



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Tecnologie di scale-up del processo di produzione di materiali ibridi  
metallo polimero basati su sfere/grani cavi

*G. Barbieri, M. Schwarz*

Report RdS/2012/105

TECNOLOGIE DI SCALE-UP DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DI MATERIALI IBRIDI METALLO POLIMERO  
BASATI SU SVERE/GRANI CAVI

G. Barbieri, M. Schwarz (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica

Progetto: Risparmio di energia elettrica nei mezzi di trasporto: nuovi materiali e componenti innovativi per i  
mezzi di trasporto

Responsabile del Progetto: Giuseppe Barbieri, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>5</b>
<i>Processo di granulazione</i> .....	5
<i>Implementazione delle apparecchiature e scale-up del processo</i> .....	7
<i>Qualificazione del processo</i> .....	8
<i>Processo di realizzazione dei campioni di pannello sandwich</i> .....	11
<b>Prove meccaniche</b> .....	<b>12</b>
<i>Attrezzatura e procedura di prova</i> .....	12
<b>Risultati delle prove di compressione e flessione</b> .....	<b>13</b>
<i>Conclusioni</i> .....	15

## Sommario

Il lavoro è inquadrato nell'ambito delle attività sul Progetto 3.5 "Risparmio di energia elettrica nei mezzi di trasporto: nuovi materiali e componenti innovativi per i mezzi di trasporto" dell' AdP ENEA-MSE, obiettivo realizzativo F .

I materiali metallici con struttura cellulare sono considerati tra i più promettenti per l'ottenimento di significativi risparmi energetici nel campo dei trasporti. E' un dato di fatto che, negli organismi viventi, tutte le strutture leggere e al contempo resistenti, siano caratterizzate da un più o meno alto grado di vuoto: ossa, gusci, spugne, ecc. La ricerca e l'industria, hanno proposto diverse tipologie di materiali spugnosi o schiume, inizialmente per lo più a base polimerica e più recentemente metallica. Le schiume metalliche permettono di coniugare proprietà diverse come leggerezza, duttilità, assorbimento di energia, con un deciso incremento di stabilità alle alte temperature, proprietà ricercata nell'ambito delle applicazioni ai mezzi di trasporto.

Diverse sono le morfologie di schiume metalliche e i relativi procedimenti per ottenerle. Nel presente rapporto sono presentati i risultati di attività relative ad una tipologia innovativa, formata assemblando granuli porosi di alluminio con l'ausilio di resine polimeriche. La sperimentazione ha riguardato l'intero ciclo di fabbricazione dei granuli e il loro impiego per la realizzazione di campioni di pannello sandwich con "pelli" in alluminio. I pannelli sono stati caratterizzati con prove meccaniche. Particolare interesse è stato rivolto alle possibilità di *scale-up* del processo, per produrre, sia pure con attrezzature di laboratorio, quantità significative di materiali.

Il manufatto realizzato (sandwich) ha mostrato favorevoli proprietà meccaniche e presenta margini per l'ottimizzazione, mediante idonea scelta di dimensioni dei granuli, tipo di legante, spessore e materiale delle pelli.

## Introduzione

Oggetto delle attività presentate è stato lo *scale-up* del processo e delle attrezzature per la realizzazione di materiali cellulari ibridi metallo-polimero basati su sfere/grani cave. In particolare la sperimentazione è stata finalizzata all'ottenimento di granuli con porosità e dimensioni controllate, in vista del loro impiego per la costruzione di pannelli sandwich. I pannelli così ottenuti sono formati da:

- due facce o "pelli" esterne in lamiera di alluminio;
- un *core* costituito assemblando, con un legante, granuli di alluminio porosi;
- lo stesso legante che rende solidali i granuli effettua il collegamento tra pelli e core.

Il processo generale si compone delle seguenti fasi:

- granulazione delle polveri metalliche, con l'ausilio di leganti;
- pirolisi per l'eliminazione del legante e l'ottenimento della struttura metallica porosa;
- vagliatura dei granuli, con riciclaggio di quelli fuori specifica;
- assemblaggio dei granuli e delle lamiere con resine per la creazione di pannelli sandwich;
- prove meccaniche.

Per lo *scale-up* del processo è stato predisposto un impianto in scala pre-pilota, in grado di produrre fino a 2500 g/giorno di granuli.

## Processo di granulazione

La granulazione consiste nell'ottenere granuli partendo da polvere di alluminio commerciale. Per creare delle porosità si è deciso di additivare la polvere di alluminio con della resina termoindurente. La scelta della resina termoindurente è stata dettata dal fatto che questa una volta polimerizzata e indurita non si liquefa scaldandola nuovamente. In questo modo è possibile eliminarla senza causare la rottura dei granuli. Tra le resine termoindurenti, sicuramente le epossidiche sono le maggiormente diffuse. La resina utilizzata per la granulazione indurisce a 150°C. La procedura di granulazione prevede pertanto una prima fase di miscelazione della resina con la polvere di alluminio. L'impianto utilizzato per la miscelazione è lo stesso utilizzato per la granulazione: in questo modo non c'è necessità di trasferire la miscela da un contenitore all'altro con conseguente risparmio di tempo e di materie prime.

La granulazione avviene utilizzando un legante organico miscelato in acqua. Il rapporto in peso acqua/legante è stato aumentato rispetto alle prove precedenti, fino a raggiungere un rapporto 1:1 con lo scopo di incrementare le porosità nei granuli. Con questo rapporto acqua/legante sono state effettuate svariate prove di granulazione con diversi rapporti in peso polvere di alluminio/resina epossidica come riportato in Tabella 1.

Prova ID	Rapporto in peso resina epossidica/polvere di alluminio
1	1/13
2	1/8
3	1/4.5
4	1/1

Tabella 1

Il tempo di granulazione è contenuto in 10-15 min. In questo modo si è riusciti ad aumentare la produttività fino a 2000-2500 g/giorno. I granuli ottenuti hanno mostrato buona consistenza, eccetto quelli ottenuti con

la prova 4. Quindi la composizione di riferimento è quella della prova 3 ed in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è riportata un'immagine dei granuli.



**Figura 1**

I granuli riportati in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono stati prima essiccati a 80°C in stufa. Successivamente sono stati trattati termicamente a 470°C in argon fluente per eliminare tramite pirolisi il legante e la resina epossidica. Dalla **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** si vede come la distribuzione granulometrica sia abbastanza dispersa. Infatti è difficile controllare la velocità di accrescimento dei granuli durante la granulazione. Pertanto è necessario setacciare i granuli per separare la frazione granulometrica desiderata, mentre le altre frazioni possono essere tranquillamente riprocessate, previa macinazione, per ottenere altri granuli della frazione granulometrica richiesta.

I granuli dopo il trattamento termico presentano una migliore consistenza e delle macroporosità come mostrato in Figura 2 confermando che l'additivazione della resina ha portato alla creazione di porosità senza pregiudicare la resistenza meccanica dei granuli.



**Figura 2**

### *Implementazione delle apparecchiature e scale-up del processo*

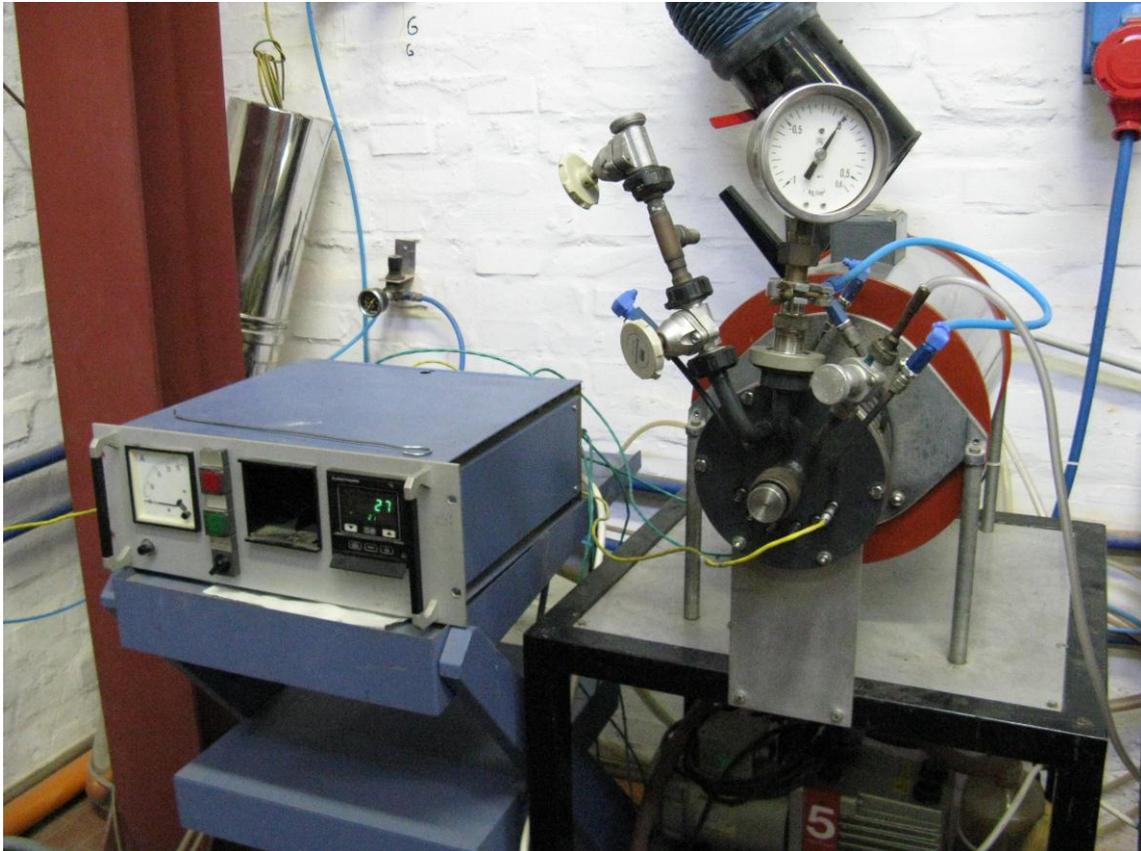
Le attività, in questa fase, si sono concentrate nell'individuare ed allestire le apparecchiature necessarie al controllo di alcuni parametri critici e all'aumento della produttività giornaliera.

Con riferimento a quest'ultimo punto, si è proceduto all'allestimento dell'attrezzatura riportata in Figura 3. Questa consiste in un contenitore di polietilene posto leggermente inclinato e con al centro uno spruzzatore rotante per il dosaggio della miscela acqua-agente granulante utilizzata per la granulazione. Operativamente, la miscela acqua-agente granulante si pone all'interno dell'imbuto separatore posto in alto a destra rispetto al contenitore. Questa miscela viene spruzzata all'interno del contenitore con l'ausilio dello spruzzatore rotante alimentato dall'aria compressa. Sfruttando il rotolamento della polvere di alluminio lungo le pareti del contenitore si ha la formazione dei granuli. La produttività giornaliera può arrivare a 2000-2500 g/giorno attraverso la produzione di singoli batch da circa 500g/h.



**Figura 3: immagine frontale e laterale del sistema di granulazione in scala laboratorio**

Si è poi proceduto con l'allestimento ed l'installazione di un forno per la pirolisi dei componenti organici. Questa apparecchiatura visibile in Figura 4 è completa di programmatore/regolatore di temperatura al fine di avere un'elevata riproducibilità dei cicli termici.

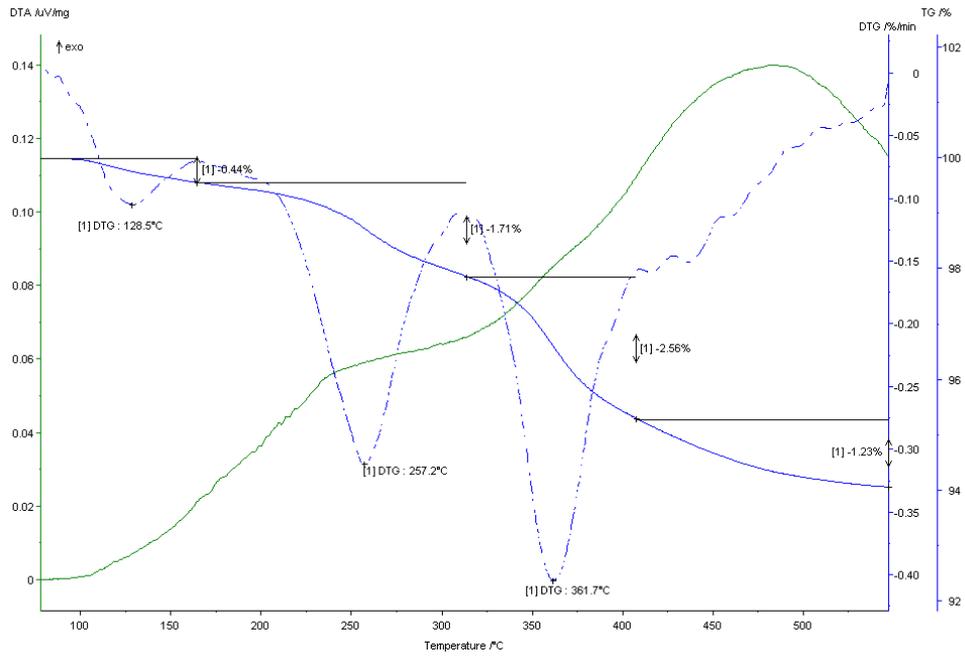


**Figura 4: forno di pirolisi con relativo sistema di programmazione/regolazione**

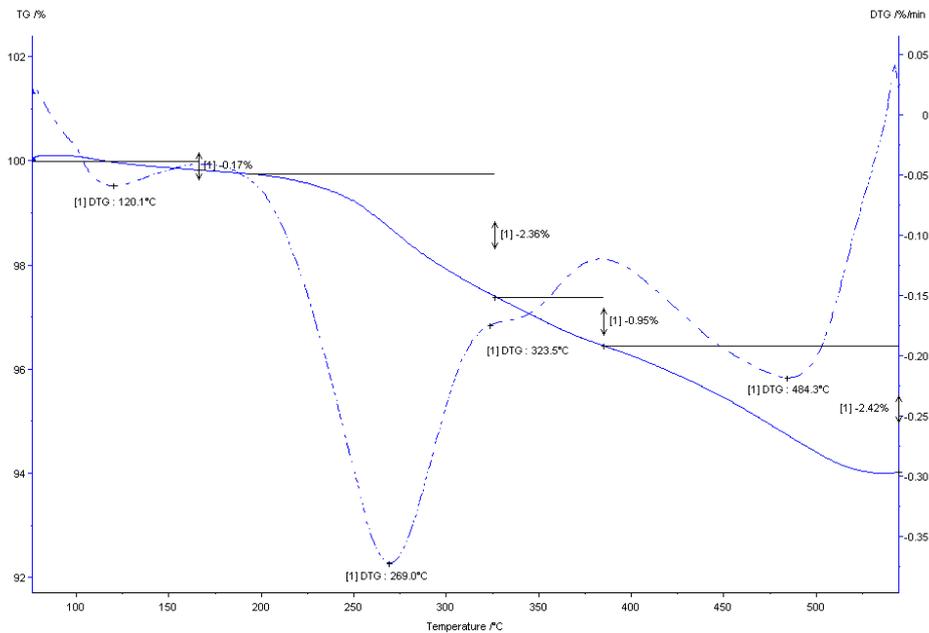
Il forno è costituito da un tubo di acciaio flangiato all'estremità per evitare l'entrata di aria. L'uscita dei gas avviene all'interno di un sistema di aspirazione forzata al fine di garantire un'efficace eliminazione dei prodotti di pirolisi. Il controllo della temperatura è effettuato con una termocoppia di regolazione posta sul tubo di acciaio e con una di controllo collocata in prossimità del campione e collegata ad un registratore. Con il programmatore è possibile definire la rampa di riscaldamento ( $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ), la temperatura di pirolisi (max  $550^{\circ}\text{C}$ ) e la rampa di raffreddamento ( $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ).

### *Qualificazione del processo*

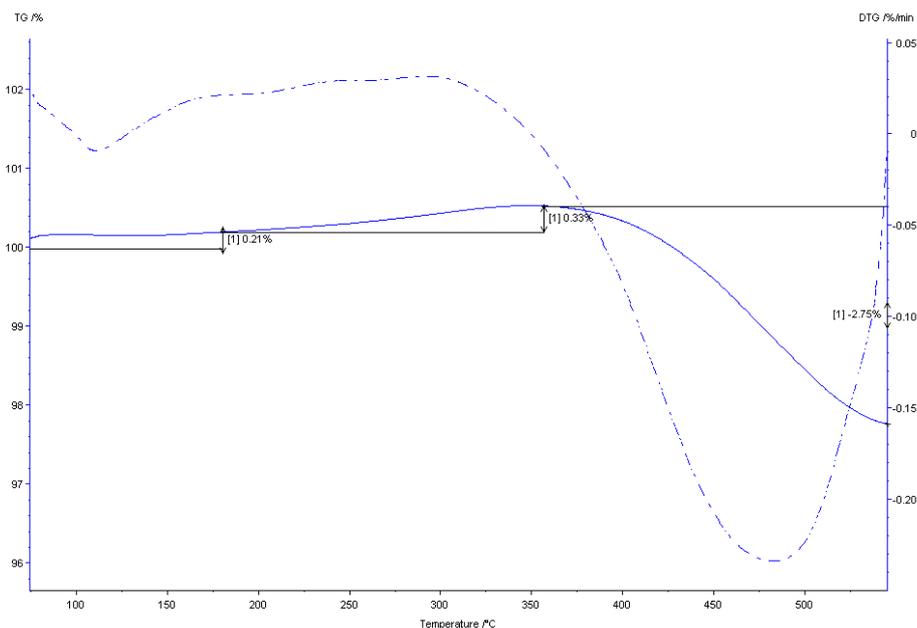
La qualificazione del processo è stata effettuata tramite l'esecuzione di prove granulazione-pirolisi-sinterizzazione finalizzate alla definizione dei parametri operativi di riferimento. In particolare, sono stati preparati dei granuli utilizzando polvere di alluminio e resina epossidica in rapporto in peso 4.5:1 e una miscela acqua-agente granulante con un rapporto in peso 1:1. I granuli, dopo essiccamento, sono stati trattati termicamente al fine di eliminare la resina epossidica e aumentarne la resistenza meccanica. Sono state pertanto fatte delle prove di pirolisi e di sinterizzazione fino a  $500^{\circ}\text{C}$ . Per comprendere meglio il meccanismo di pirolisi e sinterizzazione sono state fatte dei test termogravimetrici (TGA). I risultati sono riportati nelle Figure Figura 5 Figura 6 Figura 7.



**Figura 5: TGA in argon (Tmax=550 $^{\circ}\text{C}$ )**



**Figura 6: TGA in aria (Tmax=550 $^{\circ}\text{C}$ )**



**Figura 7: TGA in aria dei granuli precedentemente analizzati in argon (Tmax=550°C)**

La TGA in argon ed aria hanno entrambe rivelato una perdita di peso totale di circa il 6%. Questo dato è compatibile con la perdita di peso riscontrata dopo a pirolisi a 470°C per 2 ore pari a circa il 10% considerando il fatto che l’analisi TGA è stata condotta senza stasi alla temperatura massima. Effettuando l’analisi TGA in aria sui granuli già trattati in argon si è riscontrata un’ulteriore perdita di peso pari a circa il 3%. dovuta presumibilmente all’ossidazione di tracce di carbonio, residuo della pirolisi. Per mettere in evidenza eventuali fenomeni ossidativi della polvere è stata determinata la densità teorica dei granuli dopo trattamento in argon, aria e argon+aria, rispettivamente. I risultati ottenuti tramite analisi con il picnometro ad elio sono riportati in Tabella 2.

<b>Trattamento termico</b>	<b>Densità (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>Argon</b>	<b>2.6</b>
<b>Aria</b>	<b>3.4</b>
<b>Argon+aria</b>	<b>2.6</b>

**Tabella 2: densità teorica dei granuli in funzione del trattamento termico**

Considerato che la densità teorica dell’alluminio è circa 2.7 g/cm<sup>3</sup> e quella dell’ossido di alluminio è 3.9 g/cm<sup>3</sup>, si vede che il trattamento in aria causa una profonda ossidazione della polvere, mentre al contrario non succede con il post-trattamento in aria seguente quello in argon. A tutto ciò si accompagna un’accettabile resistenza meccanica dei granuli: pertanto un trattamento in argon a circa 500°C seguito da uno in aria sempre a 500°C sembra essere maggiormente promettente sia dal punto di vista della completa eliminazione degli additivi organici sia da quello della consistenza meccanica.

### *Processo di realizzazione dei campioni di pannello sandwich*

I campioni sono stati realizzati utilizzando della lamiera di alluminio avente spessore 1.5mm. Per poter confrontare i dati della caratterizzazione meccanica con quelli ottenuti con campioni commerciali si sono prodotti campioni aventi le seguenti dimensioni approssimative:

- Campioni per le prove di flessione: 150x50x15 mm<sup>3</sup>
- Campioni per le prove di compressione: 50x50x15 mm<sup>3</sup>

La procedura per l'ottenimento di questi campioni consiste nell'utilizzare un adesivo a base di resina epossidica bi-componente polimerizzabile a temperatura ambiente per avere una buona adesione tra i granuli e tra questi e la lamiera. Circa 120 g di granuli sono stati utilizzati per i campioni per le prove di flessione e circa 25 g per quelli per le prove di compressione. Quindi una volta steso uno strato di adesivo su un pezzo di lamiera, si posizionano i granuli al di sopra di adesso e si procede con l'apporto di ulteriori granuli man mano che l'adesivo è completamente polimerizzato. Per garantire, per quanto possibile, la planarità ed il parallelismo si è spianato il campione prima di incollare anche il secondo pezzo di lamiera. In Figura 1 e 2 sono riportati i campioni che sono stati prodotti seguendo questo procedimento.



**Figura 8: campione per le prove di flessione**



**Figura 9: campioni per le prove di compressione**

## Prove meccaniche

In Tabella 3 si riportano le dimensioni dei campioni.

Campione	Tipologia di prova	Dimensioni lunghezza x larghezza x spessore [mm]	Massa [g]
campione 1	compressione	50.07 x 51.36 x 13.20	42.65
campione 2	compressione	51.56 x 50.47 x 14.51	44.87
campione 1	flessione a tre punti	151.93 x 50.83 x 15.38	137.14
campione 2	flessione a tre punti	150.73 x 50.75 x 15.46	146.81

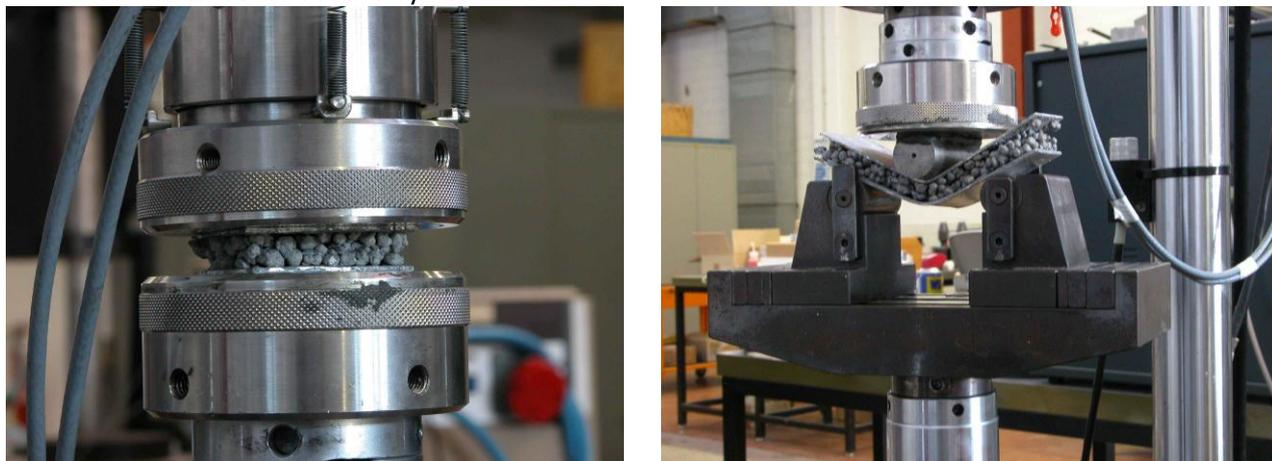
**Tabella 3: caratteristiche dei campioni sottoposti a prova**

### Attrezzatura e procedura di prova

Le prove di compressione e di flessione sono state effettuate utilizzando una macchina elettroidraulica MTS con carico massimo applicabile di 70 kN, equipaggiata con cella di carico MTS di fondo scala 100 kN (tutta la strumentazione è dotata di certificazione SIT, datata luglio 2011). Per le prove di compressione la macchina è stata attrezzata con 2 piatti, di cui quello superiore dotato di snodo sferico, per permettere una migliore distribuzione superficiale del carico. Per le prove di flessione la macchina è stata attrezzata con un punzone superiore e con un apposito supporto inferiore a due appoggi. I due sistemi di prova completi sono visibili rispettivamente (compressione e flessione) in Fig. 3.

Per le procedure di prova adottate si è fatto riferimento ai seguenti standard di comune utilizzo:

- compressione - norma ASTM C365/C365M – 11: “Standard Test Method for Flatwise Compressive Properties of Sandwich Cores”.
- flessione - norma ASTM C393/C393M – 06: “Standard Test Method for Core Shear Properties of Sandwich Constructions by Beam Flexure”.



**Figura 10: configurazione del sistema di prova rispettivamente per compressione (sin.) e flessione a tre punti (dx.)**

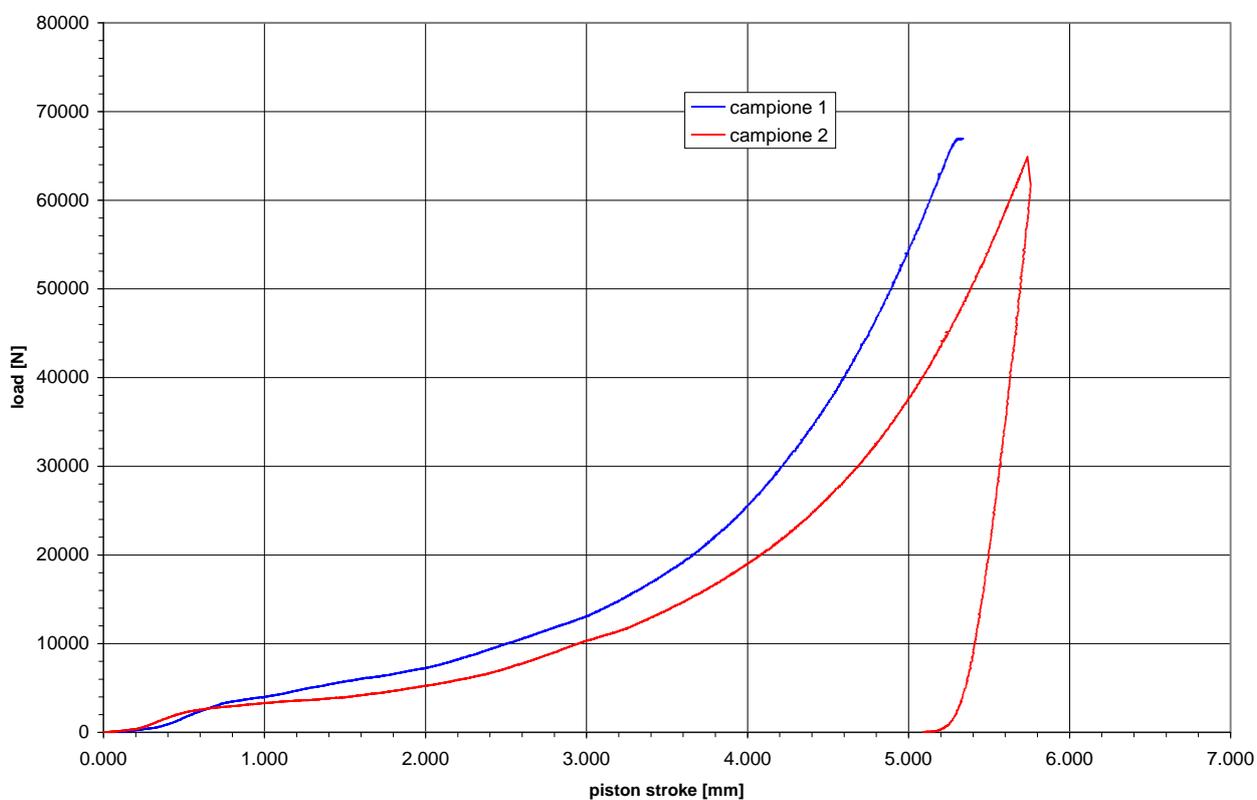
## Risultati delle prove di compressione e flessione

Nella Tabella 2 sono presentati i risultati delle prove di compressione.

Campione	Ultimate strength [MPa]	2% deflection stress [MPa]	Compressive modulus [MPa]
campione 1	26	0.15	16
campione 2	25	0.33	9

**Tabella 4: risultati prove di compressione**

I diagrammi load-piston stroke e stress-strain sono riportati in Figura 11 e Figura 12.



**Figura 11: andamento del carico in funzione della corsa del pistone**

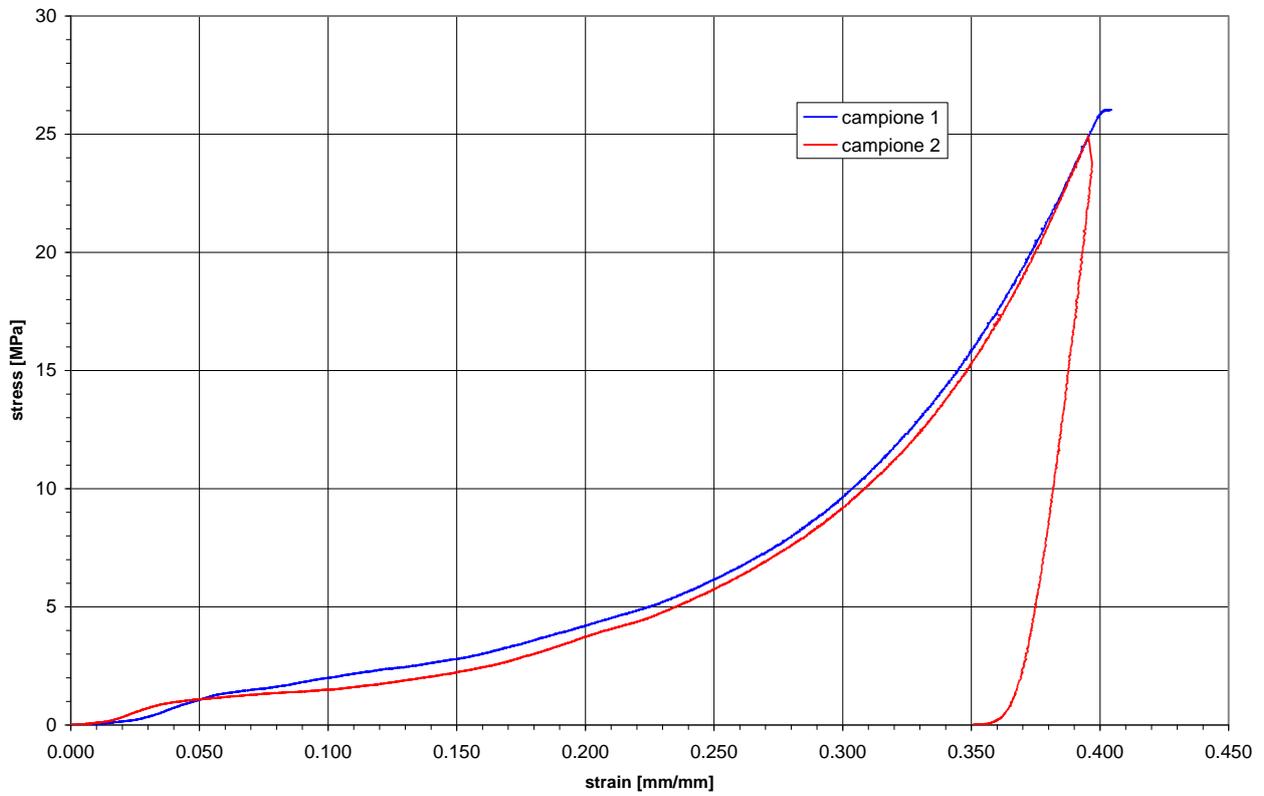


Figura 12: andamento dello sforzo in funzione della deformazione (relativa allo spessore iniziale del campione)

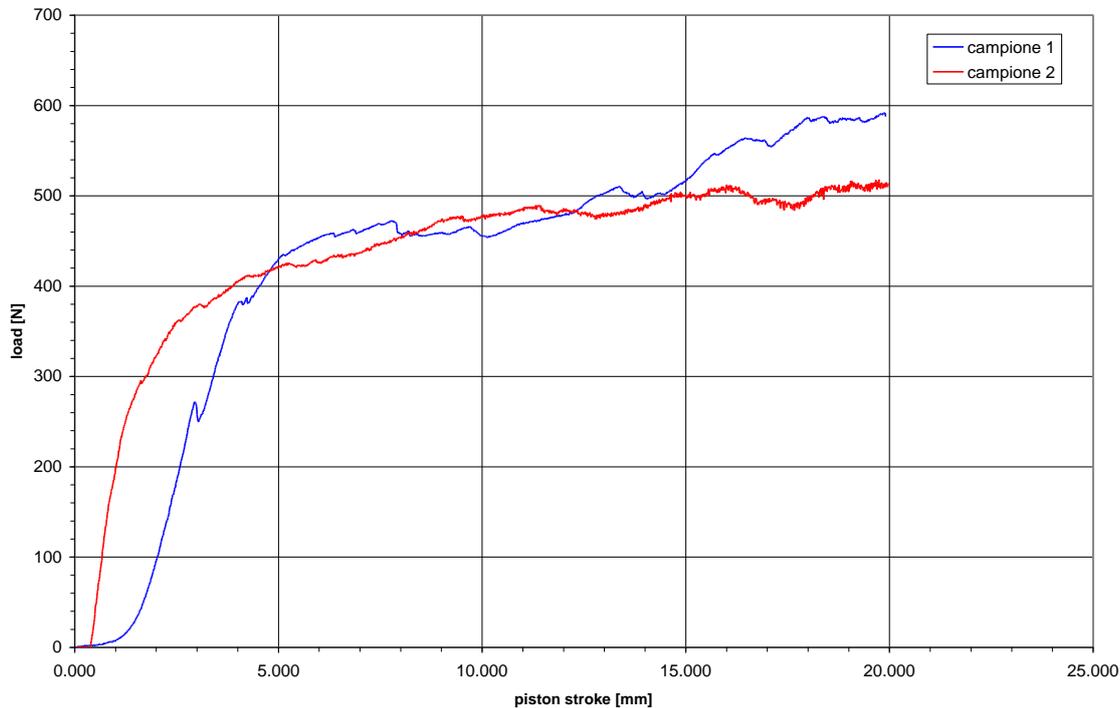
Nella

Tabella 5 sono riportati i risultati delle prove di flessione.

Campione	P max [N]	Core shear ultimate stress [MPa]	Facing stress [MPa]
campione 1	592	0.419	13.3
campione 2	518	0.366	11.6

Tabella 5: risultati prove di flessione

Il diagramma carico-spostamento del pistone è riportato in Figura 6.



**Figura 13: andamento del carico in funzione della corsa del pistone**

I campioni dopo le prove meccaniche sono visibili in Figura 14



**Figura 14: aspetto dei campioni dopo le prove di compressione (alto) e flessione**

## Conclusioni

Lo scale up ha permesso di quadruplicare il volume di lavoro ed ha portato ad un incremento di produzione di microgranuli che ore può raggiungere i 0.5 Kg/h. La produzione di pannelli con caratteristiche più ripetibili e con maggiore resistenza maggiore. A compressione si è passati per i pannelli senza filling di resina da circa 12 a più di 25 MPa di resistenza finale; per le prove di flessione, l'impiego di una quantità di resina inferiore ha portato a risultati inferiori alle attese e permangono ancora problematiche riguardo il distacco delle pelli. Va tuttavia considerato che questo tipo di processo non è stato sviluppato pannelli sandwich ma fondamentalmente per componenti a più basso costo per crashworthiness.