



Università degli studi di Genova

Scuola Politecnica

Corso di Dottorato in Ingegneria Matematica e Simulazione

Ciclo XXXIV

---

Tesi di Dottorato

Applicazione di tecniche DoE e RSM per la stima degli effetti del trattamento  
plasma e laser su giunti incollati adesivi

---

Supervisore: **Prof. Ing. Lucia Cassettari**

Co-Supervisore: **Prof. Ing. Chiara Mandolino**

Candidato: Dott. **Stefano Saccaro**

Anno Accademico 2021

# Sommario

Premessa.....	5
1. Giunti Incollati.....	6
1.1 Adesivo.....	8
1.2 Modalità di cedimento del giunto.....	10
1.3 Bagnabilità del substrato.....	11
1.4 Preparazione superficiale.....	13
1.5 Condizioni di sollecitazione.....	15
1.5.1 Configurazioni di giunzioni incollate.....	16
1.5.2 Stato di tensione di un giunto a singola sovrapposizione.....	17
2. I Compositi a matrice polimerica rinforzati con fibra di carbonio (CFRP).....	19
2.1 Le fibre di carbonio.....	20
2.2 La matrice polimerica.....	22
2.3 Tecnologie di produzione.....	25
2.3.1. Metodi in stampo aperto.....	27
2.3.2. Metodi in stampo chiuso.....	31
2.3.3 Metodi di estrusione.....	32
2.4 Principali applicazioni.....	33
3. Trattamento al Plasma.....	34
3.1 Generalità.....	35
3.2 La temperatura del plasma.....	37
3.2.1 Plasma termico.....	37
3.2.2 Plasma freddo.....	38
3.3 Applicazioni industriali del plasma.....	39
3.3.1 Saldatura al plasma.....	39
3.3.2 Taglio al plasma.....	40
3.3.3 Trattamenti superficiali.....	41
4. Principio di funzionamento del laser.....	44
4.1 Principali applicazioni del laser.....	47
4.1.1 Le proprietà del fascio laser.....	51
4.2 Applicazione dell'adesivo e assemblaggio del giunto.....	54
4.3 Materiali e metodi.....	56

4.4	Caratterizzazione superficiale e meccanica .....	58
4.5	Valutazione statistica dei risultati con tecniche RSM.....	59
5.	Progettazione degli esperimenti .....	61
5.1	Design of Experiments (DoE).....	61
5.2	ANOVA.....	65
5.2.1	Modello teorico dell'ANOVA .....	66
5.2.2	Errore sperimentale.....	67
6.	Analisi statistica del trattamento al plasma con tecniche DoE.....	70
6.1	Campagna sperimentale.....	70
6.1.1	Parametri scelti per il trattamento con plasma.....	70
6.2	Trattamento con plasma .....	71
6.2.1	Il reattore .....	71
6.2.2	Inserimento dei provini nel reattore .....	73
6.3	Prove meccaniche .....	73
6.3.1	Adesivo utilizzato .....	74
6.3.2	Incollaggio campioni .....	74
6.3.2	Macchina per prove di trazione.....	75
6.3.3	Esecuzione della prova .....	76
6.4	Valutazione statistica dei risultati con tecniche DoE.....	80
6.5	Giunti di controllo (CJ) .....	81
6.6	Effetto dei parametri LPP su substrati termoindurenti.....	82
6.7	Effetto dei parametri LPP su substrati termoplastici.....	90
6.8	Analisi dei risultati .....	93
6.8.1	Interpretazione fisica dei risultati.....	93
6.8.2	Potenzialità e limiti dell'analisi statistica.....	94
6.8.3	Conclusioni.....	96
7.	Analisi statistica del trattamento laser con tecniche DoE .....	98
7.1	Campagna sperimentale.....	98
7.1.1	Sorgente laser .....	99
7.2	Procedura sperimentale .....	100
7.2.1	Prove di trazione.....	101
7.3	Valutazione statistica dei dati tramite tecniche DoE.....	102
7.4	Analisi dei risultati .....	104
8.4.1	Response Surface Design 1: scenario defocalizzato .....	105

7.4.2 Response Surface Design 2: scenario focalizzato .....	107
7.5 Analisi della superficie di risposta.....	109
7.5.1 Response Surface design 1: scenario defocalizzato.....	109
7.5.2 Response Surface Design 2: scenario focalizzato .....	112
7.6 Conclusioni.....	115
APPENDICE A .....	118
Bibliografia .....	120

## Premessa

Il percorso intrapreso durante questi tre anni di Dottorato si è focalizzato su due principali ambiti di studio:

- identificare l'effetto dei parametri di trattamento superficiale del plasma a bassa pressione (LPP) sulla resistenza al taglio sul giro dei giunti incollati adesivi realizzati utilizzando diversi substrati.
- determinare le impostazioni ottimali del trattamento laser come metodo di preparazione della superficie per CFRP prima dell'incollaggio. Una sorgente di laser a fibra drogata con itterbio è stata utilizzata in combinazione con un sistema di scansione.

In particolare, per il primo punto in esame, sono stati presi in considerazione quattro diversi substrati polimerici: polimeri rinforzati a fibra di carbonio a 5 e 7 strati (CFRP), poliammide 6 e 6,6 (PA6 e PA6.6). Per studiare gli effetti dei due parametri di input, vale a dire la *potenza* e il *tempo di trattamento*, per ogni tipo di substrato sono stati utilizzati progetti fattoriali a due livelli. L'analisi è stata effettuata considerando diversi tipi di gas di lavorazione. La funzione obiettivo studiata era la resistenza alla trazione (TSS) dei giunti incollati. Per ogni insieme di giunti, i valori di resistenza al taglio sono stati confrontati utilizzando l'approccio DoE, al fine di rilevare qualsiasi comportamento sistematico tra diversi substrati. Infine, è stato possibile identificare i parametri di set-up che hanno dato le migliori prestazioni in termini di resistenza al taglio, considerando eventuali condizioni equivalenti da un punto di vista statistico. Questo aspetto è particolarmente importante in considerazione dell'ottimizzazione dei processi del ciclo di produzione; infatti, consente la massimizzazione dell'efficienza articolare limitando il costo energetico per il trattamento.

Nella seconda parte dello studio è stato utilizzato il DoE per modellare la resistenza al taglio a trazione (TSS) dei giunti incollati e per studiare gli effetti della variazione di tre parametri, vale a dire *potenza*, *pitch* e *lateral overlap*. L'analisi è stata effettuata considerando diverse distanze focali. Per ogni serie di giunti, i valori di resistenza al taglio sono stati modellati utilizzando la Response Surface Methodology (RSM), al fine

di identificare i parametri di set-up che hanno dato le migliori prestazioni, considerando qualsiasi condizione equivalente da un punto di vista statistico. I modelli di regressione permettono anche di prevedere il comportamento dei giunti per impostazioni di parametri non testati sperimentalmente. Questo aspetto è particolarmente importante in considerazione dell'ottimizzazione del processo del ciclo produttivo; infatti, permette di massimizzare l'efficienza del giunto limitando il costo energetico per il trattamento.

Per conseguire i risultati ottenuti, ho avuto la possibilità di inserirmi in un collaudato gruppo di lavoro composto tra gli altri dalla Prof. Lucia Cassettari e Chiara Mandolino, e di portare a termine un percorso di Dottorato che, oltre ad aver contribuito al raggiungimento di importanti obiettivi in ambito di ricerca, ha senz'altro portato ad un accrescimento del *know how* e delle competenze da me sviluppate nei precedenti studi di Laurea.

## 1. Giunti Incollati

Le giunzioni incollate rappresentano una delle tecniche più antiche di assemblaggio: costituiscono un'unione non smontabile, detta anche unione permanente; questo non significa che le due parti in gioco non siano smontabili in senso assoluto, ma che per la loro separazione sono necessarie lavorazioni lunghe e costose, il cui risultato non è sempre soddisfacente. Lo sviluppo e l'utilizzo abituale di questa tecnica è legato al fatto che, a differenza delle tecniche di saldatura, permette l'assemblaggio di pezzi di materiali differenti, anche di forma particolare, garantendo risultati efficienti e funzionali.

In generale, i principali vantaggi dell'incollaggio sono:

- minor costo rispetto ad altre tipologie di unioni non smontabili
- leggerezza
- non si ha una variazione fisica dei materiali
- è possibile unire anche parti molto sottili senza avere distorsioni
- buona resistenza alla fatica e alla propagazione di cricche

- funziona da isolante termico ed elettrico
- non si hanno concentrazioni di tensione, presenti invece nei giunti rivettati e bullonati
- rispetto alla saldatura, sia lo stato di tensione che le temperature raggiunte sono di entità inferiore.

D'altra parte, le giunzioni incollate presentano anche i seguenti svantaggi:

- necessità di una preliminare preparazione delle superfici da incollare
- la durata dell'incollaggio dipende, anche, dalle condizioni in cui esso è eseguito
- necessità di attendere il tempo di polimerizzazione (cioè il tempo necessario alle molecole per formare le catene polimeriche): può variare da una decina di ore a parecchi giorni, specialmente se avviene a temperatura ambiente
- la maggior parte degli adesivi sono piuttosto sensibili alle variazioni di temperatura, che possono causare variazioni delle loro proprietà meccaniche
- difficili smontaggi e riparazioni
- impatto ambientale non trascurabile, sia per la tossicità degli adesivi che per l'infiammabilità dei solventi, nonché per lo smaltimento a fine vita dei prodotti.

Come si può osservare in figura 1, un generico giunto incollato è formato da:

- almeno due aderenti o substrati: parti dei pezzi che si vuole unire, sui quali viene applicato l'adesivo
- adesivo, che la norma UNI EN 923 definisce come «sostanza non metallica in grado di congiungere materiali mediante fissaggio superficiale (adesione), e in modo tale che il legame ottenuto possieda adeguata forza interna (coesione)».

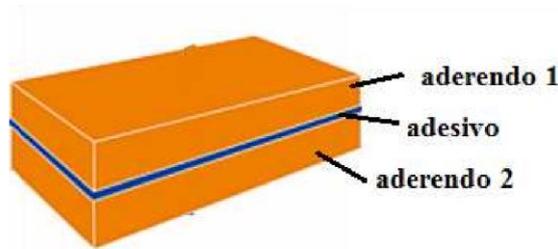


Fig. 1 – Componenti essenziali di un giunto incollato

### 1.1 Adesivo

In generale, l'adesivo viene definito "colla" se è di origine naturale, "resina" se è di origine sintetica: la prima è stata usata nel corso dei secoli, finché la disponibilità di prodotti sintetici più performanti ne ha progressivamente limitato l'utilizzo. All'interno di un giunto incollato, la funzione dell'adesivo è quella di trasferire il carico da un substrato all'altro. Il giunto dovrà essere progettato in modo tale che il trasferimento di carico avvenga mediante tensioni di taglio. Per questo motivo, per classificare le diverse tipologie di adesivi strutturali si considera la resistenza e la deformabilità a taglio. La scelta del tipo di adesivo dipende dalla compatibilità adesivo-aderendo, dai requisiti di prestazione che si vuole ottenere e dalle condizioni di lavoro alle quali sarà sottoposta la struttura.

Come mostrato in figura 2, in un giunto incollato si distinguono tre zone:

- zona di adesione, in cui avviene il contatto tra l'adesivo e il substrato
- zona di transizione, ove le proprietà chimiche e meccaniche dell'adesivo risultano alterate
- zona di coesione, le cui proprietà dipendono dalle interazioni tra le molecole dell'adesivo stesso.

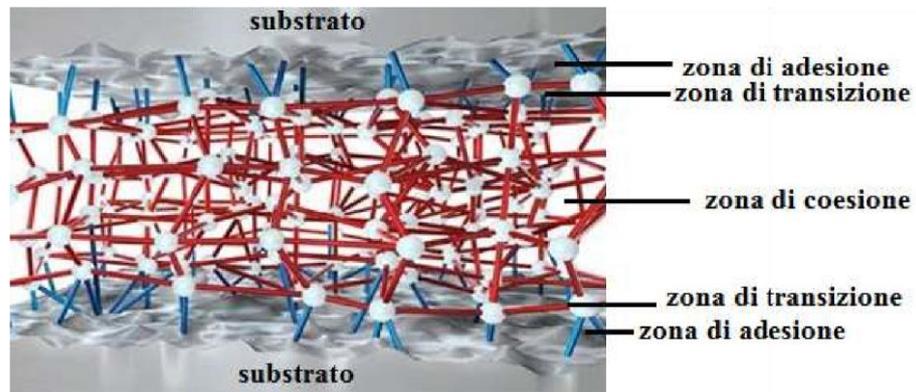


Fig. 2 – Sezione di un giunto incollato

La zona di adesione è quella in cui avviene l'interazione tra substrato e adesivo.

L'adesione può essere garantita dall'azione di tre diverse forze:

- per legami chimici: tra i due elementi si origina una forza di origine elettrostatica che tiene uniti gli atomi. A volte, infatti, per raggiungere una configurazione elettronica più stabile, un atomo cattura uno o più elettroni di un altro atomo; i due atomi diventano quindi uno un anione e l'altro un catione; a causa della carica opposta, sviluppa una forte attrazione reciproca e si instaura un legame "ionico". Un altro tipo di legame chimico si stabilisce quando due atomi condividono uno o più elettroni; in questo caso si parla di legame "covalente". Un terzo tipo di legame chimico si ha quando alcuni atomi condividono tutti i loro elettroni più esterni: si tratta del legame metallico;
- interazioni molecolari (forze di Van der Waals e legami idrogeno): derivano da forze di origine elettrostatica che nascono tra due o più molecole. È più debole di quella precedente e può variare da 1 kcal/mole a poche kcal/mole: da sola non sarebbe in grado di tenere legati gli atomi, basti pensare che l'energia cinetica di una molecola a temperatura ambiente è di circa 0,5 kcal/mole;
- micromeccanica: si verifica quando tra substrato e adesivo entrano in gioco forze di agganciamento per compenetrazione (soprattutto per superfici porose).

Spesso è difficile assegnare completamente la responsabilità dell'incollaggio ad un singolo meccanismo perché si ha una combinazione di più fenomeni: a seconda dell'entità di ciascun meccanismo, si avrà una differente adesione.

La zona di coesione, invece, nasce come risultato dell'interazione di molecole dello stesso tipo: maggiore è la forza necessaria per ottenere spostamenti reciproci degli atomi presenti all'interno dell'adesivo più elevata è la forza di coesione, che tende per propria natura a condensarli. È qui che si manifestano le proprietà nominali dell'adesivo.

### 1.2 Modalità di cedimento del giunto

Le modalità dell'eventuale cedimento di una giunzione incollata si classificano in base alla zona in cui esso è avvenuto, come mostrato in figura 3. La norma UNI EN ISO 10365 distingue la rottura per deadesione e per decoesione; nella prima, la cricca si propaga nella zona di contatto tra aderendo e adesivo, mentre nella seconda il cedimento avviene all'interno dello strato di adesivo. Nel caso in cui la resistenza dovuta all'adesione e alla coesione sia maggiore di quella di uno dei due substrati, quest'ultimo cede e si ha rottura del substrato.

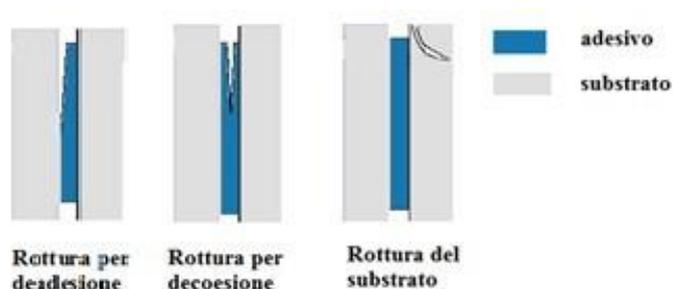


Fig. 3 – Modalità di cedimento di un giunto incollato

Per valutare l'efficacia di un particolare giunto incollato, oltre a valutare la tensione a cui resiste e la deformabilità, è importante identificare la zona e la modalità in cui è avvenuto il cedimento del giunto: ovviamente il miglior risultato si ottiene quando si ha la rottura del substrato, cioè quando la zona d'incollaggio resiste a sollecitazioni maggiori rispetto all'aderendo.

### 1.3 Bagnabilità del substrato

La bagnabilità, in inglese “wetting”, rappresenta la capacità del solido di consentire a un liquido di distribuirsi uniformemente sulla sua superficie; essa dipende sia dalla sua natura chimica che dalla morfologia. Per comprendere a fondo il concetto di bagnabilità è necessario rifarsi al concetto di tensione superficiale. Essa rappresenta l'energia in eccesso che si ha sulla superficie di un corpo rispetto a quella presente nella parte interna: le particelle che si trovano sulla superficie del pezzo sono infatti attratte solo verso l'interno e non risultano in equilibrio.

Nella situazione in cui una goccia di liquido si posi su una superficie solida, entrano in gioco tre diverse tensioni (Fig. 4):

- $\gamma_{sg}$ = tensione superficiale tra solido e gas
- $\gamma_{sl}$ = tensione superficiale tra solido e liquido
- $\gamma_{lg}$ = tensione superficiale tra liquido e gas

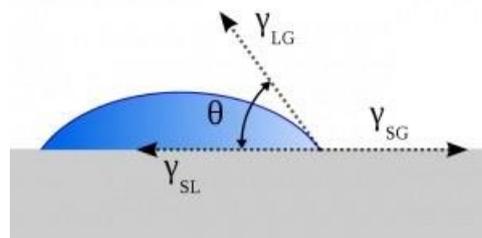


Fig. 4 – Angolo di contatto e le tensioni superficiali

In particolare, se la tensione superficiale del liquido ( $\gamma_{lg}$ ) è minore della tensione superficiale del solido ( $\gamma_{sg}$ ), il liquido si stenderà naturalmente sulla superficie. In caso contrario, il liquido rimane sotto forma di gocce isolate e la zona di contatto fra liquido e substrato sarà ridotta al minimo.

Per studiare la bagnabilità di una superficie da parte di un determinato liquido si fa riferimento all'angolo di contatto  $\theta$ , definito come l'angolo che la tangente alla goccia di liquido, nel punto di contatto delle tre fasi (solido, liquido, vapore), forma

con la superficie di contatto solido-liquido. Per calcolare l'angolo  $\theta$  si fa riferimento alla formula di Young, che definisce il coseno dell'angolo a partire dall'equilibrio potenziale chimico delle tre fasi.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (1)$$

In realtà, data la tipologia della superficie di contatto è necessario considerare la loro rugosità: il liquido può penetrare nelle asperità (figura 5 a) o rimanere appoggiato sopra di esse (figura 5 b): a seconda delle situazioni si fa riferimento al modello di Wenzel o di Cassie-Baxter: nel primo caso l'area del solido che viene bagnata risulta maggiore rispetto a quella su una superficie ideale, perfettamente liscia rappresentata in figura 5 c. La teoria di Cassie-Baxter considera invece le due interfacce, una tra liquido e solido e l'altra tra liquido e gas intrappolato tra le asperità.

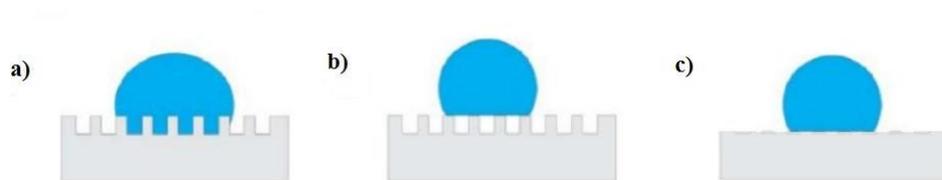


Fig. 5 – Comportamento di una goccia d'acqua su una superficie rugosa

Dal punto di vista sperimentale, l'angolo di contatto è misurato attraverso un goniometro e risulta compreso tra  $0^\circ$  e  $180^\circ$ . Per determinare la tensione superficiale solido-vapore, si può utilizzare la formula 2, che mette in relazione le componenti dispersive e polari della tensione superficiale del campione e del liquido con il coseno dell'angolo di contatto; la tensione superficiale totale è la somma del contributo dispersivo  $\gamma_d$  e di quello polare  $\gamma_p$ . Note le tensioni  $\gamma_{lg}$  nelle componenti polari e dispersive, per ricavare le due incognite è necessario utilizzare due liquidi diversi, uno

polare e uno dispersivo e misurare il relativo angolo di contatto: dal sistema così ottenuto è possibile ricavare le due componenti e quindi la tensione superficiale totale.

$$\gamma_{lg} * (1 + \cos\theta) = \frac{4 * \gamma_{sg}^d * \gamma_{lg}^d}{(\gamma_{sg}^d * \gamma_{lg}^d)} + \frac{4 * \gamma_{sg}^p * \gamma_{lg}^p}{(\gamma_{sg}^p * \gamma_{lg}^p)} \quad (2)$$

Nota la tensione superficiale, si ricava il grado di bagnabilità della superficie e la relativa forza di adesione che si è sviluppata tra solido e liquido (Fig. 6). Una buona bagnabilità significa che il fluido ha una buona affinità con l'interfaccia e ne ricopre una grande parte: le forze di adesione che nascono tra il liquido e solido sono molto forti.

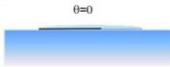
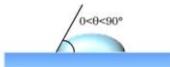
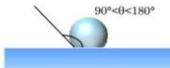
Angolo di contatto	Grado di bagnabilità	Forza di:	
		Adesione	
$\theta=0$	Perfetta	Molto Forte	
$90^\circ < \theta < 180^\circ$	Bassa	Debole	
$\theta=180^\circ$	Nulla	Molto Debole	

Fig. 6 – Angolo di contatto e bagnabilità superficiale

#### 1.4 Preparazione superficiale

Per ottenere un giunto incollato con prestazioni meccaniche ottimali e durature nel tempo, è necessario porre particolare attenzione alla preparazione delle superfici dei substrati, al fine di eliminare ogni sostanza che possa compromettere un'adesione adeguata: possono essere infatti presenti impurità, ossidi, residui del processo di lavorazione come lubrificanti, e refrigeranti nel caso di materiali metallici, distaccanti nel caso di plastiche ottenute per stampaggio a iniezione. Per far ciò, si sottopongono i pezzi da unire a trattamenti superficiali, scegliendo quello più consono alla particolare applicazione: la scelta del trattamento risulta essere tanto influente

quanto quella dell'adesivo, poiché l'efficienza dell'unione dipende dall'interazione tra la superficie e l'adesivo stesso. I principali trattamenti superficiali sono:

- sgrassaggio: indipendentemente dal tipo di trattamento scelto, la pulizia delle superfici è sempre la prima lavorazione che deve essere effettuata. Può avvenire immergendo il pezzo in un solvente oppure strofinando la superficie con un panno imbevuto di solvente. Un'altra tecnica, più costosa e affidabile, consiste nel lambire il pezzo con un solvente vaporizzato che, condensando sulla superficie, è in grado di eliminare le sostanze inquinanti
- abrasione meccanica: questa tecnica prevede di abradere la superficie del substrato mediante carteggiatura o sabbiatura, per aumentare la superficie di contatto adesivo-substrato e per rimuovere ossidi o inquinanti presenti sulla superficie. I principali limiti di questo processo sono la difficile ripetibilità e l'inevitabile produzione di polvere, a meno che non si attui una sabbiatura in umido: per quest'ultima bisogna utilizzare acqua sufficientemente pura, affinché non lasci sali sulla superficie, e non può essere utilizzata nel caso in cui si voglia trattare superfici metalliche che reagiscono con l'acqua
- trattamento chimico: attraverso attacchi chimici mirati, si crea sulla superficie uno strato di materiale con diversa composizione chimica. Si possono così introdurre sulla superficie gruppi reattivi in grado di aumentare l'affinità con l'adesivo. Per ottenere un effettivo miglioramento del giunto, a seconda dei substrati da trattare bisogna considerare le diverse composizioni e procedure di trattamento, che sono riportate nelle norme americane ASTM o brevettate da ciascun utilizzatore
- trattamento corona: viene utilizzato nel caso di materiali polimerici, a bassa tensione superficiale: attraverso la formazione di campi elettromagnetici, viene ionizzata l'aria circostante il pezzo, che aumenta la tensione superficiale del materiale introducendo gruppi funzionali contenenti ossigeno; questi rendono il pezzo più affine a alcuni adesivi e quindi più bagnabile

- trattamento fiamma: è utilizzato anch'esso nel caso di superfici plastiche non polari; il trattamento si basa sull'utilizzo di una o più fiamme mantenute ad una determinata distanza dalla superficie e movimentate in modo da trattare tutta la superficie a velocità controllata. Attraverso questo trattamento si ha l'arricchimento di gruppi funzionali contenenti ossigeno nella superficie
- trattamento al plasma: rappresenta uno dei trattamenti più tecnologicamente avanzati; verrà analizzato nel capitolo successivo.

La scelta della tecnica da utilizzare dipende dalle caratteristiche dell'aderendo e dal tipo di contaminazione; indipendentemente dal trattamento scelto, il tempo che intercorre tra il trattamento e l'applicazione dell'adesivo deve essere il minimo possibile, per evitare il decadimento e la diminuzione dell'efficacia. Nel caso in cui questo non fosse possibile, per proteggere le superfici pre-trattate da eventuali nuovi contaminanti o ossidazioni, si applica un sottile strato di vernice impermeabilizzante, detto primer: esso deve essere caratterizzato da una tensione superficiale maggiore rispetto all'adesivo e deve essere sufficientemente affine con esso.

### 1.5 Condizioni di sollecitazione

La giunzione incollata può essere sollecitata in diversi modi. In figura 7 ne sono riportate diverse tipologie.

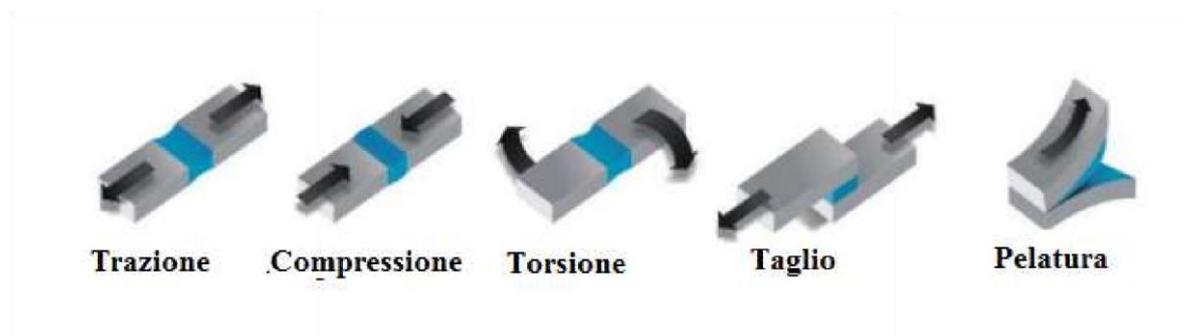


Fig. 7 – Tipologie di sollecitazioni agenti su una giunzione incollata

I migliori risultati a favore della resistenza meccanica si ottengono progettando il giunto in maniera tale che le sollecitazioni agenti sull'adesivo siano di taglio o di compressione. La prova meccanica maggiormente utilizzata per testare l'efficacia dei giunti incollati è quella di taglio.

#### 1.5.1 Configurazioni di giunzioni incollate

In letteratura è presente una vasta gamma di configurazioni, le cui principali sono:

- giunto a singola sovrapposizione (single-lap joint): viene adoperato soprattutto nel caso di substrati sottili e riesce a combinare semplicità di realizzazione e buona resistenza (Fig.8)

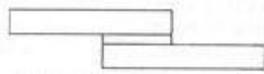


Fig. 8 – Giunto a singola sovrapposizione

- giunto a doppia sovrapposizione (double-lap joint): è caratterizzato da una maggiore resistenza rispetto al caso precedente (Fig. 9)

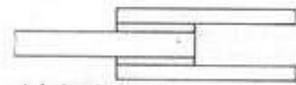


Fig. 9 – Giunto a sovrapposizione doppia

- giunzione a taglio con coprigiunto (single-strap joint): viene utilizzata per massimizzare la superficie di adesione (Fig. 10)

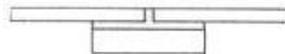


Fig. 10 – Giunto a sovrapposizione con coprigiunto

- giunzione a sovrapposizione con doppio coprigiunto (double-strap joint): fornisce una maggiore resistenza rispetto alla precedente, ma è più complicata da realizzare (Fig. 11)

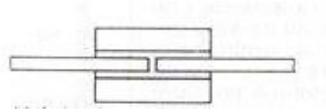


Fig. 11 - Giunto a sovrapposizione con doppio coprigiunto

- giunzione testa a testa inclinata (scarf joint): caratterizzata da una buona resistenza ma difficile da realizzare. Si può realizzare solo nel caso di substrati ad elevato spessore (Fig. 12)

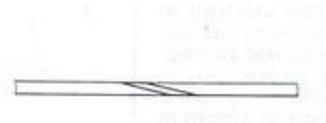


Fig. 12 – Giunto testa a testa inclinato (scarf joint)

### 1.5.2 Stato di tensione di un giunto a singola sovrapposizione

Si consideri un giunto a semplice sovrapposizione sollecitato da due forze di uguale intensità ma verso opposto, come mostrato in figura 13: entrambe le forze sono applicate nel punto medio dei pezzi, ma non lungo la stessa direzione, dato lo spessore non nullo dei substrati. Ne deriva, quindi, la nascita di un momento flettente.

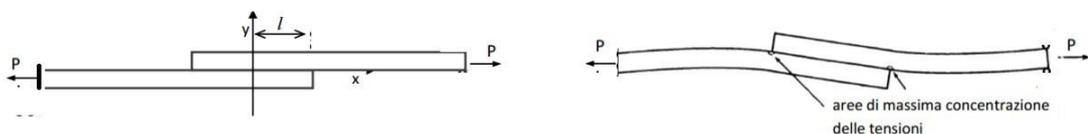


Fig. 13 – Giunto incollato sottoposto a due forze opposte e relativa deformazione

Considerando il modello bidimensionale di Bigwood e Crocombe (1989), nel giunto soggetto a questo tipo di sollecitazione nascono le seguenti tensioni:

- $\sigma_y$ : tensione normale in direzione  $y$ , chiamata “peel stress”, dovuta al momento flettente
- $\tau_{xy}$ : tensione tangenziale nel piano  $xy$  dovuta al carico applicato.

L’andamento della tensione tangenziale  $\tau_{xy}$  non è uniforme lungo tutta la sovrapposizione, poiché la rigidità dell’aderendo non è sufficientemente maggiore rispetto a quella dello strato di adesivo. Per maggiore chiarezza, si presenta la deformazione del giunto sottoposto a taglio nel caso in cui il giunto sia formato da pezzi infinitamente rigidi e quello in cui siano invece deformabili.

In entrambi i casi, immaginiamo di dividere la zona di sovrapposizione in “celle”, come mostrato in figura 14.

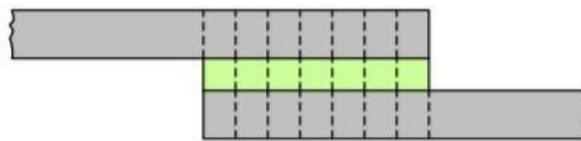


Fig. 14 – Giunto incollato non sollecitato

Considerando tutti i componenti indeformabili, l’applicazione delle due forze porterà la seguente configurazione (figura 15):

- le celle dei substrati rimangono invariate
- si ha uno scorrimento relativo dei substrati, a causa della deformazione per scorrimento nelle celle di adesivo
- lo scorrimento e la tensione tangenziale sono uniformi

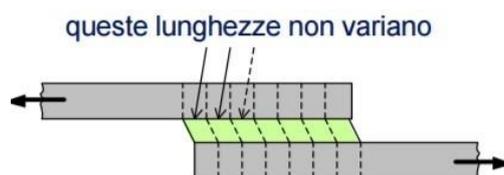


Fig. 15 – Deformazione di un giunto incollato con substrati rigidi

Gli aderendi però si possono deformare e si ha in conseguenza che (figura 16):

- la lunghezza delle celle dell'aderendo cresce dall'estremo scarico verso l'estremo caricato
- lo spostamento relativo dei substrati, e quindi lo scorrimento nell'adesivo, è maggiore agli estremi
- lo scorrimento e quindi anche la tensione tangenziale sono disuniformi

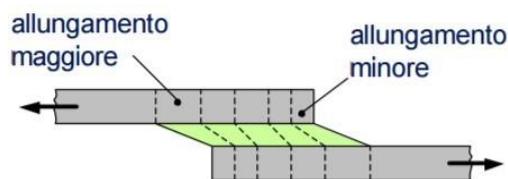


Fig. 16 – Deformazione di un giunto incollato con aderendi deformabili

La tensione tangenziale  $\tau_{xy}$  ha quindi un andamento parabolico, con un massimo in corrispondenza dei bordi della sovrapposizione; l'area centrale risulta la parte più scarica.

## 2. I Compositi a matrice polimerica rinforzati con fibra di carbonio (CFRP)

In generale il termine FRP (Fiber Reinforced Plastic) è utilizzato per indicare una vasta gamma di materiali compositi costituiti da una matrice polimerica, con la quale viene impregnato un rinforzo in fibra continua, dotato di elevate proprietà meccaniche. Si adotta l'acronimo CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymer) quando il rinforzo è realizzato in fibra di carbonio.

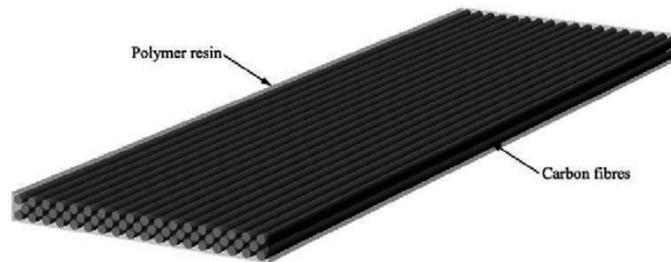


Fig. 40 – Struttura tipica di un CFRP.

## 2.1 Le fibre di carbonio

Le fibre, che rappresentano spesso oltre il 60% in volume del composito, hanno la funzione di fornire resistenza e rigidità al materiale e possono essere orientate in modo da sopportare meglio i carichi agenti su di esse. Rispetto ad altre fibre comunemente usate, come vetro e resine aramidiche (ad esempio il Kevlar), le fibre di carbonio presentano i seguenti vantaggi:

- rapporto resistenza/densità e rigidità/densità molto elevato
- minore sensibilità ai fenomeni di scorrimento viscoso (creep) e di fatica
- alta conduttività elettrica e termica

Riportano, tuttavia, deformazioni a rottura molto basse (in media, attorno all'1,5%) e sono più costose.

In Tabella 1 si riportano le proprietà di alcune fibre di carbonio [P.K.Mallick, Fiber reinforced composites Materials, manufacturing and design, 3a edizione, Taylor & Francis, Londra, 2007]

Fibra	Densità [g/m <sup>3</sup> ]	Modulo elastico [GPa]	Resistenza a trazione [MPa]	Deformazione a rottura [%]
T-300	1.76	231	3650	1.4
AS-1	1.80	228	3100	1.32
AS-4	1.80	248	4070	1.65
T-40	1.81	290	5650	1.8
IM-7	1.78	301	5310	1.81
HMS-4	1.80	345	2480	0.70
GY-70	1.96	483	1520	0.38
P-55	2.00	380	1900	0.5
P-100	2.15	758	2410	0.32

In base alle caratteristiche meccaniche le fibre di carbonio sono divisibili in fibre ad elevato modulo elastico longitudinale (HM, high modulus, oltre i 380 GPa), fibre con modulo elastico intermedio, ma maggiore resistenza (IM, intermediate modulus, pari a circa 290 GPa) e fibre ad alta resistenza (HS, high strength, con modulo pari a circa 230 GPa e carico ultimo di rottura di oltre 5 000 MPa). Per le fibre ad alta resistenza gli allungamenti massimi a rottura sono dell'ordine del 2% e il diagramma tensione-deformazione è perfettamente lineare fino a rottura. Dal momento che le fibre sono fortemente anisotrope, le proprietà meccaniche indicate, se riferite alla direzione longitudinale delle fibre stesse, sono molto superiori alle corrispondenti proprietà nelle altre direzioni. Tutti i tipi di fibre di carbonio sono ottenuti mediante pirolisi, in atmosfera inerte, a partire da due diverse materie prime: il poliacrilonitrile (PAN) e la pece, un residuo ottenuto dalla distillazione del catrame o del petrolio; attualmente il PAN è il precursore del 90% delle fibre di carbonio realizzate. Il processo di fabbricazione prevede una prima fase in cui le fibre del precursore, una volta ottenute tramite filatura, vengono sottoposte a un trattamento termico, noto come ossidazione o stabilizzazione, a circa 200°C e in atmosfera contenente ossigeno, in modo da eliminare alcune sostanze volatili (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) e consentire un allineamento dei cristalli nella direzione di applicazione del carico (stiratura). Segue il processo di carbonizzazione, che si svolge fino a una temperatura di circa 1500°C e in atmosfera inerte. Quest'ultimo consente la formazione di fibre di carbonio che presentano una struttura grafite pressoché pura, continua e regolare in tutta la lunghezza. Infine, con la grafitizzazione, che avviene a temperature comprese tra i 2500°C e i 3000°C, il livello di impurezze viene ulteriormente ridotto ed è maggiormente stimolata la crescita dei cristalli di grafite. Se le temperature in queste ultime due fasi sono molto elevate, si ottengono fibre caratterizzate da alto modulo elastico. Solitamente le fibre con modulo elastico maggiore hanno come precursore la pece, mentre quelle più resistenti derivano dal PAN. Tutte le fibre di carbonio in commercio sono sottoposte a un trattamento che consenta la formazione di uno strato di ossidi sulla loro superficie, in grado di migliorare l'adesione della matrice polimerica, la quale influenza notevolmente la resistenza a taglio e a flessione del composito.

## 2.2 La matrice polimerica

La matrice ha il compito di sostenere le fibre e ripartire gli sforzi tra di esse, nonché di proteggerle dai danni meccanici e ambientali. I materiali polimerici, impiegati a tale scopo, possono essere distinti in due classi principali: materiali termoplastici e termoindurenti. Il primo gruppo, di cui fanno parte, per esempio, la poliammide o il policarbonato, comprende polimeri che possiedono proprietà di plasticità in senso permanente. Pertanto, in linea di principio, possono essere sempre rimodellati in nuove forme per azione del calore, della pressione o di entrambi. Per tale motivo gli scarti di lavorazione possono essere rigenerati, a meno che il materiale non sia stato chimicamente degradato da una eccessiva sollecitazione termica. La solidificazione di questo tipo di resina avviene in seguito a raffreddamento in aria o refrigerando lo stampo in cui è contenuta. Nella figura 17 è rappresentata la riduzione di viscosità di un polimero termoplastico in funzione della temperatura di riscaldamento.

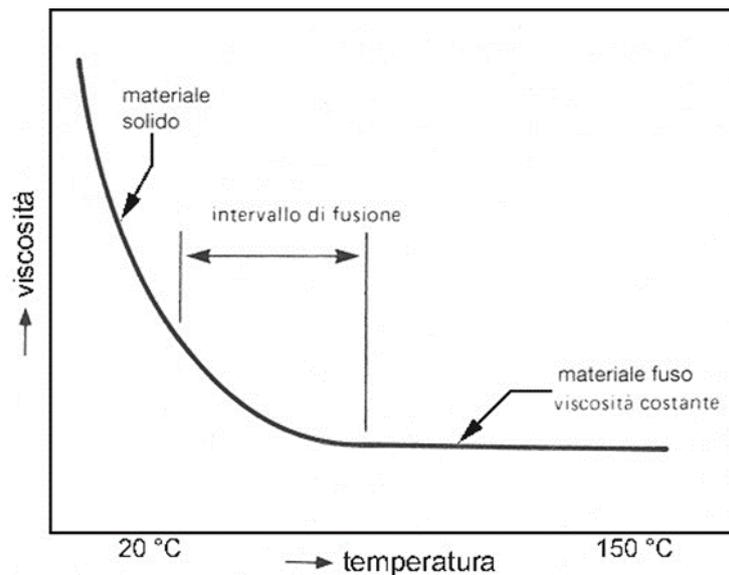


Fig. 17 – Viscosità di un polimero termoplastico al variare della temperatura.

I polimeri termoindurenti, al contrario, presentano proprietà di plasticità solo fino a un certo stadio del loro processo di ottenimento, dopodiché il loro aspetto fisico assume caratteristiche definitive. Le resine di questo gruppo, prodotte come materia prima sotto forma di grani o polveri, fondono solamente la prima volta in cui vengono riscaldate, poiché, a una certa temperatura, si verifica una reazione chimica

irreversibile, la reticolazione, a seguito della quale esse diventano insolubili e non possono più essere fuse. L'irreversibilità della trasformazione conferisce ai materiali termoindurenti caratteristiche meccaniche scarsamente dipendenti dalla temperatura, sino al limite della degradazione termochimica dei polimeri stessi. La viscosità di una resina termoindurente è riportata in figura 18: inizialmente l'azione del calore provoca il rammollimento e la fusione della resina che, in pochi secondi, raggiunge il valore minimo di viscosità (corrispondente alla massima fluidità). Tuttavia, continuando ad apportare calore, inizia la reazione di reticolazione e la viscosità della massa fusa aumenta progressivamente fino al completo indurimento. Dall'andamento delle curve di viscosità, tracciate a diverse temperature, è evidente che l'intervallo di tempo, chiamato "vita plastica", in cui è possibile stampare un materiale termoindurente, risulta tanto più breve quanto più alta è la temperatura alla quale avviene la lavorazione. La curva viscosità-tempo a 180°C è caratterizzata da una vita plastica breve. In tale condizione di indurimento rapido, si deve sottoporre a riscaldamento solo la quantità di materiale necessaria alla realizzazione di un singolo pezzo. Essa viene direttamente introdotta nella cavità dello stampo caldo (170-180°C) e poi compressa fino all'indurimento (stampaggio a compressione). Nel caso in cui si debba plastificare una grossa quantità di materiale, è necessario ricorrere a uno stampaggio ad iniezione e dunque impiegare temperature che diano luogo ad una vita plastica lunga, per evitare che il materiale solidifichi prematuramente nel cilindro attraverso il quale raggiunge lo stampo.

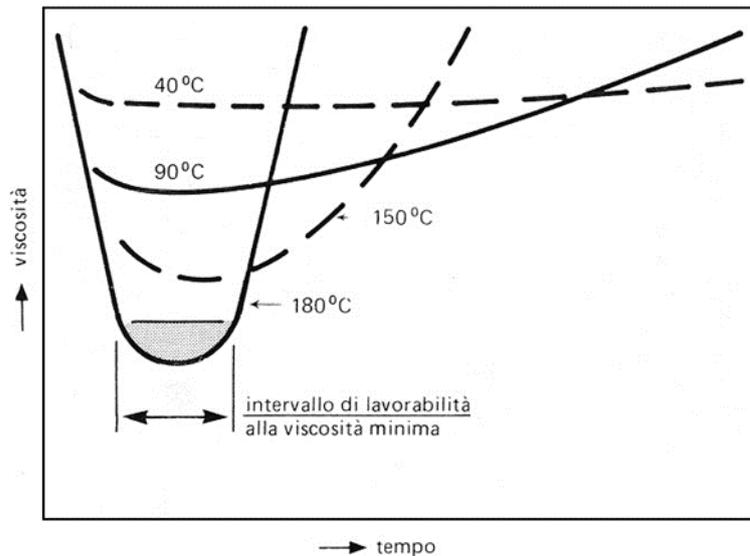


Fig. 18 – Viscosità di un polimero termoindurente in funzione del tempo e della temperatura.

Tradizionalmente, le matrici più utilizzate nei materiali compositi sono le resine termoindurenti, perché nel processo di polimerizzazione (“curing”) presentano viscosità e tensione superficiale basse e quindi consentono di ottenere una buona diffusione all'interno delle fibre, evitando la formazione di vuoti e difetti. Le principali resine per usi strutturali sono:

- Resine poliesteri: sono le più economiche, presentano stabilità dimensionale, buona resistenza meccanica e chimica e discrete proprietà elettriche. Sono generalmente utilizzate con le fibre di vetro
- Resine vinilistiche: sono adatte ad applicazioni in cui sono presenti sollecitazioni ripetute. Hanno un'eccellente resistenza all'acqua e ai solventi organici, tuttavia presentano una minore resistenza agli acidi rispetto alle resine poliesteri
- Resine epossidiche: sono note per le loro ottime proprietà di adesione, hanno un'elevata resistenza chimica e meccanica. Possiedono un basso coefficiente di ritiro e un buon comportamento a fatica. Sono usate per applicazioni particolarmente performanti con fibre di vetro, di carbonio e aramidiche

- Resine fenoliche: ideali per applicazioni in condizioni di temperature elevate, soprattutto se rinforzate con fibre di vetro. Hanno un'ottima resistività elettrica, assorbono poco l'umidità, sono facilmente colabili e soprattutto a basso costo.

Le resine più usate nei CFRP, sia per la matrice, sia per la realizzazione degli adesivi, che consentono l'incollaggio di vari substrati di materiale, sono quelle epossidiche. In particolare, sono molto diffuse nell'industria aeronautica a causa delle proprietà meccaniche leggermente superiori a quelle delle altre resine termoindurenti, nonostante il loro costo sia più elevato. Combinando in maniera opportuna i costituenti e gli agenti polimerizzanti, è possibile ottenere una gamma piuttosto ampia di proprietà di tali resine (Tabella 2). Sono stati sviluppati additivi specifici se l'ambiente di esercizio è umido o esposto ai raggi ultravioletti.

*Tabella 2 – Principali proprietà delle resine epossidiche [P.K.Mallick, *Fiber reinforced composites - Materials, manufacturing and design*, 3a edizione, Taylor & Francis, Londra, 2007]*

Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	1.2-1.3
Resistenza a trazione [MPa]	40-60
Modulo elastico [MPa]	13000
Coefficiente di Poisson	0.2-0.33
Coefficiente di espansione termica [10 <sup>-6</sup> · K <sup>-1</sup> ]	50-80
Ritiro polimerizzazione [%]	01-mag

### 2.3 Tecnologie di produzione

I processi produttivi dei CFRP prevedono la successione di tre fasi:

- la formatura: consiste nella stratificazione dei rinforzi asciutti e della matrice in forma liquida, oppure dei rinforzi preimpregnati ("prepreg"), sino ad ottenere la forma voluta del composito

- il consolidamento: è effettuato applicando un gradiente di pressione al pezzo
- l'indurimento: nel caso delle resine termoindurenti si tratta di un riscaldamento controllato ("curing").

I primi metodi di produzione dei materiali a matrice polimerica prevedevano il posizionamento manuale (Hand Lay-Up) delle lamine di composito. Queste tecniche sono ancora utilizzate per componenti di forma complessa, ma è evidente che la scarsa produttività e la necessità di manodopera specializzata rendono il processo poco adatto alla produzione in grande serie, sebbene la resa qualitativa sia potenzialmente elevata. Per questo motivo sono state sviluppate tecniche automatizzate più efficienti, come la Pultrusione e il Filament Winding, che sono però adatte a forme semplici. In tempi più recenti sono stati introdotti metodi per realizzare parti complesse, senza dover ricorrere al posizionamento manuale, come il Resin Transfer Molding (RTM). Alcune di queste tecnologie possono prevedere, al posto dei rinforzi asciutti, l'uso di un semilavorato, il "prepreg", costituito da fibre impregnate con resina parzialmente polimerizzata, reso disponibile sotto forma di nastri di larghezza variabile. Una particolarità dei prepreg è la loro durata limitata nel tempo, dovuta allo stato di parziale trasformazione della resina: in base alla temperatura di mantenimento, il periodo di conservazione può variare da un minimo di 6-8 giorni, se conservato a temperatura ambiente, a un massimo di 6 mesi, a una temperatura di -18°C.

I possibili difetti di produzione, comuni a tutte le tecniche e tuttavia limitabili se si opera in condizioni di temperatura e umidità controllate, sono:

- formazione di vuoti nella matrice
- polimerizzazione non completa della resina
- deformazione del pezzo dovuta all'elevata contrazione della resina
- cattiva adesione tra matrice e fibre
- spostamenti delle fibre dovuti al moto della resina fluida.

### 2.3.1. Metodi in stampo aperto

I metodi in stampo aperto sono rappresentati dalle tecniche di Lay-Up e Filament Winding. Le operazioni comuni a queste tecnologie sono le seguenti:

- Realizzazione dello stampo. Nel caso in cui il lotto di produzione sia molto numeroso o le qualità superficiali richieste siano elevate, è necessario costruire stampi robusti, adottando materiali caratterizzati da una notevole resistenza all'usura, come le leghe di nichel o carbonio. Per linee di produzione in cui è richiesta una maggiore flessibilità, è consigliabile, invece, usare stampi più economici, per esempio in legno o vetroresina. Una volta realizzato, bisogna effettuare un'accurata pulizia della superficie dello stampo
- Applicazione di un distaccante sulla superficie dello stampo, in modo da evitare l'adesione del materiale composito allo stesso e facilitare l'estrazione del pezzo finito. I distaccanti più comuni sono costituiti da cere o da politetrafluoroetilene (PTFE, ossia Teflon®): i primi devono essere applicati a ogni stampaggio, mentre i secondi sono definiti semi-permanenti, perché funzionano per un certo numero di utilizzi
- Stesura del gel-coat, ovvero una miscela di resina e additivi, che conferisce la colorazione e la finitura voluta al manufatto. Tale rivestimento protegge lo strato finale del laminato anche dall'aggressione degli agenti esterni
- Eventuale applicazione del peel-ply, quando è previsto l'incollaggio del substrato di CFRP in questione a un altro. La rimozione del peel-ply, una volta completato l'indurimento, garantisce una finitura superficiale adeguata all'ottenimento di un giunto incollato dalle caratteristiche ottimali. In realtà vedremo che la preparazione superficiale tramite laser può costituire una valida alternativa.

#### 2.3.1.1. Tecniche di Lay-Up

Le tecniche di Lay-Up sono caratterizzate da facilità di esecuzione e bassi costi di investimento. In base al tipo di rinforzo e alla modalità con cui questo viene depositato sullo stampo insieme alla matrice, è possibile distinguere tra Hand Lay-

Up, Spray Lay-Up e Automated Tape Lay-Up. Dal momento che il primo metodo prevede l'utilizzo di rinforzi preformati sotto forma di fogli e il secondo di rinforzi discontinui, sicuramente di maggior interesse per la preparazione di materiali compositi con rinforzi in fibra continua, come i CFRP, è l'Automated Tape Lay-Up (ATL). L'ATL può essere vista come la versione automatizzata della Hand Lay-Up, schematizzata nella figura 19.

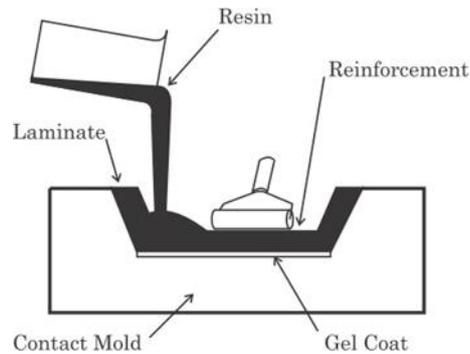


Fig. 19 – Hand Lay-Up.

L'attrezzatura necessaria per l'esecuzione dell'ATL è costituita da una testa automatica a controllo numerico (Fig. 20), contenente una bobina su cui sono avvolte le fibre di rinforzo, un compattatore, un sensore di posizionamento e una lama per il taglio del rinforzo.

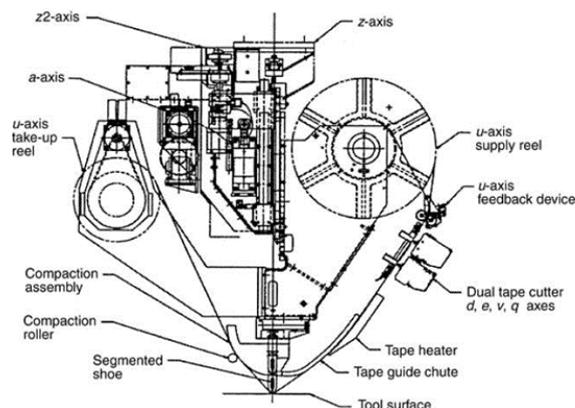


Fig. 20 – Testa automatizzata per ATL.

La realizzazione del composito è completata dalle fasi di consolidamento e indurimento.

### 2.3.1.2. Filament Winding

La tecnologia Filament Winding (Fig. 21) completamente automatizzata, prevede l'avvolgimento di fibre continue impregnate di resina termoindurente su un mandrino rotante, la cui forma determina la geometria del pezzo finale. Possono essere usati rinforzi secchi, che vengono impregnati di resina durante l'avvolgimento, oppure i già citati "prepreg".

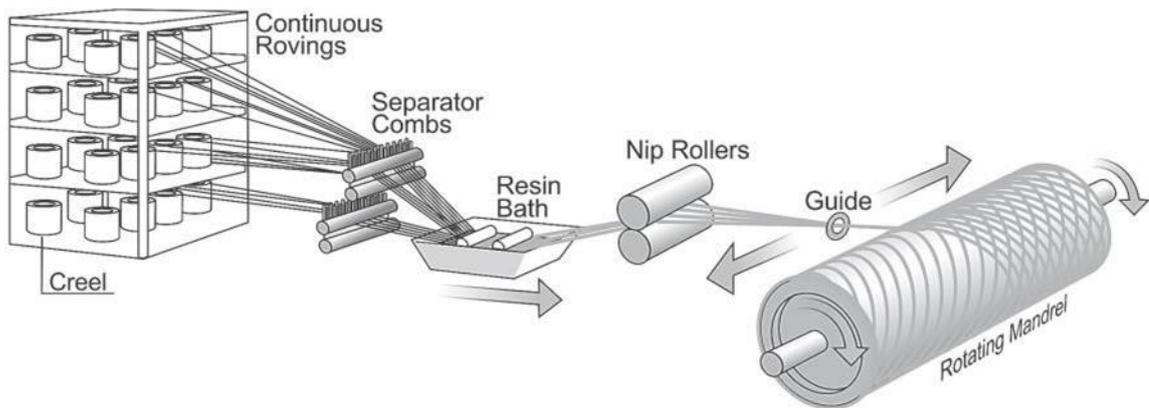


Fig. 21 – Filament Winding.

La rotazione del mandrino crea una forza centrifuga che distribuisce la resina, impedendone la colatura. L'angolo di avvolgimento delle fibre influenza in modo sensibile le caratteristiche meccaniche del pezzo: un angolo di avvolgimento ridotto rispetto alla sezione trasversale comporta un'elevata resistenza in direzione radiale, mentre un angolo elevato aumenta la resistenza in direzione assiale. Quando è stato raggiunto lo spessore desiderato, la fibra viene tagliata e il pezzo viene sottoposto a indurimento ed eventuale consolidamento. Per consentirne la rimozione, il mandrino deve essere collassabile oppure realizzato tramite una membrana gonfiabile. I vantaggi connessi a questa tecnologia sono la flessibilità del software di controllo, che consente una notevole diversificazione della produzione, e i bassi tempi di fabbricazione, possibili grazie alle elevatissime velocità di avvolgimento (sino a 150 m/min). Gli svantaggi risiedono principalmente nella scarsa finitura superficiale del pezzo finito, negli elevati costi dei mandrini e nella grande quantità d'aria che rimane

intrappolata nel prodotto ultimato. Per quanto concerne le applicazioni, è intuitivo che questo metodo sia il più utilizzato per produrre articoli di forma cilindrica, quali serbatoi, tubi e canali.

#### *2.3.1.3. Metodi di consolidamento*

I metodi di consolidamento più comuni sono il Vacuum Bag e l'Autoclave. La prima tecnica consiste nel creare uno stato di depressione all'interno di un sacco ("vacuum bag" o "sacco a vuoto"), contenente il pezzo appena formato. La differenza di pressione, che si genera tra l'ambiente esterno e l'interno del sacco, consente di ottenere un'adeguata compattazione del materiale. Dopo aver completato la stratificazione necessaria per ottenere lo spessore e la forma voluta del composito, la realizzazione del sacco prevede l'aggiunta di ulteriori strati, ciascuno con una funzione specifica:

- uno strato di materiale poroso ("surface breather"), il quale serve per facilitare l'evacuazione dei gas, che si sono sviluppati durante la polimerizzazione o reticolazione della matrice
- uno strato di materiale assorbente ("bleeder material"), che assorba la resina in eccesso
- il sacco ("vacuum bag"), costituito da un foglio di poliammide, che copre tutti i precedenti strati.

Il composito viene contenuto da una cornice metallica, che evita lo scorrimento delle fibre mentre la matrice è ancora fluida. Il tutto viene sigillato mediante una guarnizione di gomma e un nastro adesivo di alluminio ("vacuum sealer-tape"), in modo da garantire la tenuta tra stampo e sacco. Nella schematizzazione di figura 22 vengono riportati i diversi strati necessari per la realizzazione del Vacuum Bag. Si procede quindi alla creazione del vuoto, collegando il sacco a una pompa e dando luogo a una depressione di 0.7 bar. Così facendo, il sacco aderisce alla stratificazione, compattandola.

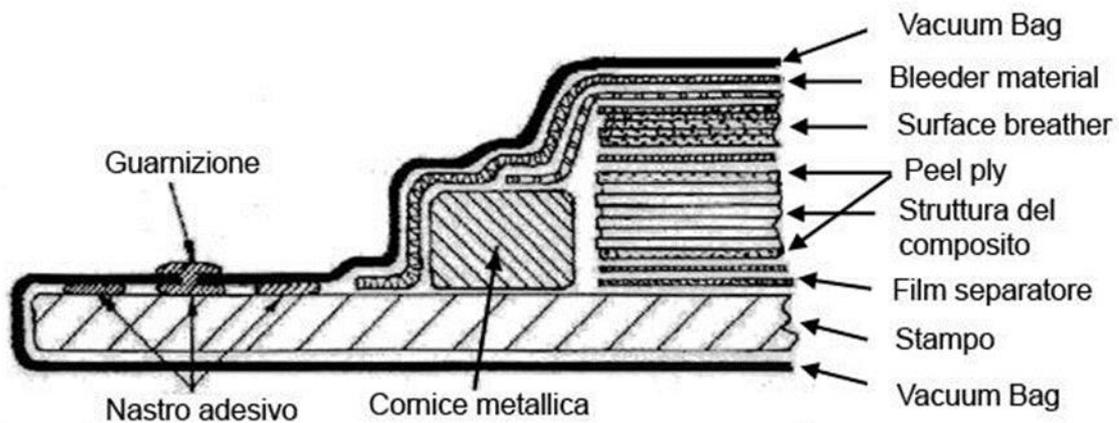


Fig. 22 – Strati necessari alla realizzazione del Vacuum Bag.

Il processo di consolidamento in autoclave è il più usato per i compositi realizzati con matrici termoindurenti e permette di ottenere caratteristiche strutturali particolarmente elevate. Il pezzo, precedentemente formato e ricoperto con un sacco a vuoto, che ha il duplice scopo di aumentare la differenza di pressione cui è sottoposto il pezzo e di proteggere le fibre dall'azione diretta dei gas in pressione, viene inserito all'interno di un reattore e sottoposto ad opportuni cicli termici e di pressione. L'applicazione di quest'ultima permette la rimozione di aria e volatili dalla struttura del pezzo e consente il consolidamento delle diverse fasi del composito.

### 2.3.2. Metodi in stampo chiuso

Nelle tecniche in stampo chiuso, tra le quali la Resin Transfer Molding, la fase di formatura e quella di indurimento avvengono in un'unica operazione di stampaggio. Rispetto ai metodi precedenti, il livello di produttività è molto elevato, le emissioni di VOC (Volatile Organic Compound) risultano ridotte, i pezzi finiti sono più uniformi e dotati di migliori caratteristiche meccaniche. Inoltre, il fatto che non sia necessaria la fase di consolidamento consente di abbassare i costi di lavorazione.

#### *2.3.2.1. Resin Transfer Molding (RTM)*

Le fibre di rinforzo sono posizionate in uno stampo allo stato secco e successivamente la resina termoidurente e un catalizzatore, opportunamente miscelati, vengono introdotti, allo stato liquido, tramite un iniettore. L'iniezione della resina liquida deve avvenire in pressione, per eliminare l'aria presente nello stampo e favorire la diffusione tra le fibre. Lo stampo viene riscaldato, in modo da innescare il processo di polimerizzazione. Infine, si procede all'estrazione del pezzo e si effettuano le operazioni di finitura, se necessarie.

#### *2.3.3 Metodi di estrusione*

Le tecniche di estrusione permettono di realizzare pezzi caratterizzati da lunghezza indefinita e sezione costante. Sono adatte a soddisfare esigenze di produttività elevata, unitamente a costi di produzione molto bassi. Esiste principalmente una tecnica di estrusione, definita Pultrusione, il cui utilizzo è ampiamente diffuso nel settore dell'edilizia, per la realizzazione di travi, e nel settore navale.

##### *2.3.3.1. Pultrusione*

L'impianto per il processo di Pultrusione, rappresentato schematicamente in figura 23, è costituito da sei stazioni di lavoro, disposte in sequenza. Le fibre vengono inizialmente svolte da bobine, posizionate su apposite scaffalature, e rinforzate sulle superfici esterne con due nastri di "mat" (fibre corte impregnate di resina). Una guida le indirizza al bagno di resina, dove, in base al grado di adesione fra i componenti, possono essere fatte più passate. Successivamente le fibre sono avviate alla terza stazione, di preformatura, in cui sono distribuite uniformemente nella lamina ed è effettuato il drenaggio della resina in eccesso. Infine, lo stampo vero e proprio, una trafila riscaldata da resistenze elettriche, conferisce la sezione effettiva al pultruso e in esso avviene il processo di polimerizzazione. La rugosità delle superfici interne della trafila deve essere tale da ridurre al minimo gli attriti e garantire un'elevata finitura superficiale del prodotto. Inoltre, le dimensioni del foro di passaggio devono tener conto delle contrazioni geometriche subite dal composito durante la reticolazione.

Durante l'intero ciclo il profilato viene tirato da un traino, in genere costituito da un sistema cingolato ("puller"). Il processo si conclude con il taglio, effettuato mediante un dispositivo automatico nell'ultima stazione. La qualità della lavorazione dipende dalla penetrazione della resina, la quale è determinata dalla viscosità del bagno e dalla permanenza dei fili in esso. Per avere una migliore diffusione della matrice polimerica, sono in generale necessarie velocità più basse e temperature più elevate.

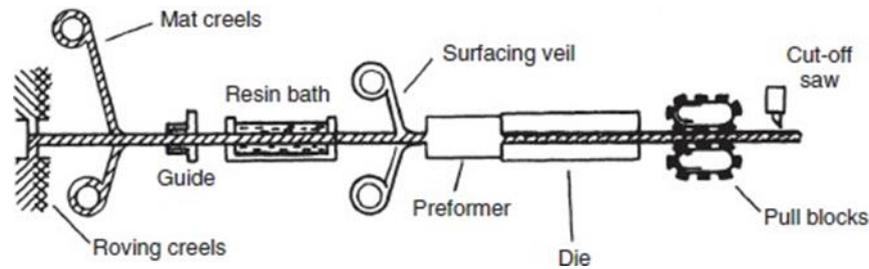


Fig. 23 – Schema del processo di Pultrusione.

## 2.4 Principali applicazioni

L'utilizzo dei materiali compositi su larga scala risale a tempi abbastanza recenti; quindi, l'esperienza e le conoscenze sulle tecniche di produzione e di progettazione sono ridotte rispetto a quelle acquisite sui materiali metallici. Tuttavia, la capacità di unire elevate caratteristiche meccaniche a una notevole leggerezza ha reso molto competitivi i polimeri rinforzati con fibre di carbonio, specialmente nel settore aeronautico, dove la riduzione dei pesi comporta un risparmio significativo sul consumo di carburante, con vantaggi sui costi di gestione e di abbattimento delle emissioni inquinanti. In particolare, i CFRP sono stati i primi compositi usati sugli aerei militari, per la realizzazione dei portelloni di carico, della coda o, addirittura, dell'intera fusoliera. Da un punto di vista progettuale, alcune limitazioni nascono in virtù della resistenza agli urti relativamente bassa, della sensibilità al danneggiamento da fulmini e della tendenza a dare origine a corrosione galvanica negli organi di collegamento metallici. A differenza del settore aeronautico, lo sviluppo dei CFRP in campo automobilistico è molto minore: la riduzione dei pesi, infatti, per quanto auspicabile, non è tale da avere un'influenza significativa sulla diminuzione dei consumi di carburante. Essi trovano comunque applicazione nelle

automobili da competizione, come parti del telaio e dei gruppi delle sospensioni, oppure vengono sfruttati per la realizzazione dei dispositivi di sicurezza per il pilota, ad esempio per la cellula dell'abitacolo. Infine, nelle vetture stradali ad alte prestazioni, i pannelli in fibra di carbonio sono riservati ad alcuni particolari prevalentemente con fini estetici.

I CFRP sono usati estensivamente nel settore spaziale, dove vi è la necessità di stabilità dimensionale, soprattutto nei confronti dei carichi termici: al di fuori dell'atmosfera terrestre, infatti, le escursioni termiche sono notevolissime e in organi come sostegni di antenne, lenti o pannelli solari, piccoli disallineamenti possono provocare malfunzionamento. Combinando opportunamente lamine di CFRP, è possibile ottenere materiali con coefficiente di espansione termica praticamente nullo, proprietà difficilmente raggiungibile altrimenti, se non ricorrendo all'uso di leghe speciali (ad esempio Invar), dotate tuttavia di un rapporto rigidità/densità ben più sfavorevole. Nel campo delle infrastrutture civili (ponti o edifici) i CFRP sono applicati come elemento di rinforzo per il calcestruzzo in sostituzione dell'acciaio, che in determinati ambienti è soggetto a corrosione generalizzata ed estremamente rapida. Le armature realizzate con tondini di acciaio in questi casi sono sostituite da barre in composito con sezioni particolari (I, doppio T), ottenute in continuo tramite tecniche di produzione specializzate, come la pultrusione. Inoltre, le elevate capacità di smorzamento e di assorbimento dell'energia le rendono utili alla progettazione antisismica.

### 3. Trattamento al Plasma

Al giorno d'oggi i trattamenti fisici sono ampiamente utilizzati per la preparazione pre-bonding delle superfici polimeriche e, tra questi, il trattamento al plasma è riconosciuto come uno dei più efficaci nell'aumentare la bagnabilità, le interazioni chimiche e le modifiche morfologiche su microscala. Il trattamento al plasma, sia esso eseguito sottovuoto o in condizioni di pressione atmosferica, presenta diversi vantaggi che lo rendono consigliabile anche a livello produttivo: infatti, nonostante non sia sempre la soluzione più economica, soprattutto se paragonata ai metodi abrasivi, è infatti facilmente

controllabile e automatizzabile (una volta sviluppato, non risente della componente umana), eco-friendly, e non causa danni al bulk agendo solo sulla superficie del materiale. Ad oggi sono ampiamente diffuse due varianti di tecnologie al plasma per i trattamenti di pre-bonding: la prima è nota come Low-Pressure Plasma (LPP) e consiste tipicamente in un recipiente in cui il plasma viene acceso in condizioni di vuoto, permettendo il trattamento dell'intera superficie del componente introdotto nella camera di lavoro. Nella seconda configurazione, definita Atmospheric-Pressure Plasma (APP), il plasma è generato da una torcia speciale, che può anche essere montata su bracci robotici 6-DOF, rendendo questa tecnologia facilmente integrabile in una linea di produzione. Diversi riferimenti in letteratura riportano l'uso di tali tecnologie per la preparazione di diversi tipi di materiali, come polimeri puri [1-4], compositi [5-8], e metalli [9-12]. L'approccio statistico è particolarmente diffuso per l'analisi dei trattamenti superficiali a causa dell'elevato numero di parametri di processo, risultando un supporto efficace per comprendere eventuali interazioni tra i parametri di processo e le variabili di interesse, come la rugosità superficiale e la resistenza meccanica [13-17].

### 3.1 Generalità

Il termine "plasma" fu utilizzato per la prima volta nel 1927 dal fisico e chimico statunitense Irving Langmuir, vincitore del premio Nobel per la Fisica, riprendendo il concetto di plasma sanguigno. Con il termine plasma si indica un gas ionizzato composto da ioni, elettroni, particelle eccitate, fotoni, molecole o atomi neutri presenti sia allo stato fondamentale sia eccitato. Il 99% della materia dell'universo a noi conosciuto, come le stelle, il sole e le aurore boreali, si trova allo stato di plasma. Come si può notare in figura 23, esso rappresenta il quarto stato della materia: si raggiunge fornendo alle molecole di un gas energia termica sufficiente a dissociare e ionizzare gli atomi e le molecole. La transizione tra stato gassoso e plasma non può però essere considerata un passaggio di fase in senso termodinamico perché avviene contemporaneamente a un aumento della temperatura.

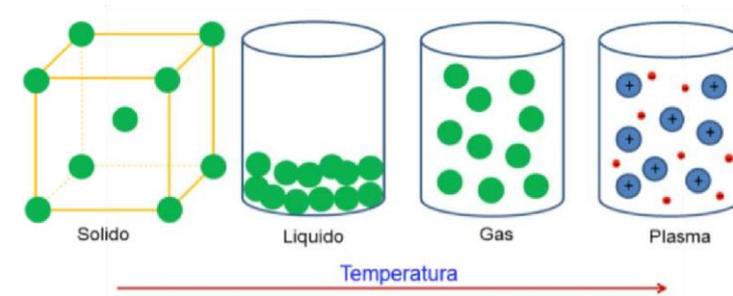


Fig. 23 – I diversi stati della materia

Nello stato gassoso, il comportamento dinamico delle singole particelle è condizionato dalle forze molecolari a breve raggio e gli scambi di energia tra particelle avvengono a seguito di urti reciproci. Nel caso, invece, del plasma, è la presenza di particelle cariche a influenzare il comportamento: sono presenti anche forze a lungo raggio, per cui ogni particella è condizionata anche dalle particelle più distanti e, in linea di principio, da tutte quelle che compongono la massa. All'interno del plasma avvengono sia collisioni di tipo elastico, che aumentano l'energia cinetica delle particelle neutre, sia collisioni di tipo anelastico che modificano la struttura atomica delle particelle neutre, ionizzandole. Per la ionizzazione è necessario che gli elettroni acquisiscano sufficiente energia per vincere le forze attrattive del nucleo dell'atomo, cioè è necessario che l'energia cinetica media degli elettroni diventi maggiore del potenziale di ionizzazione atomico.

Il grado di ionizzazione del gas in equilibrio termodinamico è dato dalla seguente formula:

$$\frac{n_i}{n_0} = 2,4 * 10^{21} * T^{\frac{3}{2}} * \frac{1}{n_i} * e^{\left(\frac{-U_i}{kT}\right)} \quad (3)$$

dove:

- $n_i$  corrisponde al numero di atomi ionizzati per unità di volume: è detto anche densità ionica [ $m^{-3}$ ]
- $n_0$  corrisponde al numero di atomi neutri per unità di volume [ $m^{-3}$ ]
- $T$  corrisponde alla temperatura del plasma [K]

- $U_i$  corrisponde all'energia di ionizzazione propria del gas [J]
- $k$  corrisponde alla costante di Boltzman, pari a  $1.38 \cdot 10^{-23}$  [J/K]

L'aria a temperatura ambiente (300 K) è caratterizzata da un'energia di ionizzazione:  $U_i = 1.6 \cdot 10^{-19}$  J, per cui  $n_i / n_u = 10^{-22}$ , cioè presenta un grado di ionizzazione trascurabile.

### 3.2 La temperatura del plasma

I plasmi, come tutti i sistemi formati da diversi elementi, sono caratterizzati da molteplici temperature: infatti, poiché l'energia cinetica delle diverse particelle all'interno del plasma non coincide, non lo farà nemmeno la temperatura.

In funzione della differenza di temperatura tra ioni e elettroni, si distinguono:

- plasmi termici, o in equilibrio termico locale (LTE)
- plasmi freddi, o in non equilibrio termico locale (non-LTE).

#### 3.2.1 Plasma termico

La densità dei plasmi a pressione atmosferica o superiore risulta essere compresa tra  $10^{21}$  e  $10^{26} \text{ m}^{-3}$ : il libero cammino medio delle particelle è perciò limitato e le collisioni tra le particelle risultano molto numerose. Grazie alle numerose interazioni, gli elettroni riescono a trasmettere con efficacia l'energia agli ioni: si ottiene perciò una esigua differenza tra le temperature del plasma ed il gradiente di tutte le proprietà risulta molto piccolo. In figura 24 è riportato l'andamento della temperatura degli ioni e degli elettroni in funzione della pressione del plasma: quando la pressione è uguale o maggiore della pressione atmosferica le due temperature diventano uguali e si parla perciò di plasma termico.

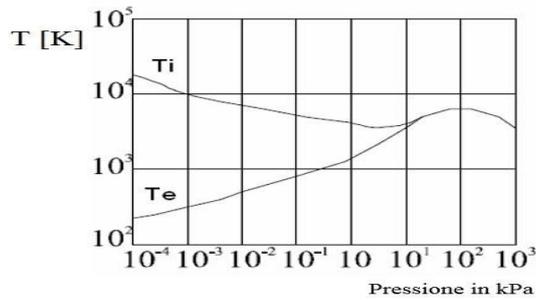


Fig. 24 – Temperature degli ioni e elettroni in funzione della pressione

In queste condizioni, il plasma può giungere all'equilibrio termico. Affinché un plasma sia definito LTE, bisogna considerare anche il criterio di Griem, secondo cui la densità elettronica deve verificare la seguente condizione:

$$n_e = 9 * 10^{23} * \left(\frac{E_{21}}{E_{H^+}}\right)^3 * \left(\frac{kT}{E_{H^+}}\right) \quad (4)$$

dove:

- $E_{21}$  rappresenta il dislivello energetico tra stato fondamentale e primo livello eccitato
- $E_{H^+} = 13.58$  eV, rappresenta l'energia di ionizzazione dell'atomo di H
- $k$  è la costante di Boltzmann
- $T$  è la temperatura del plasma

### 3.2.2 Plasma freddo

Quando la pressione del plasma è minore della pressione atmosferica, anche la densità di cariche e il loro libero cammino medio diminuiscono; ne consegue che anche la frequenza di collisioni delle particelle diminuisce. Gli elettroni non riescono perciò a trasferire in maniera efficace l'energia cinetica agli ioni: la temperatura degli elettroni rimane sensibilmente maggiore ( $10^4$   $10^5$  K) rispetto a quella degli ioni e degli atomi neutri ( $10^1$   $10^2$  K); si parla in questo caso di plasma freddo o Non-Thermal Plasma (NTP).

In esso la correlazione tra le temperature risulta essere:

$$T_e \gg T_i \approx T_o \quad (5)$$

dove

- $T_e$  è la temperatura degli elettroni
- $T_i$  è la temperatura degli ioni
- $T_o$  è la temperatura delle particelle neutre pesanti

Data la grande differenza di massa tra ioni e elettroni, è soprattutto la temperatura dei primi a condizionare la temperatura del plasma, facendolo così definire “freddo”. Dai ragionamenti precedenti risulta chiaro che il plasma freddo possiede un grado di ionizzazione molto minore rispetto a quello termico. La peculiarità dei trattamenti al plasma freddo è quello di poter essere effettuati su qualsiasi tipo di materiale, sia esso polimerico, metallico o ceramico, in quanto la temperatura a contatto con il pezzo è pressoché quella ambiente.

### 3.3 Applicazioni industriali del plasma

L'interesse allo studio del plasma si è sviluppato nel corso dell'ultimo secolo, per le crescenti applicazioni industriali che hanno visto come protagonisti i gas ionizzati. Questa tecnologia, per i suoi numerosi punti di forza, è ormai saldamente affermata: ricordiamo ad esempio il plasma termico utilizzato per saldare o tagliare metalli, mentre le applicazioni del plasma freddo riguardano soprattutto le modifiche superficiali dei pezzi.

#### 3.3.1 Saldatura al plasma

Per la saldatura al plasma viene utilizzato un elettrodo di tungsteno infusibile per produrre l'arco con i pezzi da unire: in particolare il gas inerte è fatto convergere nell'orifizio dell'ugello della torcia, così da restringere l'arco (fig. 25). I gas utilizzati sono l'argon, che viene ionizzato nell'orifizio interno alla torcia, e un altro gas inerte che protegge l'arco di saldatura. La saldatura al plasma è comunemente utilizzata nel settore aerospaziale o nelle produzioni di giunti di alta qualità. I limiti di questo

processo sono la complessità e l'elevato prezzo dell'attrezzatura, specie se paragonati a quelli per la saldatura TIG, in cui non è presente l'ugello costringitore tra l'elettrodo e il pezzo, caratterizzata quindi da una temperatura e una densità energetica minore.

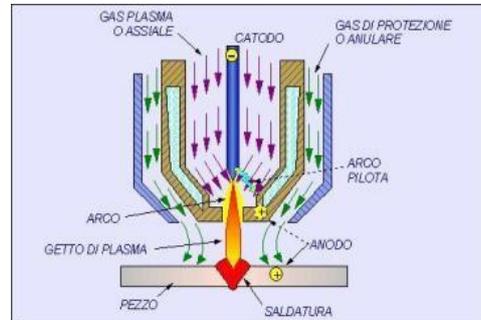


Fig. 18 – Componenti principali per la saldatura al plasma

### 3.3.2 Taglio al plasma

Il taglio al plasma è una lavorazione che si è sviluppata negli ultimi decenni e si è dimostrata economica e efficace. Questa tecnologia si basa sulla formazione di un plasma molto caldo, in quanto le temperature necessarie per il processo sono elevate. La torcia è composta da un elettrodo e da un ugello che porta il gas in pressione. Tra l'elettrodo e l'ugello, oppure tra l'elettrodo e il pezzo da lavorare nel caso in cui questo sia un conduttore, si impone una differenza di potenziale che ionizza e riscalda il gas (figura 26). Questa tecnologia viene utilizzata soprattutto per tagliare spessori tra i 3 e i 20 mm: per spessori minori il plasma entra in competizione con il laser, mentre per ottenere tagli più profondi si utilizza il taglio a fiamma ossiacetilenica.

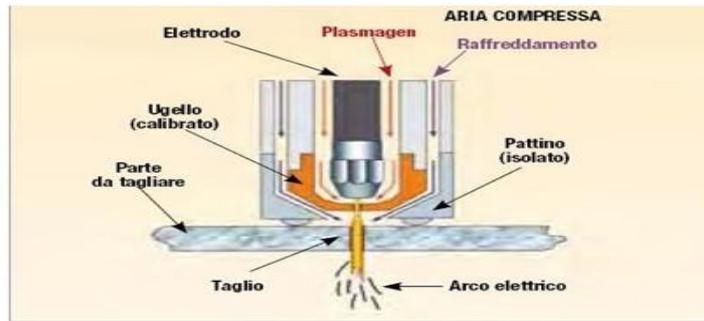


Fig. 26 – Componenti principali per il taglio al plasma

### 3.3.3 Trattamenti superficiali

A partire dagli anni 70, si sono affermate sempre più le tecnologie basate sull'utilizzo di plasma freddo, per la modifica e l'attivazione superficiale o la deposizione di film organici o inorganici su di essa. Il plasma freddo permette infatti il trattamento superficiale del substrato senza deterioramento dello stesso e con il mantenimento inalterato delle proprietà del bulk. In particolare, le operazioni principali di modifica superficiale sono: la pulizia, l'attivazione, il plasma grafting, l'etching e il rivestimento.

#### 3.3.3.1 Pulizia (cleaning)

Il plasma cleaning prevede la ionizzazione di gas molto reattivi, in grado di rimuovere in scala nanometrica contaminanti come olii, grassi o ossidi presenti sulla superficie. La pulizia al plasma risulta molto più efficace rispetto ai metodi chimici perché:

- è facilmente controllabile variando i parametri di macchina, quali potenza, tempo, gas e pressione di trattamento
- non lascia nessun residuo sulla superficie
- gli scarti del trattamento non sono tossici e possono essere rilasciati in atmosfera

#### 3.3.3.2 Attivazione

Attraverso l'attivazione superficiale, o plasma activation, si introducono radicali liberi sulla superficie, per aumentarne la reattività. La superficie viene trattata con un gas

contenente gli stessi elementi chimici che si vuole inserire nel substrato. In un primo momento il plasma rimuove gli strati superficiali con minor peso molecolare; segue poi la fase in cui le particelle cariche del gas riescono a rompere alcuni legami intermolecolari della superficie, creando così radicali liberi, ossia gruppi che rendono la superficie più reattiva. Grazie a questo processo si può aumentare l'energia superficiale, la bagnabilità e le proprietà di adesione della superficie (figura 27).

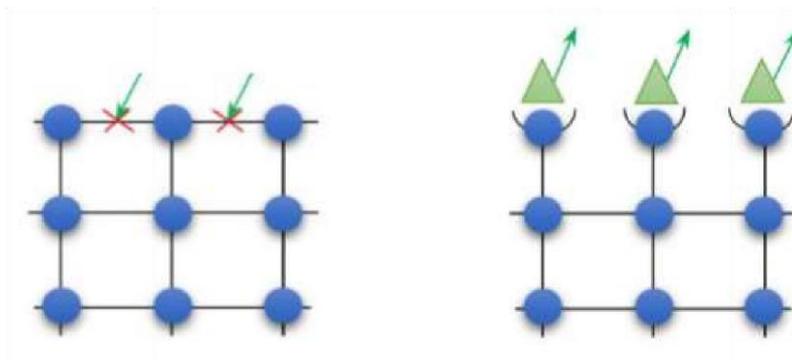


Fig. 27 – Attivazione di una superficie mediante plasma

### 3.3.3.3 Plasma grafting

Attraverso il plasma grafting si riesce a inserire sulla superficie, precedentemente attivata, particolari gruppi chimici. Come gas ionizzato sarà utilizzato uno contenente gli elementi chimici desiderati. In figura 28 è presentato l'effetto grafting su una superficie polimerica.

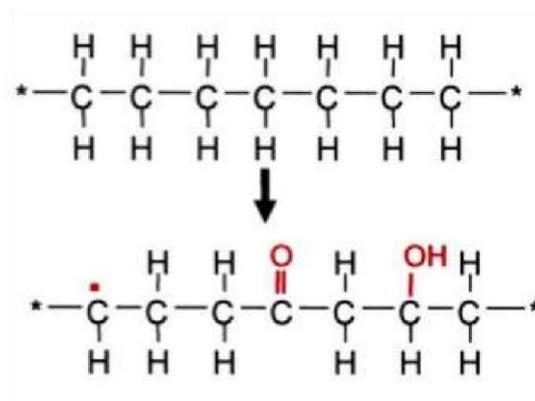


Fig. 28 – Formazione di gruppi chimici su una superficie polimerica

#### 3.3.3.4 Etching con ioni

Attraverso il bombardamento di ioni sulla superficie, si può avere un'asportazione di materiale, con un conseguente aumento della rugosità superficiale dei pezzi trattati. Gli strati superficiali che vengono asportati sono convertiti in forma gassosa e rimossi dalla pompa della macchina al plasma.

Una caratteristica importante del plasma etching è l'anisotropia del fenomeno: gli ioni vengono accelerati dal campo elettrico secondo la direzione perpendicolare alla superficie. In generale, per rendere selettivo il processo di etching, si possono utilizzare delle maschere, posizionate sopra la parte del substrato da non trattare (figura 29).

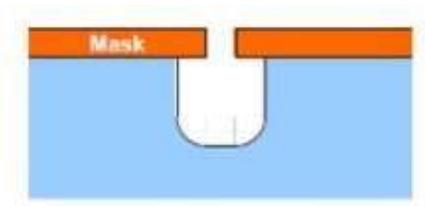


Fig. 29 – Etching ionico su una superficie schermata in parte da una maschera

Poiché l'etching fisico non agisce chimicamente, funziona su qualsiasi substrato. Il principale utilizzo negli ultimi anni è per la creazione di circuiti integrati nelle schede elettroniche.

#### 3.3.3.5 Rivestimento mediante sputtering

Lo sputtering rappresenta una delle principali tecniche di deposizione di film sottili: questo processo prevede il bombardamento di un materiale solido, detto target, da parte degli ioni del plasma. Gli atomi neutri liberati dal materiale, non risentendo del campo magnetico, si depositano sul substrato che si vuole ricoprire, precedentemente attivato dal plasma (figura 30).

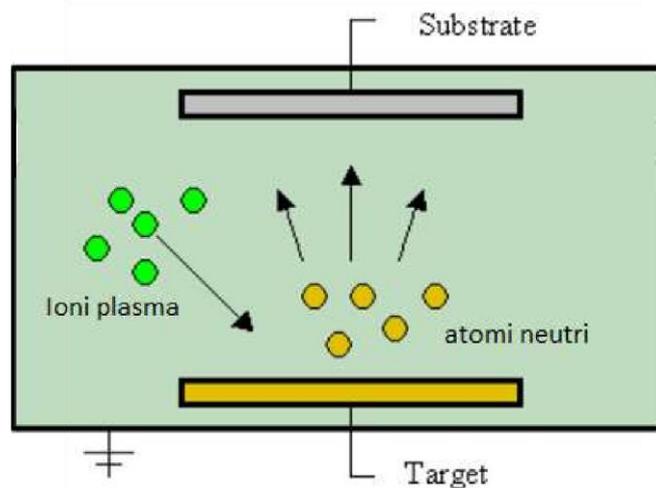


Fig. 30 – Rivestimento di una superficie mediante Sputtering

#### 4. Principio di funzionamento del laser

Una volta ultimata la prima parte, lo studio è proseguito andando a valutare l'efficacia del trattamento laser quale metodo di preparazione della superficie di substrati in CFRP [27,28], e il suo conseguente effetto sulla resistenza meccanica dei giunti incollati. I campioni sono stati trattati utilizzando una sorgente laser in fibra drogata ad Itrterbio e, anche in questo caso, la campagna sperimentale, che ha visto la variazione di alcuni parametri di trattamento, si è basata sull'approccio statistico del Design of Experiments. Il trattamento è stato svolto presso l'azienda IPG Photonics, mentre la realizzazione dei giunti incollati e la valutazione della loro resistenza meccanica, misurata attraverso prove di trazione a taglio, sono state svolte presso il laboratorio dell'Università di Genova. Considerando i risultati nel loro insieme, si sono ricercati i parametri che influenzano maggiormente la resistenza dei giunti incollati, è stato individuato il punto di ottimo ed inoltre è stato generato un modello secondo la tecnica della Response Surface Methodology – RSM, in modo da poter prevedere la risposta delle giunzioni anche per i parametri non testati sperimentalmente.

Il laser è una tecnologia di recente applicazione e sviluppo, ma ha già raggiunto caratteristiche che la rendono competitiva in numerosi campi [29,30]. In particolare,

l'ultima frontiera tecnologica, rappresentata dai laser in fibra, possiede notevoli rendimenti nella trasformazione di energia e garantisce un tempo minimo di interazione con il materiale, rendendo inoltre molto flessibili le lavorazioni. Queste caratteristiche, unite alle dimensioni compatte, fanno del laser un'apparecchiatura facilmente integrabile in diversi impianti produttivi.

Negli ultimi anni la tecnologia laser è diventata sempre più interessante nel campo delle lavorazioni che prevedono la modifica delle caratteristiche superficiali dei materiali. La scelta in una vasta gamma di sorgenti con caratteristiche molto eterogenee, fa sì che alcuni vantaggi possano essere sfruttati al meglio per personalizzare le caratteristiche delle superfici. In particolare, la possibilità di combinare alti valori di energia concentrata e velocità molto elevate, generano un breve tempo di interazione con il materiale che può essere gestito in base alla sua natura e applicazione specifica.

Tra tutti i processi che coinvolgono la modifica delle caratteristiche della superficie, un'attenzione speciale deve essere prestata alla preparazione dei substrati per produrre giunti incollati. La preparazione della superficie è comunemente considerata uno degli aspetti chiave per il successo di un incollaggio di buona qualità. Infatti, una superficie può avere diversi tipi di contaminanti, a partire dalle semplici impronte digitali fino ai distaccanti e ai lubrificanti specifici della lavorazione che precedono la giunzione dei componenti. Questi contengono molte sostanze che impediscono l'applicazione dell'adesivo. Se la pulizia delle superfici e la rimozione dei contaminanti è necessaria, un aumento significativo delle caratteristiche di adesione delle superfici può essere ottenuto anche con processi specifici che prevedono la variazione della morfologia della superficie, per renderla adatta ad accogliere l'adesivo e a sopportare al meglio le sollecitazioni. Tuttavia, la preparazione della superficie prevista per il giunto deve essere adottata correttamente. I trattamenti superficiali dei substrati rappresentano una fase fondamentale del processo di incollaggio. La scelta del tipo di trattamento viene fatta in base al tipo di materiale e alle esigenze progettuali, ogni tipo di substrato necessita di una lavorazione da parte di personale competente e qualificato. La preparazione delle superfici è il primo trattamento da eseguire sulle superfici. Non bisogna sottovalutare che questa

tecnologia, rispetto alle tecniche tradizionalmente utilizzate per la modifica delle superfici, è completamente "green". Il laser si inserisce perfettamente nelle attuali politiche ambientali che spingono a sostituire le tecnologie tradizionali con processi ecologici e puliti. Anche gli aspetti produttivi non sono da sottovalutare. Infatti, l'automatizzazione del metodo di abrasione può essere abbastanza difficile, e una pulizia con solventi è tipicamente necessaria sia prima che dopo questo passaggio. Per questo motivo, questo passaggio viene solitamente eseguito manualmente, il che lo rende inadatto alla produzione di massa e alle grandi aree di substrato. Il trattamento manuale riduce significativamente la ripetibilità del processo, probabilmente portando a due scenari opposti: danneggiamento della fibra a causa di un'abrasione troppo aggressiva, o una debole rimozione del contaminante. Anche l'uso di peel plies non è esente da problemi tecnici. Possono essere difficili da rimuovere, specialmente durante il ciclo di cura del CFRP ad alta temperatura, quando questi tendono a legarsi alla matrice del composito stesso. La rugosità lasciata dallo strappo di un peel ply da una superficie CFRP è piena di creste e protuberanze, che possono influenzare svantaggiosamente la forza di adesione. La spiegazione è probabilmente che l'aria potrebbe rimanere intrappolata nei picchi e nelle valli della rugosità formando dei vuoti. Di conseguenza, sono stati studiati trattamenti superficiali alternativi, come il plasma e il laser, specialmente per la produzione automatizzata.

Il laser presenta vantaggi unici, che si adattano particolarmente allo scopo della modifica delle superfici. Prima di tutto, la possibilità di fornire alta energia e a livelli molto concentrati e alta velocità di lavorazione, creando così un breve tempo di interazione. Grazie a questa proprietà è possibile utilizzare il laser per produrre una vasta gamma di materiali e processi.

Nel caso dei materiali compositi a matrice polimerica, uno dei principali vantaggi delle sorgenti laser è la possibilità di adattare i parametri, per poter rimuovere materiale sulla superficie da meno di un micron fino a decine di micron, calibrando in particolare la frequenza degli impulsi. Inoltre, il laser è altamente selettivo e, in questo modo, la resina impura della matrice può essere rimossa dalla superficie del

composito senza danneggiare le fibre o evitando la completa esposizione delle fibre sulla superficie. L'effetto della rimozione della contaminazione è simile all'abrasione meccanica, ma, dato che non viene prodotta alcuna grana residua, non è necessaria una pulizia successiva. In questo modo, il trattamento laser della superficie è molto più ripetibile e potrebbe essere facilmente automatizzato, per preparare piccole e grandi superfici di substrati CFRP per l'incollaggio.

Per ottenere proprietà superficiali altamente controllate e ripetibili, i parametri laser da considerare sono principalmente: potenza, frequenza degli impulsi, dimensione dello spot e velocità di spostamento. Di solito, lo stato ottimale per la preparazione della superficie del CFRP è l'ablazione. Per raggiungere la soglia di ablazione, un impulso laser deve avere una fluenza sufficiente (cioè la densità di energia) e portare un materiale assorbente alla completa vaporizzazione. Naturalmente, la soglia di ablazione è fortemente legata al materiale (cioè al coefficiente di assorbimento) e al processo laser.

In questo contesto, la statistica può essere uno strumento fondamentale per analizzare i dati ottenuti dai test sperimentali preliminari e, sulla base di questi, guidare le successive fasi di fabbricazione del prodotto unito. Inoltre, è particolarmente diffusa per l'analisi dei trattamenti superficiali al laser a causa dell'elevato numero intrinseco di parametri di processo, risultando un supporto efficace per comprendere eventuali interazioni tra i parametri di processo e le variabili di interesse, come la rugosità superficiale e la resistenza meccanica. Pertanto, in questa seconda parte del progetto di dottorato, vengono analizzati da un punto di vista statistico diversi dati sulla resistenza delle articolazioni che possono guidare la definizione delle strategie da seguire quando si impostano i parametri di processo del trattamento laser.

#### 4.1 Principali applicazioni del laser

Il laser, acronimo di Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, è un dispositivo in grado di emettere fasci intensi ed estremamente concentrati di

radiazioni elettromagnetiche coerenti nei campi infrarosso, visibile e ultravioletto. L'interazione tra radiazioni elettromagnetiche e materia si basa sull'equazione:

$$h \times f = E_2 - E_1 \quad (6)$$

prevista dalla teoria corpuscolare della luce, dove  $h$  è la costante di Planck,  $f$  è la frequenza della radiazione,  $E_1$  e  $E_2$  sono i due livelli energetici di un atomo o di una molecola ( $E_1 < E_2$ ).

Supponiamo, quindi, che il livello 1 sia lo stato fondamentale, di minima energia, e che l'atomo si trovi inizialmente nel livello eccitato 2. Poiché  $E_2 > E_1$ , l'atomo tende a decadere al livello 1 e deve cedere la corrispondente differenza di energia,  $E_2 - E_1$ .

I possibili fenomeni di interazione tra radiazione e atomo sono:

- Emissione spontanea: l'atomo passa spontaneamente dal livello  $E_2$  a quello inferiore,  $E_1$ , con emissione di un fotone di frequenza  $f = (E_2 - E_1)/h$

Assorbimento: un fotone di frequenza  $f$  interagisce con un atomo a livello energetico  $E_1$  e lo porta al livello energetico superiore  $E_2$

Emissione stimolata: un atomo al livello energetico  $E_2$  è stimolato da un fotone di frequenza  $f$ . In tal caso esso decade al livello energetico inferiore  $E_1$ , emettendo un fotone, della stessa frequenza e fase e con la stessa direzione. In pratica, con un fotone incidente se ne ottengono due identici (da cui il termine amplificazione della luce nell'acronimo laser). Questo fenomeno è alla base del principio di funzionamento del laser (Fig. 31)

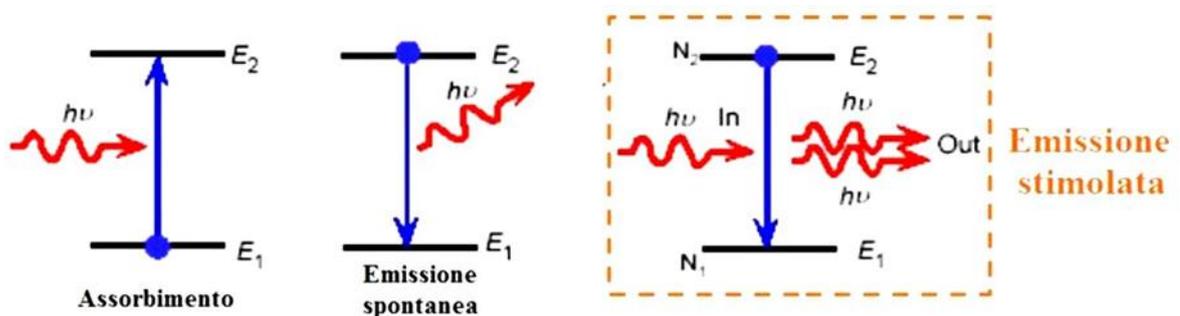


Fig. 31 – Schema del principio di funzionamento di un generico laser.

Consideriamo ora un'onda piana di intensità (numero di fotoni equivalenti)  $I = hfF$ , che viaggia in un certo materiale, lungo l'asse  $z$ .  $F$  è il flusso di fotoni dell'onda incidente, mentre siano  $N_1$  e  $N_2$  le popolazioni di atomi nei livelli 1 e 2 dello stesso materiale (numero di atomi per unità di volume del livello). La frequenza  $f$  dell'onda piana sia pari alla frequenza atomica del materiale, cioè  $hf = E_2 - E_1$ . L'intensità dell'onda subirà una variazione  $dI = hfdF$ , mano a mano che questa si propaga nel mezzo (vedi figura 32).

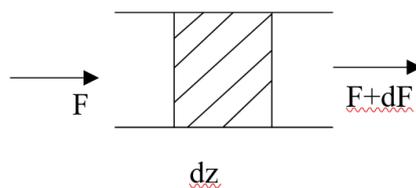


Fig. 32 – Un'onda piana si propaga in un mezzo materiale.

Se prendiamo in considerazione il processo di emissione stimolata e quello di assorbimento, si ha che:

$$dF = \sigma F(N_2 - N_1)dz \quad (7)$$

dove  $\sigma$  è la sezione d'urto per emissione stimolata, ovvero la probabilità di transizione stimolata per singolo fotone incidente e per singolo atomo (Einstein dimostrò che è uguale alla sezione d'urto di assorbimento).

Dalla 3.2 si vede che il materiale si comporta come un amplificatore ( $dF/dz > 0$ ), se  $N_2 > N_1$ , mentre si comporta come un assorbitore ( $dF/dz < 0$ ), se  $N_2 < N_1$ .

In caso di equilibrio termico,  $N_2 < N_1$  e quindi il materiale agisce come un assorbitore.

Se si riesce a raggiungere una situazione di non equilibrio, per cui avviene un'inversione di popolazione, ovvero è soddisfatta la condizione  $N_2 > N_1$ , che è l'inversa di quella all'equilibrio termodinamico, il materiale agirà come un amplificatore alla frequenza  $f$ . Un materiale con un'inversione di popolazione è detto materiale attivo. Se la differenza di energia,  $E_2 - E_1$ , fra i due livelli in esame, corrisponde a una frequenza  $f$  nel campo delle microonde, l'amplificatore così

ottenuto si chiama amplificatore MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Se, invece, la frequenza  $f$  cade nel campo delle frequenze ottiche, si ha un amplificatore LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Per ottenere un oscillatore, cioè un generatore di radiazione, a partire da un amplificatore, è necessario introdurre una controreazione positiva: nel caso del laser essa viene ottenuta di solito ponendo il materiale attivo tra due specchi, ad esempio piani e paralleli, dotati di alta riflettività. Un'onda piana di frequenza  $f$  nel visibile viaggerà avanti e indietro attraverso il materiale attivo e verrà amplificata ad ogni passaggio. Bisogna a questo punto capire come si riesce a generare un'inversione di popolazione, che risulta inattuabile con soli due livelli energetici. Si parlerà, infatti, di laser a tre o a quattro livelli, a seconda del numero di livelli utilizzati. Ci limitiamo in questa sede ad analizzare brevemente solo la prima delle due tipologie (Fig. 33). Gli atomi vengono pompati dal livello fondamentale  $E_1$  al livello eccitato  $E_3$ , per esempio mediante energia luminosa a spettro continuo. Essi decadono rapidamente ( $10^{-8}$  s) al livello eccitato  $E_2$ , che è uno stato metastabile e può dar luogo al desiderato effetto LASER. Infatti, se le condizioni sono favorevoli, il livello  $E_2$  può diventare più popolato di  $E_1$  (inversione di popolazione tra i livelli 1 e 2).

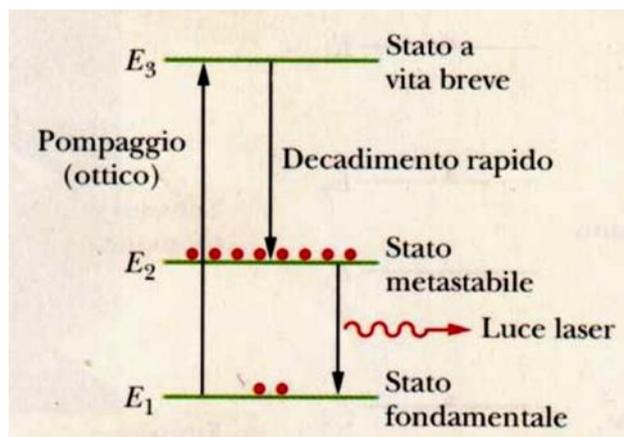


Fig. 33 – Schema del principio di funzionamento (inversione di popolazione) di un laser a tre livelli.

Dunque, ricapitolando, gli elementi fondamentali di un laser, rappresentati in Fig. 34, sono:

- Il mezzo attivo, ovvero il materiale (gas, liquido o solido) nel quale avviene il processo di emissione stimolata. Può essere elettricamente neutro o elettricamente carico (materiale ionizzato). In generale deve essere assimilabile a un sistema a tre o quattro livelli, perché solo in questo caso è possibile avere un'inversione di popolazione, condizione necessaria per ottenere l'amplificazione
- Il pompaggio, ossia il meccanismo che permette di immagazzinare energia nel mezzo attivo e di rendere possibile l'inversione di popolazione. Gli schemi possibili sono innumerevoli: pompaggio ottico, elettrico, chimico, atomico
- Il risonatore, che è una cavità aperta a superfici riflettenti. Esso accoppia il campo elettromagnetico della luce a frequenza  $f$  con il materiale attivo.

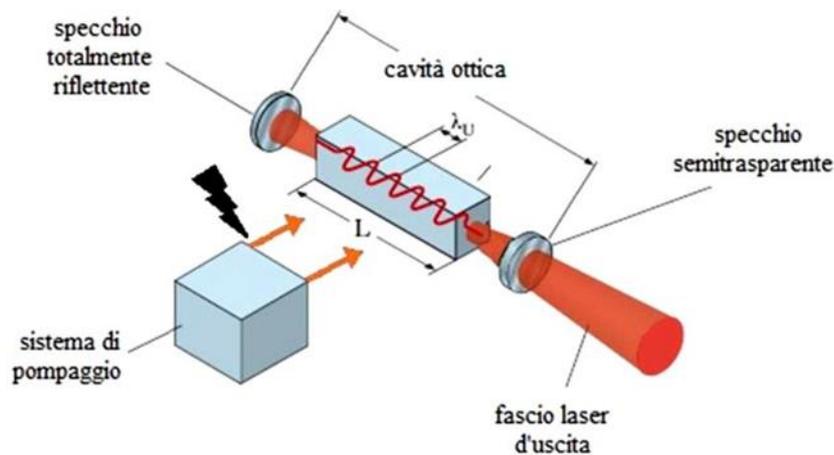


Fig. 34 – Schema di funzionamento di un dispositivo laser.

#### 4.1.1 Le proprietà del fascio laser

Le principali proprietà della luce laser, la cui combinazione permette di ottenere dei fasci di elevata potenza, che possono essere proiettati per lunghe distanze e possono essere focalizzati in piccoli spot, sono:

- Monocromaticità, dovuta al fatto che solo un'onda elettromagnetica con uno spettro relativamente stretto può essere amplificata dal materiale

attivo e al fatto che la cavità risonante permette l'oscillazione solo a determinate frequenze

- Coerenza spaziale, dati due punti, P1 e P2, del fronte d'onda della radiazione elettromagnetica, si chiamino E1 e E2 i rispettivi campi elettrici. Per definizione di fronte d'onda, la differenza di fase tra i due campi elettrici all'istante iniziale  $t_0$  sarà zero. Fatto propagare il fronte d'onda, se la differenza di fase rimane zero a qualsiasi istante  $t$ , i due punti si dicono coerenti. Se questo avviene qualunque siano i due punti sul fronte d'onda, si dirà che l'onda elettromagnetica possiede coerenza spaziale
- Coerenza temporale, in un generico punto P dello spazio si consideri il campo elettrico del fascio laser agli istanti  $t$  e  $t+\Delta t$ . Se la differenza di fase tra  $E(t)$  e  $E(t+\Delta t)$  rimane costante per qualunque  $t$  e questo avviene per  $0 \leq \Delta t \leq T$ , si dice che l'onda elettromagnetica ha tempo di coerenza pari a  $T$
- Direzionalità, questa proprietà è una conseguenza del fatto che il materiale attivo è posto in una cavità risonante costituita da due specchi. Infatti, solo un'onda elettromagnetica che si propaghi in una direzione ortogonale agli specchi, o ad essa molto vicina, potrà oscillare. La limitazione al parallelismo di un fascio laser è data solo dalla diffrazione provocata dalla dimensione del foro di uscita
- Brillanza, si definisce brillanza la potenza emessa per unità di superficie e per unità di angolo solido da una sorgente di luce. I laser possiedono brillanze che hanno un ordine di grandezza più elevato di quelle di qualsiasi altra sorgente.

#### *4.1.1.1 Alcuni tipi di laser utilizzabili per la preparazione superficiale dei CFRP*

Al fine di pulire e attivare la superficie dei substrati in CFRP possono essere usate tecnologie laser differenti in termini di impiego, costi e caratteristiche. I più utilizzati per questo tipo di applicazione sono i laser a CO<sub>2</sub>, i laser a fibra e i laser a eccimeri. Il laser a CO<sub>2</sub> emette un fascio di luce infrarossa, la cui lunghezza d'onda è compresa tra 9.4 e 10.6  $\mu\text{m}$ . Il mezzo attivo è un tubo a scarica di gas raffreddato ad aria (o ad acqua nelle applicazioni ad alta potenza), mentre l'inversione della popolazione è in

esso ottenuta facendo passare una scarica elettrica nel gas. Oltre all'anidride carbonica, nella cavità sono presenti anche l'azoto, che aumenta l'efficienza del processo, in quanto, se eccitato, tende a trasferire energia alla CO<sub>2</sub>, e l'elio, che migliora la fase di diseccitazione delle molecole di anidride carbonica, grazie a fenomeni di collisione. Questo tipo di laser può essere progettato per potenze che vanno fino a diverse centinaia di kW e per tale motivo, unito al costo ragionevole, è ampiamente usato nelle lavorazioni industriali. Quando è sfruttato nello specifico per il trattamento dei compositi, rimuove gli agenti contaminanti riscaldandoli, finché non si fondono o evaporano. Se da un lato il fascio laser in uscita ha un diametro piccolo (circa 8 μm), dall'altro l'elevata potenza disponibile consente comunque di ricoprire una area da trattare abbastanza grande. Il principale svantaggio del laser a CO<sub>2</sub> per la pulizia dei CFRP risiede nel fatto che la luce assorbita causa riscaldamento all'interno del materiale ed esso può arrivare a danneggiare le fibre. Pertanto, è un tipo di laser non adatto alle applicazioni di precisione e risulta molto più utile, per esempio, per il taglio dei CFRP. I laser a fibra, invece, appartengono alla categoria dei laser allo stato solido. Partendo da un cosiddetto laser "seed", ne amplificano il raggio mediante fibre di vetro appositamente montate, alle quali viene fornita energia mediante diodi di pompaggio direttamente accoppiati (senza intercapedini d'aria). Tali sistemi emettono un fascio con una lunghezza d'onda che varia a seconda del mezzo attivo e con un diametro focale estremamente piccolo. La loro intensità risulta fino a cento volte maggiore rispetto a quella dei laser a CO<sub>2</sub>, a parità di potenza media di uscita, e il loro rendimento è di circa 10-15 punti percentuale superiore. Al contrario degli altri sistemi laser, i laser a fibra non necessitano praticamente di manutenzione e si distinguono per la loro lunga vita utile di almeno 25000 ore di utilizzo. In particolare, i laser e gli amplificatori in fibra drogata con itterbio (Yb) stanno diventando le sorgenti ad alta potenza preferite in numerose applicazioni, tra cui la pulizia dei substrati in CFRP. Il laser a eccimeri, il quale utilizza tipicamente un gas nobile combinato a uno reattivo, emette un fascio di luce ultravioletta e dunque rimuove i contaminanti direttamente rompendo i loro legami atomici e molecolari (ablazione fotochimica). Per di più, la luce ultravioletta è assorbita dal materiale e non penetra quindi in profondità, limitando così l'estensione della HAZ (Heat Affected

Zone). Si differenzia dalle altre tipologie, poiché emette un largo fascio rettangolare, non uno piccolo e circolare, garantendo così un volume elevato e preciso di pulizia.

#### **4.2 Applicazione dell'adesivo e assemblaggio del giunto**

L'operazione di incollaggio vero e proprio inizia con l'applicazione dell'adesivo, la cui modalità dipende dalla natura dell'adesivo stesso (liquido, pasta o film), dalla forma e dimensione degli aderenti e dalla numerosità della serie di produzione. Durante questa fase bisogna prestare la massima attenzione affinché lo strato di adesivo sia il più costante possibile e a non inglobare aria nell'adesivo stesso. La presenza di bolle d'aria, infatti, determina una diminuzione della resistenza del componente, sia che esse rimangano all'interno dello spessore di adesivo (se l'adesivo è molto viscoso), sia che esse si posizionino all'interfaccia adesivo- substrato (se l'adesivo è molto fluido). Nel primo caso risulta compromessa la coesione, nel secondo l'adesione del giunto. Gli adesivi liquidi possono essere applicati con un pennello (tecnica non molto affidabile, poiché lo strato risulta spesso irregolare), oppure mediante l'uso di apposite siringhe, che però non consentono un buon controllo della quantità di adesivo applicata. Gli adesivi più viscosi, in pasta, sono stesi tramite spatola e garantiscono uno spessore finale più uniforme e un minor spreco di materiale. Gli adesivi in film sono, in assoluto, i più facili da applicare, sono caratterizzati dalla ripetibilità in termini di composizione, comportano l'assenza di sostanze volatili pericolose per la salute e danno luogo a una buona qualità del giunto. Gli adesivi in film sono in genere protetti su entrambe le superfici da un foglio di carta/polimero (da rimuovere prima dell'utilizzo), per evitarne l'adesione involontaria. Inoltre, possono essere supportati o meno da un tessuto a maglia larga in vetro o NYLON®, inglobato nello spessore, per garantirne l'uniformità. Qualsiasi sia il tipo di adesivo utilizzato, bisogna dapprima controllare accuratamente la data di scadenza e l'integrità dei contenitori. Se è conservato in cella frigorifera, è bene lasciarlo, ancora sigillato, a temperatura ambiente per alcune ore, per evitare che l'umidità presente nell'aria condensi sull'adesivo stesso in fase di applicazione.

Nel caso di adesivo bicomponente, non premiscelato, bisogna pesare la quantità di resina necessaria e unire a questa, mescolando lentamente, il catalizzatore nella giusta proporzione, cercando di inglobare il minor quantitativo di aria possibile.

In figura 35 si riporta a titolo esemplificativo l'estratto di una scheda tecnica contenente, fra le altre, le voci relative alle percentuali per la miscelazione. Nello specifico, vengono riportate sia le parti in peso, sia le parti in volume. È bene sempre riferirsi, per maggiore accuratezza, alle percentuali ponderali e non a quelle volumetriche. Nella scheda tecnica è indicata anche la "shelf life", ovvero il tempo in cui si può conservare l'adesivo a magazzino, senza che perda le sue caratteristiche di impiego, e la "work life", ossia il tempo in cui l'adesivo mantiene una viscosità abbastanza bassa da consentirne l'applicazione (tempo di manipolazione).

<b>Physical Properties</b> Not for specification purposes		<b>BASE</b>	<b>ACCELERATOR</b>
		Toughened Epoxy	Modified Amine
<b>Specific Gravity</b>		1.15	1.10
<b>Mix Ratio</b>	By Weight By Volume	100 100	27 29
<b>Consistency</b>		Thixotropic paste	Red paste
<b>Solids Content</b>		100%	100%
<b>Colour</b>		Off White	Orangy Purple
<b>Work Life</b>		50g mixed material 2 hours 30 minutes 127g mixed material 2 hours 158g mixed material 1 hour	
<b>Shelf Life</b>		6 months from date of despatch by 3M when stored in the original carton at 21°C (70°F) & 50 % Relative Humidity	

Fig. 35 – Esempio di scheda tecnica per la miscelazione di un adesivo bicomponente.

Dopo aver preparato l'adesivo, bisogna procedere con l'assemblaggio del giunto. Con apposita attrezzatura l'adesivo è quindi steso su entrambi gli aderenti. Una volta sovrapposti i substrati e assicurata la pressione di contatto, vengono rimossi gli eccessi di colla solo nelle zone circostanti il giunto. Gli aderenti devono essere mantenuti nella corretta posizione con un adeguato livello di pressione per tutta la durata del processo di "curing" dell'adesivo. Nel caso degli adesivi liquidi (la cui bassa

viscosità è quasi sempre ottenuta grazie alla presenza di un solvente) bisogna lasciar trascorrere un certo tempo tra l'applicazione dell'adesivo e la sovrapposizione dei due substrati. La presenza del solvente, infatti, facilita la fase di stesura dell'adesivo, ma ostacola quella successiva di indurimento e adesione: è necessario che evapori. Nel caso di adesivi solidi, bisogna distinguere tra termoplastici e termoindurenti. Se l'adesivo è termoplastico, ovvero riacquisisce consistenza solida con l'abbassamento della temperatura, per effettuare la cura del giunto, è sufficiente lasciarlo raffreddare fino a temperatura ambiente.

Se, al contrario, la resina è termoplastica, l'indurimento dell'adesivo, e quindi il consolidamento del giunto, si ottiene grazie allo sviluppo della reazione chimica detta di reticolazione. Quest'ultima avviene grazie all'azione del calore o di radiazioni ultraviolette. L'operazione viene condotta a gradiente controllato in forno o in autoclave, tenendo conto della conducibilità e della dilatazione termica di adesivo, aderenti ed eventuali attrezzi d'incollaggio.

#### **4.3 Materiali e metodi**

In questo studio, sono state studiate le prestazioni dei giunti omogenei in CFRP. Il CFRP utilizzato come substrato per i trattamenti e la realizzazione dei giunti incollati è stato realizzato sovrapponendo con tecnica di lay-up manuale 7 strati di fibra di carbonio con una saia ritorta 2/2 orientata a 0° e preimpregnata di resina epossidica. Il processo di polimerizzazione è stato effettuato con la tecnica del sacco a vuoto in autoclave per 2 ore, a 135°C e pressione di 6 bar. I pannelli CFRP sono stati ottenuti con uno spessore di  $1,50 \pm 0,02$  mm e modulo di Young E pari a  $70 \pm 5$  GPa.

Le campagne di test che hanno portato alla selezione del miglior adesivo per il substrato sono state riportate in studi precedenti dagli autori [14,15] e la selezione è stata un adesivo epossidico commerciale, DP490 prodotto da 3M™.

La testurizzazione laser è stata eseguita utilizzando un laser a fibra di itterbio (modello YPLN-2-20x500-300), prodotto da IPG Photonics, su aree di 25 mm x 12,5 mm sui campioni variando la potenza laser media (P), il passo (h) e la sovrapposizione laterale ( $o_L$ ). La Fig. 36 mostra l'attrezzatura laser e una descrizione dei parametri di

configurazione, che costituiscono i fattori di controllo dell'analisi statistica. Per ogni ripetizione e set di parametri, due campioni identici sono stati testati per consentire la preparazione di un giunto incollato tra le superfici trattate.

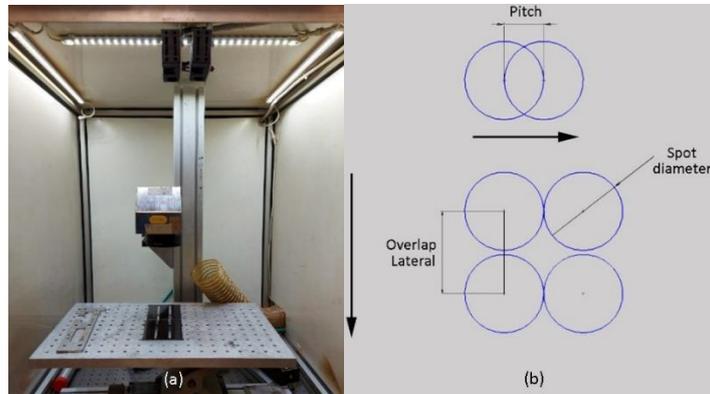


Fig. 36 – (a) Apparecchiatura laser e (b) descrizione del fattore di controllo

L'attrezzatura laser fornisce una potenza di uscita media fino a 300 W e forme d'onda d'impulso regolabili nell'intervallo di 20-500 ns. Le caratteristiche principali e la gamma operativa del setup laser sono riassunte nella tabella 3.

Tabella 3 - Caratteristiche principali e gamma operativa del setup laser.

Caratteristica	Simbolo	Tipo/Valore	Unità
Modalità di funzionamento		Impulso	
Polarizzazione		casuale	
Lunghezza d'onda di emission	$\lambda$	1064	nm
Potenza massima nominale	$P_{nom}$	300	W
Regolazione della potenza di uscita		10-100	%
Energia d'impulso	$E_{max}$	0.2-2	mJ
Tasso di ripetizione	$f$	2-4000	kHz
Durata dell'impulso	$D$	20-500	ns
Qualità del fascio (M2)		1.2-1.8	

Per evidenziare eventuali effetti sistematici delle impostazioni dei parametri laser sulla resistenza al taglio a trazione (TSS), sono stati fabbricati giunti a giro singolo (SLJ)

subito dopo il trattamento, secondo le geometrie suggerite dalla norma ASTM D1002, garantendo in ogni caso uno spessore di adesivo di 0,05 mm.

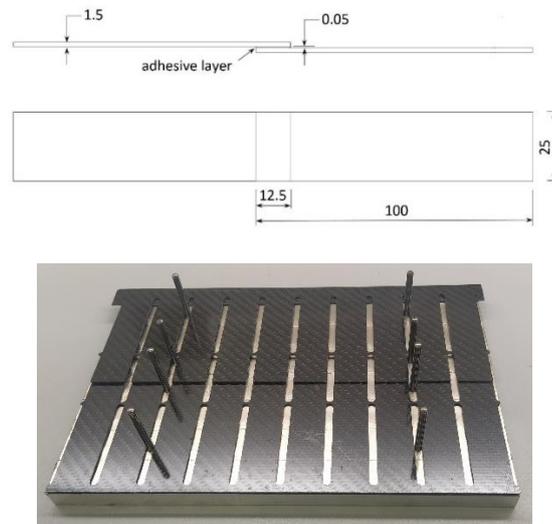


Fig. 37 – (a) Dimensione del singolo campione e (b) attrezzatura per l'incollaggio.

#### 4.4 Caratterizzazione superficiale e meccanica

Sono state effettuate indagini macro e microscopiche per un'osservazione preliminare dei fenomeni e per studiare l'effetto del raggio laser sulle caratteristiche dei substrati in CFRP. In particolare, le immagini delle superfici sono state analizzate con il microscopio ottico Leica MZ6, elaborate con il software dedicato X-Pro, utilizzando ingrandimenti fino a 50X.

Dopo la testurizzazione laser, tutte le superfici dei campioni sono state caratterizzate con un profilatore ottico automatizzato senza contatto Taylor Hobson TalySurf green light coherence correlation interferometry (CCI), al fine di valutare la loro topografia e l'influenza dei vari parametri di processo. Per ogni parametro impostato, è stata acquisita un'area di  $600\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m}$ , generando una mappa morfologica, utilizzando una risoluzione di 340 nm sul piano longitudinale e 1 nm sull'asse verticale. Le immagini ottenute con il profilatore ottico sono state impiegate per visualizzare e verificare la topografia superficiale risultante.

Dopo la produzione e l'indurimento dell'adesivo, gli SLJ sono stati testati fino al cedimento impostando una velocità di prova di 1,3 mm/min. Di conseguenza, il TSS è stato calcolato come il rapporto tra il carico ultimo al cedimento e il valore iniziale

dell'area di sovrapposizione. Le condizioni di trattamento sono state configurate seguendo l'approccio Response Surface Design descritto nella sezione seguente.

#### 4.5 Valutazione statistica dei risultati con tecniche RSM

La metodologia RSM è un insieme di tecniche avanzate di progettazione dell'esperimento (DoE) per ottimizzare una variabile di risposta. Un progetto composto centrale è l'esperimento più comunemente usato per il disegno della superficie di risposta. I disegni composti centrali sono un disegno fattoriale o fattoriale frazionato con punti centrali, incrementati da un gruppo di punti assiali (chiamati anche punti stella) per stimare la curvatura. Un progetto composto centrale permette una stima efficiente dei termini di regressione di primo e secondo ordine. In questo studio sono stati eseguiti i progetti Central Composite Face-Centered (CCF). I disegni centrati sulla faccia sono un tipo di progetto composto centrale dove i punti assiali sono al centro di ogni faccia dello spazio fattoriale (Fig. 38). Questa varietà di progetto richiede 3 livelli di ogni fattore. Nella presente analisi i fattori indagati sono stati la potenza (P), il passo (h), e la sovrapposizione laterale ( $o_L$ ), variando su tre livelli, uno centrale (C) e due estremi (L1 e L2). Nella tabella 4 sono riassunti i valori dei parametri adottati e sono riportati anche i valori della durata dell'impulso e del tasso di ripetizione impostati dal software per ogni combinazione studiata.

Tabella 4 - Parametri di processo e livelli adottati per il setup del laser.

		Potenza (W)	Passo (mm)	Sovrapposizione laterale (mm)	Durata dell'impulso (ns)	Tasso di ripetizione (kHz)
	Codice	P	h	$o_L$	t	RR
<b>Livello 1</b>	L1	20	0.05	0.05	120	120
<b>Centro</b>	C	40	0.075	0.075	60	250
<b>Livello 2</b>	L2	60	0.1	0.1	20	750

Come primo tentativo, è stato testato un modello del primo ordine (noto anche come "Regular Two-Level"), caratterizzato solo dai cinque prove centrali e dalle otto prove di vertice. Tuttavia, come dettagliato di seguito, per entrambi i disegni la curvatura del modello era molto importante, poiché la combinazione di fattori era significativa, e passare a un modello del secondo ordine era necessario. È stato quindi eseguito un

disegno centrale composito centrato sulla faccia. Questo approccio è stato adottato perché permette di modellare in modo efficiente i risultati del processo con il minor numero possibile di test.

Il progetto selezionato può essere rappresentato graficamente usando un cubo con le combinazioni di trattamento al centro, i vertici e le facce del cubo, come mostrato in Fig. 38. Si è deciso di eseguire cinque repliche per la combinazione di trattamento centrale (C) e una per la combinazione rappresentata sui vertici e sulle facce. La replica dei punti centrali permette di ottenere una stima dell'errore sperimentale. Questo valore è rilevante per rilevare le effettive differenze statistiche e distinguerle dal rumore sperimentale che influenza i dati raccolti [17,18].

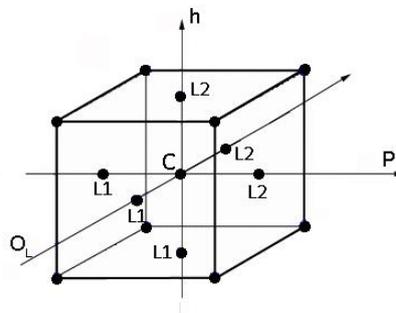


Fig. 38 – Disegno fattoriale.

La distanza focale è stata considerata come una variabile di scenario e di conseguenza sono stati strutturati due diversi Response Surface Design (RSD), uno scenario defocalizzato chiamato Response Surface Design 1 e uno scenario focalizzato chiamato Response Surface Design 2 (tabella 5).

Tabella 5 - Definizione dei disegni sperimentali usando la distanza focale come variabile di scenario.

	<b>Response Surface Design 1</b>	<b>Response Surface Design 2</b>
<b>Fuoco [mm]</b>	-4	0
<b>Distanza focale [mm]</b>	184	188
<b>Diametro dello spot [mm]</b>	0.203	0.05

È stata eseguita un'Analisi della Varianza (ANOVA) per stabilire se l'effetto dei fattori di processo e le loro interazioni hanno un impatto significativo sulla variabile di risposta TSS, utilizzando il software Design-Expert 12 (Stat-Ease, MN, USA). L'obiettivo di questa analisi era di identificare gli effetti individuali e combinati dei fattori di processo sulla risposta, che è, in questo caso, la TSS dei giunti incollati. L'interazione può essere definita come la possibile sinergia dei fattori studiati che si verifica quando l'effetto di un fattore sulla risposta è diverso a seconda dei livelli assunti dall'altro fattore. Una volta identificati i fattori significativi, la TSS è stata modellata utilizzando la Response Surface Methodology (RSM) ed è stato possibile determinare modelli di regressione del secondo ordine rappresentativi del comportamento della risposta nei domini selezionati. Le superfici di risposta ottenute hanno poi permesso di identificare i parametri di set-up che massimizzano le prestazioni di TSS, considerando eventuali condizioni equivalenti da un punto di vista statistico. I modelli di regressione permettono anche di prevedere il comportamento dei giunti per impostazioni di parametri non testati sperimentalmente.

## 5. Progettazione degli esperimenti

### 5.1 Design of Experiments (DoE)

La progettazione degli esperimenti (Design of Experiments o DoE) è un approccio statistico all'ottimizzazione di reazioni e processi che consente di variare simultaneamente diversi fattori con l'obiettivo di vagliare lo spazio di reazione per individuare i valori ottimali. Un esperimento programmato è una prova o una serie di prove in cui vengono fatte variare deliberatamente le variabili di ingresso di un processo cioè i fattori, in modo da poter osservare e identificare le corrispondenti variazioni della risposta in uscita. I metodi della programmazione degli esperimenti sono usati sia nello sviluppo sia nella messa a punto del processo per migliorarne le prestazioni o per ottenere un processo robusto ovvero insensibile alle sorgenti esterne di variabilità.

Alcuni obiettivi dell'esperimento possono essere:

- determinare quali variabili hanno più influenza sulla risposta
- come aggiustare le variabili per ottimizzare la risposta
- come aggiustare le variabili per minimizzare la variabilità della risposta.

Il DoE è un metodo statistico attivo perché si fanno una serie di prove sul processo, effettuando cambiamenti negli ingressi e osservando i corrispondenti cambiamenti nelle uscite, ciò produce informazione che può condurre ad un miglioramento del processo. I metodi del DoE possono essere molto utili nella messa sotto controllo statistico del processo. La programmazione degli esperimenti è uno strumento di importanza critica per il miglioramento di un processo e per lo sviluppo di nuovi processi.

Il DoE gioca un ruolo essenziale nelle attività di progetto, quando si sviluppano nuovi prodotti o si migliorano quelli esistenti. Alcune applicazioni del DoE comprendono:

- il confronto di configurazioni di progetto
- la valutazione di alternative sui materiali
- la determinazione dei parametri chiave in quanto ad influenza sulle prestazioni.

I termini chiave del DoE sono:

- **Fattore o parametro:** ogni grandezza caratteristica di un fenomeno fisico e tecnologico che influisce sul suo rendimento. Rispetto al contesto dell'esperimento i fattori si dividono in due tipi:
  - **Controllabili:** sono i fattori per i quali è possibile definirne i valori a priori, come input dell'esperimento stesso. Inoltre i fattori controllabili di input di un processo possono essere sia qualitativi (tipo di reagente, materiale di confezionamento, ecc.) sia quantitativi (% di additivo, quantità di ossidante, ecc.)
  - **Non controllabili:** sono quei fattori che possono modificarsi durante il funzionamento del processo, ma non fanno parte (per scelta costruttiva, operativa o per impossibilità oggettiva) delle variabili controllate.

- Livello: indica ciascun valore del fattore o parametro considerato, con riferimento ad unità di misura e modalità di misurazione per le grandezze fisiche, scelte tecniche o costruttive, oppure a indici di merito nel caso di parametri non direttamente misurabili.

L'esperimento deve essere progettato prima della sua esecuzione, in genere si stabilisce:

- la risposta adeguata al problema in oggetto
- fattori e livelli che si vogliono utilizzare nell'esperimento e che ci si aspetta possano influenzare la risposta
- esistenza di un trade-off tra il numero di fattori o livelli e tempi o costi dell'esperimento
- il numero  $n$  di prove o repliche per trattamento.

Solitamente si preferisce un esperimento bilanciato cioè con lo stesso numero di prove per ogni trattamento. Importanti concetti nel DoE sono randomizzare, replicare l'esecuzione a blocchi. Randomizzare sia l'ordine di esecuzione delle prove sia l'assegnazione del materiale sperimentale ai trattamenti consente di mediare l'effetto dei fattori non controllabili presenti che andranno ad incidere in modo uniforme sui vari trattamenti. L'esecuzione per ogni trattamento di più di una prova indipendente, cioè la replicazione, consente di migliorare la precisione della stima dell'effetto dei fattori e di ridurre nel contempo la stima dell'errore e del rumore di fondo perché l'errore standard della media campionaria è uguale allo scarto quadratico medio della popolazione  $\sigma$  diviso la radice quadrata del numero di replicazione  $\sqrt{n}$ . Mentre il blocco è un fattore di disturbo noto e controllabile che quasi certamente produce sulla risposta un effetto non rilevante per l'esperimento.

Però la variabilità che trasmette alla risposta deve essere minimizzata, solitamente si usa:

- la tecnica dei blocchi se la variabilità è nota e controllabile
- l'analisi di covarianza se il fattore di disturbo è noto, osservabile, ma non controllabile per rimuovere l'effetto del fattore di disturbo
- se il fattore di disturbo non è noto e non è controllabile si può solo randomizzare per equilibrare la sua influenza nell'esperimento.

Se la variabilità del disturbo è nota e controllabile, si può usare la tecnica dei blocchi; se il fattore di disturbo è noto, osservabile ma non controllabile, si può usare l'analisi di covarianza per rimuovere l'effetto del fattore di disturbo dall'analisi. Se il fattore di disturbo non è né noto né controllabile, la casualizzazione è l'unico elemento di difesa.

Quindi le linee guida per la pianificazione ed analisi degli esperimenti possono essere così sintetizzate:

1. Identificazione e formulazione del problema
2. Scelta dei fattori, livelli ed intervalli
3. Identificazioni dei blocchi e delle covarianti
4. Selezione della variabile di risposta
5. Scelta del piano sperimentale:
  - i. determinazione del numero di repliche
  - ii. assegnazione del materiale sperimentale ai trattamenti
  - iii. definizione dell'ordine di esecuzione delle prove.
6. Esecuzione dell'esperimento
7. Analisi statistica dei dati mediante metodi ANOVA (Analysis of Variance)
8. Conclusioni e raccomandazioni (eventuale pianificazione di un nuovo esperimento sulla base dei risultati ottenuti).

## 5.2 ANOVA

L'analisi della varianza (ANOVA, ANalysis Of VAriance), è una tecnica di analisi dei dati che consente di verificare ipotesi relative alle differenze tra le medie di due o più popolazioni e valutare l'importanza relativa delle diverse fonti di variazione nella variabilità osservata nel corso di un esperimento. Le fonti possono essere:

- fonti di variazione sistematiche, sotto il controllo dello sperimentatore, ovvero i data set di fattori di ingresso
- fonti di variazione casuali come variabilità stocastica intrinseca, condizioni ambientali, errori di misurazione.

L'analisi della varianza più nello specifico è una tecnica statistica di tipo parametrico:

- si assume che la variabile di interesse si distribuisca normalmente nella popolazione e che i due campioni siano estratti in maniera casuale dalla popolazione
- la numerosità campionaria è rilevante
- nel confronto tra più campioni le varianze devono essere omogenee.

I modelli di ANOVA si possono classificare in base al numero di variabili e al tipo di variabili:

- i modelli che prevedono una sola variabile indipendente vengono definiti disegni a una via o monovalente
- i modelli che prevedono due o più variabili indipendenti vengono definiti disegni fattoriali o progetti fattoriali
- i modelli che prevedono una sola variabile dipendente definiscono un'analisi della varianza univariata
- i modelli che prevedono due o più variabili dipendenti definiscono un'analisi della varianza multivariata (o MANOVA, Multivariate Analysis of Variance).

### 5.2.1 Modello teorico dell'ANOVA

Il modello statistico di rappresentazione dei dati sperimentali permette di formalizzare il ruolo sia dei fattori controllabili sia di quelli non controllabili attraverso la formula:

$$Y = \mu + \varepsilon \quad (8)$$

dove:  $Y$  è la risposta,  $\mu$  rappresenta il valore medio della risposta, che può dipendere linearmente dai livelli dei fattori controllabili. Si riportano alcuni esempi di formulazione del valore medio per i diversi tipi di progettazione fattoriale:

- $\mu = \mu_0 + \tau_i$  (ANOVA ad una via) dove  $\tau_i$  è l'effetto dell' $i$ -esimo livello di A
- $\mu = \mu_0 + \tau_i + \beta_j$  (ANOVA ad una via con blocco) dove  $\beta_j$  è l'effetto del  $j$ -esimo livello di B
- $\mu = \mu_0 + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij}$  (ANOVA a due vie) dove  $(\tau\beta)_{ij}$  è l'effetto dell'interazione fra gli effetti  $\tau_i$  e  $\beta_j$

$\varepsilon$  rappresenta il termine di errore sperimentale, dove confluiscono tutte le fonti di variabilità non controllabile e che si assume indipendente ed identicamente distribuito secondo una variabile aleatoria gaussiana:  $\varepsilon \sim NID(0, \sigma^2)$ .

Ci sono delle assunzioni che devono essere soddisfatte affinché i risultati dell'ANOVA possano essere interpretati in maniera affidabile:

- gli errori  $\varepsilon_{ij}$  devono seguire la distribuzione normale ed avere media uguale a 0 e varianza stimabile a partire dai dati
- la varianza degli errori  $\sigma^2$  deve essere uguale in ogni gruppo (condizione di omoschedasticità)
- gli errori  $\varepsilon_{ij}$  devono essere indipendenti
- gli effetti hanno una natura additiva cioè la variabile sperimentale "aggiunge" qualcosa alla condizione-base e lo fa in maniera "identica" per tutti i soggetti
- Il test statistico utilizzato per la verifica delle ipotesi fa riferimento alla distribuzione F

### 5.2.2 Errore sperimentale

Per sistemi non deterministici, a parità di fattori di ingresso  $x_1$  non si ottiene in genere la stessa risposta  $y$  (Figura 39) possono infatti esistere fattori di disturbo imputabili a varie cause.

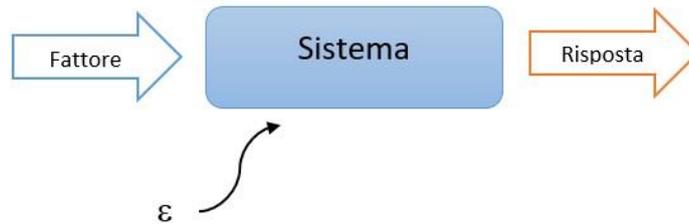


Fig. 39 – Rappresentazione sistema non deterministico [elaborata tramite Smart Art Microsoft Word]

Occorre quindi determinare l'errore sperimentale. Gli errori  $\varepsilon_{ij}$  sono variabili casuali normalmente e indipendentemente distribuite di media zero e varianza costante, ma non nota a priori. Nella pratica sperimentale i due assunti potrebbero non risultare rispettati con sufficiente precisione, per cui si ricorre ad una loro verifica attraverso l'analisi dei residui.

L'analisi dei residui avviene attraverso i seguenti passaggi:

- 1) Verifica delle ipotesi di distribuzione dell'errore sperimentale come  $NID(0, \sigma^2)$  mediante uso di un diagramma di probabilità normale (Figura 40).

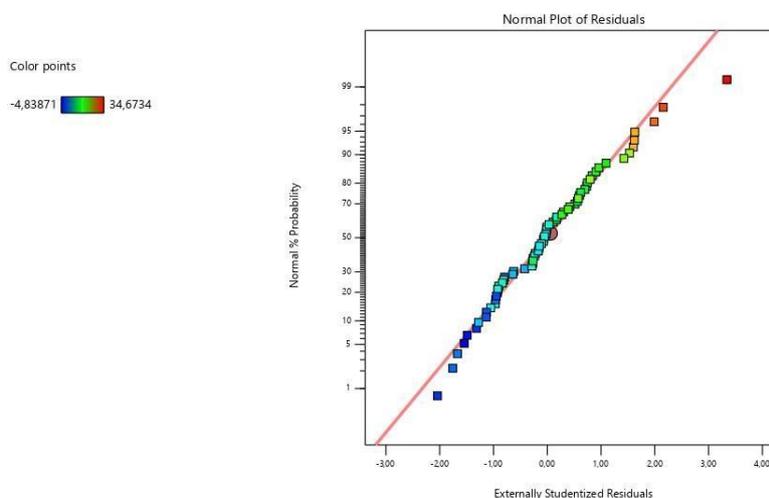


Fig. 40 – Diagramma di probabilità normale [elaborata tramite Design-Expert 12]

Per quanto riguarda la lettura del diagramma, moderati scostamenti dalla normalità non influenzano significativamente l'analisi della varianza (ANOVA). Mentre se si riscontra uno o più residui aventi un valore molto più grande degli altri, definiti outlier, la loro presenza può seriamente distorcere l'ANOVA e richiedere un'accurata investigazione. Spesso questo dipende da errori di calcolo, quando non fosse così, un outlier può fornire più informazioni di tutti gli altri dati per cui non possiamo trascurarlo fin quando non lo si sottoponga ad una verifica statistica accurata.

- 2) Verifica dell'assunto di indipendenza degli errori ovvero di mancanza di correlazione nel tempo dei dati sperimentali. Una eventuale violazione di questo assunto è ritenuta grave per cui si usa la casualizzazione. Operativamente la verifica dell'assunto si effettua con il grafico dei residui nei run o tempo (Figura 41).

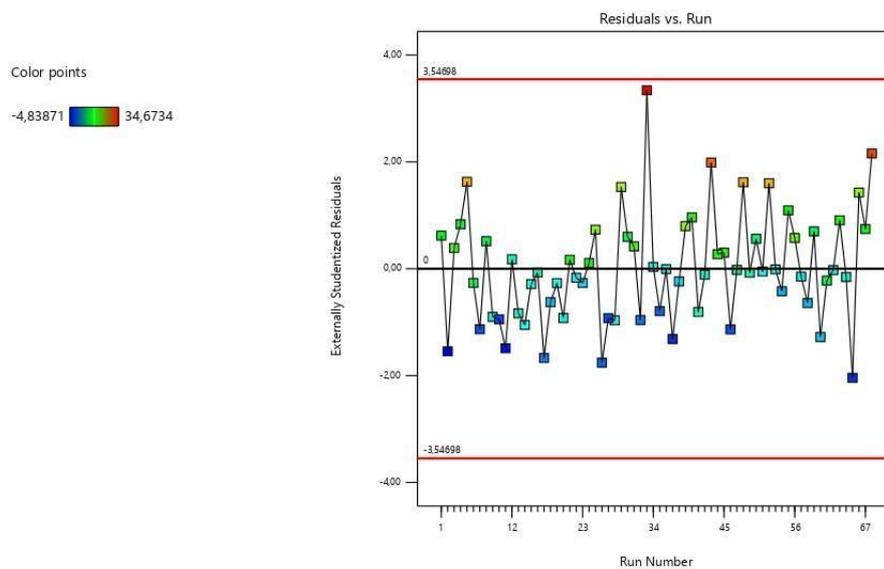


Fig. 41 – Grafico dei residui nei run o nel tempo [elaborata tramite DesignExpert 12]

- 3) Verifica della costanza della varianza delle osservazioni cioè dell'errore. Questa analisi viene effettuata su un piano residui-risposte sul quale i residui rispetto alle risposte debbono apparire privi di struttura (Figura 42), cioè immaginando che i punti più estremi per ogni livello del fattore rappresentato siano collegati da linee verticali,

la lunghezza o ampiezza delle linee dovrebbe essere uniforme. Nel caso riportato non è presente uniformità.

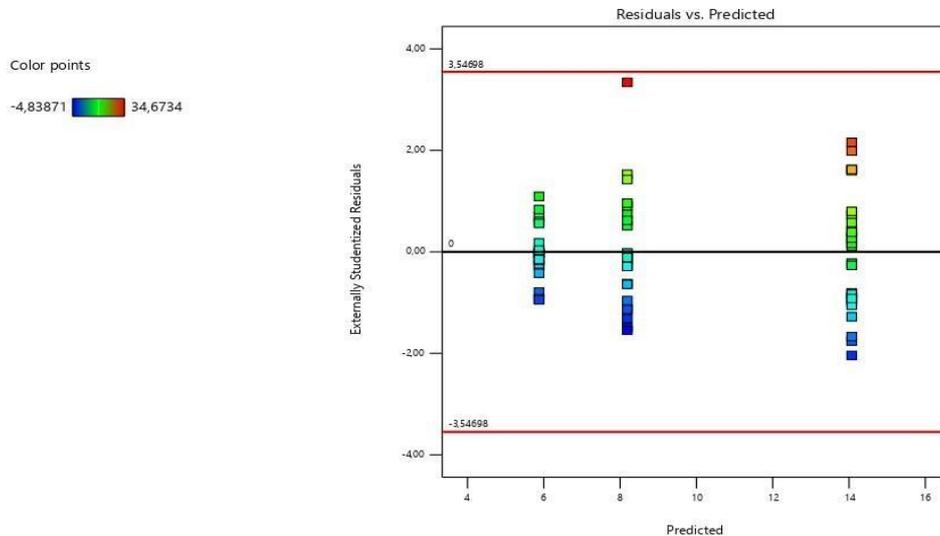


Fig. 42 – Grafico dei residui rispetto alle risposte [elaborata tramite DesignExpert 12]

Matematicamente per l'analisi della varianza si conduce un test F. Inizialmente si deve formulare l'ipotesi nulla  $H_0$  che prevede solitamente l'uguaglianza statistica delle medie sotto gli "a" trattamenti, a significare che l'appartenenza ad un particolare gruppo non ha influenza sul risultato, che i dati di tutti i gruppi provengono dalla stessa popolazione, e che le differenze osservate tra i gruppi sono solo dovute alle fonti di variazione casuali; l'ipotesi alternativa  $H_a$  la sua negazione. La formalizzazione è:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_a$$

$$H_a: \mu_i \neq \mu_j \text{ per almeno un } i$$

Per verificare il test F a seconda del modello considerato si dovranno calcolare:

- i. le medie dei trattamenti, blocchi ed effetti e la grande media
- ii. le sum squares cioè le variazioni totale, trattamenti, blocchi ed effetti
- iii. le mean squares le variazioni medie attraverso il rapporto tra variazioni e gradi di libertà

- iv. il riassunto  $F_0$  cioè il rapporto tra le mean squares per condurre il test F dedurre le conclusioni.

## 6. Analisi statistica del trattamento al plasma con tecniche DoE

In questo studio, sono state analizzate le prestazioni dei giunti polimerici omogenei, sia termoindurenti che termoplastici. Sono stati realizzati due set di giunti termoindurenti utilizzando substrati in CFRP, per brevità codificati come TS1 (CFRP a 5 strati) e TS2 (CFRP a 7 strati). I substrati in poliammide sono stati utilizzati per produrre due set di giunti termoplastici, codificati come TP1 (PA6) e TP2 (PA6.6).

### 6.1 Campagna sperimentale

La finalità di questo studio è valutare gli effetti del trattamento al plasma freddo sulle caratteristiche adesive e superficiali di campioni di Carbon Fiber Reinforced Plastic (CFRP) a 5 e a 7 strati, di poliammide 6 e 6.6 e di polipropilene. Per poter capire l'influenza dei vari parametri di processo è stata valutata la resistenza meccanica mediante prove di Taglio a Sovrapposizione (single lap-shear test) e i loro risultati sono stati analizzati mediante tecniche di Design of Experiment.

#### 6.1.1 Parametri scelti per il trattamento con plasma

Per effettuare una analisi dettagliata degli effetti del plasma al variare dei parametri del trattamento, si sono selezionati due valori estremi e uno intermedio sia per la potenza sia per il tempo di trattamento, come riportato in tabella 6. Come gas di processo per i trattamenti, si sono impiegati l'aria, l'ossigeno e l'argon, gas che presentano spiccate proprietà attivanti nei confronti delle poliolefine, come il polipropilene. Ogni analisi è stata ripetuta anche su campioni sgrassati e non sottoposti al plasma. Per semplicità, nel presente e nel successivo capitolo indicheremo con campione non trattato (NT) un campione esclusivamente sgrassato; non sono state eseguite prove su campioni assolutamente non trattati, in quanto

fornirebbero risultati non ripetibili, dipendenti in maniera significativa dalla storia del campione.

Tabella 6 – Combinazioni tempo e potenza del trattamento al plasma

Polimero rinforzato con fibre di carbonio (CFRP) a 5 strati Come gas di processo sono stati utilizzati l'aria, l'ossigeno e l'argon. Sono stati esposti a tre diversi tempi di trattamento (60s, 180s, 300s) A tre livelli di potenza (50W, 100W, 150W).
Polimero rinforzato con fibre di carbonio (CFRP) a 7 strati Come gas di processo sono stati utilizzati l'aria, l'ossigeno. Sono stati esposti a tre diversi tempi di trattamento (60s, 180s, 300s) A tre livelli di potenza (50W, 100W, 150W).
Poliamide 6 Come gas di processo è stato utilizzato solo l'aria. Sono stati esposti a cinque diversi tempi di trattamento (10s, 60s, 180s, 300s, 600s) A tre livelli di potenza (50W, 150W, 200W).
Poliamide 6.6 Come gas di processo è stato utilizzato solo l'aria. Sono stati esposti a cinque diversi tempi di trattamento (10s, 60s, 180s, 300s, 600s) A tre livelli di potenza (50W, 150W, 200W).
Polipropilene Come gas di processo sono stati utilizzati l'aria e l'ossigeno. Sono stati esposti a tre diversi tempi di trattamento (5s, 180s, 300s) A tre livelli di potenza (50W, 125W, 200W).

## 6.2 Trattamento con plasma

Prima di sottoporli al trattamento con plasma, tutti campioni sono stati sgrassati: ogni campione è stato strofinato attentamente con un panno imbevuto di acetone, solvente con composizione chimica  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ .

### 6.2.1 Il reattore

Il reattore utilizzato per il trattamento con plasma freddo è il Sistema Plasma Multiuso "Tucano", prodotto da "GAMBETTI Vacuum Technology and Related Solution". Si tratta di un sistema a plasma da tavolo, semplice e di facile utilizzo, utilizzato per la pulizia, la modifica o l'attivazione superficiale di materiali metallici, plastici, ceramici o cartacei. Questo tipo di reattore è collegato a un sistema di pompaggio che crea il vuoto all'interno della camera di lavoro immediatamente prima dell'immissione del gas. Per programmare i parametri di trattamento e monitorare il processo è presente un pannello di controllo con display digitale, gestito da un microcomputer interno alla macchina. Per quanto riguarda la gestione dei gas e delle miscele di processo, la macchina è dotata nella parte posteriore di due Mass Flow Controller, attraverso i quali è possibile regolare la quantità di flusso immessa

all'interno del reattore. L'entrata dei gas avviene grazie a due raccordi denominati gas 1 e gas 2; accanto a essi è presente una presa d'aria per il recupero della pressione atmosferica una volta terminato il trattamento.

#### *6.2.1.1 Programmazione*

Le informazioni fornite dal display, quando il trattamento non è ancora stato avviato, sono:

- la pressione all'interno della camera, espressa in mbar
- stato del programma
- Ptime: tempo di trattamento, che può essere impostato tra 0 e 600 s
- RcpN: la ricetta attiva, che contiene determinati parametri già selezionati in precedenza
- Spgas1 e Spgas2: percentuali di apertura delle valvole, attraverso le quali si regolano i flussi del gas 1 e 2 e, quindi, anche l'eventuale composizione della miscela
- RFp: potenza del trattamento, che può essere impostata tra 0 e 200 W
- Bv: livello di vuoto interno alla camera prima dell'immissione del gas, variabile tra 0,1 e 1 mbar

#### *6.2.1.2 Monitoraggio del trattamento*

Una volta terminata la programmazione, si può avviare il trattamento premendo il tasto "START": la pompa inizia a creare il vuoto in camera e viene immesso il gas di processo che passa poi allo stato di plasma. Il colore del plasma, visibile dall'oblò presente sullo sportello della camera, varia in base al gas utilizzato: è rosa scuro per l'aria, bianco per l'ossigeno.

Durante il trattamento è molto importante controllare l'indicatore di stato del trattamento, in alto a destra del display: se il plasma è regolarmente innescato e può essere effettuato il trattamento, compare la scritta "Plasma ok"; se invece appare la dicitura "Not tuned", significa che la potenza "Rev", cioè riflessa verso il generatore, è maggiore dell'8% della potenza trasferita al plasma, detta "Frw". In questo caso,

per ristabilire le condizioni ottimali, è necessario agire sulle manopole “LOAD” E “TUNE”, poste sul retro della macchina, in modo tale da regolare il dispositivo interno di adattamento

### 6.2.2 Inserimento dei provini nel reattore

Una volta impostati i parametri operativi, si posizionano i campioni sull' apposito piatto metallico, con la superficie che si desidera trattare rivolta verso l'alto. Date le dimensioni del portacampioni rispetto ai pezzi, è stato possibile trattare contemporaneamente tutti i campioni che dovevano subire il trattamento nelle medesime condizioni di potenza e tempo. I campioni vengono poi inseriti all'interno del reattore, come mostrato in figura 43.



Fig. 43 – Inserimento dei campioni all'interno della macchina

### 6.3 Prove meccaniche

La verifica della resistenza meccanica è stata effettuata sollecitando a taglio i giunti incollati, secondo la normativa ASTM D 3163. In figura 44 si riportano le dimensioni caratteristiche del giunto.

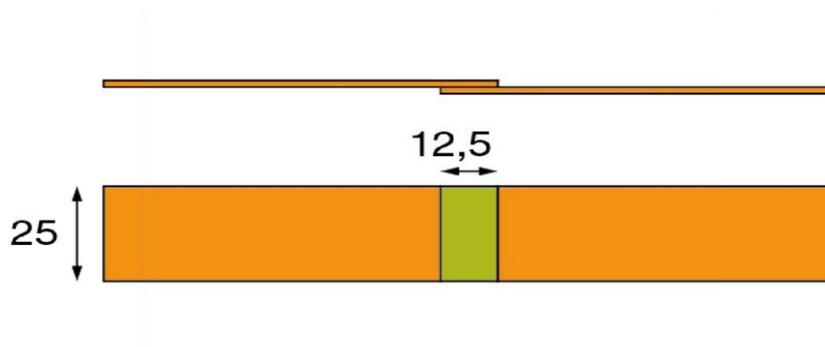


Fig. 44 – Dimensioni caratteristiche del giunto incollato, in mm

### 6.3.1 Adesivo utilizzato

L'adesivo impiegato per l'incollaggio è lo Scotch-Weld™ DP 490, prodotto dall'azienda 3M. Si tratta di un adesivo bicomponente, strutturale, epossidico e tissotropico. Viene utilizzato ogniqualvolta sono richieste alta resistenza meccanica dell'incollaggio. Le principali caratteristiche sono:

- polimerizzazione a temperatura ambiente
- basso grado di scorrimento
- buone caratteristiche di tenacia e resistenza a temperature elevate
- buona resistenza in presenza di condizioni ambientali critiche.

In tabella 7 sono riportate le principali caratteristiche tecniche dell'adesivo.

Tabella 7 – Caratteristiche tecniche dell'adesivo DP 490

	Base	Accelerante
Natura chimica	epossidica	amminica modificata
Colore	nero	bianco panna
Consistenza	pasta	Pasta
Rapporto di miscelazione	100	50
Tempo di applicazione	180 min	
Tempo di polimerizzazione	7 giorni	
Resistenza termica	-55° C / +150° C	

### 6.3.2 Incollaggio campioni

Per poter realizzare in maniera precisa la sovrapposizione dei substrati, che secondo normativa deve corrispondere a una lunghezza di 12,5 mm, si è delimitata la zona su cui applicare l'adesivo utilizzando un nastro adesivo di carta. Tutti i provini sono stati inizialmente sgrassati e successivamente sottoposti ai trattamenti con plasma. Al termine di ogni trattamento è stato effettuato l'incollaggio, in modo da non compromettere l'efficacia della preparazione. Si è proceduto quindi all'applicazione

dell'adesivo con l'apposita pistola. Con l'utilizzo di una spatola in acciaio inox, la colla è stata distesa uniformemente su tutta la superficie, come mostrato in figura 45.

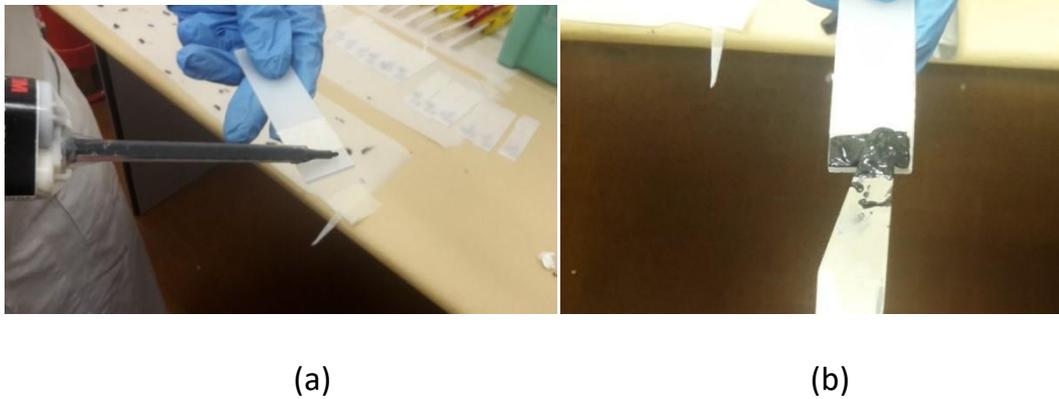


Fig. 45 – L'adesivo viene applicato (a) e spalmato sul substrato (b)

Pronto il primo substrato, è stato sovrapposto il secondo. Sulla zona di sovrapposizione del giunto, è stata dapprima applicata una certa pressione con le dita, in modo da far aderire perfettamente i due pezzi e far uscire l'adesivo in eccesso; successivamente, ogni giunto è stato sottoposto alla pressione di una molletta per la settimana seguente, tempo necessario per la completa reticolazione dell'adesivo. Queste ultime fasi sono riportate in figura 46.



Fig. 46 – Ultime fasi dell'incollaggio: unione e pressione del giunto

### 6.3.2 Macchina per prove di trazione

La macchina utilizzata per effettuare le prove di trazione è la "Instron 8802. Gli elementi fondamentali da cui è costituita la macchina sono:

- una struttura, in cui sono alloggiati il sistema di attuazione e rilevazione del carico
- un'unità idraulica, che permette la movimentazione dell'attuatore e il serraggio delle teste
- i componenti elettronici, che permettono la regolazione, il controllo e l'acquisizione dei segnali in uscita dei trasduttori
- il collegamento con un computer, che attraverso il software "Console" permette di impostare ed acquisire i dati della prova.

### 6.3.3 Esecuzione della prova

Per l'esecuzione della prova di trazione è stato utilizzato il software "Blue Hill", attraverso il quale si sono definiti la procedura e i parametri del test. Le prove di trazione sono state effettuate secondo la norma ASTM D 1002, che prevede un allungamento dei provini a velocità costante. Attraverso i due telecomandi posizionati sul fronte della macchina è possibile regolare l'altezza della traversa mobile, l'apertura e la chiusura delle teste di afferraggio e la pressione dell'olio. Inoltre, sempre su un telecomando è presente l'interruttore di sicurezza, che permette di bloccare la macchina nel caso in cui si verifichi un qualsiasi evento pericoloso. Durante la prova, è stata imposta una velocità della traversa mobile di 1,3 mm/min, in accordo con la normativa. Nelle ganasce della macchina sono stati disposti degli appositi tasselli, in modo tale che l'adesivo fosse sollecitato a puro taglio. La tabella 8 riassume le specifiche rilevanti delle campagne di prova sperimentali.

Tabella 8 - Specifiche della campagna sperimentale preliminare: substrati, adesivi e parametri di trattamento LPP

Substrati	Codici	Adesivo	Parametri LPP			
			Power input (W)	Tempo di trattamento (s)	Gas utilizzato	
CFRP – 5 layers	TS1	Epossidico	100 - 150	60 - 300	aria	ossigeno
CFRP – 7 layers	TS2	(3M™DP490)				
PA6	TP1	Acrilico	50 - 150	60 - 300	aria	
PA6.6	TP2	(3M™DP8810)				

Nonostante sia stato utilizzato lo stesso processo di trattamento per entrambi i substrati TS e TP, sono stati utilizzati diversi valori del parametro di potenza. Infatti la risposta di un substrato al trattamento dipende in gran parte dalla sua composizione chimica superficiale, determinando specifiche condizioni di ottimizzazione che vanno ricercate di volta in volta a seconda del materiale del substrato. Ne consegue che specifici livelli di soglia (bassi e alti) dei parametri di processo sono stati identificati come adatti all'analisi statistica. In particolare, assumendo come riferimento le prestazioni dei relativi giunti di controllo (Control Joints - CJ), sono state considerate solo quelle condizioni di plasma che portavano ad una maggiore resistenza meccanica dei giunti. In base a tale criterio, la potenza del LPP è stata impostata a 100 W o 150 W per i TS, mentre variava da 50 W a 150 W per trattare i substrati TP. In entrambi i casi, la durata del trattamento è stata impostata a 60 s o 300 s. Combinando i diversi valori dei parametri, si possono definire due livelli di soglia: un livello basso (100 W/60 s per TS e 50 W/60 s per TP) e un livello alto (150 W/300 s per entrambi TS e TP).

Per evidenziare eventuali effetti sistematici delle impostazioni dei parametri LPP sulla resistenza al taglio a trazione (TSS), sono stati fabbricati single lap joints, SLJ, (“giunti a giro singolo”) immediatamente dopo il trattamento, in conformità con le geometrie suggerite dalla norma ASTM D1002 [20] e raffigurate in Fig. 47. Vale la pena ricordare che gli esperimenti preliminari ci hanno portato a selezionare diversi adesivi in base alla compatibilità con la natura del substrato. Data sia l'alta rigidità del rinforzo che la natura epossidica della matrice che caratterizza i materiali CFRP utilizzati, i set TS1

e TS2 sono stati realizzati utilizzando un adesivo epossidico commerciale, tixotropico, bicomponente, 3M™ DP490, al fine di preservare le elevate prestazioni meccaniche del materiale di base anche nel suo assemblaggio. Questo è stato preparato con un rapporto di miscelazione di 2:1 tra resina epossidica e agente indurente modificato con ammina. La polimerizzazione è stata eseguita seguendo le istruzioni del produttore (23°C per 14 ore, seguita da una post-polimerizzazione in forno per 1 ora a 80°C). A loro volta, i substrati in PA sono stati uniti utilizzando un adesivo acrilico bicomponente, 3M™ DP8810, a causa della sua affinità chimica con substrati di questo tipo. Le microsfere di vetro sono state mescolate all'interno dell'adesivo per mantenerne costante lo spessore. È stato adottato un tempo di cura di 72 ore a 23°C.

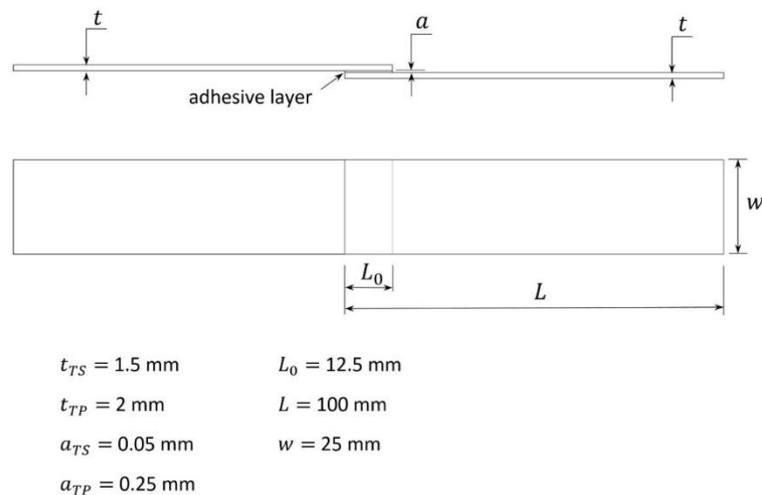


Fig. 47 – Configurazione dei SLJ secondo ASTM D1002

In ogni caso, la lunghezza di sovrapposizione è stata impostata pari a 12,5 mm, garantendo uno spessore costante dell'adesivo di 0,05 mm per i giunti TS e 0,25 mm per quelli TP. Dopo la produzione e l'indurimento dell'adesivo, gli SLJ sono stati testati fino al fallimento impostando una velocità di prova di 1,3 mm/min. Di conseguenza, il TSS è stato calcolato come il rapporto tra il carico ultimo a rottura e il valore iniziale dell'area di sovrapposizione (cioè, 12,5 mm × 25 mm). Va notato che, per ogni tipo di substrato, era necessaria la definizione di valori di riferimento per TSS. Questi sono stati misurati testando una serie di SLJ aggiuntivi (giunti di controllo) prodotti con la stessa procedura di incollaggio dei primi, ma adottando le seguenti due preparazioni:

i) semplice pulizia con solvente e acetone, e ii) pulizia con solvente seguita da abrasione delle superfici di posa utilizzando un abrasivo 3M™ Scotch-Brite™ MX-SR, e ulteriore pulizia con acetone. Sono stati prodotti quattro campioni (N=4) per ogni serie di giunti di controllo.

Prima dell'applicazione dell'adesivo, è stata eseguita una modifica dell'intera superficie degli aderenti utilizzando un reattore al plasma RF a bassa pressione modello Tucano (Gambetti Kenologia, Italia) operante ad una frequenza fissa di 13,56 MHz.

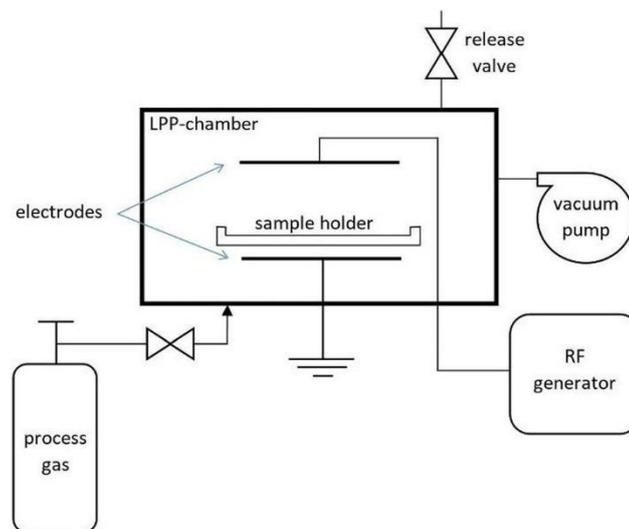


Fig. 48 – Schema operativo del dispositivo LPP impiegato per i trattamenti di superficie

La potenza massima nominale del dispositivo è di 200 W, che agisce su una piastra di supporto del campione di dimensioni 110 mm × 300 mm. Come schematizzato in Fig. 48, è costituito da una camera con un volume di 5,5 l in cui sono posizionati i campioni da trattare. Una volta impostati i parametri del processo (vale a dire, potenza in ingresso e durata del trattamento), il gas di processo viene introdotto nel recipiente e la pompa idraulica inizia a creare il vuoto. Quando viene raggiunto un livello di pressione di base di 0,1 mbar, la scarica al plasma si accende tra i due elettrodi e si sviluppa la ionizzazione del gas. Durante il processo, il materiale risulta completamente esposto all'atmosfera del plasma e il trattamento coinvolge l'intera superficie dei campioni.

#### **6.4 Valutazione statistica dei risultati con tecniche DoE**

Gli esperimenti sono stati eseguiti sulla base di un disegno fattoriale a due livelli con  $k$  fattori; in questo caso  $k$  è stato posto uguale a 2 in quanto i due fattori in gioco sono: Potenza (fattore A) e il Tempo di Trattamento (fattore B). Il gas di trattamento è stato considerato come una variabile di scenario. Pertanto, è stata effettuata un'analisi DoE distinta per ogni tipo di substrato, fissando il tipo di gas di trattamento, utilizzando il software Design-Expert 12 (Stat-Ease, MN, USA). L'obiettivo di questa analisi era di identificare gli effetti individuali e combinati dei fattori di processo sulla risposta, che è, in questo caso, la TSS dei giunti incollati. È stato scelto un disegno fattoriale a due livelli perché lo scopo della ricerca era quello di identificare eventuali somiglianze nel comportamento medio dei diversi tipi di substrato nel passaggio dal livello basso a quello alto dei singoli fattori di processo, e non di determinare la risposta puntuale del substrato ai diversi livelli intermedi di potenza in ingresso o tempo di trattamento.

Il progetto fattoriale  $2^2$  selezionato può essere rappresentato graficamente usando un quadrato con quattro combinazioni di trattamento ai quattro angoli, come mostrato in Fig. 49. Un sistema di notazione è quello di utilizzare un segno più (+) per indicare il livello alto di un fattore e un segno meno (-) per indicare il suo livello basso. Si è deciso di eseguire quattro replicazioni per ogni combinazione di trattamento. Le replicazioni degli esperimenti per ogni livello permettono di ottenere una stima dell'errore sperimentale. Questo valore è rilevante per rilevare le differenze statistiche effettive e distinguerle dal rumore sperimentale che influenza i dati raccolti [21,22]. È stata condotta un'analisi tramite l'ANOVA per stabilire se l'effetto dei due fattori di processo e le loro interazioni avessero un impatto significativo sulla variabile di risposta TSS. L'interazione può essere definita come la possibile sinergia dei due fattori studiati che si verifica quando l'effetto di un fattore sulla risposta è diverso a seconda dei livelli assunti dall'altro fattore. Il disegno fattoriale a due livelli permette di modellare la superficie di risposta utilizzando un'analisi di regressione lineare per adattare un'equazione appropriata ai dati. Il modello di regressione

lineare ottenuto rappresenta la relazione sottostante tra i fattori studiati e la variabile di risposta. Poiché si considerano solo due livelli per fattore, si assume implicitamente che la risposta varia linearmente nell'intervallo dei livelli scelti del fattore. Questa ipotesi deve poi essere verificata con i test statistici appropriati [23].

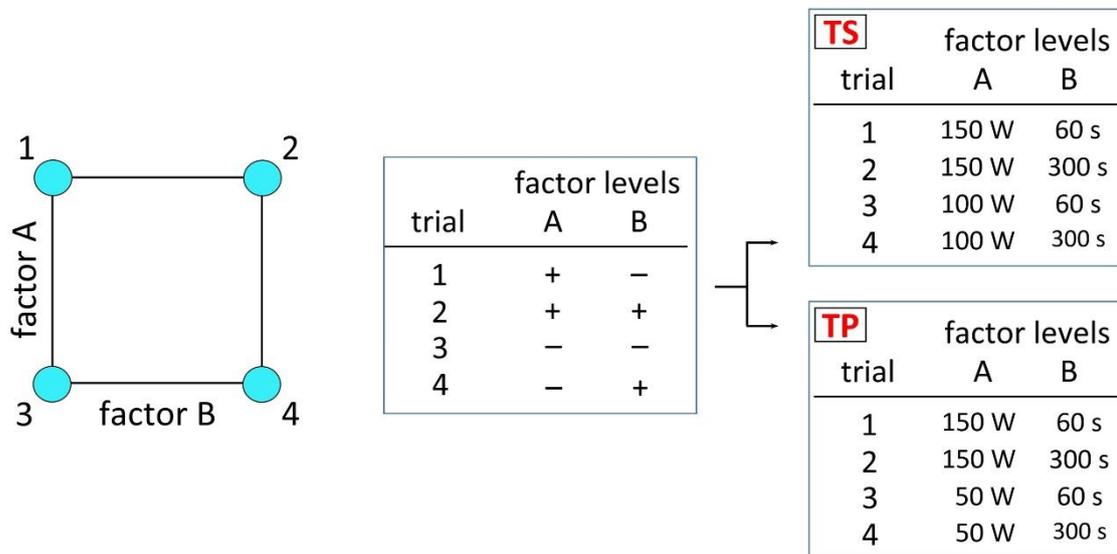


Fig. 49 – Progetto fattoriale  $2^k$  con  $k = 2$ . Un Progetto fattoriale  $2^2$  richiede quattro combinazioni di trattamento (prove).

Una volta noti i modelli di regressione, è stato possibile confrontare i comportamenti del TSS per i diversi substrati, evidenziando qualsiasi comportamento sistematico esistente e identificando le migliori condizioni operative.

### 6.5 Giunti di controllo (CJ)

I risultati delle prove meccaniche condotte sui giunti abrasivi di controllo sono riassunti nella tabella 9, in cui è riportato il valore medio di TSS insieme alla deviazione standard (espressa in percentuale). Questi risultati devono essere utilizzati come punto di riferimento tra le preparazioni superficiali tradizionali e l'eventuale miglioramento apportato dal trattamento al plasma.

Tabella 9 - TSS dei control joints.

Substrato	Trattamento	TSS (MPa)	STD (%)
TS1	Sgrassaggio	15.40	2
	Abrasione	18.83	2
TS2	Sgrassaggio	22.66	34
	Abrasione	25.70	3
TP1	Sgrassaggio	0.53	42
	Abrasione	0.60	35
TP2	Sgrassaggio	1.13	48
	Abrasione	1.62	9

### 6.6 Effetto dei parametri LPP su substrati termoindurenti

I risultati ottenuti indicano un comportamento molto diverso a seconda della natura del substrato considerato e del gas utilizzato. L'ANOVA per il TS1 trattato con aria (tabella 10) ha dato come risultato un modello significativo il cui valore F è pari a 19,14. Un disegno  $2^k$ -fattoriale può modellare solo l'effetto di primo ordine di un fattore sulla risposta. Un disegno a  $2^2$  fattori include l'effetto di primo ordine di ciascun fattore (indicato rispettivamente come A e B) e un'interazione di primo ordine tra i fattori (AB). Supponendo che il livello di significatività desiderato sia 0,05 p-value inferiori a 0,0500 indicano che i termini del modello sono significativi. Di conseguenza, sia il tempo di trattamento che la potenza hanno prodotto un effetto significativo sull'aumento dei valori di TSS, mentre l'effetto di interazione, che non era significativo, è stato inserito nella varianza residua.

Tabella 10 - ANOVA per TS1 con trattamento LPP usando come gas l'aria.

Source	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Mean Square	F-value	p-value
Model	29.86	2	14.93	19.14	< 0.0001
A- Power input	13.21	1	13.21	16.94	0.0012
B- Treatment time	16.65	1	16.65	21.34	0.0005
Residual	10.14	13	0.7800		
Lack of Fit	0.7832	1	0.7832	1.00	0.3360
Pure Error	9.36	12	0.7798		
Cor Total	40.00	15			

Inoltre, il Lack of Fit non era significativo, quindi il modello di regressione lineare del primo ordine descritto dalla Eq. (9) si adattava ai valori sperimentali.

$$TSS = 25.84 + 0.9087 A - 1.02 B \quad (9)$$

Il comportamento atteso del TSS sui giunti realizzati con substrati trattati al plasma con differenti potenze di ingresso e tempi di trattamento può essere ottenuto dall'Eq. (1). In quest'ultima, i parametri A e B corrispondono rispettivamente ai fattori di potenza in ingresso e di tempo di trattamento, riportati in variabili codificate utilizzando +1 per un livello alto e -1 per un livello basso. La codifica ha due vantaggi: scalare i fattori alla stessa grandezza rende più facile valutare l'importanza relativa di ogni fattore, e pone l'intercetta del modello,  $\beta_0$ , al centro del disegno sperimentale. I coefficienti di regressione nell'Eq. (9) hanno suggerito un effetto positivo dell'input di potenza, mentre l'aumento del tempo di trattamento ha avuto un effetto negativo sulla TSS.

L'ANOVA per il TS1 trattato con ossigeno (Tabella 11) ha di nuovo prodotto un modello significativo (valore F del modello di 17,34). Contrariamente allo scenario del trattamento con aria, l'interazione tra potenza e tempo di trattamento hanno prodotto un effetto significativo sull'aumento dei valori di TSS. In questo caso, come si evince dall'ANOVA, il fattore B da solo risulta non significativo ( $p\text{-value} > 0,005$ ) ma diventa significativo in combinazione con il fattore A (potenza).

Tabella 11 – ANOVA per TS1 con trattamento LPP usando come gas l'ossigeno.

Source	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Mean Square	F-value	p-value
Model	28.76	3	9.59	17.34	0.0001
A- Power input	19.23	1	19.23	34.77	< 0.0001
B- Treatment time	0.3192	1	0.3192	0.5773	0.4620
AB	9.21	1	9.21	16.66	0.0015
Pure Error	6.64	12	0.5529		
Cor Total	35.29	15			

In questo caso, il test Lack of Fit non appare perché la statistica del test non può essere calcolata. Il modello non presentava gradi di libertà disponibili, cioè c'erano

tanti parametri stimati quante erano le osservazioni. Se il termine di interazione AB è statisticamente significativo, in un modello gerarchico, si suggerisce di non lasciare fuori i termini di ordine inferiore, che risultano non significativi, che sono compresi nell'interazione. Se il termine di interazione AB fosse statisticamente significativo, potrebbe essere difficile immaginare che l'effetto principale di B (cioè il tempo di trattamento) non sia teoricamente rilevante anche se non statisticamente significativo. Pertanto, è diventato impossibile valutare la mancanza di adattamento. Un modo alternativo per valutare se il modello si adatta bene ai dati è verificare le statistiche  $R^2$ ,  $R^2$  Adjusted e  $R^2$  Predicted fornite dal software. L' $R^2$  misura la forza della relazione tra il modello costruito e la variabile di risposta su una scala da 0 a 100%. Di solito, più grande è l' $R^2$ , meglio il modello di regressione si adatta alle osservazioni raccolte. L' $R^2$  Adjusted è una versione modificata dell' $R^2$  che è stato "aggiustato" per il numero di predittori nel modello. Viene utilizzato per confrontare la bontà dell'adattamento di modelli di regressione che contengono un numero diverso di variabili indipendenti. L' $R^2$  Predicted indica quanto bene un modello di regressione predice le risposte per le nuove osservazioni. Un modello di regressione potrebbe fornire un buon adattamento per i dati esistenti, ma è meno capace di fornire previsioni valide per le nuove osservazioni. Design Expert calcola l' $R^2$  Predicted rimuovendo sistematicamente ogni osservazione dal set di dati, stimando l'equazione di regressione e determinando quanto bene il modello predice l'osservazione rimossa. I valori dell' $R^2$  Adjusted e Predicted sono sempre inferiori rispetto al valore dell' $R^2$ . In questo caso il modello del primo ordine ha prodotto un  $R^2$  di 0,81, un  $R^2$  Adjusted di 0,76 e un  $R^2$  Predicted di 0,66 (vedi tabella 12), quindi tutte le statistiche hanno confermato la bontà dell'adattamento del modello di regressione trovato.

Tabella 12 – Valutazione dell'efficacia del modello.

<b>Std. Dev.</b>	0.7436	<b><math>R^2</math></b>	0.8125
<b>Mean</b>	24.50	<b><math>R^2</math> Adjusted</b>	0.7657
<b>C.V.%</b>	3.04	<b><math>R^2</math> Predicted</b>	0.6667

Per il processo ossigeno-plasma, il modello di regressione che si adatta al comportamento della risposta è dato dalla Eq. (10), in variabili codificate.

$$TSS = 24.50 + 1.10 A - 0.1412 B + 0.7588 AB \quad (10)$$

Simile a quello già osservato per il trattamento ad aria, i coefficienti di regressione in Eq. (10) hanno suggerito un effetto positivo per la potenza, mentre l'aumento del tempo di trattamento ha avuto un effetto trascurabile sui TSS. A differenza del caso precedente, tuttavia, l'effetto combinato dei due fattori era anche significativo e positivo. La presenza di un'interazione significativa indica che l'effetto dal fattore A (potenza) sulla TSS varia al variare del fattore B (durata del trattamento). Come si può vedere analizzando il grafico di interazione illustrato in Fig. 50 è stato rilevato che per un tempo di trattamento prolungato si hanno risultati migliori per la TSS utilizzando valori della potenza elevati; viceversa, per un'esposizione più breve è meglio utilizzare valori di potenza minori. Tuttavia, non ci sono state differenze statistiche tra i valori registrati a 100W e 150W mantenendo il tempo di trattamento costante a 60s. Le barre LSD (Least Square Difference) sono disegnate nel grafico in corrispondenza della sovrapposizione dei due livelli di potenza. Lavorare con un tempo di trattamento di 300s e una potenza di 150W ha portato a un aumento modesto ma statisticamente significativo della TSS (circa il 5%). Anche in questo caso le ipotesi dell'ANOVA sono state soddisfatte. I plot diagnostici relativi a questa specifica analisi e quelli successivi saranno riportati in Appendice.

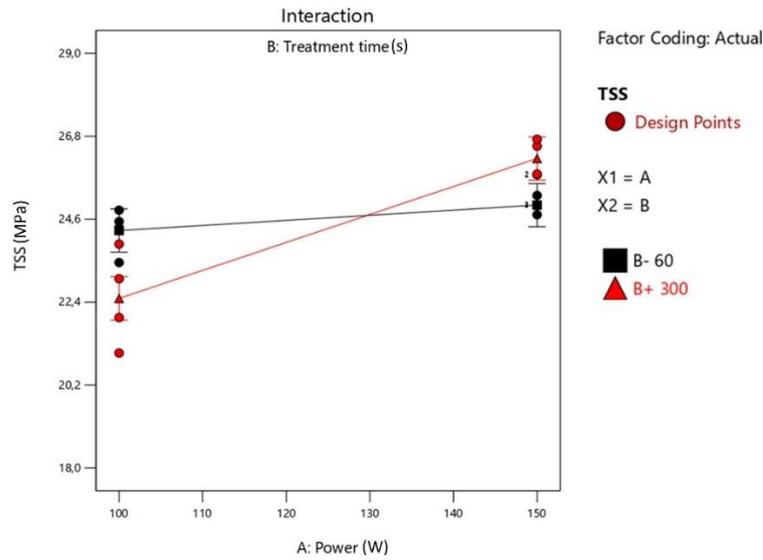


Fig. 50 – Grafico dell’interazione tra potenza e tempo di trattamento nel caso di TS1 trattato con ossigeno.

In Fig. 51, le due superfici di risposta di ordine del primo ordine, per entrambi i gas di processo, sono visualizzate in un grafico tridimensionale al fine di confrontarle ed evidenziare le somiglianze nel comportamento della risposta per i due gas.

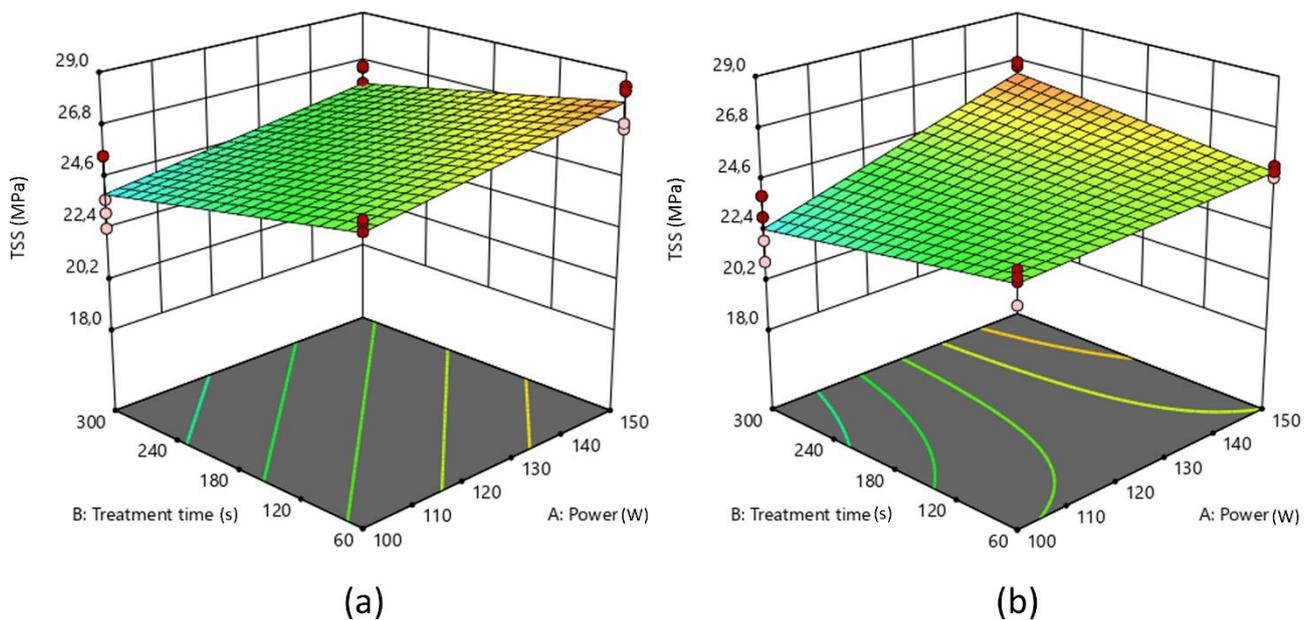


Fig. 51 – Superficie di risposta per TS1 usando (a) aria and (b) ossigeno.

Lo stesso approccio è stato utilizzato per analizzare la seconda serie di substrati. Come accennato in precedenza, questi campioni consistevano in substrati epossidici rinforzati fabbricati impilando un numero maggiore di strati di carbonio (CFRP a 7 strati, codificato come TS2), presentando così una rigidità maggiore rispetto al primo set. Simile all'analisi precedente, in questo caso sono stati studiati due scenari: uno con trattamento LPP eseguito utilizzando aria come gas di processo e l'altro utilizzando ossigeno. L'ANOVA per il TS2 trattato con aria (Tabella 8) ha dato come risultato un modello significativo, in cui l'interazione tra i fattori (AB) era l'unico parametro significativo.

Tabella 13 - ANOVA per TS2 con trattamento LPP usando come gas l'aria.

Source	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Mean Square	F-value	p-value
Model	14.90	3	4.97	5.03	0.0174
A- Power input	3.85	1	3.85	3.90	0.0718
B- Treatment time	1.26	1	1.26	1.28	0.2806
AB	9.79	1	9.79	9.92	0.0084
Pure Error	11.86	12	0.9874		
Cor Total	26.75	15			

I segni dei coefficienti di regressione del modello di regressione codificato (Eq. (11)) sono in linea con quelli ottenuti per il TS1. Infatti, i parametri della potenza e della combinazione tempo-potenza sono confermati con proporzionalità diretta, mentre l'aumento del tempo di trattamento ha di nuovo una proporzionalità inversa.

$$TSS = 29.86 + 0.4904 A - 0.2807 B + 0.7824 AB \quad (11)$$

Come mostrato in Fig. 52, per un tempo di trattamento più lungo, è preferibile un valore di potenza maggiore, mentre è meglio combinare tempi di trattamento più brevi con un input di potenza inferiore, come già osservato per il campione TS1 trattato con aria-LPP. Tuttavia, le due combinazioni più efficaci (cioè 100W - 60s e 150W - 300s) non hanno mostrato differenze statisticamente significative tra loro in

termini di valore TSS, come sottolineato dalla sovrapposizione delle barre LSD disegnate nel grafico. In questa situazione, la scelta dei parametri di processo può essere fatta considerando solo criteri economici o altri criteri di fattibilità, che porterebbero ad adottare la combinazione di trattamento più breve e meno dispendiosa di energia.

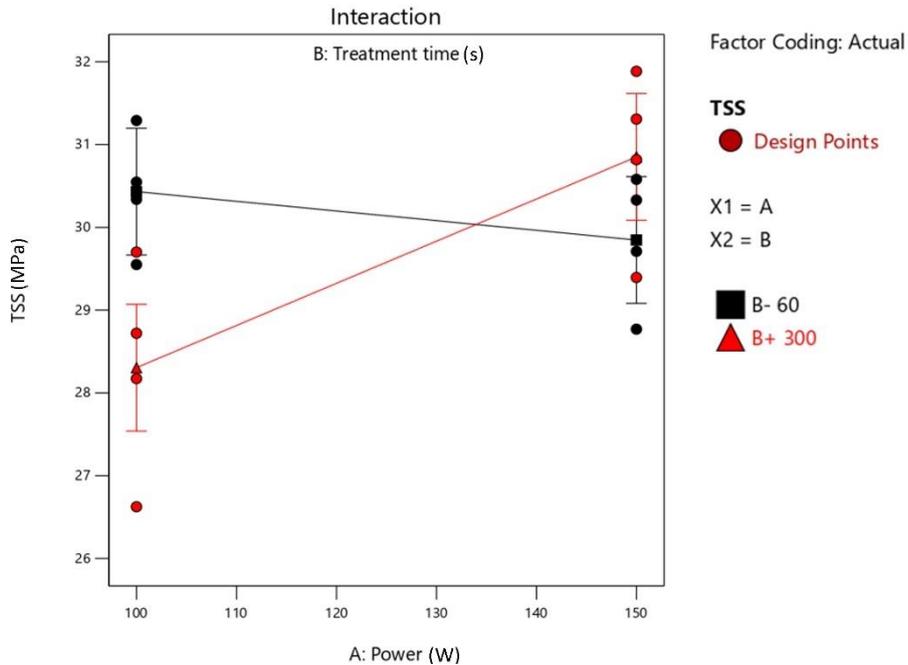


Fig. 52 – Grafico dell'interazione tra potenza e tempo di trattamento nel caso di TS2 trattato con aria.

Nel caso dei substrati TS2 che utilizzano ossigeno-LPP come gas di lavoro, pur ottenendo un aumento delle caratteristiche meccaniche rispetto ai giunti di controllo, nessun parametro è risultato significativo nell'analisi ANOVA, come mostrato nella tabella 14.

Tabella 14 - ANOVA per TS2 con trattamento LPP usando come gas l'ossigeno.

Source	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Mean Square	F-value	p-value
Model	6.21	3	2.07	0.8923	0.4731
A- Power input	0.1650	1	0.1650	0.0711	0.7942
B- Treatment time	5.95	1	5.95	2.56	0.1353
AB	0.0958	1	0.0958	0.04134	0.8424
Pure Error	27.84	12	2.32		
Cor Total	34.05	15			

Il fatto che, nel caso del trattamento con ossigeno, nessun parametro fosse significativo non deve necessariamente essere considerato negativamente. Questo rende il trattamento più gestibile e meno influenzato da eventuali errori di impostazione.

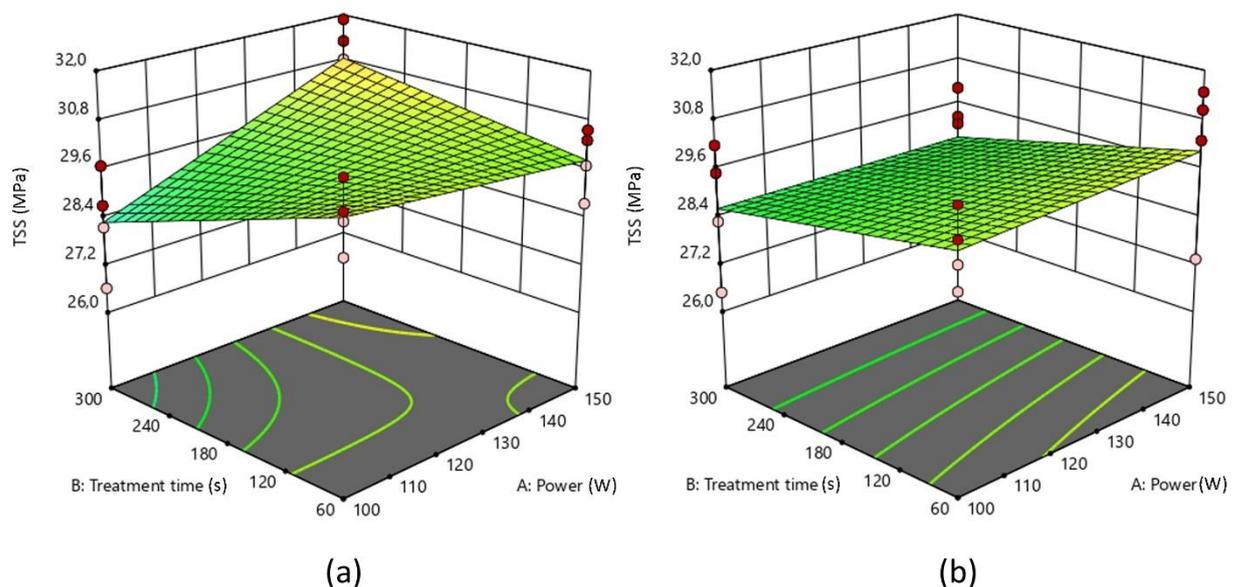


Fig. 53 – Superficie di risposta per TS2 usando (a) aria and (b) ossigeno.

Riassumendo, l'analisi statistica effettuata su entrambi i campioni TS1 e TS2 ha permesso di riconoscere l'uso dell'aria come gas di processo come una via preferenziale per ottenere giunti di qualità con durate di trattamento adeguate a una linea di produzione. L'economicità di un trattamento al plasma ad aria è apparsa ancora più evidente quando sono stati utilizzati i substrati TS2. In questo caso, infatti, l'analisi statistica ha sottolineato che un trattamento LPP, usando aria, breve e a

bassa potenza porta a prestazioni meccaniche quasi equivalenti a quelle ottenute con un trattamento prolungato e ad alta potenza.

### 6.7 Effetto dei parametri LPP su substrati termoplastici

Come sottolineato dai risultati ottenuti, i giunti termoplastici hanno anche mostrato un comportamento fortemente dipendente dalla natura del polimero considerato. Per eseguire un'analisi il più possibile coerente con la precedente, è stata utilizzata la stessa gamma di parametri di processo.

L'ANOVA per TP1 (Tabella 15) ha prodotto un modello significativo (valore F del modello di 19,16). P-value inferiori a 0,0500 indicano che, in questo caso, solo il termine B (tempo di trattamento) era significativo. La potenza e l'interazione sono risultati non significativi e sono stati aggiunti alla varianza residua. Inoltre, il Lack of Fit non era significativo, quindi il modello del primo ordine si adattava ai valori sperimentali.

Tabella 15 - ANOVA per TP1 usando aria.

Source	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Mean Square	F-value	p-value
Model	2.58	1	2.58	19.16	0.0014
B- Treatment time	2.58	1	2.58	19.16	0.0014
Residual	1.35	10	0.1345		
Lack of Fit	0.4956	2	0.2478	2.33	0.1592
Pure Error	0.8498	8	0.1062		
Cor Total	3.92	11			

La Fig. 54 mostra la superficie di risposta del substrato TP1, per il quale è stata usata solo aria come gas di lavoro. Considerando che i giunti di controllo non avevano TSS superiori a 0,50 MPa, il campo di valori memorizzati nella figura evidenzia che, per qualsiasi setup di trattamento al plasma, si possono ottenere risultati notevoli.

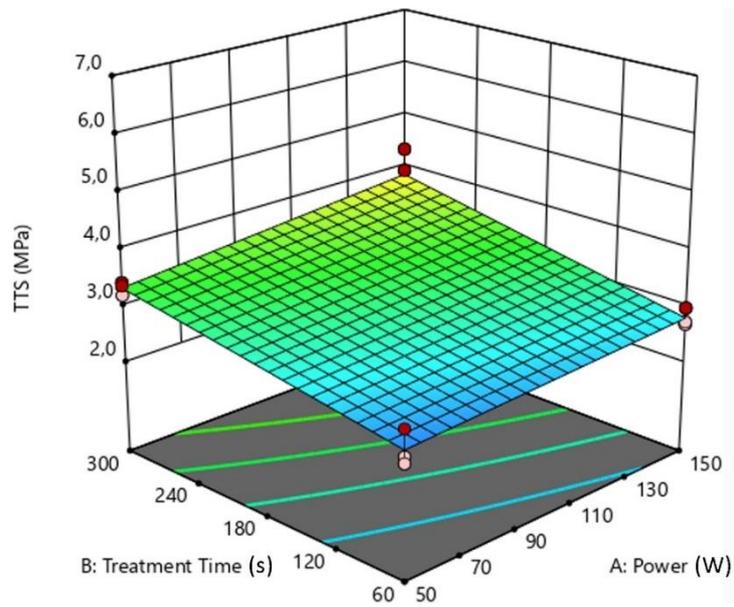


Fig. 54 – Superficie di risposta per TP1 usando aria.

Inoltre, dall'analisi del grafico di interazione riportato in Fig. 55, è stato possibile apprezzare diverse prestazioni del giunto con l'aumento della durata del trattamento. Un aumento del 33% in TSS è stato infatti ottenuto, in particolare, da un valore medio di 2,7 MPa per una breve esposizione ad un valore medio di 3,6 MPa per tempi di trattamento più lunghi.

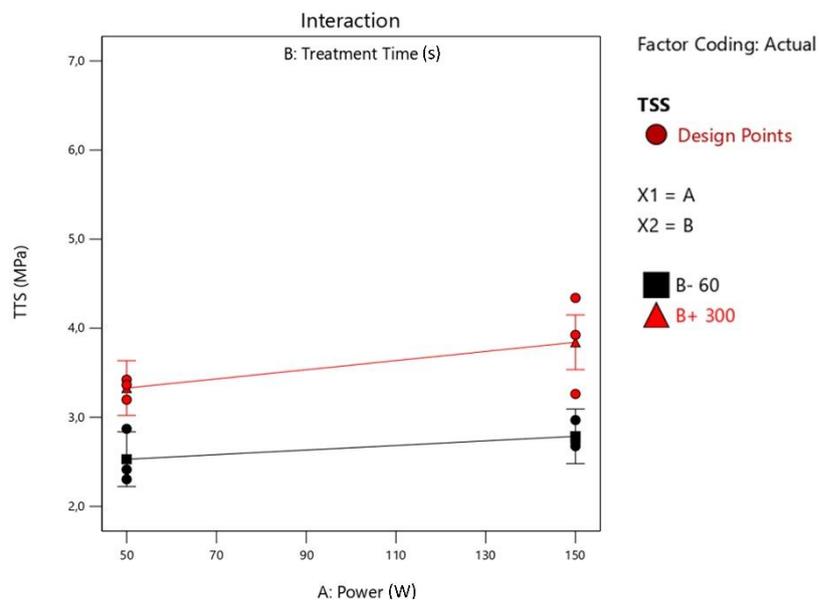


Fig. 55 – Grafico dell'interazione tra potenza e tempo di trattamento nel caso di TP1 trattato con aria.

Il parametro del tempo di trattamento era infatti altamente significativo, come sottolineato dai coefficienti nel modello di regressione codificato descritto dall'Eq. (12).

$$TSS = 3.12 + 0.4635 B \quad (12)$$

Come detto, l'aumento della resistenza meccanica rispetto al controllo è stato considerevole e si può di nuovo fare un ragionamento sulla convenienza economica ed energetica. Infatti, un semplice trattamento ad aria, anche a bassa potenza in ingresso, ha portato ad un significativo miglioramento della resistenza al taglio dei giunti.

In modo simile all'approccio utilizzato per il CFRP, anche per i substrati in poliammide è stata analizzata una seconda variante (TP2). Sorprendentemente, questo substrato ha mostrato un comportamento completamente opposto rispetto a TP1: nonostante entrambi i fattori A e B siano significativi, i campioni TP2 si sono dimostrati più suscettibili all'effetto di potenza del trattamento (Tabella 16).

Tabella 16 - ANOVA per TP2 usando aria.

Source	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Mean Square	F-value	p-value
Model	30.27	2	15.13	219.09	<0.0001
A – Power input	26.50	1	26.50	383.64	<0.0001
B- Treatment time	3.77	1	3.77	54.55	<0.0001
Residual	0.6216	9	0.0691		
Lack of Fit	0.0837	1	0.0837	1.24	0.2971
Pure Error	0.5380	8	0.0672		
Cor Total	30.89	11			

Il Lack of Fit Test non era significativo, e il modello di regressione del primo ordine che si adatta ai dati sperimentali è descritto dalla Eq. (12),

$$TSS = 4.34 + 1.49 A + 0.56 B \quad (12)$$

Non ci sono coefficienti di regressione negativi nell'equazione, quindi il cambiamento atteso nella risposta è sempre crescente corrispondente a un aumento sia dei valori di potenza che del tempo di trattamento. Di conseguenza, il

valore massimo di TSS si ottiene portando entrambi i fattori a un livello elevato, come chiaramente dimostrato dal grafico 3-D in Fig. 56.

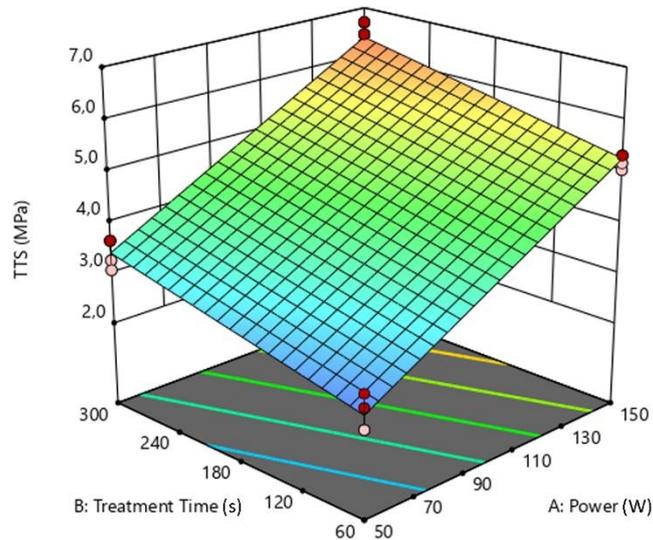


Fig. 56 – Superficie di risposta per TP2 usando aria.

Confrontando le superfici di risposta dei due tipi di substrati termoplastici, si può notare che, a differenza dei termoindurenti, sono consigliabili livelli più elevati di tempo di trattamento, al fine di raggiungere le migliori prestazioni in termini di TSS. D'altra parte, il raggiungimento delle migliori prestazioni utilizzando alte potenze è nuovamente confermato, soprattutto nel caso del TP2.

## 6.8 Analisi dei risultati

### 6.8.1 Interpretazione fisica dei risultati

I risultati statistici dell'analisi attuale sono coerenti con le osservazioni sperimentali. In particolare, gli effetti benefici del trattamento LPP su substrati termoindurenti e termoplastici devono essere associati a un effetto combinato di diversi fattori, principalmente legati alla pulizia della superficie, alla modifica morfologica e alla modifica e attivazione dello stato chimico.

Un aumento della micro-rugosità come effetto del bombardamento di particelle nel plasma, o la creazione di una topografia a forma di cratere, sono stati osservati su entrambi i substrati di poliammide [18] e CFRP [19]. In particolare, l'effetto della morfologia sulle prestazioni del giunto si è rivelato particolarmente evidente con quest'ultimo, che ha esibito aumenti di TSS coerenti con l'aumento dell'estensione della rugosità. Una spiegazione di ciò va ricercata nell'effetto di incastro meccanico tra substrato e adesivo, che viene infatti enfatizzato dall'aumento della rugosità. Inoltre, vale la pena notare che questa morfologia modificata aumenta l'effettiva area di contatto all'interfaccia, aumentando il numero di siti per l'incollaggio tra aderente e resina. Questo aspetto è ancora più importante se si considera che il plasma determina modifiche significative nello stato chimico delle superfici polimeriche, determinando la formazione di siti più reattivi ossidando gli strati esterni dei substrati. Infatti, le analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) eseguite sia su substrati TP che TS hanno evidenziato che, utilizzando aria o ossigeno come gas di processo, il trattamento al plasma porta tipicamente a un notevole aumento del rapporto ossigeno/carbonio e alla creazione di specie polari (ad esempio, C-O, C=O, O-C-O, O-C=O). Ciò implica la formazione di un maggior numero di siti attivi, con conseguente miglioramento delle interazioni adesivo-aderente. Come effetto diretto, l'ossidazione determina un aumento sostanziale della componente polare dell'energia libera superficiale, sviluppando il comportamento idrofilo delle superfici così trattate. Questo è riconosciuto come una condizione adatta per l'applicazione dell'adesivo, fornendo anche interazioni adesivo-substrato più stabili e, spesso, caratteristiche meccaniche più elevate dei giunti

#### 6.8.2 Potenzialità e limiti dell'analisi statistica

In linea con quanto riscontrato in letteratura, i test TSS hanno confermato che, sia per i polimeri termoidurenti che per quelli termoplastici, il trattamento al plasma è efficace nell'aumentare le caratteristiche meccaniche dei giunti incollati. A supporto dei risultati sperimentali, l'analisi statistica ha portato ad una più precisa identificazione dell'influenza che sia una variazione dei singoli parametri di processo che la loro combinazione hanno sulla resistenza al taglio, permettendo confronti tra

i trattamenti di substrati di varia natura. Di conseguenza, questa analisi si è rivelata un metodo analitico appropriato per la previsione del comportamento meccanico dei giunti adesivi preparati tramite trattamento LPP.

La tabella 17 mostra il valore di incremento percentuale di TSS, ottenuto confrontando, per ogni serie di giunti esaminati, il valore medio atteso nel punto centrale del dominio (Central Point, CP), determinato dal modello di regressione del primo ordine, e il valore medio dei giunti di controllo abrasivi (CJ). La media predittiva nel punto centrale rappresenta il comportamento medio di un giunto sottoposto a trattamento al plasma all'interno del dominio studiato. Un confronto tra gli aumenti di TSS per ogni setup rispetto a quello del CJ (media predittiva - CJ) è riportato nell'appendice A (tabelle A1, A2 e A3).

Vale la pena notare che, in tutti i casi qui studiati, i trattamenti LPP eseguiti con aria si sono dimostrati più efficaci di quelli eseguiti con ossigeno. Questo aspetto assume rilevanza se correlato all'economicità del processo sia in termini di facilità di approvvigionamento che di costi dei materiali di consumo coinvolti nel processo.

Tabella 17 - Confronto degli aumenti di TSS (CP Predicted Mean - CJ) nei differenti substrati.

<b>Substrate</b>	<b>Gas</b>	<b>CP Predicted Mean (MPa)</b>	<b>TSS Increase (%)</b>
TS1	Aria	25.84	37
	Ossigeno	24.50	30
TS2	Aria	29.85	16
	Ossigeno	29.25	14
TP1	Aria	3.10	417
TP2	Aria	4.30	165

La letteratura non fornisce approcci simili applicati al trattamento LPP. Pertanto, questo studio non solo fornisce approfondimenti sugli effetti del trattamento al plasma, che sono per lo più noti, ma apre anche la strada alla definizione di una metodologia per progettare e interpretare correttamente i processi di trattamento

delle superfici. Questa analisi può infatti essere applicata per fare previsioni sul comportamento delle superfici dei substrati trattati e dovrebbe essere considerata come un metodo supplementare per identificare le condizioni ottimali dei parametri di trattamento che permettono l'ottimizzazione del sistema adesivo.

Tuttavia, vale la pena notare che una condizione ottimale determinata statisticamente deve essere considerata ipotetica. Infatti, a causa della complessità dei fenomeni di adesione all'interfaccia adesivo-substrato, sono molti i fattori coinvolti nel processo, alcuni dei quali non sono completamente controllabili e, di conseguenza, imprevedibili. Questi ultimi sono principalmente legati alle condizioni superficiali dei materiali di base (ad esempio, la presenza di agenti di rilascio, la creazione di legami stabili o instabili, l'energia libera superficiale, la rugosità, ecc), che potrebbe non essere costante o uniforme sull'interfaccia. Allo stesso modo, bisogna considerare che, in molte applicazioni, l'incollaggio è un processo manuale e, per questo motivo, il raggiungimento di una qualità adeguata dai giunti può essere gravemente influenzata da un fattore umano che non può essere simulato.

Ne consegue che, poiché lo scopo del trattamento è quello di ottenere il massimo incremento di TSS da un dato sistema adesivo, uno studio dedicato dovrebbe essere effettuato, di volta in volta, per ogni caso. A sua volta, l'analisi statistica offre certamente un metodo efficace per ridurre il numero di prove da eseguire, prevedere il comportamento dei giunti in un certo dominio di set-up e stabilire un intervallo di confidenza adeguato. In altri termini, il ruolo della statistica deve essere inteso come un supporto per gli esperimenti, che può evidenziare qualsiasi comportamento nascosto del sistema adesivo e guidare la produzione verso migliori combinazioni di efficacia ed efficienza dei giunti, sia dal punto di vista del consumo energetico che da quello economico.

### 6.8.3 Conclusioni

In questa prima parte del lavoro svolta durante il dottorato, è stata proposta un'analisi statistica basata su un approccio DoE per stimare criticamente gli effetti delle condizioni di set-up variabili dei parametri di trattamento LPP (potenza, durata e gas di processo) sulla TSS dei giunti incollati, precedentemente misurati attraverso

una campagna di prove sperimentali. Prendendo TSS come funzione obiettivo, sono stati analizzati diversi casi di studio, considerando diverse varianti di entrambi i substrati termoindurenti (cioè, epossi-CFRP) e termoplastici (cioè, poliammide), rispettivamente indicati come campioni TS e TP. L'approccio DoE ha permesso di determinare il significato delle variazioni del comportamento meccanico dei giunti variando i parametri di processo, permettendo di trarre alcune considerazioni sui criteri da seguire durante la fabbricazione dei giunti. In particolare, si è osservato che:

- per il TS1, il miglior tempo di trattamento è funzione del gas, quindi, utilizzando l'aria, un tempo di 60 s potrebbe essere sufficiente, mentre con l'ossigeno è necessario un aumento della durata fino a 300 s per ottenere risultati migliori. A sua volta, considerando l'equivalenza statistica di alcuni risultati ottenuti con i campioni TS2, l'utilizzo di un trattamento LPP ad aria, in linea di principio, permette di adottare contemporaneamente bassi valori sia di potenza che di tempo, portando a TSS equivalenti a quelli ottenuti con valori più alti dei parametri. Quando vengono sottoposti all'ossigeno, entrambi i substrati mostrano TSS paragonabili a quelli dei migliori campioni trattati ad aria, ma per TS1 solo al livello di potenza più alto. Tali risultati suggerirebbero in entrambi i casi l'adozione dell'aria come gas di lavoro al posto dell'ossigeno, grazie a caratteristiche di compromesso tra prestazioni ed economicità.
- per quanto riguarda i campioni TP1 e TP2, anche se leggermente diversi nella chimica, la stessa combinazione di parametri di processo (150 W - 300 s) ha fornito la condizione ottimale di TSS, dimostrando che, in entrambi i casi, migliori prestazioni meccaniche possono essere raggiunte aumentando la potenza e la durata del trattamento. In questa condizione, il notevole miglioramento di TSS rispetto al controllo può giustificare l'impiego di un trattamento LPP prolungato e ad alta potenza, specialmente quando vengono utilizzati substrati in PA6.6 (caso TP2).

## 7. Analisi statistica del trattamento laser con tecniche DoE

Le prove sperimentali, che sono state svolte in parte presso il laboratorio dell'Università di Genova e in parte presso l'azienda IPG Photonics, sono mirate a valutare l'efficacia del trattamento laser, quale metodo di pulizia e attivazione della superficie di substrati in CFRP, e il suo conseguente effetto sulla resistenza meccanica dei giunti incollati. , il trattamento laser è stato studiato negli ultimi anni come valida alternativa green sia ai tradizionali metodi fisici, basati sull'abrasione meccanica, che causano la delaminazione dei campioni in CFRP e sono spesso difficili da riprodurre, sia ai trattamenti chimici, fonte di numerosi problemi ambientali. In questo studio, quindi, è stata effettuata una campagna sperimentale, fondata sull'approccio statistico del Design of Experiments (DoE), al fine di analizzare l'effetto della preparazione superficiale tramite laser sulla resistenza meccanica dei giunti in CFRP, la quale è stata misurata attraverso prove di trazione a taglio, attuate secondo normativa [24,25].

### 7.1 Campagna sperimentale

Prima di affrontare l'analisi degli effetti del parametro laser, sono state effettuate alcune ispezioni visive della superficie per capire l'interazione tra il raggio laser e il substrato, con l'obiettivo di evitare l'eccessiva fusione della matrice e la bruciatura della fibra.

Una grande influenza in termini di danno superficiale è legata al riscaldamento della superficie. A questo proposito, l'energia dell'impulso per ogni set-up di parametri dipende dalla potenza dell'impulso e dalla frequenza, quindi entrambi gli RSD hanno gli stessi valori di energia per ogni set-up. Variando la distanza focale, cambia il diametro dello spot, che di conseguenza cambia il parametro comunemente chiamato fluenza, che può essere calcolato come:

$$F = \frac{4E}{\pi d^2} \quad (16)$$

È possibile notare una notevole differenza nella figura 57, dove si confrontano i campioni realizzati utilizzando i valori massimi e minimi di fluenza.

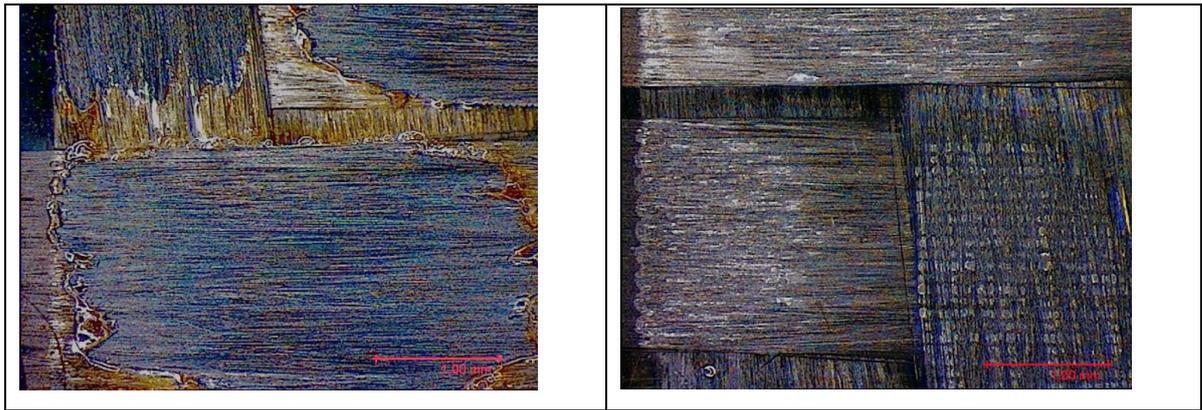


Fig. 57 – Superficie ottenuta usando (a)  $F=10,73 \text{ J/cm}^2$  e (b)  $F= 0,25 \text{ J/cm}^2$ .

L'analisi morfologica ha evidenziato una generica forte interazione tra raggio laser e materiale. Si è osservato sperimentalmente che la resina è trasparente al raggio laser a questa lunghezza d'onda, che viene invece assorbita dalla fibra di carbonio. In Figura 58 è stata chiaramente evidenziata la differenza tra lo strato di resina non modificato e le fibre parzialmente scoperte.

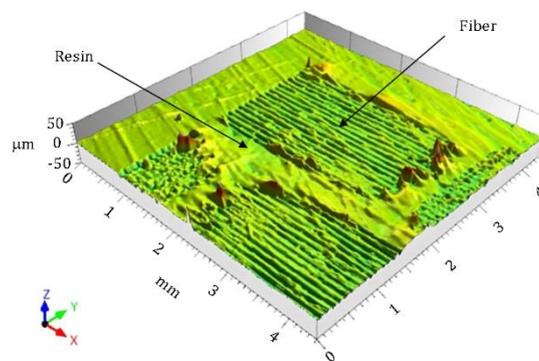


Fig. 58 – Morfologia superficiale del campione n° 1 - Response Surface Design 2.

### 7.1.1 Sorgente laser

Il trattamento superficiale dei campioni è stato realizzato utilizzando un laser in fibra di itterbio (modello YPLN-2-20x500-300), prodotto da IPG Photonics (Fig. 59). Esso fornisce una potenza media di uscita fino a 300 W e forme d'onda d'impulso regolabili nell'intervallo di 20-500 ns. Il laser viene attivato esternamente, tramite software, in un'ampia gamma di frequenze di ripetizione degli impulsi (2-4000 kHz), offre un'energia fino a 2 mJ e la possibilità

di scalare la potenza media indipendentemente da quest'ultima. Un isolatore in output assicura un'elevata stabilità della potenza in uscita e consente di processare materiali anche altamente riflettenti. La macchina si presenta come un piccolo modulo, raffreddato ad aria, che non richiede manutenzione. È confezionato in una robusta custodia, che ne garantisce il funzionamento anche in ambienti industriali difficili. Il formato interamente in fibra consente una facile regolazione della potenza di picco e/o della frequenza di ripetizione degli impulsi, senza influire sui parametri del fascio in uscita, rendendo questo tipo di laser adatto anche al trattamento delle superfici.



Fig. 59 – Laser in fibra di itterbio

## 7.2 Procedura sperimentale

Prima del trattamento laser i campioni in CFRP [26] sono stati accuratamente sgrassati con acetone, allo scopo di rimuovere il più possibile eventuali tracce di olii e impurità presenti sulla superficie e, da allora in poi, sono sempre stati maneggiati indossando i guanti.

Inizialmente è stata scelta la configurazione del progetto sperimentale, i cui risultati sono stati poi analizzati con le tecniche di Design of Experiments. Si è deciso, infatti, di utilizzare tre

fattori di controllo e un intervallo simmetrico per ciascuno di essi, costituito da tre livelli, di cui uno centrale e due estremi. Sono state effettuate cinque replicazioni del trattamento centrale e una replicazione dei trattamenti sui vertici e sulle facce, secondo la figura 60. Questo approccio è stato adottato perché consente di modellare in modo efficiente i risultati del processo con il minor numero possibile di test.

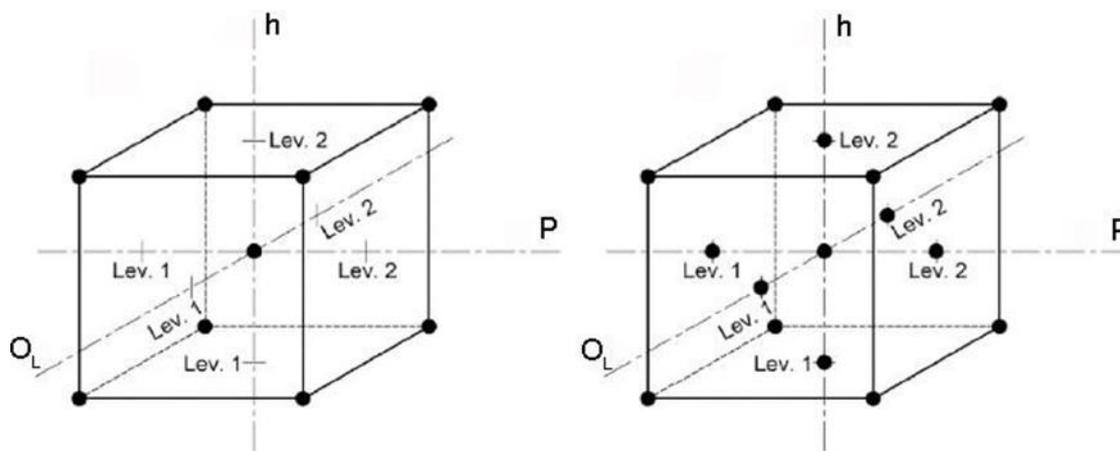


Fig. 60 – Progetto fattoriale scelto

### 7.2.1 Prove di trazione

Le prove di trazione sono state effettuate ai sensi della normativa EN 1465:2009 (Fig. 61). La resistenza a taglio è determinata applicando agli aderendi una forza di trazione che è parallela all'area di legame e all'asse principale del campione. Il risultato riportato è la forza osservata o stress alla rottura.

I giunti sono stati testati quindi ad una velocità di spostamento della traversa mobile di 1,3 mm/min, utilizzando una macchina di prova universale Instron 8802, dotata di cella di carico da 50 kN. Per rendere possibile un corretto afferraggio nelle morse della macchina, è stata garantita un'area 25x25 mm<sup>2</sup>. Al fine di consentire l'allineamento del carico, minimizzare la flessione dei campioni nella zona di giunzione e garantire una sollecitazione di puro taglio, tasselli dello stesso spessore del campione sono stati posti anch'essi all'interno delle morse di afferraggio.

Dunque, la normativa recita che bisogna posizionare il giunto in modo simmetrico nelle morse, con ogni presa (50 ± 1) mm dal bordo più vicino della zona di sovrapposizione. Si aziona la macchina in modo che la sollecitazione sul giunto di

prova aumenti ad una velocità costante. Questa dovrebbe essere tale che esso si rompa in un periodo di  $(65 \pm 20)$  s. Si registra la forza più elevata durante la rottura come forza di rottura di quel campione.

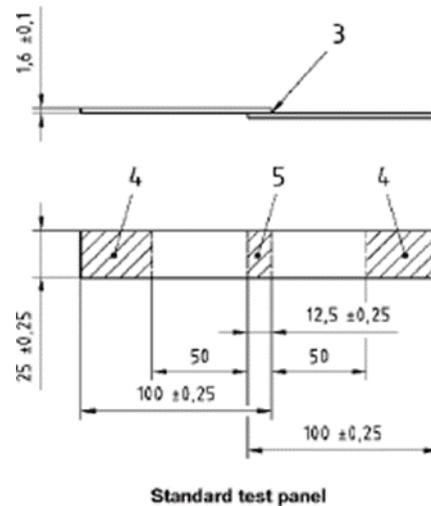


Fig. 61 – Dimensioni in mm del giunto da testare secondo la normativa EN 1465:2009

### 7.3 Valutazione statistica dei dati tramite tecniche DoE

Sono stati eseguiti due progetti fattoriali, in cui le variabili in ingresso scelte sono la potenza, il pitch e l'overlap lateral, mentre la variabile di risposta è la Tensile Shear Strength [MPa], ossia la resistenza a taglio, calcolata come rapporto tra la forza massima, misurata con le prove di trazione, e l'area di incollaggio.

Il software Design-Expert 12 (StatEase) è stato utilizzato per implementare l'analisi statistica dei due progetti, partendo dalla creazione della matrice degli esperimenti (Tab. 18, 19), resa possibile dopo aver selezionato un progetto fattoriale completo  $2^3$ .

Tab. 18 – Matrice degli esperimenti del Progetto 1

		Factor 1	Factor 2	Factor 3
Std	Run	A:Potenza	B:Pitch	C:Overlap Lat
		W	Mm	mm
1	11	20	0,05	0,05
2	16	60	0,05	0,05
3	7	20	0,1	0,05
4	12	60	0,1	0,05
5	10	20	0,05	0,1
6	9	60	0,05	0,1
7	15	20	0,1	0,1
8	6	60	0,1	0,1
9	17	20	0,075	0,075
10	1	60	0,075	0,075
11	18	40	0,05	0,075
12	14	40	0,1	0,075
13	2	40	0,075	0,05
14	4	40	0,075	0,1
15	13	40	0,075	0,075
16	3	40	0,075	0,075
17	5	40	0,075	0,075
18	8	40	0,075	0,075

Tab. 19 – Matrice degli esperimenti del Progetto 2

		Factor 1	Factor 2	Factor 3
Std	Run	A:Potenza	B:Pitch	C:Overlap Lat
		W	Mm	mm
1	11	20	0,05	0,05
2	17	60	0,05	0,05
3	3	20	0,1	0,05
4	19	60	0,1	0,05
5	18	20	0,05	0,1
6	4	60	0,05	0,1
7	15	20	0,1	0,1
8	16	60	0,1	0,1
9	8	20	0,075	0,075
10	1	60	0,075	0,075
11	10	40	0,05	0,075
12	2	40	0,1	0,075
13	6	40	0,075	0,05
14	13	40	0,075	0,1
15	9	40	0,075	0,075
16	12	40	0,075	0,075

17	14	40	0,075	0,075
18	7	40	0,075	0,075
19	5	40	0,075	0,075

#### 7.4 Analisi dei risultati

Le matrici dell'esperimento, complete del valore di risposta in termini di TSS per entrambi gli scenari descritti (chiamati rispettivamente Risposta 1 e Risposta 2) sono riportate nella Tabella 20.

Tabella 20 - Risposta in termini di TSS delle articolazioni trattate con il laser per entrambi gli scenari.

Std	Fattore 1		Fattore 2	Fattore 3	Response Surface Design 1	Response Surface Design 2
	P: (W)	Potenza	h: Passo (mm)	ol: sovrapposizione laterale (mm)	TSS (MPa)	TSS (MPa)
1	20		0.05	0.05	17.63	17.19
2	20		0.05	0.1	19.93	20.13
3	20		0.075	0.075	19.76	16.03
4	20		0.1	0.05	15.19	19.40
5	20		0.1	0.1	19.31	18.48
6	40		0.05	0.075	18.50	16.64
7	40		0.075	0.05	17.16	18.95
8	40		0.075	0.1	19.43	18.03
9	40		0.075	0.075	20.22	16.09
10	40		0.075	0.075	20.61	16.32
11	40		0.075	0.075	19.93	16.73
12	40		0.075	0.075	19.77	16.26
13	40		0.075	0.075	19.42	16.80
14	40		0.1	0.075	18.10	16.89
15	60		0.05	0.05	11.52	18.90
16	60		0.05	0.1	13.64	16.96
17	60		0.075	0.075	14.47	16.39
18	60		0.1	0.05	9.44	21.71
19	60		0.1	0.1	12.90	16.54

#### 8.4.1 Response Surface Design 1: scenario defocalizzato

L'ANOVA per lo scenario defocalizzato (Tabella 21) risulta in un modello significativo (valore F di 112,75). Con un Central Composite Face-Centered (CCF) Design è possibile modellare sia i coefficienti di regressione del primo e del secondo ordine che le eventuali interazioni. Il CCF è un fattoriale completo  $2^k$ , a cui sono stati aggiunti punti centrali e  $2*k$  posti al centro dei lati di ogni quadrato.

Tabella 21 - ANOVA per il Response Surface Design 1.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	197.47	6	32.19	112.75	<0.0001	significant
P	87.55	1	87.55	299.93	<0.0001	
h	3.62	1	3.62	12.42	0.0042	
O <sub>L</sub>	21.17	1	21.17	72.51	<0.0001	
P <sup>2</sup>	16.23	1	16.23	55.59	<0.0001	
h <sup>2</sup>	4.28	1	4.28	14.67	0.0024	
O <sub>L</sub> <sup>2</sup>	4.32	1	4.32	14.79	0.0023	
Residual	3.50	12	0.2929			
Lack of Fit	2.69	8	0.3362	1.65	0.3297	not significant
Pure Error	0.8134	4	0.2033			
Cor Total	200.97	18				

In base alle ipotesi fatte, un fattore di controllo, o una combinazione di fattori di controllo, è statisticamente significativo se il p-value è inferiore al livello di significatività  $\alpha$ , pari a 0,05. Di conseguenza, ci sono diversi termini di primo o secondo ordine che producono un effetto significativo sulla modifica dei valori TSS. In particolare, i parametri rilevanti sono elencati nella tabella 22 in ordine decrescente della Somma dei quadrati, perché indica la proporzione della variabilità totale attribuibile al fattore.

Tabella 22 - Fattori di controllo significativi per il Response Surface Design 1

Source	Sum of Squares
P	87.55
O <sub>L</sub>	21.17
P <sup>2</sup>	16.23
O <sub>L</sub> <sup>2</sup>	4.32
h <sup>2</sup>	4.28
h	3.62

Quando un fattore quadratico è statisticamente significativo, la sua risposta non cambia linearmente, passando dal livello basso a quello alto, ma la sua variazione è quadratica, come si vedrà chiaramente in seguito, grazie alla Response Surface Methodology.

Inoltre, il Lack of Fit non è significativo, quindi il modello di regressione lineare del secondo ordine descritto dalla Eq. codificata (14) si adatta ai valori sperimentali.

$$TSS = 20,13 - 2,81P - 0,5016h + 1,53OL - 0,0024Ph - 0,1389POL + 0,3620hOL - 3,75P^2 - 7,33h^2 + 5,86 OL^2 \quad (17)$$

Il comportamento atteso del TSS sui giunti realizzati con substrati trattati al laser con diversi setup può essere ottenuto dall'Eq. (14). I parametri sono riportati in variabili codificate usando +1 per un livello alto e -1 per un livello basso. La codifica ha due vantaggi: scalare i fattori alla stessa grandezza rende più facile valutare l'importanza relativa di ogni fattore, e pone l'intercetta del modello,  $\beta_0$ , al centro del disegno sperimentale. I coefficienti di regressione nell'Eq. (17) suggeriscono un effetto positivo della sovrapposizione laterale, mentre l'aumento della potenza o del passo ha un effetto negativo sul TSS.

La differenza di segno tra i coefficienti di pitch e di sovrapposizione laterale potrebbe essere sorprendente, considerando che i parametri rappresentano entrambi la sovrapposizione tra gli spot. Tuttavia, si può trovare una spiegazione ricordando che in questo primo disegno il fascio è defocalizzato e che il passo e la sovrapposizione laterale sono la distanza tra i centri degli spot, rispettivamente nella direzione del

fascio e ortogonale ad esso. Per questo motivo, possono avere effetti diversi sull'accumulo di calore sul materiale trattato. In particolare, una leggera riduzione del passo è probabilmente suggerita, al fine di ottenere una superficie sufficientemente ruvida e non semplicemente pulita, garantendo l'adesione micromeccanica del giunto.

#### 7.4.2 Response Surface Design 2: scenario focalizzato

Simile al caso precedente, l'ANOVA per lo scenario focalizzato (tabella 23) risulta in un modello significativo (valore F di 57,51).

Tabella 23 - ANOVA per il Response Surface Design 2.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	43.65	6	7.27	57.51	<0.0001	significant
P	0.0529	1	0.0529	0.4182	0.5300	
h	1.02	1	1.02	8.08	0.0148	
O <sub>L</sub>	3.62	1	3.62	28.62	0.0002	
PO <sub>L</sub>	10.41	1	10.41	82.33	<0.0001	
hO <sub>L</sub>	6.28	1	6.28	49.62	<0.0001	
O <sub>L</sub> <sup>2</sup>	22.26	1	22.26	175.98	<0.0001	
Residual	1.52	12	0.1265			
Lack of Fit	1.14	8	0.1420	1.49	0.3704	not significant
Pure Error	0.3818	4	0.0954			
Cor Total	45.17	18				

Come nel caso precedente, ci sono diversi parametri che producono un effetto significativo sulla modifica dei valori TSS. Per confrontarli con il disegno fattoriale 1 nella tabella 22, i parametri rilevanti sono elencati nella tabella 24 in ordine decrescente della somma dei quadrati.

Tabella 24 - Fattori di controllo significativi per il disegno fattoriale 2

Source	Sum of Squares
$O_L^2$	22.26
$PO_L$	10.41
$hO_L$	6.28
$O_L$	3.62
h	1.02

In questo caso, la potenza è significativa solo se combinata con la sovrapposizione laterale, a differenza del Response Surface Design 1, in cui è molto più efficace. La sovrapposizione laterale è chiaramente un parametro importante, sia considerato da solo, che in combinazione con gli altri due fattori. Questa configurazione ha infatti fornito un raggio laser focalizzato, quindi la traccia lasciata dal raggio è certamente più significativa. Va notato che, al contrario, le prove di Response Surface Design 1 sono state effettuate con un raggio laser defocalizzato. Quindi, poiché il diametro dello spot era maggiore, l'apporto di calore specifico era inferiore rispetto alla configurazione del setup Response Surface Design 2. È ragionevole valutare che la sovrapposizione degli spot, espressa sia dal passo che dalla sovrapposizione laterale, era meno rilevante almeno come effetto combinato con la potenza, poiché gli spot erano comunque sovrapposti in ogni trattamento e questo evidentemente non ha causato grandi cambiamenti nel TSS, essendo la fluenza inferiore. Ciò che è stato decisivo nel discernere i trattamenti superficiali dei campioni del Response Surface Design 1 è, come abbiamo detto, la potenza, probabilmente come il parametro più legato all'energia.

Di seguito, l'equazione codificata del secondo modello (Eq.18):

$$TSS = 16,38 - 0,1160P + 0,3198h - 0,6177O_L + 0,2294Ph - 1,14PO_L - 0,8858hO_L - 0,3072P^2 + 0,4672h^2 + 2,11 O_L^2 \quad (18)$$

L'Eq. (18) evidenzia l'impatto della combinazione potenza-sovrapposizione laterale e il segno negativo del suo coefficiente mostra che più alto è il livello dei fattori, più

basso è il TSS. Inoltre, in questo modello il segno dei coefficienti del passo e della sovrapposizione è invertito rispetto al precedente. Infatti, più aumenta il passo, più aumenta il TSS. L'aumento del TSS dovuto ad una minore sovrapposizione degli spot nella direzione di scansione può essere attribuito alla focalizzazione del laser; infatti lo spot colpisce una zona più piccola del materiale. La sovrapposizione laterale diventa più significativa a scapito della potenza perché influisce sulla lavorazione del materiale nella direzione di carico. Considerando, infine, il coefficiente negativo della combinazione pitch-lateral overlap, si potrebbe ipotizzare che una maggiore sovrapposizione almeno in una direzione sia necessaria per non ridurre eccessivamente il TSS.

### 7.5 Analisi della superficie di risposta

La Response Surface Methodology è stata impiegata per determinare le impostazioni ottimali per ogni fattore e per prevedere il comportamento dei giunti in altre condizioni di configurazione.

#### 7.5.1 Response Surface design 1: scenario defocalizzato

In questa configurazione, il più alto valore di TSS è rilevabile sulla superficie con  $OL = 0,01$  mm. Infatti, come già notato nell'equazione codificata, se  $OL$  aumenta, TSS fa lo stesso. Il comportamento peggiore è stato riscontrato per i giunti 15 e 18 che sono infatti gli unici realizzati con  $OL = 0.05$  mm e  $P = 60$  W. L'analisi macrografica del campione 15 è riportata in Fig. 62.

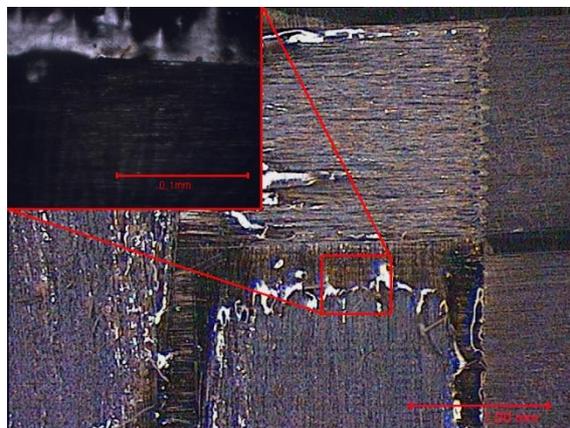


Fig. 62 – Superficie ottenuta usando  $OL = 0,05$  mm  $P = 60$  W e  $h = 0,05$  mm.

Era visibile una bruciatura della resina, che dava un effetto peggiorativo sulla TSS. La Fig. 63 confronta le superfici di risposta ottenute variando la potenza e il passo e fissando la sovrapposizione laterale. Tutte e tre le superfici modellano una variabile di risposta con curvatura, e mostrano un massimo posto al centro del dominio. Quindi, prendendo in considerazione solo l'analisi ANOVA, la potenza è sicuramente particolarmente significativa, ma allo stesso modo, spot troppo sovrapposti nella direzione ortogonale al fascio comportano un eccessivo riscaldamento del materiale e riducono la TSS. A sostegno di ciò, se diamo un'occhiata ai test, anche i campioni trattati con valori di potenza inferiori, ma con  $OL = 0,05$  mm, hanno in generale caratteristiche meccaniche piuttosto scadenti. Pertanto, emerge anche che la potenza e la sovrapposizione laterale sono fattori significativi presi singolarmente, come suggerisce l'ANOVA di questo progetto, poiché nessuna combinazione di parametri è influente.

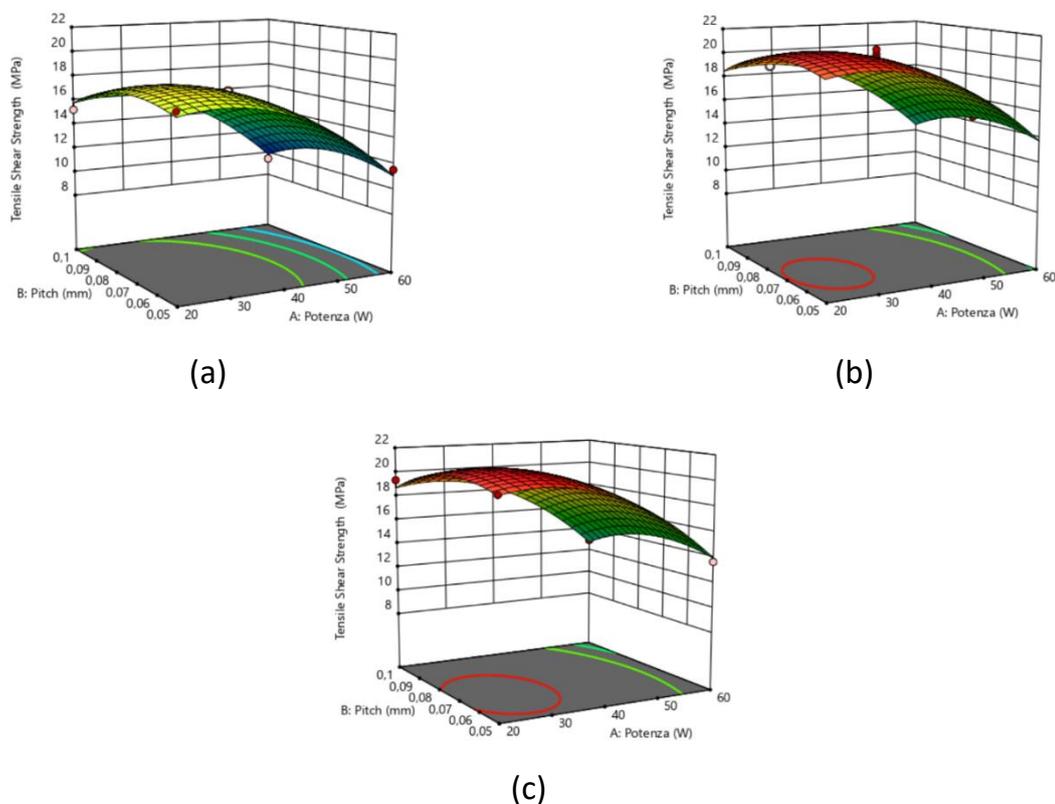


Fig. 63 – Superfici di risposta Design 1: (a)  $OL = 0.05$  mm; (b)  $OL = 0.075$  mm; (c)  $OL = 0.1$  mm.

Usando un approccio simile, è possibile osservare le superfici in funzione del passo e della sovrapposizione laterale, mantenendo fissa la potenza (Fig. 64).

La condizione migliore può essere individuata impostando  $P = 40 \text{ W}$  e abbiamo due possibili punti massimi, per i quali  $h$  è uguale a  $0,075 \text{ mm}$  in entrambi i casi, mentre  $OL$  potrebbe essere  $0,05 \text{ mm}$  o  $0,1 \text{ mm}$ . Poiché anche  $OL_2$  è statisticamente molto significativo, considerando anche le tre superfici precedenti, possiamo dire che il punto con il TSS più alto è il secondo (impostazione:  $P = 40 \text{ W}$ ,  $h = 0.075$ ,  $OL = 0.1$ ).

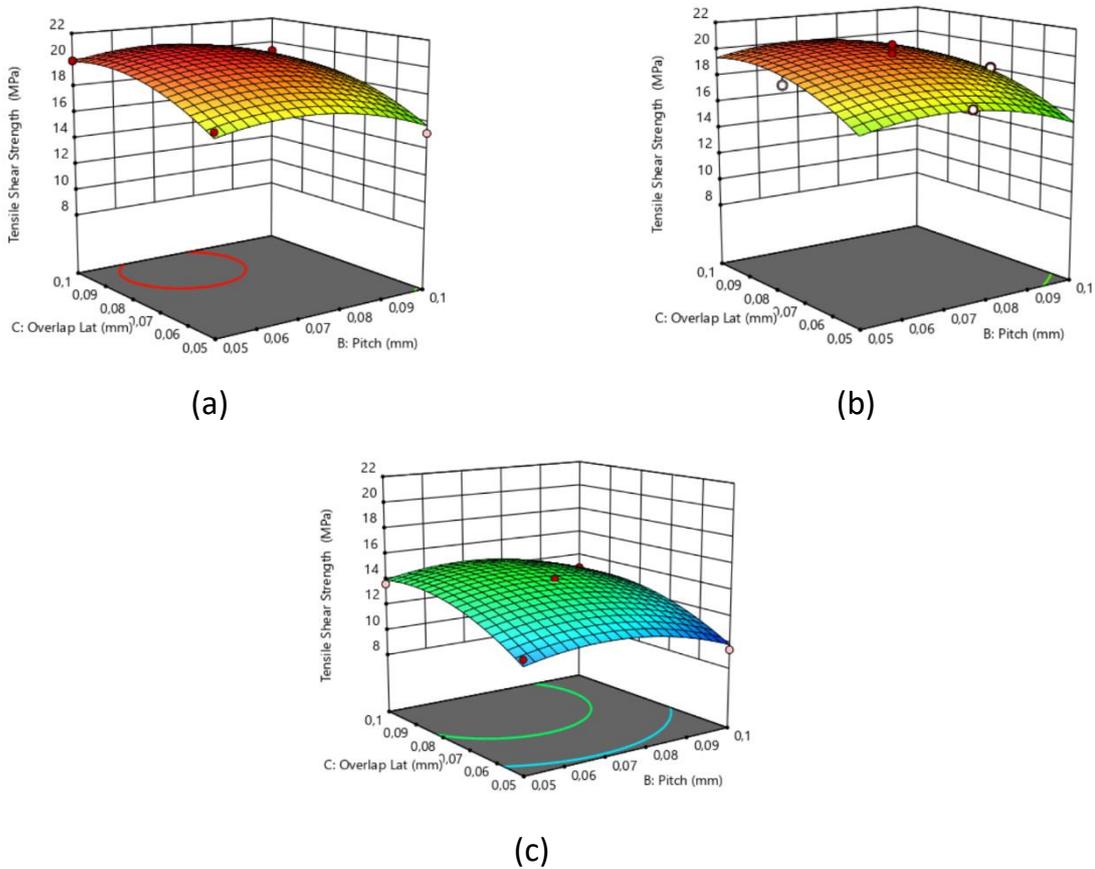
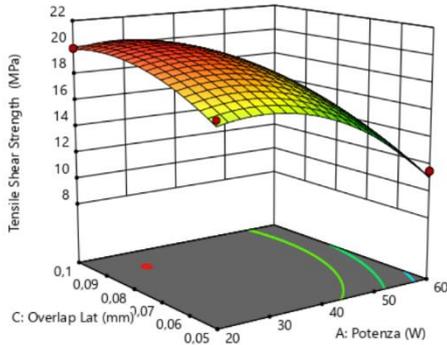


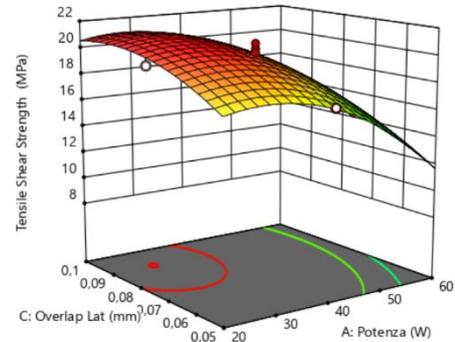
Fig. 64 – Superfici di risposta Design 1: (a)  $P = 20 \text{ W}$ ; (b)  $P = 40 \text{ W}$ ; (c)  $P = 60 \text{ W}$ .

Infine, le ultime tre superfici (Fig. 65) hanno un andamento simile a quelle di fig. 63, ma mostrano una curvatura più pronunciata, perché nell'Eq. (1) il fattore  $P_2$  ha un coefficiente maggiore di  $h_2$  ( $2,44$  vs  $1,25$ ). È comunque chiaro che il massimo si trova sulla superficie con un passo di  $0,075 \text{ mm}$ , il che è coerente con le osservazioni già fatte per altre superfici.

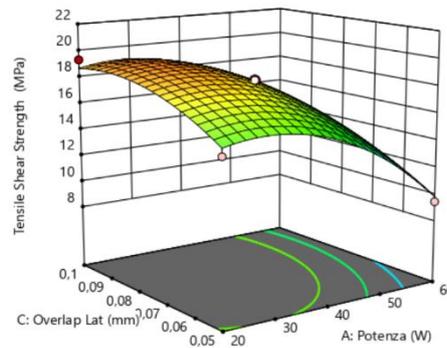
In sintesi, sia dalla campagna sperimentale che dalla previsione fornita dal modello, l'ottimale del dominio corrisponde al setup:  $P = 40 \text{ W}$ ,  $h = 0,075$ ,  $o_L = 0,1$ .



(a)



(b)



(c)

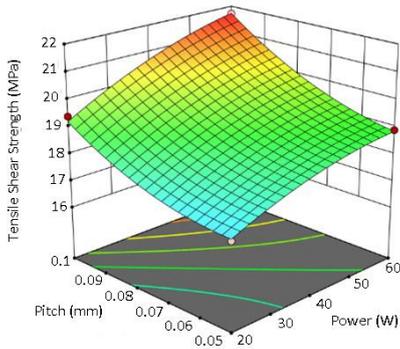
Fig. 65 – Superfici di risposta Design 1: (a)  $h = 0.05 \text{ mm}$ ; (b)  $h = 0.075 \text{ mm}$ ; (c)  $h = 0.1 \text{ mm}$ .

### 7.5.2 Response Surface Design 2: scenario focalizzato

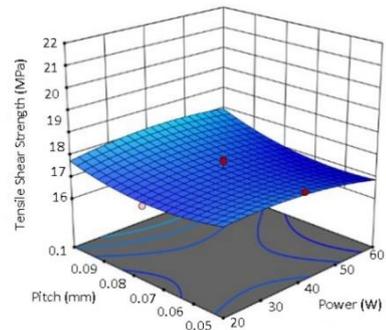
Nel secondo scenario, le superfici di risposta sono molto diverse dal progetto 1 (Fig. 66). In generale, è possibile osservare superfici con una curvatura più lieve, perché l'unico fattore significativo è la sovrapposizione laterale al quadrato. La superficie per la configurazione  $o_L = 0,05 \text{ mm}$  ha un andamento molto inclinato, e il suo massimo corrisponde a  $h = 0,1 \text{ mm}$  e  $P = 60 \text{ W}$ , che si adatta perfettamente all'analisi statistica. Infatti, le combinazioni  $p_{OL}$  e  $h_{OL}$  avevano un coefficiente negativo nell'equazione codificata e, poiché il raggio laser è focalizzato, si suggerisce che gli spot non sono altamente sovrapposti in entrambe le direzioni, e contemporaneamente che la

potenza ad alto livello si combina con la sovrapposizione laterale a basso livello. Per  $o_L = 0,075$  mm la superficie ha il suo minimo, secondo quanto osservato nell'equazione del modello.

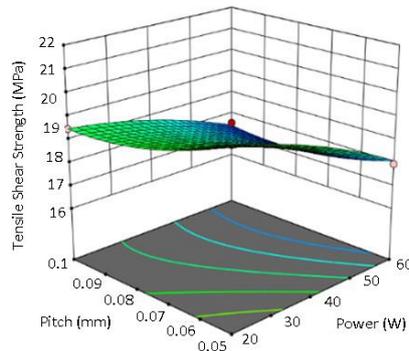
Infine, nella Fig. 63(c) ( $o_L = 0,1$  mm) troviamo una superficie speculare rispetto alla Fig. 63a, e l'optimum si trova per  $h = 0,05$  mm e  $P = 20$  W. I valori TSS in questi due punti massimi sono estremamente comparabili.



(a)



(b)

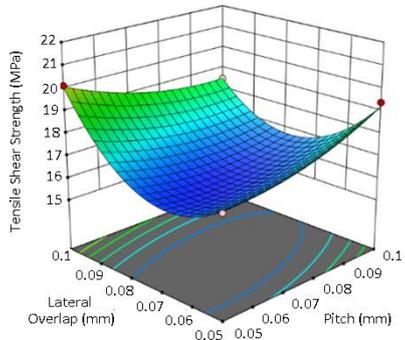


(c)

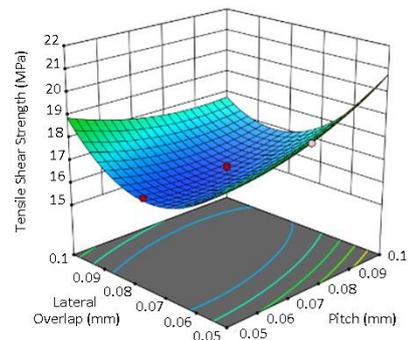
Fig. 66 – Superfici di risposta Design 2: (a)  $o_L = 0.05$ ; (b)  $o_L = 0.075$ ; (c)  $o_L = 0.1$ .

La Fig. 67 conferma i valori massimi di TSS appena osservati per la superficie di risposta in Fig. 66. Confrontando questi risultati con quelli ottenuti nel Response Surface Design 1 per la stessa configurazione, la curvatura presenta una concavità opposta ed emerge quindi come in questo caso le repliche del setup centrale abbiano valori medi di TSS piuttosto bassi. Sicuramente in questo disegno sperimentale  $o_L$  è il parametro più significativo, mentre potenza e passo devono essere posizionati in

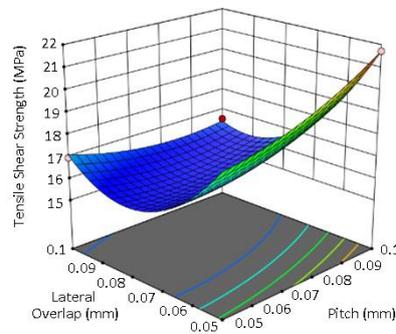
modo opposto al livello assunto dalla sovrapposizione laterale, al fine di garantire caratteristiche meccaniche adeguate ai giunti.



(a)



(b)



(c)

Fig. 67 – Superfici di risposta Design 2: (a)  $P = 20$  W; (b)  $P = 40$  W; (c)  $P = 60$  W.

Le superfici in Fig. 68 confermano quanto osservato in precedenza, ma hanno una concavità simile a quella del Response Surface Design 1.

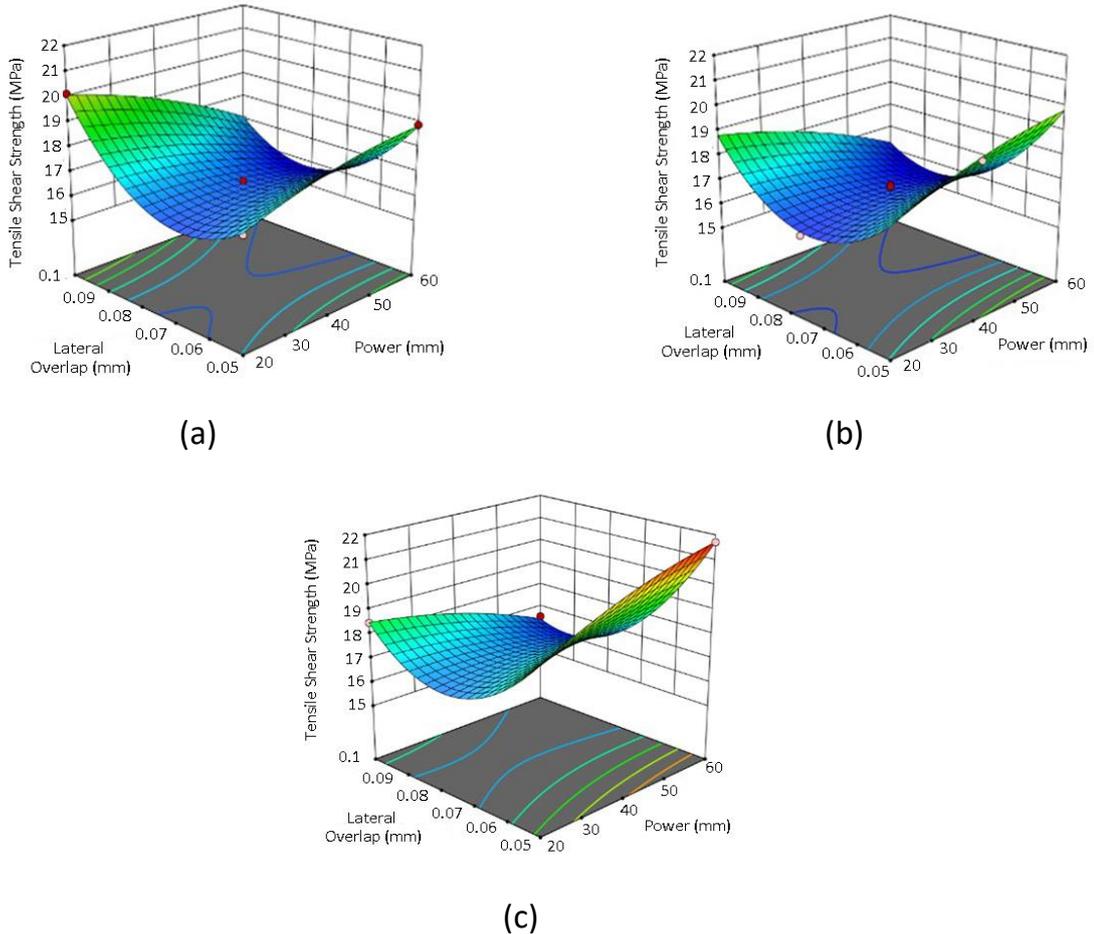


Fig. 68 – Superfici di risposta Design 2: (a)  $h = 0,05$  mm; (b)  $h = 0,075$  mm; (c)  $h = 0,1$  mm.

## 7.6 Conclusioni

Un laser a fibra di itterbio è stato usato come metodo di pulizia e di trattamento superficiale per gli aderenti CFRP al fine di realizzare giunti adesivi omogenei. Pertanto, in questo studio, è stato adottato un approccio RSM per identificare i parametri di configurazione ottimali e creare un modello per prevedere il comportamento dei giunti per parametri non testati. Sono state utilizzate diverse distanze focali per creare due scenari: è emerso che, laddove la distanza focale è inferiore, la potenza è il parametro più significativo, perché compensa un minore

input termico sul materiale. Se il trattamento, invece, viene eseguito con un raggio laser focalizzato, il pattern creato sulla superficie, e quindi il grado di sovrapposizione dello spot, è determinante. In particolare, l'ANOVA mostra che la sovrapposizione laterale, ovvero la distanza tra gli spot nella direzione ortogonale al raggio, è il parametro più influente nello scenario focalizzato, probabilmente perché, a differenza del passo, lo stress viene applicato lungo questa direzione.

Il modello sviluppato permette la previsione di valori che non sono stati testati sperimentalmente e fornisce l'optimum per i due disegni di superficie di risposta, in particolare:

- Disegno defocalizzato:  $P = 40 \text{ W}$ ,  $h = 0,075 \text{ mm}$ ,  $OL = 0,1 \text{ mm}$
- Design focalizzato:  $P = 60 \text{ W}$ ,  $h = 0,1 \text{ mm}$ ,  $OL = 0,05 \text{ mm}$  e  $P = 20 \text{ W}$ ,  $h = 0,05 \text{ mm}$ ,  $OL = 0,1 \text{ mm}$

I due trattamenti sono paragonabili in termini di grandezza del TSS e questo può essere spiegato dal fatto che nel secondo trattamento la minore potenza è compensata da una minore distanza tra gli spot nella direzione di scansione, che causa un maggiore riscaldamento del materiale

Sicuramente questo lavoro può essere ulteriormente consolidato, eseguendo alcuni test con i parametri che identificano l'ottimale, possibilmente con più di una replica. Se i risultati fossero confermati, potrebbe essere interessante investigare un altro dominio, al fine di aumentare la TSS dei giunti, o confrontare la sorgente laser utilizzata, in termini di energia massima disponibile e potenza massima, con altre sorgenti aventi caratteristiche diverse.

Il percorso intrapreso durante questo ciclo triennale di Dottorato si è focalizzato sul ruolo sempre più importante delle tecniche di incollaggio in molti campi applicativi. Questi ultimi, infatti, hanno dimostrato i loro indiscutibili vantaggi rispetto ad altre tecniche convenzionali di unione non smontabile: perciò l'incollaggio risulta essere una delle principali procedure di giunzione impiegate nelle industrie chimiche e alimentari, ma anche nel settore automobilistico e aerospaziale. Il principale materiale oggetto di questo percorso di Dottorato è stato un materiale composito

rinforzato con fibra di carbonio a 5 o 7 strati (CFRP). Uno degli aspetti più importanti per garantire una buona qualità del giunto è la preparazione superficiale dei substrati, allo scopo di pulirli da eventuali contaminanti e realizzare una rugosità superficiale opportuna, che favorisca le forze di adesione.

Il laser, infatti, è una tecnologia di recente applicazione e sviluppo, che ha già raggiunto caratteristiche che la rendono competitiva in numerosi campi. In particolare, l'ultima frontiera tecnologica, rappresentata dai laser in fibra, possiede notevoli rendimenti nella trasformazione di energia e garantisce un tempo minimo di interazione con il materiale, rendendo inoltre molto flessibili le lavorazioni. Queste caratteristiche, unite alle dimensioni compatte, fanno del laser un'apparecchiatura facilmente integrabile in diversi impianti produttivi.

Il lavoro svolto ha permesso di identificare i parametri di set-up che hanno dato le migliori prestazioni in termini di resistenza al taglio, considerando eventuali condizioni equivalenti da un punto di vista statistico. Questo aspetto è particolarmente importante in considerazione dell'ottimizzazione del processo del ciclo di fabbricazione; infatti, è possibile massimizzare l'efficienza del giunto limitando il costo energetico per il trattamento.

L'uso delle tecniche DoE è riconosciuto come un supporto metodologico significativo anche per la pianificazione e la sostenibilità della produzione di giunti incollati, che tuttavia non può essere intesa separatamente dalle valutazioni sperimentali. Piuttosto, può aiutare nell'interpretazione dei risultati, minimizzando il tempo richiesto per raggiungere le condizioni ottimali da un sistema.

## APPENDICE A

**Tabella A1** - Confronto degli aumenti di TSS per ogni setup (Predicted Mean - CJ) per TS1.

Giunti di controllo (CJ) TSS = 18,83 Mpa				
Aria				
	Media prevista (PM)		Delta - PM vs CJ	
	Tempo di trattamento		Tempo di trattamento	
Potenza	60 s	300 s	60 s	300 s
100 W	25.95	23.91	37.81%	26.98%
150 W	27.77	25.73	47.48%	36.64%
Ossigeno				
	Media prevista (PM)		Delta - PM vs CJ	
	Tempo di trattamento		Tempo di trattamento	
Potenza	60 s	300 s	60 s	300 s
100 W	24.3	22.5	29.05%	19.49%
150 W	25.0	26.2	32.77%	39.14%

**Tabella A2** - Confronto degli aumenti di TSS per ogni setup (Predicted Mean - CJ) per TS2.

Giunti di controllo (CJ) TSS = 25,70 MPa				
Aria				
	Media prevista (PM)		Delta - PM vs CJ	
	Tempo di trattamento		Tempo di trattamento	
Potenza	60 s	300 s	60 s	300 s
100 W	30.4	28.3	18.29%	10.12%
150 W	29.8	30.8	15.95%	19.84%
Ossigeno				
	Media prevista (PM)		Delta - PM vs CJ	
	Tempo di trattamento		Tempo di trattamento	
Potenza	60 s	300 s	60 s	300 s
100 W	29.7	28.6	15.56%	11.28%
150 W	30.0	28.7	16.73%	11.67%

**Tabella A3** - Confronto degli aumenti di TSS per ogni setup (Predicted Mean - CJ) per TP1 e TP2.

TP1 - Giunti di controllo (CJ) TSS = 0,60 MPa				
	Media prevista (PM)		Delta - PM vs CJ	
	Tempo di trattamento		Tempo di trattamento	
Potenza	60 s	300 s	60 s	300 s
50 W	2.7	3.6	350.00%	500.00%
150 W	2.7	3.6	350.00%	500.00%
TP2 - Giunti di controllo (CJ)TSS= 1,62 MPa				
	Media prevista (PM)		Delta - PM vs CJ	
	Tempo di trattamento		Tempo di trattamento	
Potenza	60 s	300 s	60 s	300 s
50 W	2.3	3.4	41.98%	109.88%
150 W	5.2	6.3	220.99%	288.89%

## Bibliografia

- [1] Chen S, Wang S, Wang Y, Guo B, Li G, Chang Z, et al. Surface modification of epoxy resin using He/CF<sub>4</sub> atmospheric pressure plasma jet for flashover withstanding characteristics improvement in vacuum. *Appl Surf Sci* 2017;414:107–13. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.278>.
- [2] Jofre-Reche JA, Pulpytel J, Fakhouri H, Arefi-Khonsari F, Martín-Martínez JM. Surface treatment of polydimethylsiloxane (PDMS) with atmospheric pressure rotating plasma jet. Modeling and optimization of the surface treatment conditions. *Plasma Process Polym* 2016;13:459–69. <https://doi.org/10.1002/ppap.201500118>.
- [3] Kehrer M, Rottensteiner A, Hartl W, Duchoslav J, Thomas S, Stifter D. Cold atmospheric pressure plasma treatment for adhesion improvement on polypropylene surfaces. *Surf Coatings Technol* 2020;403:126389. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126389>.
- [4] Mrcic I, Bäuerle T, Ullitzsch S, Lorenz G, Rebner K, Kandelbauer A, et al. Oxygen plasma surface treatment of polymer films—Pellethane 55DE and EPR-g-VTMS. *Appl Surf Sci* 2021;536:147782. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147782>.
- [5] Dighton C, Rezai A, Ogin SL, Watts JF. Atmospheric plasma treatment of CFRP composites to enhance structural bonding investigated using surface analytical techniques. *Int J Adhes Adhes* 2019;91:142–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.03.010>.
- [6] Pizzorni M, Lertora E, Mandolino C. Low pressure plasma treatment of CFRP substrates for adhesive bonding: an investigation of joint durability under severe temperature-moisture conditioning. *Int J Adhes Adhes* 2020;99:102592. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102592>.
- [7] Sun C, Min J, Lin J, Wan H. Effect of atmospheric pressure plasma treatment on adhesive bonding of carbon fiber reinforced polymer. *Polymers (Basel)* 2019;11. <https://doi.org/10.3390/polym11010139>.
- [8] Yang G, Yang T, Yuan W, Du Y. The influence of surface treatment on the tensile properties of carbon fiber-reinforced epoxy composites-bonded joints. *Compos Part B Eng* 2019;160:446–56. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.095>.
- [9] Maroofi A, Navab Safa N, Ghomi H. Atmospheric air plasma jet for improvement of paint adhesion to aluminium surface in industrial applications. *Int J Adhes Adhes* 2020;98:102554. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102554>.
- [10] Ting JAS, Rosario LMD, Lacdan MCC, Lee H V., De Vero JC, Ramos HJ, et al. Enhanced adhesion of epoxy-bonded steel surfaces using O<sub>2</sub>/Ar microwave plasma treatment. *Int J Adhes Adhes* 2013;40:64–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.07.009>.
- [11] Žigon J, Kovač J, Zaplotnik R, Saražin J, Šernek M, Petrič M, et al. Enhancement of strength of adhesive bond between wood and metal using atmospheric plasma treatment. *Cellulose* 2020;27:6411–24. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03212-8>.
- [12] Pizzorni M, Gambaro C, Lertora E, Mandolino C. Effect of process gases in vacuum plasma treatment on adhesion properties of titanium alloy substrates. *Int J Adhes Adhes* 2018;86:113–22. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2018.07.007>.
- [13] Loutas TH, Kliafa PM, Sotiriadis G, Kostopoulos V. Investigation of the effect of green laser pre-treatment of aluminum alloys through a design-of-experiments approach. *Surf Coatings Technol*

2019;375:370–82. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.044>.

- [14] Kazemi M, Saghafian H. Application of response surface methodology in determining the optimal wear properties of the titanium carbide reinforced AISI H13 hot working tool steel fabricated by pulsed laser method. *Surf Coatings Technol* 2020;404:126478. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126478>.
- [15] Mandolino C, Obeidi M, Lertora E, Brabazon D. Comparing the adhesion strength of 316L stainless steel joints after laser surface texturing by CO2 and fiber lasers. *Int J Adv Manuf Technol* 2020;109:1059–69. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05639-6>.
- [16] Lutey AHA, Moroni F. Pulsed laser texturing for improved adhesive-bonded polyethylene (PE) joints. *Int J Adhes Adhes* 2020;102:102676. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102676>.
- [17] Palmieri FL, Ledesma RI, Dennie JG, Kramer TJ, Lin Y, Hopkins JW, et al. Optimized surface treatment of aerospace composites using a picosecond laser. *Compos Part B Eng* 2019;175:107155. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107155>.
- [18] Mandolino C, Lertora E, Gambaro C. Influence of cold plasma treatment parameters on the mechanical properties of polyamide homogeneous bonded joints. *Surf Coatings Technol* 2017;313:222–9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.071>.
- [19] Pizzorni M, Lertora E, Gambaro C, Mandolino C, Salerno M, Prato M. Low-pressure plasma treatment of CFRP substrates for epoxy-adhesive bonding: an investigation of the effect of various process gases. *Int J Adv Manuf Technol* 2019;102:3021–35. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03350-9>.
- [20] ASTM D 1002-05. Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal). *Standards* 2005:1–5. <https://doi.org/10.1520/D1002-10.on>.
- [21] Bendato I, Cassettari L, Mosca M, Mosca R. A design of experiments/response surface methodology approach to study the economic sustainability of a 1 MWe photovoltaic plant. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;51:1664–79. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.074>.
- [22] Bellotti D, Cassettari L, Mosca M, Magistri L. RSM approach for stochastic sensitivity analysis of the economic sustainability of a methanol production plant using renewable energy sources. *J Clean Prod* 2019;240:117947. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117947>.
- [23] Montgomery DC. *Design and Analysis of Experiments*, 10th Edition. 2019.
- [24] Sorrentino L., Polini W., Bellini C., Parodo G, *Surface treatment of CFRP: influence on single lap joint performances*, Elsevier, Adhesion and Adhesives, 2018
- [25] Schweizer M., Meinhard D., Ruck S., Riegel H., *Adhesive bonding of CFRP: a comparison of different surface pre-treatment strategies and their effect on the bonding shear strength*. *J Adhes Sci Technol* 2017;4243:0
- [26] Mandolino C., Lertora E., Genna S., Leone C., Gambaro C., *Effect of laser and plasma surface cleaning on mechanical properties of adhesive bonded joints*, Elsevier, 2015
- [27] Leone C., Papa I., Tagliaferri F., Lopresto V., *Investigation of CFRP laser milling using a 30W Q-switched Yb:YAG fiber laser: Effect of process parameters on removal mechanisms and HAZ formation*, *Composites Part A*, 2014; 55: 129-142.

- [28] Krelinga S., Fischer F., Delmdahl R., Gäbler F., Dilgera K., Analytical characterization of CFRP laser treated by excimer laser radiation, Elsevier, Physiscs Procedia, 2013
- [29] H.A. Lutey A., Moroni F., Pulsed laser texturing for improved adhesive-bonded polyethylene (PE) joints, Elsevier, Adhesion and Adhesives, 2020
- [30] Chengcheng S., Junying M., Jianping L et al., The effect of laser ablation treatment on the chemistry, morphology and bonding strength of CFRP joints, Elsevier, Adhesion and Adhesives, 2018