

# Le fibre di carbonio

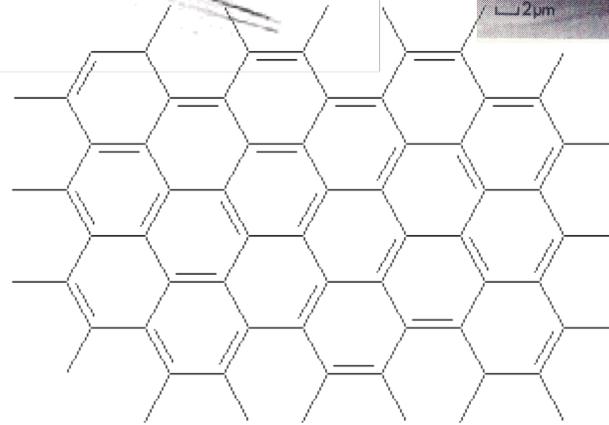
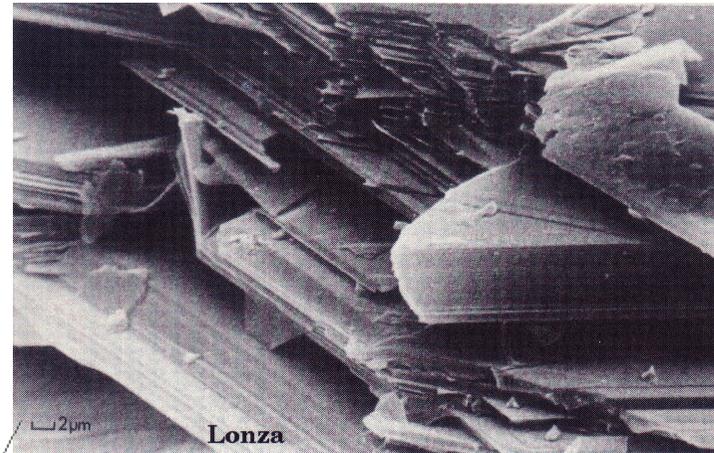
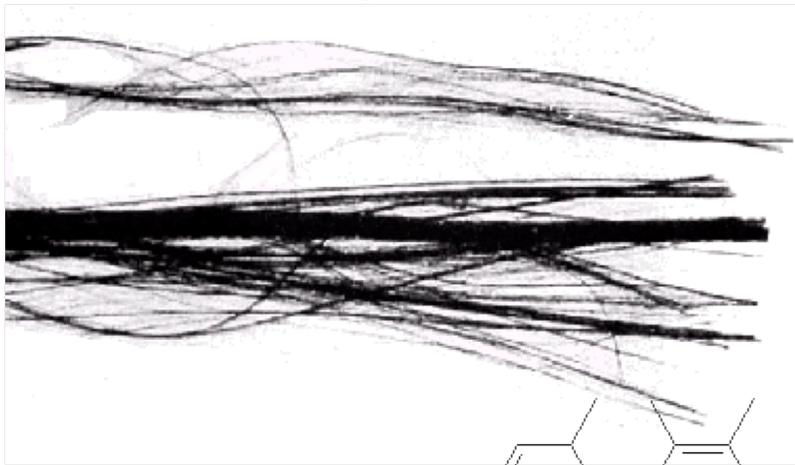


**Chimica dei materiali non metallici**

Prof. Mauro Pasquali

## FIBRE DI CARBONIOIO

Le fibre di carbonio sono un polimero di atomi di carbonio strutturato in forma grafitica ovvero da esagoni legati tra loro in modo da formare dei piani di carbonio grafitico.

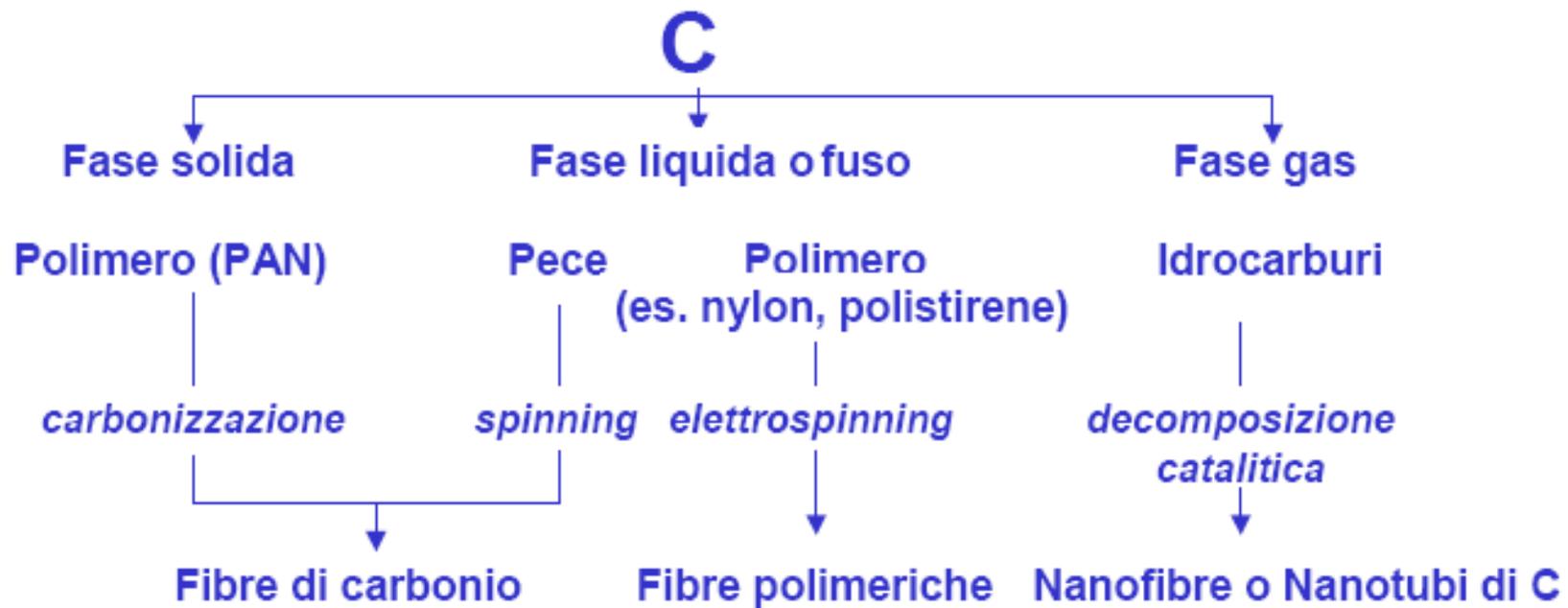


a section of a sheet of graphite

## FIBRE DI CARBONIO

---

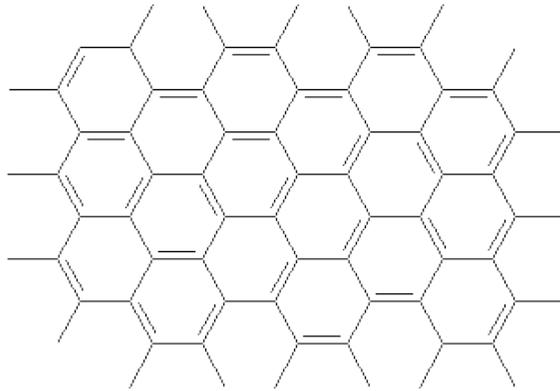
Le fibre sintetiche sono ottenute da composti chimici di sintesi derivanti dal carbone e dal petrolio e ridotti in filamenti più o meno lunghi. Si distinguono in base alle materie prime di partenza, organiche e inorganiche, ed ai processi di fabbricazione.



## FIBRE DI CARBONIO

---

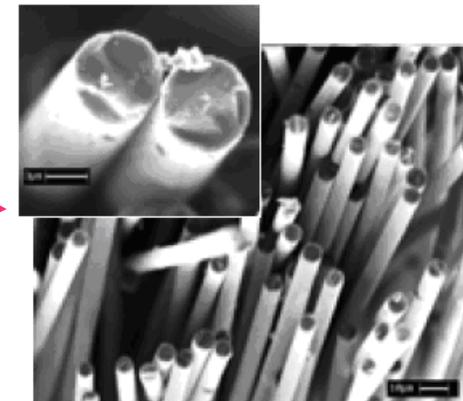
La fibra di carbonio è un polimero costituito solo da atomi di carbonio.



a section of a sheet of graphite

Le **fibre di carbonio** hanno:

- diametri compresi tra 5 e 15  $\mu\text{m}$ ;
- una elevata conducibilità elettrica e termica;
- inerzia chimica (tranne che all'ossidazione);
- elevate caratteristiche meccaniche (flessibilità, modulo elastico e resistenza).



# FIBRE DI CARBONIO

---

## Sintesi

Le fibre di carbonio sono prodotte per:

modificazione di fibre  
organiche

da residui della distillazione  
del petrolio o del catrame

PAN

PITCH  
(carbonio da pece)

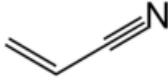


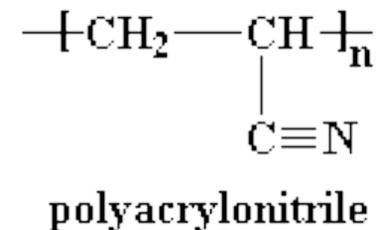
## Fibre di carbonio da PAN

**L'acrilonitrile** è un composto chimico di formula  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ . Si presenta come un liquido incolore dall'odore pungente, spesso con colorazione giallina a causa della presenza di impurità. È un importante monomero utilizzato nella sintesi di materie plastiche. **La sua struttura consiste in un gruppo vinilico  $\text{CH}_2\text{CH}$  legato ad un nitrile  $-\text{CN}$ .**

Il precursore che ha iniziato l'era delle fibre di carbonio è la fibra di **poliacrilonitrile, PAN**. Polimero ottenuto dalla polimerizzazione dell'**acrilonitrile**, caratterizzata da una composizione chimica adeguata, da un particolare orientamento molecolare e da una certa morfologia.

**Il poliacrilonitrile è un polimero atattico lineare.**

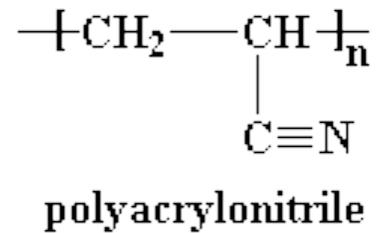
Acrlonitrile	
	
Nome IUPAC	
2-propenenitrile	
Nomi alternativi	
cianoetene acronitrile vinilcianuro	
Caratteristiche generali	
Formula bruta o molecolare	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$
Massa molecolare (u)	53,06
Aspetto	liquido incolore di odore acre
Numero CAS	107-13-1



## Fibre di carbonio da PAN

---

### REALIZZAZIONE



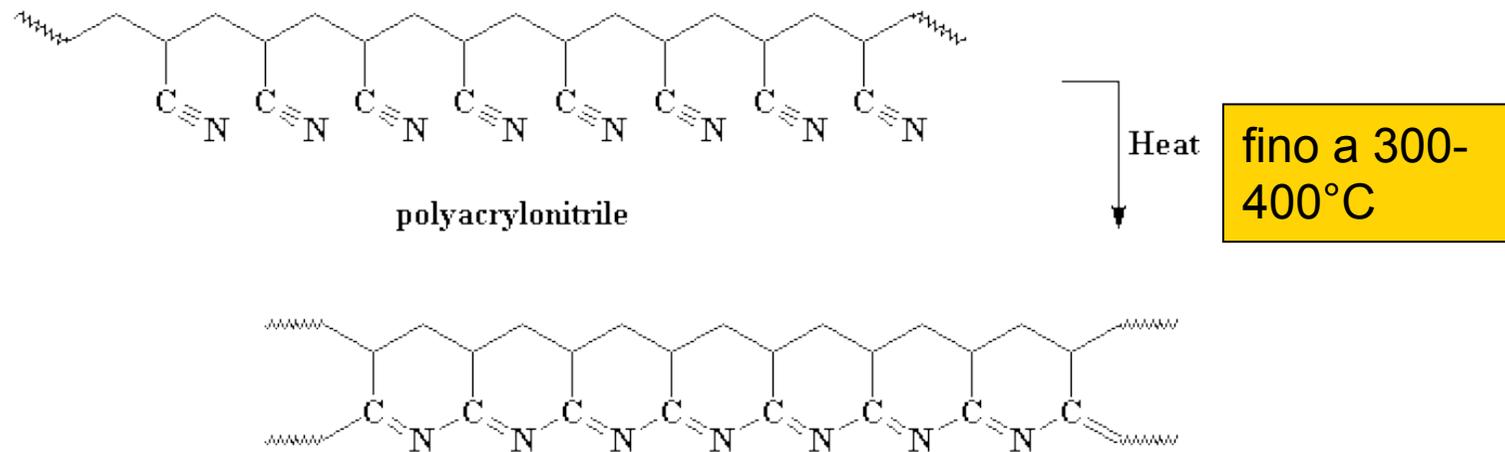
A partire da questo materiale, si ottiene la fibra di carbonio in tre fasi:

- riscaldamento;
  - ossidazione;
  - carbonizzazione.
-

## Fibre di carbonio da PAN

- Riscaldamento

Nel primo stadio, si ha la rottura del legame trivalente esistente nella cella elementare del polimero, tra azoto e carbonio.

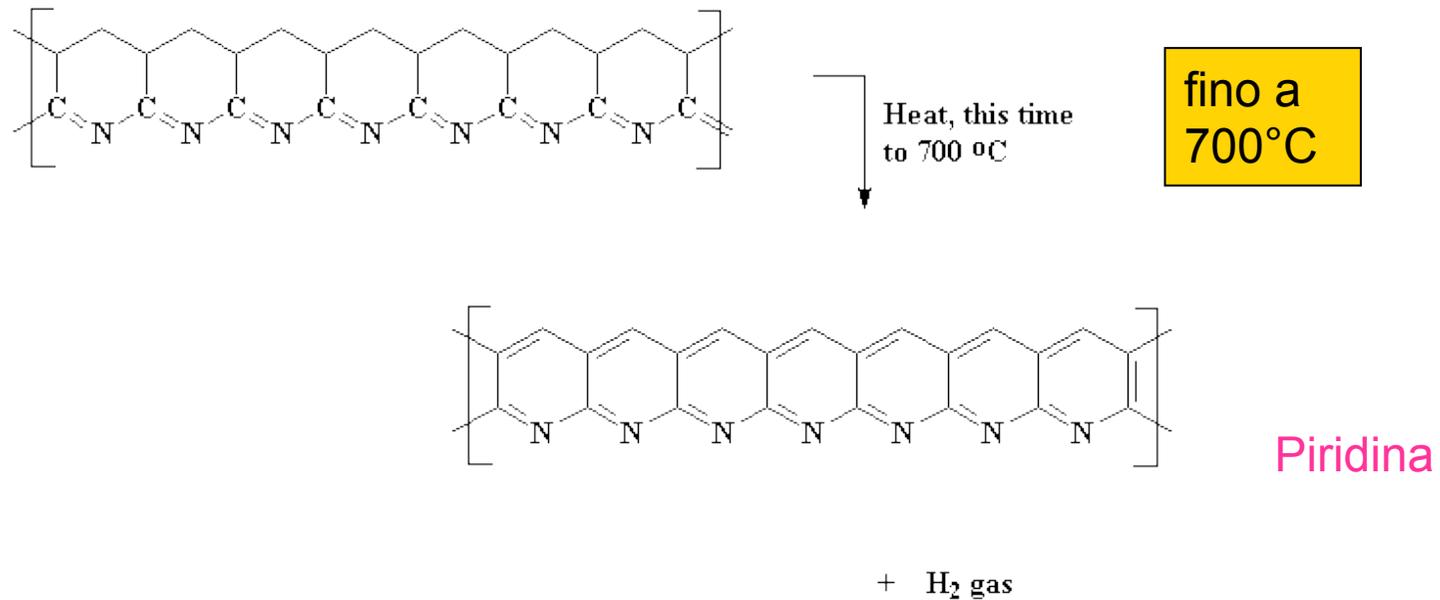


Al termine del riscaldamento si forma una struttura ciclica ad anello chiamata **tetraidropiridina**.

## Fibre di carbonio da PAN

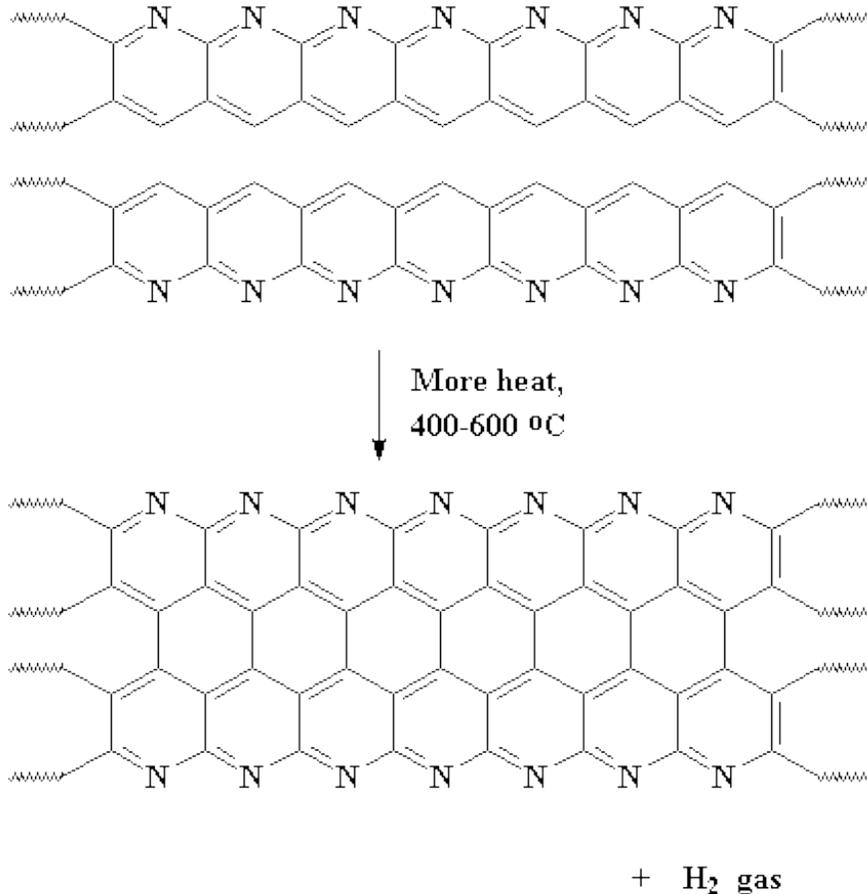
- Ossidazione

In tale fase vengono rotti i legami tra carbonio e idrogeno. Gli anelli precedentemente formatisi diventano aromatici, e si libera idrogeno in forma gassosa.



## Fibre di carbonio da PAN

- Carbonizzazione (I stadio)



La fase di carbonizzazione avviene in assenza di aria. In un primo stadio la temperatura viene fatta salire a valori compresi tra 400 e 600°C. Le catene aromatiche formate in precedenza si fondono letteralmente mediante espulsione di atomi di idrogeno, che si libera in forma di gas.

tra 400-600°C in atmosfera inerte

Al termine di questo processo si ottiene un polimero a nastro, costituito da tre catene di anelli aromatici che presentano alle estremità laterali atomi di azoto

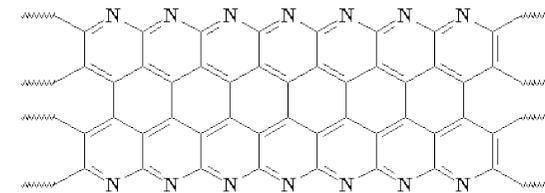
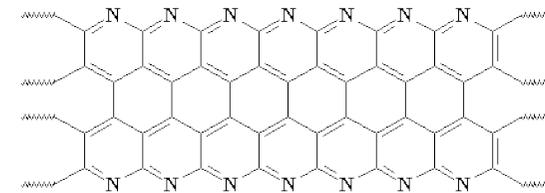
## Fibre di carbonio da PAN

- Carbonizzazione (II stadio)

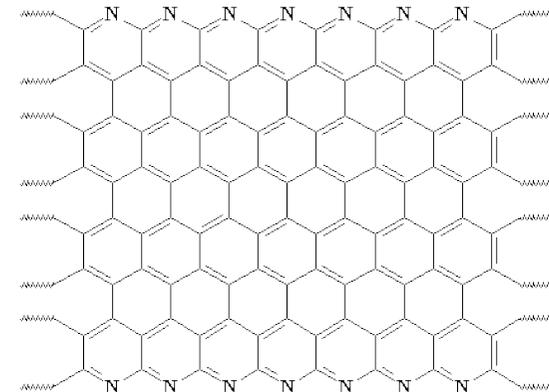
Per ottenere la fibra di carbonio, è necessario aumentare ulteriormente la temperatura, fino a 1300°C, sempre in assenza di aria. Gli atomi di azoto vengono gradualmente espulsi in forma gassosa a seguito della progressiva fusione laterale dei polimeri a nastro per realizzare nastri sempre più larghi.

tra 600-1300°C in atmosfera inerte

Il risultato finale è la formazione di polimeri a struttura grafita pressoché pura, continua e regolare lungo tutta la fibra.



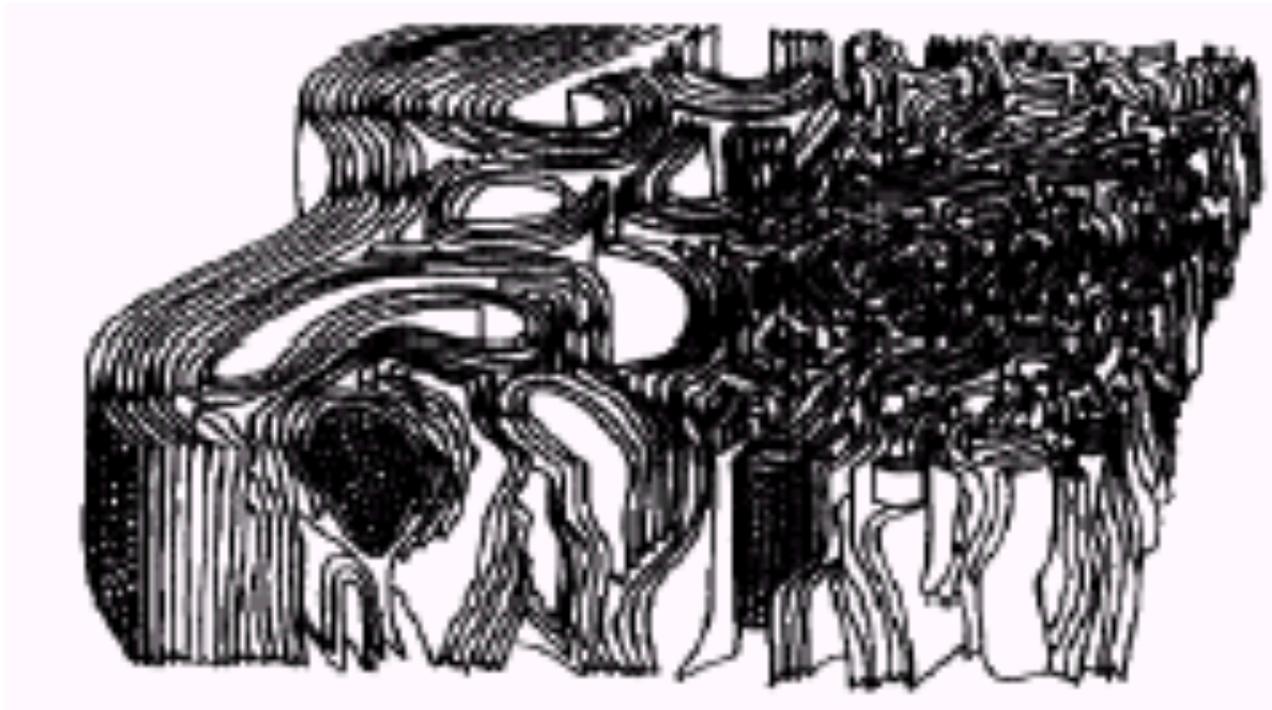
↓ still more heat,  
600 to 1300 °C



+ N<sub>2</sub> gas

## Analisi della struttura delle fibre di PAN

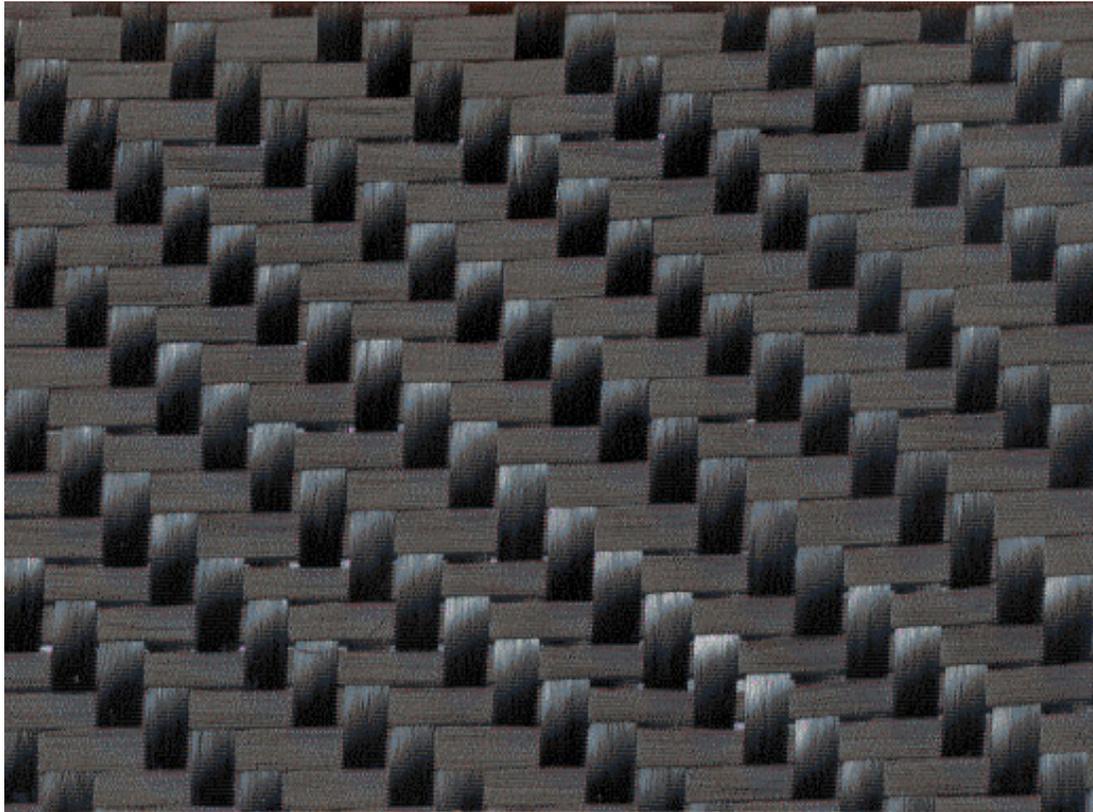
Anche se l'orientamento degli strati tende ad essere parallelo all'asse della fibra, gli strati non risultano allineati ma, talvolta, presentano una grossa disorientazione intercristallina



## Fibre di carbonio da PAN

---

Le ottime proprietà meccaniche della fibra di carbonio derivano dalla disposizione dei nastri lungo la direzione della fibra.



- Le fibre di carbonio ottenute artificialmente sono costituite da polimeri di grafite che esibiscono una tenacità senza eguali, se sollecitate nella direzione in cui si sviluppa il polimero.

al variare dei parametri di processo la struttura chimica varia da quella del carbonio allo stato amorfo e quella della grafite cristallina.

---

## Fibre di carbonio da PAN

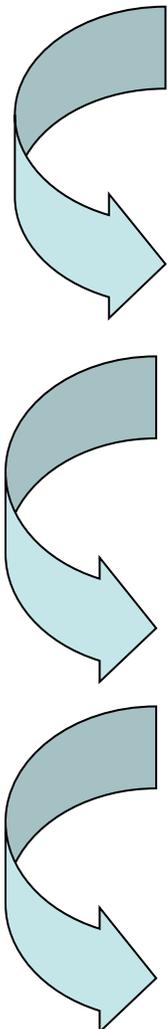
In base alle caratteristiche meccaniche, in sintesi, le fibre di carbonio vengono classificate con delle sigle:

- **SM** (Standard Modulus) - Avente modulo elastico  $< 250$  GPa anche detto HS High strength/highstrain
- **IM** (Intermediate Modulus) - Avente modulo elastico  $< 320$  GPa
- **HM** (High Modulus) - Avente modulo elastico  $< 440$  GPa
- **UHM** (Ultra high Modulus) - Avente modulo  $> 440$  Gpa.

		Carbonio ad alta resistenza (HS)	Carbonio ad alto modulo (HM)	Carbonio ad altissimo modulo (UHM)	Acciaio FeB 44K
densità	kg/m <sup>3</sup>	1800	1850	2100	7850
modulo elastico E	GPa	230	400	700	210
resistenza meccanica a trazione	MPa	5000	3000	1500	540
deformazione a rottura	%	2.0	0.9	0.3	20
resistenza specifica	MPa/kg	2.78	1.62	0.71	0.07

# Fibre di carbonio da PITCH

---



Il **pitch**, **pece** o residuo catramoso, è il residuo della distillazione del catrame o del petrolio e **consiste di migliaia di idrocarburi aromatici di peso molecolare da 200 a 800** che formano un sistema con temperature di rammollimento tra 50 e 300 °C.

Per trattamento termico tra **400 e 450°C** si forma una **mesofase**, ovvero cristalli liquidi aventi un ordine molecolare intermedio tra quello dei cristalli e quello di un liquido.

Per il gradiente di scorrimento **durante l'estrusione da un capillare le molecole della mesofase vengono orientate lungo l'asse della fibra.**

**Termofissaggio (300 °C) e carbonizzazione (1000-2000 °C)**

---

## Fibre di carbonio da PITCH

---

**I vantaggi principali di questo processo sono:**

- 1) non è richiesta alcuna tensione dei filamenti durante la fase di carbonizzazione e di grafitizzazione
  - 2) i tempi delle singole fasi sono molto più brevi del processo da PAN.
-

### PRODUZIONE DELLA MESOFASE PITCH

#### **Polimerizzazione termica**

**Il precursore è una miscela di catrame e petrolio** essenzialmente costituita da idrocarburi aromatici polinucleari anche se sono presenti gruppi alifatici.

**La polimerizzazione termica, produce pece** in parte **mesofasica** e in parte **isotropica** in modo da ridurre la viscosità e la temperatura di estrusione.

**Il catrame produce un materiale mesofasico altamente aromatico mentre dal petrolio si ottiene una struttura più aperta ed un maggior contenuto di catene alifatiche.**

Il processo viene condotto alla temperatura di 400-410°C per un tempo di circa 40 ore sotto agitazione.

**L'agitazione produce una mesofase dal peso molecolare più basso** creando un'emulsione fra pece isotropica e mesofasica che rende il materiale più facile da estrarre.

A volte **viene utilizzato uno spray di gas inerte durante la polimerizzazione termica** in modo da ottenere **un prodotto interamente mesofasico** che possa essere facilmente estruso evitando problemi di stabilità associati all'estrazione di miscele bifasiche.

---

## FIBRE DI CARBONIO

---

### PRODUZIONE DELLA MESOFASE PITCH

#### **Polimerizzazione attraverso l'estrazione con solvente**

Un'altra tecnica per trasformare una miscela isotropica in un precursore interamente mesofasico, si basa su l'estrazione con solvente.

L'utilizzo di **solventi come benzene o toluene**, estraggono dal precursore catramoso, segmenti molecolari aromatici altamente disordinati, producendo **una pece concentrata di composti con più alti pesi molecolari**. L'operazione è molto veloce, basta un riscaldamento per 10 minuti a temperature fra 230°C e 400°C.

E' stata recentemente sviluppata una **tecnica integrativa** dell'estrazione con solvente mediante l'utilizzo di un **fluido supercritico** che, **produce una miscela omogenea di pece con una distribuzione di pesi molecolari molto ristretta**.

Il processo può essere usato per ottenere un precursore completamente mesofasico con peso molecolare e punto di rammollimento desiderati.

---

## FIBRE DI CARBONIO

---

### CONFRONTO TRA LE DUE TECNICHE

**La termopolimerizzazione**, produce un precursore con una distribuzione di pesi molecolari molto ampia evitando l'uso di solventi,.

**L'estrazione con solvente** produce un precursore con una distribuzione di pesi molecolari più ristretta ma fa uso di quantità di solvente eccessive.

Le due tecniche producono peci con diversa distribuzione di pesi molecolari e diversa concentrazione di catene alifatiche sulle molecole della mesofase.

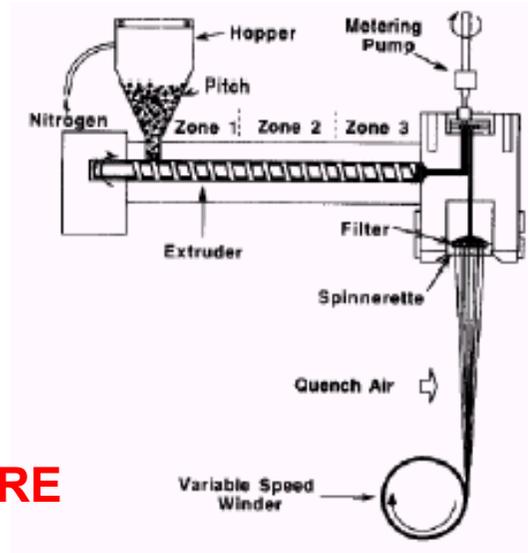
Di conseguenza, risultano diverse le proprietà di viscosità e la velocità di stabilizzazione.

Il range di pesi molecolari va da 880 a 1200 mentre la mesofase raggiunge un valore di viscosità di circa 200 Pa/s, molto prima della temperatura di degradazione.

---

# FIBRE DI CARBONIO

## PRODUZIONE DELLE FIBRE DI PRECURSORE MESOFASE-PITCH



### STABILIZZAZIONE DELLE FIBRE

La pece mesofasica è un materiale termoplastico e, di conseguenza, appena estrusa, deve essere **stabilizzata mediante reazioni chimiche ossidative impiegate per reticolare le fibre.**

- La temperatura di esposizione è compresa fra 230°C e 280°C.
- La velocità di stabilizzazione ossidativa dipende dai seguenti parametri:
  - **temperatura;**
  - **concentrazione di idrogeno;**
  - **struttura chimica delle molecole della mesofase.**

Lo scopo del trattamento è quello di reticolare le fibre cercando di minimizzare la perdita di elementi carboniosi.

## FIBRE DI CARBONIO

---

### CARBONIZZAZIONE DELLE FIBRE

La fibra viene portata a **1500°C-3000°C in atmosfera inerte** in modo da **eliminare gli elementi non carboniosi** che vengono volatilizzati sottoforma di **metano, idrogeno, acqua, ossido e biossido di carbonio e altri gas**.

La perdita di massa è inferiore rispetto a quanto accade per le fibre PAN-based e quindi per ottenere una fibra di 10  $\mu\text{m}$  basta estrarre una fibra del diametro di 12  $\mu\text{m}$ .

Minore è il diametro da estrarre, maggiore sarà il costo del processo.

L'aumento della temperatura di trattamento finale migliora il grado di orientazione preferenziale all'interno della fibra e quindi il modulo delle fibre pitch-based.

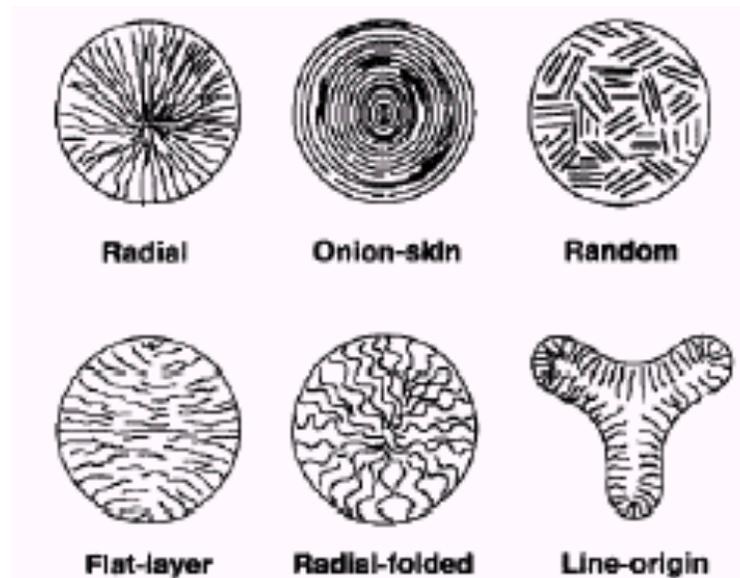
Risulta inoltre determinante per la variazione di molte altre proprietà.

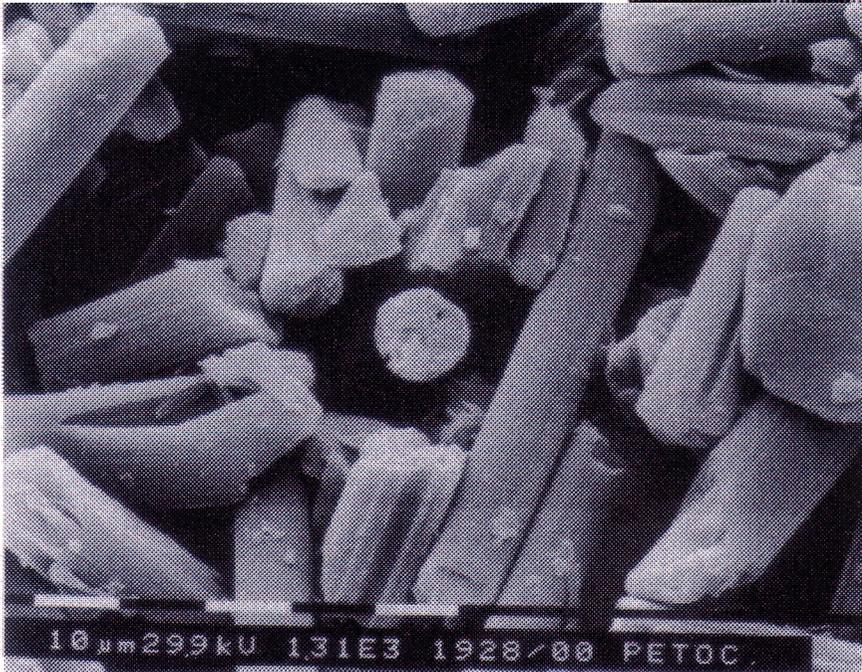
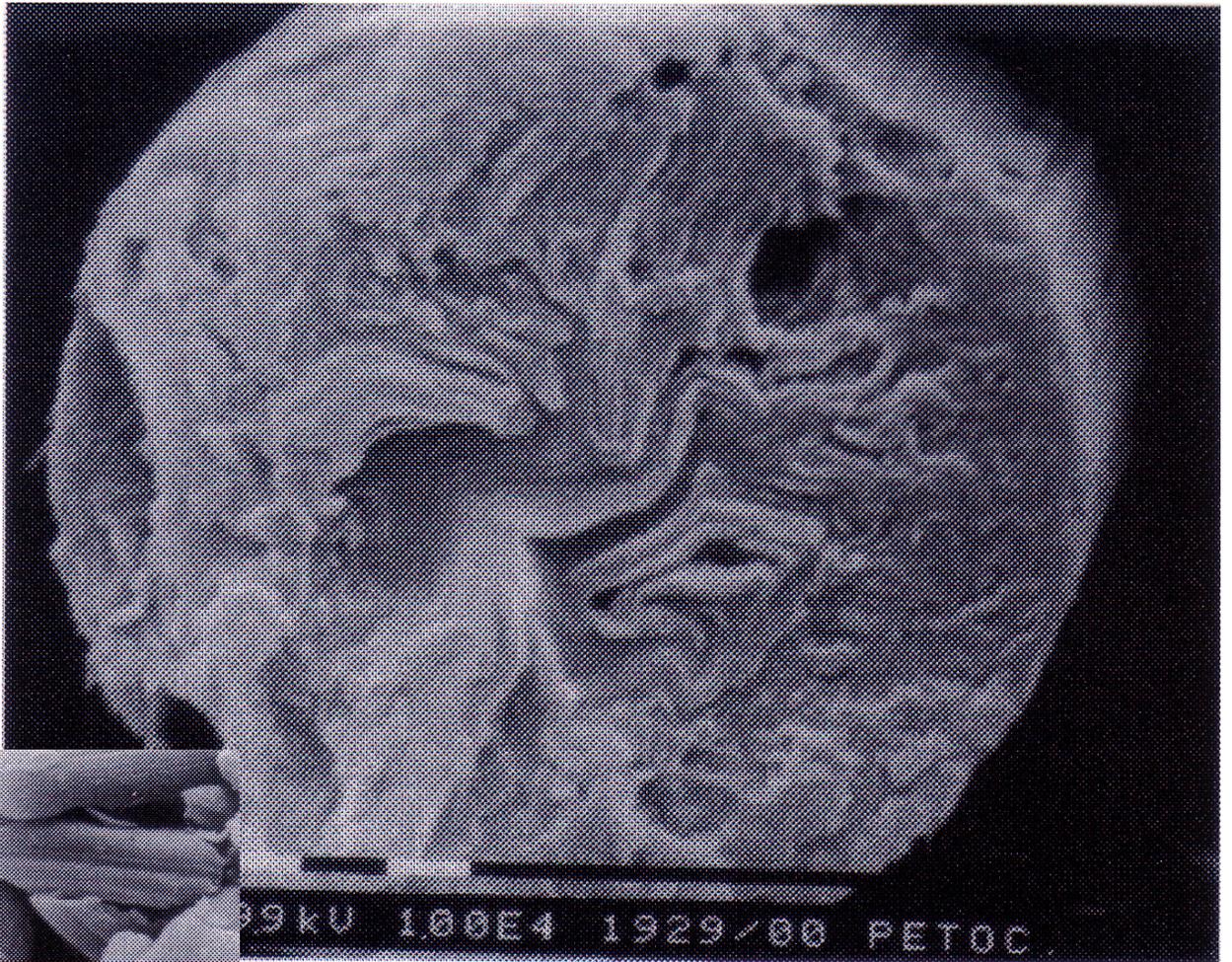
---

## FIBRE DI CARBONIO

### STRUTTURA DELL FIBRE PITCH-BASED

Il melt spinning per le fibre mesofasiche riesce a sviluppare moduli significativamente alti. Ciò costituisce una conseguenza della microstruttura della sezione trasversale e della orientazione molecolare lungo l'asse del precursore liquido-cristallino. Tipicamente, la microstruttura trasversale è radiale o stratificata e i piani degli strati tendono ad allinearsi parallelamente all'asse della fibra. Fibre con tessitura trasversale random possono essere ottenute attraverso la dispersione del flusso durante l'estrusione.

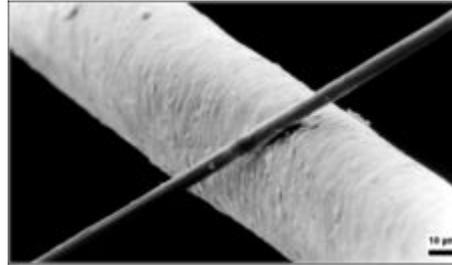




## FIBRE DI CARBONIO

---

### Struttura e Proprietà



Un filamento di carbonio del diametro di 6 µm a confronto con un [capello](#) umano.

- **Le fibre di carbonio ottenute dal PAN sono turbostratiche;**
- **Le fibre di carbonio derivate da PITCH sono grafitiche.**

Nella fibra di carbonio **turbostratica**, ovvero con **struttura cristallina formata da piani ciascuno deviato lateralmente rispetto all'altro**, i fogli di atomi di carbonio sono uniti in modo casuale o ripiegati insieme.

- Le fibre di carbonio **turbostratiche** tendono ad avere **maggior carico di rottura**;
  - Le fibre **derivate da pitch** sottoposte a trattamento termico possiedono **elevato modulo di Young ed elevata conducibilità termica.**
-

## FIBRE DI CARBONIO

---

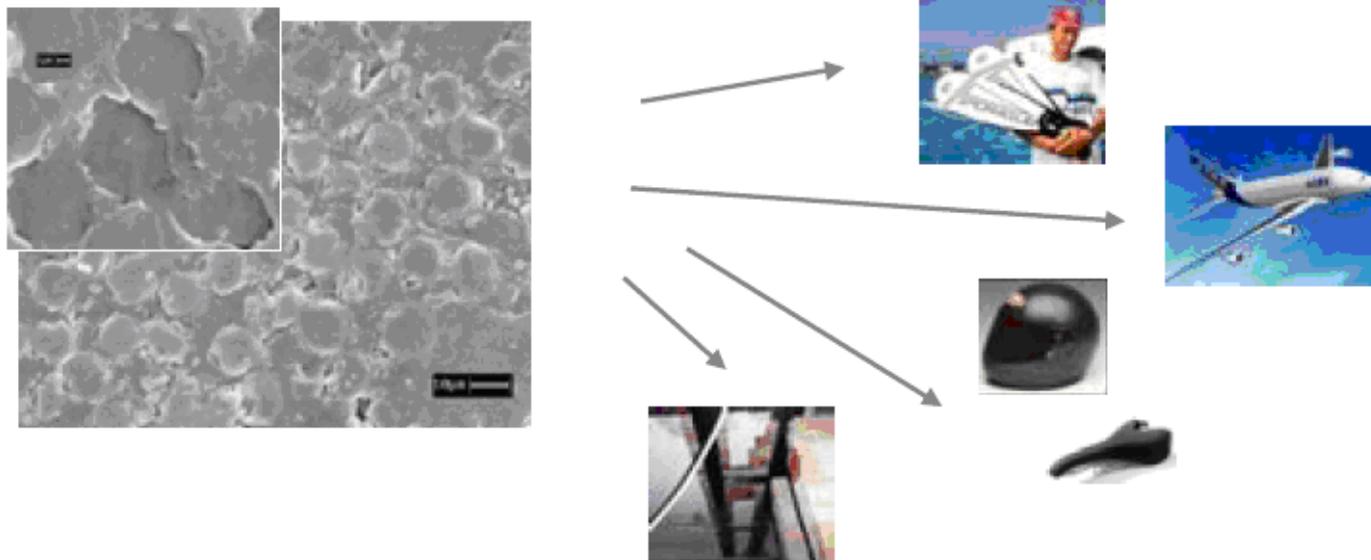
Confronto tra fibre di carbonio ottenute da PAN e da Pitch

<i>Caratteristica</i>	<i>Fibre da PAN</i>	<i>Fibre da Pece</i>
<b>Tenacità (GPa)</b>	1,8-7,0 ↑	1,4-3,0
<b>Modulo Elastico (GPa)</b>	230-540	140-820 ↑
<b>Allungamento a rottura (%)</b>	0,4-2,4 ↑	0,2-1,3
<b>Densità (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,75-1,95 ↑	2,0-2,2

---

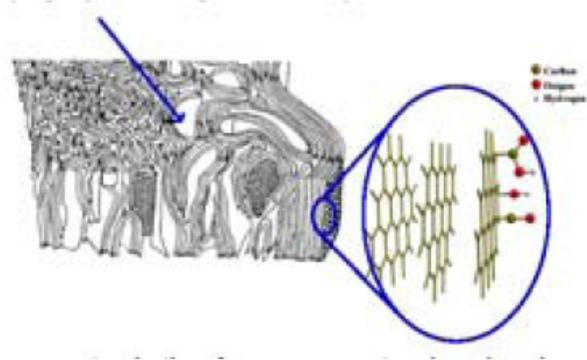
## FIBRE DI CARBONIO in MATERIALI COMPOSITI

Le fibre di carbonio vengono impiegate per rinforzare materiali come resine epossidiche e altri materiali termoindurenti dando origine a compositi.



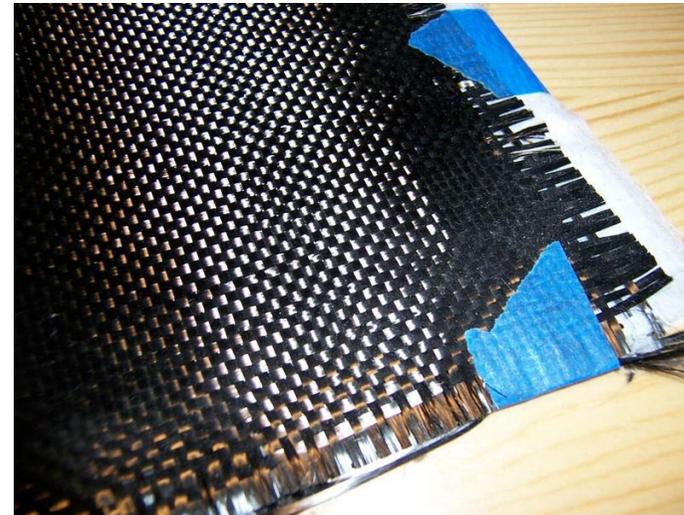
# Materiali compositi

---



I gruppi polari ( $>C=O$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ ) sulla superficie delle fibre possono interagire con la matrice polimerica migliorandone l'adesione per interazione chimica e fisica.

- Il filato di fibra di carbonio viene classificato in base alla sua densità lineare (peso per unità di lunghezza, con  $1 \text{ g} / 1000 \text{ m} = 1 \text{ tex}$ ) o in base al numero di filamenti per filato.



# Materiali compositi

---

**Fiber Reinforced Polymer (FRP)**: materiali compositi a **matrice polimerica** ad alte ed altissime prestazioni.

- settore aeronautico o astronautico;
- settori del restauro strutturale;
- adeguamento statico di strutture in cemento armato e muratura.

Questi materiali innovativi erano rimasti esclusi, fino a qualche tempo fa, soprattutto per il loro costo elevato.

---

# Materiali compositi

---

- “materiale composito” : è miscela di due o più costituenti, artificialmente combinati insieme, per formare un materiale che possiede proprietà superiori rispetto alle proprietà dei singoli componenti.
- Consiste in una o più cariche disperse in una matrice tridimensionalmente continua.

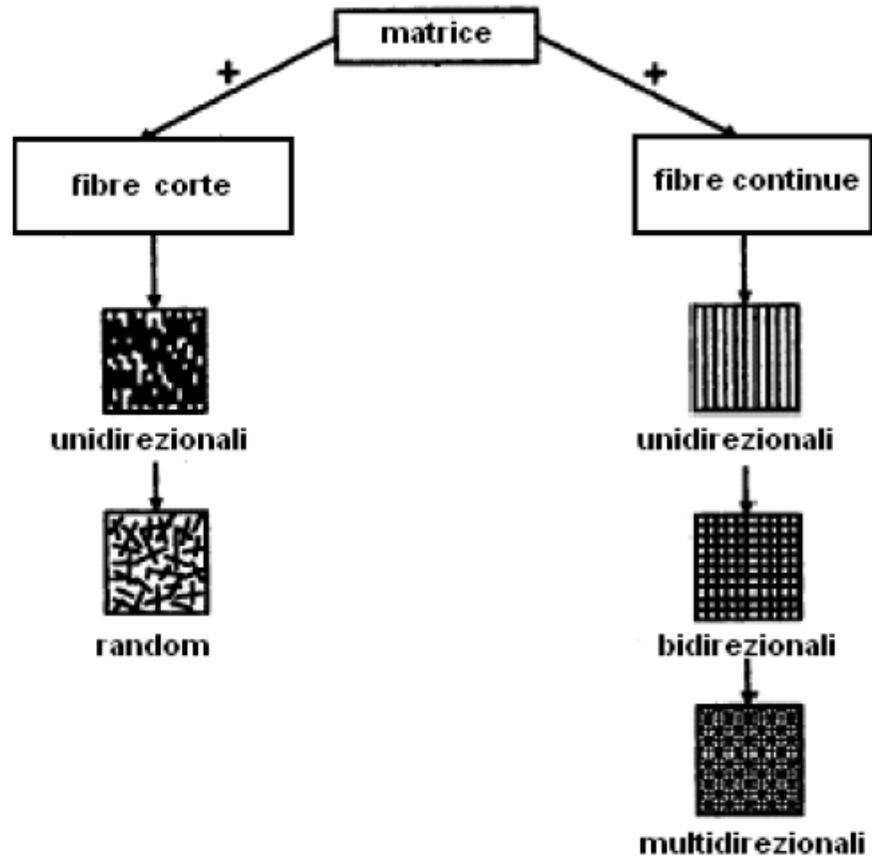
Le proprietà della matrice, che è il componente presente in maggior quantità, vengono migliorate dall'introduzione del rinforzo.

## **Svantaggi:**

- degradazione all'aumentare della temperatura (max 200 °C);
  - l'assorbimento di acqua (per esempio nel caso di compositi a matrice epossidica).
  - hanno una buona resistenza chimica ma non come altri materiali.
-

# Materiali compositi

L'efficienza del rinforzo richiede una buona adesione fibra-matrice.

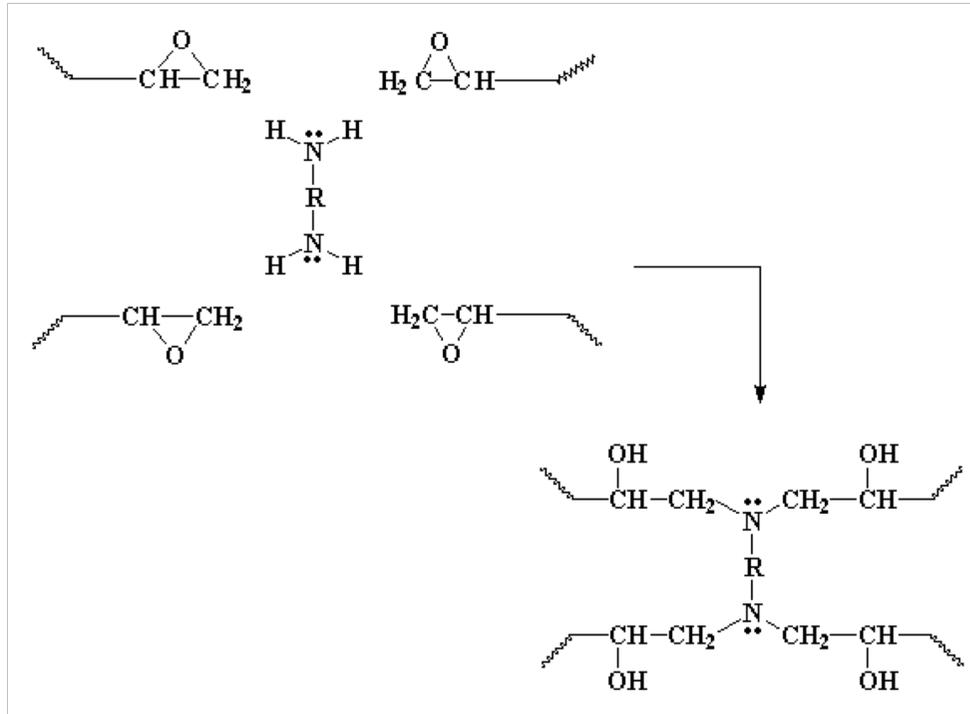


I meccanismi di adesione sono :

- **chimico**: specie chimiche presenti sulla superficie delle fibre reagiscono con quelle della matrice.
- **meccanico**: si fornisce un'adeguata rugosità, in modo da aumentare l'attrito fra le specie e da impedire lo scorrimento tra fibra e matrice.
- **interazioni elettrostatiche di Van der Waals**.

# Resine epossidiche

Caratterizzate dalla presenza di due gruppi epossidici agli estremi della molecola.



PROPRIETÀ:

- Eccellente resistenza meccanica;
- Eccellente resistenza chimica alla corrosione;
- Buone proprietà termiche ed elettriche;
- Stabilità dimensionale.

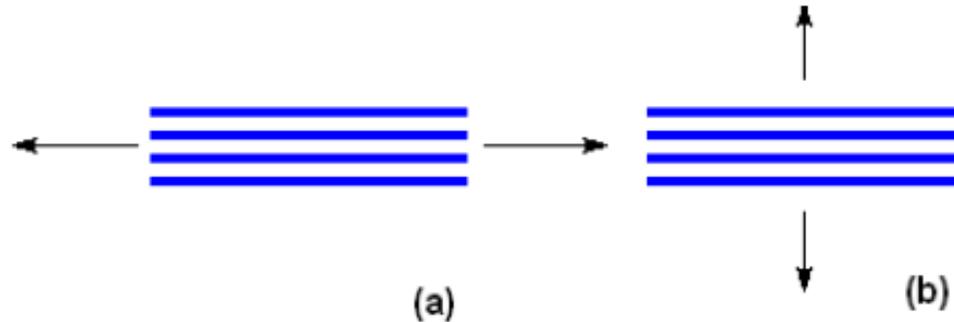
## Materiali compositi: resina epossidica-fibre di carbonio

---

I compositi a matrice polimerica epossidica con fibre di carbonio hanno le seguenti proprietà:

- bassa densità (40% minore dell'alluminio);
  - alta resistenza (paragonabile agli acciai ad alta resistenza);
  - alta rigidità (come le leghe di titanio, ma con densità decisamente inferiori);
  - buona resistenza a fatica;
  - buona resistenza al creep;
  - basso coefficiente di attrito e buona resistenza all'invecchiamento
  - alta tenacità (si possono realizzare laminati più tenaci dei metalli);
  - resistenza chimica (controllata dalla matrice);
  - resistenza alla corrosione;
  - stabilità dimensionale;
  - eccellente smorzamento delle vibrazioni;
  - bassa resistenza elettrica;
  - alta conducibilità termica (più elevata dell'alluminio, ma minore del rame);
  - alta interferenza elettromagnetica (con effetto schermante).
-

**Le proprietà dei composti unidirezionali, con fibre disposte tutte nella stesso verso, sono ovviamente anisotrope.**



La resistenza del composito è maggiore se lo sforzo è applicato parallelamente alle fibre (a) piuttosto che perpendicolarmente (b)

Sovrapponendo strati di materiale, con fibre orientate in diverse direzioni, si ottengono i laminati, che, se opportunamente progettati, possono raggiungere un comportamento quasi isotropo.

---

## Materiali compositi: resina epossidica-fibre di carbonio

Confronto tra le proprietà meccaniche dei compositi a matrice epossidica e alcuni materiali metallici

Materiale	$\sigma$ (trazione) MPa	$\sigma$ (compressione) MPa	E GPa	$\rho$ g·cm <sup>3</sup>	$\sigma/\rho$ m <sup>2</sup> ·s <sup>-2</sup> ·10 <sup>3</sup>	E/ $\rho$ m <sup>2</sup> ·s <sup>-2</sup> ·10 <sup>6</sup>
Epossidica/fibre carbonio HS	1482	1227	145	1,55	0,956	0,093
Epossidica/fibre carbonio HM	1276	1020	207	1,63	0,783	0,126
Epossidica/ fibre vetro S	1751	496	59	1,99	0,880	0,030
Epossidica/fibre vetro E	1103	490	52	1,99	0,554	0,026
Epossidica/fibre Kevlar 49	1310	290	83	1,39	0,942	0,060
Alluminio	572	-	69	2,76	0,207	0,025
Titanio	1103	-	114	4,43	0,249	0,026
Acciaio	1241-1379	-	207	8,01	0,162	0,026

**In un composito con matrici epossidiche, le fibre forniscono alte caratteristiche di tenacità e resistenza, mentre la matrice contribuisce a legare le fibre a al loro allineamento.**



Passare da un carbonio di modulo standard ad uno di modulo intermedio, significa già in pratica raddoppiare il costo dei materiali.

Passare a moduli più elevati comporta variazioni di alcuni ordini di grandezza.

Un incrementi dei costo si hanno anche al diminuire del diametro degli stessi e dello aggrovigliamento.

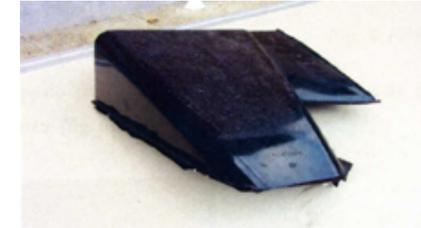
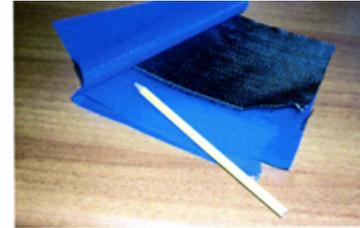
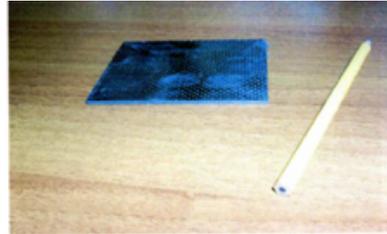
La fibra di carbonio teoricamente più economica in assoluto è una fibra avente un diametro del filato elevato, un roving con numero di filamenti alto e di modulo standard.

---



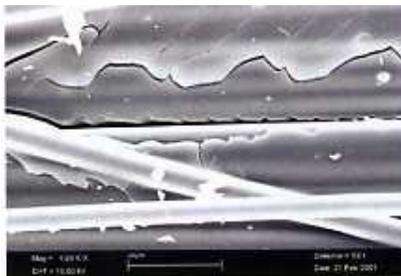
## Il recupero delle fibre di carbonio da materiali compositi

ENEA e  
Karborek srl

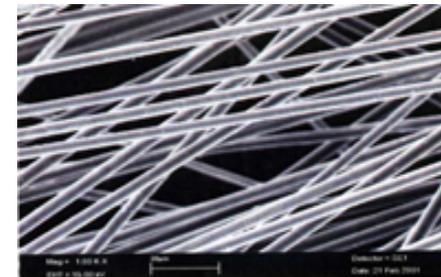


*Materiale composito utilizzato nelle prove sperimentali*

Il processo di recupero sviluppato utilizza un processo termico combinato di pirolisi e upgrading. Le fibre recuperate con il trattamento conservano oltre l'80% delle caratteristiche meccaniche iniziali a costi relativamente bassi (ca. il 20% di quelle vergini).



*Analisi al Microscopio elettronico di un materiale composito sottoposto a trattamento termico di pirolisi*



*Analisi al Microscopio elettronico di un materiale composito sottoposto al trattamento termico brevettato*

## Il recupero delle fibre di carbonio da materiali compositi

---

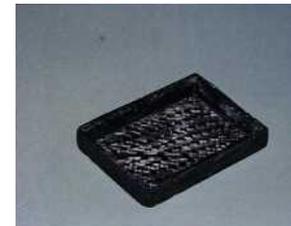
*Fibre di carbonio recuperate*



Il processo è stato sviluppato prima in laboratorio e successivamente in scala pilota, utilizzando il prototipo a letto fisso riportato.



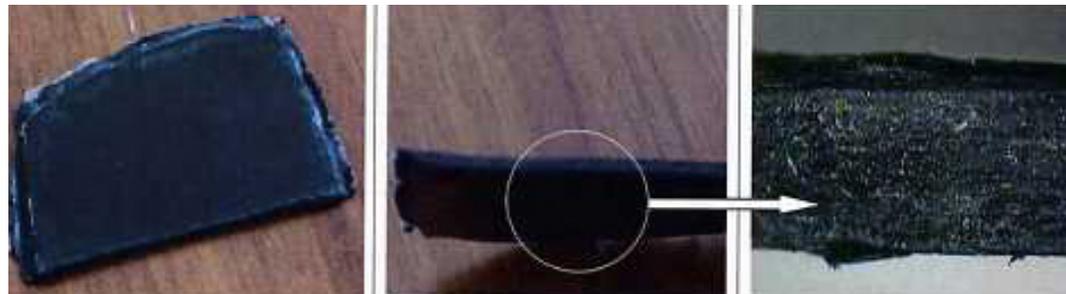
I materiali recuperati sono stati utilizzati per la fabbricazione manufatti di prova.



## Tecnologie di riciclo delle fibre recuperate

- sfilacciatura delle fibre di carbonio recuperate (RCF);
- cardatura;
- filatura dalle fibre recuperate da sole o insieme ad altre fibre;
- realizzazione di un tessuto, tipo feltro;
- realizzazione di componenti da feltri fibre di carbonio in mista con fibre termoplastiche.

Si riporta un provino realizzato con più strati di feltri sottoposti a pressatura a caldo



## FIBRE DI CARBONIO

---

### Usi

Settore	Applicazione
Edile	Condotte sotterranee, elementi di rinforzo per il recupero, recinzioni
Aeronautico	Parti di ali, code, fusoliere, pannelli interni, pale di elicotteri
Automobilistico	Parti di carrozzeria, spoilers, cabine per camion, pannelli portastrumenti, telai moto, caschi
Nautico	Scafi, vele, ponti, profili strutturali, alberi, cordame
Medico	Protesi
Sportivo	Canne da pesca, mazze da golf, biciclette, sci, canoe, racchette da tennis
Accessori	Gioielli, arredamenti, opere d'arte, strumenti musicali, strumenti tecnologici

---

# Usi

---

## •Settore edile



- caratteristiche meccaniche e prestazioni molto elevate;
- alta resistenza chimica e alla corrosione;
- elevata resistenza a strappo anche su supporti non omogenei e su superfici non planari;
- peso molto contenuto e uno spessore di pochi millimetri (1-2 mm);
- in ambienti umidi la % di assorbimento di acqua si aggira attorno allo 0.1%.

- **Rinforzi di strutture inflesse** (solai, travi,...): riduzione delle frecce sotto carico, aumento della portanza;
  - **Rinforzi di strutture compresse** (pilastri, pile di ponte, ciminiere,...): incremento di resistenza a compressione, aumento di duttilità. Particolarmente indicato per miglioramenti in campo sismico senza aumento dei pesi propri;
  - **Rinforzi di strutture lesionate**: ricucitura di volte ed archi in muratura, cupole, ecc.
-

# Usi

---

## •Settore aeronautico



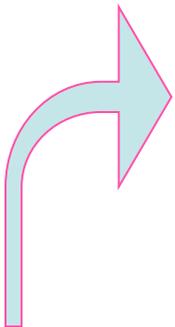
Boeing 787 Dreamliner: lusso in fibra di carbonio



- Estremamente leggero
  - Bassi consumi (- 20%)
-

# Usi

## •Settore automobilistico



Pesano 5 Kg in meno rispetto allo stesso tipo di cerchi in alluminio



## Usi

---



Alfa 8c competizione

- Sedili con guscio in carbonio;
- Plancia rivestita in carbonio.



## Usi

---

Lamborghini  
Reventón



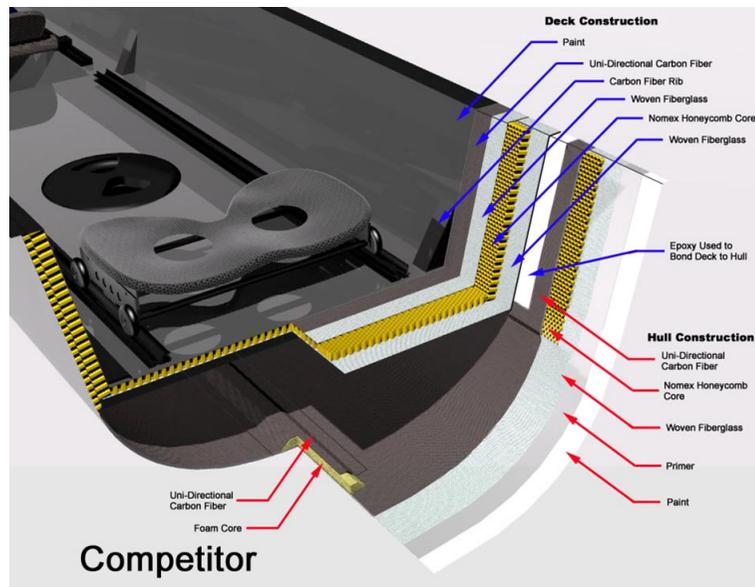
- ✓ Cerchi
- ✓ Telaio
- ✓ Interni e strumentazione
- ✓ Carrozzeria



# Usi

## •Settore nautico

Motore da 325 cv → 60 nodi



Rigido, leggero, dalle alte prestazioni

## Usi

---

- **Settore medico**



Le protesi sono in fibra di carbonio e, ad ogni appoggio, restituiscono il 90% dell'energia trasmessa alla pista anzichè il 60% come un piede umano



# Usi

## •Settore sportivo



# Usi

## • Accessori vari

