



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA
"TOR VERGATA"**

FACOLTA' DI INGEGNERIA

DOTTORATO DI RICERCA IN
INGEGNERIA DEI MATERIALI

CICLO DEL CORSO DI DOTTORATO
XXI

Titolo della tesi

Materiali Compositi a Matrice Polimerica Autodiagnosticanti

Nome e Cognome del dottorando

Giovanni Ruscito

A.A. 2009/2010

Docente Guida/Tutor: **Prof. Gualtiero Gusmano**

Coordinatore: **Ing. Francesca Nanni**

INDICE

ABSTRACT	5
INTRODUZIONE	7
CAP. 1	8
Monitoraggio: la problematica e le tecniche	8
1.1 Introduzione	8
1.2 L'importanza del monitoraggio.....	8
1.3 Tecniche NDT tradizionali nell'ingegneria civile.....	10
1.3.1 Gli ultrasuoni.....	10
1.3.2 Emissione acustica.....	13
1.3.3 Raggi X	15
1.4 Tecniche NDT innovative nell'ingegneria civile.....	17
1.4.1 Le fibre Ottiche.....	17
1.4.2 I piezoelettrici.....	20
BIBLIOGRAFIA	23
CAP. 2	25
I materiali compositi autodiagnostici	25
2.1 Introduzione	25
2.2 I materiali compositi autodiagnostici.....	25
2.3 Lo stato dell'arte	26
BIBLIOGRAFIA	39
CAP. 3	41
I Materiali compositi nell'ingegneria civile	41
3.1 Introduzione	41
3.2 I materiali compositi nell'ingegneria civile	41
3.3 Recupero delle strutture in calcestruzzo tramite tessuti	42
3.3.1 Rinforzo a flessione e taglio.....	44
3.3.2 Rinforzo a compressione.....	46
3.4 Recupero delle strutture in calcestruzzo tramite tondini	47
BIBLIOGRAFIA	50
CAP. 4	51
CFGFRP: Manifattura e Risultati	51
4.1 Introduzione	51
4.2 Materiali utilizzati	51
4.2.1 Resina Epossidica.....	51
4.2.2 Fibra di Vetro	51
4.2.3 Fibra di Carbonio.....	52
4.3 Tondini CFGFRP	52
4.4 Le prove di autodiagnosi	55
4.4.1 Le misure meccaniche	56
4.4.2 Le misure elettriche	56
4.5 Risultati delle Prove di Autodiagnosi.....	57
BIBLIOGRAFIA	63
CAP. 5	64
CPGFRP: Manifattura e Risultati	64
5.1 Introduzione	64

5.2	Materiali utilizzati	64
5.2.1	Le nanoparticelle di carbonio.....	64
5.3	Preparazione del Sensore.....	65
5.3.1	Procedura per la miscelazione del carbonio nella resina epossidica.....	65
5.4	Tondini CPGFRP	66
5.5	Risultati delle prove sperimentali.....	66
5.5.1	La percolazione	66
5.5.2	Le Prove di Autodiagnosi	70
5.5.2	Le Misure Calorimetriche.....	73
5.5.2	Le Misure Reologiche	76
	CONCLUSIONI	80
	CONCLUSIONI	80
	BIBLIOGRAFIA	81
CAP. 6	82
NFGFRP: Manifattura e Risultati	82
6.1	Introduzione	82
6.2	Materiali utilizzati	82
6.2.1	La resina epossidica : ARALDITE LY 554.....	82
6.2.2	Le Nano-Fibre	82
6.3	Procedura per la miscelazione delle nano-fibre di carbonio.....	83
6.4	Tondini NFGFRP.....	85
6.5	Risultati delle prove sperimentali.....	85
6.5.1	La percolazione	85
6.5.2	Le prove di autodiagnosi.....	87
6.5.3	Le Misure Reologiche.....	91
	CONCLUSIONI	96
CAP. 7	97
Manifattura e Risultati: CPGFRP applicati nel Calcestruzzo	97
7.1	Introduzione	97
7.2	La realizzazione dei tondini.....	97
7.2.1	Sensore.....	98
7.2.2	Rinforzo	98
7.3	Le travi in calcestruzzo.....	99
7.4	Le misure elettriche	102
7.5	Le misure meccaniche	103
7.6	I Risultati	103
7.6.1	Cura del Calcestruzzo	104
7.6.2	Flessione a quattro punti	106
CONCLCUSIONI	110
APPENDICE	112
Materiali Compositi	112
A.1	Introduzione	112
A.2	Definizione di materiale composito.....	112
A.3	La Matrice Polimerica	112
A.3.1	Matrici termoindurenti	113
A.3.2	Resina epossidica termoindurente	113
A.4	Le fibre.....	117
A.4.1	Fibre di vetro	118
A.4.2	Fibre di carbonio.....	120
A.5	Interazione fibra-matrice.....	123

A.6 Proprietà meccaniche.....	125
A.6.1 Modulo elastico	126
A.6.2 Resistenza a rottura.....	128
BIBLIOGRAFIA	130

ABSTRACT

L'attività di ricerca svolta è stata focalizzata sullo studio e la realizzazione di Materiali Autodiagnostici: ovvero materiali con la duplice funzione strutturale e di sensore.

I materiali scelti per questo scopo sono compositi a matrice polimerica, dato il loro vasto campo applicativo e la loro grande versatilità. Il materiale realizzato consta di due parti fondamentali: il rinforzo strutturale costituito da fibre di vetro in resina epossidica e l'elemento sensibile costituito da una fase elettricamente conduttrice in carbonio in forma di fibre lunghe unidirezionali o nanoparticelle o nanofibre disperse nella resina epossidica. I compositi ibridi, realizzati in forma di tondini mediante un processo di pultrusione manuale, sono costituiti dall'elemento sensibile interno coassialmente rivestito di vetroresina. In tutti i casi l'efficienza dell'autodiagnosi è stata valutata correlando la variazione di resistenza elettrica della fase conduttrice con il carico e/o la deformazione applicati all'intero composito.

Per ciascun tipo di elemento sensibile sono stati indagati aspetti precisi:

1. nel caso degli elementi sensibili in *fibra di carbonio unidirezionali* ci si è particolarmente soffermati sull'influenza della quantità di vetro esterna sulle proprietà di autodiagnosi;
2. nei provini con elementi sensibili realizzati con *nano-particelle e nanofibre di carbonio* in resina epossidica si è indagato l'effetto della tipologia di particelle impiegate (area superficiale, dimensione, aspect ratio, ecc.) sulle proprietà di conducibilità elettrica e di autodiagnosi.

I risultati dei sensori con fibra di carbonio hanno evidenziato che questo tipo di materiale non è particolarmente adatto ad una funzione di monitoraggio continuo della sollecitazione, bensì ha interessanti applicazioni quale "sensore di guardia" con comportamento tipo "on-off". Ciò a causa del particolare meccanismo di conduzione che consente sempre un cospicuo passaggio di corrente fino alla rottura delle fibre di carbonio. La ricerca ha evidenziato che tale comportamento di guardia può essere influenzato dalla quantità di vetro che riveste l'elemento sensibile. In particolare, l'attivazione del segnale di guardia (resistenza elettrica pari ad infinito) può essere anticipato rispetto alla rottura finale del composito aumentando la quantità di vetro.

I sensori realizzati con nanoparticelle di carbonio hanno invece mostrato grande capacità di monitoraggio in continuo, e ciò a causa del fatto che in questi sistemi la conducibilità elettrica è associata ad un modello percolativo. All'aumentare del carico (e quindi della deformazione) del materiale, le particelle conduttrici vengono progressivamente allontanate le une dalle altre consentendo di registrare un graduale e continuo aumento della resistenza elettrica. In questi sistemi, tuttavia, la natura, morfologia, dimensione, area superficiale, ecc. delle nano-particelle

influenzando notevolmente la formazione del network percolativo, influenzano conseguentemente anche le proprietà di autodiagnosi. Le particelle ad elevata area superficiale hanno mostrato le migliori proprietà di autodiagnosi.

Nel passaggio dalle nanoparticelle alle nano-fibre di carbonio non ha portato i miglioramenti attesi. Questo particolare sistema è stato indagato in quanto consente teoricamente di ottenere buona conducibilità elettrica con minore quantitativo di carica grazie all'elevato aspect ratio delle nanofibre, tuttavia la manifattura degli elementi sensibili è risultata estremamente complessa. Le nanofibre commerciali, infatti, vengono fornite in forma di aggregati micrometrici e che necessitano lunghe manipolazioni con solventi per essere disaggregati. Tali operazioni, possibili con limitate quantità di materiale, sono invece molto difficoltose e delicate quando applicate a sistemi più grandi quali la pultrusione impiegata per realizzare i materiali di questa sperimentazione. I sensori ottenuti in nano fibra di carbonio, frutto di un compromesso tra il livello di dispersione delle nanofibre nella resina e la processabilità, hanno dimostrando proprietà di autodiagnosi molto simili a quelle delle particelle di carbonio con area superficiale bassa, assai poco soddisfacenti.

I materiali risultati più idonei alle funzioni di autodiagnosi, ovvero quelli con elemento sensibile in nanoparticelle di carbonio ad elevata area superficiale, sono stati poi provati in condizioni pratiche di esercizio, quali rinforzi strutturali in travi di calcestruzzo. I risultati hanno mostrato che i materiali realizzati conservano le proprietà di autodiagnosi sotto carico anche se inseriti in sistemi massivi come il calcestruzzo e che, inoltre, grazie alla loro sensibilità è stato possibile monitorarne anche la fase di presa ed indurimento.

INTRODUZIONE

Uno dei punti nevralgici dell'ingegneria civile è il problema del monitoraggio che, se fatto in maniera adeguata e idonea, può garantire una maggiore sicurezza per tutti gli utenti e costi di manutenzione più bassi.

Le soluzioni attualmente offerte dal mercato per il monitoraggio delle strutture hanno in alcuni casi elevati costi e poca affidabilità, pertanto la ricerca in questo settore è ancora molto attiva ed aperta.

La soluzione ai problemi di affidabilità risiede nella possibilità di poter conoscere con soddisfacente precisione lo stato di sollecitazione e di deformazione interni alla struttura, in maniera da poter correlare questi parametri con l'eventuale insorgenza e propagazione di danni.

La soluzione ideale è pertanto, come già detto, di riuscire a fare in modo che sia il materiale stesso a monitorare la struttura per tutta la sua durata in esercizio. I materiali in grado di svolgere tale funzione sono i materiali autodiagnosticanti che sono generalmente realizzabili in materiale composito ibrido. Una parte del materiale agisce da elemento strutturale ed un'altra da sensore che può essere realizzato sia dal rinforzo stesso che da un elemento disperso nella matrice purché elettricamente conduttore. La funzione di autodiagnosi viene ottenuta correlando la variazione delle sollecitazioni applicate con la variazione del segnale elettrico che generalmente è la resistenza elettrica.

I materiali scelti per questo scopo sono compositi a matrice polimerica, dato il loro vasto campo applicativo e la loro grande versatilità. Il materiale realizzato in questa tesi consta di due parti fondamentali: il rinforzo strutturale costituito da fibre di vetro in resina epossidica e l'elemento sensibile costituito da una fase elettricamente conduttrice in carbonio in forma di fibre lunghe unidirezionali o nanoparticelle o nanofibre disperse nella resina epossidica. I compositi ibridi, realizzati in forma di tondini mediante un processo di pultrusione manuale, sono costituiti dall'elemento sensibile interno coassialmente rivestito di vetroresina. In tutti i casi l'efficienza dell'autodiagnosi è stata valutata correlando la variazione di resistenza elettrica della fase conduttrice con il carico e/o la deformazione applicati all'intero composito.

Per ciascun tipo di elemento sensibile sono stati indagati aspetti precisi:

1. nel caso degli elementi sensibili in *fibra di carbonio unidirezionali* ci si è particolarmente soffermati sull'influenza della quantità di vetro esterna sulle proprietà di autodiagnosi;
2. nei provini con elementi sensibili realizzati con *nano-particelle e nanofibre di carbonio* in resina epossidica si è indagato l'effetto della tipologia di particelle impiegate (area superficiale, dimensione, aspect ratio, ecc.) sulle proprietà di conducibilità elettrica e di autodiagnosi.

CAP. 1

Monitoraggio: la problematica e le tecniche

1.1 Introduzione

In questo primo capitolo si definirà inizialmente la tematica del monitoraggio in generale per poi soffermarci più in particolare su quello relativo all'ingegneria civile, verranno quindi analizzate nel dettaglio le principali tecniche di indagine non distruttive sia tradizionali che innovative impiegate in questo settore dell'ingegneria.

1.2 L'importanza del monitoraggio.

Il controllo periodico dell'integrità di un qualsiasi componente durante la sua vita in esercizio è estremamente importante per ottenere informazioni che permettano un rapido intervento di riparazione dei danni eventualmente riscontrati durante l'ispezione, oltre che per cercare di valutare la vita residua della struttura onde evitarne il collasso strutturale che metterebbe in pericolo la vita degli utenti.

Il problema del monitoraggio è pertanto fondamentale in numerosi settori dell'ingegneria, perché coinvolge direttamente la vita delle persone.

In generale il monitoraggio di una struttura si articola in tre fasi:

- prevenzione, che vuol dire introduzione e ricerca di materiali e tecniche sempre migliori;
- controllo dell'integrità strutturale dei manufatti in condizione di sollecitazione;
- la manutenzione, cioè interventi atti al ripristino delle proprietà meccaniche e funzionali dei diversi componenti.

Il sistema di monitoraggio consiste pertanto nell'acquisire, gestire ed elaborare informazioni sul manufatto con mezzi più o meno sofisticati, in maniera da assicurarne l'efficienza.

Il monitoraggio viene condotto mediante un'osservazione continua dell'integrità strutturale, dove con il termine continua non si deve necessariamente intendere che l'osservazione della struttura sia effettuata quotidianamente, ma che semplicemente sia condotta sistematicamente durante tutta la vita del manufatto.

Il concetto che è alla base del monitoraggio strutturale o anche *structural health monitoring* (SHM) è quello di cercare di rendere attive delle strutture in maniera da poter facilmente diagnosticare eventuali carenze strutturali incipienti ed intervenire prontamente, adeguatamente ed in modo mirato.^[1]

Un buon SHM permette inoltre di abbassare una larga parte dei costi di manutenzione, a volte molto onerosi, se solo si considera che la complessa programmazione delle ispezioni e dei vari interventi da effettuare coinvolge un enorme dispendio di personale, tempo e materiale.

Le tecniche tradizionali, per effettuare il monitoraggio dei manufatti e attualmente più utilizzate sono quelle di tipo non distruttivo *non destructing testing* (NDT), tra le quali è opportuno citare gli ultrasuoni, l'emissione acustica, il metodo radiografico e la tomografia.

In tutti questi casi i sensori vengono applicati esternamente cosa che rappresenta una forte limitazione in quanto non si può compiere un controllo periodico sistematico ma è possibile fare delle misure solamente quando c'è una certa necessità e quindi ad "hoc" cosa che non permette quindi un monitoraggio continuo.^{[2] [3]}

Più recentemente sono state introdotte delle tecniche innovative che prevedono invece l'inserimento di sensori all'interno della struttura tale da renderla, per così dire "*intelligente*", cioè una struttura capace di fornire essa stessa tutte le informazioni necessarie alla definizione del suo stato di sollecitazione e deformazione.^[4]

Tra questi metodi innovativi i più utilizzati sono quelli che prevedono l'impiego di sensori a fibra ottica e di trasduttori piezoelettrici che però sono dei metodi molto sofisticati e costosi in termini sia di costi di impianto che di esercizio questo perché richiedono cablaggi complessi e quindi difficile da inserire nel caso di una progettazione specifica per strutture nuove.^{[5] [5]}

Attualmente molti sforzi della ricerca sono volti a cercare di ottenere materiali intrinsecamente intelligenti, ovvero che abbiano la duplice funzione di rinforzo e sensore nella struttura nel quale vengono posti, tali materiali sono detti autodiagnostici o "*smart materials*" e ad essi è dedicato il secondo capitolo.

La ricerca svolta durante questa tesi è stata focalizzata proprio su questo argomento ed ha avuto come obiettivo quello di arrivare alla completa realizzazione di un materiale autodiagnostico.

La realizzazione di un materiale con queste caratteristiche sembra potenzialmente attuabile con l'utilizzo dei *materiali compositi a matrice polimerica* (PMC) (descritti dettagliatamente nell'Appendice), in quanto una delle caratteristiche più importanti di questi materiali è la grande versatilità oltre alle buone caratteristiche meccaniche e alla grande facilità di realizzazione dei pezzi (il materiale nasce contestualmente al componente)

I componenti realizzati durante la tesi sono stati in particolare tondini in PMC rinforzati con fibre di vetro (FRP) per applicazioni, come si vedrà meglio nel terzo capitolo, nel settore dell'ingegneria civile, essendo previsti come tondini da rinforzo nelle strutture in calcestruzzo.

Considerando il settore applicativo dei componenti realizzati è opportuno soffermarsi sull'analisi delle tecniche NDT, sia tradizionali che innovative, per il settore dell'ingegneria civile entrando

maggiormente nel dettaglio nei prossimi paragrafi dedicati a questi argomenti, non prima però di aver analizzato nel dettaglio i principi base del monitoraggio nell'ingegneria civile.

1.3 Tecniche NDT tradizionali nell'ingegneria civile

Nel suo significato più generale, il termine **NDT** sta a significare l'analisi di un determinato componente o struttura senza che l'esame lo possa alterare o in qualche modo distruggere.^{[6] [6]}

La definizione standard industriale che si riferisce alle tecniche **NDT** è più restrittiva ed indica l'insieme degli esami atti a determinare la qualità di un materiale o di una struttura per valutare la sua adattabilità ad uno scopo specifico, come già accennato nel primo paragrafo. I parametri fisici indagati più spesso dalle tecniche **NDT** includono difetti superficiali e sottosuperficiali, struttura esterna, interna e microstruttura dei materiali. Se si volessero inquadrare le tecniche più comuni adottate per effettuare controlli di tipo non distruttivo su materiali e strutture tipiche dell'ingegneria civile si potrebbero individuare almeno quattro tecniche:

- Ultrasuoni;
- Emissione acustica;
- Radiografia;
- Termografia.

Molte delle tecniche appartenenti hanno lati in comune, ma nella maggior parte dei casi non esiste un'eccessiva competizione perché ogni tecnica presenta lati unici che la rendono adattabile solo a determinati parametri richiesti dal test in oggetto. Spesso anzi per vagliare una singola struttura sono necessarie più tecniche ispettive.^[6]

1.3.1 Gli ultrasuoni

Gli ultrasuoni sono onde elastiche vibrazionali che usualmente, nel campo delle applicazioni tradizionali degli esami non distruttivi relativi ai materiali compositi, possiedono frequenza compresa tra 1 e 10 MHz, ma che negli ultimi tempi, in un contesto applicativo più ampio, si estende in pratica dai 20 KHz ad oltre i 200 MHz.

Queste onde che attraversano facilmente i materiali utilizzati, possono essere di tipo trasversale e di tipo longitudinale.^[7]

La capacità di penetrazione delle onde è inversamente proporzionale alla loro frequenza, che è legata alla lunghezza d'onda dalla seguente relazione:

$$\lambda = \frac{c_1}{f} \quad (1.1)$$

dove c_1 è la velocità con cui viaggia l'onda all'interno del mezzo. La velocità è funzione delle proprietà elastiche del materiale e quindi per una data frequenza la lunghezza d'onda varia a seconda del tipo di materiale.^[8]

Le metodologie con cui vengono fatte propagare le onde all'interno del manufatto sotto esame possono essere le seguenti: diretto, semindiretto, indiretto, come mostra l'immagine riportata qui di seguito:

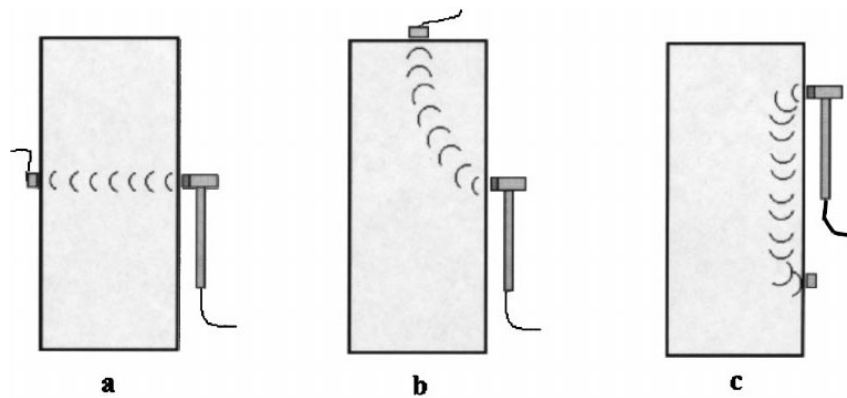


Fig 1.1: Metodologia di propagazione all'interno del manufatto: a) Diretto b) Semindiretto, c) Indiretto.

Quando il fascio incontra un difetto viene riflesso, assorbito, deviato o diffratto secondo le leggi comuni a tutti i fenomeni di propagazione delle onde. Le onde riflesse possiedono la stessa frequenza di quelle incidenti, ma sono sfasate rispetto ad esse, anche in funzione del cammino percorso, cioè della distanza del trasduttore dai vari punti della superficie dell'ostacolo. Analoga sorte spetta alle onde diffratte. L'energia assorbita dal difetto colpito dalle onde incidenti fa sì che esso possa vibrare emettendo a sua volta onde elastiche di frequenza tipica della sua risonanza e variamente sfasate. Dunque il segnale che ritorna verso il trasduttore è molto complesso, perché è la risultante della sommatoria di molte onde di uguale frequenza, ma sfasate, e di altre onde di frequenza diversa, pure sfasate fra loro. Tale segnale contiene tutte le informazioni sulle dimensioni, geometria e natura dell'ostacolo incontrato dal fascio d'ultrasuoni incidenti. Il fenomeno fisico della piezoelettricità o magnetostrizione, che è stato sfruttato per generare l'onda, è reversibile. Ne deriva che lo stesso cristallo capace di emettere ultrasuoni, può generare un segnale elettrico o magnetico, quando venga investito da un fascio d'onde elastiche. Perciò, quando l'onda riflessa od emessa dall'ostacolo ritorna alla sonda che l'ha generata, darà un segnale elettrico che,

opportunamente amplificato e filtrato, potrà essere visualizzato sul quadrante dell'oscilloscopi, di cui sono sempre dotati gli strumenti rivelatori d'ultrasuoni. ^[9]

Per valutare l'entità del difetto D può essere utilizzata la seguente relazione:

$$D = \frac{A - A_0}{A} \quad (1.2)$$

dove A rappresenta la sezione iniziale del materiale e A_0 la sezione che effettivamente è messa sotto carico. ^[10]

Un altro modo per esprimere il valore di D è il seguente:

$$D = \frac{H_0 - H_i}{H_0} \quad (1.3)$$

dove H_0 rappresenta l'ampiezza dell'onda riflessa senza alcun carico mentre H_i è l'ampiezza della stessa onda sotto carico.

Appare chiaro, in entrambe le relazioni riportate per il calcolo di D , che quest'ultimo parametro varia può variare tra 0 e 1, in cui il valore 0 è assunto nel caso di assenza di difetti mentre il valore 1 nel caso in cui il danno è totale. ^[10]

In generale una scansione tramite un'indagine con ultrasuoni dà un risultato come quello riportato nella figura seguente:

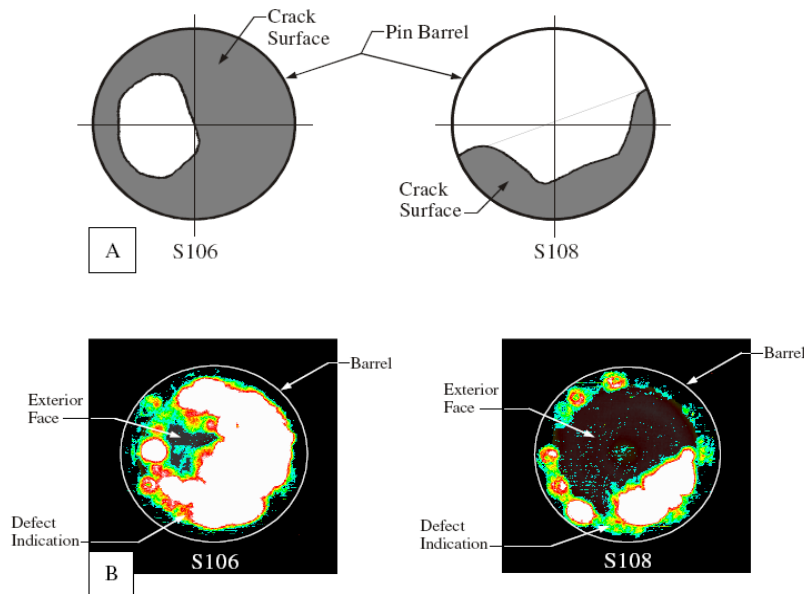


Fig 1.2: Risultato ottenuto tramite un indagine con Ultrasuoni.

I limiti della metodologia sono sostanzialmente legati alla variabilità di valori che si ottengono, stante l'estrema varietà mineralogica, tipologica e tecnologica riscontrabile nelle diverse strutture.

Una ulteriore causa di indeterminatezza è poi legata alla possibile alterazione della misura indotta dalla presenza di alte percentuali di umidità nel materiale. Tali cause consentono quindi solo una valutazione di tipo qualitativo dei parametri meccanici: notevoli errori possono essere infatti compiuti qualora si pretenda di utilizzare le sole misure soniche per una valutazione quantitativa di detti parametri. Tra gli altri svantaggi di questa tecnica è importante sottolineare anche la richiesta di personale esperto e qualificato.

1.3.2 Emissione acustica

Il metodo dell' emissione acustica è tra i metodi più utilizzati tra le tecniche NDT tradizionali sia nel caso particolare dei materiali compositi che in generale.

Un'emissione acustica è un'onda sonora che viaggia attraverso il materiale (figura 1.3) come risultato di un improvviso rilascio di energia durante processi progressivi di danneggiamento all'interno del materiale stesso.

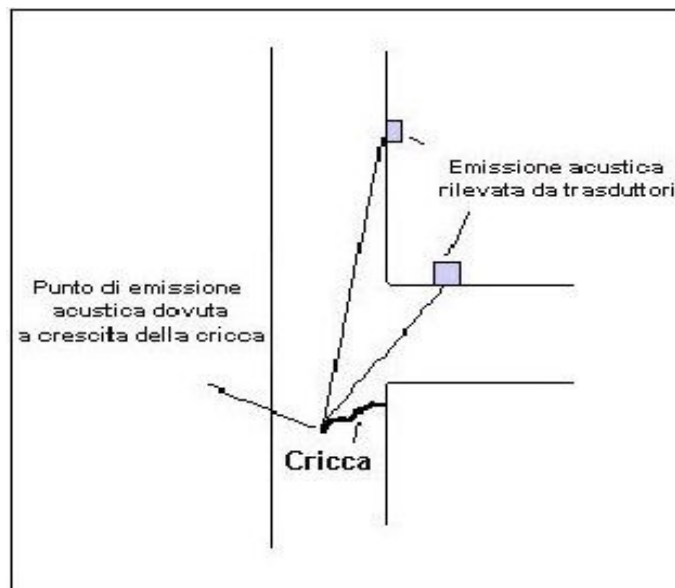


Fig1.3: Schema della propagazione di un onda acustica all'interno di un materiale

Il monitoraggio dell'emissione acustica (acoustic emission, AE), che consiste nell'ascolto di suoni non percepibili dall'orecchio umano, prodotti da materiali, strutture o macchine in uso o sotto carico, permette di trarre numerose informazioni circa lo stato della struttura analizzata. ^[8]

La tecnica consiste nell'applicare uno o più sensori piezoelettrici all'oggetto in esame e nell'analizzare i segnali elettrici risultanti mediante sistemi computerizzati che valutano le grandezze caratteristiche dei segnali acustici rilevati.

Tali sensori piezoelettrici convertono appunto lo spostamento superficiale in un segnale elettrico che è successivamente amplificato e riportato in un diagramma come quello mostrato in Fig.1.4. In tale diagramma si va a conteggiare il numero di pulsazioni amplificate che superano un certo valore di soglia e la quantità di energia rilasciata.

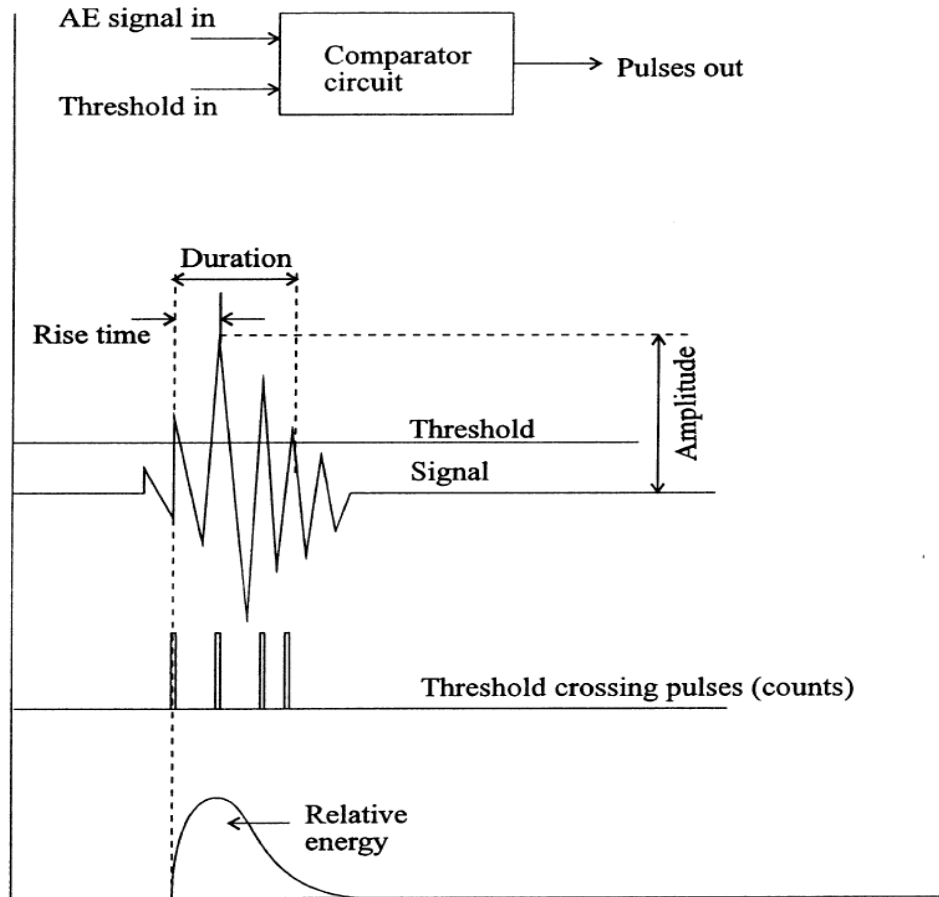


Fig.1.4: Monitoraggio per emissione acustica

L'emissione acustica è una tecnica molto utile per i PMC visto che è in grado di rilevare i danni nello stato iniziale sotto carico statico e dinamico.

L'attenuazione dell'onda all'interno del materiale in esame dipende essenzialmente da tre fattori:

La diffusione geometrica del raggio che è proporzionale alla radice quadrata della distanza.

L'energia assorbita dal materiale.

La dispersione delle onde dovuta alla dipendenza della velocità dalla frequenza.

Nel caso dei polimeri l'energia assorbita è molto più elevata che nel caso dei metalli, ciò nonostante nei PMC si può monitorare un'area grande della struttura. Inoltre andando a misurare il tempo impiegato dall'onda elastica per giungere al rilevatore, si può determinare la posizione della

sorgente e quindi il punto in cui è concentrato il difetto allo stesso modo di come viene individuato l'epicentro di un terremoto in sismologia.

Uno degli svantaggi di questa tecnica è certamente il fatto che con essa non si è assolutamente in grado di determinare le dimensioni del difetto a differenza del metodo ad ultrasuoni.^[11]

1.3.3 Raggi X

Il principio di funzionamento di tale tecnica si basa sulla variazione di alterazione che le radiazioni elettromagnetiche subiscono quando incontrano un difetto nel loro percorso all'interno del materiale.

Quando un fascio di onde elettromagnetiche fortemente penetranti, cioè di elevatissima energia fotonica (elevata frequenza) e fortemente ionizzanti (raggi X o raggi γ), passa attraverso l'oggetto da esaminare (figura 1.5), viene assorbito, ovvero attenuato, con legge esponenziale (figura 1.5) in funzione dello spessore e della densità della materia attraversata, come mostra la relazione seguente:

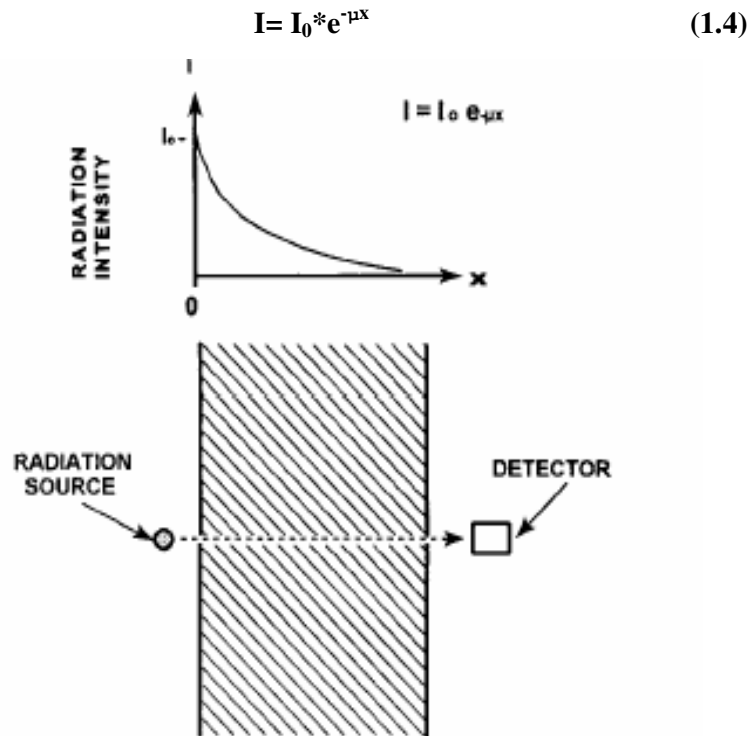


Fig.1.5: Schema della misurazione dell'attenuazione della radiazione incidente

dove I è l'intensità della radiazione trasmessa, I_0 l'intensità della radiazione incidente, μ è il coefficiente di assorbimento lineare del materiale ed è funzione della lunghezza d'onda della radiazione e della densità ρ del materiale e infine X è lo spessore del pezzo attraversato.^[12]

I raggi X passanti e variamente attenuati colpiscono una lastra fotografica posta dietro l'oggetto da esaminare. Dopo lo sviluppo fotografico la lastra annerirà nelle varie zone, più o meno intensamente in funzione della dose di radiazione ricevuta. [13]

Pertanto, se nell'oggetto esaminato esistono difetti quali cavità, fessure, grosse inclusioni meno assorbenti della matrice o discontinuità del materiale più denso e quindi più assorbente, sulla lastra si formeranno macchie più scure o più chiare, come mostrano le immagini precedenti, d'intensità proporzionale allo spessore del difetto, il quale apparirà delimitato dalla sua proiezione prospettica. Nel caso di radioscopie in continuo, lo schermo si illuminerà più o meno intensamente a seconda della dose di radiazione ricevuta, dunque darà la stessa immagine, ma in positivo rispetto alla radiografia. [13]

Se consideriamo i materiali compositi si può constatare che il controllo radiografico dei polimeri rinforzati con fibre di carbonio (CFRP) è abbastanza difficile dato il basso grado di assorbimento di raggi X. Questo problema è però risolto utilizzando dei raggi X non molto penetranti (basso voltaggio e bassa energia) ed un elevato contrasto nelle radiografie da esaminare. Il metodo radiografico consente in questo caso di avere buoni risultati nella ricerca di difetti trasversali o di inclusioni estranee.

Per quanto riguarda invece i polimeri rinforzati con fibre di vetro (GFRP), avendo questi un elevato assorbimento, la radiografia è molto più utile rispetto ai CFRP, infatti difetti come le bolle d'aria o le delaminazioni sono molto più facili da ricercare nei GFRP dando nel risultato finale un maggiore contrasto nella zona del difetto.

In generale questa metodologia d'indagine consente di trovare più facilmente difetti di tipo volumetrico che difetti piani. Nei difetti piani l'orientazione del raggio incidente rispetto al piano del difetto è molto importante, come mostrato in Fig.1.6.

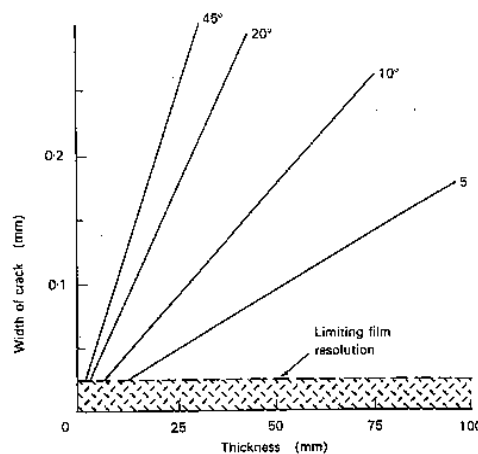


Fig.1.6 Qualità dell' indagine radiografica in relazione ai diversi angoli

Le migliori orientazioni per avere un'indagine più accurata, sono quelle con angoli più bassi, la situazione peggiore è invece quella con angolo pari a 90° .^[14]

Tali tecniche radiografiche sono caratterizzate al tempo stesso da vantaggi e svantaggi. Anzitutto hanno il pregio di fornire una documentazione diretta, duratura, obiettiva e dimensionale del pezzo esaminato: la rappresentazione diretta consiste nel segnalare la discontinuità con la sua forma reale, corrispondente alla sua proiezione sul piano della pellicola; essa si contrappone alla rappresentazione indiretta che consiste nel segnalare la discontinuità in modo convenzionale (ad esempio gli echi degli ultrasuoni). Il carattere duraturo del segnale radiografico consente l'esame dei risultati anche a distanza di tempo e in luoghi diversi da quello dell'esecuzione dell'esposizione.^[13]

Tuttavia i raggi X e gamma possono essere molto pericolosi; infatti essi sono altamente ionizzanti, cioè possono distruggere i legami molecolari della materia organica. Speciali precauzioni sono infatti prese da coloro i quali mettono in atto tali tecniche al fine di evitare danni all'organismo. Tale metodo, pur risultando proficuo per l'esame di pezzi di geometria semplice, la cui proiezione da luogo a sfondi omogenei in cui ogni piccola variazione dell'intensità dell'innerimento è facilmente osservabile, diventa di difficile applicazione quando la geometria dei pezzi diventa complessa in quanto l'interpretazione dei risultati può dar luogo ad ambiguità; inoltre tale tecnica non può dare indicazioni sulla profondità del difetto rilevato, se non con due proiezioni ortogonali fra loro.^{[13] [13]}

1.4 Tecniche NDT innovative nell'ingegneria civile

Le tecniche d'indagine innovative hanno come caratteristica principale il fatto che i sensori utilizzati sono posti internamente alla struttura e non esternamente come per le tecniche tradizionali. In questo modo si riesce ad ottenere delle strutture intelligenti, come già visto nel primo paragrafo, strutture che hanno un'elevata capacità di autoispezione.

Queste strutture sono composte generalmente, da una rete di sensori e da capacità di controllo in tempo reale.

Tra le tecniche più utilizzate ci sono certamente quelle che si avvalgono di sensori a fibra ottica e di trasduttori piezoelettrici, quest'ultimi utilizzati, come abbiamo visto, anche nelle tecniche tradizionali come gli ultrasuoni e l'emissione acustica solo che nel caso delle tecniche innovative sono inseriti all'interno della struttura.

1.4.1 Fibre ottiche

Il principio di funzionamento delle fibre ottiche si basa su delle leggi fondamentali dell'ottica, quelle relative alla riflessione e alla rifrazione.

E' noto infatti che quando un'onda incide su una superficie di separazione tra due mezzi diversi, viene o in parte o totalmente riflessa all'indietro. Nella maggioranza dei casi un fascio di onde viene riflesso solo in parte; la parte che non viene riflessa viene trasmessa attraverso la superficie, subendo il fenomeno della rifrazione.

Le leggi relative alla riflessione stabiliscono le relazioni che intercorrono tra l'onda incidente e quella riflessa rispetto alla superficie di separazione tra i due mezzi.

La prima stabilisce che l'onda riflessa, l'onda incidente e la retta ortogonale alla superficie di riflessione giacciono tutte su un piano, mentre la seconda legge afferma che l'angolo di incidenza e l'angolo di riflessione sono uguali : $\alpha = \beta$ (figura 1.7).^[15]

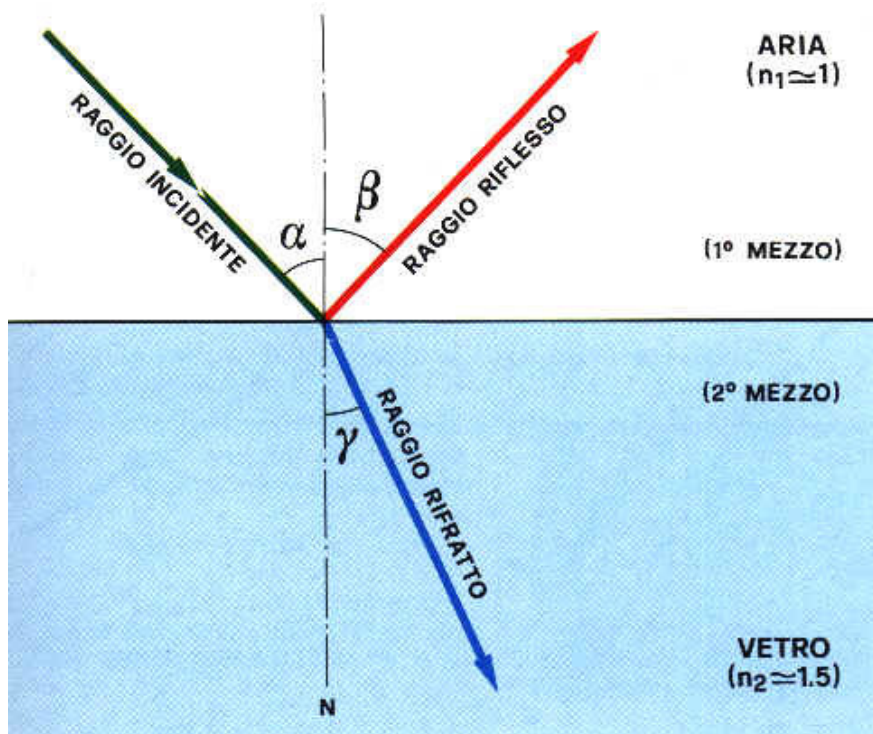


Fig.1.7 Fenomeno della riflessione e della rifrazione

Nel caso in cui l'onda sia completamente riflessa avremo una situazione di riflessione totale e quindi con la componente dell'onda rifratta nulla.

Per quanto riguarda le leggi relative alla rifrazione, la prima è completamente analoga a quella della riflessione infatti afferma che l'onda rifratta, l'onda incidente e la retta ortogonale alla superficie di rifrazione giacciono tutte su un piano mentre la seconda, più comunemente nota come legge di Snell, stabilisce la relazione che intercorre tra gli angoli d'incidenza e di rifrazione, affermando che il rapporto tra i seni trigonometrici è uguale al rapporto tra gli indici di rifrazione del secondo e primo mezzo, dove l'indice di rifrazione indica le proprietà ottiche di un mezzo, indicando di

quanto si riduce la velocità di propagazione della luce quando questa viaggia in un mezzo diverso dal vuoto (300000 Km/s):

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \gamma}{\sin \alpha} \quad (1.5)$$

in cui i due angoli α e γ sono rispettivamente l'angolo di incidenza (relativo ad un mezzo con indice di rifrazione n_1) e l'angolo di rifrazione. ^[15]

Esiste un particolare angolo critico $\alpha = \alpha_{\max}$ per l'incidenza ricavabile tramite la seguente relazione:

$$\alpha_{\max} = \frac{\sqrt{n_0^2 - n_1^2}}{n_0} \quad (1.6)$$

dove, se si immagina per semplicità la fibra ottica come l'insieme di due cilindri coassiali, come mostra la figura 1.8, in cui il cilindro centrale (Fiber Core) è il nucleo e quello esterno il mantello (Fiber Cladding), n_0 rappresenta l'indice di rifrazione del nucleo e n_1 quello del mantello. ^[16]

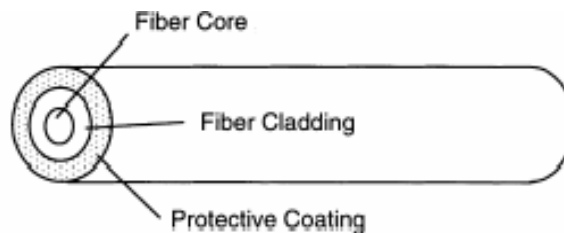


Fig.1.8: Schema di una fibra ottica

Per incidenza con $\alpha = \alpha_{\max}$ la radiazione che emerge si propaga lungo la superficie di discontinuità dei due materiali; tutti i raggi che incidono invece con un valore maggiore del rispettivo angolo critico subiscono il fenomeno della cosiddetta riflessione totale, per cui rimangono all'interno del nucleo; i rimanenti raggi, infine, attraversano lo strato di separazione, dopodiché o vengono riflessi nuovamente nel mantello, nel quale subiscono una brusca attenuazione, oppure escono dalla guida. ^[16]

Le fibre ottiche sfruttano questi principi infatti la trasmissione della luce nelle fibre si basa sul fenomeno della riflessione totale: il fascio luminoso, che viaggia nella zona centrale della fibra, colpisce sempre l'interno della superficie con un angolo maggiore dell'angolo critico e viene dunque riflesso all'interno senza essere attenuato.

Nel sistema di monitoraggio a fibre ottiche la luce generata solitamente da una sorgente laser, si propaga all'interno della fibra, successivamente l'analisi della frequenza dell'onda riflessa, è in grado di correlare questa alla deformazione della fibra ottica. [17]

Tra i più importanti sistemi di acquisizione vi sono quelli che si avvalgono di sensori del tipo SOFO e quelli a reticolo di BRAGG la cui descrizione del funzionamento può essere schematizzata con l'immagine seguente:

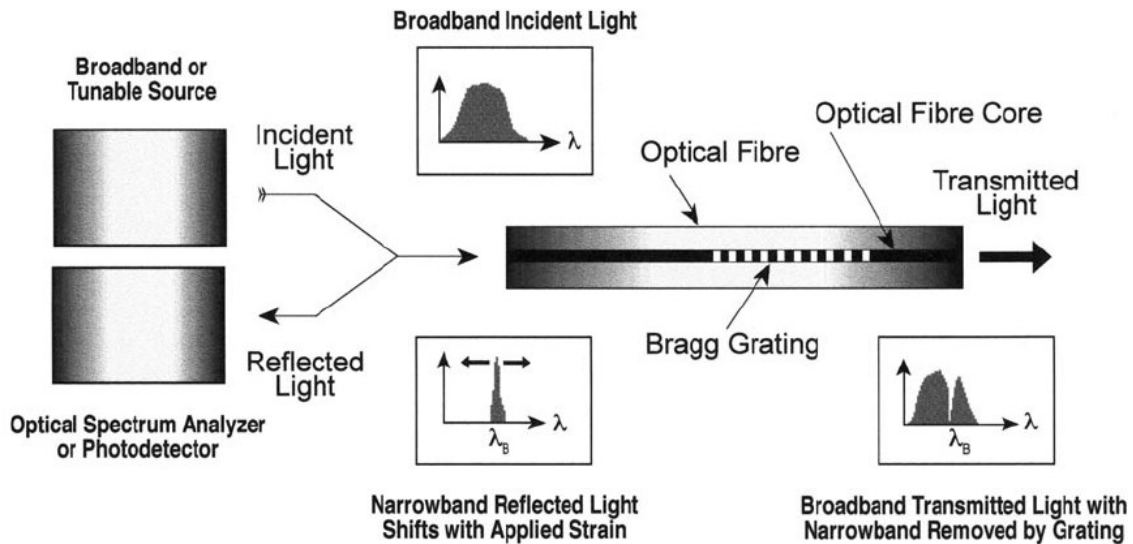


Fig.1.9: Schema del Reticolo di Bragg

Oggi diverse strutture in campo civile si avvalgono di sensori a fibre ottiche per il monitoraggio strutturale e tra gli esempi che possono essere menzionati c'è sicuramente quello relativo alla costruzione di un edificio a Milano una cui parte si estende su un terreno attraversato in profondità da un tratto di galleria della metropolitana o come il Beddington Tail Bridge, ponte che si trova nel Canada. Il sistema descritto pur essendo un sistema di monitoraggio molto attraente ed innovativo, tuttavia risulta essere molto complesso, "delicato", costoso, e pertanto poco adatto ad avere impiego in manufatti di largo consumo e di basso valore aggiunto come le strutture dell'ingegneria civile come già anticipato nel paragrafo iniziale.

Questa tecnica sembra destinata a trovare applicazione soprattutto nel campo aerospaziale o in altre poche applicazioni di punta dove il costo non rappresenta un problema primario.

1.4.2 I piezoelettrici

La tecnica delle fibre ottiche è sicuramente la più importante tra le tecniche innovative di monitoraggio, però tra queste va citato anche il metodo diagnostico che si avvale di trasduttori

piezoelettrici posti stavolta all'interno della struttura a differenza di quanto si è visto nella tecnica ad ultrasuoni e in quella dell'emissione acustica.

In questo caso le deformazioni o vibrazioni di una struttura vengono registrate da questi trasduttori e convertita in un segnale elettrico opportunamente elaborato.

Le strutture dell'ingegneria civile sono quelle che si avvalgono maggiormente dei trasduttori piezoelettrici e un esempio di tale applicazione è riportato in figura 1.10 (a).

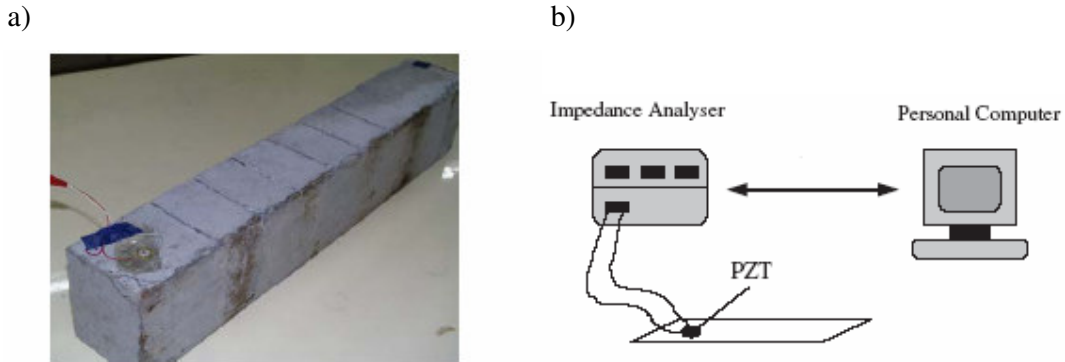


Fig 1.11 a) Sistema di monitoraggio di una trave tramite i trasduttori piezoelettrici
 b) Sistema per l'elaborazione del segnale elettrico

Attraverso particolari apparecchiature vengono elaborati i segnali elettrici e in questo modo localizzati eventuali danni o eventuali sforzi di trazione o compressione che si sono sviluppati.

L'entità del danno può essere valutata attraverso il parametro dato dalla relazione seguente:

$$RMSD(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (M_i^1 - M_i^0)^2}{\sum_{i=1}^N (M_i^0)^2}} * 100 \quad (1.14)$$

Tale parametro prende il nome di root-mean-square-deviation dove M_i^0 e M_i^1 rappresentano la conduttanza del materiale all'inizio e dopo il danneggiamento. ^[18]

I piezoelettrici in generale hanno ottime capacità nella rilevazione dei danni, sono poi dei materiali con proprietà molto stabili e hanno una lunga durata, tutti requisiti che soddisfano in particolare le infrastrutture civili. ^[19]

Tra i piezoelettrici più utilizzati c'è il polimero PVDF che è utilizzato soprattutto per la sua particolare sensibilità. ^[20]

Anche per questa particolare tecnica di indagine vale lo stesso identico discorso fatto nel paragrafo precedente per le fibre ottiche, infatti questo è un metodo di analisi dispendioso da un punto di vista

economico per essere utilizzato in progettazioni poco costose come quelle relative al settore dell'edilizia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] : NDE HANDBOOK (1985) *Non destructive testing examination methods for condition monitoring* **K.G.Boving.**
- [2] : METALLURGY AND MATERIALS SCIENCES SERIES (1990) *Non destructive testing* **R. Halmshaw.**
- [3] : *Introduction to non destructive testing 1987* **P.E.Mix.**
- [4]: ADVANCED MATERIALS 100 (1998) *Intelligent Materials – a new frontier* **H. Yanagida.**
- [5]: THE PROC. OF SPIE SMART STRUCTURES AND MATERIALS CONFERENCE, SAN DIEGO (1996) *Identifying impact load in composite plates based on distributed piezoelectric sensors* **M. Tracy; F.K.Chang.**
- [6]: *L'affidabilità dei controlli non distruttivi, 1994* **A.Zanobini.**
- [7]: SMART MATER. STRUCT. 12 (2003) 483–493 *Health Monitoring of civil infrastructures* **Ken P Chong1, Nicholas J Carino and Glenn Washer**
- [8]: *Composite Materials Engineering and Science* **F.L. Matthews; R.D. Rawlig.**
- [9]: *Sistemi per controlli non distruttivi a ultrasuoni, Laboratorio di Ultrasuoni e Controlli non Distruttivi, Dipartimento Ingegneria Elettronica, Firenze 1997.* **L. Masotti; E. Biagi.**
- [10]: *Ultrasonic testing of non-metallic materials: concrete and marble 2004* **I.N.Prassianakis; N.I.Prassianakis.**
- [11]: *Acoustic emission to assess and monitor the integrity of bridges 2000* **M.Shigeishi, S. Colombo, K.J. Broughton, U, H. Rutledge, A.J. Batchelor , M.C. Forde.**
- [12]: NON DESTRUCTIVE TESTING HANDBOOK (VOL. 3, 1985) *Radiation and radiography testing* **L.E. Bryant; Mc Intire P.**
- [13]: *Using film density variations for determination of pipe thickness variation in gamma - ray radiography in insight 1995* **J. Rheinländer - H. H. Christiansen.**
- [14]: ADVANCED MATERIALS VOL.17 1999-2003 (2005) *Conductive carbon nanofiber-polymer foam structures* , **Yonglai Yang, Mool C. Gupta, Kenneth L.Dudley, and Roland W. Lawrence.**
- [15]: APPUNTI DI COMUNICAZIONI ELETTRICHE *Trasmissione numerica su fibre ottiche* **Sandro Petrizzelli**
- [16]: *Optical Fiber Braag Grating Sensor: a candidate for Smart structure application* **Jim R. Dunphy; Gerald Meltz.**

[17]: *Monitoraggio a breve e a lungo termine delle strutture in calcestruzzo tramite sensori a fibra ottica* **Branco Glisic, Daniele Inaudi, Andrea Del Grosso, Francesca Lamata e Giorgio Brunetti.**

[18]: *Diagnosis of debonding in Steel-Reinforced Concrete with Embedded Piezoelectric Elements* **Fan Wu; Fu-Kuo Chang.**

[19] *Smart piezoelectric transducers for in situ health monitoring of concrete* **Kevin K. Tseng e Liangsheng Wang**

[20] *Application of Smart Materials/Technology at the Savannah River Site* **Kerry A. Dunna, MacIntyre R. Louthan, Natraj C. Iyer, Victor Giurgiutiu, Michael Petrou, Dorothy Laub**

CAP. 2

I materiali compositi autodiagnostici

2.1 Introduzione

In questo capitolo viene proposta inizialmente un' introduzione generale sui materiali compositi autodiagnostici e di seguito una panoramica dello stato dell'arte con particolare attenzione ai più recenti sviluppi della ricerca.

2.2 I materiali compositi autodiagnostici

Le tecniche di monitoraggio innovative presentate nel capitolo precedente, pur rappresentando una metodologia d'indagine molto affidabile, presentano costi generalmente molto elevati, tanto da rendere queste soluzioni poco utilizzabili nelle applicazioni a basso valore aggiunto ed in molte strutture dell'ingegneria civile.

Pertanto attualmente la ricerca è sempre più indirizzata verso lo sviluppo di nuovi metodi di monitoraggio tra i quali spicca l'attenzione rivolta allo studio di materiali autodiagnostici ovvero capaci di coniugare le funzioni di rinforzo con quelle di sensore.^[1]

Questi particolari materiali devono essere in grado di riuscire a monitorare in maniera continua lo stato tensionale della struttura evidenziando, attraverso la variazione di un particolare parametro elettrico (resistenza elettrica nel nostro caso specifico) l'insorgere di carenze strutturali di qualsiasi tipo.

Contemporaneamente essi devono svolgere il ruolo di rinforzo strutturale, pertanto essi devono coniugare buone proprietà meccaniche (funzione strutturale) con particolari proprietà chimico-fisiche (funzione di sensore).

Come già visto nel primo capitolo, tra tutti i materiali, i PMC sono quelli più idonei a realizzare un materiale autodiagnostico, e ciò in virtù della loro buona versatilità di progettazione e produzione associata ai bassi costi, cosicché sia possibile produrre materiali autodiagnostici per applicazione a basso valore aggiunto.^[2]

La scelta dei PMC è anche relativa al fatto che oggi rappresentano una delle categorie di materiali più utilizzati in vari settori dell'ingegneria, la cui domanda sul mercato è andata sempre più aumentando nel corso degli anni.

Il lavoro svolto è stato quindi focalizzato sia sulla realizzazione e verifica della parte strutturale di tondini PMC ma soprattutto sulla progettazione, realizzazione e verifica dell'elemento sensibile, indispensabile per garantire la funzione di autodiagnosi del materiale.

Per la realizzazione della parte strutturale del PMC autodiagnosticante si è scelta una resina epossidica bisfenolo-A-epicloridina indurita con isofordiammina, mentre le fibre di rinforzo sono fibre di vetro di tipo E scelte per la loro economicità oltre che per le buone proprietà meccaniche.

Dal momento che l'elemento sensibile, deve essere, come visto, elettricamente conduttore, deve avere una buona adesione con la resina epossidica, ma soprattutto una buona sensibilità alla rivelazione del danno, dopo diverse prove si è deciso di realizzare l'elemento sensibile con resina termoidurente caricata con carbonio in tre diverse tipologie: particelle sferiche, fibre e nanofibre.

Nel caso del sensore costituito da fibre di carbonio il sensore è stato acquistato già pronto per essere utilizzato, mentre nel caso delle particelle e delle nanofibre è stato ideato un metodo per disperdere entrambe nella matrice polimerica e realizzare così un sensore ad hoc per l'utilizzo nel calcestruzzo e ciò ha consentito di ottenere un materiale elettricamente conduttore dopo aver raggiunto il valore soglia di percolazione.

L'elemento sensibile consente di correlare la sua variazione di resistenza elettrica, alla deformazione del materiale.

2.3 Lo stato dell'arte

Gli smart materials sono oggi oggetto di numerosi studi da parte di molti ricercatori vista l'importanza che possono assumere in vari settori legati all'ingegneria e specie per quello civile, che è quello di maggiore interesse per questa tesi come già specificato nel primo capitolo.

In particolare si espone qui lo stato dell'arte relativo ai nano-compositi a matrice polimerica fibrinforzati che sono l'oggetto di questo studio.

Un PMC autodiagnosticante deve essere in grado come già visto di automonitorarsi così da rendere la struttura di cui è componente, capace da se stessa di valutare il suo stato di sollecitazione e deformazione per tutta la sua durata in esercizio.

Questa caratteristica è garantita dal fatto che, grazie all'introduzione del carbonio per la creazione della parte sensoristica, si può correlare l'aumento della resistenza elettrica con la propagazione dei danni all'interno del materiale e quindi si può ottenere l'autodiagnosi.^{[3][4]}

Questo modo di monitorare un PMC prende anche il nome di tecnica a DC che è oggi è la più utilizzata per valutare le qualità diagnostiche di un composito e per farne il suo monitoraggio anche perché le altre tecniche considerate, non hanno dato gli stessi risultati.^[5]

I ricercatori nello studio di questa particolare tecnica si sono focalizzati su diversi aspetti, infatti parte degli scienziati hanno concentrato i loro sforzi sulla realizzazione del solo elemento sensoristico, mentre altri hanno analizzato le caratteristiche di tutto il PMC andando appunto a vedere come variava la resistenza elettrica con l'applicazione di determinati carichi.

Uno dei gruppi di ricerca più all'avanguardia nel settore è quello di Okuhara, Soon-Gi Shin, Matzubara, Yanagida e Takeda.^{[2][6]}

Questi scienziati hanno lavorato soprattutto nella realizzazione di PMC del tipo resina, nel loro caso una vinilistere (RIPOXI R-804), rinforzati con fibra di vetro (ER2220 TM F08), per l'elemento sensibile hanno utilizzato il carbonio sia in forma di fibre (BESFIGHT UM63) che in forma di particelle (SEC grafite SPG5 e MITSUBISHI carbon black 3050B). Le particelle, di due tipi diversi, hanno diametro rispettivamente: le SEC con configurazione a flake (fiocchi) di 5 mm e le MITSUBISHI con configurazione sferica di 50 nm.^{[2][6]}

In questo modo, il gruppo giapponese è arrivato a realizzare sia dei CFGFRP (PMC con le fibre di carbonio a fare da elemento sensibile) e sia dei CPGFRP (PMC con particelle di carbonio per l'elemento conduttore).

La loro ricerca si è incentrata sulla variazione della resistenza elettrica per applicazione di carichi su tondini CP e CF.

L'andamento della resistenza elettrica relativa e dello stress in funzione dello strain. Nel caso dei CFGFRP la resistenza elettrica relativa non varia fino a valori della deformazione pari a circa lo 0,6 %, mentre ha un brusco aumento per valori dello strain pari allo 0,7 % dovuto alla rottura delle fibre di carbonio. In generale la resistenza elettrica nei CFGFRP non ha un andamento lineare in funzione della deformazione.

I tondini con particelle di carbonio, invece, hanno innanzitutto una resistenza iniziale, che indichiamo con R_0 , maggiore del caso precedente, questo perché la conducibilità elettrica è dovuta a una struttura percolare, e la resistenza elettrica ha un incremento lineare con l'aumento della deformazione fino alla rottura del composito. I compositi con particelle di carbonio rispetto a quelli con le fibre hanno una maggiore sensibilità e quindi una maggiore capacità di rilevare il danno.^[6]

Questo risultato, è dovuto in particolare alla migliore adattabilità alla rilevazione del danno della struttura percolare formatasi tra le particelle, rispetto alle strutture che si avvalgono delle fibre di carbonio. Infatti per avere una apprezzabile variazione della resistenza elettrica nei compositi CP non bisogna aspettare la formazione di cricche come nel caso dei compositi con fibre.^[7]

E' importante sottolineare come nel caso delle particelle la resistenza elettrica segue nel suo andamento quello dello sforzo applicato, infatti le due curve hanno la stessa pendenza e quindi la variazione di resistenza segue con buona approssimazione lo stato tensionale, mentre nel caso delle

fibre questo non avviene in quanto la resistenza ad un certo punto, come visto, diverge asintoticamente all'infinito nel momento in cui c'è la rottura delle fibre di carbonio. Il gruppo di ricercatori giapponesi ha ottenuto dei buoni risultati anche sottoponendo i tondini CPGFRP e CFGFRP a dei carichi ciclici.

I risultati sono abbastanza simili a quelli ottenuti nel caso delle prove di trazione semplice infatti anche in questo caso la struttura percolare dei sensori CP si dimostra molto più efficiente alla rivelazione del danno rispetto ai sensori costituiti da fibre di carbonio.^[6]

La resistenza dei tondini CFGFRP ha una variazione molto modesta al di sotto di una deformazione dello 0,6 % mentre mostra un aumento drastico al di sopra dello 0,7 %.^[6]

Nei tondini CPGFRP la resistenza segue in maniera quasi speculare l'andamento della deformazione sia nelle fasi di carico che in quelle di scarico anche se in quest'ultimo caso la resistenza non ritorna completamente a zero, si ha quindi all'inizio di ogni nuovo ciclo di carico la presenza di una resistenza residua che comincia ad essere presente quando la deformazione è arrivata ad un valore di circa lo 0,2 % ed aumenta all'aumentare della deformazione.^{[2] [6]}

La presenza della resistenza residua è imputabile alla non reversibilità della struttura percolare a causa delle micro cricche che si formano all'interno della matrice all'aumentare della deformazione, infatti al momento della fase di scarico la struttura percolare non ritorna allo stato iniziale.^{[2] [6]}

I ricercatori nipponici hanno poi cercato di approfondire maggiormente lo studio del fenomeno della resistenza residua cercando di correlarlo con la configurazione geometrica delle particolari particelle e hanno dedotto che questo particolare fenomeno si presenta in maniera diversa a seconda se le particelle utilizzate siano a flake o sferiche^[2]

La resistenza residua è maggiore per le particelle sferiche rispetto a quelle a fiocchi.

Questo è dovuto al fatto che nei sensori a CP con carbonio a flake la struttura percolare formatasi si basa sul contatto delle particelle per piani, creando uno scorrimento reversibile tra queste che fa sì che nella fase di scarico le particelle tendano a ritornare in una posizione approssimativamente uguale a quella della fase iniziale di sollecitazione, in maniera tale da riportare la resistenza ad un valore abbastanza simile a quello che aveva all'inizio dell'applicazione del carico.^[2]

Questo non avviene per le particelle sferiche dove il contatto avviene per punti e ciò non garantisce lo scorrimento reversibile, facendo sì che il valore della resistenza allo scarico sia molto diverso da quello iniziale.^[2]

In altre ricerche sono riportati i risultati di compositi autodiagnosticanti costituiti da un sensore realizzato mettendo insieme più fibre di carbonio nella resina vinilestere (CFRP) (DOW CHEMICAL DERAKANE) e da un rinforzo costituito da fibre di vetro e resina (GFRP).^[7]

Le prove svolte su questi provini sono state di trazione semplice e cicliche e sono state effettuate su materiali con diversi contenuti di fibre di carbonio e precisamente: 7,5%, 15%, 22%.^[7]

La variazione di resistenza aumenta linearmente con l'aumento del carico per deformazioni fino allo 0,8% questo per la deformazione elastica delle fibre di carbonio mentre per valori superiori di deformazione l'andamento diviene non lineare.^[7]

Il comportamento non lineare risulta di fondamentale importanza per memorizzare l'allungamento massimo e tale comportamento risulta più evidente nel sensore con un contenuto di fibra di carbonio minore e cioè quello con il 7,5%. Tale comportamento non lineare può essere imputato alla frattura multipla delle fibre di carbonio.^[7]

L'andamento non lineare della resistenza può essere di grande utilità per avere durante le prove cicliche il fenomeno della resistenza residua infatti prove cicliche sul provino con il sensore al 7,5% che aveva presentano in maniera più evidente la risposta non lineare della variazione di resistenza ed è stato ottenuto il seguente risultato:^[7]

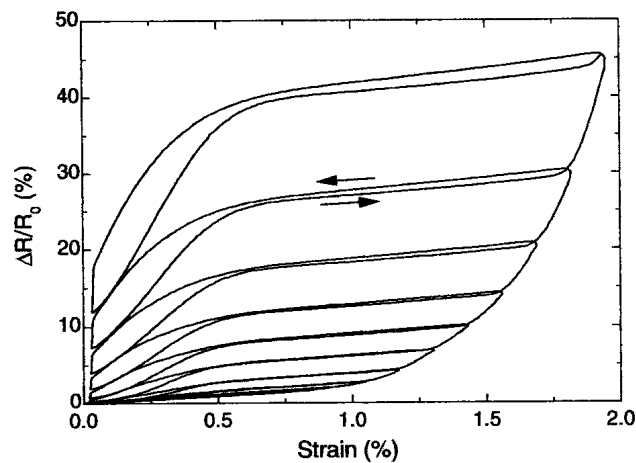


Fig 2.1: Risultato della prova ciclica su un provino con il 7,5% di CF senza precarico.

Dal grafico precedente si evince come la variazione di resistenza presenti il fenomeno della resistenza residua per valori di strain pari a circa l'1% quindi un valore piuttosto elevato e tale valore di resistenza residua è piuttosto basso data la deformazione elastica delle fibre, che riporta ad ogni ciclo il valore di resistenza al suo punto iniziale e questo non conferisce al sensore delle buone capacità di monitoraggio.^[7]

Il gruppo più all'avanguardia relativamente ai compositi fibrorinforzati per impiego nel calcestruzzo è sicuramente il gruppo di Bekis e Antonio Nanni che hanno condotto uno studio riguardante i compositi ibridi per monitoraggio nell'ingegneria civile.^[8]

Il gruppo di scienziati ha preparato una diversa tipologia di compositi rinforzati con fibre di vetro e di carbonio ma in percentuali in volume differenti, e con un posizionamento diverso per ogni provino delle fibre di carbonio.^[8]

I provini realizzati sono stati testati con carico monotono crescente e contemporaneamente è stata registrata la variazione di resistenza elettrica.

Le variazioni di resistenza elettrica iniziali, in questo caso specifico, erano tutte comprese tra 3 e 25 Ω , e per verificare le proprietà di monitoraggio è stato utilizzato il seguente fattore detto Gage Factor dato dalla relazione:^[8]

$$GF = \frac{\Delta R/R}{\varepsilon} \quad (2.1)$$

In cui ΔR e R sono la variazione di resistenza elettrica e il suo valore iniziale, mentre ε rappresenta la deformazione indotta sul materiale in esame.^[8]

Tale valore è risultato nella ricerca di Nanni pari ad un valore medio di 2.2 con valori compresi tra 1 e 4.

I risultati ottenuti, dal gruppo di Bekis hanno mostrato le buone proprietà di autodiagnosi dei materiali realizzati, ed in particolare che questi materiali costituiti da fibra di carbonio hanno la capacità di dare degli allarmi relativi allo stato tensionale della struttura e alla possibilità che si arrivi al collasso finale.

In particolare quelli che hanno mostrato migliore adattabilità per monitorare una struttura sono quelli con percentuale di fibra di carbonio compresa tra il 6 ed il 13% avendo la migliore combinazione di proprietà meccaniche e proprietà di autodiagnosi.^[8]

Uno dei diagrammi ottenuti dai ricercatori americani è stato riportato di seguito:

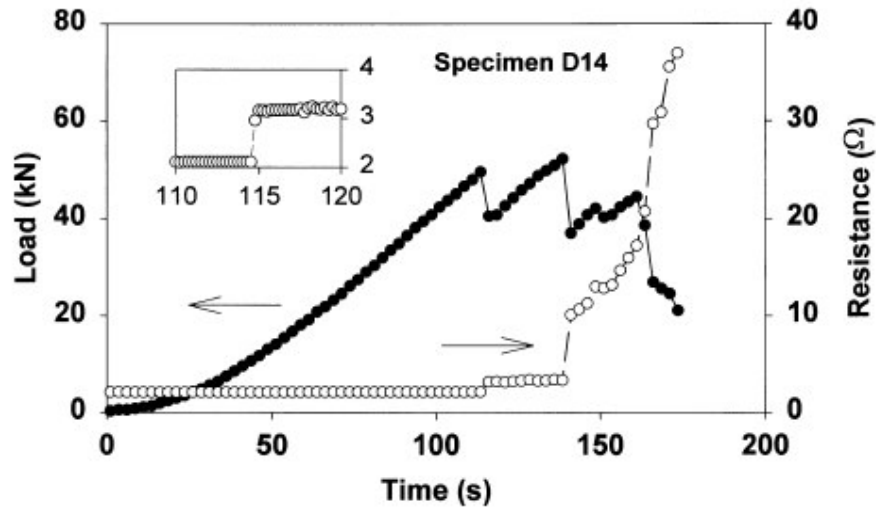


Fig 2.2: Provino tipo D Bekis et all.

Questo diagramma è relativo alla prova del provino D che ha un contenuto in fibra di carbonio pari al 13% ed ha mostrato un carico elevato e la segnalazione di cadute di carico in due casi particolari a 120 s e a 140 s.^[8]

Il gruppo di ricerca formato da Schueler, Petermann, Schulte, e Wentzel ha concentrato gli sforzi su questo aspetto degli smart materials, fornendo importanti risultati sul procedimento per la realizzazione di un elemento sensibile a CP.^[9]

Il loro studio si è incentrato sulla dispersione di particelle di carbonio all'interno di una resina epossidica per arrivare a creare una struttura percolare.

La resina utilizzata è un ARALDITE LY 556, CIBA GEICY con un induritore costituito da ammine (ARALDITE HY 932) e le particelle sono delle PRINTEX XE2-B della DEGUSSA con un diametro che è nell'ordine dei nanometri.^[9]

Per la realizzazione della mistura sono stati utilizzati, da questo gruppo di ricerca, dei diversi procedimenti ma quello che ha dato migliori risultati è certamente quello in cui le particelle di carbonio sono state disperse all'interno della resina, inizialmente scaldata fino alla temperatura di 65 °C per abbassarne ulteriormente la viscosità, attraverso un disco dissolvente mantenuto ad una velocità di 5500 rpm e agitando il tutto per un'ora. Successivamente insieme all'induritore è stata aggiunta una determinata quantità di sale di rame (CuCl_2), nella concentrazione di $3 \cdot 10^{-8}$ mol/g, per aumentare la concentrazione di ioni e per abbattere la barriera di potenziale dovuta alle forze di repulsione.^[9]

Il limite di percolazione è stato raggiunto in questo caso con una percentuale di carbonio disperso nella resina epossidica pari allo 0,06 vol%.^[9]

La ricerca di alcuni di questi scienziati non si è fermata però alla sola determinazione del valore limite di percolazione ma è continuata, analizzando l'influenza, sulle capacità conduttive del sensore, del particolare processo di manifattura nella realizzazione del rinforzo per la realizzazione di un GFRP con capacità di autodiagnosi.^[10]

Per la realizzazione del rinforzo è stata utilizzata una resina epossidica (Rutapox VE 3828, Bakelite AG) e delle fibre di vetro (US-Style 7781), mentre anche in questo caso, per la realizzazione della parte sensoristica, sono state utilizzate le particelle di carbonio (PRINTEX XE2-B della DEGUSSA AG).^[10]

Il processo di manifattura per la realizzazione del GFRP autodiagnosticante è stato suddiviso ed ottimizzato dai ricercatori in tre step:

- Dispersione delle particelle di carbonio nella resina epossidica;
- Impregnazione delle fibre di vetro / manifattura di prepreg;
- Laminazione e indurimento per realizzare il laminato composito GFRP.^[9]

A questo punto è stata analizzata l'influenza sulla conducibilità del materiale del processo di manifattura considerando tre diversi metodi di realizzazione del materiale:

- a) Impregnazione delle fibre e realizzazione del laminato manualmente;
- b) Utilizzo di prepreg impregnati in industria ed indurimento di questi effettuato in laboratorio con una pressione di 1,5 bar;
- c) Impregnazione realizzata in industria ed indurimento effettuato tramite autoclave con una pressione di 2 bar.^[10]

I laminati realizzati hanno tutti una dimensione di 30x30 cm con un contenuto di 1,3 %wt di particelle di carbonio (percentuale in peso).^[10]

Il processo più redditizio, al fine di avere un materiale con una distribuzione il più possibile omogenea del valore della resistività è l'ultimo dove è stato utilizzato l'autoclave per l'indurimento, questo è dovuto, come spiegano i tre ricercatori nel loro articolo, essenzialmente all'elevata pressione che si raggiunge in autoclave rispetto agli altri due casi.^[10]

Alcuni ricercatori Sud-Americani hanno condotto invece uno studio relativamente alle differenze apportate, sul comportamento reologico dalla diversa tipologia di particelle disperse in una matrice termoplastica. Si è considerato un copolimero costituito da Polietilene ad alta densità (HPDE) e da polietilentereftalato (PET) caricato con diverse tipologie di particelle di carbonio (Printex, Ketjenblack, BP-2000, e Vulcan) con una forte discrepanza in termini di area superficiale, le caratteristiche delle quali sono riportate nella tabella seguente:^[11]

Tab.2.1: Tipologie di particelle utilizzate

Carbon Black (CB)	Supplier	Surface Area, N ₂ (m ² /g)	Particle Size (nm)	Porosity (DBP) (cm ³ /100 g)
Black Pearls 2000	Cabot Mexico D.F., Mexico)	1435 ¹²	12 ²²	330 ^{12,19,22}
		1475 ⁹		
		1500 ²²		
Printex XE-2	Degussa (Mexico D.F., Mexico)	1000 ^{7,12}	70 ²⁶	370 ⁷
				400 ¹²
Ketjenblack EC	Akzo (Los Reyes La Paz, Edo. de Mexico, Mexico)	929 ⁴	30 ^{4,27}	310–345 ²⁸
		950 ²⁴		340 ²⁹
				350 ²⁷
				360 ⁴
Vulcan XC72	Cabot	254 ²²	18 ²⁵	174 ²²
		257 ²⁵	30 ²²	

Gli esperimenti sono stati condotti preparando dei campioni con il 5% di CB e il 95 % composti con la miscela dei due polimeri.

I diversi campioni sono stati preparati in una camera di mescolamento con rotori e tale camera è stata riempita fino al 70 % della sua capacità di volume con temperatura fissata a 270 °C.^[11]

La procedura è stata quella di aggiungere PET, HPDE e CB a 10 rpm, successivamente la velocità è stata portata a 60 rpm ed il tutto è stato mescolato per circa 10 min.^[11]

Le misure reologiche sono state condotte andando registrare durante la fase di mescolamento il valore della coppia. Il gruppo di ricerca ha dimostrato che la coppia aumenta per sistemi con maggiore porosità e cioè per quelli realizzati con carbonio con area superficiale maggiore.

Un altro metodo per studiare la struttura del carbonio è stato quello di analizzare i diversi campioni dispersi in alcol etilico tramite un microscopio ottico in trasmissione ed i risultati ottenuti sono stati i seguenti per le diverse tipologie di particelle utilizzate:^[11]

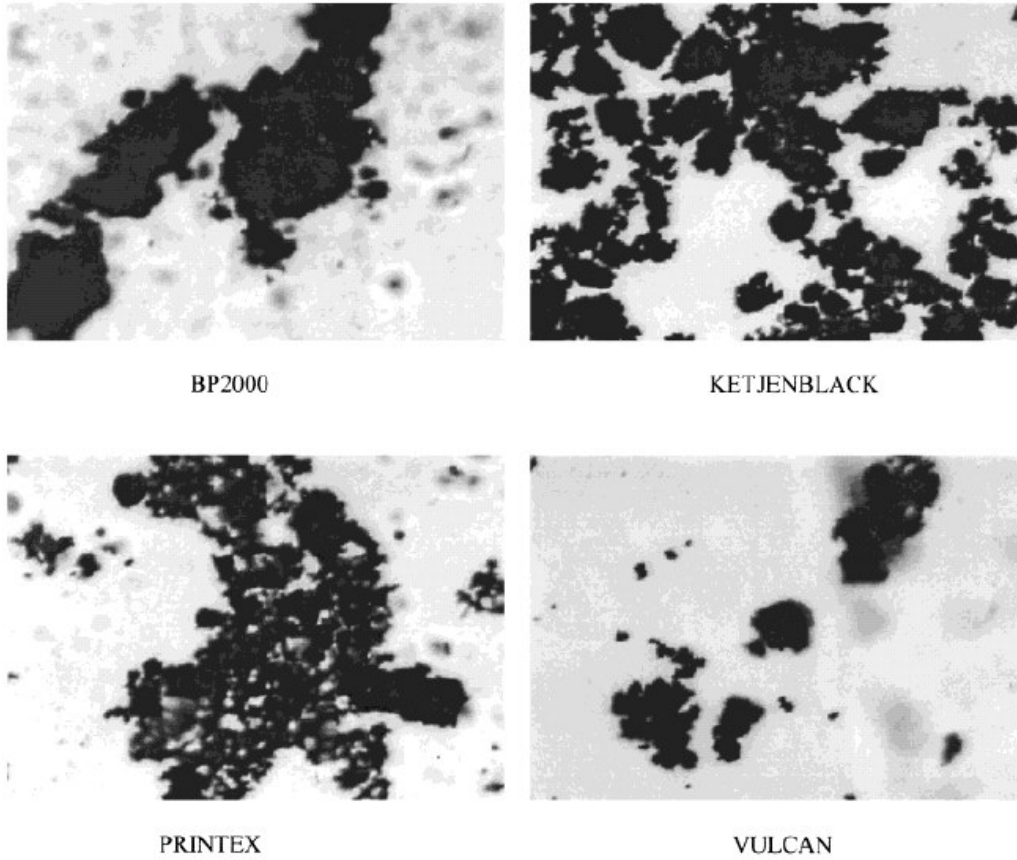


Fig 2.3: Immagini delle dispersione delle particelle nella matrice polimerica.

Le VULCAN (bassa area superficiale) presentano strutture compatte isolate non ramificate ed elevate densità apparente, le PRINTEX (alta area superficiale) hanno una struttura con lunghe ramificazioni e bassa densità ed elevata porosità, le BP-2000 hanno ramificazioni corte con agglomerati e le KETJENBLACK presentano larghe ramificazioni con grandi agglomerati e piccole distanze tra questi.^[11]

Alcuni ricercatori cinesi, Jian-Feng Zhang, Xiao-Su Yi hanno continuato sulla falsa riga dei ricercatori sud – americani lo studio sul comportamento reologico e viscoelastico del Polietilene ad alta densità caricato con diverse tipologie di carbonio.^[12]

Il Polietilene utilizzato è stato HDPE 2480 con una densità di $0,943 \text{ g/m}^3$ e le particelle utilizzate sono state le a-CB ($\text{Ø}=42 \text{ nm}$, $A=63 \text{ m}^2/\text{g}$ e $\text{DBP}=3,3 \text{ mL/g}$) e le N550 ($\text{Ø}=77 \text{ nm}$, $A=43 \text{ m}^2/\text{g}$ e $\text{DBP}=1,21 \text{ mL/g}$), altre prove sono state fatte anche con le a-CB disperse in acido nitrico (o-CB) per 12 h e lavate successivamente in acqua distillata e asciugate.^[12]

Un primo risultato ottenuto dai due scienziati cinesi è l'aumento del modulo G' con l'aumento del contenuto di carbonio, come mostra il diagramma logaritmico riportato di seguito in cui è riportato l'andamento di G' in funzione della radiazione di frequenza ω a diverse percentuali di carbonio:

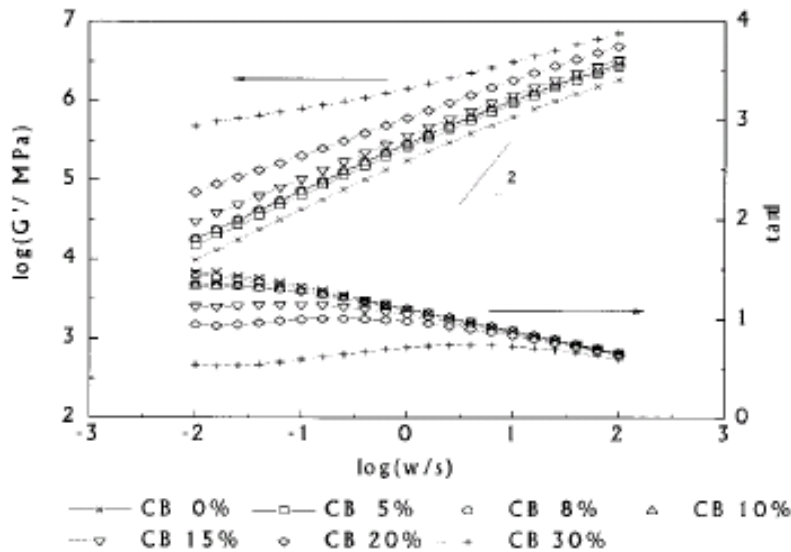


Fig 2.4: Andamento di G' in funzione della concentrazione in peso di particelle

Nel diagramma precedente è anche riportato il fattore di perdita ($\text{Tan}\delta$) che decresce con l'aumento della frequenza a bassi contenuti di carbonio e decresce con l'aumento del contenuto di CB nella regione delle basse frequenze.^[12]

Il fattore di perdita ($\text{Tan}\delta$) rappresenta il rapporto tra G'' e G' , il primo è legato ai network della carica il quale non si rompono durante la deformazione dinamica, mentre G' ai network rotti e riformati durante la deformazione, in altre parole il fattore di perdita rappresenta il rapporto tra la frazione di network che si rompe ed è capace di ricostituirsi e la frazione di network che rimane invariata durante la deformazione dinamica.^[12]

Dal risultato ottenuto dai due scienziati si evince pertanto che più è grande la frazione di network che resiste alla deformazione più è basso il valore di ($\text{Tan}\delta$).

Un gruppo di ricerca italiana guidato da Penati, con l'ausilio dei collaboratori Traina e Pegoretti ha continuato la ricerca relativamente all'influenza della morfologia delle particelle (area superficiale e OAN), sul comportamento reologico dei nano-compositi ed in tal senso sono riusciti a trovare risultati molto interessanti, tra cui un primo che conferma quanto già presente in letteratura, e cioè che il limite di percolazione si abbassa per strutture composte da particelle di carbonio con area superficiale ed un OAN più elevato, come ha mostrato la sperimentazione fatta con particelle di carbonio di geometria differente disperse nel polietilene ad elevata densità (HDPE).^[13]

La spiegazione data dal gruppo di ricerca di Trento riguardo a tale fenomeno è dovuta alla particolare struttura formata all'interno della matrice polimerica dopo la dispersione della carica di carbonio, infatti carbonio con più bassa area superficiale forma aggregati più grandi con meno punti

di contatto a differenza di particelle con area superficiale più grande che invece forma strutture legate da maggiori punti di contatto permettendo più facilmente il passaggio di corrente.^[13]

Il gruppo di Penati e Pegoretti ha analizzando anche il grado di dispersione sia da un punto di vista teorico (tramite il modello di Kirkpatrick) sia sperimentalmente trovando un buon accordo tra le due tipologie di risultati.^[13]

Da tale campagna di prove sperimentali è emerso che strutture formate da particelle con area superficiale più grande hanno un grado di dispersione migliore rispetto alle altre, infatti secondo Traina e colleghi quelle che gradi di dispersione peggiori una volta poste sotto stress tendono a riaggrupparsi in strutture con nuovi aggregati e punti di contatto.^[13]

Lo studio relativo alla dispersione di cariche in una matrice polimerica, in particolare resina epossidica, la stessa utilizzata per i risultati di questa tesi, è stata condotta anche con l'ausilio di nanofibre di carbonio per la cui morfologia si rimanda alla appendice posta in calce alla tesi, tra i risultati interessanti da menzionare c'è quello condotto dal gruppo di ricerca di Yang e Gupta etc.. che ha realizzato dei compositi nanostrutturati sottoforma di schiume per applicazioni elettromagnetiche andando ad introdurre all'interno di una matrice polimerica di polistirene appunto delle nanofibre.^[14]

Per disperdere le nanofibre all'interno della matrice polimerica è stato utilizzato un agente tensioattivo, la soluzione così ottenuta è stata spruzzata su una superficie piana e successivamente pressata ad alta temperatura.^[14]

Il limite di percolazione da questo gruppo di ricerca è stato trovato con un contenuto di nanofibre pari al 5%. In base alle loro considerazioni questo risultato si accorda con quanto trovato da loro in letteratura.^[14]

Altro studio importante sulla dispersione delle nanofibre è quanto fatto da Jue-Surne e Serna che hanno condotto uno studio sull'influenza di tensioattivi sul limite di percolazione, una volta mescolate le nanofibre nella matrice polimerica (in questo caso polistirene).^[15]

Dopo aver disciolto il polistirene in un solvente organico (THF) sono state aggiunte in diverse percentuali le nanofibre di carbonio facendo variare la loro quantità da un minimo di 0,3% ad un massimo di 3,5% (percentuale in peso). La soluzione così ottenuta è stata poi mescolata per un'ora e successivamente sottoposta ad ultrasuoni per circa 30 minuti - 1 ora. Quest'ultimo passaggio è stato eseguito per rendere la soluzione più omogenea.^[15]

In aggiunta è stato poi inserito, per una serie di prove, un tensioattivo per migliorare la dispersione della carica di nanofibre all'interno della matrice di polistirene.^[15]

La percolazione con questi campioni è stata ottenuta per valori di percentuale in peso di nanofibre contenuti in un intervallo tra lo 0,75% e l'1%. come mostrano le curve seguenti ottenute sia con l'utilizzo di un tensioattivo (Curva in rosso) e sia senza (Curva in nero), appare evidente come l'utilizzo del tensioattivo non abbia influenzato il limite di percolazione.^[15]

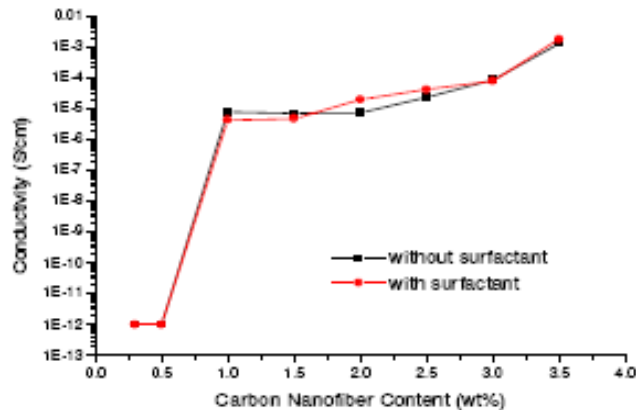


Fig 2.5: Curva di percolazione matrice di polistirene con nanofibre, (Nero) Senza Tensioattivo (Rosso) con Tensioattivo

Prasse e colleghi hanno condotto sempre uno studio sulle nanofibre ma in questo caso la matrice polimerica utilizzata è stata una resina epossidica ed è stato fatto un confronto tra nanofibre e particelle di carbonio.^[16]

La resina epossidica utilizzata è stata l' ARALDITE LY 556 , (CIBA GEIGY) con induritore ARALDITE HY 932 (CIBA GEIGY) mescolati con rapporto 100:30.

Le nanofibre utilizzate sono state (come per gli altri casi) le PYROGRAF III mentre le particelle di carbonio utilizzate sono le PRINTEX XE (DEGUSSA) .^[16]

E' stato utilizzato inoltre per aumentare la concentrazione ionica un sale CuCl_2 della FLUKA con una concentrazione pari a $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l.^[16]

I provini realizzati sono stati curati a 80°C per 10 ore. Dopo la cura i provini sono stati tagliati e sono stati fatti i contatti elettrici in direzione parallela e perpendicolare al field elettrico per valutare l'anisotropia del materiale e le sue proprietà elettriche.^[16]

Il limite di percolazione trovato con le CNF è pari allo 0,5% in peso e per il CB è stato trovato allo 0,02 % . Il CB ha inoltre presentato valori di resistenza elettrica di circa 4 ordini di grandezza più bassi delle CNF.^[16]

Questa discrepanza è stata attribuita da questi scienziati alla bassa conduttività intrinseca delle CNF e a difetti strutturali e a parti ossidate presenti sulle fibre.^[16]

D.D.L Chung ha investigato le proprietà calorimetriche di una resina epossidica caricata con fibre, nanofibre e particelle di carbonio.^[17]

La ricercatrice ha cercato di dimostrare che l'effetto di calore di residuo della reazione cambia a seconda dell'area superficiale del filler.^[17]

Da questo studio la Chung ha estrapolato che l'aumento dell'area superficiale della carica ha influenza sulla cinetica della reazione di polimerizzazione della resina epossidica mentre sul calore di reazione ha un effetto trascurabile.^[17]

Molto interessante in tal senso quanto emerso relativamente al Carbon Black (particelle di carbonio), infatti la temperatura di transizione vetrosa (T_E) è la più bassa di tutti i sistemi con fibre e nanofibre e questo la Chung lo imputa all'elevata area superficiale che caratterizza il carbonio in particelle.^[17]

BIBLIOGRAFIA

- [1]: Third ICIM/ECSSM (1996) *The concept and recent research on intelligent materials*
Toshinori Takagi
- [2]: *Development of conductive FRP containing carbon phase for self-diagnosis structures*
Yoshiki Okuhara; Soon-Gi Shin; Hiroaki Yanagida; Hideaki Matsubara; Nobuo Takeda.
- [3]: PAPER PRESENTED AT THE 3RD ICIM/ECSSM (1996) *Some aspects on health monitoring in composite materials* **K. Schute.**
- [4]: PAPER PRESENTED AT THE 3RD ICIM/ECSSM (1996) *Qualitative non destructive evaluation research at CIMSS* **Frederic Lalande; Craig A. Rogers.**
- [5]: CERAMIC MATERIALS SYSTEM WITH COMPOSITE STRUCTURES *Self diagnosis of fiber reinforced composite using electrical conductivity* **Yasuhiro Arai; Soon-Gi Shin; Masayuki Takada; Masanori Tsujii; Hideaki Matsubara; Hiroaki Yanagida.**
- [6]: 7TH SYMPOSIUM ON SMART MATERIAL AND STRUCTURES (2000) *Self-diagnosis function of FRP containing electrically conductive phase* **Yoshiki Okuhara; Soon-Gi Shin; Hiroaki Yanagida; Hideaki Matsubara; Nobuo Takeda.**
- [7]: COMPOSITE SCIENCE AND TECHNOLOGIES Vol.65 2148-2155 (2005) *Memorizing maximum strain in carbon-fiber-reinforced plastic composites by measuring electrical resistance under pre-tensile stress* **Yoshiki Okuhara, Hideaki Matsubara.**
- [8]: COMPOSITE SCIENCE AND TECHNOLOGIES VOL. 61, 815-823 (2001)
Self-Monitoring, pseudo-ductile, hybrid FRP reinforcement rods for concrete application, **C.E. Bekis, A.Nanni, J.A. Terosky, S.W. Koehler.**
- [9]: JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE Vol. 63 1741-1746 (1997), *Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin* **Ruediger Schueler; Juergen Petermann; Karl Schulte; Hans-Peter Wentzel.**
- [10]: *Electrically conductive glass fibre reinforced epoxy resin* **Karl Schulte; Hans-Peter Wentzel; Michael Kupke.**
- [11]: JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, VOL. 81, 562-569 (2001)
Carbon Black-Filled PET/HDPE Blends: Effect of the CB Structure on Rheological and Electric Properties, **Javier G. Mallette, Luis M. Quej, Alfredo Marquez, Octavio Manero.**
- [12]: JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, VOL. 86, 3527-3531 (2002)
Dynamic Rheological Behavior of High-Density Polyethylene Filled with Carbon Black, **Jian-Feng Zhang, Xiao-Su Yi.**

- [13]: JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, VOL. 106, 2065-2074 (2007) *Time–Temperature Dependence of the Electrical Resistivity of High-Density Polyethylene / Carbon Black Composites* **Matteo Traina, Alessandro Pegoretti, Amabile Penati**
- [14]: ADVANCED MATERIALS VOL.17 1999-2003 (2005) *Conductive carbon nanofiber-polymer foam structures* , **Yonglai Yang, Mool C. Gupta, Kenneth L.Dudley, and Roland W. Lawrence.**
- [15]: IEEE (2007) *Preparation of conductive polystyrene films from carbon nanofiber* **Dr. Hung-Jue Sue, Israel Serna.**
- [16]: COMPOSITE SCIENCE AND TECHNOLOGIES VOL. 63, 1835-1841 (2003) *Electric anisotropy of carbon nanofiber/epoxy resin composites due electric field induced alignment* **Torsten Prasse , Jean-Yves Cavaille , Wolfgang Bauhofer.**
- [17] : CARBON Vol . 42 3039-3042 (2004) *Calorimetric study of the effect of carbon fillers on the curing of epoxy*, **Junhua Wu, D.D.L Chung**

CAP. 3

I Materiali compositi nell'ingegneria civile

3.1 Introduzione

In questo capitolo vengono presentate le applicazioni dei materiali compositi nel settore dell'ingegneria civile e ci si soffermerà in particolare sulle strutture in calcestruzzo, che come abbiamo visto, è il settore nel quale possono essere applicati, come visto nel primo capitolo, i materiali oggetto della presente ricerca.

3.2 I materiali compositi nell'ingegneria civile

L'utilizzo dei FRP nel settore dell'ingegneria civile riguarda soprattutto il consolidamento strutturale di manufatti in calcestruzzo. Infatti per i loro requisiti prestazionali, i FRP costituiscono un metodo efficace per il rinforzo ed il restauro di strutture nel campo dell'edilizia su diversi tipi di supporto e sono particolarmente adatti a risolvere i diversi problemi che questo tipo di interventi pongono a progettisti ed imprese.^[1]

Le strutture in calcestruzzo richiedono spesso interventi di rinforzo delle strutture portanti per diversi motivi:^[1]

- Lesioni originate da cause accidentali, da errori progettuali od esecutivi o, ancora, da fenomeni di degrado dovuti all'invecchiamento dei materiali o dalla loro scarsa qualità.
- Necessità di aumentare la portanza della struttura per variazioni di destinazione, modifiche del sistema statico o altre necessità funzionali.
- Necessità di migliorare il comportamento sismico dell'edificio.

Solitamente questi materiali possono essere applicati nel consolidamento di travi e solette a flessione e taglio, nonché di pilastri a pressoflessione.

Essi sono idonei inoltre al recupero di condotte, tubi, serbatoi, vasche, pali ed altri manufatti in cemento armato.^[1]

Nelle strutture in cemento armato precompresso possono sopperire alla perdita di parte del tiro dei trefoli o alla rottura di alcuni di essi e nei ponti o altre strutture soggette a traffico veicolare migliorano notevolmente la resistenza a fatica.^[1]

Solitamente il materiale composito utilizzato per il rinforzo può avere due diverse configurazioni, infatti o può essere utilizzato come tessuto e quindi nella forma di lamine o nella forma di piccoli tondini ottenuti tramite il processo di pultrusione.

La parte di maggiore interesse per il presente lavoro di ricerca è certamente quella relativa al rinforzo ottenuto tramite tondini che è la configurazione con la quale ci si è prefissi di realizzare i materiali autodiagnosticanti oggetto di questo lavoro sperimentale. Tuttavia per avere una panoramica più completa dell'utilizzo dei compositi nell'ingegneria civile, non verrà tralasciata la parte relativa ai rinforzi ottenuti in forma di lamine.

3.3 Recupero delle strutture in calcestruzzo tramite tessuti

Un aspetto che va curato con particolare attenzione nel rinforzo tramite tessuti delle strutture in calcestruzzo è il perfetto incollaggio tra quest'ultimo e il rinforzo, dato che da questa adesione dipende la trasmissione dei carichi e la collaborazione delle fibre e quindi, in ultima analisi, l'efficacia dell'intervento. ^[1]

E' importante che la superficie del supporto sia ben pulita e priva di depositi di sporco, polvere olii e smog, eventualmente ricorrendo a trattamenti abrasivi, e che ogni eventuale fessura venga chiusa e sigillata. ^[1]

Al termine di queste operazioni preliminari, dopo aver rimosso eventuali residui di lavorazione, si può procedere all'intervento propriamente detto. ^[1]

L'importanza della buona adesione tra calcestruzzo e composito risiede in particolare nel fatto che il meccanismo di rottura per delaminazione è di tipo fragile, e in un dimensionamento strutturale tale meccanismo di crisi non deve precedere il collasso per flessione o per taglio dell'elemento rinforzato. ^[2]

La perdita di aderenza tra composito e calcestruzzo può riguardare sia lamine o tessuti applicati all'intradosso di travi in cemento armato per il rinforzo a flessione, sia tessuti applicati sulle facce laterali di quest'ultime per il rinforzo a taglio. ^[2]

La rottura per delaminazione può prodursi all'interno dell'adesivo, tra calcestruzzo ed adesivo, nel calcestruzzo o all'interno del rinforzo come mostra la figura seguente:

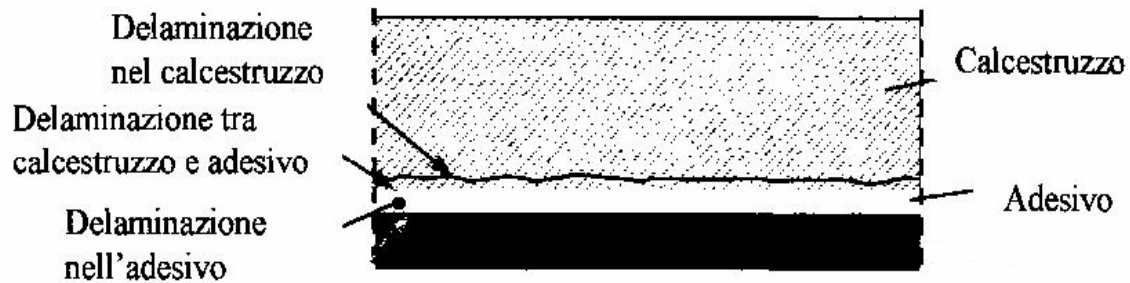


Fig. 3.1: Rottura per delaminazione tra calcestruzzo e rinforzo

Si possono avere diverse modalità di rottura per delaminazione ed in particolare:^[2]

- delaminazione di estremità;
- delaminazione causata da fessure per flessione nella trave;
- delaminazione causata da fessure diagonali da taglio;
- delaminazione causata da irregolarità e rugosità della superficie del calcestruzzo.

La prima modalità di delaminazione è dovuta agli elevati sforzi tangenziali di interfaccia cui sono sottoposte le zone terminali del rinforzo e rappresenta una modalità di collasso di tipo fragile.^[2]

Nel secondo caso la presenza di fessure trasversali nel calcestruzzo teso all'intradosso della trave generano una concentrazione di tensione che può portare anche ad una delaminazione completa.^[2]

La terza modalità è presente in particolare quando la sollecitazione da taglio è prevalente rispetto a quella flessionale e quindi si produce uno spostamento relativo tra le facce delle fessure inclinate. Tale spostamento ha una componente verticale che porta a sforzi di trazione tali da indurre una delaminazione.^[2]

L'ultima modalità di delaminazione è dovuta alle irregolarità superficiali del calcestruzzo che possono portare alla propagazione di una delaminazione localizzata tale da farla diventare completa.^[2]

L'applicazione dei compositi a matrice polimerica con rinforzo in forma di tessuto avviene essenzialmente secondo due tecniche distinte: il placcaggio ed il confinamento.^[1]

Il placcaggio consiste nell'applicazione del rinforzo nella zona tesa di strutture inflesse, e corrisponde alla tradizionale tecnica del placcaggio con lamine d'acciaio. I risultati che consente di ottenere sono la riduzione delle deformazioni ai carichi di servizio, l'aumento della capacità portante, la limitazione di stati fessurativi.^[1]

Il confinamento detto anche wrapping, consiste nella fasciatura di elementi compressi o pressoinflessi (come pilastri o colonne) al fine di conferire a questi elementi maggiore capacità

portante, maggior resistenza ai carichi dinamici ed impulsivi ed in particolare maggiore resistenza e duttilità contro le sollecitazioni sismiche.^[1]

La tecnologia di rinforzo basata sui compositi permette di ottenere in breve tempo un notevole miglioramento prestazionale della struttura interessata, senza interruzioni nell'utilizzo dell'edificio e riescono a garantirne a lungo termine la protezione.

Presentano diversi vantaggi rispetto alle altre tecniche:^[1]

- facilità di applicazione: nastri e lamine sono leggeri e flessibili e possono essere maneggiati facilmente da un numero ristretto di persone e non richiedono l'uso di macchinari per la posa in opera; questa richiede poche e rapide operazioni;
- gli FRP hanno delle ottime caratteristiche meccaniche e di durata (vedi Appendice A)

I tessuti in FRP sembrano in grado di garantire nel complesso una durata dell'intervento di ripristino decisamente superiore ad altri casi; in una visione economica allargata alla vita utile della struttura, l'utilizzo dei compositi, anche se questi hanno un costo iniziale superiore a quello di altri materiali, si rivela un ottimo investimento, in molti casi decisamente conveniente rispetto a tecniche di intervento tradizionali.^[1]

E' opportuno adesso scendere maggiormente nel dettaglio ed analizzare separatamente in maniera più particolareggiata il caso del rinforzo a taglio e flessione e quello a compressione.

3.3.1 Rinforzo a flessione e taglio

I materiali compositi si prestano ottimamente al rinforzo, come già è stato accennato, di elementi strutturali inflessi come travi e solai. In questo caso si applicano tessuti di tipo unidirezionale nella zona tesa di elementi e disponendo le fibre secondo la direzione delle armature esistenti, in modo da integrarle.^[1]

Quando, infatti, le fibre del composito entrano in azione vanno ad integrare l'azione delle armature in zona tesa e sostanzialmente producono uno spostamento verso il basso dell'asse neutro della sezione come riportato in figura 3.2.^[1]

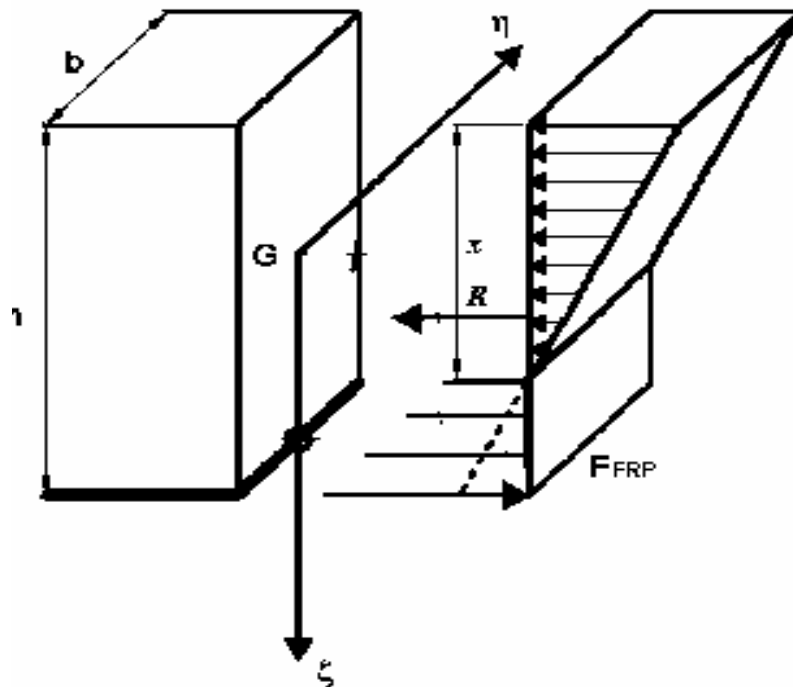


Fig 3.2: Abbassamento dell'asse neutro della sezione dovuto all'applicazione del rinforzo in FRP.

Questo porta all'incremento dell'area compressa del calcestruzzo e quindi a valori minori delle tensioni di compressione nel calcestruzzo e di trazione nell'acciaio.

Due esempi di applicazioni di rinforzi a flessione e taglio sono riportati nelle due immagini seguenti (fig. 3.3 e 3.4) in cui sono schematizzati dei casi di rinforzo strutturale di piastre in calcestruzzo tramite tessuti sia monoassiali che biassiali.^[3]

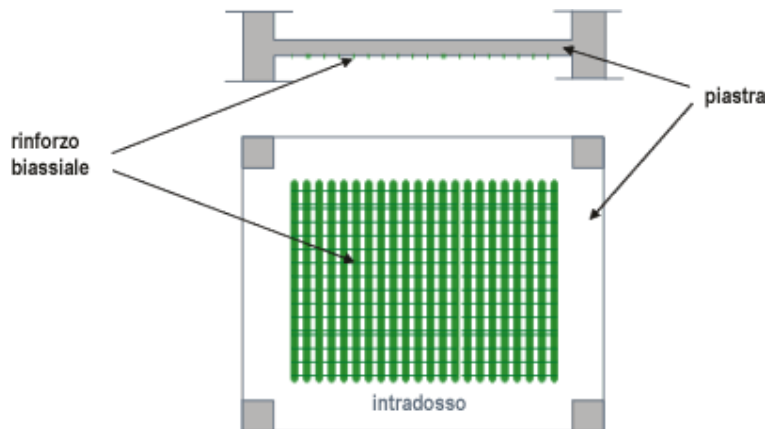


Fig. 3.3: Esempio di rinforzo a flessione di una piastra mediante applicazione all'intradosso di un tessuto biassiale.

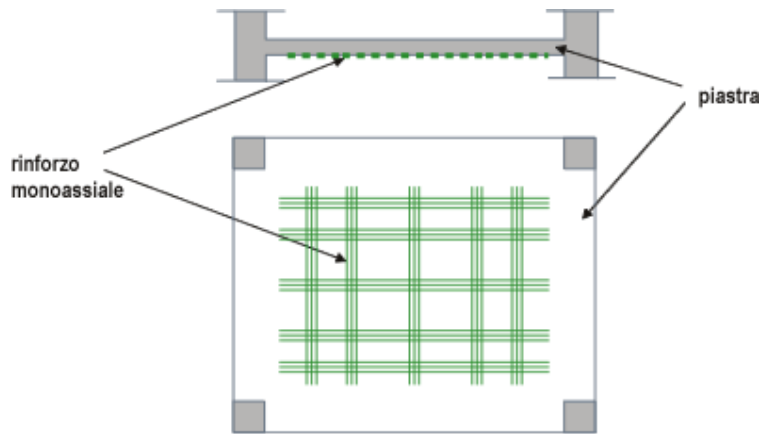


Fig. 3.4: Esempio di rinforzo a flessione di una piastra mediante applicazione all'intradosso di strisce di tessuto monoassiale.

Nel primo caso si ha il tipico rinforzo in cui si hanno due direzioni principali di trazione, esempio tipico sono appunto le piastre purchè di piccola luce, nelle piastre di grande luce, infatti, è economicamente più vantaggioso eseguire il rinforzo applicando strisce discontinue di tessuto monoassiale posto secondo le due direzioni ortogonali (fig. 3.7).^[3]

In generale l'applicazione delle lamine in FRP provoca:^[1]

- maggiore rigidezza della struttura, con riduzione delle frecce;
- aumento della capacità portante;
- maggiore durata della struttura stessa grazie alla eliminazione o forte diminuzione degli stati fessurativi.

3.3.2 Rinforzo a compressione

Il rinforzo di elementi compressi tramite tessuti, come colonne o pilastri, avviene, come già detto tramite fasciatura o wrapping (fig 3.4) degli elementi stessi con nastri a tessitura unidirezionale di materiali compositi, con le fibre disposte secondo la giacitura orizzontale.^[1]

Sostanzialmente i nastri si oppongono alle dilatazioni trasversali dell'elemento, andando a contrastare l'espansione laterale del calcestruzzo, e vanno ad indurre uno stato di compressione triassiale anziché monoassiale.^[1]

Tale tecnica di rinforzo porta a:^[1]

- incremento della resistenza alla compressione assiale;
- aumento della duttilità e conseguente miglioramento della risposta alle sollecitazioni sismiche;
- aumento della resistenza a taglio.

Un parametro molto importante per la riuscita di questi particolari interventi è certamente la forma dell'elemento strutturale interessato. Nel caso di sezioni circolari o quadrate la tecnica del wrapping con FRP da risultati notevoli, decisamente migliori che nel caso di cerchiature con elementi in acciaio, grazie alle ottime caratteristiche di elevata leggerezza, resistenza a trazione e duttilità.^[1]

3.4 Recupero delle strutture in calcestruzzo tramite tondini

L'applicazione di compositi FRP nel calcestruzzo sottoforma di tondini è in notevole progresso anche perché, oltre all'utilizzo classico come rinforzo, sono stati portati avanti degli studi che hanno dimostrato che in un futuro non troppo lontano, i tondini in FRP, potrebbero arrivare a sostituire completamente le comuni barre di acciaio che oggi rappresentano il mezzo principale per la realizzazione dell'armatura di una struttura in calcestruzzo.^[4]

A differenza dei tondini in acciaio, le barre in composito, utilizzate per le armature, risultano essere, come già visto nel caso dei tessuti, anisotrope e il loro asse di forza coincide con l'asse longitudinale.^[4]

Fattori quali volume, tipo di fibre e di resina, orientamento delle fibre, diametro delle barre, controllo qualitativo eseguito durante la fabbricazione e sistemi di produzione rivestono un ruolo importante nella determinazione delle caratteristiche del prodotto finale.^[4]

Inoltre, le proprietà meccaniche delle barre in polimero fibro-rinforzato, come quelle di tutti i materiali strutturali, dipendono anche da altri aspetti quali storia e durata delle sollecitazioni, temperatura ed umidità. Queste caratteristiche influiscono anche sul loro impiego.^[4]

Anche in questo caso come in quello dei tessuti è di fondamentale importanza che ci sia una perfetta adesione tra materiale composito e calcestruzzo.

Quando si annega nel calcestruzzo un'armatura in barre in GFRP, l'adesione può essere "trasferita" per mezzo dei seguenti meccanismi interni: resistenza all'adesione dell'interfaccia, resistenza dovuta all'attrito dell'interfaccia in conseguenza dello scorrimento, effetto cuneo per attrito dovuto all'irregolarità dell'interfaccia.^[4]

Inoltre, l'adesione viene trasferita alle fibre di FRP anche attraverso la matrice. È, comunque, anche possibile che si verifichi però una mancanza di attrito a causa di una scarsa adesione.^[4]

L'esclusivo schema di deformazione delle nervature delle barre per armature in composito risulta estremamente efficace per trasferire le sollecitazioni al calcestruzzo. L'attrito ed il bloccaggio reciproco sono considerati i principali mezzi di trasferimento degli sforzi.^[4]

Per quanto riguarda invece la resistenza a trazione contrariamente ai tondini in acciaio, le barre in GFRP raggiungono il loro limite di resistenza senza che il materiale manifesti alcuno snervamento. La relazione che intercorre tra sforzo e deformazione, in una barra normale, costituita da un tipo di

materiale fibroso può essere rappresentata da una linea ad andamento pressoché rettilineo fino al punto di massimo sforzo come mostra la figura seguente:^[4]

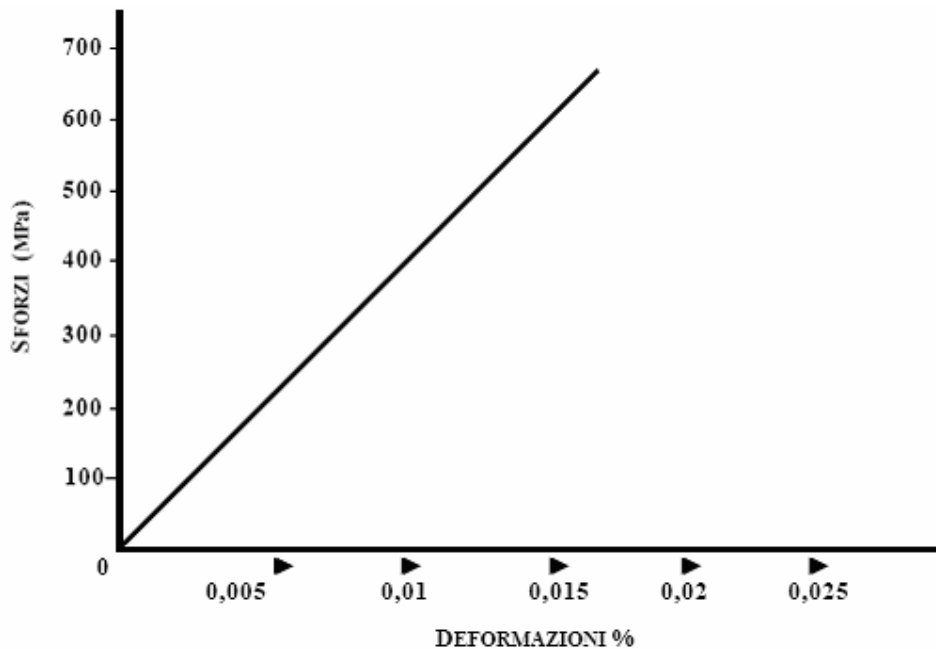


Fig 3.8: Tipico diagramma sforzo deformazione di una barra GFRP

Una seconda differenza, rispetto ai tradizionali tondini in acciaio, è rappresentata dal fatto che la resistenza a trazione delle barre in FRP risulta essere funzione del diametro della barra. A causa del ritardo con cui si trasmettono gli sforzi di taglio, le fibre, che si trovano più vicine al centro della sezione trasversale della barra, non risultano sottoposte ad uno sforzo così elevato come quello che sopportano, invece, le fibre più vicine alla superficie esterna. Questo fenomeno porta ad una diminuzione della resistenza e dell'efficienza nelle barre di grande diametro.^[4]

Non meno importanti sono le considerazioni riguardanti la resistenza a fatica delle barre in GFRP, infatti recenti applicazioni hanno dimostrato che materiali di questo tipo hanno una buona resistenza a fatica in quanto dopo essere state sottoposte a diversi cicli di fatica non hanno mostrato segni di deterioramento e di diminuzione della resistenza.^[4]

Tra le altre caratteristiche che hanno portato a considerare i tondini in composito adatti a fare da armatura alle strutture in calcestruzzo è certamente la loro potenziale durabilità rispetto a quella dell'acciaio.^[4]

Essendo questo però un materiale relativamente nuovo (1995) non sono però ancora disponibili delle prestazioni decennali, anche se in alcuni laboratori americani sono state simulate delle prove su una vita di servizio di circa 50 anni che hanno dato degli ottimi risultati in quanto le barre testate

presentavano alla fine della prova una diminuzione della resistenza a trazione solo del 16% e una diminuzione del modulo di elasticità del 4%.^[4]

BIBLIOGRAFIA

[1]: www.edilportale.com

[2]: *Istruzioni per l'esecuzione la progettazione ed il controllo di interventi di consolidamento statico mediante l'utilizzo di compositi fibrorinforzati* **2004 CNR.**

[3]: *Forme di utilizzo dei materiali FRP nel rinforzo strutturale: I tessuti* **Roberto Troli.**

[4]: www.fortius.be

CAP. 4

CFGFRP: Manifattura e Risultati

4.1 Introduzione

In questo capitolo viene riportata la fase preparativa e i risultati ottenuti con materiali compositi autodiagnostici che si avvalgono di sensore realizzato con fibre lunghe di carbonio.

Per prima viene riportata la sezione sulla preparazione e di seguito quella sui risultati delle prove sperimentali, non prima di aver dato delucidazioni in merito alla tipologia di materiali utilizzati.

4.2 Materiali utilizzati

In questo paragrafo vengono analizzate le caratteristiche più importanti dei costituenti dei provini che sono stati realizzati.

4.2.1 Resina Epossidica

Questa particolare resina è una resina bicomponente, e precisamente costituita da BISFENOLO-A-EPICLORIDINA (RENLAM). Questa resina ha una viscosità relativamente bassa e precisamente pari a 1300 [mPas], con una densità di 1,1 [g/cm³]. La scelta è ricaduta su questa resina in particolare perché tra i suoi parametri più importanti c'è certamente il tempo di lavorabilità, che è definito come il tempo impiegato dalla resina a gelificare. La gelificazione è un fenomeno antecedente all'indurimento ma che ha lo svantaggio di aumentare la viscosità della resina. Questo fenomeno, nel momento in cui si presenta durante una lavorazione, causa parecchi disagi rendendo molto complicato la procedura di realizzazione dei provini.

Il tempo di lavorabilità dipende molto dal tipo di induritore aggiunto. In questo caso l'induritore utilizzato è sempre del tipo 285 dello stesso catalogo che ha una viscosità di 400 [mPas] con una densità pari a 1,0 [g/cm³], che permette una lavorabilità della resina di circa 40 minuti. Il processo d'indurimento è stato eseguito sempre a temperatura ambiente con un rapporto tra resina e induritore di 100:40 con un leggero eccesso di quest'ultimo e con post-cura a 55°C per circa 6 h.

4.2.2 Fibra di Vetro

Le fibre utilizzate per rinforzare il materiale, sono quelle attualmente più utilizzate nel campo dei compositi ed in particolare nel settore dell'ingegneria civile: le fibre di vetro COFITECH 475 W 2400 TEX.

La buona stabilità chimica è uno degli altri motivi per il quale la nostra scelta è ricaduta sulle fibre di vetro e in particolare su quelle di tipo E, in quanto, questa stabilità, gli consente di essere applicato nella realizzazione dei compositi per l'ingegneria civile e per l'impiego quindi nel calcestruzzo.

Il vetro impiegato è un roving di tipo E che è caratterizzato da una buona resistenza a trazione, ha delle buone proprietà elettriche ed una buona stabilità chimica per la presenza dei borosilicati.

Il suo peso specifico è di $2,4 \text{ [g/cm}^3\text{]}$, il suo modulo elastico è di 73 [GPa] , infine la sua resistenza a trazione è pari a $2,5 \text{ [GPa]}$.

Questo tipo di fibra si presenta come un roving assemblato, ottenuto per abbinamento di più roving sottili e accoppiati in bobina, risultando in questo modo un filato più rigido e di più facile impregnazione.

4.2.3 Fibra di Carbonio

Per realizzare la parte sensoristica dei compositi autodiagnostici CFGFRP sono stati acquistati tondini di composito unidirezionale CFRP in resina epossidica dal catalogo del diametro di $0,5 \text{ mm}$.

Un particolare della disposizione delle fibre nei tondini è riportata nell'immagine SEM seguente:

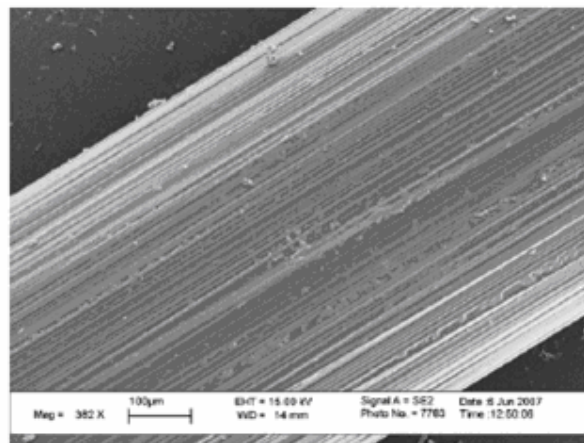


Figura 4.1: Disposizione Fibre di Carbonio del sensore interno

4.3 Tondini CFGFRP

Per questi particolari provini la parte sensoristica, come già detto, non ha avuto bisogno di preparazione in quanto il sensore è costituito da un tondino commerciale. Il sensore è stato poi rivestito attraverso una procedura di pultrusione manuale, realizzata in laboratorio e mostrata nella figura 4.2 con un diverso numero di fibre di vetro impregnate con resina epossidica.^[1]

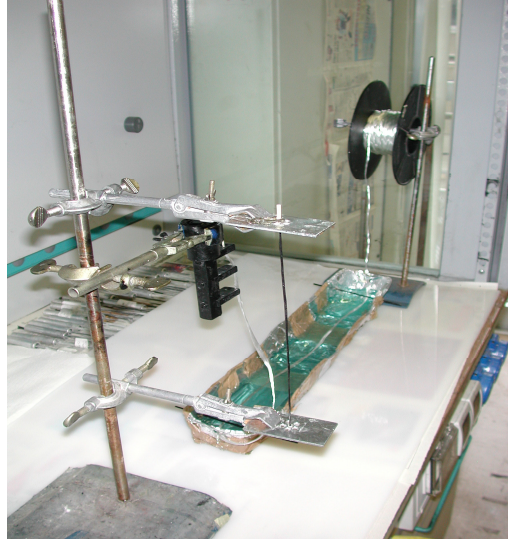


Figura 4.2: Processo di pultrusione manuale

La fibra di vetro è stata fatta svolgere da una bobina (vedere figura precedente) e fatta passare attraverso una vaschetta contenete la resina epossidica mescolata con l'induritore e fatta poi passare attraverso una filiera a tre fori (figura 4.3) con diametri crescenti per eliminare la resina in eccesso.

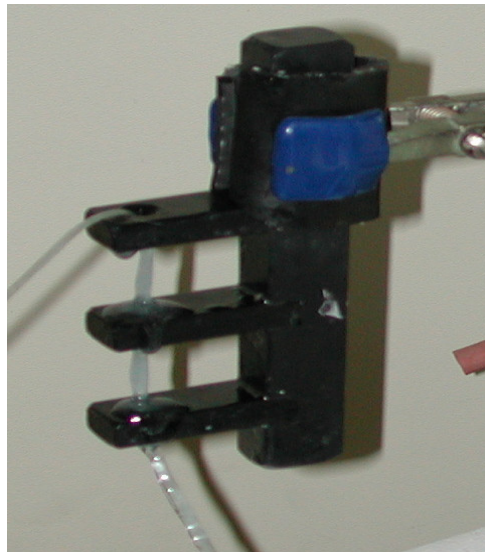


Fig 4.3: Filiera per processo di pultrusione manuale

Le diverse fibre di vetro, impregnate di resina, sono state quindi disposte intorno al sensore e il tutto è stato fatto curare a temperatura ambiente.

Sono stati realizzati con questo procedimento tondini con lo stesso tipo di sensore ma con un diverso numero di fibre per il rinforzo è precisamente tre tipologie con 5, 10 e 15 trefoli per apprezzare le proprietà di autodiagnosi al variare della quantità di vetro.

Le tipologie di provini CFGFRP, realizzati in laboratorio, sono stati riportati nella tabella seguente.^[1]

Tab.4.1:Tondini CFGFRP

Tondini CFGFRP	A	B	C
Diametro Sensore interno [mm]	0,5	0,5	0,5
V_f [Frazione di fibra di Carbonio] [% Vol.]	87	87	87
Diametro Esterno [mm]	3	6	9
Lunghezza Provino [mm]	200	200	200
Numero di trefoli esterni [#]	5	10	15
V_f [Frazione Fibra Composito ibrido]			
Vetro [% Vol.]	49	48	48
Carbonio [% Vol.]	2,4	0,6	0,2
Resistenza elettrica iniziale [Ω]	≈ 30	≈ 30	≈ 30

Ciascun provino è stato poi dotato, per la realizzazione delle prove meccaniche a ciascuna estremità, di cilindri d'alluminio cavi e filettati, all'interno dei quali è stata colata resina epossidica per renderli un tutt'uno con il provino. Tale operazione è stata condotta per ottenere una configurazione più simile possibile a quella ad osso di cane per consentire la corretta conduzione delle prove meccaniche.^[1]

Dopo aver inserito i cilindri sono stati fatti i contatti elettrici sulle estremità del tondino di carbonio esterne ai cilindri metallici (fig. 4b) al fine di garantire l'acquisizione del segnale elettrico. Tali contatti sono stati fatti avvolgendo un filo elettrico all'estremità del sensore e coprendolo poi di vernice conduttiva (pasta d'argento RS-COMPONENTS).

I contatti sono stati poi isolati tramite nastro isolante.

Nelle immagini seguenti (fig. 4.4 (a) e (b)) sono mostrati rispettivamente lo schema di un tondino con annesse foto e un' immagine SEM (fig.4.5) della sezione resistente:

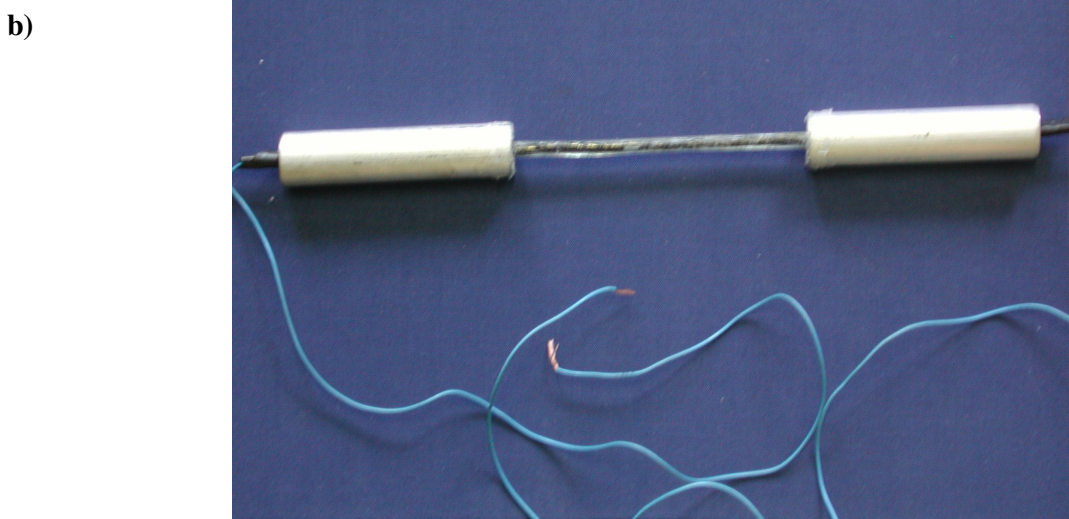
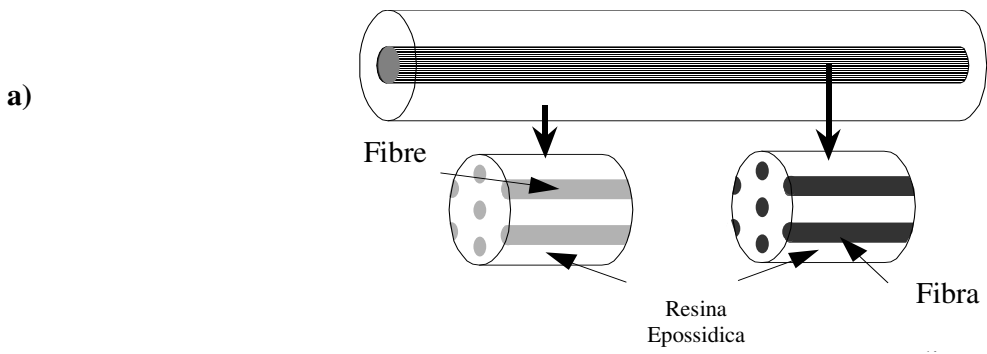


Fig 4.4: a) Schema Tondino autodiagnosticante CFGFRP b) Foto provino CFGFRP completo di contatti per l'acquisizione del segnale elettrico.

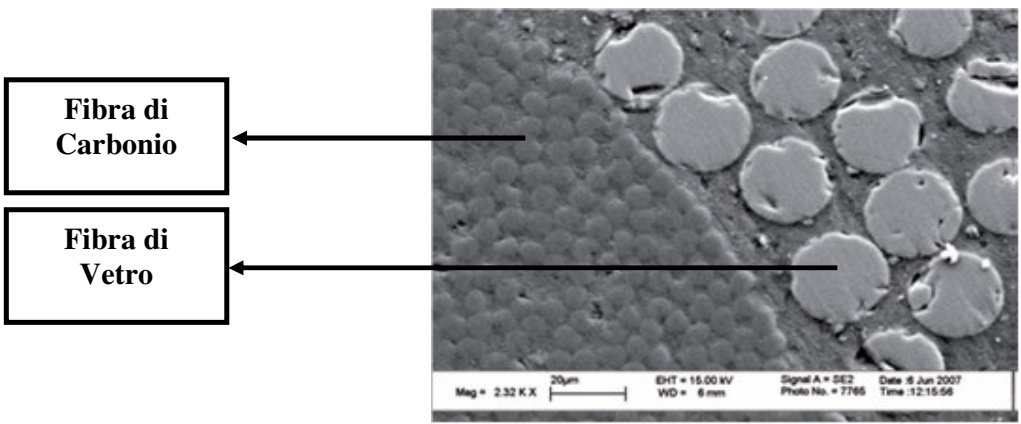


Fig 4.5: Analisi SEM della Sezione Resistente

4.4 Le prove di autodiagnosi

Al fine di caratterizzare meccanicamente i provini realizzati e verificarne le proprietà di autodiagnosi da un punto di vista meccanico e con lo scopo di verificare le loro proprietà di

autodiagnosi, sono state condotte prove di trazione monotone e cicliche e misure di variazione di resistenza elettrica sotto applicazione del carico. ^[1]

4.4.1 Le misure meccaniche

Le prove meccaniche effettuate sui diversi provini sono di trazione semplice e cicliche.

Nelle prove di trazione semplice il carico è stato applicato in maniera monotona crescente, con una velocità di 2 [mm/min].

Le prove cicliche sono state eseguite invece tenendo conto, per il calcolo del carico massimo e minimo, delle seguenti relazioni:

$$F_{i\max} = F_{i-1\max} + 250N \quad (4.1)$$

$$F_{i\min} = F_{i-1\min} = 0N \quad (4.2)$$

cioè ad ogni ciclo il carico massimo è stato fatto aumentare di una quantità pari a 250 N mentre il carico minimo ad ogni ciclo è stato posto pari a 0. La velocità della prova ciclica è la stessa relativa alla prova di trazione semplice e cioè pari a 2 [mm/min]

E' importante sottolineare che in ogni caso sia per le prove di trazione monotone che per quelle cicliche è stata fissata un'acquisizione di dati con una frequenza di 6 Hz.

4.4.2 Le misure elettriche

Contemporaneamente alle prove meccaniche sono state eseguite le misure di resistenza elettrica dei provini al fine di analizzare la variazione di questa durante lo svolgimento delle prove meccaniche e di correlare, quindi, i valori ottenuti con la deformazione del materiale.

Queste prove hanno permesso di verificare le proprietà autodiagnosticanti dei materiali.

Le prove sono state realizzate tramite l'utilizzo del multimetro digitale DMM 2700 della Keithley Instruments, riportato nella figura seguente, in grado di misurare direttamente il valore di resistenza elettrica durante le prove meccaniche.



Fig 4.6: Multimetro digitale DMM

La variazione della resistenza elettrica dei provini è stata valutata imponendo al provino una corrente continua di intensità costante e misurando poi la caduta di tensione presente ai capi del provino stesso. La frequenza di acquisizione dei dati, uguale a quella delle prove meccaniche, è stata pari a 6 Hz.

4.5 Risultati delle Prove di Autodiagnosi

Le prove di autodiagnosi realizzate su provini GF-CFRP sono state condotte con lo scopo di valutare la variazione delle proprietà autodiagnosticanti all'aumentare della quantità di vetro con cui era costituito il rinforzo.

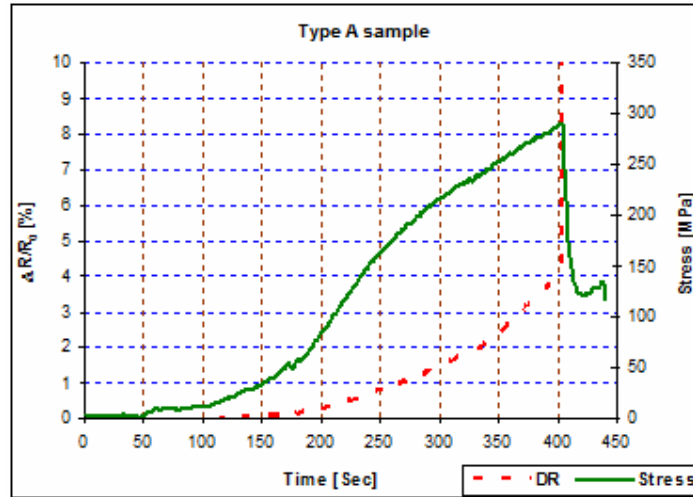
Tale lavoro è stato condotto testando meccanicamente sia a trazione, che sotto carico ciclico, sensori in fibra di carbonio rivestiti rispettivamente con 5, 10 e 15 trefoli di vetro (Tab. 4.2).^[1]

Tab.4.2: Tondini CFGFRP (dimensioni)

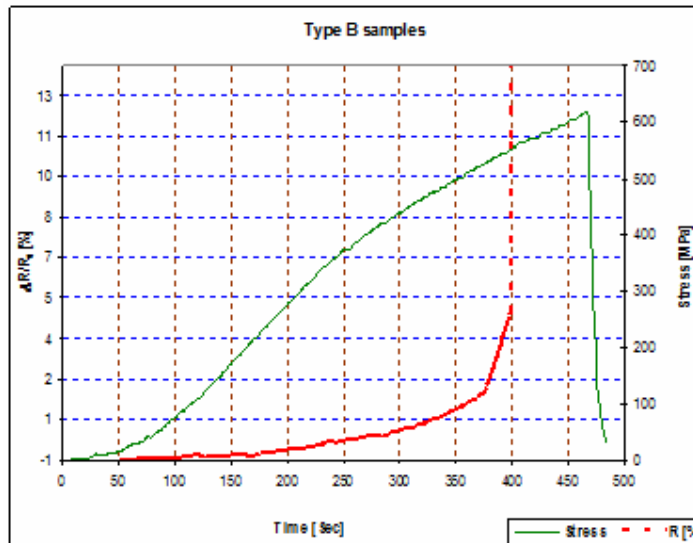
Tipo di tondini CFGFRP	A	B	C
Diametro sensore interno [mm]	0,5	0,5	0,5
Diametro provino [mm]	3	6	9
Numero di trefoli di vetro esterne	5	10	15

La fig. 4.7 riporta i grafici delle prove di trazione dei provini A,B e C.

A)



B)



C)

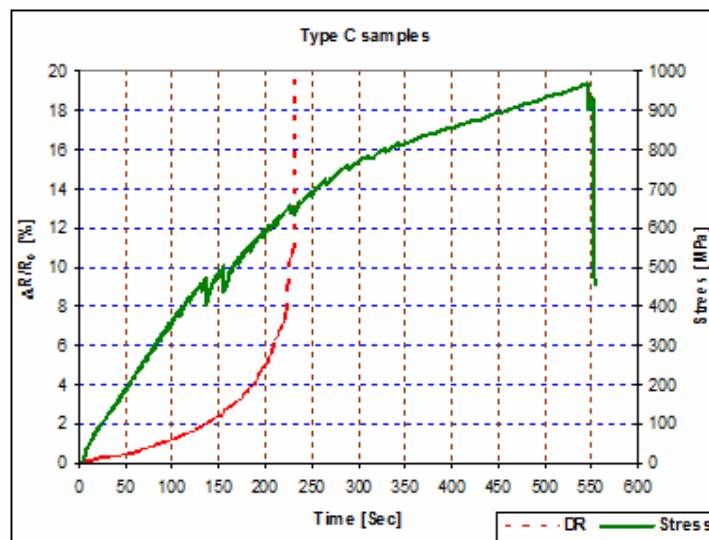


Fig 4.7: Grafici Prove di Trazione a) 5 Trefoli , b) 10 Trefoli c) 15 Trefoli

Dai grafici precedenti si evince che i tre provini testati abbiano presentato proprietà meccaniche e autodiagnosticanti diverse fra loro in particolare all'aumentare della quantità di vetro il sensore interno è giunto a rottura in tempi diversi e ad un valore di carico diverso.^[1]

Se si considera il primo grafico, relativo al provino con 5 trefoli di vetro, il sensore ha segnalato la rottura (resistenza elettrica infinita ovvero rottura delle fibre di carbonio conduttore) in coincidenza con la rottura di tutto il composito. Inoltre la variazione di resistenza massima, registrata prima della rottura, è pari a circa il 4%.^[1]

Nel caso del provino B la variazione di resistenza elettrica massima è stata uguale a quella del caso precedente, tuttavia si è registrato in questo caso la rottura del sensore ad un livello di carico inferiore a quello di rottura del provino, in particolare è pari a circa l'85% di questo. Ciò denota dal punto di vista delle proprietà di autodiagnosi un comportamento tipo "guardia" del provino in esame, ovvero un sensore di questo tipo, se posto in una struttura, può avvisare del raggiungimento di una soglia di carico in corrispondenza della quale la resistenza è infinita. Tale elemento sensibile tuttavia mostra un comportamento on-off non reversibile. I risultati del provino tipo C con 15 trefoli di vetro mostrano che anche in questo caso la rottura del sensore è avvenuta molto prima che il provino giungesse alla rottura finale. Infatti l'elemento sensibile è giunto al cedimento finale ad un carico che è circa il 68% di quello finale. Il confronto dei tre grafici evidenzia come all'aumentare della quantità di vetro esterna corrisponda un attivazione precoce del sensore che genera segnale di allarme in corrispondenza di minori % σ rottura del composito.

Tale risultato può essere utilizzato per progettare compositi per fissati valori $V_f / V_{\text{carbonio}}$ tali da controllare il valore di carico a cui corrisponde il segnale di allarme.

Le immagini SEM seguenti riportano la tipologia di rottura delle fibre di carbonio dopo l'applicazione del carico, da questa appare evidente la frattura delle diverse fibre che comportano la divergenza del valore di resistenza.^[1]

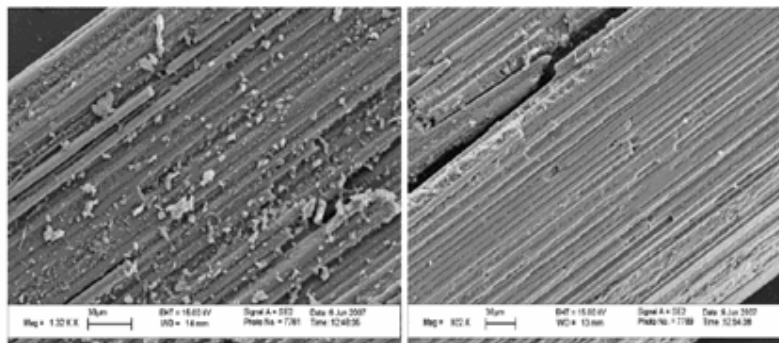


Fig 4.8: Immagini SEM delle Fibre di Carbonio Unidirezionali dopo l'applicazione del carico.

Nel complesso i risultati ottenuti in termini di sforzo a rottura, modulo di Young del composito ibrido e percentuale di carico in cui cede il sensore strutturale sono riportati nella tabella seguente:^[1]

Tab.4.3: Risultati Prove di Trazione

PROVINO	Sforzo di Rottura [MPa]	Sforzo di Rottura / Frattura Tondino Carbonio [MPa]	Sforzo di Rottura / Frattura Sensore [%]	E sperimentale [GPa]	E teorico [GPa]
A	297	287	97	13	39
B	616	550	89	30	35.2
C	680	465	68	29	33.5

I valori ottenuti, del modulo elastico E, sono stati confrontati con quelli teorici, calcolati tramite la relazione:^[2]

$$\sigma_{(H)ult} = \varepsilon_{(f)ult} E_H \quad (4.1)$$

dove $\varepsilon_{(f)ult}$ è la deformazione ultima delle fibre e E_H è dato dalla relazione:

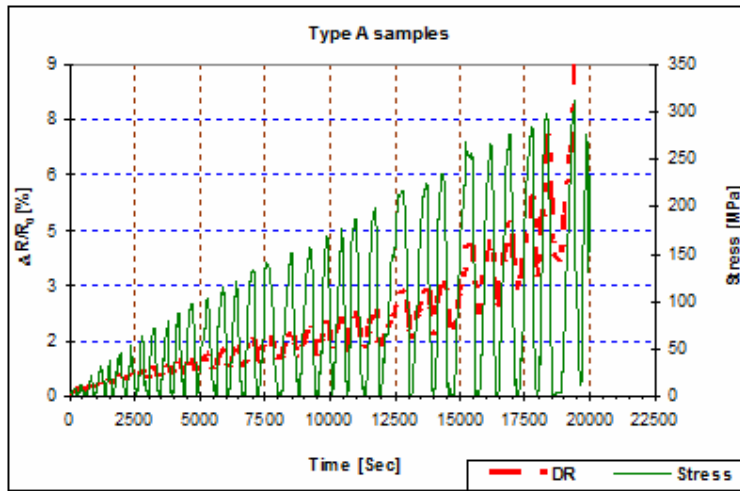
$$E_H = \sum_{i=1}^n E_i V_i \quad (4.2)$$

dove E_i e V_i sono il modulo e la frazione in volume degli n costituenti.^[2]

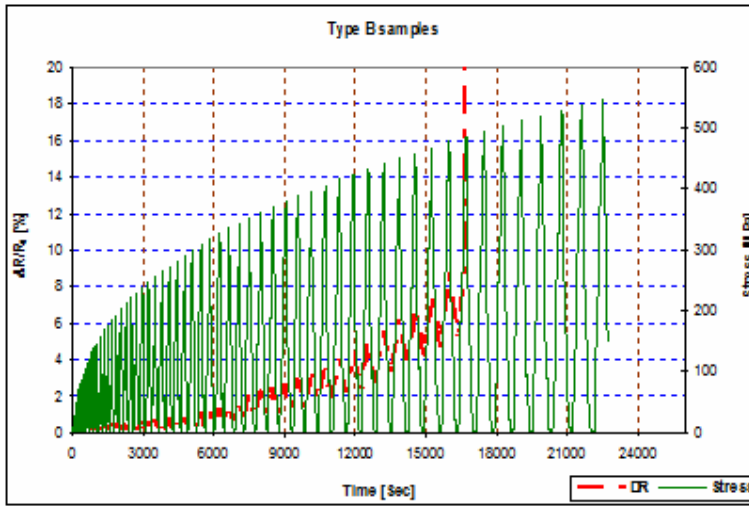
Si nota una sostanziale coincidenza dei valori considerando che la letteratura riporta in molti casi che i valori ottenuti sperimentalmente sono superiori a quelli ottenuti con la relazione 4.1 per un fenomeno noto come “effetto ibrido positivo” ovvero una maggiore duttilità nei compositi ibridi vetro-carbonio derivante dall'accoppiamento di rinforzi con diversa rigidità^{[3] [4]}.

Per quanto riguarda le prove cicliche i grafici ottenuti sono stati riportati in figura 4.9 :

A)



B)



C)

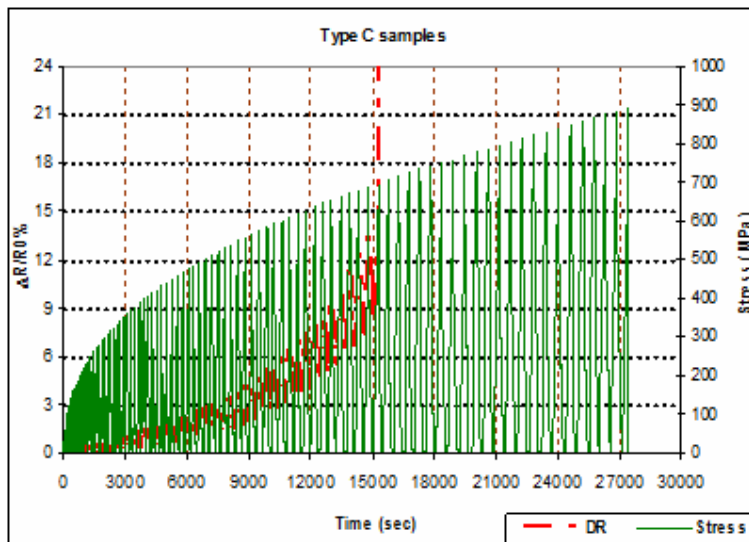


Fig 4.9: Grafici Prove Cicliche a) 5 Trefoli (A), b) 10 Trefoli (B) c) 15 Trefoli (C)

Nel primo grafico, relativo al provino con rinforzo realizzato tramite 5 trefoli di vetro l'elemento sensibile si è rotto praticamente in corrispondenza alla rottura del rinforzo (al ciclo precedente). In questo caso, l'andamento della curva di resistenza elettrica segue bene l'andamento di carico e scarico della prova meccanica, pur non registrando una variazione elevatissima.^[1]

Un' importante considerazione da fare è relativa al fenomeno della resistenza elettrica residua che appare a partire fin dai primi cicli, dovuta alla non reversibilità del sistema. La resistenza elettrica infatti, ad ogni ciclo, non torna a zero perché le fibre conduttrici di carbonio, nella fase di scarico non tornano nella configurazione di partenza, e ciò è dovuto molto probabilmente al fenomeno della deformazione plastica che sopraggiunge ad un certo livello di carico.^[1] La deformazione residua comporta minore efficienza di conducibilità elettrica e quindi maggiore resistenza elettrica. Il provino B (Fig 4.9 b) ha presentato, come per la prova di trazione, un buon comportamento di guardia. La rottura del sensore infatti è avvenuta prima della rottura finale del pezzo. Anche in questa prova appare evidente il fenomeno della resistenza residua, come nel caso precedente, e la bassa variazione della resistenza elettrica massima (3%).

Molto interessante è anche il risultato ottenuto dalla prova relativa al sensore rivestito con 15 trefoli di vetro, in questo caso la rottura del sensore si è verificata a circa l'80% del carico di rottura finale del pezzo e quindi ad un livello di carico che è praticamente lo stesso rispetto a quello della corrispettiva prova di trazione e questo conferisce al provino testato delle ottime proprietà di guardia.^[1] Anche nell'ultimo grafico il fenomeno della resistenza residua appare evidente sin dai primi cicli con una variazione massima di resistenza che è più elevata rispetto alle due prove cicliche precedenti e cioè pari a circa il 14%.

La tabella seguente riassume i risultati ottenuti:

Tab.4.4: Risultati Prove Cicliche

PROVINO	Sforzo a Rottura [MPa]	Cicli a Rottura	Numero di Cicli alla rottura del Sensore	Percentuale Cicli Alla rottura del sensore [%]
A	300	33	32	97
B	470	31	25	81
C	900	101	78	80

BIBLIOGRAFIA

[1] : SMART MATERIALS AND STRUCTURES VOL.16, 2368-2374 (2007)

Design, manufacture and testing of self-sensing carbon fibre–glass fibre reinforced polymer rods, **F Nanni, G Ruscito, G Forte and G Gusmano.**

[2]: COMPOSITE SCIENCE AND TECHNOLOGIES VOL. 61, 815-823 (2001)

Self-Monitoring, pseudo-ductile, hybrid FRP reinforcement rods for concrete application, **C.E. Bekis, A.Nanni, J.A. Terosky, S.W. Koehler.**

[3] COMPOSITES VOL.18 13–23 (1987) *A review of the tensile, compressive, flexural and shear properties of hybrid fibre-reinforced plastics* **Kretsis G.**

[4] COMPOSITE STRUCTURES VOL.80, 117–222, (2007), *Hybrid effect on tensile properties of FRP rods with various material compositions* **You Y-J, Park Y. H., Kim H. Y. and Park J. S.**

CAP. 5

CPGFRP: Manifattura e Risultati

5.1 Introduzione

In questo capitolo viene riportata la fase preparativa e i risultati ottenuti relativamente ai materiali compositi autodiagnostici che si avvalgono di sensore realizzato con particelle di carbonio in resina epossidica

5.2 Materiali utilizzati

In questo paragrafo vengono analizzate le caratteristiche più importanti dei costituenti dei provini che sono stati realizzati, in particolare le caratteristiche relative alle particelle di carbonio.

Per quanto riguarda la resina epossidica e le fibre di vetro utilizzate sia per la parte di rinforzo che per quella del sensore si rimanda al capitolo precedentemente visto.

5.2.1 Le nanoparticelle di carbonio

Le particelle di carbonio che sono state utilizzate per la realizzazione degli elementi sensibili dei tondini CPGFRP sono di due tipi: le PRINTEX XE 2B (DEGUSSA) e il SUPER P (TIMCAL)

Entrambe le particelle sono carbon black ad elevata conducibilità elettrica e presentano un diametro (particle size) dell'ordine dei nanometri e precisamente di 30 nm le PRINTEX XE 2B e di 40 nm il SUPER P.

Le altre specifiche di questa particolari particelle sono riportate nella tabella seguente:

Tab. 5.1 Caratteristiche delle Particelle di Carbonio utilizzate

<i>PARTICELLE DI CARBONIO</i>	<i>SUPPLIER</i>	<i>BET SA [m²/g]</i>	<i>OAN [cm³/g]</i>	<i>ρ[g/cm³]</i>	<i>PARTICLE SIZE [nm]</i>
PRINTEX XE 2B	Degussa	1000	3,8	1,9	30
SUPER P	Timcal	62	2,9	1,9	40

5.3 Preparazione del Sensore

La realizzazione dei sensori e dei diversi campioni è stata eseguita seguendo un procedimento stabilito dopo diverse prove sperimentali che viene riportato qui di seguito. Il procedimento è analogo per entrambe le tipologie di particelle e prevede la dispersione delle particelle nella resina seguito dalla realizzazione del sensore ottenuto per impregnazione di 1 trefolo di fibre di vetro nella dispersione resina / particelle mediante pultrusione manuale.

5.3.1 Procedura per la miscelazione del carbonio nella resina epossidica.

All'inizio del procedimento sono stati pesati 50 g di resina e 20 g di induritore.

Il peso delle particelle da mescolare è stato calcolato in base al peso totale della miscela e cioè resina+induritore+particelle ed in base alla:

$$x \div (x + R + I) = wt \div 100 \quad (5.1)$$

con **R** il peso della resina, con **I** quello dell'induritore, con **X** quello delle particelle, con **wt** la percentuale in peso di particelle.

Una volta calcolato dalla proporzione precedente il peso delle particelle si è passati alla fase di mescolamento. Inizialmente sono state mescolate, sotto agitazione meccanica (agitatore ad U, 600 RPM) resina e particelle aggiungendo quest'ultime un po' alla volta per evitare che si avesse subito una miscela troppo densa.

Al termine di questa prima fase seguito da un ulteriore mescolamento per 5 minuti ad una velocità di 600 rpm.

Tramite questa modalità di dispersione sono stati realizzati sia i campioni per le analisi DSC e le misure reologiche e sia i sensori per i tondini CPGFRP.

I sensori sono stati quindi prodotti impregnando una fibra di vetro tramite un processo di pultrusione manuale (vedi capitolo precedente).

A questo punto la fibra è stata fatta indurire a temperatura ambiente.

In totale sono stati realizzati diversi sensori con diverse % di CP per entrambe le tipologie di carbonio (Tab. 5.2 e Tab. 5.3)

Tabella 5.2: Sensori per tondini CPGFRP con PRINTEX XE 2B

<i>PROVINO #</i>	<i>CP Vol [%]</i>	<i>CP wt [%]</i>
1	1,7	3
2	2,2	3,5
3	2,7	5
4	3,7	6,5
5	4,7	8

Tabella 5.3: Sensori per tondini CPGFRP con SUPER P

<i>PROVINO #</i>	<i>CP Vol [%]</i>	<i>CP wt [%]</i>
1	3	5
2	3,5	6
3	3,8	6,5
4	4,5	7,5
5	6	10

5.4 Tondini CPGFRP

I sensori realizzati sono stati poi rivestiti con la stessa procedura di pultrusione manuale, mantenendo costante la % di vetro esterna (5 trefoli) in quanto in questo caso è stata posta l'attenzione sull'influenza sulle proprietà di autodiagnosi della tipologia di particelle.

Una volta realizzato il composito finale, ciascun provino è stato poi dotato, come in precedenza di piccoli cilindri d'alluminio cavi e filettati e di cavi elettrici per l'acquisizione del segnale di resistenza elettrico, analogamente a quanto descritto nel capitolo precedente.

5.5 Risultati delle prove sperimentali

In questo paragrafo vengono presentati i risultati relativi allo studio sull'influenza della tipologia di carbonio sulle proprietà di autodiagnosi dei materiali realizzati in laboratorio.

Prima però vengono riportati i risultati delle prove di percolazione condotte al fine di verificare la conducibilità elettrica dei provini prodotti e definire quindi quelli adatti all'autodiagnosi.

5.5.1 La percolazione

Lo studio relativo al fenomeno della percolazione è stato condotto con lo scopo di studiare l'influenza della tipologia di carbonio sulle proprietà elettriche dei polimeri caricati.

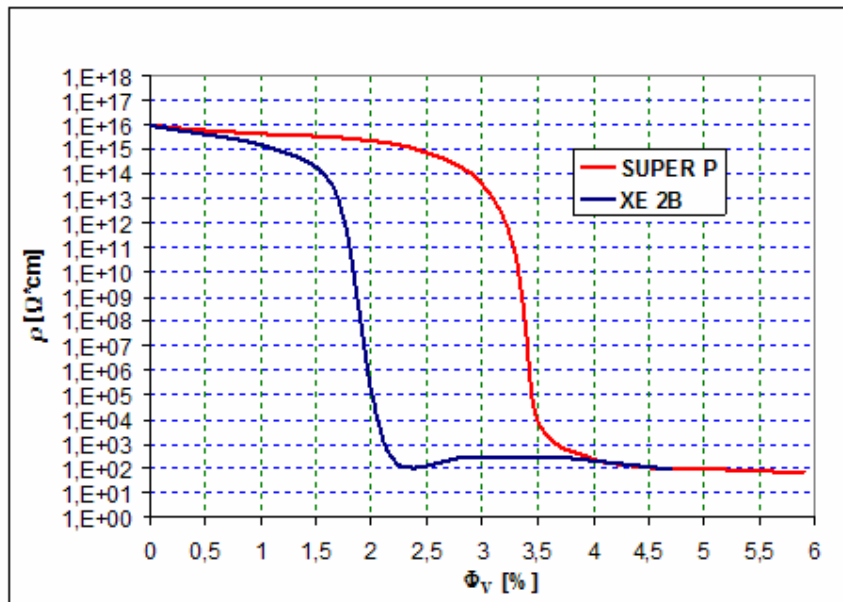


Fig 5.1: Confronto curve di Percolazione Printex XE 2B e Super P

Dalla figura precedente si evince che per le PRINTEX XE 2B si è ottenuto un limite di percolazione inferiore a quello relativo alla tipologia di particelle SUPER P e questo in netto accordo con la letteratura esistente in questo settore visto che è noto che particelle con un'area superficiale maggiore presentano minore limite di percolazione. Ciò in quanto ad una maggiore area superficiale corrisponde a particelle con minore particle size che quindi riescono a creare strutture più ramificate e migliori contatti elettrici (Capitolo 2).^[1]

Un riepilogo dei valori ottenuti in termini di conducibilità elettrica è riportato nelle tabelle seguenti: (5.4 e 5.5).

Tabella 5.4: Conducibilità dei sensori con PRINTEX XE 2B

<i>Campione #</i>	<i>CB Vol [%]</i>	<i>CB wt [%]</i>	<i>ρ [Ω*cm]</i>
1	1,2	2	Isolante
2	1,7	3	Isolante
3	2,2	3,5	495
4	2,7	5	304
5	3,7	6,5	275
6	4,7	8	89

Tabella 5.5: Conducibilità dei sensori con SUPER P

<i>Campione #</i>	<i>CB Vol [%]</i>	<i>CB wt [%]</i>	<i>ρ [$\Omega \cdot cm$]</i>
1	3	5	Isolante
2	3,5	6	9850
3	3,8	6,5	470
4	4,5	7,5	115
5	6	10	70

Dai dati precedenti si evince che il limite di percolazione è stato ottenuto al 2,2 (% Vol.) per le Printex e al 3,5 (% Vol.) per le Super P.

Questo risultato oltre ad essere in accordo con quanto detto in precedenza relativamente all'influenza dell'area superficiale sul limite di percolazione, è anche in accordo con quanto stabilito dalla relazione di Janzen:^[2]

$$\Phi_c (Vol\%) = \frac{1}{1 + 4 * \rho * OAN} \quad (5.2)$$

dove ϕ_c è la concentrazione in volume di carbonio al limite di percolazione, ρ la densità delle particelle e OAN è l'Oil Adsorption Number .^[2]

Tale relazione mette in correlazione l'OAN con il limite di percolazione e mostra come tale limite a livello teorico diminuisce all'aumentare di questo valore.

Tabella 5.6: Confronto dati teorici e sperimentali

<i>PARTICELLE</i>	<i>ϕ_c [Vol %] Janzen</i>	<i>ϕ_c [Vol %] Sperimentale</i>
PRINTEX XE 2B	3,3	2,2
SUPER P	4,3	3,5

Dalla tabella precedente (5.6) si evince chiaramente che il limite di percolazione sperimentale decresce all'aumentare dell'OAN in accordo con il valore teorico, e, altra cosa da sottolineare, che si è in sostanziale accordo tra i dati teorici ricavati dall'equazione di Janzen e quelli sperimentali del limite di percolazione. I dati teorici risultano tuttavia leggermente superiori rispetto a quelli sperimentali e questo ancora una volta è ampiamente in accordo con quanto riportato in letteratura ed in particolare in [CARBON BLACK di Jean Baptiste Donnet], in cui si afferma che per tutte le tipologie di carbonio con elevate strutture i valori teorici sono leggermente superiori a quelli sperimentali.^[3]

Le Fig. 5.2 e 5.3 riportano le immagini al Microscopio a Scansione Elettronica (SEM) relative alle particelle XE 2B e SUPER P prima (5.2b e 5.3b) e dopo l'inserimento nella resina (5.2a, 5.3a)

a)

b)

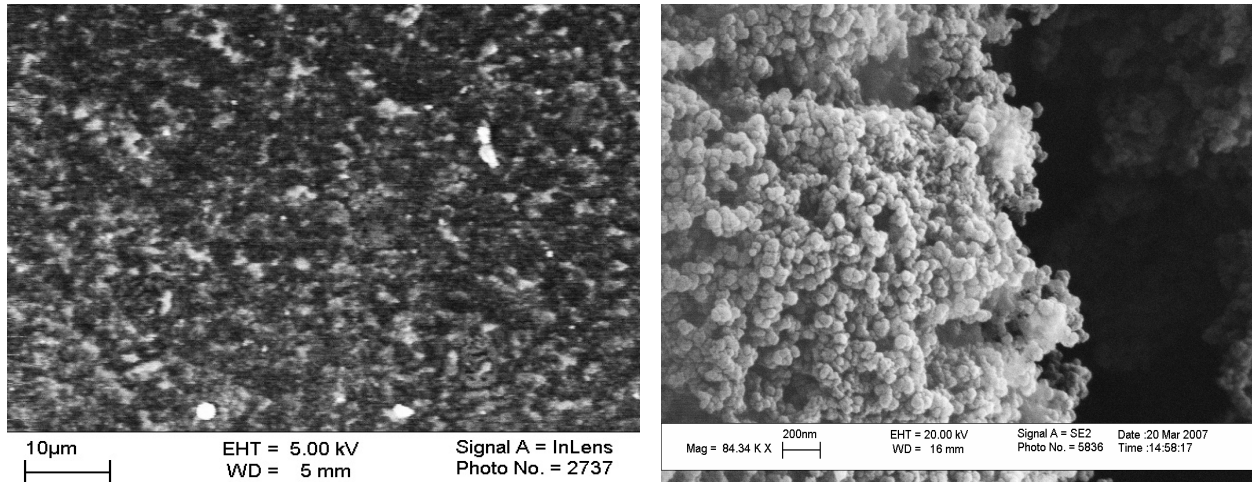


Fig 5.2: Immagini SEM relative alle PRINTEX XE 2B

a)

b)

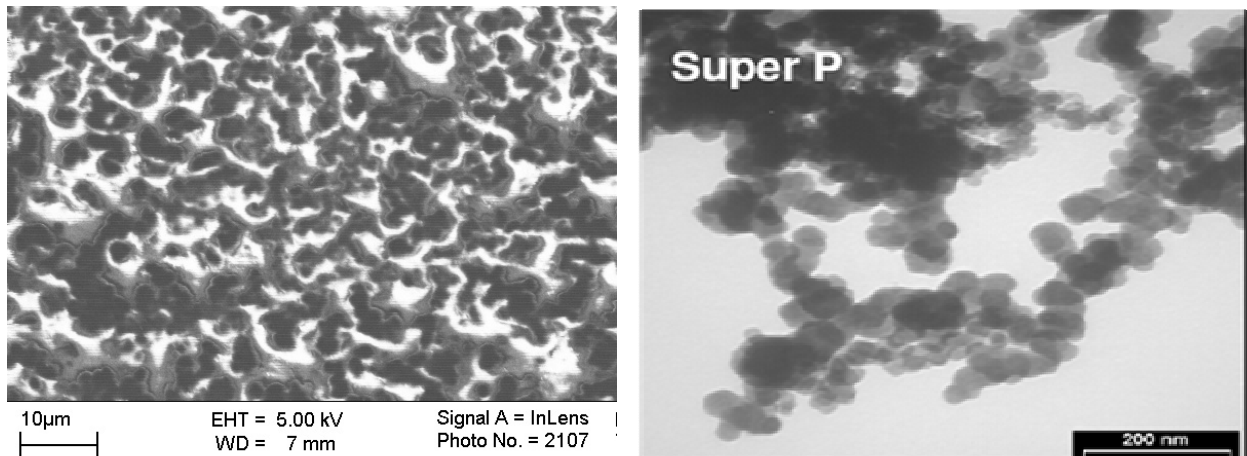


Fig 5.3: Immagini SEM relative al SUPER P

Le immagini mostrano una diversa dispersione delle CP nella resina. In particolare la microstruttura delle Printex (Fig.5.2) è di tipo ramificato mentre le Super P (Fig.5.3) mostrano la formazione di aggregati poco ramificati, con conseguenza il minor numero di contatti, e quindi maggiore limite di percolazione.

5.5.2 Le Prove di Autodiagnosi

Le prove meccaniche sono state condotte con la finalità di caratterizzare i provini da un punto di vista meccanico e con lo scopo di verificare le loro proprietà di autodiagnosi, analizzando la variazione di resistenza elettrica sotto carico dei provini realizzati (trazione monotona e ciclica).

Per la parte relativa alla metodologia di prova si rimanda a quanto esposto nel capitolo 4 sia per le prove meccaniche e sia per le prove elettriche.

5.5.2.1 Risultati tondini Printex XE 2B

In questa sezione vengono riportati i risultati ottenuti relativamente ai provini con sensori realizzati con particelle di carbonio Printex XE 2B.

I tondini che sono stati scelti per questa campagna di prove sperimentali sono stati presi considerando le percentuali di carbonio appena sopra il limite di percolazione (3,5 % wt) e maggiore di questa (8 % wt).

I grafici e la tabella riassuntiva dei risultati ottenuti sia per le prove meccaniche che per le prove cicliche sono riportati di seguito:

3,5% CnP

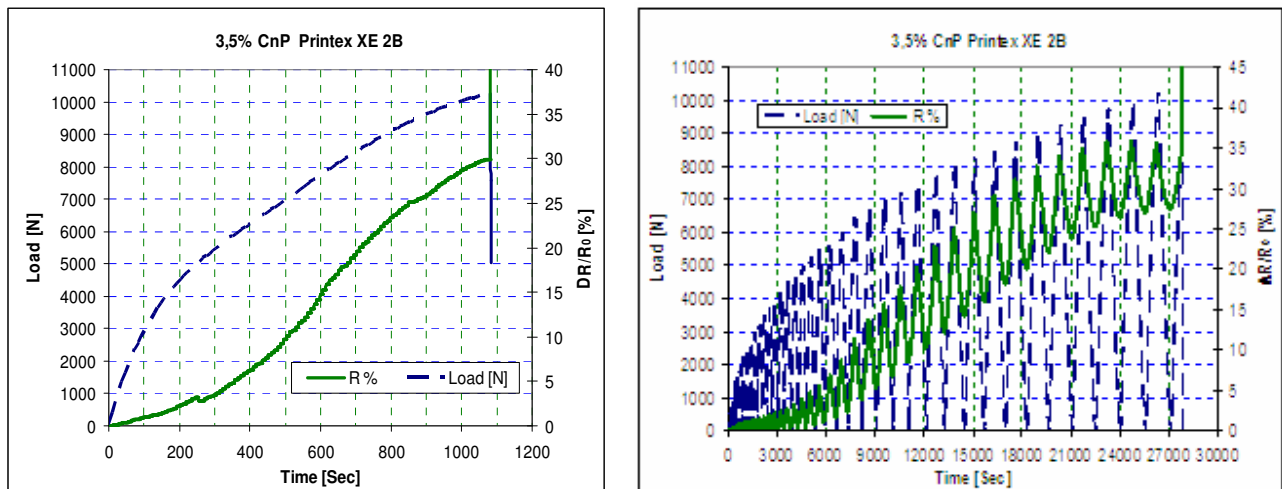


Fig 5.4: Prova di trazione e ciclica di un tondino con il 3,5% di Printex XE 2B

8% CnP

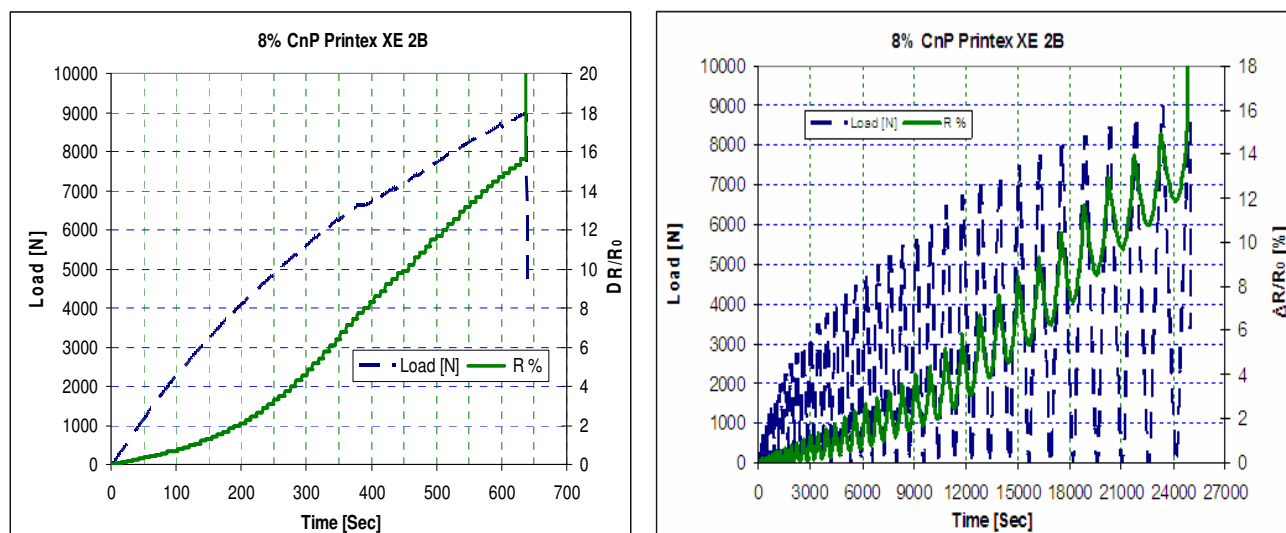


Fig 5.5: Prova di trazione e ciclica di un tondino con l'8% di Printex XE 2B

Tabella 5.7: Riepilogo risultati ottenuti con le PRINTEX XE 2B

<i>TONDINO #</i>	<i>CB wt [%]</i>	<i>($\Delta R/R_0$)_{MAX} [%]</i> <i>TRAZIONE</i>	<i>($\Delta R/R_0$)_{MAX} [%]</i> <i>CICLICA</i>	<i>($\Delta R/R_0$)_{RES} [%]</i> <i>CICLICA</i>
1	3,5	23	31	23
2	8	16	14,5	12

I risultati mostrano si è constatato che i provini realizzati con le particelle XE 2B hanno ottime proprietà di autodiagnosi, presentando un'eccellente correlazione tra il carico e la variazione di resistenza elettrica. Inoltre i sensori con minore quantità di carbonio mostrano maggiore sensibilità, infatti dalla tabella 5.7 è possibile dedurre che il sensore con il 3,5% di CnP ha presentato una variazione di resistenza elettrica superiore all'altro sia in condizioni di carico monotono che di carico ciclico.^{[1][4]}

Tale risultato è imputabile al meccanismo di autodiagnosi infatti l'aumentare della resistenza è dovuto al progressivo allontanamento delle particelle, tuttavia se questo numero è molto elevato il sensore ha una minore sensibilità in quanto il numero dei percorsi conduttivi resta sempre comunque elevato.

Un altro dato che si evidenzia dalle seguenti prove è il fenomeno della resistenza residua durante i test ciclici che è sempre più evidente all'aumentare del carico imposto. Questo fenomeno è imputabile al progressivo presentarsi della deformazione plastica, che fa sì che il sistema non torni nella sua configurazione originale, infatti nella fase di scarico non c'è un completo riavvicinamento

delle particelle come erano nella loro condizione di partenza. La resistenza residua aumenta all'aumentare del carico imposto.^{[1] [4]}

5.5.2.1 Risultati tondini Super P

In questa sezione vengono riportati tutti i risultati ottenuti relativamente ai provini con sensori realizzati con particelle di carbonio Super P.

Anche in questo caso, come per l'altra tipologia di carbonio, sono state scelte per i test meccanici sensori con percentuali di particelle vicino al limite di percolazione (6,5 % wt) e lungo la parte di saturazione della curva (10 % wt). I risultati ottenuti dalla campagna di prove sperimentali con il Super P sono stati riportati di seguito (Fig.5.6, Fig.5.7 e Tab.5.8):

6,5% CnP

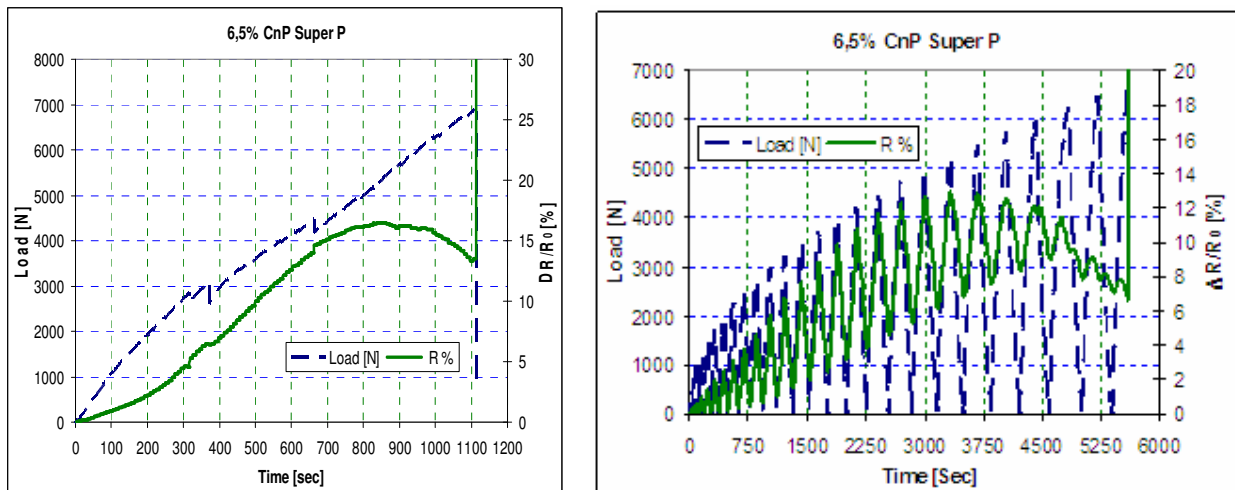


Fig 5.6: Prova di trazione e ciclica di un tondino con il 6,5% di Super P

10% CnP

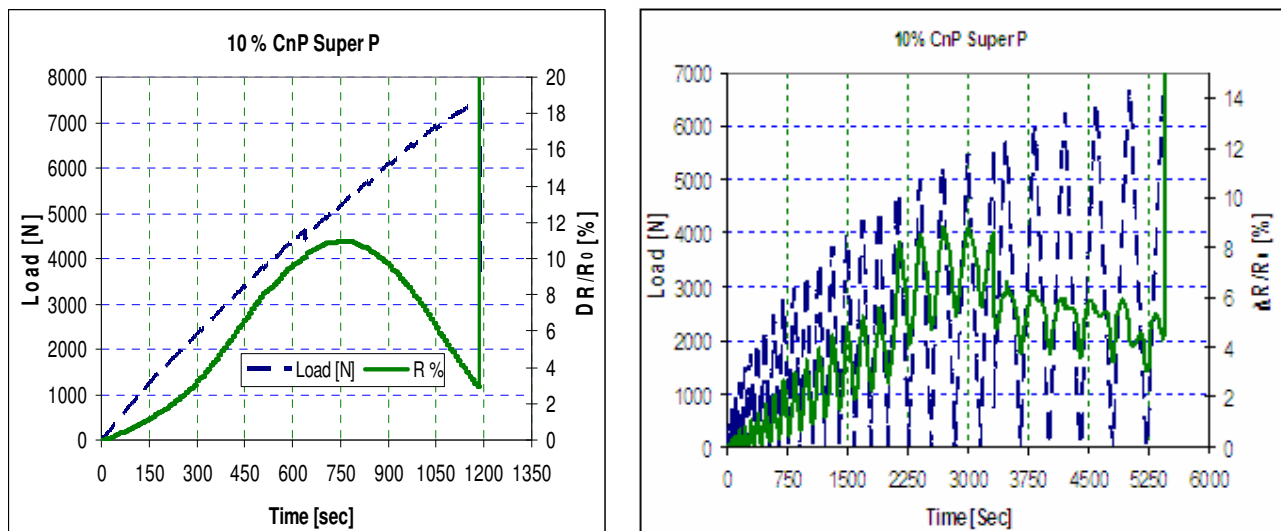


Fig 5.7: Prova di trazione e ciclica di un tondino con il 10% di Super P

Tabella 5.8: Riepilogo risultati ottenuti con il Super P sia nelle prove cicliche che in quelle di trazione

<i>CAMPIONE #</i>	<i>CB wt [%]</i>	<i>($\Delta R/R_0$)_{MAX} [%]</i> <i>TRAZIONE</i>	<i>Carico caduta</i> <i>della resistenza [%]</i> <i>TRAZIONE</i>	<i>($\Delta R/R_0$)_{MAX} [%]</i> <i>CICLICA</i>	<i>Carico caduta</i> <i>della resistenza [%]</i> <i>CICLICA</i>
1	6,5	16,5	77	13	87
2	10	11	71	9	80

Dai dati elaborati nei grafici e nella tabella precedente si evince come tale tipologia di carbonio non sia adatta per realizzare un sensore autodiagnosticante visto che, a differenza delle Printex XE 2B, la resistenza elettrica non segue il carico per tutta la durata del test meccanico ma superata una certa soglia diminuisce al crescere del carico. A circa il 70% del carico di rottura nel caso delle prove di trazione e all'80% per quelle cicliche la resistenza inverte il suo andamento cominciando a diminuire e questo non conferisce a tale sensore le proprietà di autodiagnosi richieste.^[1]

Tale differenza di comportamento sono stati attribuiti alla diversa morfologia della tipologia delle particelle (area superficiale, OAN) e per studiare tali effetti sono state eseguite prove calorimetriche tramite DSC per valutare eventuali differenze nel processo di cura tra i diversi sistemi, e prove di tipo reologico per analizzare la qualità della dispersione delle particelle nella resina.

Infatti i motivi possibili di tale comportamento possono essere due: il processo di cura non è ottimale e quindi ci sono zone che con certi carichi presentano scorrimento viscoso con conseguente riavvicinamento delle particelle oppure la diversa dispersione per cui i clusters sotto certi carichi collassano rendendo disponibili alla conduzione particelle prima aggregate.

Tutti i risultati relativi a questa nuova tipologia di prove sono riportati nei paragrafi successivi.^[1]

5.5.2 Le Misure Calorimetriche

Si è studiata, attraverso calorimetria a scansione differenziale, la modalità di reticolazione del sistema puro e del sistema caricato con le due diverse tipologie di carbon black, XE 2B e Super P.

In particolare, a partire dalle dispersioni preparate, si sono realizzati campioni con peso variabile tra 10 e 20 mg, rispettando, nella modalità di preparazione, la stechiometria suggerita. Nello specifico, nel caso del sistema puro epossidica – ammina cicloalifatica, il rapporto era di 100: 38.

Per i due sistemi caricati, si è rispettata la regola suggerita per cui, in base ai calcoli effettuati in fase di miscelazione, il rapporto stechiometrico da mantenere era 50:24.

In una prima caratterizzazione, successiva alla calibrazione dell'apparecchiatura (Mettler Toledo 822) con indio, si è operato un riscaldamento di tipo dinamico, per individuare il range di reticolazione del materiale ed i calori associati.

In Figura 5.8 si riportano le curve relative ad un riscaldamento a 10°C/min da -50°C a 250°C, mentre in Figura 5.9 è riportato il calcolo della Tg dei sistemi completamente reticolati: questo secondo riscaldamento è stato effettuato sugli stessi campioni precedentemente usati per la scansione dinamica.

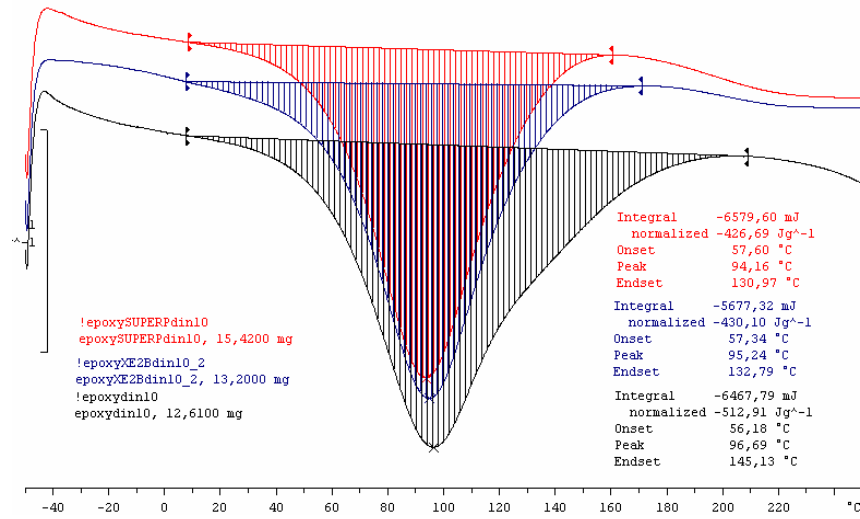


Fig. 5.8: Riscaldamento dinamico (da -50 a 250°C a 10°C/min)

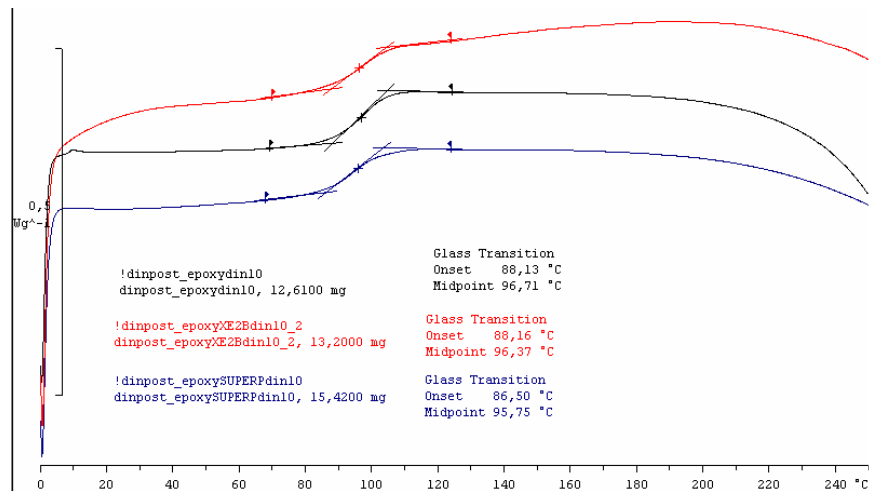


Fig. 5.9: Secondo riscaldamento dinamico (da -50 a 250°C a 10°C/min)

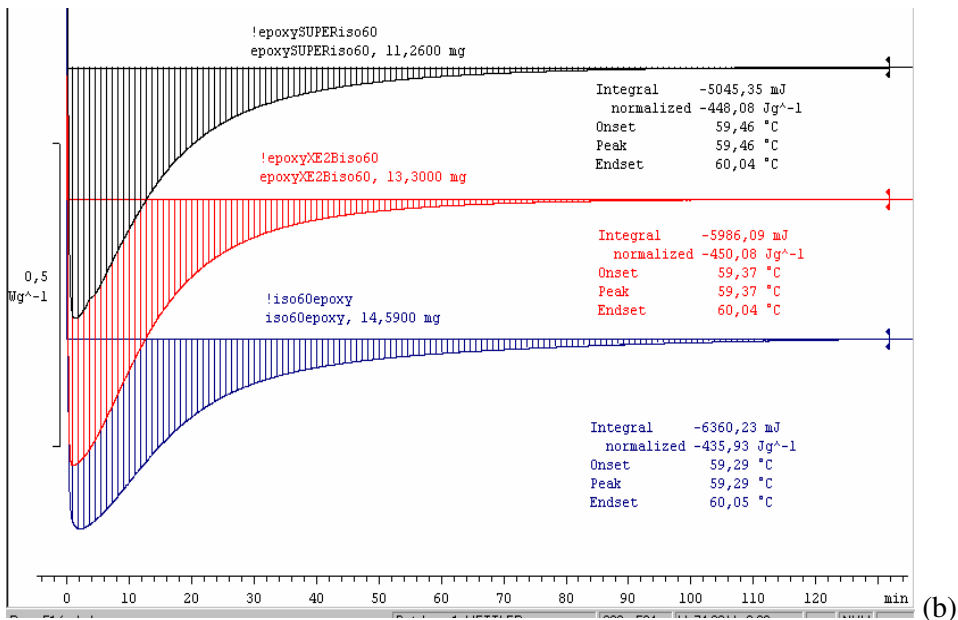
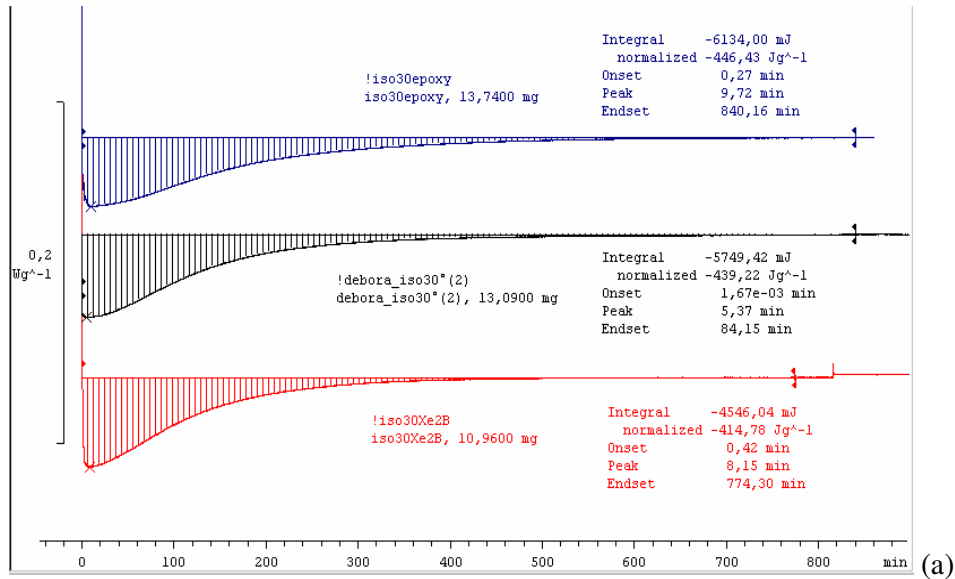
Riassumendo, si riportano in tabella 5.9 i risultati ottenuti:

Tabella 5.9: Riepilogo risultati Prove Calorimetriche Dinamiche

	ΔH (J/g)	T _{picco} (°C)	T _g (°C)
Epoxy	512.91	96.69	96.71
Epoxy + XE2B	430.10	95.24	96.37
Epoxy + SuperP	426.69	94.16	95.75

In base alla prima valutazione dinamica, si è deciso di verificare il comportamento facendo un riscaldamento di tipo isoterma: in particolare capire la risposta in termini di tempo di gelazione e calore esotermico sviluppato alle temperature di 30, 60 e 90°C.^[1]

In Figura 5.10 (a-b-c) si riportano le curve isoterme suddette.



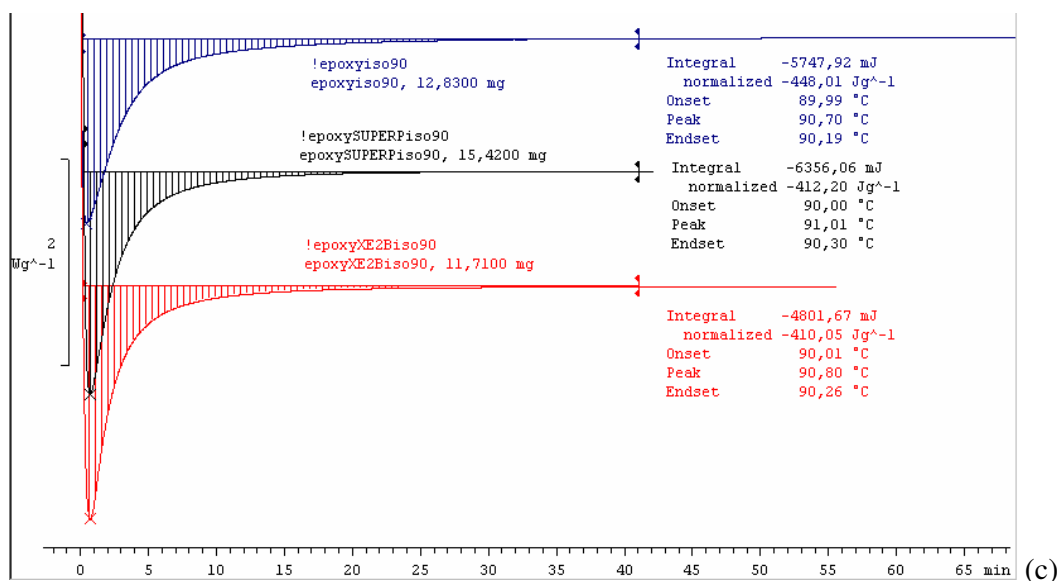


Fig. 5.10: Riscaldamento isoterma a T = 30 (a), 60 (b) e 90°C (c)

Tabella 5.10: Riepilogo risultati ottenuti nelle Prove Calorimetriche Isoterme

Sistema	T _{iso} = 30°C		T _{iso} = 60°C		T _{iso} = 90°C	
	ΔH (J/g)	t _{picco} (min)	ΔH (J/g)	t _{picco} (min)	ΔH (J/g)	t _{picco} (min)
Epoxy	446.43	9.72	435.93	2.07	448.01	0.49
Epoxy + XE2B	439.22	5.37	450.08	1.04	410.05	0.74
Epoxy + superP	414.78	8.15	448.08	1.40	412.20	0.74

In base a quanto ottenuto, la modalità di reticolazione dei tre sistemi non sembra differire a meno di considerare che nel caso della presenza del rinforzo, il calore liberato si riduce di una quantità almeno pari alla percentuale di carica e che l'effetto di una carica che conduce termicamente come il Carbon Black anticipa di qualche grado la temperatura di picco. Ad ogni modo, sembrano non esserci differenze sostanziali tra i due sistemi caricati, tanto da giustificare le diverse prestazioni di autodiagnosi.

Dai risultati ottenuti dalle prove DSC si evince che la differenza tra sensori con XE 2B e Super P relativamente alle proprietà di autodiagnosi non è un problema legato alla cinetica del processo di cura della resina pertanto si è proceduto alla caratterizzazione reologica al fine di verificare la dispersione.

5.5.2 Le Misure Reologiche

Le misure reologiche sono state eseguite con l'intento di valutare la qualità di dispersione delle particelle all'interno della matrice polimerica, i risultati ottenuti sono stati riportati nel digramma

seguinte e sono relativi al 3,5% wt di XE 2B e al 6,5% wt di Super P all'interno del sistema epossidico.^[1]

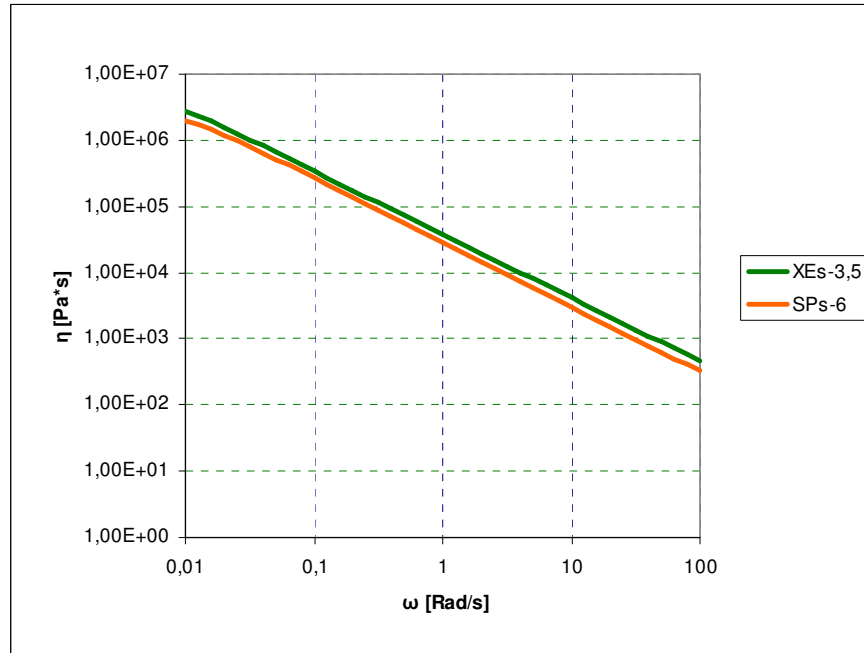


Fig. 5.11: Viscosità sistemi Printex XE 2B e Super P dispersi nella resina epossidica.

Dal seguente diagramma si evince chiaramente come il sistema caricato con le Printex e cioè con le particelle che presentano area superficiale più elevata presenta una dispersione sicuramente migliore rispetto all'altro in quanto il sistema ha un valore di viscosità superiore.

Nelle figure precedenti sono riportati grafici relativi ai moduli G' (modulo energia immagazzinata) e G'' (modulo energia dissipata) per entrambi i sistemi :

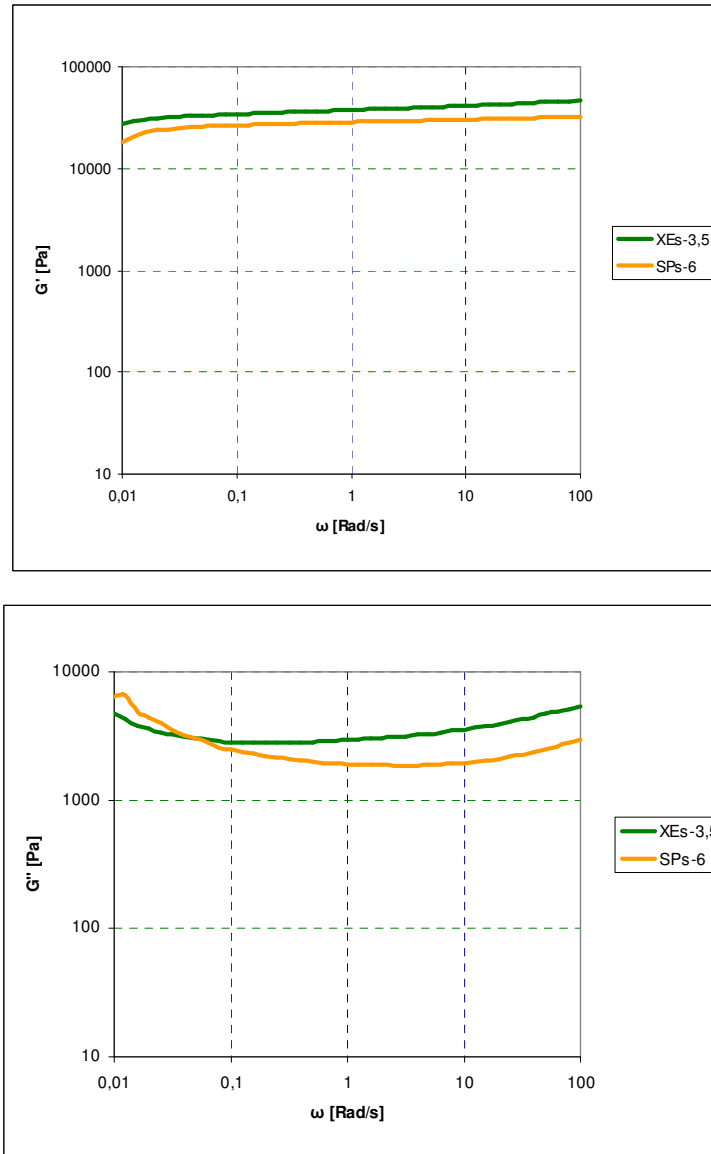


Fig. 5.12: Moduli G' e G'' per i sistemi Printex XE 2B e Super P dispersi nella resina epossidica.

Anche dai risultati riportati nei grafici precedenti appare evidente come la dispersione del Super P nella resina epossidica sia peggiore rispetto all'altro sistema in quanto i valori, in particolare del G' , misura più significativa in quanto i sistemi costituiti da matrici polimeriche caricate sono più sensibili alla risposta elastica, sono più bassi e questo è indice di una dispersione peggiore.^[1]

Questi dati sperimentali ottenuti tramite le misure di viscosità sono stati correlati con i dati teorici di conducibilità elettrica relativi al modello di Kirkpatrick il quale per valutare la dispersione di polimeri caricati con particelle nanometriche fa utilizzo della seguente relazione:^[5]

$$\rho = \rho_0 * (\phi - \phi_c)^t \quad (5.3)$$

Dove ρ è la resistività del sistema considerato alla percentuale volumica ϕ , ρ_0 è la resistività di riferimento delle particelle ed è stata posta pari, in base ai data sheet a $0,11 \Omega \cdot \text{cm}$ misurata a 100 Kg/m^2 per entrambe le tipologie di carbonio, ϕ_C è il limite di percolazione dato in percentuale volumica e t è l'esponente grazie al quale siamo in grado di valutare il grado di dispersione, tale valore varia solitamente tra 1,5 e 2, in base ai dati ricavati dalla letteratura e più ha un valore elevato più mostra che il sistema è disperso in maniera non perfettamente omogenea.^[5]

Nella presente ricerca sperimentale questo valore per i due sistemi è stato trovato pari a:

t=1,5 XE 2B (3,5% wt)

t=1,7 SUPER P (6,5% wt)

Quanto ottenuto è in pieno accordo con il dato sperimentale infatti anche la teoria ci dice che le XE 2B permettono di ottenere in una matrice polimerica come la resina epossidica un sistema disperso più omogeneamente e questo ha consentito di ottenere le migliori proprietà di autodiagnosi descritte nei paragrafi precedenti.

La letteratura infatti a riguardo ci dice che particelle con area superficiale maggiore oltre a creare contatti elettrici migliori permettono di ottenere sistemi con dispersione più omogenea, come dimostrato dai nostri risultati precedenti, mentre sistemi di particelle con area superficiale piccola e quindi particle size maggiore si disperdono peggio e questo fa sì, una volta poste sotto carico o in temperatura, che le particelle ad un certo punto dopo essersi distaccate (aumento di resistenza elettrica) si riagglomerano in sistemi con contatti elettrici migliori così da far abbassare il valore di resistenza dopo che questa era aumentata. Questo non avviene per sistemi con particelle con area superficiale elevata, dove c'è una continua separazione tra gli agglomerati e quindi continuo aumento di resistenza sottocarico e non c'è questo fenomeno del riagglomeramento delle particelle.

[6]

CONCLUSIONI

La ricerca effettuata in questa prima parte di lavoro sperimentale ci ha permesso di dedurre le seguenti conclusioni:

- Particelle con area superficiale maggiore permettono di ottenere sistemi con contatti migliori e quindi più bassi valori limite di percolazione e quindi valori di resistività più bassi.
- La diversa tipologia e morfologia di carbonio influenza notevolmente le proprietà di autodiagnosi del materiale.
- Le particelle con area superficiale maggiore hanno mostrato di avere ottima adattabilità a monitorare la struttura nel quale vengono posti in quanto la resistenza elettrica segue nel suo andamento specularmente la curva del carico imposto.
- Tale differenza non è da imputare alla cinetica della reazione di cura della resina, infatti le prove calorimetriche eseguite non hanno evidenziato differenze tra il sistema resina puro e i due sistemi caricati.
- Le differenti proprietà di autodiagnosi sono dovute invece alla diversa qualità della dispersione, infatti se l'area superficiale è elevata tale dispersione è più omogenea e quindi sotto carico gli agglomerati tendono a separarsi in maniera continua, cosa che invece non avviene per le Super P dove le particelle si riarrangiano in nuovi agglomerati durante la prova, causando un abbassamento della resistenza per aumenti di carico, ed invertendo così il comportamento prefissato del materiale.

BIBLIOGRAFIA

- [1]: PROCEEDINGS PPS/24 SALERNO 15-19 JUNE (2008) (KEYNOTE LECTURES) *Self-diagnosis composite material properties for civil application*, **F. Nanni, G. Ruscito, P. Travaglia, F. Madau, G. Gusmano.**
- [2]: JOURNAL OF APPLIED PHYSICS , VOL. 4 N.2 (1975) *On the critical conductive filler loading in antistatic composites* **Jay Janzen.**
- [3]: CARBON BLACK **Jean Baptiste Donnet**
- [4] : PROCEEDINGS ICCST/6 DURBAN 22-24 JENUARY (2007) *Assessment of self-diagnosis properties of cp-gfrp nano-composites for civil applications* **F. Nanni, G. Ruscito, G. Gusmano.**
- [5]: REVIEWS OF MODERN PHYSICS, VOL.4 N.4 (1973) *Percolation and Conduction* **Scott Kirkpatrick.**
- [6]: JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, VOL. 106, 2065-2074 (2007) *Time–Temperature Dependence of the Electrical Resistivity of High-Density Polyethylene / Carbon Black Composites* **Matteo Traina, Alessandro Pegoretti, Amabile Penati.**

CAP. 6

NFGFRP: Manifattura e Risultati

6.1 Introduzione

In questo capitolo viene descritta la fase preparativa e i risultati sperimentali dei materiali compositi autodiagnostici la cui parte sensibile è composta da nanofibre di carbonio, in resina epossidica. Alla fine del capitolo viene dedicato un paragrafo al confronto tra le proprietà autodiagnostici dei compositi con elemento sensibile in particelle o nanofibre di carbonio.

6.2 Materiali utilizzati

In questo paragrafo vengono analizzate le caratteristiche più importanti dei costituenti dei provini che sono stati realizzati, considerando che in questo caso particolare, per valutare al meglio il grado di dispersione delle nano-fibre, sono state utilizzate due resine epossidiche differenti, ed in particolare quella già citata nel capitolo 4 (RENLAM), e un'ARALDITE le cui caratteristiche insieme a quelle delle nano-fibre sono state riportate di seguito.

Anche le fibre di vetro utilizzate per la realizzazione del sensore e del rinforzo sono le stesse descritte in precedenza.

6.2.1 La resina epossidica : ARALDITE LY 554

Questa resina ha una viscosità meno elevata della RENLAM con una densità di 1000 Kg/m^3 . In questo caso l'induritore utilizzato è l'HY 956 ed è stato miscelato con rapporto 100 : 20.

Anche in questo caso la resina è stata scelta per le sue ottime proprietà di resistenza meccanica, l'alta stabilità dimensionale e l'alta compatibilità con le fibre di vetro utilizzate come rinforzo.

Il tempo di gel nel seguente caso è di circa 30 minuti a 25°C .

6.2.2 Le Nano-Fibre

Le nano-fibre utilizzate per questa campagna di prove sperimentali sono del tipo PR-19 HHT (Pyrograf Corporate) le cui principali proprietà sono riassunte nella tabella seguente:

Tab. 6.1: Tipologia di Nano-Fibre della Pyrograf Corporate

Nano- Fibre Tipo	Nano- Fibre Grado	N ₂ SA (m ² /gm)	Contenuto di Misture (%)	Contenuto di Ferro (ppm)	Contenuto di PAH (mg PAH/g fiber)
PR-19	HHT	15-25	<5	<100	<1

Come appare evidente dalla tabella precedente questo particolare filler ha una bassa area superficiale ma a differenza delle particelle di carbonio, queste nanofibre presentano elevato aspect ratio. La tipologia scelta HHT inoltre sono grafitizzate e quindi hanno un' ottima conducibilità elettrica.

6.3 Procedura per la miscelazione delle nano-fibre di carbonio

Il calcolo della percentuale di nano-fibre da inserire è stato condotto tramite la relazione analoga a quella utilizzata per le nano-particelle.

$$x \div (x + R + I) = wt \div 100 \quad (6.1)$$

dove **R** è il peso della resina, **I** quello dell'induritore, ed **X** quello delle nano-fibre e con **wt** la percentuale in peso di nano-fibre.

Particolare cura è stata necessaria nella fase di dispersione delle nanofibre nella resina. Queste infatti vengono fornite in forma di agglomerati micrometrici come mostra l'immagine seguente realizzata con il SEM (Fig. 6.1), il cui impiego tal quale non è significativo in quanto non consente di sfruttare l'elevato aspect ratio delle nanofibre nella manifattura dei provini è pertanto stato necessario prevedere una fase di disagglomerazione degli aggregati di nanofibre che ha previsto la loro sonicazione in opportuno solvente (BGE) prima dell'inserimento nella resina.

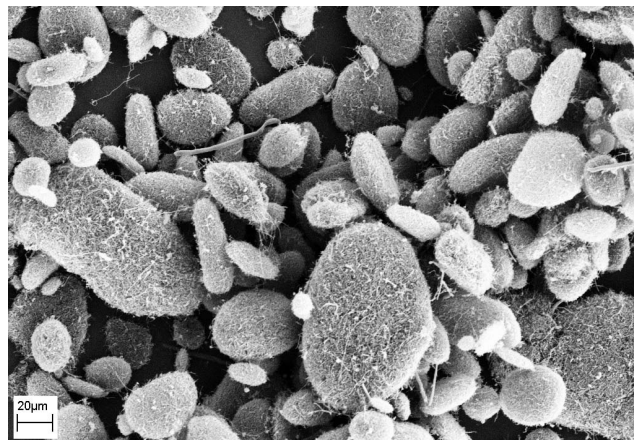


Fig. 6.1: Immagine SEM CNF prima di essere disagglomerate

In particolare sono state adottate 3 procedure di dispersione delle CNF:

- 1) Le nanofibre sono state sonicate per 1 ora in BGE e poi disperse nella resina epossidica sotto agitazione magnetica a 250 rpm, fino a evaporazione completa del BGE (circa 24 ore con circa 8 ore a 60 °C)
- 2) La 2° metodologia di dispersione prevede la miscelazione del BGE con la resina analoga al caso precedente (miscelato con agitatore magnetico per 1 ora a 250 rpm) e poi l'aggiunta delle nanofibre sotto sonicazione sempre per 1 ora. IL BGE è stato poi eliminato tramite evaporazione per circa 24 ore (8 ore a 60 °C) sotto agitazione magnetica a 250 rpm.
- 3) Nell'ultima tipologia di dispersione gli step sono uguali al primo caso (1) solo che in quest'ultimo punto il BGE è stato eliminato non tramite evaporazione, ma tramite filtrazione in modo tale da rendere più rapida tale procedura.

In tutti e tre i casi l'induritore è stato inserito una volta eliminato completamente il BGE e miscelato per 10 minuti a 250 rpm. Con la dispersione ottenuta sono stati realizzati dei campioni per le prove reologiche per l'analisi della qualità della dispersione e sono state impregnate delle fibre di vetro per la realizzazione di sensori per le prove di autodiagnosi.

La tipologia di campioni realizzati è riepilogata nelle tabelle seguenti, dove è stato riportato quanto ottenuto con il metodo di miscelazione 1 e 3 utilizzando la stessa resina delle nano-particelle (RENLAM) in modo tale da poter confrontare i risultati ottenuti.

Tabella 6.2: Provini Nano-fibre con BGE evaporato (Metodo 1)

<i>Campione #</i>	<i>CB Vol [%]</i>	<i>CB wt [%]</i>
1	0,6	1
2	0,8	1,5
3	1,1	2
4	1,6	3

Tabella 6.3: Provini Nano-fibre con BGE filtrato (Metodo 3)

<i>Campione #</i>	<i>CB Vol [%]</i>	<i>CB wt [%]</i>
1	0,6	1
2	0,8	1,5
3	1,1	2
4	1,6	3
5	2,2	4

Per quanto riguarda il secondo metodo di miscelazione e tutte le prove realizzate con ARALDITE LY 554 sono state condotte prove con lo scopo di fare un confronto tra le due resine infatti le misture realizzate erano fatte tutte ad una stessa percentuale e precisamente al 3% in peso.

6.4 Tondini NFGFRP

I sensori realizzati con CNF sono stati poi rinforzati con trefoli esterni di vetro allo stesso modo di quanto fatto per i sensori con nano-particelle in particolare ogni sensore è stato ricoperto di 5 trefoli di vetro impregnati con resina epossidica. Dopo la cura a temperatura ambiente sono stati realizzati i contatti elettrici alle estremità dei tondini.

Lo schema di uno dei provini realizzati è stato riportato nella figura seguente:

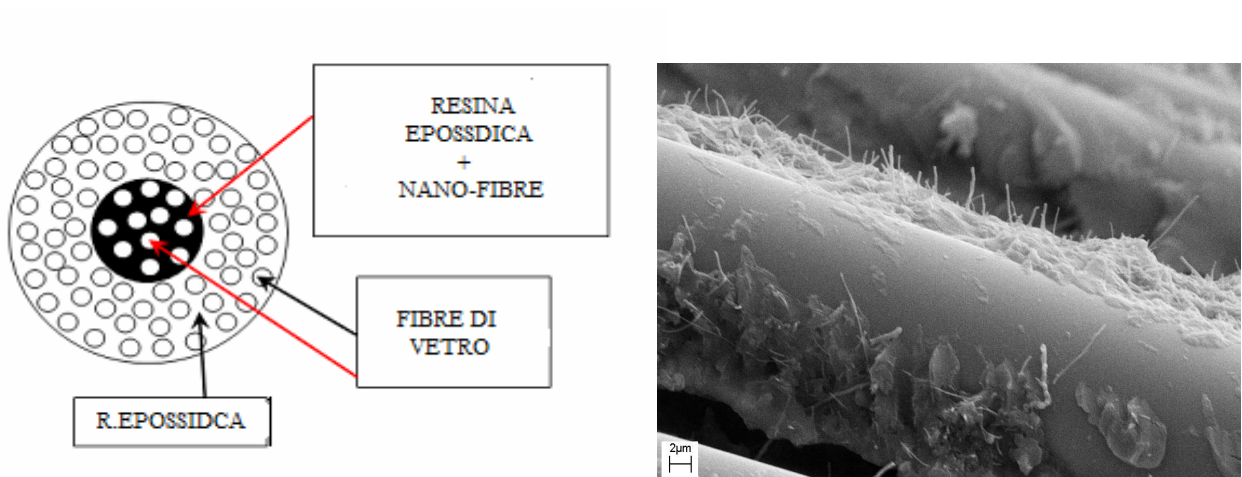


Fig.6.2: Schema Provini con Nano-Fibre e relativa immagine SEM dell'elemento sensibile

6.5 Risultati delle prove sperimentali

In questo paragrafo vengono presentati i risultati relativi alle prove di autodiagnosi su tondini con elemento sensibile in nanofibre di carbonio.

Per prima cosa vengono mostrati i risultati delle misure di conducibilità elettrica condotte la fine di individuare il limite di percolazione dei provini prodotti con le metodologie 1 e 3 descritte nel paragrafo precedente.

6.5.1 La percolazione

Il limite di percolazione dei provini CNF è stato trovato con una percentuale relativamente bassa di carica. Nel diagramma seguente sono riportate le curve di percolazione dei provini prodotti con le

metodologie 1 e 3 realizzati con resina epossidica RENLAM, mentre nelle tabelle 6.4 e 6.5 sono riepilogati i risultati ottenuti in termini di resistività:

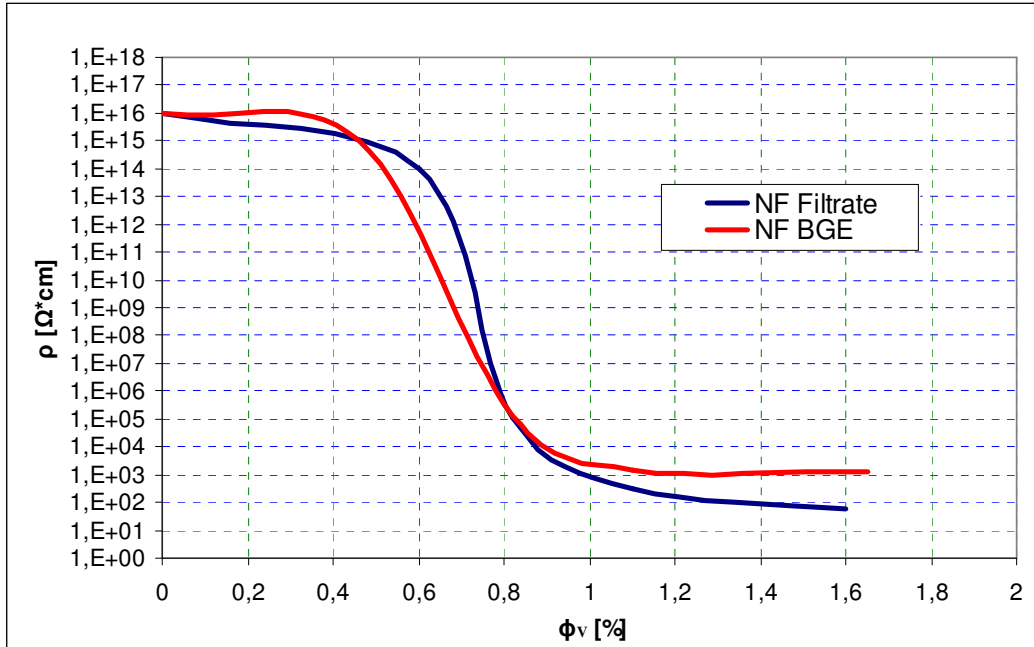


Fig 6.3: Curva di Percolazione delle Nano-Fibre disperse nella resina epossidica RENLAM.

Tabella 6.4: Provini Nano-fibre con BGE evaporato (Metodo 1)

<i>Campione #</i>	<i>CNF Vol [%]</i>	<i>CNF wt [%]</i>	<i>ρ [Ω*cm]</i>
1	0,6	1	Isolante
2	0,8	1,5	137400
3	1,1	2	1550
4	1,6	3	1240

Tabella 6.5: Provini Nano-fibre con BGE filtrato (Metodo 3)

<i>Campione #</i>	<i>CNF Vol [%]</i>	<i>CNF wt [%]</i>	<i>ρ [Ω*cm]</i>
1	0,6	1	Isolante
2	0,8	1,5	107000
3	1,1	2	320
4	1,6	3	60
5	2,2	4	30

Appare evidente dai risultati precedenti come il limite di percolazione nel seguente caso è notevolmente più basso rispetto a quanto visto per le nano-particelle di carbonio infatti in questo caso per entrambe le metodologie siamo nell'ordine dello 0,8 % in volume.

La migliore capacità di conducibilità elettrica è molto probabilmente dovuta al maggiore aspect-ratio delle nanofibre (immagini seguenti) che consente di ottenere network conduttivi a % di carica più basse in quanto i possibili punti di contatto tra le NF sono maggiori ai teorici 6 contatti delle particelle sferiche. In realtà quando lavoriamo con le particelle di carbonio, il network conduttivo dipende dai clusters che si sono formati in funzione dell'OAN e dell'area superficiale, quindi l'effetto del maggior aspect-ratio è più o meno evidente a seconda dei clusters che le nano particelle riescono a formare.

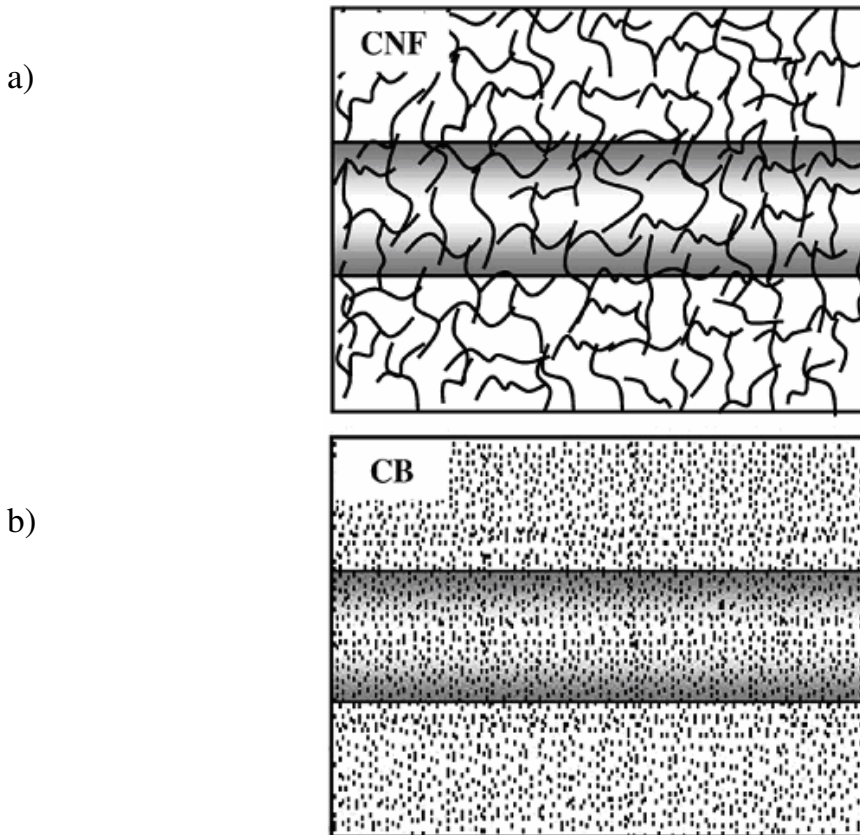


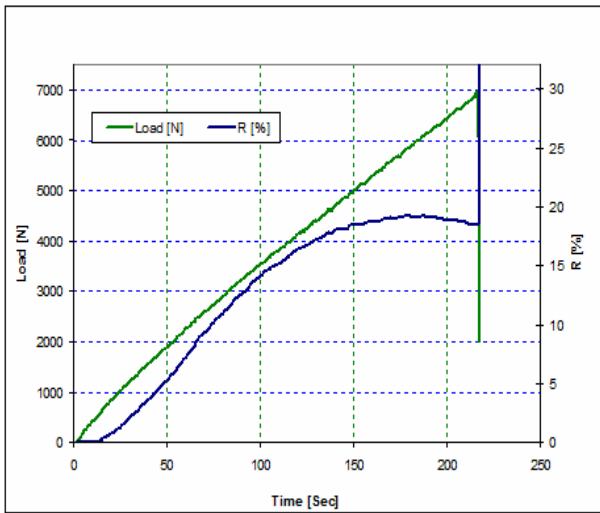
Fig 6.4: Dispersione delle Nano-Fibre (a) e delle Nano-Particelle (b) nella Resina Epossidica.

6.5.2 Le prove di autodiagnosi

In questo paragrafo vengono riportati i risultati delle prove di autodiagnosi relativi ai sensori con nano-fibre disperse all'interno della matrice polimerica facendo riferimento alle tre procedure di dispersione descritte nel paragrafo precedente (1,2,3), e considerando come percentuale di riferimento quella al 3% in peso (3% wt) per fare un confronto tra i tre diversi metodi di dispersione e le due resine epossidiche scelte. Per l'allestimento del Set-Up sperimentale si rimanda ai capitoli precedenti.

I risultati ottenuti sono riportati di seguito:

a)



b)

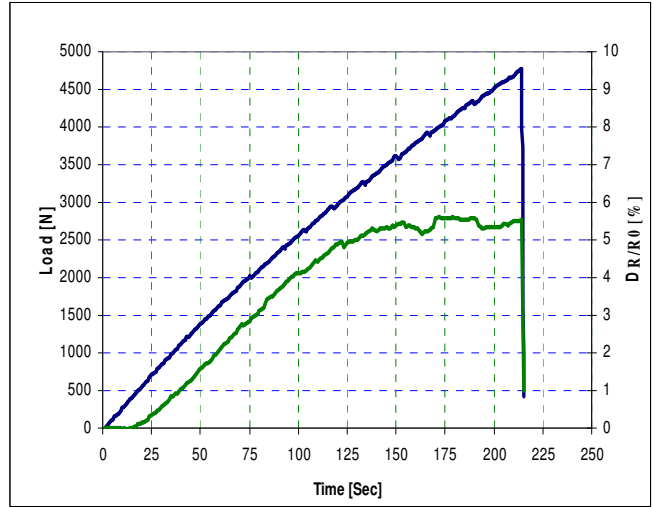
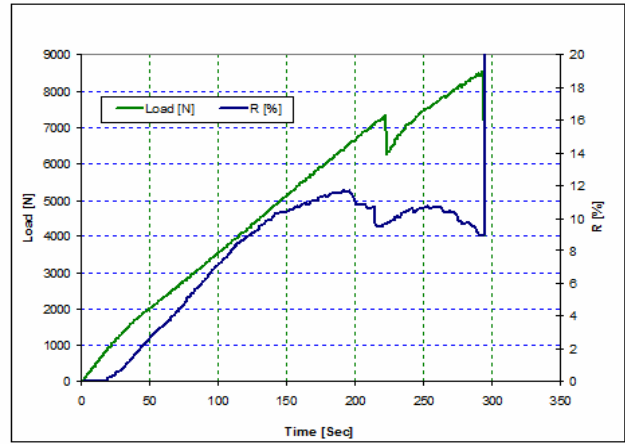
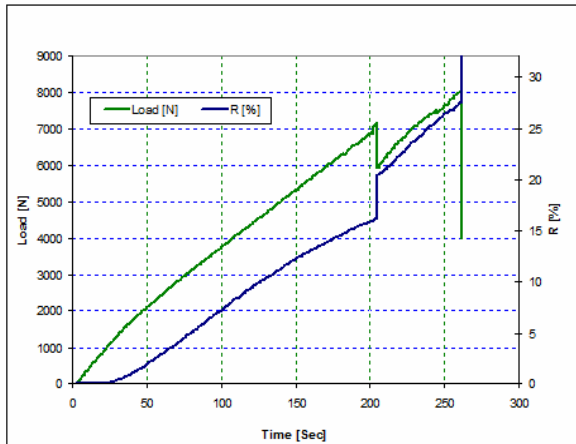


Fig 6.5: Prove di autodiagnosi Metodo 1 (a) ARALDITE (b) RENLAM

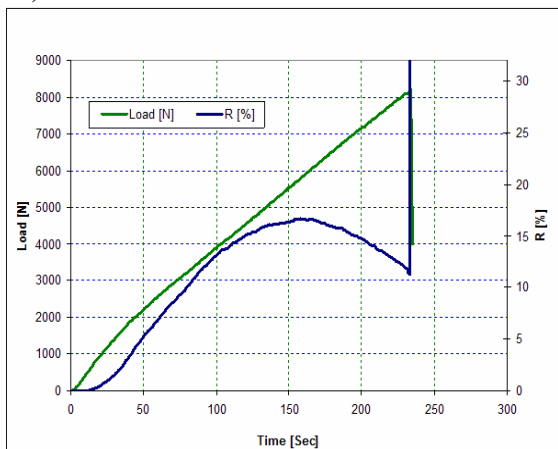


a)

b)

Fig 6.6: Prove di autodiagnosi Metodo 2 (a) ARALDITE (b) RENLAM

a)



b)

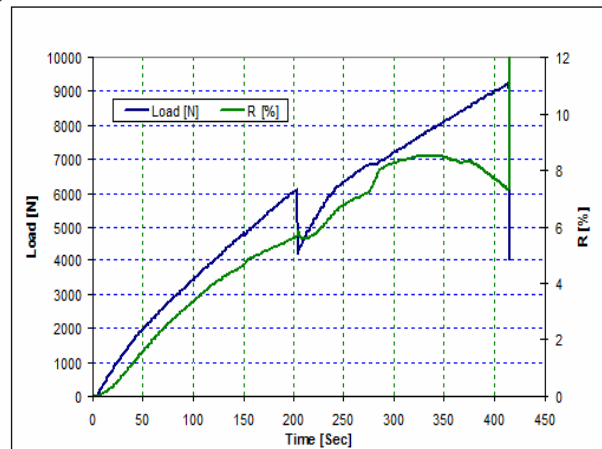


Fig 6.6: Prove di autodiagnosi Metodo 3 (a) ARALDITE (b) RENLAM

Appare evidente come il sistema in esame, e cioè quello realizzato tramite dispersione di Nano-Fibre in una matrice polimerica di resina epossidica, presenti un risultato completamente analogo a quello visto per le nano-particelle con area superficiale bassa (Super P), considerando che in tutti i casi, tranne in uno, quello della dispersione in Araldite tramite metodo 2, la variazione di resistenza elettrica cessa di seguire nel suo andamento di crescita lineare, la curva di carico, invertendo ad un certo punto il comportamento di autodiagnosi.

Tale comportamento anomalo, come per il caso precedente, può essere imputato al tipo di dispersione del filler nella resina, infatti non essendo la dispersione ottimale, come mostrato anche nel capitolo precedente con le misure reologiche relative alle nano-particelle, le nanofibre tendono ad un certo punto a riagglomerarsi in nuovi agglomerati facendo riabbassare il valore di resistenza elettrica, e quindi rendendo più facile il passaggio di corrente.

Sono state successivamente condotte ulteriori prove sulla resina RENLAM nel metodo filtrato con percentuali di filler diversi dal 3% (wt) visto che in termini di conducibilità iniziale dei sensori realizzati era quello che aveva permesso di ottenere i risultati migliori.

Le prove effettuate sono state realizzate con il 2% ed il 4% in peso di carica di nano-fibre ed i grafici relativi sono stati riportati di seguito:

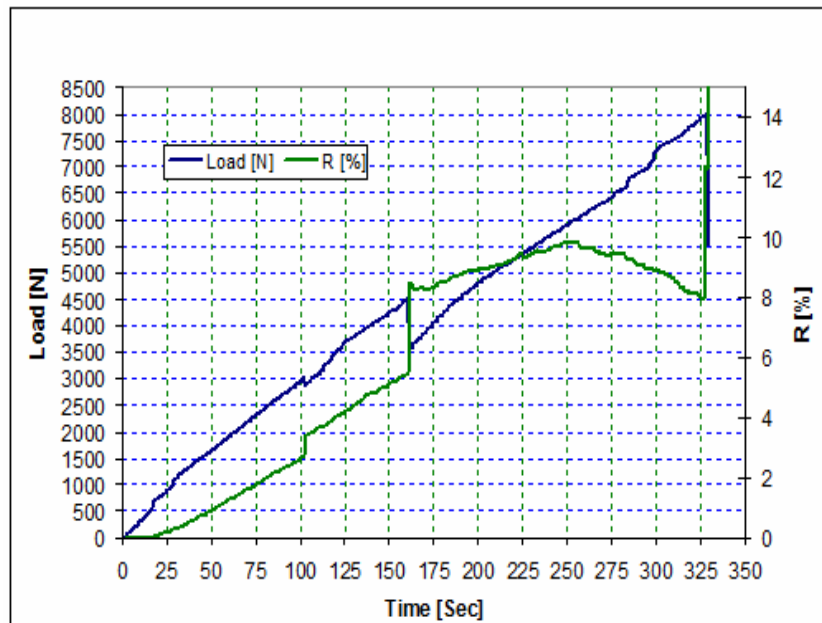


Fig 6.7: Prove di autodiagnosi Renlam / Nanofibre Metodo 3, (2% wt NF)

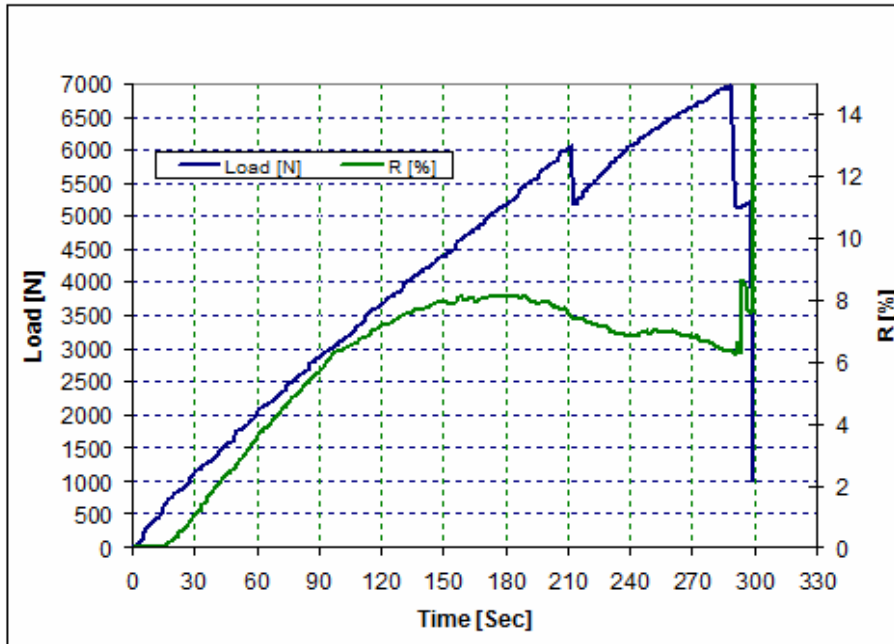
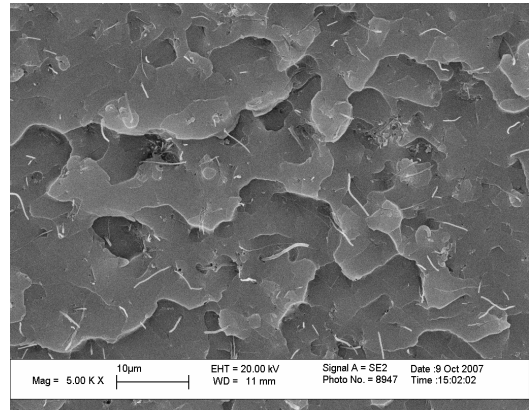
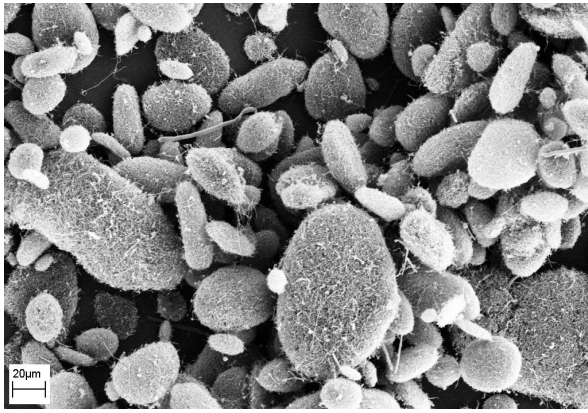


Fig 6.8: Prove di autodiagnosi Renlam / Nanofibre Metodo 3, (3% wt NF)

Queste ultime due prove con il 2% ed il 4% di nano-fibre hanno permesso di constatare risultati analoghi alle prove precedenti, infatti anche in questo caso, pur essendo la resistenza iniziale molto bassa e quindi il sensore molto sensibile, la caduta di resistenza elettrica è presente in entrambe le prove.

Importante sottolineare che pur essendo presente in tutti i casi questo comportamento anomalo che inverte le proprietà di autodiagnosi, il sensore realizzato è in grado di segnalare eventuali cadute di carico anche molto evidenti come per il sensore al 2% a 100 [sec] e 160 [sec].

Dai risultati ottenuti si evince che anche questo sistema non permette di ottenere ottime proprietà di autodiagnosi, anche se in base alle immagini SEM ottenute appare evidente come l'utilizzo del BGE abbia permesso di disagglomerare le Nano-Fibre dal loro stato di partenza, come mostrano le figure riportate di seguito dove viene ripresa per confronto l'immagine di fig.6.1:



a)

b)

Fig 6.9: Immagini SEM (a) Nano-Fibre Prima della Disagglomerazione (b) Nano-Fibre dopo la dispersione nella resina

Maggiori delucidazioni a riguardo del grado dispersione delle Nano-Fibre nella matrice polimerica possono essere ottenute tramite l'analisi delle prove reologiche realizzate sulle diverse dispersioni descritte nel paragrafo 6.3, come del resto era stato fatto per le nano-particelle.

6.5.3 Le Misure Reologiche

I risultati delle prove reologiche, condotte su piccoli campioni delle dispersioni con il quale erano stati realizzati gli elementi sensibili per le prove di autodiagnosi, sono riportati nei grafici di seguito.

I primi tre grafici sono relativi al confronto particelle / nanofibre e gli altri al confronto tra le due diverse resine epossidiche (Araldite – Renlam) con le nanofibre di carbonio.

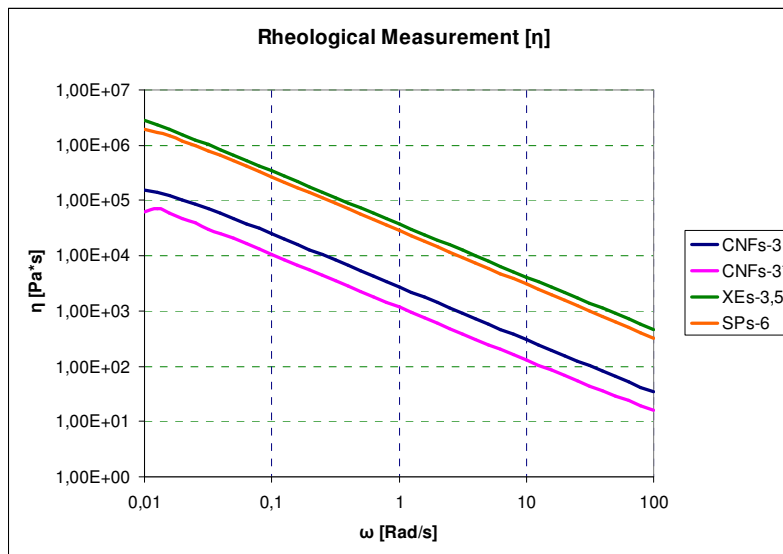


Fig 6.10: Viscosità (Nano-Particelle / Nanofibre)

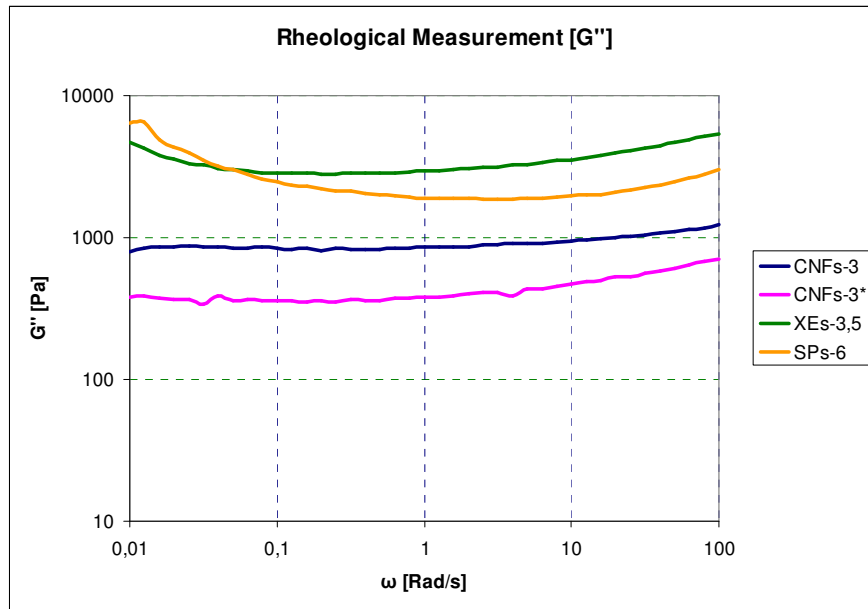


Fig 6.11: Modulo elastico G'' (Nano-Particelle/ Nanofibre)

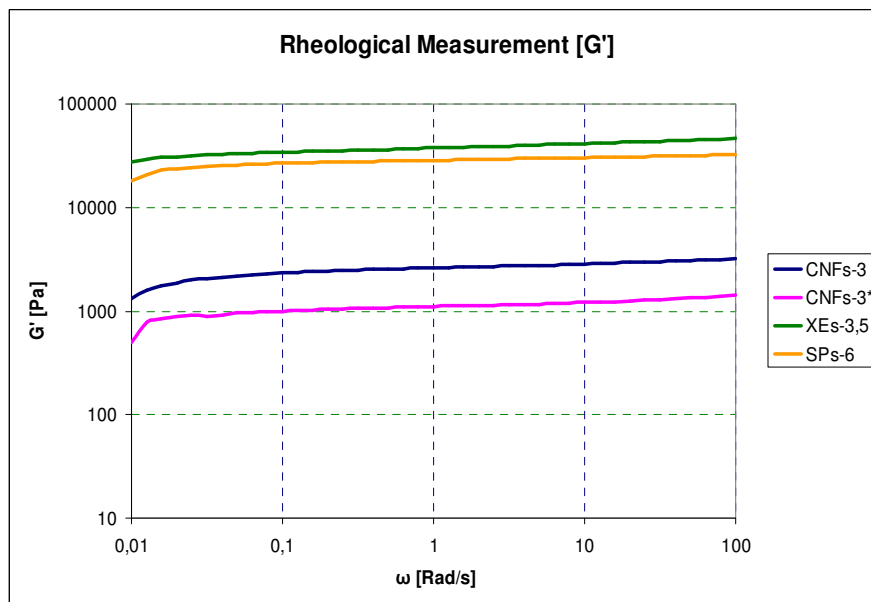


Fig 6.12: Modulo Elastico G' (Nano-Particelle / Nanofibre)

In questa prima serie di grafici dove vengono riportati risultati relativi al confronto tra nano-particelle di carbonio e nano-fibre con la stessa resina epossidica (RENLAM), emerge che il sistema con nano-particelle di carbonio risulta avere una viscosità più elevata rispetto al sistema nano-fibre / resina, e questo è indice di un grado di dispersione più ramificato e con meno agglomerati e questo tende a rendere più omogenee le dispersioni.

In questo caso il confronto è stato fatto tra i limiti di percolazione del Super P, delle Printex XE 2B con il valore del 3% disperso di nanofibre del sistema 1 e 3 della procedura descritta nel paragrafo precedente, con resina epossidica.

Anche i valori del G' , più indicativi per la dispersione rispetto al G'' per quanto esposto nel capitolo 5, sono minori per i sistemi con nanofibre, ed anche questo è segno di una minore omogeneità.

Nei grafici seguenti invece vengono riportati i risultati relativi al confronto di provini con nanofibre realizzati con le due diverse resine epossidiche utilizzate (Fig. 6.13, 6.14, 6.15)

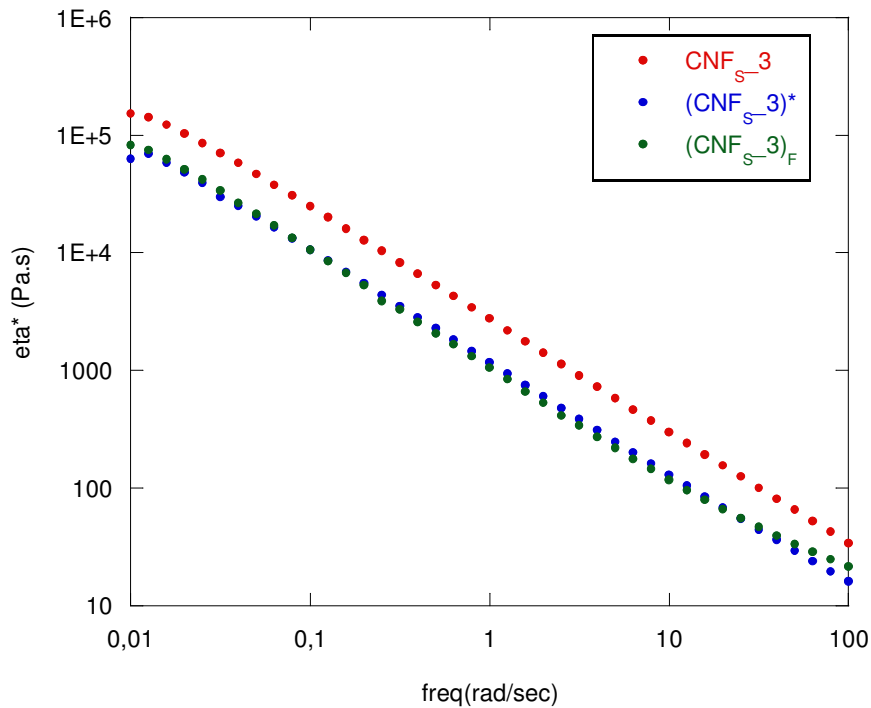


Fig 6.13: Viscosità Nanofibre / RENLAM

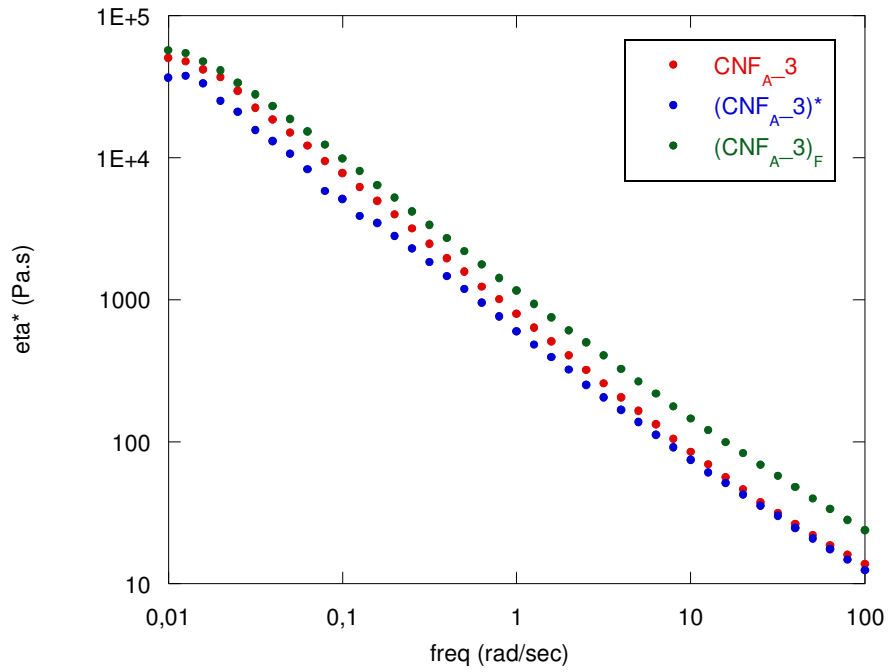


Fig 6.14: Viscosità Nanofibre / Araldite LY 554

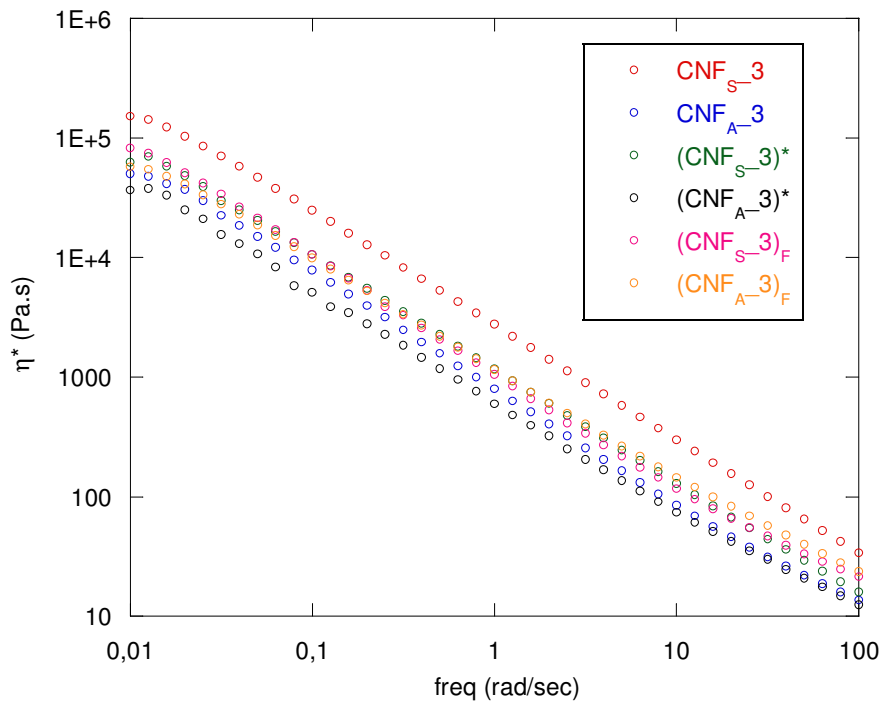


Fig 6.15: Confronto Viscosità Schaller / Araldite LY 554

Nei grafici precedenti appare evidente come tra le due resine utilizzate con le nano-fibre non sia così apprezzabili le differenze, anche se sembrerebbe leggermente meglio disperso il sistema con la resina RENLAM (metodo 1) visto che presenta un valore di viscosità più elevato.

Si evince inoltre dai grafici precedenti che il metodo che dà maggiori garanzie di dispersione delle Nano-Fibre è il primo metodo e cioè quello relativo all'interazione iniziale del filler con il BGE ed il seguente mescolamento con la resina visto che realizzato con la resina RENLAM ha permesso di ottenere il grado di dispersione migliore avendo un valore di viscosità più elevato.

Questo è anche abbastanza intuibile infatti nel caso del metodo filtrato la carica non viene fatta agitare meccanicamente con la resina per troppo tempo e questo è indice di una dispersione che non viene realizzata al meglio, mentre nel caso in cui il BGE viene fatto interagire prima con la resina, le nano-fibre si trovano ad essere inserite e poi sonicate in un sistema che ha una viscosità molto più elevata e quindi questo non permette alla carica di disperdersi al meglio.

Il sistema realizzato con le nano-fibre pur avendo dato risultati non del tutto soddisfacenti in termini di autodiagnosi come il caso del Super P, si presta comunque con altre indagini e studi focalizzati su questo particolare aspetto ad essere un materiale all'avanguardia del settore considerando che a differenza delle nano-particelle ha permesso di ottenere un limite di percolazione per valori molto più bassi di percentuale in peso di carica, e ha dato risultati in termini di conducibilità statica davvero ottimi.

CONCLUSIONI

I risultati ottenuti con materiali autodiagnostici realizzati con sensori che si avvalgono di Nano-Fibre di carbonio hanno permesso di ottenere quanto segue:

- Le prove di autodiagnosi hanno mostrato che le curva di resistenza elettrica segue la curva di carico solo fino a circa il 60% del carico di rottura, dopo il quale presenta un inversione del comportamento, infatti mentre il carico aumenta il valore di variazione di resistenza elettrica tende a decrescere.
- Anche migliorando la sensibilità dei sensori, in termini di resistenza elettrica iniziale, la variazione di resistenza tende a decrescere ai soliti livelli di carico.
- In termini di prove di autodiagnosi i sensori realizzati con resina Araldite hanno presentato valori di variazioni di resistenza elettrica maggiori rispetto a quelli realizzati con resina RENLAM.
- La dispersione delle Nano-Fibre nella resina epossidica è meno omogenea rispetto alla dispersione ottenuta tramite Printex XE 2B.
- La dispersione realizzata facendo interagire prima le Nano-Fibre con il solvente permette di ottenere una dispersione migliore rispetto a quanto ottenuto facendo interagire prima il BGE con la resina oppure filtrandolo invece di farlo evaporare.

CAP. 7

Manifattura e Risultati: CPGFRP applicati nel Calcestruzzo

7.1 Introduzione

In questo capitolo viene analizzata nel dettaglio la procedura seguita per la realizzazione dei tondini per l'applicazione nel calcestruzzo, ricerca sperimentale condotta in collaborazione con l'Università di Kosice (Repubblica Slovacca, Gruppo del Prof. Ludovit Nad, Facoltà di Ingegneria Civile), nell'ambito di progetto europeo COST 534.

Tale campagna di prove sperimentali è stata fatta al fine di verificare l'efficacia di autodiagnosi dei provini oggetto di questa ricerca, anche in esercizio all'interno di travi in calcestruzzo. Sono state realizzate tre travi per prove di flessione a 4 punti in contemporanea con le prove di autodiagnosi. Sono state condotte prove di registrazione della variazione di resistenza elettrica anche durante il processo di cura del calcestruzzo.

7.2 La realizzazione dei tondini

I provini realizzati per la sperimentazione nel calcestruzzo sono stati messi a punto nei laboratori dell' Università di Tor Vergata, con una procedura analoga a quella utilizzata per la realizzazione dei campioni di laboratorio descritti nelle parti precedenti, solo che in questo caso la lunghezza dei tondini è però notevolmente maggiore visto che dovevano essere applicati in travi di lunghezza pari ad 1 m.

Per quanto riguarda i materiali realizzati, sono in parte quelli descritti precedentemente:

- RESINA EPOSSIDICA RENLAM E RELATIVO INDURITORE
- FIBRA DI VETRO E (COFITECH 475 W 2400 TEX)
- PARTICELLE DI CARBONIO PRINTEX XE 2B

Per le caratteristiche di questi materiali si rimanda al capitolo 4 dove tali specifiche sono riportate nel dettaglio.

E' importante sottolineare come la scelta delle particelle sia ricaduta sulle Printex XE 2B della DEGUSSA visto che sono quelle che hanno permesso di ottenere ottime proprietà di autodiagnosi.

7.2.1 Sensore.

Il sensore utilizzato come anima dei tondini CPGFRP è stato messo a punto con la stessa procedura descritta nel capitolo 5 per realizzare i campioni per lo studio relativo alla prima parte.

La percentuale scelta di carbonio per il sensore è stata quella del 5% wt rispetto al peso totale resina, particelle e induritore.

Tale percentuale è stata scelta in base ai dati sperimentali ottenuti dalle prove di autodiagnosi, in quanto era quella che aveva permesso di ottenere una buona sensibilità durante i test di autodiagnosi.

Sono stati realizzati tre sensori nel totale (vedi introduzione capitolo), due per l'applicazione nel calcestruzzo ed uno come references da utilizzare durante il monitoraggio della cura del calcestruzzo, tutti con la stessa percentuale di carbonio, pari come già detto al 5% wt.

Il riepilogo dei sensori realizzati è riportato qui nella tabella seguente:

Tabella 7.1: Riepilogo sensori realizzati per applicazione nel calcestruzzo

<i>CAMPIONI #</i>	<i>CB wt [%]</i>	<i>L [mm]</i>	<i>R₀ [MOhm]</i>
1	5	1300	1,25
2	5	1300	1,5
3	5	1300	7,9

7.2.2 Rinforzo

La realizzazione del rinforzo è stata condotta tramite un processo di pultrusione manuale speculare a quello descritto nella parte precedente, con una sola piccola dovuta alla maggiore lunghezza dei tondini.

Ogni sensore è stato circondato con 10 trefoli di vetro, numero stabilito in base alla dimensione delle travi e il sistema utilizzato per rivestire il sensore è riportato nello schema seguente insieme all'immagine dei provini realizzati:

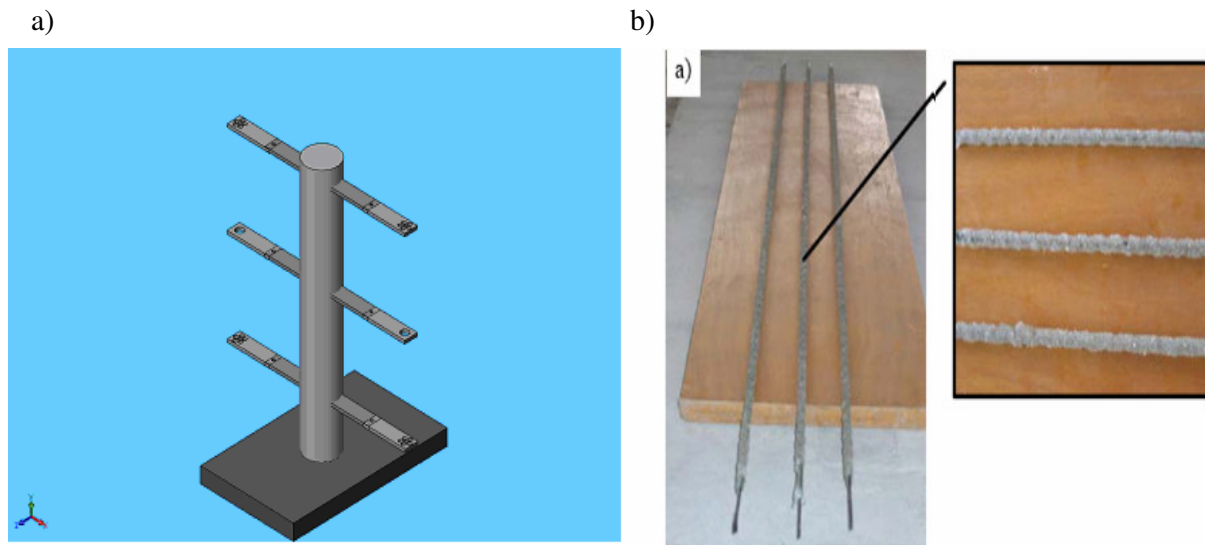


Fig 7.1: (a) Schema per realizzazione rinforzo tondini CPGFRP, (b) Tondini CPGFRP

Tale sistema costituisce la parte finale del processo di pultrusione manuale messo appunto in laboratorio, le fibre infatti dopo essere state impregnate con la resina epossidica ed il relativo induritore sono state fatte passare attraverso una filiera (vedi parte precedente) per eliminare la resina in eccesso e poi una alla volta posizionate intorno al sensore così da conferire a questo la forma richiesta, il tutto poi, era fatto indurire a temperatura ambiente.

Una volta realizzato il rinforzo sono state avvolte intorno al tondino altre due fibre a 45° l'una con l'altra per migliorare l'aggraffaggio con il calcestruzzo.

7.3 Le travi in calcestruzzo

Questa parte della sperimentazione è stata condotta presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Civile dell'Università di Kosice (Repubblica Slovacca).

Il calcestruzzo utilizzato per la realizzazione delle travi da testare era quello a presa rapida infatti la trave ha impiegato circa sette giorni per indurire a differenza dei 28 giorni che normalmente sono richiesti al calcestruzzo per curare perfettamente. Le caratteristiche del calcestruzzo utilizzato per queste sperimentazioni sono riportate nella tabella 7.2.

Tabella 7.2: Proprietà del calcestruzzo utilizzate

Componenti	Quantità
Cemento – CEM I 42,5 R	500 kg
Acqua – Cemento w/c	0,3
Acqua	150 l
Silica Fumo	38 kg
Sand fr. 0/4mm	1700 kg
Plastificatore STACHEMENT 2060	7.1 l

Lo schema dell'armatura realizzata per le travi è riportata in fig.7.2 e 7.3.

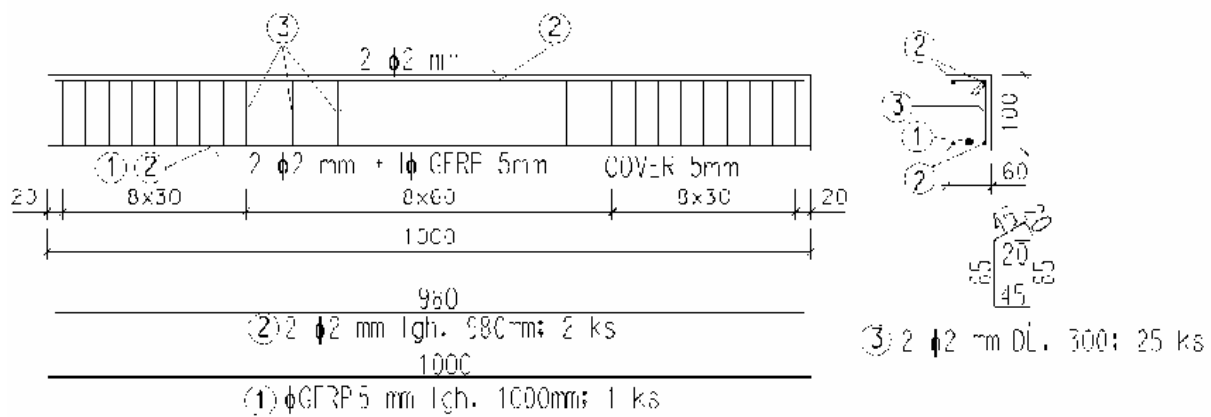
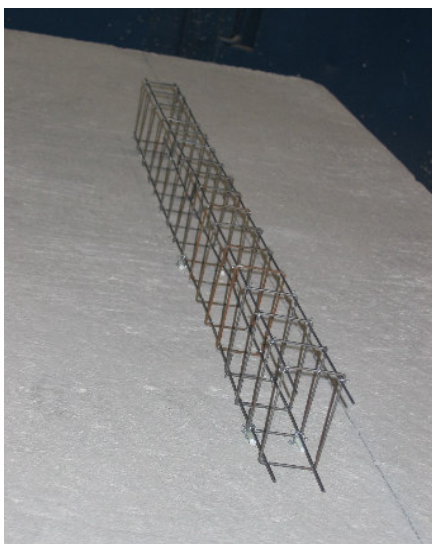


Fig 7.2: Schema dell'armatura delle travi testate

a)



b)



Fig 7.3: Armatura (a) Cassaforma con rinforzo prima della gettata del calcestruzzo (b)

A questo punto una volta realizzate le diverse armature, in base allo schema calcolato, si è passati all'inserimento dei tondini autodiagnostici all'interno di queste per eseguire successivamente il getto di calcestruzzo.

Nelle immagini seguenti di fig. 7.4 è riportata la cassaforma per la realizzazione di tre travi, due per l'inserimento dei tondini con proprietà di autodiagnosi, riconoscibili dalla presenza dei contatti elettrici per la registrazione del valore di variazione di resistenza elettrica, e quella centrale per l'inserimento di un tondino composito GFRP commerciale, per un confronto delle proprietà meccaniche di quest'ultimo con i due tondini destinati ai test di autodiagnosi.



Fig 7.4: Inserimento dei tondini nell'armatura

Dalle immagini di figura 7.4 si nota che i tondini per questa campagna di prove sperimentali sono stati posti nella parte bassa dell'armatura e cioè sulla parte dove erano maggiori le sollecitazioni.

Dopo il posizionamento all'interno dell'armatura si è passati alla fase del getto come mostrano le due immagini seguenti che mostrano il getto ancora contenuto nello stampo (a) e il getto dopo la rimozione di questo (b):

a)



b)



Fig 7.5: Getto del calcestruzzo (a) con lo stampo (b) dopo la rimozione dello stampo.

Una volta eliminato lo stampo, prima di passare alla fase di misurazione tramite le diverse prove stabilite, che verranno riportate nel dettaglio nel capitolo seguente, sono stati inseriti, come mostra l'immagine successiva, gli estensimetri (zone cerchiare) per la valutazione delle deformazioni sia nella parte superiore che nella parte inferiore della trave durante la fase di cura del calcestruzzo e durante i test di flessione.

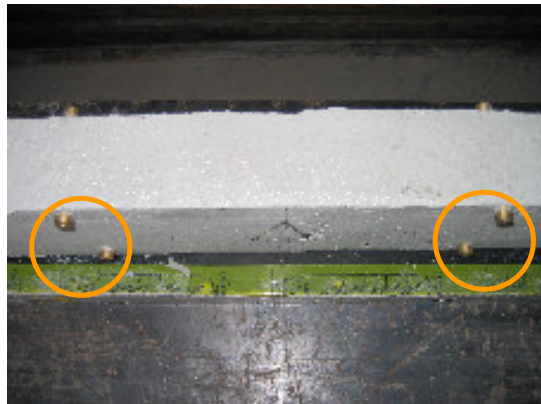


Fig 7.6: Posizionamento degli estensimetri per la misurazione delle deformazioni

7.4 Le misure elettriche

Le prove elettriche sono state realizzate con la stessa modalità descritta nella prima parte di questo lavoro sperimentale, lo strumento utilizzato a tale scopo infatti è sempre lo stesso e cioè il multimetro digitale della Keithley Instruments DMM 2700 (Capitolo 4)

La differenza sostanziale sta nella diversa acquisizione fatta durante le prove, rispetto alla sezione descritta precedentemente, infatti in questo caso sia durante il monitoraggio della cura del calcestruzzo e sia durante la flessione a quattro punti sono stati acquisiti più segnali contemporaneamente con diversa frequenza di comportamento, infatti durante il monitoraggio della cura propagandosi questo per circa una settimana è stato acquisito un dato ogni 5 minuti, mentre durante il test meccanico tale acquisizione è stata posta pari a un dato ogni 5 secondi.

7.5 Le misure meccaniche

I test meccanici sono stati eseguiti con la modalità classica della flessione a quattro punti come riportato nello schema seguente:

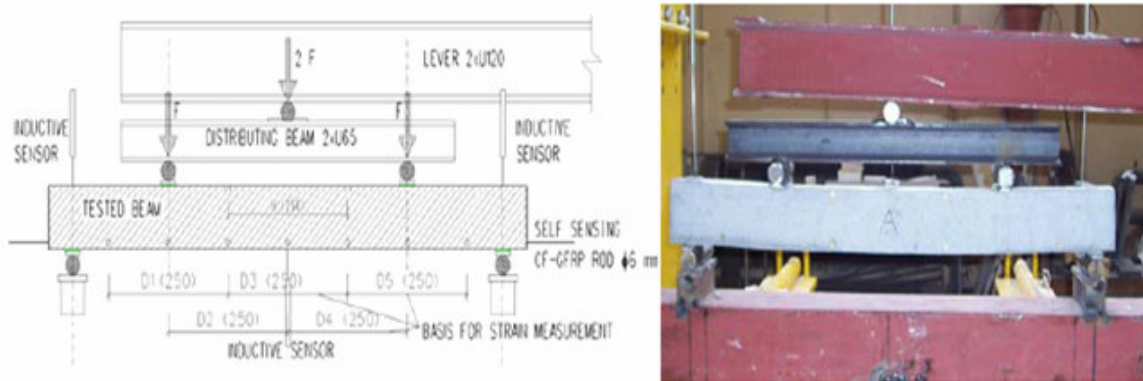


Fig 7.7 : Schema e foto del sistema di flessione quattro punti utilizzato per testare le travi

La prova meccanica è stata eseguita contemporaneamente all'acquisizione elettrica infatti la frequenza di acquisizione del carico è stata imposta uguale a quella del segnale elettrico.

Sia durante la prova meccanica che nel processo di cura del calcestruzzo sono state eseguite misure relative allo strain, come già anticipato nel paragrafo precedente.

7.6 I Risultati

In questa sezione vengono riportati nel dettaglio tutti i risultati della campagna di prove sperimentali svolte durante i test nel calcestruzzo.

Vengono riportati prima i dati relativi alla cura del calcestruzzo e poi quelli delle flessioni a quattro punti eseguite sulle travi.

Nella tabella seguente sono riportati tutti i dati elettrici e geometrici relativi ai tondini CPGFRP inseriti nelle travi:

Tabella 7.3: Caratteristiche elettriche e geometriche dei tondini CPGFRP

Campione #	Lunghezza[m m]	Ø Totale [mm]	Ø Sensore [mm]	wt%	R ₀ [MΩ]
1	1300	6	2	5%	1,25
2	1300	6	2	5%	1,5
3	1300	6	2	5%	7,9

7.6.1 Cura del Calcestruzzo

I risultati ottenuti durante il monitoraggio della cura del calcestruzzo hanno permesso di evidenziare che questa tipologia di provini autodiagnostanti è in grado di monitorare anche piccole deformazioni o sforzi come quelli che possono generarsi durante la fase d'indurimento della matrice cementizia.

Durante la fase di indurimento sono stati acquisiti contemporaneamente tre segnali uno relativo al provino di references (resistenza più elevata) lasciato in aria e non immerso nel calcestruzzo e gli altri due relativi ai tondini inseriti nelle travi.

Quanto ottenuto è stato riportato nei seguenti diagrammi di figura 7.8, 7.9 e 7.10.

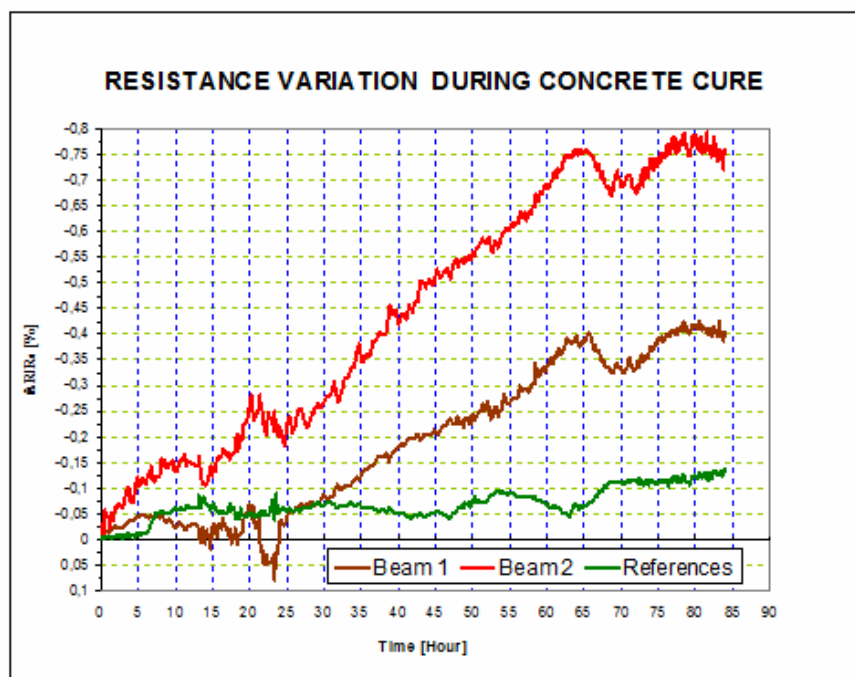


Fig 7.8 : Risultati della Cura del Calcestruzzo: Misure Elettriche

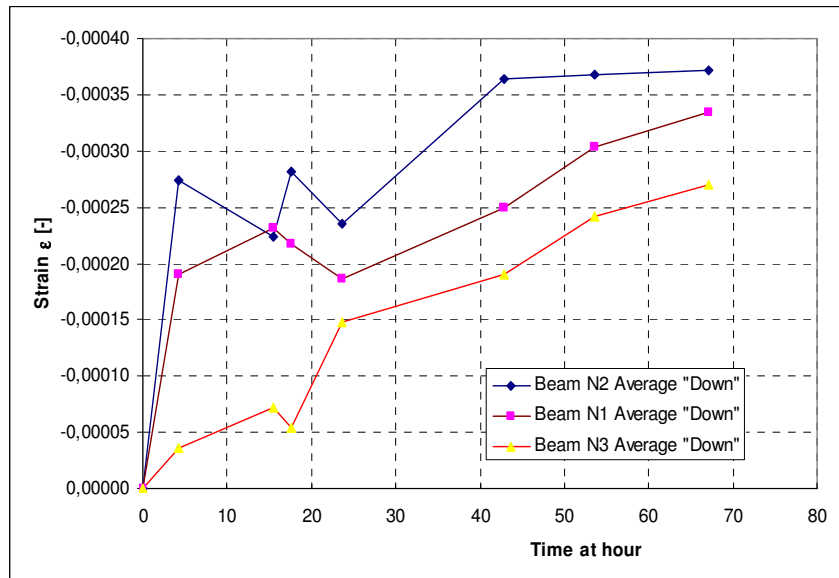


Fig 7.9 : Risultati della Cura del Calcestruzzo: Shrinkage sulla parte inferiore della trave

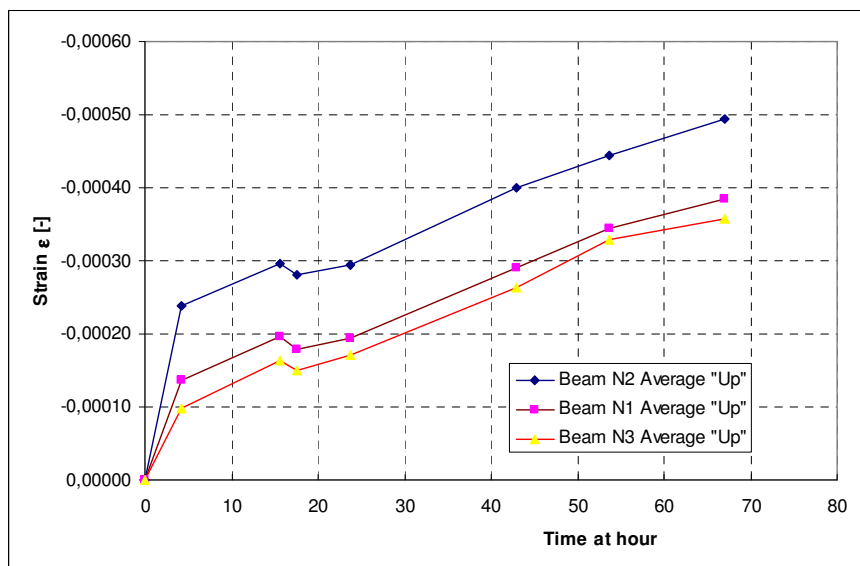


Fig 7.10 : Risultati della Cura del Calcestruzzo: Shrinkage sulla parte superiore della trave

Dai dati precedenti si nota chiaramente che il sensore inserito nelle due travi sia stato in grado di monitorare la fase di cura del calcestruzzo. I due sensori rispetto a quello di references (curva verde del diagramma 7.8) hanno presentato una variazione di resistenza negativa maggiore ed hanno presentato anche tra loro un andamento praticamente speculare, con un aumento iniziale della resistenza per poi arrivare nell'ultima fase di cura ad un punto di rilassamento. Tale dato se confrontato con i dati meccanici riportati nei grafici di figura 7.9 e 7.10 mostra pieno accordo in quanto anche gli shrinkage hanno mostrato un aumento iniziale con una fase di rilassamento finale.

E' importante sottolineare il fatto che la variazione di resistenza elettrica è negativa in quanto le sollecitazioni in gioco sono di compressione, ciò si accorda pienamente con quanto stabilito dallo studio della cura del calcestruzzo e cioè che durante queste fase le sollecitazioni che si generano sono di compressione. La compressione è associata ad una variazione negativa della resistenza elettrica, ovvero ad un aumento della conducibilità, in quanto a differenza di ciò che accade in trazione, in questo caso le particelle sono soggette ad avvicinarsi favorendo il passaggio di corrente elettrica.

La trave numero 2 ha presentato una deformazione maggiore puntualmente registrata dal sensore interno che ha presentato una variazione di resistenza elettrica in valore assoluto superiore all'altro. Quanto ottenuto mostra la grande adattabilità di tale sistema con le Printex XE 2B a creare un materiale con proprietà di autodiagnosi visto che si è riusciti a monitorare anche una fase come quella della cura del calcestruzzo dove sono presenti bassi valori di deformazione e di sforzo.

7.6.2 Flessione a quattro punti

Tale paragrafo è dedicato alla parte più importante di tutto questo lavoro sperimentale e cioè la fase applicativa dei tondini realizzati una volta posti sotto carico.

Le travi testate meccanicamente sono state due oltre ad un terza trave rinforzata con un provino composito di tipo commerciale senza alcuna proprietà di autodiagnosi.

TRAVE 1

I risultati ottenuti dalla flessione relativa alla trave numero 1 sono riportati qui di seguito:

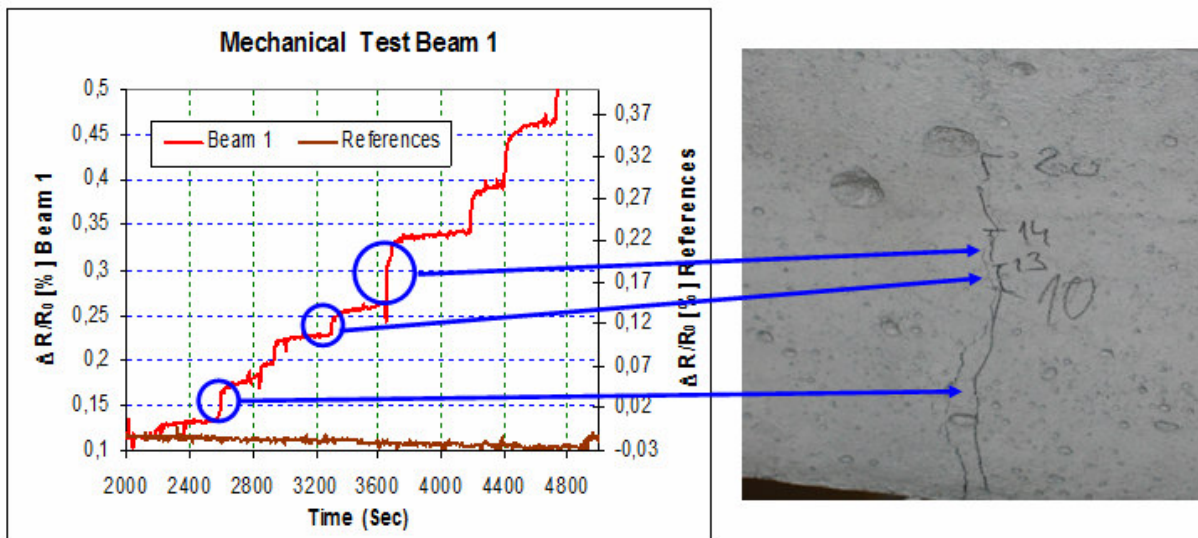
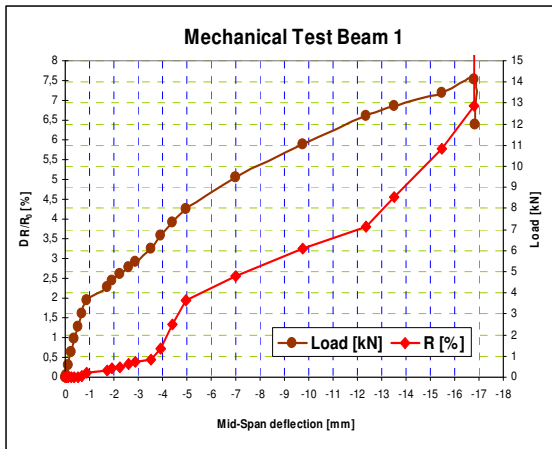


Fig 7.11: Registrazione delle crepe durante la fase di carico

a)



b)



Fig 7.12: (a) Curva meccanica ed elettrica e (b) immagine rottura della trave

Dai diagrammi precedenti si evince la chiara validità dei tondini per il monitoraggio del calcestruzzo, infatti come mostra il diagramma (a) di figura 7.12 la curva di resistenza segue quella del carico, e inoltre dai digrammi precedenti si deduce che vengono registrate sistematicamente tutte le diverse crepe che si generano nella trave durante la fase di carico (figura 7.11).

La variazione di resistenza elettrica è risultata leggermente inferiore a quella solitamente raggiunta durante i test di laboratorio e questo sicuramente dovuto alla presenza del calcestruzzo che ha aumentato l'inerzia del sistema.

TRAVE 2

I risultati ottenuti dalla flessione relativa alla trave numero 2 sono riportati qui di seguito:

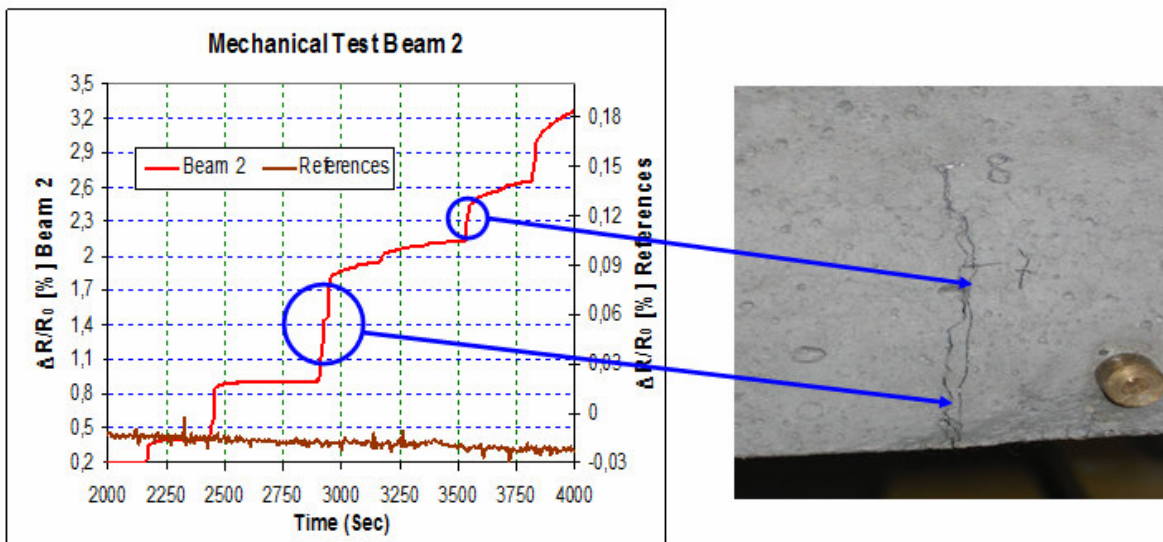
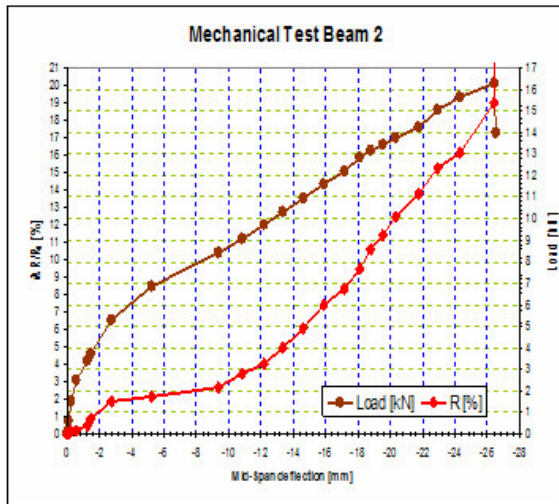


Fig 7.13: Registrazione delle crepe durante la fase di carico

a)



b)



Fig 7.14: (a) Curva meccanica ed elettrica (b) immagine rottura della trave

Anche questa prova ha evidenziato come questi materiali abbiano ottime proprietà di autodiagnosi infatti la curva della variazione di resistenza segue quella di carico, come mostra il diagramma di figura 7.18, in ogni sua parte e, come nella trave precedente vengono registrate con aumenti di resistenza considerevoli, le diverse crepe formatesi durante il test meccanico (diagramma figura 7.17). L'unica differenza registrata in questa prova rispetto al caso precedente è la maggiore variazione di resistenza elettrica dovuta al fatto che questo tondino aveva una resistenza leggermente più elevata e quindi è risultato, come già dimostrato durante la tesi sperimentale precedente a questo lavoro, più sensibile ad aumenti di carico imposto.

E' importante sottolineare come in questo caso la trave ha presentato una rottura differente rispetto al primo caso.

I risultati ottenuti sono stati riepilogati nella tabella seguente dove viene fatto il confronto anche per le proprietà meccaniche tra i tondini per le prove di autodiagnosi e quello commerciale.

Tabella 7.4: Riepilogo risultati tondini CPGFRP / Tondino Commerciale

Campione #	F_R [kN]	Diametro [mm]	σ_R [MPa]	E [GPa]	$\Delta R/R_0$ [%]
Tondino References	15.0	6.0	530	25.7	/
Tondino Trave 1	13.9	6.0	491	26.9	13,0
Tondino Trave 2	12.6	6.0	445	27.6	15,5
Tondino Commerciale	12,8	6.0	453	26,5	/

Dalla tabella precedente si evince che le proprietà meccaniche dei provini dell'autodiagnosi sono confrontabili con quelle del tondino commerciale visto che i valori del Modulo di Young, e dello Sforzo a Rottura sono molto simili, questo ci dimostra che la serie di provini realizzati ci garantiscono oltre a buone proprietà di autodiagnosi anche buone proprietà meccaniche in termini di resistenza alle sollecitazioni.

CONCLUSIONI

A conclusione del lavoro svolto si possono trarre le seguenti conclusioni:

1. I risultati dei sensori con fibra di carbonio hanno evidenziato che questo tipo di materiale non è particolarmente adatto ad una funzione di monitoraggio continuo della sollecitazione, bensì ha interessanti applicazioni quale “sensore di guardia” con comportamento tipo “on-off”. Ciò a causa del particolare meccanismo di conduzione che consente sempre un cospicuo passaggio di corrente fino alla rottura delle fibre di carbonio. La ricerca ha evidenziato che tale comportamento di guardia può essere influenzato dalla quantità di vetro che riveste l'elemento sensibile. In particolare, l'attivazione del segnale di guardia (resistenza elettrica pari ad infinito) può essere anticipato rispetto alla rottura finale del composito aumentando la quantità di vetro.
2. I sensori realizzati con nanoparticelle di carbonio hanno invece mostrato grande capacità di monitoraggio in continuo, e ciò a causa del fatto che in questi sistemi la conducibilità elettrica è associata ad un modello percolativo. All'aumentare del carico (e quindi della deformazione) del materiale, le particelle conduttrici vengono progressivamente allontanate le une dalle altre consentendo di registrare un graduale e continuo aumento della resistenza elettrica. In questi sistemi, tuttavia, la natura, morfologia, dimensione, area superficiale, ecc. delle nano-particelle influenzando notevolmente la formazione del network percolativo, influenzano conseguentemente anche le proprietà di autodiagnosi. Le particelle ad elevata area superficiale hanno mostrato le migliori proprietà di autodiagnosi.
3. Nel passaggio dalle nanoparticelle alle nano-fibre di carbonio non ha portato i miglioramenti attesi. Questo particolare sistema è stato indagato in quanto consente teoricamente di ottenere buona conducibilità elettrica con minore quantitativo di carica grazie all'elevato aspect ratio delle nanofibre, tuttavia la manifattura degli elementi sensibili è risultata estremamente complessa. Le nanofibre commerciali, infatti, vengono fornite in forma di aggregati micrometrici e che necessitano lunghe manipolazioni con solventi per essere disaggregati. Tali operazioni, possibili con limitate quantità di materiale, sono invece molto difficoltose e delicate quando applicate a sistemi più grandi quali la pultrusione impiegata per realizzare i materiali di questa sperimentazione. I sensori ottenuti in nano fibra di carbonio, frutto di un compromesso tra il livello di dispersione delle nanofibre nella resina e la processabilità, hanno dimostrando proprietà di autodiagnosi molto simili a quelle delle particelle di carbonio con area superficiale bassa, assai poco soddisfacenti.

I materiali risultati più idonei alle funzioni di autodiagnosi, ovvero quelli con elemento sensibile in nanoparticelle di carbonio ad elevata area superficiale, sono stati poi provati in condizioni pratiche di esercizio, quali rinforzi strutturali in travi di calcestruzzo. I risultati hanno mostrato che i materiali realizzati conservano le proprietà di autodiagnosi sotto carico anche se inseriti in sistemi massivi come il calcestruzzo e che, inoltre, grazie alla loro sensibilità è stato possibile monitorarne anche la fase di presa ed indurimento.

APPENDICE

Materiali Compositi

A.1 Introduzione

In quest' appendice analizzeremo le proprietà generali dei materiali compositi ed in particolare i PMC che sono l'oggetto di studio di questa tesi facendo molta attenzione alle loro proprietà meccaniche.

A.2 Definizione di materiale composito

In generale non esiste una definizione univoca e semplice di materiale composito, esso è formato da una miscela in scala macroscopica di due o più fasi di struttura e composizione chimica distinte che concorrono in modo sinergico alle proprietà fisiche, chimiche e meccaniche.

Il nostro studio sarà incentrato su quei compositi formati da una matrice continua polimerica rafforzata con fibre.

Le proprietà di questi materiali come vedremo dipendono dalle singole caratteristiche di ogni costituente e dalle caratteristiche chimico-fisiche dell' interfaccia tra fibra e matrice e in queste proprietà possono anche risultare superiori a quelle dei singoli materiali che lo compongono.

Per raggiungere delle proprietà meccaniche elevate spesso si aggiungono degli agenti di accoppiamento (coupling agents) che formano dei legami secondari molto forti e in certi casi dei legami covalenti tra fibra e matrice.^[1]

A.3 La Matrice Polimerica

Le matrici nei materiali compositi hanno innanzitutto il compito di tenere insieme le fibre, per dare, dopo solidificazione, dimensioni corpo e forma ai manufatti collaborando opportunamente alla resistenza termica e meccanica di essi.

La matrice ha anche il compito sostanziale di trasferire alle fibre il carico applicato, tramite sforzi di taglio presenti all' interfaccia fibra-matrice.

Il nostro studio sarà focalizzato sulle matrici polimeriche che sono uno dei componenti principali dei PMC.

I materiali polimerici hanno oggi assunto una rilevanza eccezionale in campo tecnologico, ed in particolare nella realizzazione dei compositi, dove vengono utilizzati per costituire sia le fibre che le matrici.

Le matrici polimeriche si dividono in due categorie distinte che sono: le matrici termoindurenti e le matrici termoplastiche.

Le matrici termoindurenti, quando vengono riscaldate a temperatura opportuna induriscono, perché formano catene polimeriche unite tra loro con legami chimici trasversali stabili, dati da forze intermolecolari consistenti che bloccano le catene stesse in reticoli tridimensionali più o meno regolari e resistenti. Una volta che tali sostanze hanno indurito non modificheranno più la loro forma né saranno rifusibili o rimodellabili, questo per la formazione a livello molecolare, di un reticolo tridimensionale di legami covalenti che rendono irreversibile il processo.

Le matrici termoplastiche invece, sono quelle a struttura molecolare lineare o ramificata che durante lo stampaggio a caldo non subiscono alcuna modificazione chimica. Il calore provoca la fusione e la solidificazione avviene durante il raffreddamento.^[4] Il comportamento meccanico delle matrici polimeriche è assai variabile in considerazione del fatto che sono corpi viscoelastici, con una vasta gamma di caratteristiche comprese tra quelle di un liquido con elevata viscosità e quelle di un solido con struttura cristallina o vetrosa. Applicando una sollecitazione statica, di entità relativa, ad un polimero che si comporta come un liquido viscoso, questo seguirà a deformarsi con continuità fintantoché la sollecitazione applicata resterà attiva. Questo fenomeno va sotto il nome di scorrimento viscoso o creep.

Se invece il polimero è simile ad un solido cristallino elastico, la deformazione provocherà una deformazione elastica che si manterrà inalterata solo se la sollecitazione si mantiene costante, mentre scomparirà al cessare di questa.^[2]

A.3.1 Matrici termoindurenti

Le matrici termoindurenti, come abbiamo visto nel paragrafo precedente, una volta che hanno indurito non possono più modificare la loro forma.

Le proprietà delle varie resine dopo la polimerizzazione dipendono da una serie di fattori: la scelta del ciclo di reticolazione o curing, l'azione degli agenti induritori, la presenza di diluenti o additivi.

La nostra scelta è ricaduta, su una resina epossidica e su una poliestere viste le loro buone proprietà meccaniche, le loro elevate proprietà chimico-fisiche e la loro buona bagnabilità delle fibre.

A.3.2 Resina epossidica termoindurente

Tra i polimeri termoindurenti più utilizzati c'è certamente la resina epossidica.

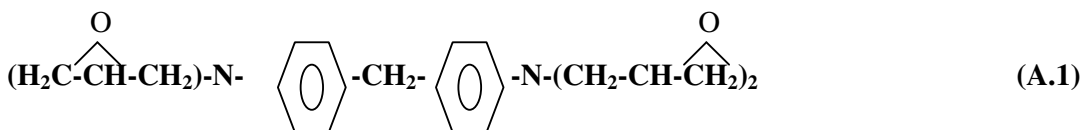
Il gruppo epossidico



si trova in alcuni polimeri ottenuti addizionando epos-

sidi e fenoli come epiclorigidina e bisfenolo.

Il polimero ottenuto è sotto forma di liquido viscoso e ha la seguente struttura chimica:



Per ottenere la condensazione per polimerizzazione essa deve essere addizionata con l'indurente, costituito generalmente da ammine, contenenti il gruppo amminico NH_2 che funziona da catalizzatore della reazione chimica.

La struttura tipica delle ammine aromatiche è la seguente:



Il gruppo amminico apre il gruppo epossidico dando luogo alla reazione di polimerizzazione.

Il fenomeno di solidificazione di queste resine è di una certa complessità. Da un punto di vista chimico, l'indurimento può avvenire anche a freddo con tempi lunghi. Esso porta alla eliminazione di acqua formata da ossidrili liberi, con la formazione di legami trasversali tra le singole molecole, secondo la relazione chimica di reticolazione.

Industrialmente il processo di indurimento viene condotto a temperatura sufficientemente elevata mediante riscaldamento.

I parametri fondamentali che hanno influenza sull'andamento dei fenomeni sono la temperatura di trattamento e la sua durata.

Per rappresentare quanto avviene si ricorre al diagramma T.T.T. ottenuto mediante trasformazioni-tempo-temperatura, rappresentato in figura A.1.

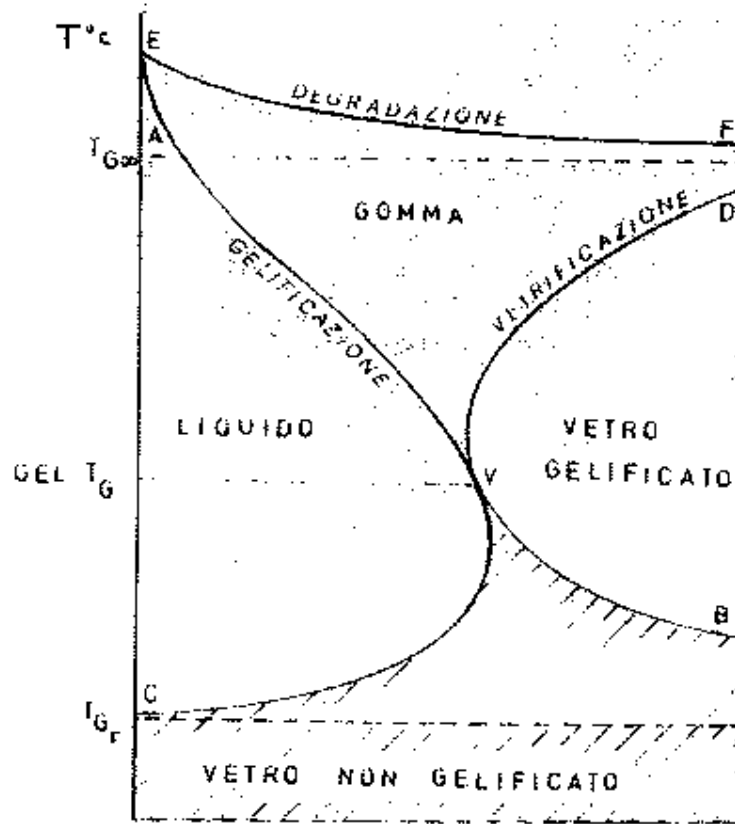


Fig.A.1 Diagramma T.T.T. relativo alla resina epossidica a temperatura di curing costante.

Questo diagramma è diviso in tante zone, ciascuna delle quali rappresenta lo stato fisico e chimico nel quale il sistema materiale polimerico si trova alla temperatura di trasformazione individuata in ordinate e dopo che sia trascorso il tempo individuato in ascissa. Ciascuna zona è individuata da linee di confine che sono il luogo dei punti rappresentativi del passaggio del materiale da uno stato all' altro.

Per analizzare nel dettaglio la successione dei fenomeni che si verificano nel sistema, si traccia una retta orizzontale intersecante l'asse delle ordinate in corrispondenza della temperatura di curing considerata. La successione dei fenomeni descritti dal diagramma lungo tale retta è quella che avviene a temperatura costante con una trasformazione di tipo isotermico.

Esistono nel diagramma tre temperature fondamentali che influenzano il processo:

- T_{gr} : temperatura di transizione vetrosa dallo stato fluido a quello di solido molecolare non cristallino dei reagenti, per sistemi che non attraversano lo stato gommoso.
- $Gel-T_g$: temperatura di transizione diretta dallo stato liquido allo stato di vetro gelificato, senza passaggi intermedi allo stato gommoso.

- $T_{g\infty}$: temperatura massima di transizione vetrosa per sistemi che subiscono il completo passaggio allo stato vetroso solo dopo aver subito quello allo stato gommoso.

Per comprendere la successione dei fenomeni, tracciamo delle rette orizzontali in ciascuno dei campi di temperatura in cui le ordinate sono suddivise dalle tre temperature sopra considerate.

- $T > T_{g\infty}$: la retta orizzontale che rappresenta la trasformazione isoterma parte al tempo $t=0$, con il sistema interamente allo stato liquido. Con il passare del tempo si incontra la linea di gelificazione A-V, che rappresenta il passaggio dallo stato liquido a quello di elastomero gommoso. Si entra quindi nel campo di stabilità della gomma. Seguendo a trascorrere il tempo, si incontra la linea E-F che segna l'inizio della degradazione del polimero gommoso.
- $T = T_{g\infty}$: si ha il passaggio di un liquido in un elastomero gommoso ed elastico senza vetrificazione
- $T_{g\infty} > T > T_{gel-Tg}$: dopo il passaggio dallo stato liquido a quello gommoso vulcanizzato, trascorso del tempo, si incontrerà la linea di vetrificazione B-D con il passaggio dallo stato vulcanizzato a quello di vetro gelificato.
- $T = T_{gel-Tg}$: dallo stato liquido si passa direttamente allo stato di vetro gelificato.
- $T_{gel-Tg} > T > T_{gr}$: dallo stato liquido si passa direttamente a quello di vetro non gelificato. Si passa poi a quello di vetro gelificato solo se si attraversa il tratto di linea V-B. In particolare la resina si mantiene fluida per tempi prolungati se è mantenuta ad una temperatura inferiore a T_{gel-Tg} , e superiore a T_{gr} , dove la curva di gelificazione presenta un massimo per i tempi.
- $T = T_{gr}$: se il sistema è inizialmente fluido vetrifica subito.
- $T < T_{gr}$: il sistema non è inizialmente liquido, ma vetrificato a basso peso molecolare. Tale stato è stabile a meno che non ci sia riscaldamento, con conseguente liquefazione.

Per un'operazione di curing efficace occorre operare ad una temperatura di $T_{g\infty}$: si ottengono in questo modo le proprietà ottimali della matrice. Se però la $T_{g\infty}$ supera i limiti di stabilità termica della resina, non sarà possibile operarne una conversione chimica completa.

Le varie resine epossidiche che sono oggi in commercio differiscono tra di loro proprio per questa temperatura di curing che generalmente è prevista su diversi valori: temperatura ambiente, come nel nostro caso con un tempo di gelificazione di circa 45 minuti, 60° , 121° , 177° . Per l'impiego a 60° è prevista un tempo di gelificazione di circa 4 ore mentre per l'impiego a 121° e a 177° il tempo di gelificazione va da 2 ore a 20 minuti.

Tra gli svantaggi di queste resine c'è il fatto che tendono ad assorbire piccole quantità di acqua in relazione al peso della resina considerata. Questo fenomeno comporta una forte variazione

dimensionale della matrice, una sua plasticizzazione, ed un abbassamento della temperatura di transizione vetrosa, con degrado delle proprietà meccaniche come la resistenza alla compressione e al taglio.

Malgrado questo piccolo inconveniente, superabile mediante rivestimenti impermeabilizzanti, l'uso delle resine epossidiche ha avuto una grandissima diffusione.^[2]

La nostra scelta, come ampiamente descritto nel quarto capitolo e che qui riportiamo per completezza, è ricaduta su una resina epossidica costituita da bisfenolo-A-epicloridina indurita con isofordiammina che come detto in precedenza indurisce a temperatura ambiente ed ha un tempo di gelificazione di circa 45 minuti.

A.4 Le fibre

In questo paragrafo analizzeremo i principali tipi di fibre utilizzate per rinforzare i compositi a matrice polimerica.

Attualmente le fibre più in uso sono: le fibre di vetro, le fibre di carbonio e le fibre aramidiche.

Il vetro è di gran lunga la fibra di rinforzo più utilizzata in particolare per il basso costo e le buone proprietà meccaniche, mentre le fibre aramidiche e di carbonio hanno elevata resistenza e bassa densità e nonostante il loro costo elevato vengono utilizzate in molte applicazioni, in particolare nel settore aerospaziale.^[3]

Il processo di produzione delle fibre è molto importante in quanto coinvolge un gran numero di processi e il processo di produzione influenza le proprietà meccaniche delle fibre stesse.^[4]

Infatti fibre dello stesso materiale, prodotte con differenti procedimenti, possono avere proprietà anche molto diverse, in quanto la loro microstruttura può risultare diversa.^[4]

Oltre il tipo di materiale e il processo di produzione, un altro parametro incide sulla resistenza ed è il rapporto tra la lunghezza e il diametro: quanto più questo rapporto è grande, maggiore è la sezione resistente quindi migliori sono le caratteristiche meccaniche.

La maggior parte delle fibre hanno una rottura fragile, ovvero una rottura senza alcuna deformazione plastica, ciò significa che lavorano in campo esclusivamente elastico.

Nelle fibre aramidiche invece si ha la formazione di una strizione prima della frattura, dove per strizione si intende una diminuzione, in seguito ad uno sforzo di trazione, della sezione attorno alla quale si ha un allungamento plastico.^[4]

Il comportamento elastico delle fibre può essere analizzato più nel dettaglio attraverso il diagramma della figura A.5.

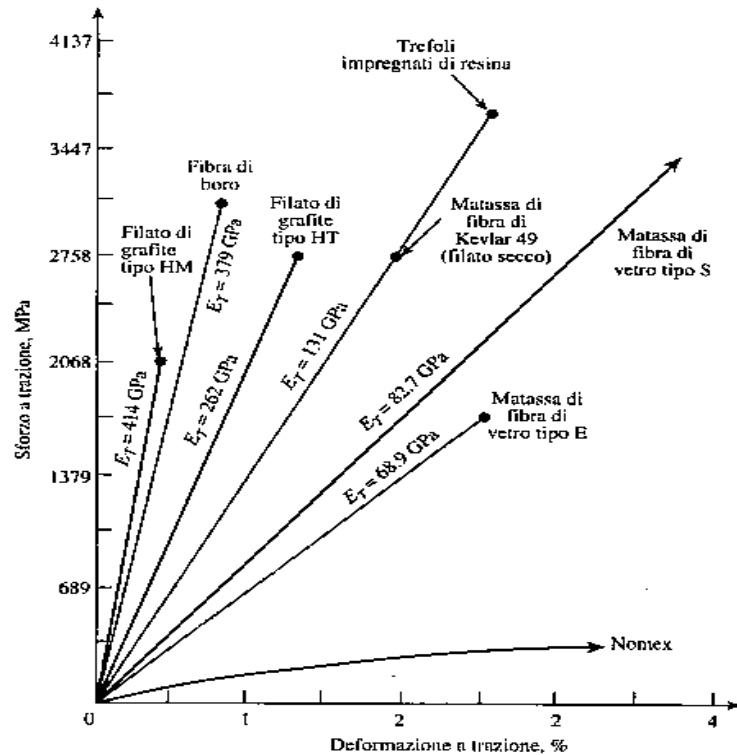


Fig A.5 Comportamento sforzo-deformazione di vari tipi di fibre di rinforzo^[3]

A.4.1 Fibre di vetro

Le fibre di vetro sono utilizzate per rinforzare matrici polimeriche e dare origine a compositi strutturali e compositi da stampaggio. I materiali compositi con matrice polimerica e rinforzati con fibra di vetro (GFRP) hanno delle favorevoli caratteristiche come: un elevato rapporto resistenza meccanica-peso, una buona stabilità dimensionale, buona resistenza al calore, al freddo, all'umidità e alla corrosione, buone proprietà di isolamento elettrico, facilità di fabbricazione ed infine un costo relativamente contenuto.^[3]

I due principali tipi di vetro utilizzati per produrre fibre di vetro per compositi sono i vetri E e il vetro S.

Il vetro E è più utilizzato per fibre continue, è un vetro calcio-alluminio-borosilicato con livelli bassi o nulli di sodio e potassio. La composizione di base di questo vetro è il 52-56% di SiO_2 , 12-13% di Al_2O_3 , 16-25% di CaO e 8-13% di B_2O_3 .^[3]

La fibra con vetro di tipo E è quella oggi utilizzata di più commercialmente avendo questo tipo di vetro un costo che è il 10% di quello del vetro S con una resistenza meccanica pari ai 2/3 di quest'ultimo, infatti ha una resistenza a trazione di circa 3,44 GPa nelle condizioni di partenza e modulo di elasticità pari a 72,3 GPa.

Esso è utilizzato specificamente nelle applicazioni elettriche come isolante, per la sua bassa conduttività ma anche largamente nella fabbricazioni di compositi strutturali per la sua stabilità chimica, data dalla presenza in esso dei borosilicati.^[2]

Il vetro S invece ha un rapporto resistenza meccanica-peso più elevato, ed è più costoso del vetro E. La resistenza a trazione del vetro S è superiore ai 4,5 GPa e il suo modulo di elasticità è di circa 85,4 GPa. Una tipica composizione di questo vetro è di circa 65% di SiO₂, 25% di Al₂O₃ e il 10% di MgO.^[3]

Il vetro S è impiegato nel settore aerospaziale dove viene utilizzato per le parti strutturali data la sua elevata resistenza meccanica. Venne sviluppato nei primi anni '60 per l'impiego nella costruzione dei primi missili balistici intercontinentali.

Il costo di questo materiale, costruito su specifiche severe a causa della criticità del tipo di impiego, è molto elevato e comparabile con quello delle fibre aramidiche.^[2]

La produzione di queste fibre avviene per stiratura di monofilamenti di vetro da vetro fuso all'interno di un forno e per assemblaggio di un numero elevato di questi filamenti per formare un trefolo di queste fibre di vetro. Le proprietà a trazione e la densità delle fibre di vetro E, sono confrontate con le proprietà delle fibre di carbonio e delle fibre aramidiche nella tabella A.1.

Tab. A.1 Confronto delle proprietà dei filati per il rinforzo con fibre delle materie plastiche.^[3]

Proprietà	Vetro E (HTS)	Carbonio (HT)	Aramidica (Kevlar (49))
Resistenza a trazione MPa	2410	3100	3617
Modulo di elasticità a trazione GPa	69	220	124
Allungamento a rottura %	3,5	1,40	2,5
Densità g/cm³	2,54	1,75	1,48

Si noti come le fibre di vetro abbiano una resistenza a trazione e un modulo inferiore rispetto alle fibre aramidiche e alle fibre di carbonio, ma maggiore capacità di allungamento.

Anche la densità delle fibre di vetro è maggiore delle altre. Tuttavia, grazie al loro basso costo e alla elevata versatilità, le fibre di vetro sono le fibre di rinforzo per materie plastiche di gran lunga più utilizzate.^[3]

Nel nostro caso abbiamo utilizzato fibre di vetro di tipo E in particolare, come già detto per la sua economicità e per le sue buone proprietà meccaniche.

A.4.2 Fibre di carbonio

Le fibre di carbonio hanno come costituente principale il carbonio allo stato allotropico cristallino grafítico, nel quale gli atomi di carbonio sono disposti come mostrato in figura A.6.

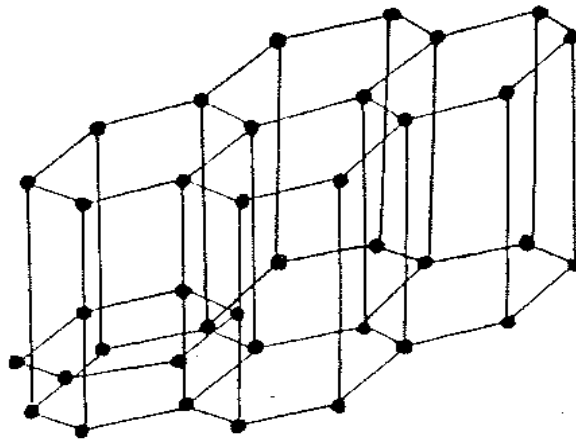


Fig.A.6 Disposizione degli atomi di carbonio

Sul piano basale gli atomi di carbonio sono legati tra loro con un legame di tipo forte covalente, i vari piani basali sono invece legati tra di loro mediante un legame debole dato dalle forze di Van Der Waals. Tali cristalli sono quindi anisotropi non hanno cioè le stesse caratteristiche fisiche in tutte le direzioni dello spazio.^[2]

I materiali compositi realizzati con questo tipo di fibra sono caratterizzati dall' avere una buona combinazione di peso leggero, elevata resistenza meccanica e alta rigidità (modulo di elasticità). Queste proprietà rendono particolarmente interessante l' utilizzo dei materiali compositi con fibre di carbonio e matrice polimerica per applicazioni aerospaziali.

Le fibre di carbonio sono prodotte principalmente da due fonti, il poliacrilonitrile (PAN) e la pece che vengono detti precursori.

Generalmente il precursore più utilizzato è il PAN e le fibre che vengono realizzate a partire da quest'ultimo sono realizzate secondo un processo che è rappresentato in figura A.7.

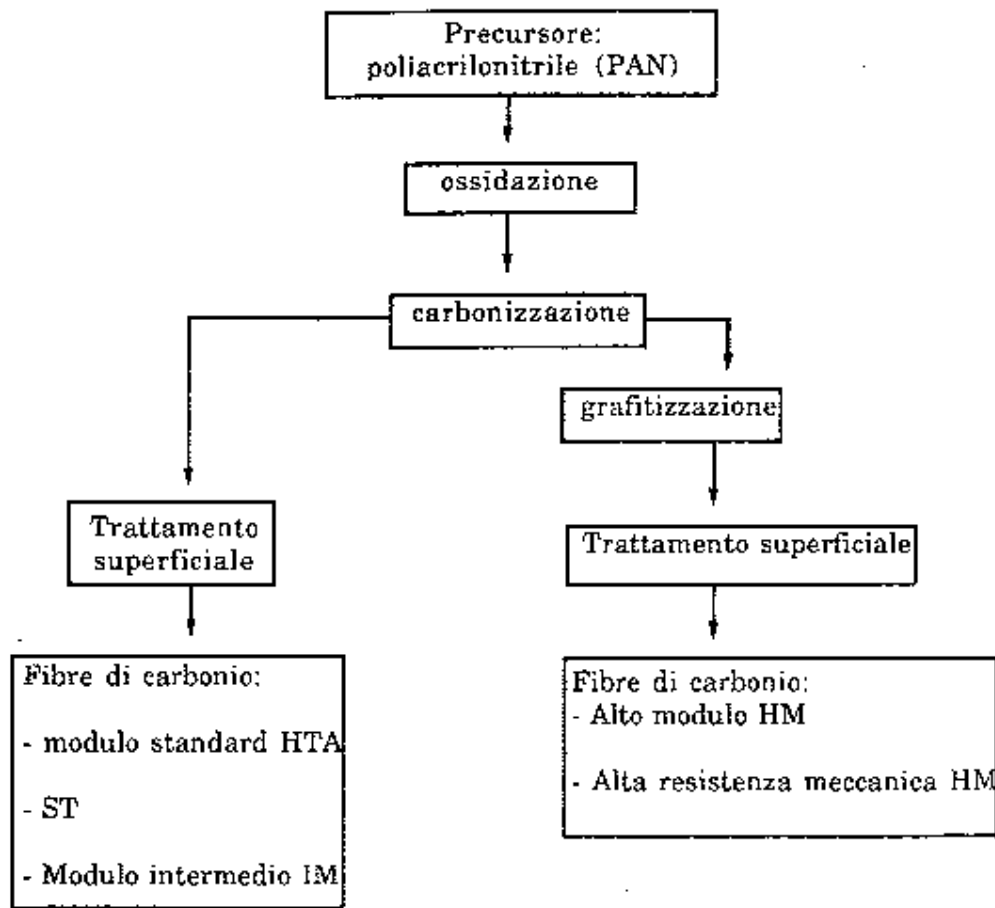


Fig.A.7 Processo per la realizzazione delle fibre di carbonio

In questo processo si possono individuare tre fasi fondamentali che sono rispettivamente:

- Stabilizzazione: le fibre di PAN vengono dapprima stirate per allineare il reticolo fibrillare all'interno di ogni fibra parallelamente all'asse della fibra e, in seguito, vengono ossidate in aria ad una temperatura tra i 200 e i 220°C e ivi mantenute in tensione.
- Carbonizzazione: in questo processo le fibre stabilizzate a base di PAN vengono pirolizzate fino a quando non diventano fibre di carbonio attraverso l'eliminazione di O, H, e N dalla fibra precursore. Questo processo è condotto ad una temperatura tra i 1000° e 1500°C.

- Grafitizzazione: questo processo è necessario quando si richiede un aumento del modulo di elasticità a spese di resistenza e trazione elevata. Durante la grafitizzazione, che è condotta sopra i 1800°C, viene aumentato l'orientamento preferenziale dei cristallini grafiteici allo interno di ogni fibra.^[3]

Le fibre di carbonio prodotte dal materiale precursore PAN hanno una resistenza a trazione compresa tra 3,1 e 4,5 GPa e un modulo di elasticità compreso tra 190 e 240 GPa. In generale le fibre a più alto modulo hanno resistenza a trazione più bassa e viceversa. La densità delle fibre di PAN carbonizzate e grafitizzate è solitamente compresa tra 1,7 e 2,1 g/cm³.

A.4.3 Fibra aramidica (Kevlar)

Fibra aramidica è il nome generico utilizzato per indicare le fibre poliammidiche aromatiche. Le fibre aramidiche sono state commercializzate per la prima volta nel 1972 dalla Du Pont sotto il nome commerciale di Kevlar e, allo stato attuale, ne esistono in commercio due tipi diversi: Kevlar 29 ed il Kevlar 49. Il Kevlar 29 è una fibra aramidica a bassa densità e alta resistenza meccanica. Il Kevlar 49 è caratterizzato da bassa densità, alta resistenza a trazione e modulo elastico elevato.

L'unità strutturale ripetitiva della catena polimerica del Kevlar è quella di una poliammide aromatica ed è mostrata in figura A.8.

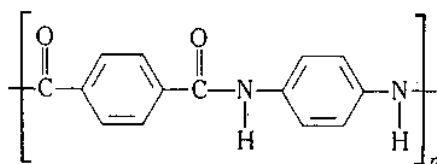


Fig A.8 Unità strutturale ripetitiva delle fibre di Kevlar

Il legame idrogeno lega insieme le catene polimeriche in direzione trasversale. Perciò queste fibre collettivamente hanno una elevata resistenza a trazione nella direzione della loro lunghezza e una bassa resistenza in direzione trasversale. La struttura dell'anello aromatico fornisce un'elevata rigidità alle catene polimeriche, fornendo ad esse una struttura a barra.^[3]

Le proprietà complessive dei materiali composti da fibre aramidiche sono molteplici: elevate resistenza alle sollecitazioni, alto modulo di elasticità a trazione, ottime capacità di smorzamento delle vibrazioni, bassa densità, elevata capacità di assorbimento di energia e quindi buona resistenza alle sollecitazioni dinamiche di urto e la bassa sensibilità alle sollecitazioni ripetute nel tempo di fatica.

Inoltre vanno aggiunte le buone proprietà dielettriche, la buona resistenza alla corrosione, ma soprattutto le proprietà elettromagnetiche.

Quest'ultime sono importanti in quanto il Kevlar ha una sostanziale trasparenza alle onde elettromagnetiche. Oggi è infatti particolarmente utilizzato nelle nuove tecnologie STEALTH, miranti all'ottenimento di una bassa rilevabilità dei velivoli militari alle onde radar.

In campo meccanico è particolarmente apprezzata la sua resistenza agli urti, essendo il Kevlar ed in particolar modo il Kevlar 29 adoperato per la costruzione di corazze e blindature.

Tra le caratteristiche negative del Kevlar c'è la degradabilità ai raggi ultravioletti e la minore resistenza alla compressione rispetto alle fibre di carbonio.

A.5 Interazione fibra-matrice

La matrice e le fibre hanno un compito nettamente diverso all'interno di un materiale composito.

Le fibre hanno il compito di fornire al composito le proprietà di rigidità e resistenza meccanica, la matrice ha invece il compito di funzionare da tessuto connettivo di riempimento delle fibre.

Questo consente al materiale di ricevere le sollecitazioni esterne dovute ai carichi applicati ridistribuendole, come sollecitazioni interne, principalmente sulle fibre.

La matrice è quindi inizialmente allo stato fluido per poter riempire tutto lo spazio tra le fibre e quello ai bordi di esse.^[2]

Hanno inoltre il compito di definire e delimitare la forma spaziale dei pezzi realizzati, dando continuità e consistenza ai bordi ed alle superfici esterne degli stessi dopo aver subito la solidificazione che consente loro di dare stabilità dimensionale e geometrica alla struttura.

Le matrici non hanno il compito di resistere ai carichi applicati, ma quello di trasferirli sulle fibre, infatti la loro resistenza è generalmente inferiore di diversi ordini di grandezza rispetto a quella del rinforzo.

La trasmissione di queste sollecitazioni meccaniche avviene all'interfaccia fibra-matrice e avviene principalmente per effetto di tensioni tangenziali.^[2]

Tale trasmissione è assicurata da fenomeni di adesione superficiale tra le due sostanze allo stato solido dovuti a fenomeni chimici, elettrici e meccanici.

Nei PMC per avere l'adesione richiesta, è necessario che la matrice, quando è ancora in forma fluida, sia in grado di bagnare completamente le fibre, sia direttamente che attraverso l'interposizione di sostanze che facilitino tale bagnabilità, perché in grado di reagire sia con la fibra che con la matrice. Tale adesione dovrà conservarsi allo stato solido.

I fenomeni connessi con il comportamento sottocarico dei compositi, con le relative interazioni dei costituenti, fino alla loro eventuale rottura, sono di natura e trattazione complessa.

Per avere però un'idea semplificata di quanto succede all'interno di un composito, si può ricorrere all'osservazione microscopica del comportamento di una cricca di rottura propagatasi per effetto delle tensioni interne.

Tale cricca interesserà inizialmente la matrice, propagandosi all'interno di essa verrà, successivamente ad interessare un certo numero di fibre causandone il danneggiamento e l'eventuale rottura o la messa fuori uso.

Il comportamento delle fibre assumerà allora un ruolo fondamentale che determinerà la maggiore o minore capacità del composito di resistere ai carichi esterni, bloccando, ritardando e favorendo la propagazione della cricca stessa.^[2]

Se consideriamo un composito a fibre corte disposte all'interno della matrice in maniera casuale come mostra la figura A.9.

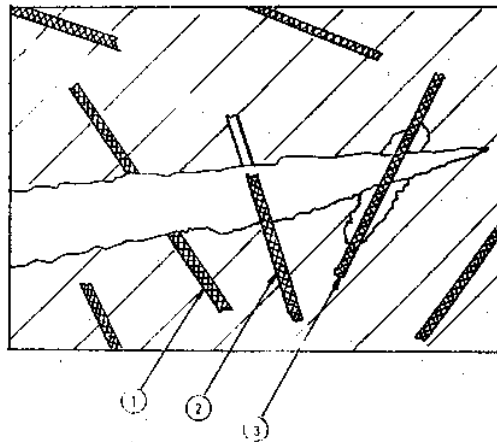


Fig. A.9 Visione microscopica di ciò che avviene in un composito a fibre corte all'interfaccia fibra-matrice al momento della propagazione di una cricca.

Le modalità di rottura potranno essere di tre tipi:

- Rottura delle fibre di rinforzo: se la sollecitazione assume un valore superiore al carico massimo sostenibile dalla singola fibra, si può allora rafforzare il composito aumentando il numero di fibre o cambiandone le dimensioni.

- Estromissione con sfilamento per distacco della fibra dalla matrice: la fibra non è più in grado di opporsi alla sollecitazione di distacco. Essa viene estratta completamente essendo venuta meno l'adesione completa tra fibra e matrice. Qualora il fenomeno si fosse limitato al solo distacco senza lo sfilamento completo, la fibra sarebbe rimasta parzialmente incastrata nella sua sede fornendo una ridotta resistenza meccanica residua nei confronti di sollecitazioni ortogonali all'andamento longitudinale della fibre stessa.
- Separazione della fibra dalla matrice per cedimento di quest'ultima nella zona di contatto: la fibra è in grado di esercitare ancora un minimo di reazione alle sollecitazioni esterne essendo ancora parzialmente in sede.

La resistenza del composito, e cioè la sua capacità di opporsi all'allargamento nella zona di rottura relativa alla cricca considerata, dipenderà oltre che dall'adesione fibra matrice, anche dall'estensione della superficie di contatto tra queste due componenti.^[2]

In ultima analisi è importante che la superficie di contatto sia grande in rapporto alla sezione delle fibre considerate. Dovrà allora essere elevato, come detto nel paragrafo introduttivo delle fibre, il rapporto tra lunghezza e diametro delle singole fibre. Tale rapporto deve essere, infatti, generalmente superiore al valore di 100:1.

Le fibre lunghe, pertanto, rafforzano il composito in misura maggiore di quanto non facciano le fibre corte, a parità di sezione resistente.^[2] Le fibre lunghe danno quindi migliori garanzie in termini di resistenza e di proprietà meccaniche, e quindi nel paragrafo successivo dedicato alle proprietà meccaniche dei compositi analizzeremo quelli con queste particolari fibre.

A.6 Proprietà meccaniche

I materiali compositi hanno rispetto ai materiali metallici come l'acciaio e le leghe leggere la caratteristica di essere disomogenei ed anisotropi, non presentano cioè le stesse proprietà di resistenza meccanica in tutti i loro punti interni, come anche in tutte le diverse possibili direzioni interne di sollecitazione.^[2]

Questo a causa della presenza delle fibre che hanno una resistenza elevata in direzione longitudinale cioè parallela al loro asse e bassa nella direzione ortogonale a questa. Conseguentemente esse devono essere disposte in numero elevato nelle direzioni di massima sollecitazione.

Tuttavia poiché i carichi reali applicati ad un corpo non sono quasi mai unidirezionali, ma hanno componenti lungo direzioni di applicazione diverse, le fibre debbono essere disposte in modo tale da sostenere anche questi sforzi.

A.6.1 Modulo elastico

Per il calcolo del modulo elastico si è soliti considerare una geometria interna del composito elementare con due diverse condizioni di carico una parallela all' andamento delle fibre (isodeformazione), ed una ortogonale all' andamento delle fibre (isosollecitazione).

Un' altra delle ipotesi di partenza per il calcolo del modulo elastico è quella di considerare in ogni caso che $V_m > V_f$ che rappresentano rispettivamente la frazione volumica della matrice e delle fibre.

➤ Condizioni di isodeformazione:

Consideriamo un campione di prova ideale di composito laminato con strati alternati di fibre continue e di matrice polimerica, come mostra la figura A.10.

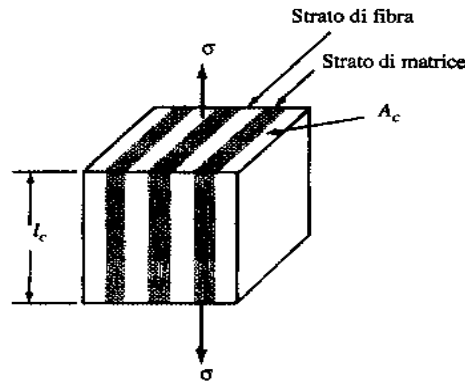


Fig A.10: Struttura composita formata da strati di fibre e di matrice sollecitata in condizioni di isodeformazione

In questo caso lo sforzo agente sul materiale determina una deformazione uniforme su tutti gli strati del composito. Assumiamo che il legame tra gli strati rimanga inalterato durante la sollecitazione. Questo tipo di applicazione del carico sul campione di composito è detto condizione di isodeformazione.

Il valore del modulo di Young può essere ricavato in questa condizione dalla seguente formula:

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m \quad (\text{A.3})$$

dove E_f e V_f sono rispettivamente il modulo di elasticità e la frazione volumica della fibra, mentre E_m e V_m sono i valori delle stesse quantità riferite alla matrice polimerica.^[3]

Questa equazione è conosciuta come regola delle miscele di compositi binari.

➤ Condizione di isosollecitazione:

Si consideri il caso di una struttura composita laminata ideale formata da strati di fibre e di matrice in cui gli strati sono perpendicolari agli sforzi applicati, come mostra la figura A.11.

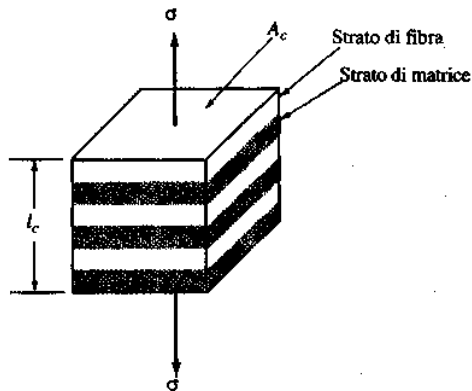


Fig A.11 Struttura composita formata da strati di fibre e di matrice sollecitata in condizioni di isosollecitazione

In questo caso lo sforzo della struttura del composito origina una uguale condizione di sollecitazione su tutti gli strati, e per questa ragione viene chiamata deformazione in condizioni di isosollecitazione.

Il valore del modulo di elasticità può essere calcolato in tale situazione considerando la seguente formula:^[3]

$$E_c = \frac{E_f E_m}{V_f E_m + V_m E_f} \quad (\text{A.4})$$

dove le grandezze sono le stesse della formula A.3.

Per avere un'idea qualitativa del modulo di elasticità di un composito in funzione delle quantità relative di fibra e matrice, si può tracciare il diagramma rappresentato in figura A.12.

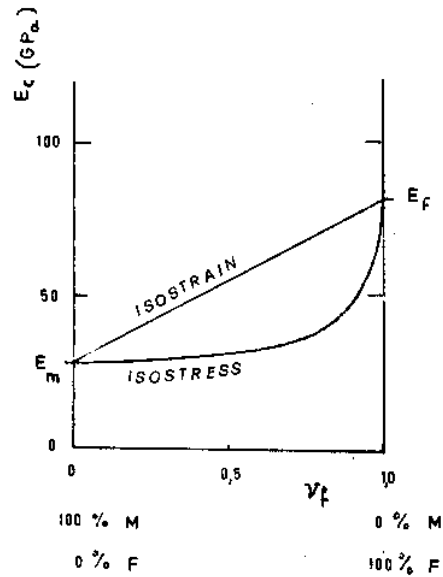


Fig. A.12 Rappresentazione dell' andamento del modulo elastico in funzione della frazione volumica di fibra e matrice in condizioni di isodeformazione e isosollecitazione.

Come si denota dal diagramma il modulo E_c risultante del composito che si considera è sempre compreso tra quello della matrice e quello della fibra, ed è inoltre dipendente dai valori delle frazioni volumetriche dei due materiali riportate in ascisse, con il criterio che essendo la loro somma unitaria al crescere del valore della una l'altra diminuisce fino ai valori estremi corrispondenti ai due assi verticali delle ordinate.

Risulta anche evidente che il valore di detto modulo risultante è sempre più elevato nel caso di isodeformazione che nel caso di isosollecitazione poiché le fibre danno un contributo alla resistenza del manufatto molto più elevato nel caso in cui sono caricate longitudinalmente, di quello in cui sono invece caricate trasversalmente.

Questa differenza si farà però sentire in maniera rilevante se la disuguaglianza dei valori dei moduli della fibra e della matrice considerate è elevata, mentre sarà considerevolmente attenuata se i valori dei due moduli hanno lo stesso ordine di grandezza.^[2]

A.6.2 Resistenza a rottura

Il diagramma sforzo deformazione relativo ai compositi è caratterizzato dai seguenti comportamenti:

- Comportamento lineare fino al valore dello sforzo corrispondente allo snervamento della matrice. La pendenza di questo pezzo del diagramma corrisponde ad E_c .

- In seguito ad un ulteriore incremento dello sforzo la resistenza a trazione del materiale è affidata alle fibre, che continuano ad allungarsi elasticamente fino a rottura.
- Al momento della rottura delle fibre lo sforzo è sostenuto solo dalla matrice e pertanto si osserva un rapido crollo della resistenza del materiale, fino al valore corrispondente al limite di snervamento della matrice.
- La matrice continua a deformarsi fino al raggiungimento del suo carico di rottura, in corrispondenza del quale si ha la rottura del composito.

Lo sforzo massimo sopportabile dal composito può essere calcolato considerando che questo si raggiunge nel momento in cui la matrice ha superato il limite di snervamento σ_s^m e le fibre sono al limite della resistenza a rottura σ_r^f .

Lo sforzo massimo del composito è pertanto:

$$\sigma_c = V_f \sigma_r^f + (1 - V_f) \sigma_s^m \quad (\text{A.5})$$

Una volta che tutte le fibre si sono rotte lo sforzo raggiunge un nuovo valore massimo, in corrispondenza del quale avviene la rottura, che dipende dalla resistenza a rottura della matrice σ_r^m , ricavabile mediante la relazione A.6.

$$\sigma_c = (1 - V_f) \sigma_r^m \quad (\text{A.6})$$

Le relazioni A.5 e A.6 sono valide solo se il valore della frazione volumica delle fibre (V_f) supera un determinato valore detto critico V_{fcr} che è pari ha:

$$V_{fcr} = \frac{\sigma_r^m - \sigma_s^m}{\sigma_r^f - \sigma_s^m} \quad (\text{A.7})$$

Infatti solo se $V_f > V_{fcr}$ si ha un effettivo rinforzo della matrice attraverso le fibre.^[4]

Per valori della frazione volumica inferiori a quello critico, la resistenza del composito può essere controllata o dalla deformazione della matrice o dalla deformazione delle fibre ma comunque resta sempre inferiore a quella della singola matrice.^[4]

Importante è sottolineare in ultima analisi, che nel caso in cui la matrice è effettivamente rinforzata dalle fibre la deformazione massima del composito è pari alla deformazione massima delle fibre e quindi:^[4]

$$\epsilon_r^c = \epsilon_r^f \quad (\text{A.8})$$

BIBLIOGRAFIA

- [1]: Introduzione alla scienza dei materiali (1993) **W.Kurz; J.P. Mercier; G.Zambelli;**
- [2]: Tecnologia dei materiali compositi meccanici ed aeronautici (1991) **Giuseppe Ciampaglia.**
- [3]: Scienza e tecnologia dei materiali (1993) **William F. Smith.**
- [4]: Tecnologie dei materiali compositi (1991) **M. Marchetti; D. Cutolo.**
-