyongsik Jang e Hojung Yang. «The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites». In: *Journal of materials science* 35 (2000), pp. 2297–2303.
- [6] YZ Wan et al. «Effect of surface treatment of carbon fibers with gamma-ray radiation on mechanical performance of their composites». In: *Journal of materials science* 40 (2005), pp. 3355–3359.
- [7] XR Zhang et al. «Flexural strength and tribological properties of rare earth treated short carbon fiber/polyimide composites». In: *Express Polym Lett* 1.10 (2007), pp. 667–672.
- [8] Shen Tang et al. «Novel Effects of Surface Modification on Activated Carbon Fibers Using a Low Pressure Plasma Treatment». In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111.4 (2007), pp. 1820–1829. DOI: [10.1021/jp065907j](https://doi.org/10.1021/jp065907j).
- [9] Nursel Dilsiz. «Plasma surface modification of carbon fibers: a review». In: *Journal of adhesion science and technology* 14.7 (2000), pp. 975–987.
- [10] Hua-Cun Huang, Dai-Qi Ye e Bi-Chun Huang. «Nitrogen plasma modification of viscose-based activated carbon fibers». In: *Surface and Coatings Technology* 201.24

- (2007), pp. 9533–9540. ISSN: 0257-8972. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.029>.
- [11] Xin Sun et al. «Advance in using plasma technology for modification or fabrication of carbon-based materials and their applications in environmental, material, and energy fields». In: *Advanced Functional Materials* 31.7 (2021), p. 2006287.
- [12] Judith Moosburger-Will et al. «Adhesion of carbon fibers to amine hardened epoxy resin: Influence of ammonia plasma functionalization of carbon fibers». In: *Applied Surface Science* 453 (2018), pp. 141–152. ISSN: 0169-4332. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.057>.
- [13] Wei Zhang et al. *Manufacturing and interfacial bonding behavior of plasma-treated-carbon fiber reinforced veneer-based composites*. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111203>.
- [14] Mauro Giorcelli et al. «Carbon fibre functionalization by plasma treatment for adhesion enhancement on polymers». In: *AIP Conference Proceedings* 1981.1 (lug. 2018), p. 020142. ISSN: 0094-243X. DOI: 10.1063/1.5046004. eprint: https://pubs.aip.org/aip/acp/article-pdf/doi/10.1063/1.5046004/13852044/020142_1_online.pdf. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5046004>.
- [15] Anna Schneller et al. «Surface Modification of Recycled Carbon Fibers by Use of Plasma Treatment». In: *Key Engineering Materials* 742 (2017), pp. 576–582.
- [16] Ricardo Acosta Ortiz et al. «Tensile strength and fracture mode I toughness of photocurable carbon fiber/polyether-polythioether composites». In: *Journal of Polymer Research* 28 (2021), pp. 1–13.
- [17] Hyunkyung Lee et al. «Effect of plasma treatment condition on mechanical and chemical properties of carbon fibers». In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 32.1 (2023), pp. 415–422.
- [18] Shih-Hang Chang et al. «Surface modification of carbon cloth anodes for microbial fuel cells using atmospheric-pressure plasma jet processed reduced graphene oxides». In: *RSC Advances* 7.89 (2017), pp. 56433–56439.
- [19] Liliana Burakowski Nohara et al. «Evaluation of carbon fiber surface treated by chemical and cold plasma processes». In: *Materials Research* 8 (2005), pp. 281–286.
- [20] Soo-Jin Park, Min-Kang Seo e Jae-Rock Lee. «Roles of interfaces between carbon fibers and epoxy matrix on interlaminar fracture toughness of composites». In: *Composite Interfaces* 13.2-3 (2006), pp. 249–267.
- [21] Hauke Lengsfeld, Hendrik Mainka e Volker Altstädt. «2 - Carbon and Its Properties». In: *Carbon Fibers*. A cura di Hauke Lengsfeld, Hendrik Mainka e Volker Altstädt.

- Hanser, 2021, pp. 5–16. ISBN: 978-1-56990-828-0. DOI: <https://doi.org/10.3139/9781569908297.002>.
- [22] Hauke Lengsfeld, Hendrik Mainka e Volker Altstädt. «3 - Carbon Fibers». In: *Carbon Fibers*. A cura di Hauke Lengsfeld, Hendrik Mainka e Volker Altstädt. Hanser, 2021, pp. 17–73. ISBN: 978-1-56990-828-0. DOI: <https://doi.org/10.3139/9781569908297.003>.
- [23] Deborah D.L. Chung. «3 - Polymer-Matrix Composites: Structure and Processing». In: *Carbon Composites (Second Edition)*. A cura di Deborah D.L. Chung. Second Edition. Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 161–217. ISBN: 978-0-12-804459-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804459-9.00003-8>.
- [24] Belingardi Paolino. *Slides di Design of Lightweight and Composite Structures*. Academic year 2022-2023. Politecnico di Torino, 2022.
- [25] Deborah D.L. Chung. «4 - Polymer-Matrix Composites: Mechanical Properties and Thermal Performance». In: *Carbon Composites (Second Edition)*. A cura di Deborah D.L. Chung. Second Edition. Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 218–255. ISBN: 978-0-12-804459-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804459-9.00004-X>.
- [26] Kiran M. Subhedar et al. «Effect of fibre orientation on mechanical properties of carbon fibre composites». In: *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences* (2020). URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:252428334>.
- [27] Bent F. Sørensen. «11 - Delamination fracture in composite materials». In: *Modeling Damage, Fatigue and Failure of Composite Materials (Second Edition)*. A cura di Ramesh Talreja e Janis Varna. Second Edition. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. Woodhead Publishing, 2024, pp. 221–251. ISBN: 978-0-443-18489-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-18489-5.00001-1>.
- [28] J. R. Rice. «Elastic Fracture Mechanics Concepts for Interfacial Cracks». In: *Journal of Applied Mechanics* 55.1 (mar. 1988), pp. 98–103. ISSN: 0021-8936. DOI: 10.1115/1.3173668.
- [29] Somà Gugliotta. *Slides di Costruzione di macchine, MFLE*. Politecnico di Torino.
- [30] M.J. Laffan. «5 - Testing the toughness of polymer matrix composites». In: *Failure Mechanisms in Polymer Matrix Composites*. A cura di Paul Robinson, Emile Greenhalgh e Silvestre Pinho. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. Woodhead Publishing, 2012, pp. 110–128. ISBN: 978-1-84569-750-1. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857095329.1.110>.
- [31] Alexander Fridman. *Plasma chemistry*. Cambridge university press, 2008.

- [32] Samuele Sampino. «Mechanical effects of the plasma surface treatment on carbon fabrics used in composite materials». Tesi di dott. Politecnico di Torino, 2022.
- [33] Rory A Wolf. *Atmospheric pressure plasma for surface modification*. John Wiley & Sons, 2012.
- [34] A Ricard et al. «Rotational and vibrational temperatures of radicals in N₂-acrylic acid atmospheric pressure plasma jet». In: *Plasma Diagnostic Methods* 6 (2013), pp. 14–19.
- [35] XL Deng et al. «Direct current plasma jet at atmospheric pressure operating in nitrogen and air». In: *Journal of Applied Physics* 113.2 (2013).
- [36] Easycomposites. URL: <https://www.easycomposites.eu/>.
- [37] Plasmatreat. URL: <https://www.plasmatreat.co.uk/en/>.
- [38] Rycobel. URL: <https://www.rycobel.com/>.
- [39] Samuele Sampino et al. «Effect of the atmospheric plasma treatment parameters on the surface and mechanical properties of carbon fabric». In: *Materials* 17.11 (2024), p. 2547.
- [40] Naohiro YAMAGUCHI e Yuichiro TAKEMURA. «SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF NITROGEN ATMOSPHERIC PLASMA JET». In: (2009).
- [41] Seyed Iman Hosseini et al. «Physico-chemical induced modification of seed germination and early development in artichoke (*Cynara scolymus* L.) using low energy plasma technology». In: *Physics of Plasmas* 25.1 (2018).
- [42] Hauke Lengsfeld, Hendrik Mainka e Volker Altstädt. «4 - Characterization of Carbon Fibers». In: *Carbon Fibers*. A cura di Hauke Lengsfeld, Hendrik Mainka e Volker Altstädt. Hanser, 2021, pp. 75–104. ISBN: 978-1-56990-828-0. DOI: <https://doi.org/10.3139/9781569908297.004>.
- [43] Zachary E Brubaker et al. «Quantitative analysis of Raman spectral parameters for carbon fibers: practical considerations and connection to mechanical properties». In: *Journal of Materials Science* 56.27 (2021), pp. 15087–15121.
- [44] A Khan et al. «Novel carbon fibers synthesis, plasma functionalization, and application to polymer composites.» In: *Express polymer letters* 15.4 (2021).
- [45] Eung-seok Lee et al. «Effect of hydrogen plasma-mediated surface modification of carbon fibers on the mechanical properties of carbon-fiber-reinforced polyetherimide composites». In: *Composites Part B: Engineering* 116 (2017), pp. 451–458.
- [46] M. Abd Mutalib et al. «Chapter 9 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy». In: *Membrane Characterization*. A cura di Nidal Hilal et al. Elsevier, 2017, pp. 161–179. ISBN: 978-0-444-63776-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>.

- [47] Jianfei Xie et al. «Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment». In: *Surface and coatings technology* 206.2-3 (2011), pp. 191–201.
- [48] Pavle M. Spasojevic. «Chapter 15 - Thermal and Rheological Properties of Unsaturated Polyester Resins-Based Composites». In: *Unsaturated Polyester Resins*. A cura di Sabu Thomas, Mahesh Hosur e Cintil Jose Chirayil. Elsevier, 2019, pp. 367–406. ISBN: 978-0-12-816129-6. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00015-6>.
- [49] Marco Salviato et al. «Mode I and II interlaminar fracture in laminated composites: a size effect study». In: *Journal of Applied Mechanics* 86.9 (2019), p. 091008.
- [50] M.F. Abd Rased e S.H. Yoon. «Experimental study on effects of asymmetrical stacking sequence on carbon fiber/epoxy filament wound specimens in DCB, ENF, and MMB tests». In: *Composite Structures* 264 (2021), p. 113749. ISSN: 0263-8223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113749>.
- [51] Guillaume Frossard. «Fracture of thin-ply composites: effects of ply thickness». Tesi di dott. EPFL, 2017.
- [52] ASTM International. *ASTM D5528/D5528M – 21*. 2021. DOI: https://doi.org/10.1520/D5528_D5528M-21.

Ringraziamenti

Alla conclusione di questo percorso, ci tengo a ringraziare i professori Raffaele Ciardiello e Davide Salvatore Paolino che mi hanno introdotto ad una nuova tematica di ricerca, ampliando le mie conoscenze e stimolando il mio interesse per il mondo della ricerca.

Un ringraziamento al Dott. Domenico D'Angelo che mi ha aperto le porte del suo laboratorio, e con la sua grande competenza riguardante la chimica e la sua personalità, ha reso formativo e piacevole il mio primo approccio al mondo del lavoro.

All'ingegnere e futuro dottore di ricerca Samuele Sampino che mi ha accompagnato in questo percorso con tanta professionalità, competenza e pazienza.

Un grazie alla mia famiglia che mi ha permesso di intraprendere questo percorso lontano da casa, dandomi tanto supporto lungo questi anni.

Ad amici e colleghi che hanno fatto parte del mio percorso universitario.