



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

**CARATTERIZZAZIONE DEL COMPORTAMENTO A
FATICA DI CORDINI IN KEVLAR NELLA PRATICA
DELL'ARRAMPICATA SPORTIVA: ANALISI DEI
PARAMETRI DI INFLUENZA**

CHARACTERIZATION OF THE FATIGUE BEHAVIOR OF ACCESSORY CORDS FOR
SPORT CLIMBING: A STUDY OF THE INFLUENCE OF VARIOUS PARAMETERS.

Relatore: Prof. Ing. Nicola Petrone

Correlatore: Giuliano Bressan, Polato Massimo

Laureando: NICOLA PEROTTO

ANNO ACCADEMICO 2016-2017

Introduzione

Questa tesi riporta il lavoro di ricerca svolto all'interno del Centro Studi Materiali e Tecniche del CAI: l'ambito è lo studio scientifico e caratterizzante del comportamento dei materiali utilizzati nell'alpinismo, in qualsiasi sua forma, con l'obiettivo di implementarne la conoscenza.

Il lavoro del CSMT è rivolto a fornire dati e conoscenze per permettere di portare la sicurezza e l'affidabilità dell'attrezzatura utilizzata, che riveste ruolo fondamentale nel preservare l'incolumità dell'alpinista, verso livelli sempre più alti. Il suo impegno riveste un ruolo fondamentale nell'evoluzione del materiale alpinistico, in un'ottica di puro volontariato che ne innalza ancora più l'aspetto etico.

Il lavoro qui presentato vuole essere un primo studio riguardante l'affaticamento su spigolo di cordini in fibre aramidiche, valutandone l'effetto secondo parametri derivanti dal loro utilizzo in alpinismo, senza dunque allontanarsi dall'obiettivo principe del lavoro svolto dal Centro Studi Materiali e Tecniche: permettere agli alpinisti di avere materiali quanto più affidabili possibili nel loro praticare uno sport tanto appassionante quanto intrinsecamente pericoloso.

Sommario

1	La corda e la Catena di Assicurazione (CdA)	9
1.1	La catena di assicurazione	10
1.2	Elementi della Catena di Assicurazione	14
1.2.1	I cordini	14
1.2.2	Norma UNI EN-564	16
1.3	Il Centro Studi Materiali e Tecniche.....	18
2	Descrizione dei materiali	21
2.1	Le fibre poliammidiche (PA)	21
2.1.1	Cordini in Nylon	22
2.2	Le fibre aramidiche	22
2.2.1	Cordini in Kevlar.....	26
3	Obiettivo della tesi	29
3.1	Definizione del piano di ricerca	30
3.1.1	Variabili indipendenti	31
3.1.2	Variabili dipendenti	39
4	Descrizione della strumentazione	41
4.1	Affaticamento dei provini	41
4.2	Misura delle proprietà meccaniche	42
4.3	Camera di condizionamento UV	43
4.4	Analisi strumentale ATR FTIR, ESEM.....	43
4.4.1	ATR FTIR.....	44
4.4.2	ESEM.....	45
5	Descrizione della procedura sperimentale	47
5.1	Affaticamento.....	47
5.2	Condizionamento UV	49
5.3	Schema di studio.....	51
5.4	Analisi strumentali.....	52
5.4.1	ATR FTIR.....	52
5.4.2	ESEM.....	53
6	Analisi dei risultati	55
6.1	Affaticamento.....	55
6.1.1	Marlow 4 mm	55
6.1.2	Kong 6mm.....	56
6.1.3	Beal 5.5mm.....	57
6.1.4	Confronto tra diametri	60
6.2	Condizionamento lampada ad arco di xeno.....	62

6.2.1	Condizionamento	62
6.2.2	Condizionamento e affaticamento R5 5 kg.....	65
6.3	Risultati analisi strumentali.....	68
6.3.1	Risultati ATR-FTIR	68
6.3.2	Risultati indagini morfologiche mediante ESEM.....	70
7	Conclusioni	77
7.1	Affaticamento.....	77
7.2	Condizionamento UV	78
7.3	Meccanismi di danneggiamento.....	79
7.4	Conclusioni generali.....	81

La Montagna e l'Alpinismo

Dalla nascita dell'umanità l'uomo è portato sia per istinto che per necessità all'esplorazione di luoghi a lui sconosciuti: in questo egli si è sempre interfacciato con l'ambiente circostante molte volte soccombendo davanti all'ostilità della natura.

La frequentazione si è rivolta anche verso le "Terre Alte": come ci dimostra il rinvenimento di *Ötzi*, l'uomo del ghiaccio, ritrovato nel ghiacciaio del Similaun a quota 3210 m da una coppia di escursionisti austriaci nel 1991, gli ambienti montani hanno sempre visto la presenza dell'uomo, e questo reperimento ci porta indietro di almeno 5000 anni.

Com'è ben noto la frequentazione delle zone montuose è stata legata per lo più alle necessità nella storia dell'uomo: per cacciare o come luogo di passaggio nelle migrazioni o commerci, l'ambiente montuoso ha sempre destato tanto timore quanto rispetto nelle culture che ci vivono a contatto.



Figura 1-1 Cordata in ghiacciaio (sinistra) e Walter Bonatti con materiale alpinistico (destra)

La verticalità e la sua inaccessibilità, la mancanza di risorse naturali d'interesse e la limitata conoscenza dei territori hanno tuttavia messo sotto un'ottica di scarso interesse tale ambiente se non, come già detto, per ragioni venatorie o di spostamenti.

A parte qualche preambolo a partire dal 1200, l'esplorazione alpina nata sotto il nome di *alpinismo* viene datata dall'8 agosto del 1786 quando viene registrata la prima ascensione del Monte Bianco ad opera di Michel Gabriel Paccard e Jacques Balmat: la salita venne commissionata dallo scienziato naturalista Horace Bénédict de Saussure che avrebbe offerto un generoso premio in denaro per chi avesse trovato una via per la vetta. Gli interessi del naturalista andavano ben oltre l'ambizione della prima salita, si rivolgevano infatti anche allo studio e misurazioni di pressione barometrica, temperatura e comportamento del corpo umano alle alte quote.[1]

Dalla salita al monte più alto delle Alpi inizia un'epoca in continua espansione: l'alpinismo meramente esplorativo o scientifico iniziò ad assumere ben presto caratteri di estensione del turismo alpino, nonché via di sfida ai propri limiti da parte degli alpinisti.

Tuttavia, l'obiettivo di questo lavoro non è l'evoluzione socioculturale dell'alpinismo, bensì una trattazione più scientifica riguardante il materiale utilizzato nell'andar per monti: è facile pensare a come effettivamente la maggior frequentazione dell'*inaccessibile* abbia portato a un'evoluzione del corredo dell'alpinista. Come spesso accade per le evoluzioni tecnologiche, il porre maggior attenzione e interesse da parte dell'uomo al miglioramento della propria vita si risolve in crescite tecnologiche e scientifiche.

Il corredo dell'alpinista non di meno ha risentito di questo: si può pensare a un parallelo avanzare di ascensioni sempre più ardue con il progresso tecnologico del materiale alpinistico.

Si può facilmente asserire che la storia dell'alpinismo coincida con la storia dei suoi materiali: dalla sua nascita ufficiale che ha visto la prima conquista del Monte Bianco senza utilizzo di piccozze o ramponi, tantomeno della corda nel suo comune utilizzo (è stata sfruttata solo per il recupero materiali), una continua innovazione ha portato l'alpinista moderno ad avere a sua disposizione apparecchiature e strumenti frutto di notevoli studi dedicati esclusivamente a tecniche e materiali per l'alpinismo.

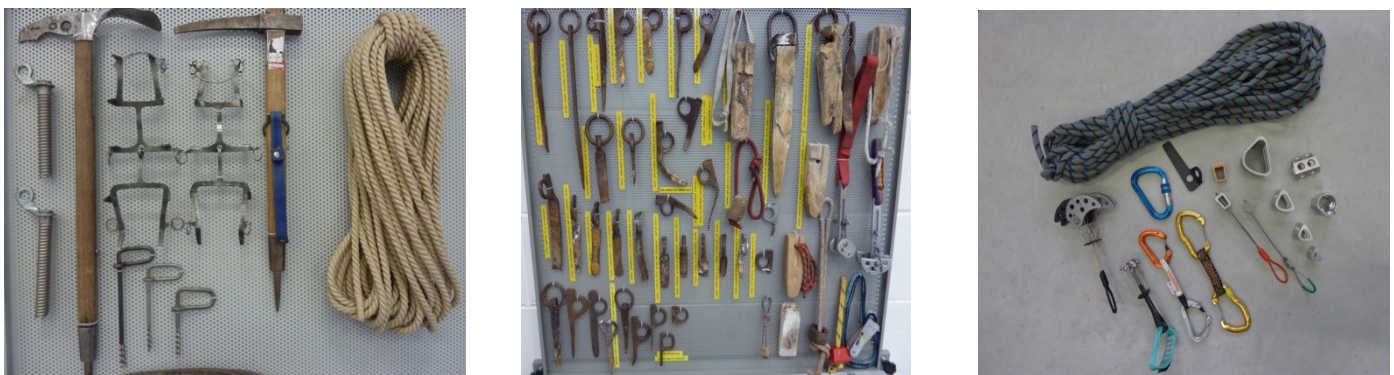


Figura 1-2 Materiale alpinistico, evoluzione

Un interesse sempre maggiore per la sicurezza e l'ottenimento di migliori prestazioni ha portato a un continuo studio su materiali e tecnologie volte a diminuire pesi ma, nel contempo, ad aumentare affidabilità e sicurezza delle attrezzature.

Non è possibile in questa sede proporre l'analisi dell'evoluzione dell'intero corredo alpinistico, nonostante sia di gran rilevanza dal punto di vista ingegneristico e tecnologico: tuttavia è essenziale prendere in esame la corda e il suo utilizzo per riuscire a creare i presupposti per una migliore comprensione dello studio presentato.

1 La corda e la Catena di Assicurazione (CdA)

È comune pensare alla corda come strumento principe dell'arrampicata.

Dopo la conquista del Monte Bianco inizia un'epoca di forte fervore alpinistico che porta alla conquista di molte altre cime nell'arco alpino, tuttavia per buona parte dell'ottocento non si hanno significative evoluzioni dell'attrezzatura e nelle tecniche se non una sempre maggior affermazione dell'utilizzo della corda, portandoci via via verso il moderno concetto di *assicurazione*.

L'impiego della corda viene già descritto da Josias Simler nel suo trattato "De Alpibus commentarium" pubblicato nel 1574 in cui afferma: "Pertanto coloro che fanno questi percorsi attraverso le Alpi, sogliono portare seco guide pratiche dei luoghi, che li precedono. Si cingono con funi, alle quali si legano coloro che li seguono [...]".[2]

Da questo primordiale esempio di assicurazione sono passati molti anni e, sebbene il concetto di base sia pressoché immutato, le tecniche di assicurazione e i materiali costituenti la corda si sono evoluti parecchio. Dalle primordiali corde ottenute intrecciando fibre naturali o animali si è arrivati all'introduzione a partire dal 1945 di corde ottenute con filamenti ritorti di Nylon, fibra commercializzata dalla Du Pont a partire dal 1938.

L'assicurazione, con l'introduzione di corde in Nylon, passa dall'essere *statica* ad avere una propria "dinamicità": l'utilizzo di corde in canapa deputava l'assorbimento e la dissipazione dell'energia della caduta ad attriti con roccia o con moschettoni mentre la corda, a causa della sua inestensibilità, si comportava come corpo rigido, trasmettendo forze molto elevate al malcapitato alpinista.

Le corde in Nylon, di derivazione militare, dimostrando maggiore resistenza allo strappo e maggiore elasticità, permettendo un allungamento della corda durante la caduta con dissipazione dell'energia coinvolta, rendono il contraccolpo subito dall'alpinista all'arresto della caduta meno violento e, a sua volta, meno traumatico.

Dall'introduzione della corda "moderna" non si sono fatti attendere studi riguardanti *l'assicurazione dinamica*, studi che hanno portato negli anni a definire parametri molto stretti per la produzione e successiva omologazione delle corde, nonché di tutto ciò che rientra nelle apparecchiature dedite all'assicurazione. Per meglio comprendere questo è doverosa un'analisi della cosiddetta *catena di assicurazione*.

1.1 La catena di assicurazione

Nel praticare alpinismo, arrampicata su roccia o su ghiaccio sono molti i pericoli in cui si può incorrere accidentalmente.

Poiché queste attività sono legate a un'esplorazione della verticalità, l'incidente più significativo è certamente la caduta durante la progressione. Per prevenire la tragicità che in tal avvenimento è latente, solitamente i praticanti si legano in *cordata*: nel caso di caduta di un componente della cordata, i suoi compagni hanno la possibilità di trattenerlo limitando gli effetti traumatici della caduta. È possibile dividere in due categorie gli effetti provocati all'alpinista da una caduta durante la progressione:

- Traumi dovuti a impatti e sfregamenti con roccia o terreno.
- Traumi derivanti dalle forze in gioco durante la caduta, le quali provocano intense e brusche decelerazioni/accelerazioni che possono compromettere funzionalità di organi interni.

In relazione a quest'ultimo aspetto della caduta, grazie alla sintesi di classi di polimeri trasformabili in fibre sintetiche, si è potuto procedere alla costruzione di *corde dinamiche*: è, in questo caso, deputato principalmente alla corda il compito di assorbitore d'energia della caduta.

Durante la caduta di un elemento legato attraverso corda dinamica (e dunque elastica) a un ancoraggio fisso si ha la trasformazione dell'energia posseduta dal corpo. Infatti, in correlazione al primo principio della termodinamica, l'energia può solo essere trasformata in natura: ecco che dunque l'energia cinetica che il corpo possiede durante la caduta viene tramutata in **energia elastica** della corda che, allungandosi, si comporta alla stregua di un elemento viscoelastico [3], nonché in **calore** dovuto ad attriti tra i vari componenti della Catena di Assicurazione e corda, elementi che saranno successivamente illustrati.

La caduta deve quindi essere frenata, ovvero l'energia cinetica del corpo in caduta deve essere quanto più trasformata in altre forme d'energia: il ruolo della *Catena di Assicurazione* è di rendere la caduta quanto meno possibile traumatica dissipando l'energia cinetica del corpo in caduta.



Figura 1-3 Caduta arrampicatore

La *Catena di Assicurazione* è composta da tutti quegli elementi che concorrono al trasferimento di forze nonché alla trasformazione e dissipazione dell'energia dell'elemento durante la caduta.

La corda durante la caduta può assorbire energia in proporzione alla lunghezza interessata: in prima approssimazione si trascura cautelativamente la deformazione del corpo dell'alpinista che porterebbe

a un'ulteriore dissipazione dell'energia cinetica del sistema, considerando le deformazioni legate solamente alla corda.

Nemmeno gli altri elementi della Catena di Assicurazione (cordini, moschettoni, ecc.) concorrono alla deformazione e all'assorbimento di energia: essi costituiscono solamente elementi di collegamento della corda a punti fissi.

Durante la caduta la corda, non appena entra in tensione, si deforma sottoposta alla forza peso dell'oggetto a essa collegato: inizia a diminuire la velocità di caduta libera della massa fino a un primo arresto, seguito poi da vari rimbalzi dovuti al suo ritorno elastico, rimbalzi che, smorzandosi, porteranno a una finale cessazione del moto.

È facile derivare fisicamente cosa accade al momento del primo arresto. [4]

Definendo

- E_{pot} energia potenziale;
- E_{corda} energia totale assorbita dalla corda;
- E_{unit} energia assorbita per unità di lunghezza di corda;
- m massa in caduta;
- h altezza di caduta;
- l lunghezza della corda;
- ε deformazione unitaria della corda;
- K modulo di elasticità della corda;
- F forza generata nella corda nell'ipotesi che sia lineare con la deformazione $F = K \cdot \varepsilon$

è possibile ricavare quanto segue.

Per quanto riguarda l'energia totale assorbita dalla corda, considerandola linearmente dipendente dalla sua sola deformazione, si può asserire che

$$E_{corda} = E_{unit} \cdot l = \left(\frac{1}{2} \cdot K \cdot \varepsilon_{max}^2\right) \cdot l; \quad (1.1)$$

mentre per l'energia potenziale (ricordando che anche se si tramuta dapprima in energia cinetica comunque ciò che assorbe la corda è il salto di energia potenziale dovuta alla perdita di quota durante la caduta) è possibile scrivere

$$E_{pot} = m \cdot g \cdot (h + \Delta l) = m \cdot g \cdot (h + \varepsilon_{max} \cdot l) \quad (1.2)$$

dove il termine (Δl) indica l'allungamento della corda e quindi l'ulteriore quota persa dalla massa.

Nell'istante in cui il corpo viene arrestato vi è una uguaglianza delle due energie appena descritte

$$\left(\frac{1}{2} \cdot K \cdot \varepsilon_{max}^2\right) \cdot l = m \cdot g \cdot (h + \varepsilon_{max} \cdot l)$$

ricordando che $F_{max} = K \cdot \varepsilon_{max}$ e sostituendo $\varepsilon_{max} = \frac{F_{max}}{K}$ ottengo

$$\left(\frac{1}{2} \cdot K \cdot \left(\frac{F_{max}}{K}\right)^2\right) \cdot l = m \cdot g \cdot \left(h + \frac{F_{max}}{K} \cdot l\right)$$

eseguendo semplificazioni e inserendo in termine $f_c = \text{Fattore di caduta} = \frac{h}{l}$

$$F_{arresto} = m \cdot \left(1 + \sqrt{1 + 2f_c \frac{K}{m}} \right) \quad (1.3)$$

Durante l'assorbimento dell'energia cinetica, la corda trasmette una forza d'arresto all'oggetto a essa vincolata quantificata dall'espressione (1.3).

Da studi effettuati durante la seconda guerra mondiale dall'aeronautica francese riguardanti le forze trasmesse ai paracadutisti all'apertura del paracadute, si è stabilito che la massima decelerazione che possa subire un corpo umano senza complicazioni riguardanti lesioni agli organi interni sia di $15g$, dove g è l'accelerazione gravitazionale terrestre. Questa decelerazione massima comporta una massima forza ammissibile, su un soggetto con massa di 80 Kg pari a

$$F_{max} = 80 \cdot 15g = 12kN$$

È necessaria una puntualizzazione riguardante il fattore di caduta. Esso quantifica la "severità" di una caduta durante l'arrampicata: è esprimibile come il rapporto tra il dislivello percorso con la caduta h (in prima approssimazione senza considerare il successivo allungamento della corda) e la lunghezza della corda interessata dalla caduta l .

$$f_c = \frac{h}{l}$$

Come si denota dalla figura seguente (Figura 1-4) la lunghezza l è la lunghezza di corda che intercorre tra arrampicatore e punto di ancoraggio fisso in parete: nel calcolo del fattore di caduta e della forza d'arresto si considera l'assicuratore (ovvero chi trattiene lo sfortunato alpinista in caduta) come un elemento assimilabile a un punto fisso sul terreno o la parete.

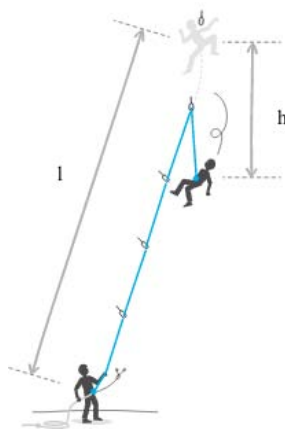


Figura 1-4

Per diminuire la forza d'arresto dunque, mantenendo costanti le proprietà della corda (K) e la massa cadente (m), è doveroso operare sul fattore di caduta f_c : man mano che vi è la progressione su roccia, la lunghezza di corda interessata aumenta, ciò che è importante però è diminuire l'altezza di caduta.

Questo nella pratica comune viene fatto ponendo degli *ancoraggi* sulla roccia cui collegare la corda utilizzata nella salita: questo fa in modo che il dislivello di un'eventuale caduta, nonostante si sia a una notevole altezza, sia solamente tutt'al più pari al doppio della distanza che intercorre tra lo scalatore e l'ultimo ancoraggio, come si denota in Figura 1-4.

All'interno della Catena di Assicurazione (CdA) si inseriscono quindi anche tutti gli elementi che permettono di creare i punti di ancoraggio della corda a punti fissi: *connettori* (moschettoni), *anelli di fettuccia*, *cordini*, *rinvii*, protezioni veloci (*friends*, *nuts*) sono così utilizzati come elementi di connessione tra la corda e la roccia.



Figura 1-5 Elementi della CdA (1) Friend (2-3) Blocchetti ad incastro

Nella Catena di Assicurazione l'assorbimento dell'energia è deputato in maggior parte alla corda e in parte agli attriti generati nella catena di assicurazione tra corda e altri elementi quali moschettoni e al tipo di *freno* che può utilizzare l'assicuratore (i *freni* sono dispositivi utilizzati dall'assicuratore per manovrare la corda e che permettono lo scorrimento controllato della stessa durante la caduta del primo di cordata).

Tra gli elementi fisici della catena di assicurazione dunque solamente la corda subisce deformazioni evidenti, mentre tutti gli altri elementi possono essere considerati indeformabili a causa delle deformazioni trascurabili.

Questi vengono infatti utilizzati per trasmettere le forze all'interno della CdA, dovranno dunque essere caratterizzati da una definita resistenza statica per non rompersi durante lo svolgimento delle loro funzioni: dal momento che la forza massima sopportabile da un essere umano in tali condizioni di caduta-trattenuta è di 12000 N tutti gli elementi della CdA che non siano la corda dovranno avere una resistenza almeno pari a tale valore.

In questo modo nella "catena" ogni anello è dimensionato adeguatamente; il nome *catena di assicurazione* deriva, infatti, da questo concetto. [5]

1.2 Elementi della Catena di Assicurazione

Come già detto, alla catena di assicurazione concorrono gli elementi che permettono la connessione della corda a punti fissi, oltre naturalmente alla corda stessa che rimane l'elemento principale, tutti soggetti a normative di tipo UIAA o EN che ne certifichino la sicurezza e affidabilità.

Tra questi si distinguono:

- Corda
- Chiodi da roccia
- Blocchetti a incastro (*Nuts*)
- Ancoraggi con tenuta per attrito (*Friends, Slider*)
- Moschettoni
- Imbragatura
- Fettucce
- Cordini

In questo grande insieme l'attenzione di questo studio è rivolta solamente al comportamento dei cordini sotto l'influenza di vari parametri, come sarà spiegato nei capitoli seguenti.

1.2.1 I cordini

Come denota già il nome, si tratta di corde con dimensioni minori rispetto a quelle utilizzate nella progressione.

Diametro e lunghezze sono inferiori: mentre una corda può aver diametro da 6.9 a 11 mm e lunghezze dai 20 agli 80 m, i cordini generalmente hanno diametro dell'ordine di 4-8 mm e lunghezze variabili in base al loro utilizzo.

Benché le dimensioni dei cordini siano minori, la morfologia costruttiva rimane quella delle corde: sono composti da una calza tubolare esterna protettiva, tessuta attorno ad un'anima costituita da decine di migliaia di fibre di varia natura tra loro intrecciate.

Questi filamenti, con diametro dell'ordine del micron (circa 30 μ m), sono generalmente costituiti da poliammide (PA 6 o PA66): a differenza delle fibre utilizzate nella costruzione delle corde per alpinismo, questi filamenti non subiscono i trattamenti che conferiscono l'elasticità alle fibre, risultando dunque rigidi e non dinamici.

Questa particolarità tuttavia si sposa con la funzione del cordino, ovvero quello di elemento statico atto solamente a trasmettere forze nella CdA (in realtà cordini in Nylon conservano comunque una leggera "dinamicità").

La costruzione di corde e cordini segue una struttura gerarchica: i singoli filamenti sono riuniti in *stoppini* i quali, a loro volta, a gruppi di tre, sono attorcigliati a formare *trefoli* che vanno a costituire, in numero variabile a seconda del diametro, l'*anima* della stessa. L'anima è quindi rivestita da una calza tubolare tessuta sempre in poliammide. La Figura 1.6 mostra la struttura appena descritta.

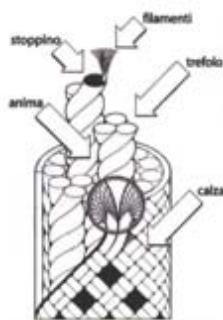


Figura 1-6 Struttura corda e cordini in Nylon

Sebbene i cordini di Nylon siano ancora i più utilizzati, lo sviluppo di nuove fibre di diversa natura ha comportato l'apparire sul mercato del materiale alpinistico di cordini costituiti da fibre di "nuova" generazione: in particolare ci si è rivolti verso polimeri con caratteristiche meccaniche più elevate, come fibre aramidiche (tipicamente Kevlar) o Dyneema (UHMWPE, polietilene ad altissimo peso molecolare).

Con l'introduzione di queste nuove fibre è mutata anche la morfologia dell'anima, ancora organizzata in stoppini, ma non più in trefoli separati bensì tessuti a costituire un'unica struttura "tubolare" come anima, come si vede dalla Figura 1-7, immagine 2.

Questi elementi, confezionati a lunghezze variabili, sono tipicamente utilizzati come "anelli chiusi": essi sono giuntati attraverso nodi dall'arrampicatore oppure possono venir venduti con una cucitura con la stessa funzione del nodo di chiusura.

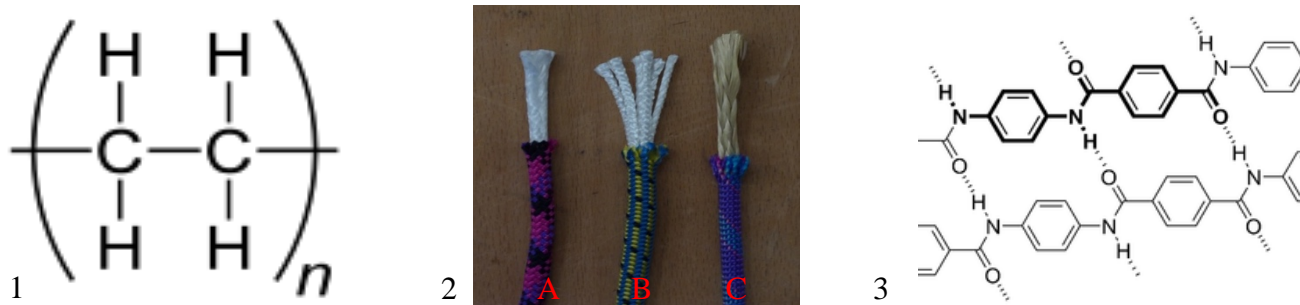


Figura 1-7 1 Struttura molecolare Dyneema (UHMWPE); 2 cordini in Dyneema (A) Nylon (B) Kevlar (C); 3 Struttura molecolare Kevlar

Durante la progressione questi anelli di cordino possono essere utilizzati in svariati modi, illustrati successivamente nella Figura 1-8:

- Come punti di ancoraggio alla roccia/ghiaccio a cui fissare la corda attraverso moschettoni (in questo caso si sfruttano conformazioni rocciose quali *clessidre* di roccia o spuntoni; lo stesso vale per la progressione su ghiaccio in cui si possono anche "scavare" clessidre o funghi di ghiaccio);
- Come congiunzione tra chiodi da roccia e corda, nel caso si dovesse "allungare" un punto di ancoraggio; ciò per evitare eccessivi attriti nella corda a causa di elevate angolazioni provocate dal dispiegamento non allineato degli ancoraggi durante la scalata (in particolare

nell'arrampicata lungo vie di più tiri di corda, tipicamente in montagna e non in falesia, bisogna adattare la disposizione delle protezioni alla morfologia della parete);

- Per effettuare nodi autobloccanti sulla corda (tipicamente nodi Machard o Prusik).



(1) Cordino utilizzato in una clessidra



(2) Cordino utilizzato con chiodo



(3) Cordino utilizzato per nodo autobloccante Marchard



(4) Cordino utilizzato per creare una sosta

Figura 1-8 Esempi di utilizzo di cordini in arrampicata

1.2.2 Norma UNI EN-564

Nell'ideologia della Catena d'Assicurazione bisogna considerare che la sua resistenza è legata alla resistenza del suo "anello più debole": gli elementi alla CdA devono quindi sottostare a precise normative che ne garantiscano l'affidabilità nella pratica per cui sono stati progettati.

Nel caso dei cordini ci si riferisce alla Norma UNI EN-564 e alla corrispondente Norma UIAA-102. Queste dettano dei valori di resistenza statica che i cordini devono offrire in funzione al loro diametro. Secondo la normativa appena citata il valore di resistenza statica è calcolabile tramite:

$$F_B = d_{nom}^2 \cdot f$$

dove:

- d_{nom} è il diametro nominale del cordino;
- f è un fattore pari a $200\text{N}/\text{mm}^2$.

La normativa inoltre prescrive che i cordini per l'arrampicata possano avere d_{nom} compreso tra 4 e 8 mm con una tolleranza di $\begin{pmatrix} +0.5 \\ -0.2 \end{pmatrix}$ mm.

Facilmente è possibile ricavare i limiti di resistenza minimi, prescritti per ciascun diametro dalla norma, che vengono riportati in Tabella 1.

nominal diameter mm	minimum strength kN
4	3.2
5	5.0
6	7.2
7	9.8
8	12.8

Tabella 1 Resistenza minima cordini secondo UNI EN-564

La resistenza dei cordini deve essere testata con una macchina a trazione composta di due tamburi rotondi attorno ai quali è avvolto lo spezzone di cordino e quindi bloccato. La luce tra i due tamburi deve essere almeno di 200 mm. Gli spezconi sono dunque sottoposti a trazione con velocità

$$v = 0.5 l \pm 20\%$$

con l pari alla luce tra i tamburi.

In Figura 1-9 è riportato lo schema esemplificativo della macchina di prova.

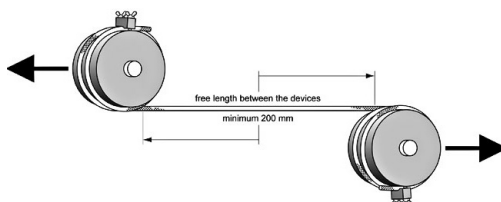


Figura 1-9 Schema di prova UNI EN-564

Al momento attuale però la normativa descritta riguarda solamente i cordini in poliammide, mentre non considera minimamente cordini con anima in Dyneema o Kevlar che, come già detto, si trovano comunemente in commercio.

Poiché queste fibre sono notoriamente più performanti se sollecitate staticamente, a parità di diametro rispetto all'analogo cordino in poliammide, i valori di resistenza saranno notevolmente maggiori rispetto al minimo valore previsto dalla norma in esame.

Prove sperimentali da parte della Commissione Lombarda Materiali e Tecniche del CAI hanno confermato questo aspetto e ne vengono riportati alcuni risultati, riferiti a prodotti commerciali, in Tabella 2. [6], [7]

Materiale	Diametro nominale (mm)	Carico di rottura minimo da EN-564 (kN)	Carico di rottura misurato (kN)
Kevlar	5.5	6.05	19.4
Dyneema	6.5	8.45	19.7

Tabella 2 Carichi rottura per cordini Kevlar e Dyneema, confronto con valori attesi da normativa EN 564

In questa mancanza normativa tende ad inserirsi lo studio che verrà qui presentato, focalizzando l'attenzione sui cordini in Kevlar: vuole aver il fine di dimostrare una necessaria distinzione tra cordini in Nylon e Kevlar, soprattutto in particolari condizioni di utilizzo su cui si concentra lo studio, come verrà spiegato nel Capitolo 3.

1.3 Il Centro Studi Materiali e Tecniche

Con una storia che affonda le sue origini nella seconda metà del secolo scorso, il Centro Studi Materiali e Tecniche del CAI (Club Alpino Italiano) viene fondato per affrontare uno studio più sistematico di progressione su roccia e ghiaccio, con principale interesse verso l'*assicurazione dinamica*: nel primo periodo, compreso tra 1960 e primi anni '70, si sono esaminati i principali problemi legati all'assicurazione.

Il contributo di Mario Bisaccia, Franco Garda e Pietro Gilardoni ha portato alla nascita del *mezzo barcaiolo* che è attualmente il mezzo di assicurazione dinamica ancora più utilizzato in alpinismo: la sua nascita quasi casuale dimostra come l'attenzione e l'attività da parte del centro fosse assidua.

Nel tempo si è spostata l'attenzione verso la definizione di norme relative alla resistenza degli attrezzi, dapprima corde e moschettoni per poi dedicarsi a tutti gli altri elementi della CdA, tenendo sempre sotto occhio di riguardo l'assicurazione dinamica.

Negli anni seguenti l'attività si è sempre più spostata verso studi per la definizione di norme di resistenza che, per semplicità, non citeremo interamente: basti ricordare il contributo alla stesura di norme su corde, viti da ghiaccio, chiodi da roccia e dissipatori.

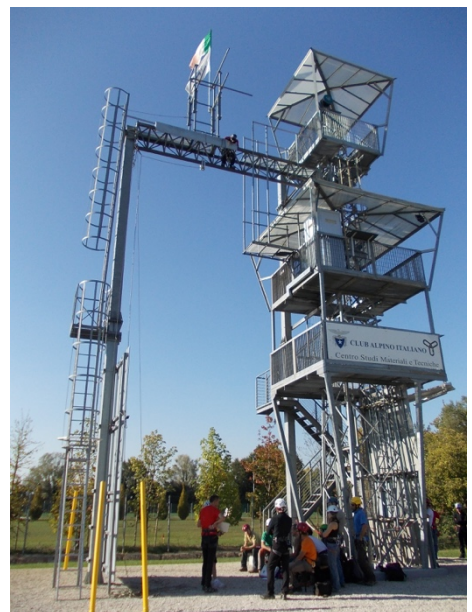


Figura 1-10 Strutture Centro Studi Materiali e Tecniche: la torre di prova

Il contatto con l'UIAA, *International Climbing and Mountaneering Federation*, ente che si occupa della stesura delle norme certificanti i materiali alpinistici, è sempre stato e rimane tuttora molto stretto.

Nell'evoluzione dell'attività del CSMT bisogna anche considerare i progressi della sua struttura logistica: a oggi vanta di un laboratorio molto ben attrezzato per lo studio della resistenza dei materiali alpinistici con tanto di *Dodero*, apparecchiatura per misurare le caratteristiche dinamiche delle corde.



Figura 1-11 Panoramica laboratorio



Figura 1-12 Apparato per usura delle corde da arrampicata



Figura 1-13 Dodero



Figura 1-14 Banco prova a trazione lenta

Il centro dispone anche di una torre di caduta per lo studio di tecniche di assicurazione, con possibilità di caduta libera e controllata da un'altezza di 15 metri di una massa d'acciaio.

Entrambe le strutture sono molto valide dal punto di vista tecnologico per lo studio scientifico, con però la peculiarità di essere anche estremamente versatili nella divulgazione didattica: è costante l'impegno da parte del CSMT nell'offrire incontri e lezioni con dimostrazioni pratiche riguardanti le tecniche di assicurazione e l'utilizzo di materiali alpinistici.

È, infatti, questo un altro e fondamentale contributo che il Centro Studi Materiali e Tecniche offre al mondo dell'alpinismo, permettendo il continuo progredire verso una maggior sicurezza dal punto di vista non solo tecnologico ma anche umano in un'ottica di volontariato.

All'interno di questo contesto si è svolto lo studio qui presentato.

2 Descrizione dei materiali

Il lavoro che ci si appresta ad esporre si concentra sull'analisi del comportamento dei cordini con anima costituita da fibre aramidiche durante le tipiche condizioni d'esercizio, nel loro uso durante l'arrampicata/alpinismo con un piccolo confronto con cordini in Nylon.

2.1 Le fibre poliammidiche (PA)

Si tratta della prima classe tra le plastiche ingegneristiche prodotte nonché la più ampia famiglia prodotta per volume e numero di applicazioni: la sua nascita si può legare al suo primo più grande successo, ovvero come filato per il confezionamento di calze da donna negli anni '40. Per tale scopo fu utilizzata una poliammide prodotta dalla Du Pont che successivamente diede il nome a tutta la classe, il Nylon.

Questo polimero vide subito un grande successo commerciale: sebbene durante la Seconda Guerra Mondiale venne utilizzato, in modo strategico e dunque contingentato, per la costruzione di paracaduti e funi, la sua immissione nel mercato civile inizia solamente al termine della Seconda Guerra Mondiale.

Le poliammidi (PA) sono prodotti dalla condensazione tra un acido e un'ammina, nella catena polimerica si trova sempre il gruppo ammidico CO-NH come mostrato in Figura 2-3.

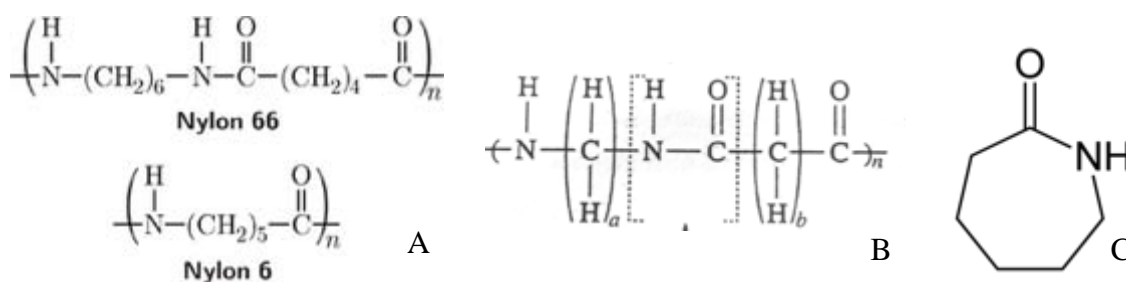


Figura 2-1 Formule chimiche (A) Nylon 6 e Nylon6-6; (B) Poliammidi generiche; (C) Caprolattame.

Vi sono molti tipi di poliammide i quali vengono sintetizzati da monomeri alifatici diversi, differendo nella nomenclatura: la nomenclatura IUPAC prevede di usare il numero di atomi di carbonio del monomero utilizzato (o dei monomeri) in qualità di suffissi. Pertanto il PA6 utilizza solamente il monomero del caprolattame, mentre il PA66 utilizza due monomeri con sei atomi di C, tipicamente una diammina e un diacido.

Come già detto è possibile che le poliammidi vengano formate anche da solo un monomero, ad esempio il PA 6 è derivante dall'apertura d'anello del caprolattame, mostrato in Figura 2-1 (C).

Ci si riferisce solamente a questi due tipi di poliammide poiché, oltre ad essere i più utilizzati, sono anche quelli impiegati principalmente per la costruzione di corde e cordini.

Il gruppo ammidico che si forma durante la polimerizzazione è, come si vedrà anche per le fibre aramidiche, il motivo delle elevate prestazioni meccaniche.

Nel gruppo ammidico infatti sia i legami N-H che C=O sono polari, con uno sbilanciamento di carica verso N e O rispettivamente, a causa della loro maggiore elettronegatività.

Questa polarità dei gruppi costituenti induce la formazione di legami secondari (legami idrogeno) con le macromolecole adiacenti, inibendo lo slittamento tra molecole adiacenti e aumentando dunque la resistenza a trazione del polimero.

Il punto di fusione è ben determinato, potendo essere utilizzati molto a lungo a temperature fino a 120°C.

2.1.1 Cordini in Nylon

All'interno dello studio qui presentato si è caratterizzato anche il comportamento di cordini in Nylon: dal momento che sono gli unici sottoposti a normativa (EN-564) la cosa più naturale da fare è il confrontare, almeno in parte, il comportamento di questi rispetto a cordini in fibra aramidica.

A tal fine è stato scelto un cordino con diametro 7 mm prodotto da MAMMUT con calza e anima in poliammide PA con resistenza nominale di 13 kN.

2.2 Le fibre aramidiche

Il Kevlar, capostipite delle fibre aramidiche, è una fibra sintetica brevettata dalla Du Pont nel 1973: esso è prodotto per policondensazione di 1,4-fenilendiammina e di cloruro di tereftaloile con rilascio di acido cloridrico, come riportato dalla Figura 2-1.

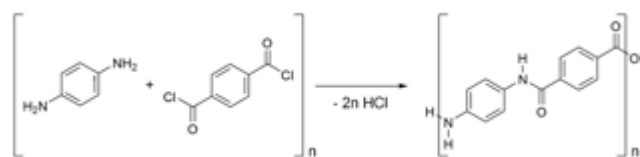


Figura 2-3 Policondensazione Kevlar

Fibre	Characteristics	Modulus* (GPa)	Tensile Strength (GPa)	Extension to break (%)	Relative density (g/cm ³)
Nomex		17	0.6	22	1.38
Fibre B		128	2.8	5	1.45
Kevlar 29	Regular	70	2.9	4	1.44
Kevlar 49	High modulus	135	2.9	2.8	1.45
Kevlar 129	High strength	99	3.4	3.3	1.45
Kevlar 149	Ultra high modulus	143	2.3	1.5	1.47
Twaron	Regular	79	3	3.3	1.44
Twaron	High modulus	123	2.8	2	1.44
HM					
Technora	Regular	70	3.3	4.3	1.39

Tabella 3 Proprietà meccaniche fibre aramidiche commerciali.

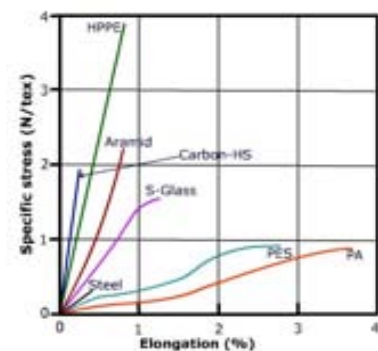


Figura 2-2 Curve caratteristiche di alcune fibre

Le sue particolari caratteristiche meccaniche, in particolare l'elevata resistenza meccanica, derivano dalla sua struttura molecolare che vede l'alternanza nella catena polimerica di anelli aromatici e gruppi ammidici: la conformazione molecolare e la rigidezza delle catene polimeriche, la loro tendenza ad assumere strutture cristalline e l'orientazione di questi domini cristallini conferisce le elevatissime resistenze a trazione che caratterizzano questo tipo di fibre. In Tabella 3 sono riportate le caratteristiche meccaniche di alcune fibre aramidiche commerciali.

Osservando il polimero a livello molecolare, è possibile trovare giustificazione alle elevate prestazioni meccaniche anche nella presenza, come per le Poliammidi, del gruppo ammidico in catena: il gruppo ammidico infatti induce la formazione di legami secondari (legami idrogeno) con le macromolecole adiacenti, come si può vedere in Figura 2-4 dove i legami in questione sono punteggiati.

Tali legami, oltre a rendere più difficile lo scorrimento reciproco delle macromolecole, facilitano la compattazione macromolecolare, con conseguente aumento della cristallinità che, come già detto aumenta ulteriormente resistenza rigidità e tenacità, soprattutto quando il polimero è usato sotto forma di fibra come nel caso in esame.

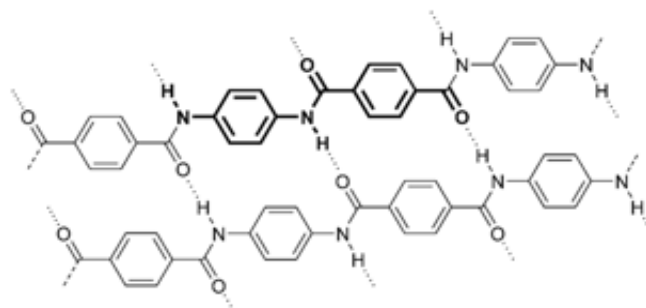


Figura 2-4 Struttura macromolecolare del Kevlar

Le fibre aramidiche sono polimeri che non fondono, potendo essere utilizzate per tempi molto lunghi a temperature fino a 260°C temperature oltre la quale tuttavia inizia a degradare.

Questo è anche il motivo per cui le fibre sono prodotte mediante una filatura a partire da una soluzione acida: le tecniche normalmente utilizzate per produrre fibre sintetiche non possono essere utilizzate per le fibre aramidiche, dal momento che la temperatura per avere una viscosità adeguata sarebbe superiore a 300°C, temperatura a cui il polimero già degrada.

Si utilizza dunque l'acido solforico anidro come solvente che permette di ottenere, con opportuna concentrazione di polimero, la formazione di un *cristallo liquido* che viene poi filato.

Si può parlare di *cristallo liquido* poiché già in una soluzione concentrata si ha la formazione di domini cristallini i quali, durante l'estrusione per formare le fibre, tendono ad assumere orientazione secondo l'asse del flusso e quindi della fibra finale: nel caso di polimeri con catene meno rigide e che tendono ad aggrovigliarsi in soluzione, questa orientazione nella filatura non è altrettanto evidente (Figura 2-5).

Nell'estrusione della soluzione contenente le macromolecole aramidiche si acquisisce invece un elevato grado di allineamento delle catene polimeriche generando una struttura gerarchica nanostrutturata: uno dei blocchi costituenti queste nanostrutture sono le *fibrille*, le quali si impacchettano in *macrofibrille*; ciascuna fibrilla è a sua volta costituita da *microfibrille*. [8]

La fibra che per acquisire solidità entra in un bagno coagulante a -10°C , viene successivamente lavata e purificata da tutto l'acido solforico. Ha tuttavia proprietà meccaniche scadenti ($E \approx 4\text{GPa}$). Per ottenere le elevate caratteristiche meccaniche che le caratterizzano, il Kevlar viene sottoposto a trattamenti termici: è probabile che il trattamento termico influenzi la formazione di legami tra le catene nelle regioni ad alta orientazione polimerica nelle fasi cristalline.

La struttura che si ottiene nelle fibre così ottenute è costituita da *strutture a foglietti* disposti radialmente rispetto all'asse della fibra, come graficamente riportato in Figura 2-5.

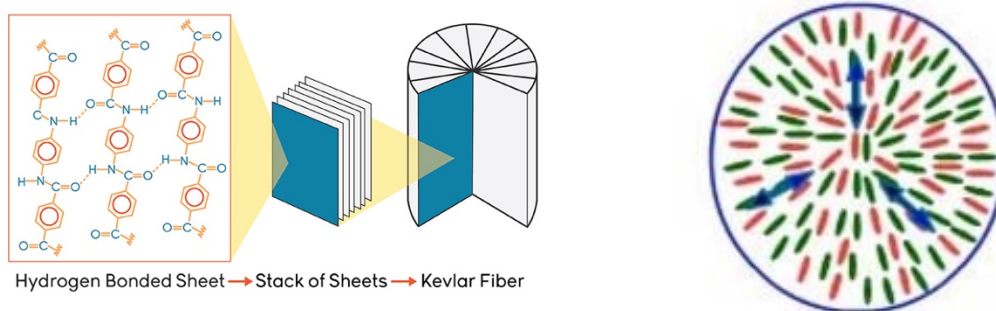


Figura 2-5 Struttura a foglietti disposta radialmente rispetto all'asse della fibra

La struttura delle fibre risulta costituita da *fibrille* generate dalla disposizione ordinata di strutture cristalline a foglietti, le fibrille sono quindi orientate secondo l'asse della fibra.

Si possono riassumere quindi le caratteristiche morfologiche che influenzano le caratteristiche meccaniche delle fibre aramidiche:

- l'alternanza di gruppi aramidici e amminici nelle catene polimeriche genera maggior rigidità dei legami molecolari e permette maggiore orientazione delle fibre;
- la filatura provoca grande allineamento delle catene polimeriche parallelamente all'asse della fibra provocando cristallinità che aumenta rigidità e resistenza;
- i "trefoli" polimerici sono tenuti assieme da legami idrogeno che si formano tra gruppi amminici in molecole adiacenti;
- i componenti aromatici configurano una disposizione delle regioni cristalline a foglietti radialmente e con grande regolarità, generando un gran grado di simmetria nella struttura interna.

È soprattutto questo il fattore che più comporta l'aumento di prestazioni meccaniche. [9]

Bisogna tuttavia puntualizzare che la resistenza a cui ci si riferisce è la resistenza a trazione delle fibre: è noto come il comportamento a compressione o a piegamento sia peggiorativo rispetto alle prestazioni a trazione.

In queste modalità di carico infatti il comportamento si discosta da quello di elasticità lineare caratterizzante la trazione, per diventare plastico non lineare: come si può vedere in Figura 2-5 le fibre dimostrano uno snervamento a compressione quando raggiungono deformazioni dell'ordine di 0.3-0.5%. [9]

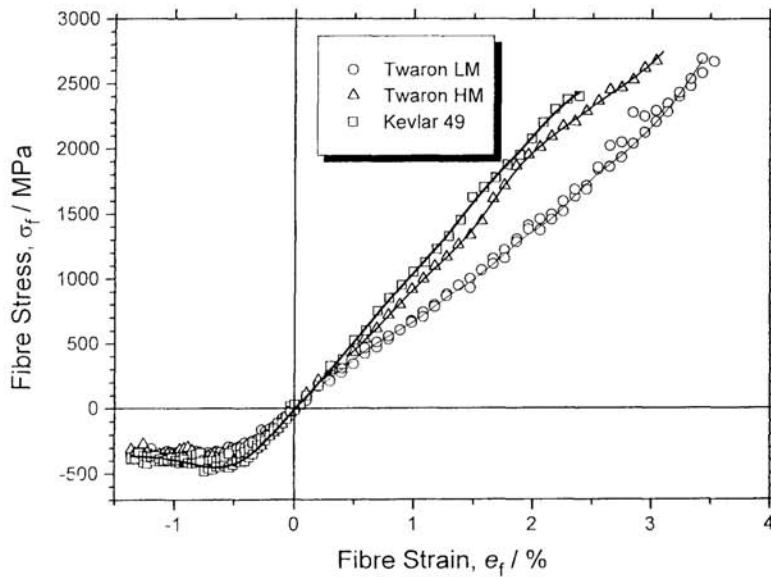


Figura 2-5 Curva sforzo-deformazione di varie fibre aramidiche [14]

Durante queste deformazioni a compressione si vede la formazione di *kink bands*, ovvero delle bande di piegamento con orientazione di 45-60° rispetto all'asse longitudinale delle fibre. Queste bande sono legate al *buckling* delle molecole aramidiche dovuto alla rotazione del legame carbonio-azoto del gruppo ammidico. [10]

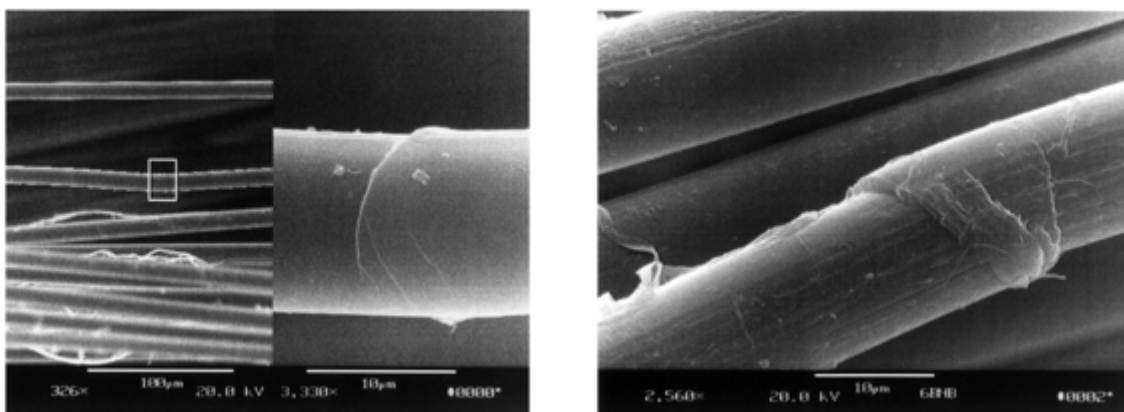


Figura 2-6 Bande di piegamento (*kink bands*) in fibre assoggettate a affaticamento compressivo [10]

Una volta sollecitate a compressione con deformazioni anche solamente entro il 3% è stato riscontrato che le fibre perdano circa il 10% della loro resistenza a trazione.[9]

Questa particolarità si ripercuote anche sul comportamento a fatica: mentre per fatica con cicli alterni allo zero o pulsanti esclusivamente di trazione non provocano danni consistenti, sollecitazioni con cicli a fatica che prevedano anche compressione del materiale possono essere dunque molto dannosi. Sarà questo l'aspetto fondamentale su cui si basa l'obiettivo dello studio qui presentato.

2.2.1 Cordini in Kevlar

Come già detto in alpinismo sono utilizzati cordini con anima costituita da fibre aramidiche intrecciate, coperta all'esterno da una calza protettiva tessuta costituita da fibre sintetiche. Le fibre costituenti la calza esterna possono essere di poliestere o poliammide.

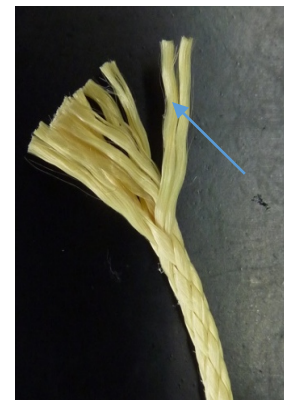
Lo studio qui presentato è legato all'attività del Centro Studio Materiali e Tecniche, è quindi intimamente inserito nell'ottica dello studio di materiali alpinistici dal punto di vista della loro sicurezza: i materiali che sono testati in questo studio sono tutti materiali commerciali per meglio rapportarci al mondo dell'alpinismo e alla sua sicurezza.

In particolare sono stati utilizzati le seguenti tipologie di cordini:

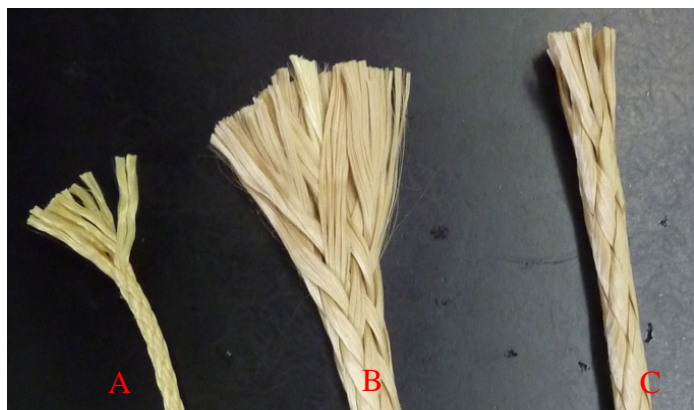
- Cordino in Kevlar con calza in poliestere (PET) con diametro 4mm prodotto da Marlow;
- Cordino in Kevlar con calza in poliammide PA6 con diametro 5.5mm prodotto da Beal;
- Cordino in Kevlar con calza in poliammide PA6 con diametro 6mm prodotto da Kong.



(1)



(3)



(2)



(4)

Figura 2-7 **1** Cordini (A) Marlow; (B) Beal; (C) Kong; **2** Costruzione anima (A) Marlow; (B)Beal; (C)Kong; **3** particolare Marlow con stoppini ritorti e intrecciati (freccia); **4** particolare Beal intrecciato con anima (freccia)

Così facendo non si è potuto mantenere costante la metodologia di tessitura di anima e calza e variare solamente il diametro, essendo come già detto lo studio vincolato a prodotti commerciali.

Infatti analizzandone la struttura costruttiva interna è emerso che:

- Cordino Kong 6 mm è costituito da 8 stoppini intrecciati tra loro formati da fibre allineate;
- Cordino Beal 5.5 mm è costituito da 16 stoppini anch'essi intrecciati tra loro e formati da fibre allineate, all'interno della treccia formata dagli stoppini vi è un'ulteriore anima costituita da filamenti di Kevlar allineati;
- Cordino da 4 mm Marlow è costituito invece da 16 stoppini attorcigliati a coppie in 8 trefoli che vengono intrecciati a loro volta a costituire la treccia.

Nell'immagine 3 in Figura 2-7 sono indicati da freccia gli stoppini costituenti un trefolo nel cordino Marlow, mentre nell'immagine 3 si indica l'anima più interna del Beal.

Per tutti e tre i cordini utilizzati è stata misurata la percentuale in peso della calza che viene riportata in tabella seguente (Tabella 4).

Cordino	Percentuale calza
Beal 5,5mm	32%
Kong 6mm	46%
Marlow 4mm	76%

Tabella 4 Percentuale in peso di calza

Cordino	Carico a rottura nominale (kN)	Carico a rottura UNI EN-564 (kN)
Marlow 4mm	39.24	3.99
Beal 5,5mm	17.66	20.5
Kong 6mm	19.62	22.23

Tabella 5 Carichi a rottura cordini Kevlar

Per la caratterizzazione sono state inoltre effettuate le prove di resistenza secondo la norma UNI EN-564 precedentemente descritta, sono riportati i valori delle prove rapportati con i valori nominali denunciati dai produttori (Tabella 5).

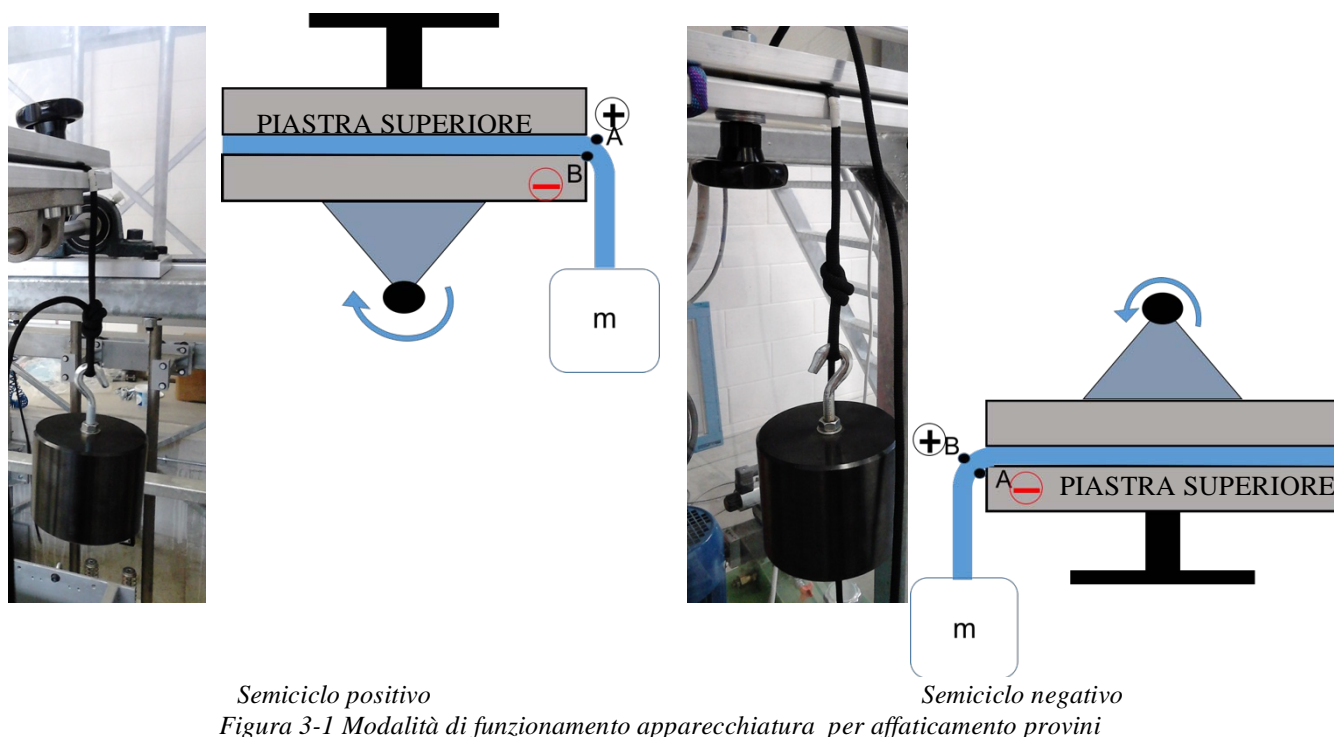
3 Obiettivo della tesi

In riferimento a quanto appena descritto riguardo al comportamento a compressione delle fibre in Kevlar, all'interno del CSMT è nata l'idea di effettuare uno studio che riuscisse a valutare quanto deleterio fosse l'uso dei cordini in Kevlar comunemente utilizzati in alpinismo in configurazioni che si discostino dalla semplice trazione piana.

Sia che essi siano utilizzati solamente come anelli chiusi (e dunque annodati) oppure che vengano flessi su spigoli di roccia come nel caso della clessidra di roccia (Figura 1-8, immagine 1), su moschettoni o su chiodi da roccia, i cordini così utilizzati subiscono uno stato tensionale tipico della flessione: ben noto è dalla meccanica dei solidi che uno stato tensionale di flessione implica che una parte della sezione interessata sia assoggettata ad uno stato di trazione, mentre la parte opposta rispetto all'asse neutro di flessione sarà sottoposta a compressione.

Analizzando il loro utilizzo da questo punto di vista, non bisogna dimenticare che vengono sollecitati migliaia di volte nell'arco della loro vita in esercizio, essendo usualmente asportati dalla parete una volta terminato il loro compito, subendo quindi ciclicamente stress di compressione e trazione: l'intenzione è dunque dimostrare una correlazione tra il loro uso e una perdita di resistenza degli stessi a causa del susseguirsi di cicli di affaticamento che in normali condizioni d'esercizio il materiale subisce, cicli che portano al danneggiamento della struttura polimerica delle fibre costituenti l'anima del cordino.

A tal fine si è voluta caratterizzare la *resistenza residua* dei cordini dopo averli affaticati mediante flessione su spigolo per un numero variabile di cicli, flessione operata in modo che all'interno della stessa sezione trasversale del cordino si sviluppi alternativamente uno stato trazione e uno di compressione nell'arco di un ciclo di affaticamento.



3.1 Definizione del piano di ricerca

Durante la stesura delle linee da seguire nello studio qui presentato, primo nel suo genere per quanto riguarda cordini in Kevlar come materiale alpinistico, si è tentato di attenersi quanto più possibile all'ottica con cui nascono e vengono portati avanti gli studi all'interno del CSMT.

Per tentare, dunque, di rimanere aderenti quanto più possibile all'utilizzo nel mondo dell'arrampicata dei cordini in Kevlar studiati, si sono definiti i parametri operativi con cui effettuare i cicli di affaticamento individuando le varie variabili operative che vengono qui riportate:

- IV1 Raggio di curvatura dello spigolo di flessione
- IV2 Diametro del cordino
- IV3 Numero di cicli di affaticamento
- IV4 Massa appesa al cordino
- IV5 Invecchiamento artificiale per esposizione a radiazioni UV

Di seguito sono analizzate queste variabili enunciando la motivazione della loro scelta in riferimento all'ambito della pratica dell'arrampicata.

Le variabili operative appena citate possono esser pensate, in termini matematici, come *variabili indipendenti* (IV).

Sotto un'altra ottica si pone invece ciò che risulta lo strumento di indagine per valutare l'effetto di tali variabili sui campioni analizzati.

Come *variabili dipendenti* (DV) si sono utilizzate:

- DV1 La *resistenza a rottura residua* in termini di resistenza a rottura dei cordini dopo l'applicazione dei cicli di affaticamento e/o condizionamento secondo diverse modalità di seguito descritte;
- DV2 La *perdita percentuale di resistenza* calcolata sulla base della resistenza a rottura del cordino vergine, ovvero tal quale come prodotto.

Verranno anch'esse meglio spiegate in questo capitolo.

Bisogna sottolineare come questo studio sia reso multiparametrico e multidisciplinare per tentare di dare una copertura quanto più ampia possibile al terreno su cui si fonderanno studi successivi sull'argomento, tenendo in considerazione ancora una volta il fatto che sia il primo studio a riguardo.

3.1.1 Variabili indipendenti

3.1.1.1 Raggio di curvatura spigolo e diametro cordini

Analizzando la casistica di utilizzo dei cordini durante la progressione su roccia si è valutato essenziale l'esecuzione dei cicli di affaticamento su due diversi spigoli:

- Uno spigolo quanto più assimilabile ad uno spigolo vivo, ovvero caratterizzato da R0.5 (90°);
- Uno spigolo raccordato con R5, raggio 5mm.

Questa scelta è intuibile se si pensa a due frequenti casistiche di utilizzo dei cordini.

Dapprima si pensi ad un loro utilizzo in una clessidra di roccia molto tagliente o come congiunzione ad un chiodo, come ad esempio è riportato in Figura 3-2: in entrambi questi utilizzi il cordino si trova a lavorare a flessione su uno spigolo che è quanto più assimilabile ad uno spigolo vivo.

Essendo la caratterizzazione a fatica qui descritta una virtualizzazione del comportamento normale dei cordini si è optato per utilizzare affaticamento su spigolo a 90° (R0.5) idealmente rendere più gravosa questa condizione di carico.

Anelli in cordino però è frequente utilizzarli anche congiunti con moschettoni, come si nota in Figura 3-2: in questo caso il cordino si trova flessa attorno ad una sezione raccordata com'è tipicamente quella dei moschettoni.

Per questo motivo si è optato per l'affaticamento su spigolo raccordato R5, considerando che tipicamente i moschettoni sono costruiti con barre di alluminio con sezione che per semplicità assumiamo rotonda, con diametri dell'ordine del centimetro.



Figura 3-2 Utilizzo cordini in Kevlar

Per quanto riguarda i diametri scelti per i cordini (4mm, 5.5mm e 6mm) ci si è affidati a diametri di prodotti commerciali.

Durante lo studio preliminare della letteratura scientifica riguardante il comportamento a fatica di funi/corde/cordini composti da fibre aramidiche ci si è imbattuti in studi riguardanti il comportamento di funi in Kevlar sottoposte a scorrimento su pulegge: anelli di corda in Kevlar sono messi in trazione

tra due tamburi rotanti mediante applicazione di carichi variabili in modo da studiare il comportamento a flessione con l'applicazione di un ulteriore carico di trazione.

In questi studi [10] riguardanti la caratterizzazione a fatica di elementi in Kevlar costituenti cavi sottomarini per la trasmissione di dati, si è dimostrato influente il rapporto tra diametri $\frac{D}{d}$, dove D è il diametro del tamburo su cui viene flesso il cavo in Kevlar che invece ha diametro d.

Essendo inerenti al campo suddetto gli unici studi presenti in letteratura riguardanti la caratterizzazione a fatica di corde in Kevlar sottoposte a flessione, si è pensato di basare lo studio agendo analogamente: anche se non è possibile parlare di un rapporto tra diametri come nello studio citato ([10]), si è optato di variare anche i diametri dei cordini oltre al raggio di curvatura dello spigolo su cui si esercita la flessione, ovvero:

- Cordino Marlow 4mm;
- Cordino BEAL 5.5mm;
- Cordino KONG 6 mm.

3.1.1.2 Numero di cicli di affaticamento

Come in qualsiasi studio riguardante comportamento a fatica di componenti, è essenziale correlare il degrado delle proprietà meccaniche del componente al numero di cicli di sollecitazione che esso subisce: questo permette di valutare l'evoluzione del danneggiamento con l'aumentare del numero di cicli di affaticamento a cui è sottoposto il componente in esame, permettendo la costruzione di diagrammi del tipo ($N_{cicli} - F_{rottura}$) oppure ($N_{cicli} - \Delta F_{rottura \%}$) con $\Delta F_{rottura \%}$ diminuzione del carico a rottura percentuale.

Il numero di cicli possibili a cui sottoporre il provino è scelto all'interno dell'insieme (0, 100, 150, 200, 250, 400, 600, 800, 1000, 1500).

All'aumentare del numero di cicli ci si aspetta un maggior danneggiamento della struttura interna del cordino con conseguente diminuzione più marcata della resistenza a rottura dello stesso.

3.1.1.3 Massa appesa al cordino

Nel definire le variabili operative dello studio si è rivolta attenzione anche alla massa appesa al cordino che subisce i cicli di affaticamento: la massa appesa è indice del carico applicato al cordino durante la flessione.

Questa influisce sulle sollecitazioni subite dalla sezione del provino sottoposta alla flessione ripetuta: masse maggiori dovrebbero comportare maggiori stati di trazione, aumentando dunque la severità della sollecitazione. È infatti da ricordare che all'interno della sezione interessata dalle ripetute sollecitazioni si ritrova sempre una parte sottoposta a compressione, all'interno del semidiametro del cordino a contatto con lo spigolo; mentre una parte sottoposta a trazione, all'interno del semidiametro "libero", ovvero non a contatto con lo spigolo: un aumentare del carico dovuto alla massa appesa

aumenterà dunque l'entità della trazione, mentre lo stato di compressione verrà sgravato di una quota parte dovuta alla trazione appena descritta.

Purtroppo essendo al di fuori delle condizioni di lineare elasticità e delle ipotesi di piccole deformazioni della meccanica dei solidi classica una trattazione più approfondita riguardante l'analisi degli stati tensionali presenti richiederebbe studi di ben più grande respiro.

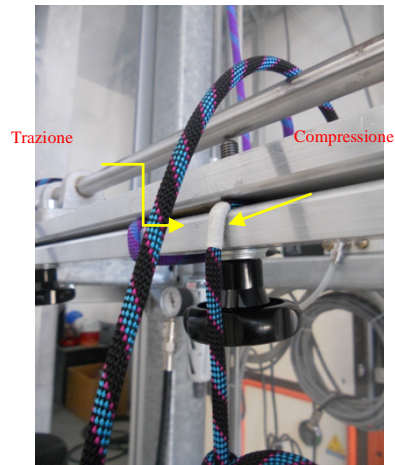


Figura 3-3 Stato tensionale sezione

Le masse scelte sono state:

- Massa 5 Kg;
- Massa 20 Kg.

3.1.1.4 Invecchiamento artificiale per esposizione a radiazione UV

Specialmente nelle arrampicate di tipo alpinistico, le quali rivolgono la propria attenzione alle grandi pareti con l'ascesa di vie lunghe in ambienti con quote che superano i 1500 m, è possibile incorrere in protezioni lasciate fisse in parete: protezioni quali cordini, corde e chiodi possono essere "abbandonate" dai salitori per facilitare la scalata ai posteri o per aumentare la sicurezza di protezioni antecedenti, nonché per necessità, come ad esempio nel caso di calate lungo la parete, parete alla quale è necessario vincolare la corda per poter attuare la calata.

L'abbandono programmato o meno di questo materiale in parete lo rende attaccabile dagli agenti atmosferici, soprattutto per quanto riguarda corde e cordini: un'esposizione prolungata alla radiazione solare e alle precipitazioni, il susseguirsi delle rigide temperature invernali e alte temperature estive, cicli di innevamento e scioglimento del ghiaccio interessano certamente la struttura polimerica di corde e cordini.

Non potendo affrontare lo studio di tutti gli agenti appena descritti, ci si è concentrati sull'analisi dell'influenza dell'esposizione alla radiazione solare dei cordini: è, infatti, risaputo di come un'esposizione prolungata alla radiazione solare provochi i maggiori danni alle strutture molecolari dei materiali polimerici.

Sebbene la radiazione solare sia caratterizzata da un'ampia gamma di lunghezze d'onda, solamente una parte raggiunge effettivamente la crosta terrestre: lo strato di ozono della stratosfera terrestre permette l'assorbimento della radiazione con lunghezza d'onda compresa tra 175 e 290 nm, mentre l'ossigeno assorbe le radiazioni con lunghezza d'onda inferiore ai 175 nm.

Questo permette l'arrivo di una piccola porzione effettiva dello spettro della radiazione solare: all'interno di questa piccola porzione tuttavia si celano i raggi UV che, sebbene costituiscano solamente il 4,6% dello spettro solare, sono gli artefici dei danneggiamenti più importanti ai materiali polimerici.

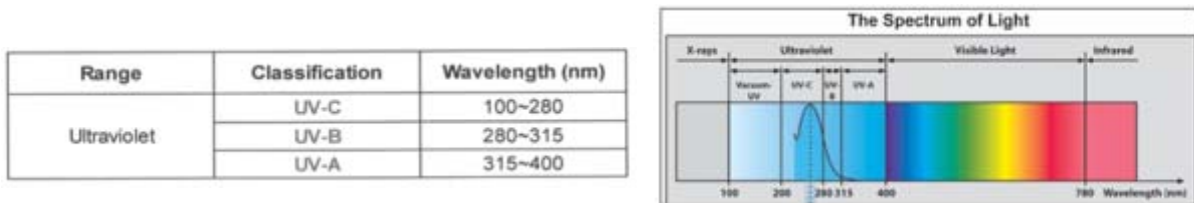


Figura 3-4 Radiazione solare e raggi UV

I raggi UV hanno lunghezza d'onda compresa tra 280 e 400 nm e la porzione più aggressiva, chiamati UVB è nel range tra 280 e 315 nm.

Per comprendere la gravosità dell'esposizione a questo tipo di radiazioni bisogna riferirsi alla legge di Planck la quale esprime l'energia di una radiazione elettromagnetica tramite

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

con

- E energia della radiazione;
- h costante di Planck;
- c velocità della luce nel vuoto;
- ν frequenza (1/s);
- λ lunghezza d'onda (m).

L'energia delle radiazioni contenenti la porzione degli UV che raggiungono la superficie terrestre è comparabile con l'energia per provocare la scissione dei legami covalenti all'interno delle catene polimeriche, come si può vedere dal grafico in Figura 3-5.

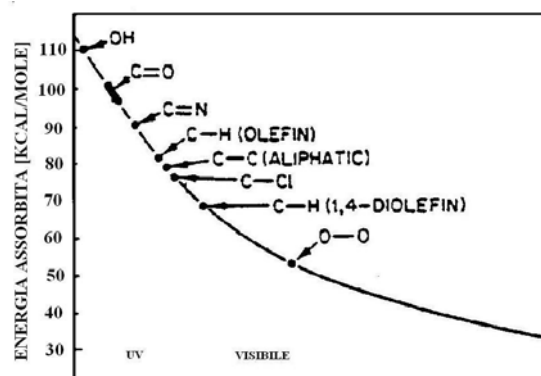


Figura 3-5 Energia dei legami vs lunghezza d'onda radiazioni

È inoltre importante sottolineare che la radiazione UV può variare al variare di latitudine, nuvolosità e dall'altezza del sole (ora del giorno) quando viene misurata, nonché al variare dell'altitudine: quest'ultimo fattore è di estrema importanza nel settore d'interesse del nostro studio dal momento che la maggior parte dell'utilizzo dei cordini avviene ad alta quota.

I livelli di UV crescono di circa 8-12% ogni 1000 m di altezza, per il minor spessore dello strato di atmosfera che la radiazione solare deve oltrepassare, con la conseguenza che esposizioni di materiali ad alte quote saranno certamente più dannose che a livello del mare.

I materiali che vengono abbandonati in parete, nel nostro caso specifico i cordini, solitamente appartengono a quella porzione di materiale deputato all'abbandono, ovvero quel materiale che ha già adempiuto al suo compito negli anni e quindi "sacrificabile": si tratta dunque di materiale che ha già avuto parecchie sollecitazioni nell'arco della vita, come descritto precedentemente, e la cui esposizione prolungata a radiazioni solari porterebbe ad amplificazioni del degrado meccanico della struttura interna, con conseguente minor affidabilità del cordino. Dal momento che si tratta di dispositivi di protezione individuale a cui, soprattutto nell'alpinismo, viene spesso affidata la vita quando li si trova in parete, si è prevista una sezione del presente studio atto a comprenderne il comportamento dopo irraggiamento UV.

A tal fine dunque si è previsto lo studio delle caratteristiche di cordini in Kevlar sottoposti a cicli di affaticamento dopo un'esposizione controllata alla radiazione di una lampada ad arco di xeno.

Si è preferito attuare i cicli di affaticamento dopo irraggiamento per rendere più gravoso il danneggiamento che comportano, essendo le fibre aramidiche dell'anima già danneggiate da meccanismi foto-degradativi indotti con l'esposizione alla radiazione luminosa.

Per la scelta della lampada si sono analizzate normative riguardanti omologazione di altri materiali alpinistici come DPI (Dispositivi di Protezione Individuale), alla ricerca di quelle che prevedessero anche un condizionamento dei DPI: a tal riguardo ci si è riferiti alla norma EN 12492 che riguarda l'omologazione dei caschi da arrampicata.

All'interno della suddetta norma si prevede l'esposizione della calotta dei caschi ad una radiazione prodotta da una lampada ad arco di xeno di 450 watt ad una distanza di 150 mm per una durata di 400 ore.[11]

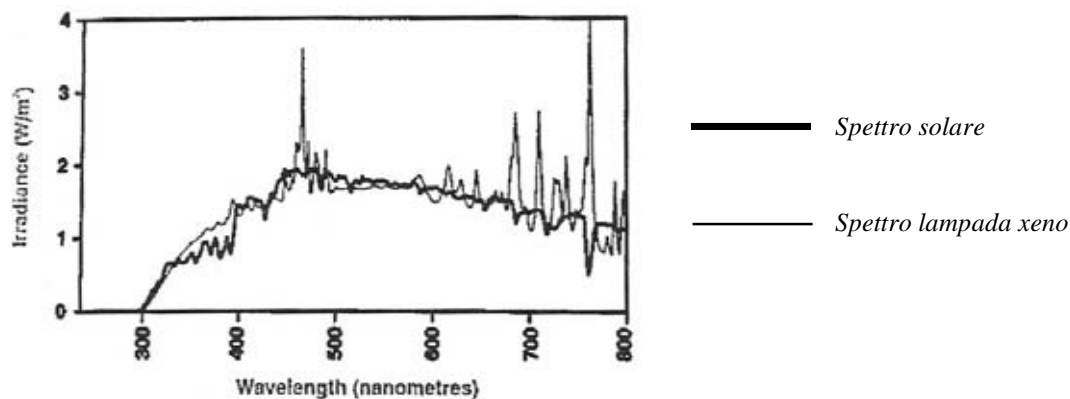


Figura 3-7 Confronto spettro radiazione solare e spettro lampada ad arco di xeno [15]

La particolarità delle lampade ad arco di xeno è che ripropongono lo spettro radiativo molto simile alla luce solare incidente sulla superficie terrestre, come si può vedere dalla Figura 3-6.

Questo permette una facile correlazione tra l'esposizione alla radiazione artificiale della lampada ad arco di xeno e la vera esposizione alla radiazione solare: per far questo si deve disporre dell'irradianza della lampada per il condizionamento e un valore di irradianza solare.

I condizionamenti sono stati eseguiti con le seguenti durate:

- 300 ore di irraggiamento ad una distanza di 20 cm dal bulbo della lampada;
- 400 ore di irraggiamento ad una distanza di 20 cm dal bulbo della lampada.

Mentre per la durata dell'irraggiamento, come già detto sopra, ci si è affidati alla EN 12492, per la distanza dal bulbo ci si è regolati basandosi sull'irradianza della lampada di cui disponeva lo strumento che verrà meglio descritto nel capitolo seguente, ma di cui si riportano in Tabella 6 i valori di irradianza.[12]

1 Sun = 1000 W/m ²		
XBO450 OFR OSRAM irradiance (W/m ²)	Distance from the bulb d (mm)	Equivalent Number of Suns AM1
466.868	300	0.47
672.289	250	0.67
1050.452	200	1.05
1867.471	150	1.87
4201.809	100	4.20
16807.237	050	16.81

Tabella 6 Valori di irradianza della lampada XBO450 OFR OSRAM [12]

Come si può vedere dalla Tabella 6 a distanze crescenti dal bulbo di ha una diminuzione di irradianza della lampada e conseguentemente un minor effetto foto-degradativo a parità di durata d'esposizione. Si è optato per la minima distanza che non comportasse probabile fusione della calza esterna (PA6 o PET) durante l'esposizione.

Soventemente quando si parla di test d'invecchiamento artificiale sorge il problema di una corretta correlazione con l'invecchiamento naturale, ovvero con gli effetti che provocherebbe l'esposizione dei campioni direttamente alla radiazione solare: in particolare per quanto riguarda i test di invecchiamento accelerato non è facile delineare una corrispondenza tra durata condizionamento e equivalente esposizione alla radiazione solare.

Per tentare di elidere quanto più possibile questo problema si sono ricercati i valori di radiazione solare negli archivi ARPAV, valori che vengono registrati dalle stazioni metereologiche automatiche disposte nelle varie zone della regione.

Nell'analizzare i dati a disposizione di ARPAV ci si è focalizzati sulle rilevazioni effettuate dalla stazione metereologica di Passo Pordoi: essendo posizionato il passo a quota 2239 mslm fornisce dati quanto più in linea possibile con gli aspetti già ampiamente discussi, ovvero la necessità di mantenere uno stretto contatto con il mondo dell'alpinismo in tutto lo studio. Ottengo, infatti, valori corrispondenti all'esposizione ad alta quota, ben superiori a quelli per esposizioni al livello del mare. I dati analizzati comprendono la misura quotidiana della *radiazione solare globale* (MJ/m²) dal 1994 al 2015, permettendo di ottenere una media annuale della stessa.

Sebbene si tratti di una *radiazione solare globale* non è errato prenderla come parametro di riferimento per calcolare il tempo equivalente dell'esposizione al test accelerato con la lampada allo xeno.

Dalla Tabella 7 è possibile ricavare il valore di irradianza a 200 mm in (W/m²) che può essere facilmente trasformato in (MJ/m²) moltiplicando per un fattore di conversione:

$$\left(\frac{MJ}{m^2}\right) \text{ di condizionamento} = \text{irradianza}\left(\frac{W}{m^2}\right) \cdot (h \text{ condizionamento}) \cdot (3600) \cdot (10^{-6}) \quad (3.1)$$

Sostituendo al secondo membro dell'equazione il valore di irradianza (W/m²) e la durata del condizionamento in ore, si ottiene il quantitativo di energia in (MJ/m²) corrispondente al condizionamento effettuato.

Di qui è facile conoscere la durata equivalente di un'esposizione naturale: mediando, come già detto, la radiazione solare globale registrata mensilmente a Passo Pordoi dal 1994 al 2015 si ricava un valore corrispondente ad un anno di esposizione. Questo valore una volta diviso per le ore costituenti un anno darà, in prima approssimazione, il valore di radiazione che arriva in un'ora nell'ambiente naturale considerato.

Dividendo il valore precedentemente ottenuto attraverso l'equazione (3.1) per il valore di radiazione globale reale di un'ora a Passo Pordoi si otterrà il numero di ore di invecchiamento naturale corrispondenti al condizionamento.

Di seguito (Tabella 7) sono riportati il calcolo del tempo equivalente d'esposizione in ambiente per condizionamenti di 300 e 400 ore alla radiazione della lampada ad arco di xeno.

Radiazione globale P.Pordoi media annuale (MJ/m ²)	Radiazione totale media in un giorno (MJ/m ²)	Irradianza lampada xbo a 200mm (W/m ²)	Radiazione lampada in 1h a 200mm (MJ/m ²)	Ore condizionamento	Numero giorni equivalenti P.Pordoi
4673.1	12.80	1050.452	3.78	400	118.15
				300	88.61

Tabella 7 Calcolo dei giorni equivalenti di esposizione a P.Pordoi

Nella delineazione delle linee guida per i condizionamenti si è preso in considerazione anche un altro aspetto fondamentale: non è raro trovare cordini abbandonati in cui la calza degli stessi risulti danneggiata, permettendo dunque l'esposizione dell'anima dei cordini direttamente alle radiazioni solari.

Si è optato dunque per disporre un set di condizionamenti in cui si recide la calza esterna senza interessare le fibre dell'anima interna, permettendo l'irraggiamento dell'anima senza la presenza della calza esterna nel ruolo di barriera delle radiazioni.

In questo modo è possibile valutare anche quanto la calza aiuti a schermare l'anima rendendo meno efficiente il meccanismo foto-degradativo assorbendo parte della radiazione incidente:

ricordando che i cordini analizzati differiscono, sia come percentuale di calza rispetto al totale, che come materiale della calza, è possibile trovare riscontro di come vari la schermatura prodotta dalla calza in base alle caratteristiche della stessa.

Di seguito, in Tabella 8 sono riportate le caratteristiche delle calze dei cordini analizzati.

CORDINO	MATERIALE CALZA	PERCENTUALE CALZA
MARLOW	Poliestere (PET)	76.6%
BEAL	PA6	32%
KONG	PA6	46%

Tabella 8 caratteristiche calze cordini

Per riassumere gli aspetti su cui si è focalizzata l'attenzione in termini di resistenza agli UV ci si è concentrati su:

- Condizionamento per tempi di 300 o 400 ore;
- Affaticamento su spigolo dopo condizionamento;
- Condizionamento con calza integra e calza tagliata.

L'insorgere di meccanismi fotodegradativi è stato valutato, sulla base della letteratura scientifica in merito, tramite indagine ATR FTIR generando spettri di campioni condizionati in sovrapposizione con spettri di campioni non condizionati per valutarne la differenza. [13]

Oltre ad analisi strumentali si sono valutati gli effetti dell'irraggiamento sulla base della resistenza residua a trazione dei cordini dal momento che l'insorgere di effetti fotodegradativi determina verosimilmente una perdita di proprietà meccaniche: la modificazione e rottura delle catene polimeriche per effetti legati alla radiazione ultravioletta sono traducibili in perdite di resistenza meccanica.

3.1.2 Variabili dipendenti

3.1.2.1 Resistenza a rottura residua F_r

Come già detto gli effetti dei condizionamenti e affaticamenti attuati secondo le variabili indipendenti appena descritte sono valutate in termini di danneggiamento effettivo che producono alla struttura dei cordini.

L'entità dei danneggiamenti è rilevabile attraverso la perdita di proprietà meccaniche che i cordini dimostrano e, quindi, sondabile attraverso la misurazione della resistenza a rottura che essi offrono.

Si definisce dunque la *resistenza a rottura residua* come metodo d'indagine: questa è ricavabile mediante prova a trazione secondo i dettami della norma UNI EN-564.

3.1.2.2 Perdita di resistenza percentuale $\Delta F_{r\%}$

Una volta ricavata la *resistenza a rottura residua* facilmente è possibile ricavare un altro indice di controllo del danneggiamento indotto: si è optato per il calcolo della *perdita di resistenza percentuale* rispetto al cordino vergine, ovvero testato come appena fabbricato dal produttore.

Quest'ultimo indice è stato ricavato come:

$$\Delta F_{r\%} = \frac{F_r - F_r'}{F_r} \cdot 100$$

dove

- F_r è la resistenza a rottura del cordino vergine;
- F_r' è la resistenza a rottura del cordino condizionato/affaticato.

4 Descrizione della strumentazione

Si prosegue con la descrizione dello studio nella parte riguardante la strumentazione utilizzata. Ci si riferirà nello specifico alla parte strumentale suddividendo l'esposizione in sezioni attinenti a:

- Affaticamento dei provini
- Misura delle proprietà meccaniche
- Condizionamento UV dei provini
- Analisi strumentali (FTIR, SEM)

4.1 Affaticamento dei provini

I provini da affaticare sono serrati tra due piastre 600x80x20mm con spigolo raccordato R5 o R0.5: la piastra mantenuta orizzontale permette al provino, dopo che vi è appesa una massa ad una data distanza dallo spigolo della stessa, di flettere con un angolo di deflessione rispetto all'asse del cordino pressoché retto.

Una delle due piastre di alluminio è collegata lungo l'asse longitudinale ad un albero rotante: questo, collegato all'estremità ad un attuatore pneumatico, ruota alternativamente in senso orario e antiorario di 180°, facendo quindi ruotare anche la piastra di 180° lungo l'asse longitudinale.

I cordini serrati tra le piastre dunque sviluppano sulla stessa sezione all'interno di un ciclo il piegamento in due direzioni opposte. La Figura 4-1 mostra quanto appena descritto.



Figura 4-1 Macchinario per affaticamento

I cordini sono serrati tra le piastre attraverso dei morsetti posti in corrispondenza di ognuno dei tre provini affaticabili nel caso dell'utilizzo della massa da 5 Kg.

L'automatismo è alimentato da un compressore ad esso collegato tramite un filtro e regolatore di flusso: i pistoni pneumatici dell'attuatore per poter ruotare l'albero necessitano di pressione costante di 4 bar.

Nel ritorno alla posizione di riposo l'attuatore è aiutato da un contrappeso per effetto carrucola grazie ad una puleggia solidale al soffitto della struttura in cui è alloggiata l'apparecchiatura di affaticamento.

È stato scelto a catalogo l'attuatore Camozzi della serie 69 F con rotazione a 180° con alesaggio dei pistoni pari a 40 mm (codice prodotto 69-040-180F).

La capacità dell'attuatore permette di affaticare contemporaneamente 3 provini nella configurazione con massa appesa di 5 Kg, mentre per la configurazione con massa di 20 Kg permette l'affaticamento di un solo provino alla volta.

L'apparato è controllato da un contatore elettronico su cui vengono impostati i cicli di funzionamento dell'attuatore a seconda della necessità il quale ferma il funzionamento al termine del numero di cicli impostati, come mostrato in Figura 4-1.

4.2 Misura delle proprietà meccaniche

Come già detto, dopo l'affaticamento dei provini si sono caratterizzati dal punto di vista meccanico secondo le prescrizioni della norma UNI EN-564, al fine di rilevare la resistenza a rottura residua dei provini affaticati e il calcolo di tutte le variabili già descritte nel Capitolo 3.

A tal fine sono stati sottoposti a trazione con la macchina a trazione orizzontale presente in laboratorio provini affaticati con lunghezza di 2200 mm.

Essa è costituita di due tamburi su cui sono avvolti e serrati i capi dei provini in modo da non avere introduzione di nodi per il bloccaggio (i nodi introducono amplificazione degli sforzi in corde e cordini, difatti tali elementi se sottoposti a trazione in presenza di un nodo tenderanno a rompersi sempre in prossimità dei nodi).

Uno dei due tamburi è fisso mentre l'altro è mobile: collegato ad un motore elettrico che ne determina il movimento su guide cilindriche con escursione fino a 2600 mm.

Il carico applicato ai provini è misurato con cella di carico HBM RSCCC3/5ton da 50000 N.

Questa apparecchiatura fornisce dati riguardanti il carico sopportato dal provino durante la trazione in funzione del tempo.

In Figura 4-2 è mostrata tale apparecchiatura, presente in laboratorio CSMT del CAI.



Figura 4-2 Macchina a trazione orizzontale

4.3 Camera di condizionamento UV

Per condizionare i provini per lo studio dell'influenza delle radiazioni UV ci si è appoggiati a DOLOMITICERT di Longarone (BL) che si occupa della certificazione di dispositivi di protezione individuale, rivolgendo particolare attenzione al settore sportivo.

Come già detto per il condizionamento ci si è affidati ai dettami della norma EN 12492 per caschi da alpinismo: a tal fine si è sfruttata la cella climatica presente in DOLOMITICERT che permette l'esposizione dei provini alla radiazione emessa da una lampada ad arco di XENO da 450W.

La lampada in questione è OSRAM XBO-450 W/4 con involucro in quarzo: questo permette di avere spettro di radiazione quanto più vicino alla radiazione solare che penetra l'atmosfera fino alla crosta terrestre, sebbene vi siano nello spettro emesso quantità rilevanti di radiazione infrarossa, con picchi maggiori rispetto alla luce solare, come si vede in Figura 4-3 nelle lunghezze d'onda tra 600 e 800 nm.

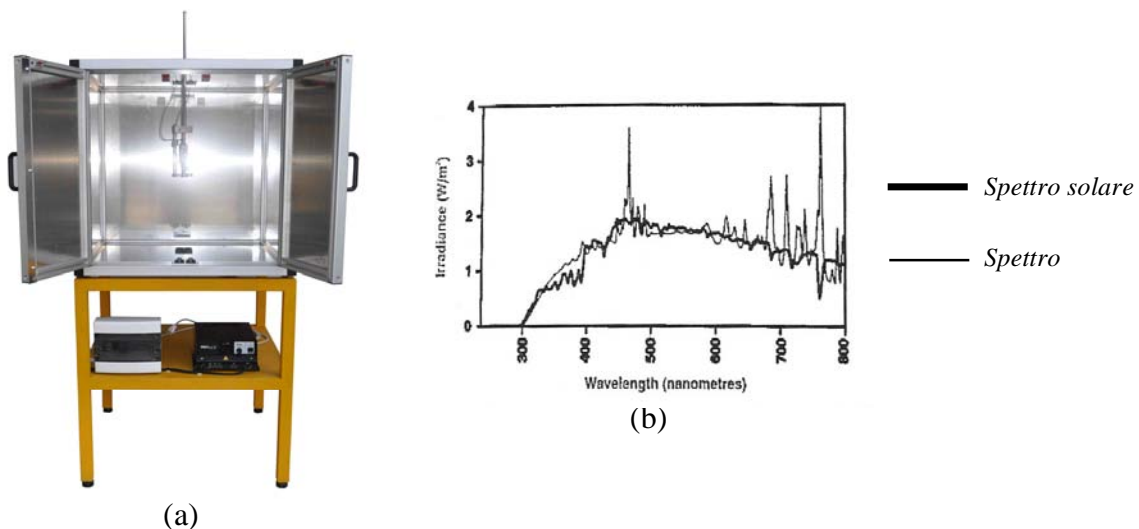


Figura 4-3 (a) Camera di condizionamento; (b) confronto spettro lampada arco Xenon-luce solare

L'apparecchiatura è progettata e prodotta da AD ENGINEERING come prodotto UVX 450W1450: non è prevista strumentazione per il filtraggio della radiazione nella parte della lunghezza d'onda degli infrarossi, dal momento che la normativa EN 12492, per la quale viene utilizzata, non prevede tale prescrizione.

4.4 Analisi strumentale ATR FTIR, ESEM

L'analisi strumentale è stata introdotta nello studio con l'ottica di valutare, quantitativamente da una parte, e qualitativamente dall'altra l'effetto dell'affaticamento e del condizionamento cui sono stati sottoposti i provini.

4.4.1 ATR FTIR

Per validare l'insorgenza di un meccanismo fotodegradativo e valutarne l'effetto sulla struttura molecolare delle catene poliammidiche del Kevlar si è utilizzato un'analisi spettrofotometrica IR in modalità ATR ovvero a *riflettanza totale attenuata*.

La penetrazione del raggio IR è di pochi micron, quindi è sostanzialmente una tecnica di superficie ed è funzione del cristallo utilizzato per la misura. È di veloce applicazione non essendo necessaria nessuna preparazione del campione.

La risposta del campione è funzione della zona di assorbimento e pertanto risultano diversi dagli spettri ottenuti in modalità di trasmissione. Gli spettri sono facilmente trasformati in spettri di trasmissione una volta noto l'indice di rifrazione del materiale utilizzato.

Utilizzando sempre le stesse condizioni operative (pressione del bloccaggio del campione) gli spettri sono molto riproducibili.

Nel nostro lavoro dal momento che si è lavorato solamente con la tecnica ATR, nelle medesime condizioni per tutti i provini, per evidenziare le differenze di assorbimento tra gli spettri dei vari campioni di Kevlar si sono eseguite le differenze tra i vari spettri utilizzando i cosiddetti *spettri differenza*.

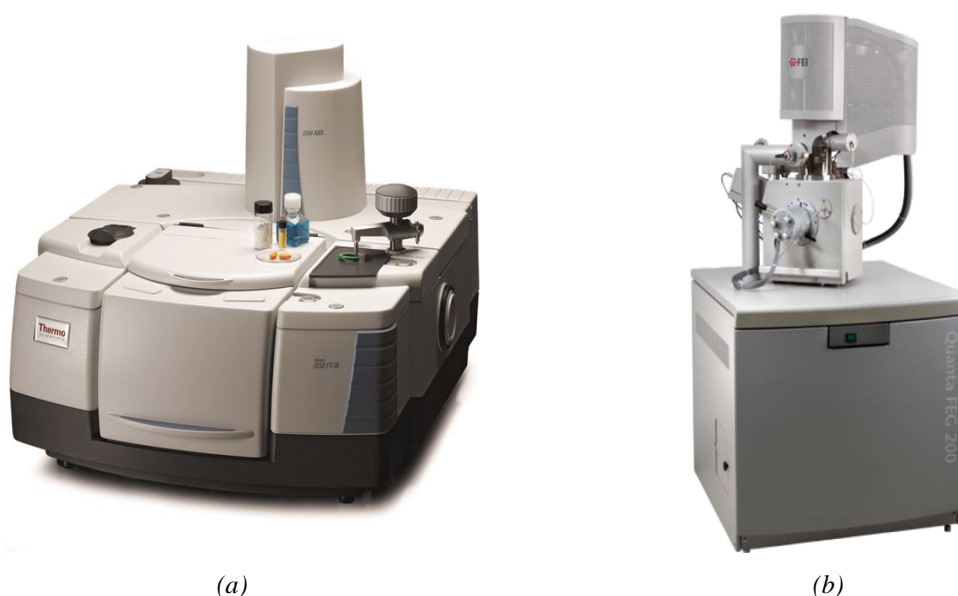


Figura 4-4 (a)ATR FTIR e (b) ESEM utilizzati nelle analisi strumentali

Per le analisi FTIR ci si è appoggiati al laboratorio del PEG, *Polymer Engineering Group*, dell'Università di Padova che ha permesso di ricavare gli spettri utilizzando uno spettrofotometro Nicolet IS 50 Thermoscientific in modalità ATR con cristallo in diamante.

Questo strumento ha permesso di ottenere spettri acquisendoli con scansioni in lunghezze d'onda λ compresa tra 4000 e 650 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} .

4.4.2 ESEM

Per quanto riguarda l'analisi morfologica condotta su alcuni dei provini dopo averne misurato la resistenza residua, si è sfruttato un *Environmental Scanning Electron Microscope*, ESEM, presente nei laboratori del CEASC (Centro di Analisi e Servizi per la Certificazione) dell'Università degli Studi di Padova.

Si è utilizzato uno strumento ESEM per la facilità di preparazione dei campioni: con questo tipo di strumenti non è necessario introdurre una metallizzazione del campione per effettuare l'analisi, sebbene il campione sia elettricamente isolante.

Lo strumento utilizzato è il FEI QUANTA 200 il quale permette di lavorare sia ad alto che a basso vuoto rilevando elettroni secondari, retrodiffusi e permette di ottenere analisi ai raggi x per conoscere la composizione puntuale del materiale del provino.

Lo strumento ha 3.0 nm di risoluzione con voltaggio di 30 kV mentre scende a 10 nm di risoluzione con funzionamento a 3 kV. La differenza di potenziale che può essere applicata tra provino e rilevatore varia dai 200 V ai 30 kV.

5 Descrizione della procedura sperimentale

Nel Capitolo 3 sono state presentate le variabili operative che durante lo studio sono state giostrate, verranno ora invece presentate le modalità in cui sono state incrociate tentando di creare uno spettro di casistiche sperimentali il quanto più ampio possibile.

Tutte le configurazioni sperimentali sono state tradotte in risultati sulla base della media dei risultati di tre provini.

Ogni provino è uno spezzone di cordino della lunghezza di 2200 mm prelevato da matassa di una stessa produzione per ogni tipologia testata, come già detto si tratta della misura minima per garantire il posizionamento adeguato sui tamburi della macchina a trazione orizzontale.

5.1 Affaticamento

I provini di lunghezza 2200 mm sono stati affaticati serrando il provino tra le piastre del macchinario utilizzato per l'affaticamento in modo da avere la sezione della mezzeria del provino in corrispondenza dello spigolo d'affaticamento: a 200 mm dalla sezione sollecitata si è posizionata la massa agganciandola tramite gancio o moschettone ad un'asola creata sul cordino.

Questa distanza è stata scelta per evitare che la massa oscilli eccessivamente durante le rotazioni della piastra, per evitare dunque che si introducano diversi tipi di sollecitazioni non costanti durante ogni ciclo sulla sezione interessata dall'affaticamento.

Per la scelta dei vari set di cicli a cui sottoporre i provini si è effettuato uno studio preliminare su cordino BEAL con diametro da 5.5 mm.

È stato sottoposto a cicli di affaticamento con numero

- (50, 100, 150, 200, 400, 600, 800, 1000, 1500) cicli su spigolo raccordato R5;
- (50, 100, 150, 200, 400, 600, 800, 1000, 1500) cicli su spigolo raccordato R0.5 (90°).

Entrambe le tipologie di prova (R5 e R0.5-90°) sono state eseguite con massa da 5 kg.

Si è proceduti con la misurazione della resistenza residua a rottura F_r dei provini, calcolandone anche la perdita di resistenza percentuale $\Delta F_{r\%}$.

È stato così possibile costruire grafici $(N_{cicli} - F_{rottura})$ oppure $(N_{cicli} - \Delta F_{rottura\%})$, come riportato in Figura 5-1 dove vengono riportati grafici sia per lo spigolo R5 che per spigolo R0.5 (90°).

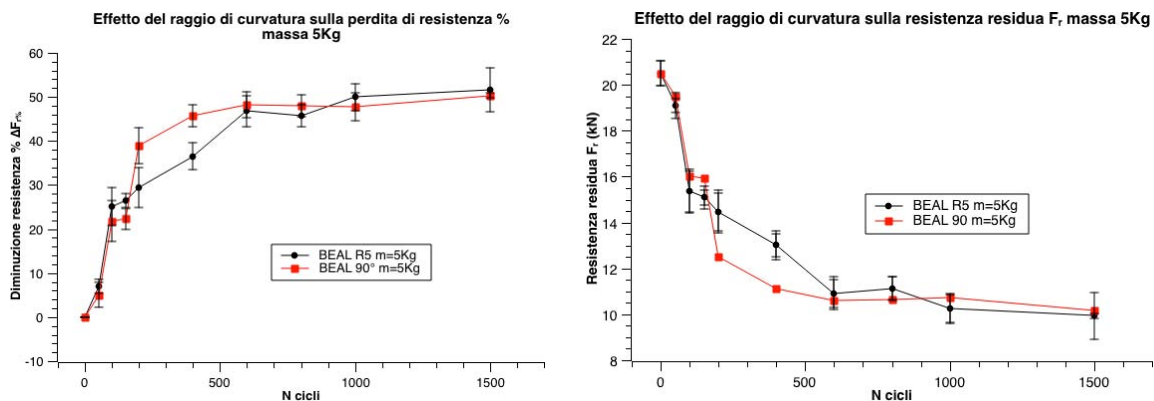


Figura 5-1 grafici ΔF_r vs N cicli e F_r vs N cicli per BEAL diametro 5.5 mm massa 5kg

Come si può notare per alto numero di cicli, ovvero numero di cicli superiore a 600, entrambe le curve (R5 e spigolo 90°) tendono a stabilizzarsi attorno ad un valore del 50% per quanto riguarda la perdita di resistenza percentuale come pure attorno ai 10 kN per la resistenza a trazione residua.

In riferimento al comportamento a basso numero di cicli, si nota innanzitutto che per 50 cicli l'affaticamento è praticamente influente ($\Delta F_{r\%} < 10\%$), come pure nel passaggio da 100 a 150 cicli si abbia differenza in termini di $\Delta F_{r\%}$ di pochi punti percentuali per entrambi i raggi di curvatura dello spigolo.

Questa prima analisi sperimentale ha portato a definire un set di cicli più ridotto per la caratterizzazione dei cordini a fatica. Mantenendo comunque le prove preliminari fatte per BEAL diametro 5.5mm, per gli altri cordini (Kong e Marlow) si sono disposte invece prove con numero di cicli:

- (100, 200, 400, 600, 1000, 1500) con massa 5 kg e raggio R5;
- (100, 200, 400, 600, 1000, 1500) con massa 5 kg e raggio R0.5(90°).

A seguito degli studi preliminari a cui ci si riferisce, si è rivolta l'attenzione all'influenza del carico applicato al cordino, optando per l'utilizzo di una massa da 20 kg: l'aumento della massa comporta, in linea di principio, un maggiore carico e quindi sollecitazione all'interno della sezione soggetta all'affaticamento.

In questa configurazione, come già detto si è potuto affaticare un provino per volta a causa della scarsa capacità dell'attuatore di imprimere momento opportuno alla movimentazione della piastra nel caso di più provini con 20 kg appesi.

Dato l'elevato sforzo richiesto all'attuatore nell'affaticare i provini in questa configurazione, si sono svolte queste prove al fine di tutto lo studio, solamente sul cordino di tipo BEAL con diametro 5.5 mm. Nel proseguire con altre campagne questo studio si predisporrà per eseguire tali prove anche per cordini con gli altri diametri.

Si è dunque effettuato lo studio sul cordino BEAL da 5.5mm con:

- (50, 100, 200, 400, 600, 1000, 1500) cicli con massa da 20 kg e spigolo R5;
- (50, 100, 200, 400, 600, 1000, 1500) cicli con massa da 20 kg e spigolo R0.5(90°).

5.2 Condizionamento UV

Come già detto nel paragrafo dedicato del Capitolo 3, il condizionamento UV è stato eseguito sfruttando l'apparecchiatura presso DOLOMITICERT utilizzata per il condizionamento dei caschi da alpinismo: è stato possibile appendere i cordini ad una grata posizionata nella parte superiore della struttura, potendoli disporre in modo da condizionarne preferenzialmente la parte centrale.

Osservando che durante la prova di trazione la rottura degli spezzoni avviene in corrispondenza del punto di affaticamento (o in corrispondenza di uno dei due tamburi se il cordino non è affaticato), oltre al fatto che l'affaticamento avviene sulla sezione di mezzeria della lunghezza del cordino, nonché prendendo in considerazione il fatto che i primi 900 mm a partire dalle estremità non subiscono affaticamento né concorrono alla resistenza a trazione poiché avvolti ai tamburi, si è optato per il condizionamento preferenziale della parte centrale dei provini.

Avvolti alle estremità si sono agganciati alla grata superiore ad una distanza di 200 mm dalla sorgente luminosa esponendo di 400 mm centrali del cordino.

Alla distanza di 200 mm dalla sorgente i provini sono investiti con radiazione della lampada ad arco di xeno per durate programmate di 300 e 400 h permettendo così di valutare come la durata dell'esposizione influisca sull'entità del meccanismo fotodegradativo: i provini condizionati sono stati successivamente sottoposti ad indagine FTIR per determinare l'insorgere di tale meccanismo, nonché ad affaticamento per determinare l'influenza dell'esposizione alla luce solare e della sua durata sulle caratteristiche meccaniche dei cordini.

Queste prove sono state effettuate sui tre diversi tipi di cordino per valutare, come già detto, l'influenza della calza sulla protezione dalle radiazioni UV: i cordini da 5.5mm e 6mm oltre che per il diametro differiscono infatti anche per la percentuale in peso della calza di PA6, mentre il cordino da 4 mm possiede calza in PET che è noto avere una maggior resistenza agli UV.

Volendo, per l'appunto, determinare l'influenza della calza si è predisposto il condizionamento dei cordini eliminandola, permettendo dunque di esporre solamente l'anima aramidica dei cordini alle radiazioni. Questo è stato valutato opportuno non solo dal punto di vista scientifico, ma anche per il



Figura 5-2 posizionamento cordini in camera UV

fatto che sovente si trovano abbandonati in parete cordini in cui la calza esterna non presenta perfetta continuità strutturale.

Le prove sono state effettuate esponendo dapprima cordini KONG da 6mm alla radiazione per una durata di 300 ore, si è successivamente affaticato gli stessi con massa da 5 kg e raggio R5 per valutare l'influenza dei raggi UV e dell'eventuale meccanismo fotodegradativo sulla resistenza a flessione delle fibre dell'anima: si è optato per lo spigolo R5 poiché dai risultati dell'affaticamento senza condizionamento è risultato essere il più gravoso per quanto riguarda il danneggiamento delle fibre dell'anima per tutti i tipi di cordino.

I cicli decisi per tale affaticamento per un confronto diretto con i KONG 6mm non condizionati sono:

- (100, 400, 600, 1000) cicli con massa 5 kg e raggio R5.

Nelle due campagne di condizionamento successive, tutte della durata di 400 ore, sono stati condizionati provini con le modalità seguenti:

- cordini da 6mm, 5.5mm e 4 mm con calza integra;
- cordini da 6mm, 5.5mm e 4 mm con calza asportata;
- cordino da 5.5mm con successivo affaticamento per 600 cicli con massa 5 kg e raggio R5;
- cordino da 6mm con successivo affaticamento per 600 e 1000 cicli con massa 5 kg e raggio R5.

Come si può notare i cicli di condizionamento sono sempre antecedenti ai cicli di affaticamento. Sebbene fosse più realistico dal punto di vista alpinistico alternare cicli di affaticamento con cicli di condizionamento, ciò non è stato possibile per esigenze logistiche: si è optato, ancora una volta, per la configurazione più gravosa, ovvero la sollecitazione meccanica a flessione di fibre in cui si sia già instaurato un meccanismo di degradazione fotocatalitica, prevedendo a tal fine l'affaticamento a seguito del periodo di condizionamento.

Come per i provini solamente affaticati ne è stata misurata la resistenza a trazione residua F_r' e calcolata la perdita di resistenza percentuale $\Delta F_{r\%}$.

In particolare nel calcolo di quest'ultima per i provini con calza recisa sono doverose delle

Come già detto per calcolare $\Delta F_{r\%}$ ci si riferisce alla formulazione

$$\Delta F_{r\%} = \frac{F_r - F_r'}{F_r} \cdot 100$$

in cui F_r è la resistenza a trazione di riferimento del cordino vergine, mentre F_r' è la resistenza a trazione del cordino dopo condizionamento/affaticamento. Per poter calcolare l'effetto protettivo della calza e correlare la percentuale e la tipologia di calza dei tre diversi tipi di cordino è necessario prendere come riferimento la F_r dei vari tipi di cordino non condizionati e anch'essi con la calza recisa: mettendo a confronto i dati così ricavati con i dati ricavati per provini condizionati con calza integra, è possibile valutare l'effetto di protezione della calza essendo la resistenza meccanica (e di conseguenza la perdita di resistenza meccanica) indice di salute delle catene polimeriche nella struttura delle fibre aramidiche dell'anima dei cordini.

5.4 Analisi strumentali

Per dare una spiegazione al comportamento dimostrato dai campioni studiati con i parametri secondo le modalità descritte nel paragrafo 5.3, ci si è avvalsi di tecniche strumentali quali FTIR e ESEM.

5.4.1 ATR FTIR

Questa tecnica permette di valutare la modificazione dei gruppi funzionali all'interno della struttura polimerica a seguito di meccanismi fotocatalitici. Si è sfruttata dunque per tentare di rilevare eventuali insorgenze di tali meccanismi nei provini condizionati con esposizione alla radiazione della lampada allo xeno, confrontandoli con spettri dei provini non condizionati.

Si sono analizzati provini che hanno subito un condizionamento per 400h con calza esterna di tutti e tre i tipi di cordino (Marlow, Beal e Kong) e cordini non condizionati. Questi ultimi sono stati analizzati con il fine di fornire uno spettro di riferimento per valutare eventuali insorgenze di nuovi picchi negli spettri dei cordini condizionati, picchi che verosimilmente delineano la formazione di nuovi gruppi funzionali nella catena polimerica delle fibre a seguito di meccanismi fotocatalitici indotti dai condizionamenti.

Gli spettri sono poi stati analizzati mediante sovrapposizione o mediante generazione di spettri differenza, permettendo quest'ultimi una più facile individuazione delle varie differenze spettrali presenti.

Essendo d'interesse lo studio della fotodegradazione del Kevlar, si sono analizzate solamente le fibre dell'anima e, in particolare, si è rivolta l'attenzione alle fibre dei trefoli più esterni avendo subito questi maggior irraggiamento delle fibre più interne.

Sono stati analizzati i seguenti campioni:

- BEAL 400 ore di esposizione;
- BEAL 0 ore di esposizione (riferimento);
- KONG 400 ore di esposizione;
- KONG 0 ore di esposizione (riferimento);
- MARLOW 400 ore di esposizione;
- MARLOW 0 ore di esposizione.

5.4.2 ESEM

Attraverso l'indagine morfologica ottenuta grazie a microscopia elettronica a scansione di tipo ESEM si è cercato di creare una correlazione tra il comportamento meccanico dimostrato dai cordini affaticati e condizionati (e successivamente affaticati) e la struttura delle fibre.

L'analisi è stata condotta sui provini già sottoposti alla prova di trazione: si è potuto dunque valutare la differenza nelle superfici di frattura dei trefoli di fibre, nonché nella tipologia di danneggiamento presente nelle fibre al variare delle condizioni di affaticamento.

Quest'indagine è stata condotta dopo aver ultimato le campagne di affaticamento e condizionamento: avendo già a disposizione i dati della caratterizzazione meccanica dei provini è stato più semplice individuare i provini da analizzare e su quali aspetti focalizzare l'attenzione.

Le prove sono state eseguite sfruttando il segnale di elettroni secondari in una camera mantenuta a basso vuoto (5×10^{-1} torr) con differenza di potenziale pari a 20 kV.

I provini analizzati, riportati in tabella, derivano da provini delle campagne di prova su BEAL 5.5mm e KONG 6mm.

Tipologia cordino	Condizionamento	N cicli	Massa	Raggio
BEAL 5.5mm	0h	400	5 kg	R5
	0h	400	20 kg	R5
	0h	400	20 kg	90°
	0h	600	5 kg	R5
	400h	600	5 kg	R5
KONG 6mm	0h	0		
	0h	600	5 kg	R5
	0h	1000	5 kg	R5
	300h	1000	5 kg	R5
	400h	0		
	400h	600	5 kg	R5

Tabella 9 Provini SEM

6 Analisi dei risultati

I risultati delle campagne di prove saranno analizzati scorporandoli in sottogruppi: dapprima si analizzeranno i risultati delle prove meccaniche per poi spostare l'attenzione sugli effetti del condizionamento UV e del successivo affaticamento. Infine si tenterà di fornire spiegazioni da un punto di vista più legato alla scienza dei materiali, attraverso l'osservazione dei risultati delle analisi strumentali ESEM e ATR-FTIR.

6.1 Affaticamento

Le prove successive alle campagne di affaticamento saranno prese in considerazione valutando singolarmente i risultati per famiglia di cordino, per poi affiancare tali risultati dandone una visione più ampia.

6.1.1 Marlow 4 mm

Si prende in esame inizialmente il cordino con diametro 4 mm essendo i risultati di estremamente facile analisi.

In Figura 6-1(a) si può vedere il grafico della resistenza residua a trazione F_r in funzione del numero di cicli cui i provini sono stati sottoposti nella configurazione con raggio R5 o R0.5 e massa da 5 kg. Come si può notare non vi sono differenze tra il comportamento dimostrato per provini sottoposti ad affaticamento su R0.5 o R5: in entrambi i casi incorro in una diminuzione della resistenza a trazione pari a circa il 10 % (per la perdita di resistenza a trazione percentuale si faccia riferimento alla Figura 6-1b) solamente dopo 100 cicli. Questo valore è mantenuto all'incirca costante con piccole oscillazioni attorno ad un $\Delta F_{r\%}$ pari al 10% per tutta la gamma di cicli testati: per questo motivo dopo aver prodotto un set completo (100, 200, 400, 600, 1000, 1500 cicli) per lo spigolo R0.5 (90°), per la configurazione con R5 si sono testati solamente provini a 100, 200 e 1500 cicli.

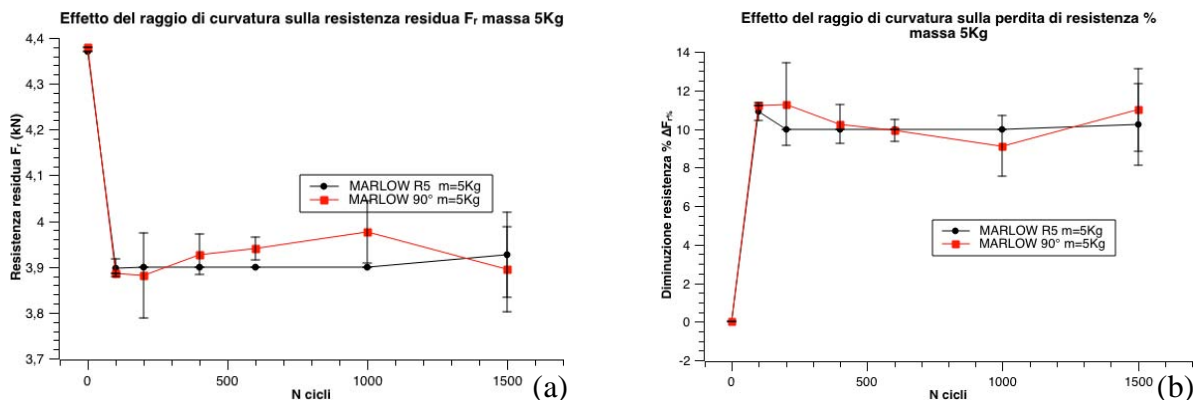


Figura 6-1 Grafici resistenza residua (a) e perdita resistenza percentuale (b) cordino Marlow 4 mm

Come denotano i grafici in Figura 6-1 non ho diversità nel comportamento rispetto alla curva prodotta per R0.5 (90°).

L'andamento dunque può essere assunto costante già dopo un basso numero di cicli (100 cicli): il massimo danneggiamento della struttura interna avviene già nella sua massima misura a 100 cicli e non cresce più all'aumentare del numero di cicli.

6.1.2 Kong 6mm

Si passa ora in analisi il comportamento del cordino con diametro 6 mm.

Anch'esso affaticato con massa da 5 kg, per entrambi gli spigoli utilizzati mostra una significativa sovrapposizione delle curve di resistenza residua contro numero di cicli e anche delle curve $\Delta F_r\%$ contro numero di cicli, dal momento che la costruzione di queste ultime è intimamente legata ai valori di F_r (vedi paragrafo 3.1.2). Questo è illustrato rispettivamente in Figura 6-2 (a) e (b).

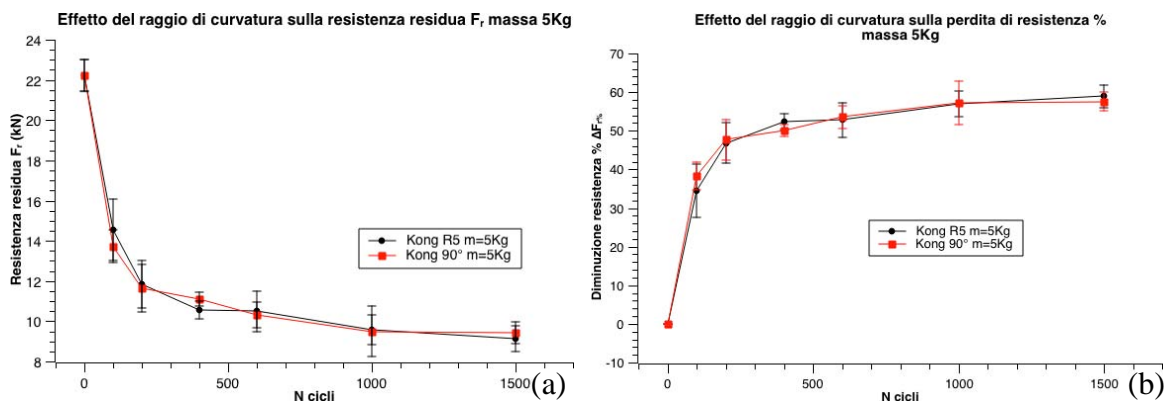


Figura 6-2 Grafici resistenza residua (a) e perdita di resistenza percentuale (b) cordino Kong 6 mm

La tendenza del grafico è diversa da quanto riscontrato per il cordino da 4mm.

Difatti, ad una prima parte parabolica per basso numero di giri (N cicli < 500) segue una parte a dipendenza lineare dove al variare di un ordine di grandezza del numero di cicli non ho un significativo aumentare della perdita di resistenza percentuale: ho il raggiungimento del massimo grado di danneggiamento delle fibre e dunque della minor resistenza a trazione residua, a 1500 cicli, sebbene già a partire da 600 cicli questa abbia subito una diminuzione che si dimostra stabile dell'ordine del 50-55% rispetto alla resistenza del cordino vergine.

Bisogna prestare attenzione a come il raggio a R5 provochi un maggior danneggiamento alla struttura dell'anima del cordino, seppur si mostri di entità quasi irrisoria e solamente per un elevato numero di cicli: per basso numero di cicli lo spigolo a R0.5 (90°) accelera il danneggiamento rispetto R5, tendenza che tuttavia si inverte per numero di cicli superiore ai 200, dove R5 induce danneggiamenti che diventano comparabili dapprima e poi maggiori di quelli per R0.5.

Ricordando il fatto che sia di debole entità questa differenza, è comunque da tener in considerazione per gli effetti che si dimostreranno nell'affaticamento del cordino BEAL da 5.5mm, effetti che verranno analizzati nel successivo paragrafo (Paragrafo 6.1.3).

6.1.3 Beal 5.5mm

Entriamo ora nell'analisi del comportamento del cordino per cui sono state introdotte più variabili indipendenti: oltre al variare della curvatura dello spigolo di affaticamento, per in cordino in questione si è proceduti con una campagna di affaticamento sfruttando la massa da 20 kg oltre che la massa da 5 kg, volendo indurre maggiori sollecitazioni alla sezione soggetta ad affaticamento.

I risultati verranno discussi di seguito, analizzando separatamente massa da 5 kg e da 20 kg per poi porne a confronto i risultati.

6.1.3.1 Beal 5.5mm massa 5 kg

In Figura 6-3 sono riportati, analogamente a quanto fatto nei paragrafi 6.1.1 e 6.1.2, i grafici F_r e $\Delta F_{r\%}$ contro numero di cicli per Beal 5.5mm.

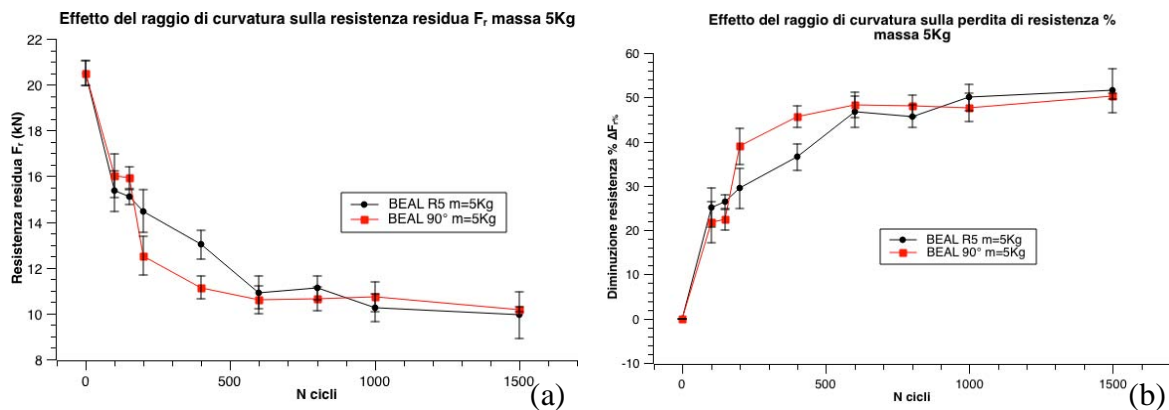


Figura 6-3 Grafici resistenza residua (a) e perdita di resistenza percentuale (b) cordino Beal 5.5 mm m=5kg

Diversamente da quanto riscontrato per Kong, si ha una marcata differenza nel comportamento tra R5 e R0.5(90°): lo spigolo R0.5 (90°) produce un andamento parabolico nella perdita di prestazioni meccaniche dei cordini all'aumentare del numero di cicli, mentre lo spigolo da R5 genera una decrescita meno marcata e con andamento lineare. Sebbene per un basso numero di cicli ($n \text{ cicli} < 400$) questa differenza sia spiccatamente marcata con danneggiamento più elevato per spigolo R0.5(90°), con l'aumentare del numero di cicli questa differenza si assottiglia per generare un'inversione di tendenza ad alto numero di cicli dove R5 genera maggiori danneggiamenti alla struttura fibrosa dell'anima dei cordini.

Anche per il cordino in analisi si nota un progressivo assestamento dei valori per numeri di cicli superiori ai 600: analogamente a quanto visto per Kong, il valore di resistenza residua determinata a 600 cicli con massa da 5 kg può essere indice del massimo danneggiamento in cui l'anima del cordino incorre, dal momento che la variazione di resistenza percentuale non tende ad aumentare marcatamente all'aumentare del numero di cicli oltre i 600.

6.1.3.2 Beal 5.5mm massa 20 kg

Come già esposto nel capitolo 5, per i cordini Beal 5.5mm si è sondato anche l'effetto della massa sull'affaticamento, introducendo cicli di affaticamento con massa da 20 kg.

Analizzando i grafici riportati in Figura 6-4, si nota a prima vista una spiccata differenza tra i danneggiamenti inflitti da R5 e R0.5(90°): introducendo un carico maggiore sulla sezione sollecitata, lo spigolo R5 determina un maggior grado di danneggiamento sulle fibre, portando la resistenza residua dei cordini ad una perdita via via crescente fino al 60 % per 1500 cicli.

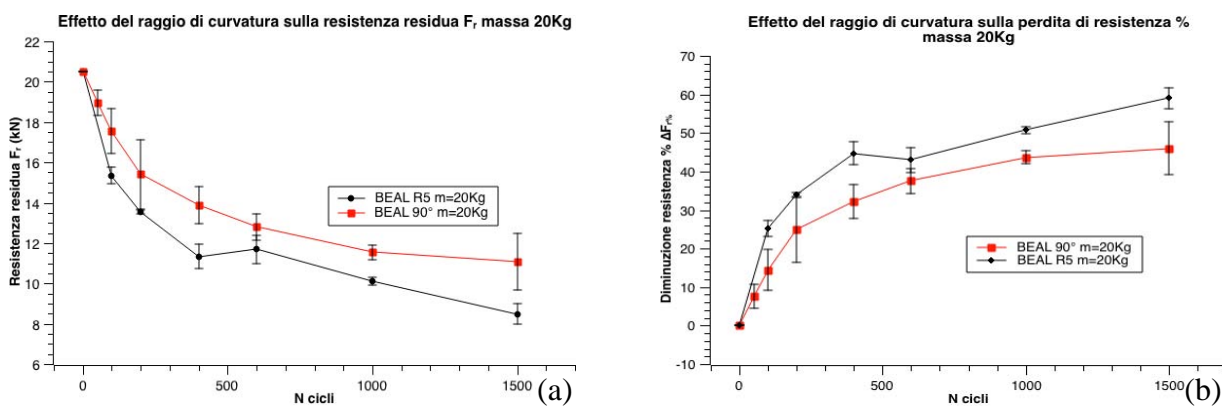


Figura 6-4 Grafici resistenza residua (a) e perdita di resistenza percentuale (b) cordino Beal 5.5 mm m=20 kg

La tendenza delle due curve non varia molto per bassi numeri di cicli rispetto alle curve tracciate per le prove con 5 kg, tuttavia, soprattutto nel caso dello spigolo a R5, ad alti numeri di cicli ho una continua tendenza ad aumentare il danneggiamento inflitto all'aumentare del numero di cicli.

Questo aumento di danneggiamento e di conseguenza la perdita di resistenza percentuale, ad esso intimamente legata, aumentano con minor velocità rispetto all'aumento per basso numero di cicli: non è tuttavia da escludere che effettuando affaticamenti con numero di cicli oltre i 1500 si determini un ulteriore peggioramento delle proprietà meccaniche, soprattutto con spigolo R5, dal momento che non viene dimostrata tendenza ad assestarsi attorno ad un valore come quanto riportato precedentemente per tutti i tipi di cordino con massa da 5 kg.

6.1.3.3 Beal 5.5mm raggio R0.5 (90°)

Dati i risultati per massa 20 kg in cui si notano differenze marcate tra R0.5 e R5, si vuole ora analizzare come varino gli andamenti delle curve rispetto ai grafici ottenuti per affaticamento con 5 kg. A tal fine si riporta in Figura 6-5 un confronto tra affaticamento con massa 5kg e 20 kg, per spigolo con R0.5.

È subito visibile una differenza per la quale non è semplice trovare una spiegazione: cordini con masse appese di 20 kg dimostrano minor degrado delle proprietà meccaniche rispetto all'analogo cordino con massa appesa pari a 5 kg. A rigor di logica sezioni maggiormente sollecitate dovrebbero incorrere in maggiori danneggiamenti dell'anima del cordino, dimostrando peggiori caratteristiche

meccaniche dopo affaticamento, cosa non rispettata per configurazione di affaticamento con spigolo R0.5.

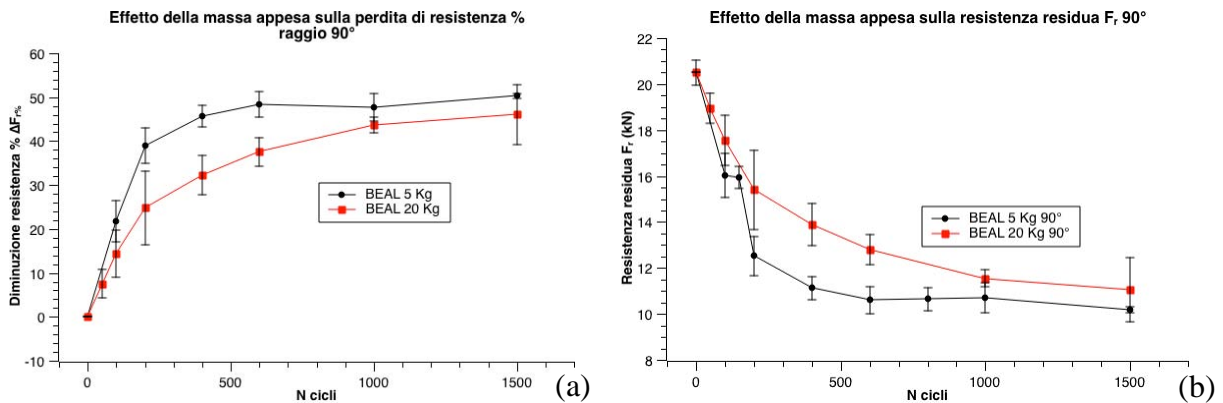


Figura 6-5 Grafici resistenza residua (a) e perdita di resistenza percentuale (b) cordino Beal 5.5 mm R0.5 (90°)

Questa differenza appena descritta tende ad assottigliarsi per alti numeri di cicli, rimanendo tuttavia ben visibile per bassi cicli.

6.1.3.4 Beal 5.5mm raggio R5

Risposte diverse invece si ottengono ponendo a confronto le proprietà meccaniche dei cordini affaticati con massa da 5 e 20 kg e spigolo R5, risultati riportati in Figura 6-6.

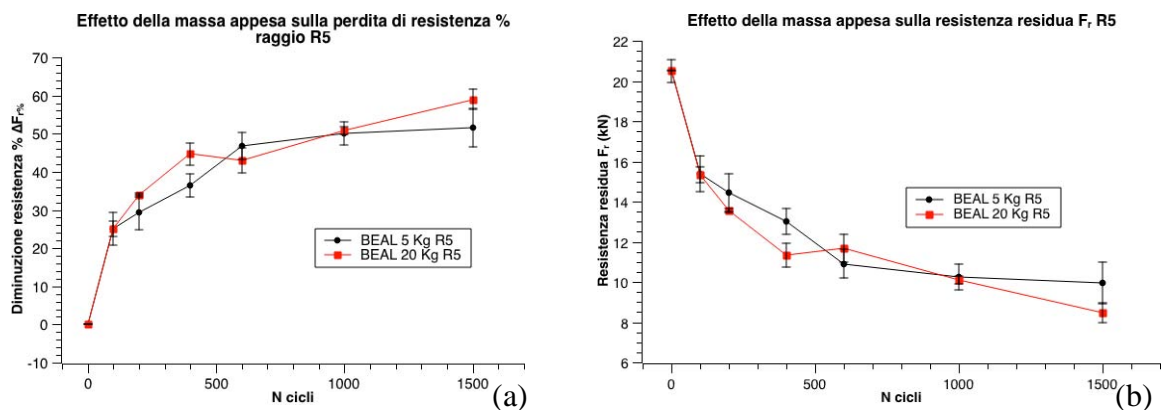


Figura 6-6 Grafici resistenza residua (a) e perdita di resistenza percentuale (b) cordino Beal 5.5 mm R5

Si evince subito che, come è più logico pensare, carichi maggiori sulla sezione sollecitata inducano maggiori danneggiamenti alla sezione stessa, determinando minori prestazioni meccaniche a trazione dei provini. Bisogna inoltre considerare che mentre per la massa 5 kg si giunge ad una stasi nella perdita di resistenza meccanica dovuta all'affaticamento per numero di cicli superiore a 600, per i provini caricati con 20 kg non si dimostra questo effetto: come già detto nella sezione 6.1.3.3, prevedendo campagne di affaticamento con 20 kg e numero di cicli superiori a 1500 è possibile che si dimostri una continua tendenza alla perdita di ulteriori proprietà meccaniche, perdita molto più vistosa di quanto si possa dimostrare con altre configurazioni.

6.1.4 Confronto tra diametri

Si passa a questo punto a porre a confronto il comportamento dei cordini affaticati, affiancandoli per poter avere una comparazione in termini di perdita di resistenza percentuale: in questo modo ci svincoliamo dalla diversa resistenza che i cordini intrinsecamente hanno, dal momento che aumentando il diametro del cordino aumenta pure il numero di fibre aramidiche dell'anima, con conseguente aumento delle resistenze a trazione.

Ciò che vogliamo valutare in questa sezione è dunque l'evoluzione del danneggiamento in termini percentuali, rendendo più semplice il confronto.

In Figura 6-7 sono riportati i grafici della perdita di resistenza percentuale per spigoli R0.5 (a) e R5 (b).

Nel primo dei due grafici in questione (Figura 6-7a) viene riportata anche una curva (blu) che riguarda uno studio precedente su cordino Mammut in Nylon: a prima vista si nota facilmente che questi tipi di cordino non ammettano danneggiamento progressivo come invece avviene per i cordini aramidici, validando la necessità di studi sull'argomento per poter trovare una norma che certifichi il comportamento dei cordini in Kevlar.

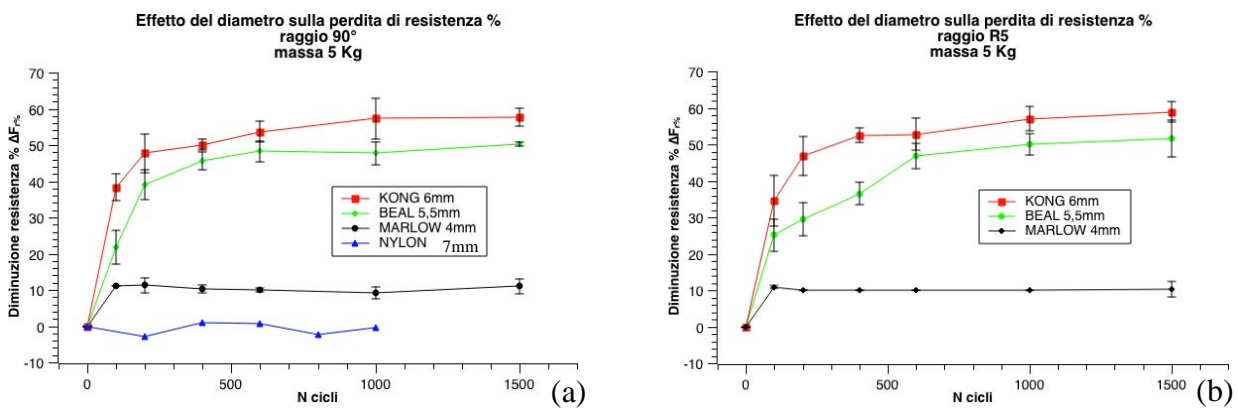


Figura 6-7 Confronto effetto spigolo R0.5 (a) e spigolo R5 (b) con massa 5 Kg su tutti i cordini

Da questi grafici si vede facilmente che il cordino da 6mm di diametro Kong subisce i danneggiamenti maggiori sia per spigolo R0.5 (90°) che per R5: la differenza con il cordino Beal rimane pressoché costante per spigolo R0.5, mentre per spigolo R5 tende a diminuire all'aumentare del numero di cicli, fino a differire per un valore costante a partire dai 600 cicli.

Per questo tipo di configurazioni infine si nota che tutti e tre i cordini analizzati raggiungono un plateau più o meno velocemente: Marlow già dopo 100 cicli raggiunge il massimo danneggiamento, Beal e Kong intorno a 600 cicli iniziano a stabilizzarsi attorno valori rispettivamente di 40 e 50% di perdita di resistenza.

La differenza nei valori di danneggiamento tra i cordini Beal e Kong sia per spigolo R0.5 che R5 è stata indagata in riferimento alla modalità con cui sono sollecitate le sezioni su cui viene esercitato l'affaticamento (si ricorda che l'affaticamento è prodotto su una sola sezione del cordino).

Dopo aver prodotto fotografie delle sezioni interessate per cordini serrati tra le piastre e caricati con masse di 5 kg si è potuto notare differenza nel loro adagiarsi sugli spigoli.

Come si può notare in Figura 6-8, dove sono riportate foto di Kong e Beal su spigoli R5 e R0.5, il cordino Beal segue meglio il profilo dello spigolo rispetto al Kong: questo è sintomo della maggior rigidità di quest'ultimo rispetto al Beal e lo si nota confrontando la misura del distacco tra cordino e parete verticale della piastra (Figura 6-8 a). Cordini con maggior rigidità qualitativamente produrranno un distacco maggiore rispetto alla parete verticale.

Questa misura è stata prodotta sfruttando software di grafica e comparando la misura con il metro posizionato sopra i cordini e viene riportata in Tabella 10.

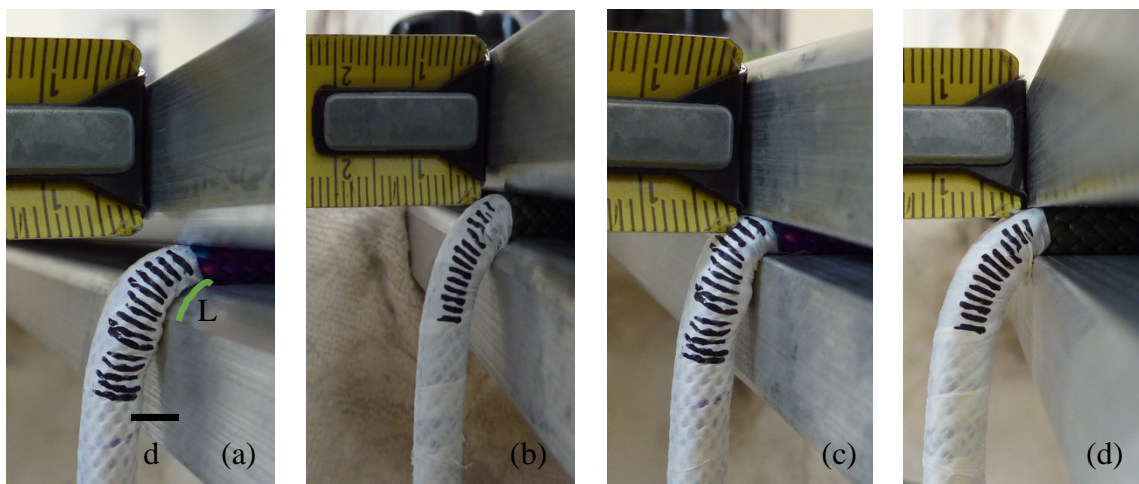


Figura 6-8 disposizione tra le piastre con massa 5Kg per Beal R5 (a), Kong R5 (b), Beal R0.5 (c), Kong R0.5 (d).

Cordino	d R5	L R5	d 90°
Kong	2.93mm	3.66mm	2.77mm
Beal	1.3mm	5.54mm	1.92mm

Tabella 10 misura arco di contatto e distanza piastra cordino

A seguito di queste misurazioni il maggior danneggiamento indotto nei cordini Kong in entrambe le configurazioni R5 e R0.5 può essere causa del connubio di due diversi effetti legati a:

- Rigidezza del cordino;
- Costruzione dell'anima.

Analizzando questo aspetto dapprima in riferimento alla rigidità del cordino, si può asserire che cordini che più facilmente seguono i profili dello spigolo (quindi i meno rigidi) producono un allargamento della zona sollecitata, determinando che le porzioni di cordino che subiscono la sollecitazione durante l'affaticamento siano più ampie: le sollecitazioni sono ripartite su una maggior

volume di fibre, rendendo dunque il danneggiamento meno gravoso rispetto a cordini in cui le sollecitazioni vengano distribuite su minor volume di cordino.

Se si vuole considerare la metodologia costruttiva dei cordini, si può trovare spiegazione anche alla minor rigidità del Beal rispetto al Kong: quest'ultimo, come già detto in sezione 2.2.1, è caratterizzato da anima composta da 8 stoppini intrecciati formati da fibre allineate, mentre il Beal è costruito intrecciando tra loro 16 stoppini anch'essi composti da fibre allineate.

Questa maggiore segmentazione conferisce, oltre che minor rigidità, la possibilità di maggiori punti di contatto tra le fibre sollecitate permettendo la ripartizione delle sollecitazioni in maggior misura: questo fa sì che le fibre di Beal risultino meno danneggiate rispetto al Kong e, di riflesso, le loro proprietà meccaniche risultino soggette a una minor diminuzione rispetto ai Kong a parità di cicli di affaticamento.

6.2 Condizionamento lampada ad arco di xeno

Si analizzeranno qui di seguito i risultati derivanti da cordini condizionati per irraggiamento alla lampada ad arco di xeno.

Dapprima si prenderanno in considerazione risultati ottenuti da cordini condizionati e sottoposti a prove di trazione, per poi passare alla discussione riguardo i risultati di cordini affaticati dopo il condizionamento, per valutare come si sommino gli effetti di due meccanismi che singolarmente portano alla modificazione delle proprietà meccaniche degradando la struttura polimerica delle fibre.

6.2.1 Condizionamento

Come riportato nel Capitolo 5, si sono sottoposti a irraggiamento con lampada ad arco di xeno tutti e tre i cordini per poter valutare vari effetti, tutti legati alla composizione e alla percentuale in peso della calza.

Dal confronto dei risultati delle prove di trazione per cordini Beal 5.5mm e Kong 6mm irraggiati per 400 ore posso ottenere una correlazione dell'effetto protettivo della calza rispetto alla sua percentuale: sebbene siano prodotti da diverse aziende, entrambe le tipologie hanno calza in PA6.

La calza tuttavia è presente con percentuali in peso diverse nei due cordini: viene nuovamente riportata la Tabella 8 che riassume le caratteristiche delle calze dei cordini.

CORDINO	MATERIALE CALZA	PERCENTUALE CALZA
MARLOW	Poliestere (PET)	76.6%
BEAL	PA6	32%
KONG	PA6	46%

Tabella 8

Da un confronto con il cordino con calza in PET, il Marlow da 4mm di diametro, si potrà valutarne l'effetto protettivo rispetto alle calze in PA6.

Sono stati irradiati, come già detto, cordini con calza integra e con calza recisa per una durata di 400 ore. Questi sono successivamente stati sottoposti a prova di trazione. Nell'istogramma in Figura 6-9 sono riportati i dati ottenuti.

Per rendere i dati dei tre cordini confrontabili sono stati riportati in termini di perdita di resistenza percentuale $\Delta F_{r\%}$, dal momento che sono caratterizzati da resistenze a rottura diverse, anche in termini di ordini di grandezza (Marlow 4mm e Kong 6mm in particolare).

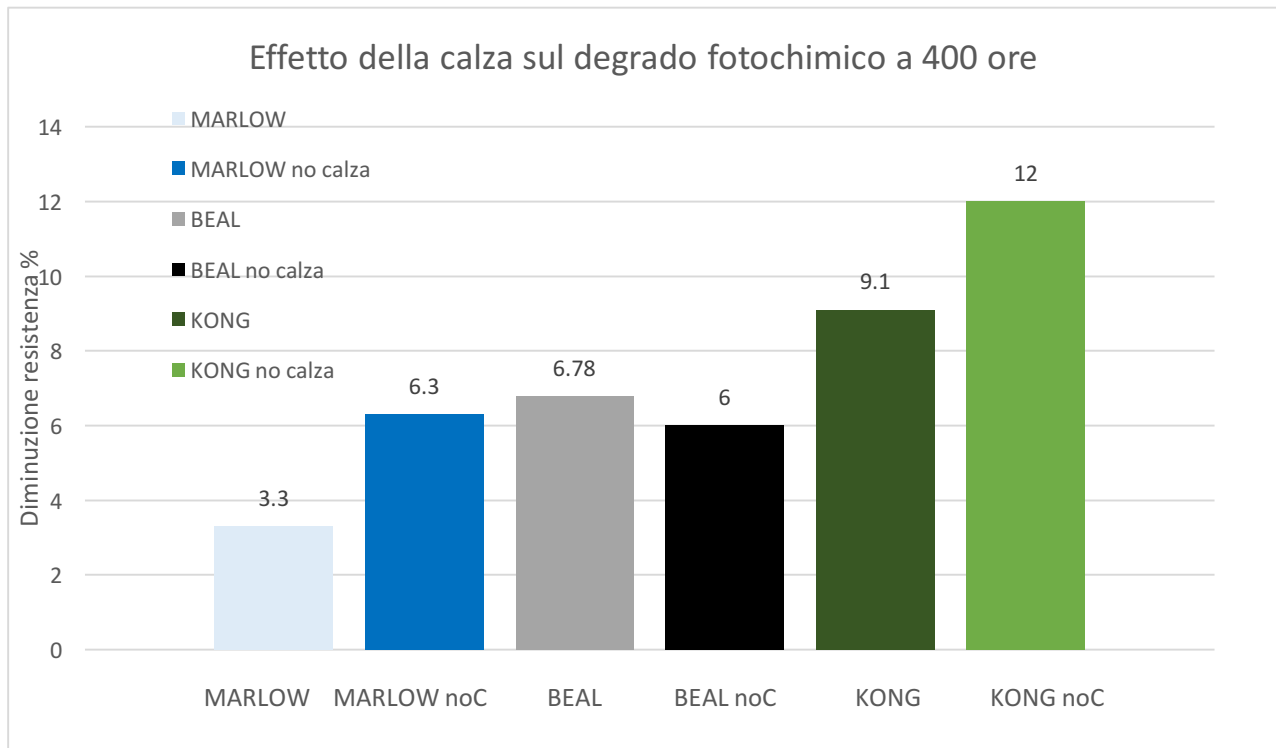


Figura 6-9 Effetto calza su irraggiamento lampada arco di xeno 400 ore

Come prima cosa su cui porre attenzione vi è il fatto che tutti i cordini, sia che siano stati irraggiati con calza che senza, dimostrano una perdita di resistenza a trazione di varie entità: questa differenza è sicuramente correlabile alla diversa calza esterna, calza che scherma in parte dalle radiazioni le fibre aramidiche che compongono l'anima del cordino. Si valuteranno ora queste differenze.

Prendendo dapprima in considerazione i cordini con calza in PA6 (Beal e Kong), balza agli occhi una duplice particolarità. Come si vede nell'istogramma, lo stesso irraggiamento di 400 ore con i provini a 200 mm dalla fonte della radiazione e calza integra produce un maggior effetto fotodegradativo nei cordini Kong rispetto ai Beal, sebbene la percentuale di calza di quest'ultimi risulti minore e con essa dovrebbe risultar minore l'effetto barriera alle radiazioni dannose. Andando invece a considerare per gli stessi cordini l'irraggiamento senza calza protettiva si nota che mentre Beal produce un $\Delta F_{r\%}$ equiparabile a quello del cordino irraggiato con calza, per il Kong ho un aumento abbastanza significativo di $\Delta F_{r\%}$.

Questo è più facilmente imputabile all'effetto protettivo della calza dal momento che ho un 46 % in peso di calza nel cordino Kong contro un 32% per il Beal: con la recisione della calza per il Kong elimino un notevole contributo protettivo dagli effetti fotodegradativi delle radiazioni UV, molto più di quanto faccia per il cordino Beal.

Aprando la trattazione anche al cordino Marlow e riferendosi sempre all'istogramma in Figura 6-9, si nota una particolare differenza nei valori di $\Delta F_{r\%}$ di quest'ultima tipologia di cordino rispetto agli altri appena considerati: il valore di $\Delta F_{r\%}$ per il cordino condizionato senza calza risulta essere circa il doppio del medesimo valore ottenuto per il cordino condizionato con la calza. Questa differenza è maggiore alla differenza tra gli analoghi valori ottenuti per cordino Kong.

È possibile che tutto questo sia dovuto al diverso materiale costituente la calza. Si usa il periodo ipotetico poiché Kong e Marlow non differiscono solamente per materiale costituente la calza (PA6 per il primo e PET per il secondo), ma anche per la sua percentuale in peso.

Ciononostante è noto che il PET abbia maggior stabilità agli effetti della radiazione UV rispetto alle poliammidi: questo permette di giustificare come si fermi al 3% il $\Delta F_{r\%}$ per il cordino Marlow condizionato con la calza, rispetto al 9.1% del Kong.

Il raddoppiare di $\Delta F_{r\%}$ per il cordino Marlow condizionato senza calza rispetto all'omonimo condizionato con calza è correlabile invece alla grande percentuale in peso della calza: è facile pensare che una calza di maggior spessore determini una maggiore protezione per effetto schermo dagli effetti di una degradazione fotocatalitica indotta dall'irraggiamento. Con calza integra è dunque più protetta l'anima del cordino Marlow rispetto al Kong, poiché risulta schermata da una calza più spessa (46% contro 76%).

È stato infine condotta una valutazione dell'effetto della durata dell'irraggiamento sul degrado delle proprietà meccaniche, con esposizione del cordino Kong a irraggiamento per 400 ore. Di seguito si possono vedere i risultati in termini di resistenza residua a trazione.

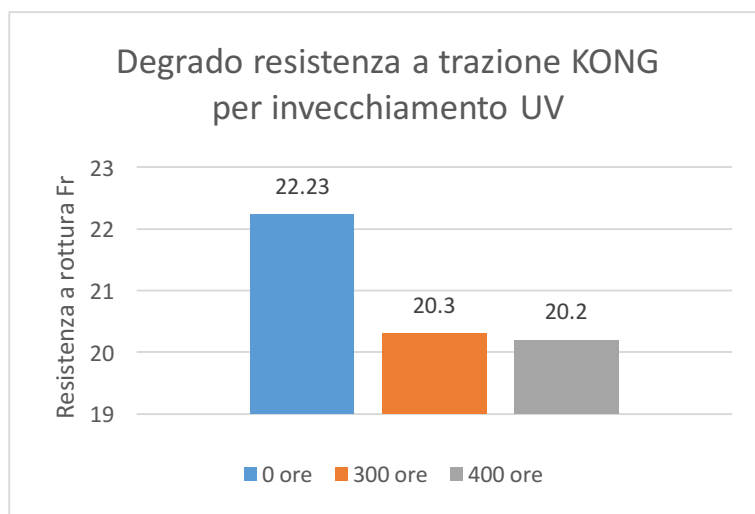


Figura 6-10 Effetto durata condizionamento su Kong

Il cambiamento tra 300 e 400 ore di esposizione è minimo se confrontato con la perdita di resistenza tra cordino condizionato e non condizionato: è altresì sinonimo di un processo fotodegradativo che procede all'aumentare della durata dell'esposizione.

6.2.2 Condizionamento e affaticamento R5 5 kg

Con il fine di valutare probabili sinergie tra degrado nelle catene polimeriche delle fibre dovuto a azioni meccaniche (introdotte con l'affaticamento su spigolo) e azioni fotocatalitiche (introdotte con l'irraggiamento), si sono svolte campagne di prove dove si è previsto affaticamento di cordini già assoggettati a irraggiamento, secondo le modalità già descritte nel Capitolo 5.

In Figura 6-10 vengono riportati i grafici di resistenza residua F_r e perdita di resistenza percentuale $\Delta F_{7-0\%}$ di cordini Kong affaticati su spigolo R5 e massa 5 kg e cordini Kong parimente affaticati per i quali però è stato disposto antecedentemente un irraggiamento per 300 ore.

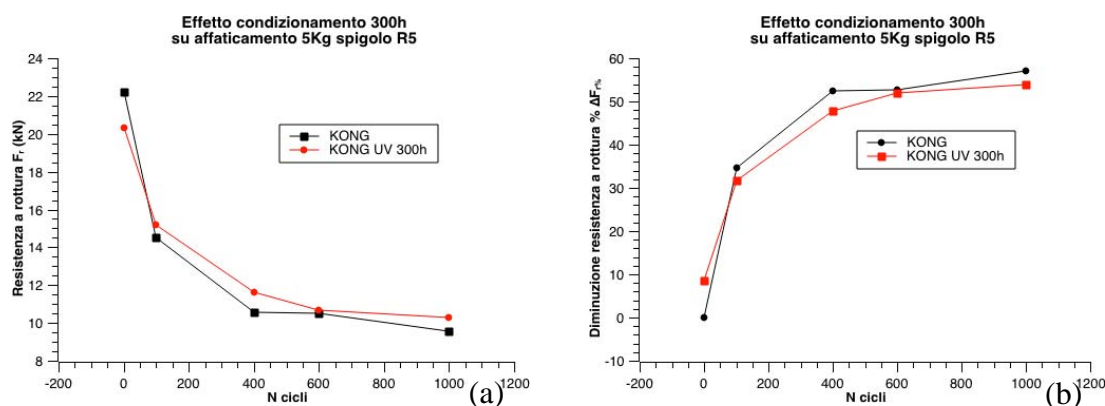


Figura 6-11 Confronto cordini Kong irraggiati e non irraggiati per affaticamento su spigolo R5 5Kg

Come si può notare si sviluppa un effetto in antitesi con quanto riscontrato per provini irraggiati e non affaticati: il degrado delle catene polimeriche dell'anima per azione fotocatalitica dell'irraggiamento non trova una sinergia con il degrado prodotto dall'azione meccanica di flessione ripetuta, conferendo invece ai provini irraggiati e affaticati maggiore resistenza residua rispetto agli omologhi provini semplicemente affaticati con ugual configurazione.

Sebbene l'effetto fotodegradativo sia incorso, dal momento che per zero cicli posso notare una perdita di resistenza di circa il 10% per il cordino irraggiato, quando viene sottoposto ai cicli di affaticamento lo stesso cordino dimostra proprietà meccaniche maggiori rispetto al cordino non irraggiato: questo determina che l'affaticamento sortisce minor effetto danneggiante alle fibre polimeriche dell'anima. La spiegazione la si è trovata osservando i provini irraggiati. Già dall'estrazione dalla camera d'irraggiamento si è potuto notare come fosse decisamente aumentata la rigidità dei cordini a causa del condizionamento.

Questo effetto è facilmente spiegabile osservando la tecnologia con cui è stato condotto l'irraggiamento. Le lampade ad arco di xeno producono una radiazione il cui spettro è il più sovrapponibile con lo spettro di radiazione solare incidente sulla terra rispetto a tutte le tecniche di invecchiamento artificiale, come si può vedere in Figura 6-12.

Dalla figura in questione è altresì possibile notare come gli spettri tuttavia differiscano visibilmente nella regione di lunghezze d'onda proprie delle radiazioni infrarosse, ovvero le regioni con λ

superiore a 650-700 nm: nei valori di irradianza della lampada ad arco di xeno in questa regione noto dei picchi abbastanza marcati.

Dal momento che i raggi infrarossi notoriamente producono riscaldamento dei corpi che investono è possibile trarre una conclusione allineata con i risultati equivoci prodotti dal condizionamento antecedente all'affaticamento.

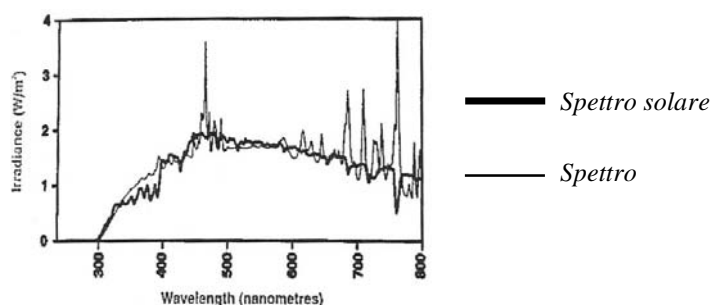


Figura 6-12 spettro radiazione solare e lampada ad arco di xeno

Nell'apparecchiatura per il condizionamento utilizzata non è previsto un sistema di smaltimento del calore prodotto da tali radiazioni IR: questo non è imputabile alla ditta produttrice dell'apparecchiatura né a Dolomiticert, dal momento che la normativa EN 12492, per la quale è utilizzata tale apparecchiatura, non prescrive niente a riguardo. Inoltre, essendo Dolomiticert una ditta certificatrice è soggetta a periodici controlli ministeriali sulle apparecchiature, è da escludere dunque un malfunzionamento delle stesse.

Gli effetti del riscaldamento indotto da queste radiazioni IR tuttavia hanno vanificato l'affaticamento: la calza esterna, scaldata da tali radiazioni, ha subito probabili effetti di microfusione tra le fibre che la costituiscono. Tali microfusioni provocano maggiore coesione tra le fibre e conseguente maggiore solidità della stessa: la conseguenza è che le fibre dell'anima vengono meno sollecitate dall'affaticamento e, di conseguenza, il loro danneggiamento risulta inferiore.

Gli effetti di degradazione fotocatalitica sull'anima del cordino vengono dunque mascherati durante l'affaticamento dal fenomeno appena spiegato.

Le campagne di affaticamento dopo irraggiamento sono state protratte per valutare come questo fenomeno appena descritto si presentasse al variare della durata dell'irraggiamento.

Di seguito sono riportati, in coppia, i grafici resistenza residua F_r e $\Delta F_r\%$ per cordini Kong affaticati a 600 e 1000 cicli per 300 e 400 ore, confrontati con risultati di cordini Kong non condizionati.

Come si può vedere il fenomeno del minor danneggiamento dell'anima ad opera dei cicli di affaticamento nel caso di un precedente irraggiamento con lampada ad arco di xeno rispetto a cordini non irraggiati si ripresenta anche in condizionamenti con durata di 400h.

Non si ha dunque, nemmeno nel caso delle 400 ore di irraggiamento, un aumento rilevante dell'effetto della degradazione fotochimica delle catene polimeriche dell'anima: se si considerano i dati relativi ai 1000 cicli si nota che, seppur in misura estremamente ridotta, il dato relativo al cordino condizionato per 400 ore dimostra una maggior decrescita di proprietà meccaniche rispetto al dato relativo alle 300 ore di condizionamento.

In questo caso è possibile che l'effetto protettivo della calza, resa maggiormente coesa per microfusione delle fibre sulla sua superficie, inizi a scemare per l'indebolimento della stessa prodotto dall'alto numero di cicli e che, di conseguenza, diventi più rilevante la degradazione fotochimica delle catene polimeriche: a rigor di logica questo effetto, dato il maggior irraggiamento dei provini, deve esser necessariamente più presente nelle fibre dell'anima che quindi rispondono allo stesso affaticamento con maggior perdita di resistenza meccanica.

Si sono condotte anche per Beal prove a riguardo. Di seguito, in Figura 6-12, sono riportati i grafici risultanti da tali prove.

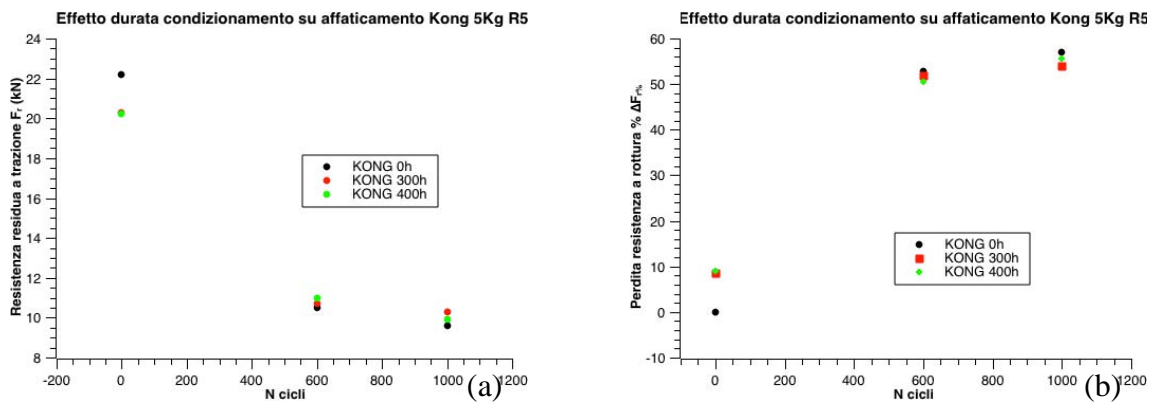


Figura 6-11 Effetto durata condizionamento su affaticamento Kong 5 Kg R5

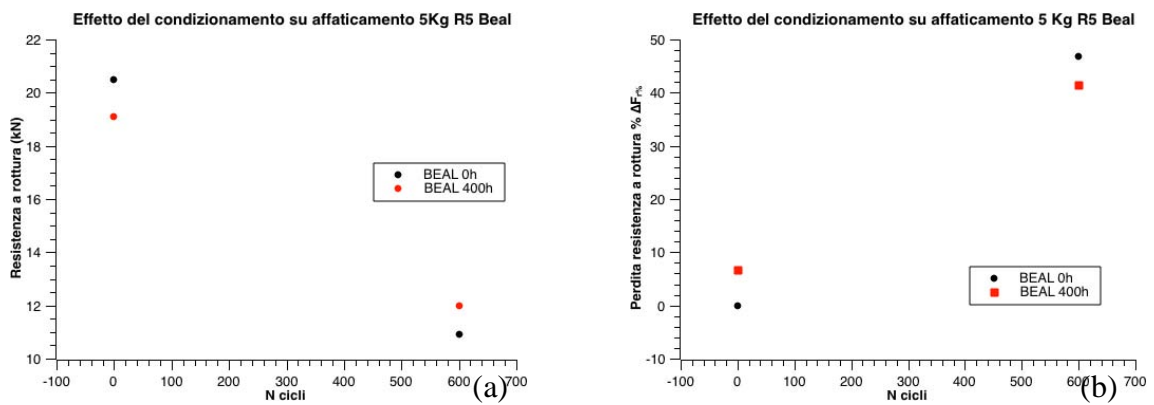


Figura 6-12 Effetto condizionamento su affaticamento 5 Kg R5 Beal

È intuitivo, alla luce di quanto spiegato per Kong, vedere dai grafici come si ripresenti la stessa condizione.

Bisogna dunque riflettere sulle modalità di condizionamento.

6.3 Risultati analisi strumentali

Vengono riportati di seguito i risultati delle analisi strumentali sfruttate per indagare a fondo i meccanismi di indebolimento che le fibre polimeriche hanno subito durante affaticamento e affaticamento a seguito di irraggiamento.

6.3.1 Risultati ATR-FTIR

Mediante ATR-FTIR sono stati analizzati i campioni di Kong, Beal e Marlow irraggiati con radiazione di lampada ad arco di xeno e campioni non irraggiati.

L'ATR è una tecnica che analizza porzioni abbastanza superficiali del campione, va quindi sottolineato che i risultati qui riportati riguardano porzioni superficiali dell'anima, ovvero spettri delle fibre più esterne dell'anima.

L'analisi degli spettri ha presentato da subito delle particolarità.

Innanzitutto, analizzando gli spettri dei campioni di riferimento Beal e Kong condizionati per 0 ore, è subito emersa una banda di assorbimento dovuta a CH₂ (2923 e 2853 cm⁻¹) ed anche, come spalla, del gruppo CH₃ (2956 e 2869 cm⁻¹). Gli spettri sono riportati in Figura 6-13.

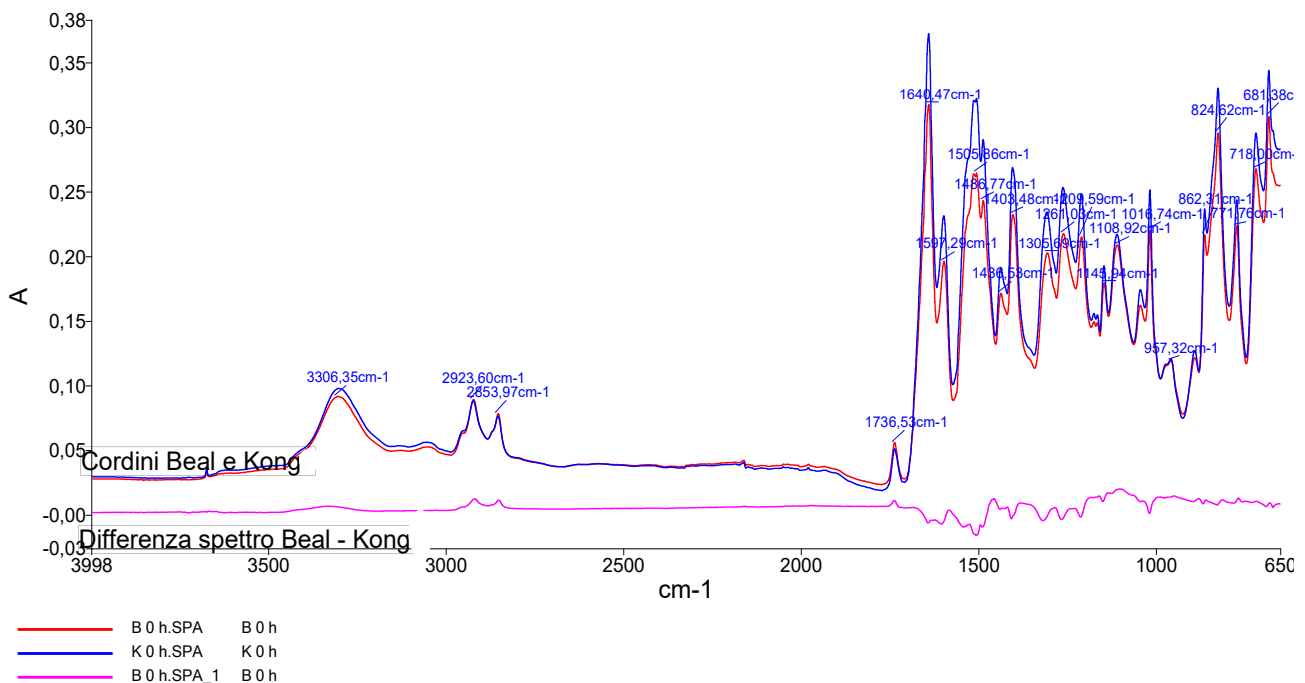


Figura 6-13 spettri Kong 0 ore e Beal 0 ore con generazione spettro differenza

Riferendosi alla struttura del Kevlar (Figura 2-4) si nota che tali gruppi non sono presenti nel Kevlar, sono quindi dovuto ad una sostanza depositata sulla fibra.

È possibile che si tratti di un estere con una catena alifatica. Tali sostanze sono utilizzate per stabilizzare le PA alifatiche in particolare PA 6 e PA66: nel mondo delle corde da arrampicata sono utilizzati come additivi per ritardare l'effetto dell'idrolisi nelle corde, prodotte tipicamente in PA6.

Di più difficile interpretazione la banda con massimo a 3304 cm^{-1} che non è dovuta all'additivo ma piuttosto del Kevlar. Tale banda può essere attribuita ai gruppi NH legati con legami H nella struttura della parte cristallina del Kevlar.

Come si può notare dallo spettro differenza, in rosa nella Figura 6-13, gli spettri non sono identici ma molto simili: per lunghezze d'onda nella zona da 4000 a 1650 cm^{-1} ho spettro differenza positivo, quindi dovuto al Kevlar Beal (dallo spettro Beal è stato sottratto lo spettro Kong), mentre nelle porzioni di lunghezza d'onda comprese tra 1650 e 650 cm^{-1} ho deviazioni positive e negative in ugual misura. Ciò significa che il kevlar è pressoché identico, ma sul cordino Beal è presente una maggior quantità di additivo che determina differenza positiva attorno ai 3000 cm^{-1} (zona in cui compaiono i picchi per CH2 e CH3 del gruppo estereo).

Per quanto riguarda l'analisi del processo di degradazione fotocatalitica, ci si riferisce solamente allo spettro in Figura 6-14 dove vengono riportati spettri per Kong a 0 ore (riferimento) e Kong a 400 ore di irraggiamento e il loro spettro differenza.

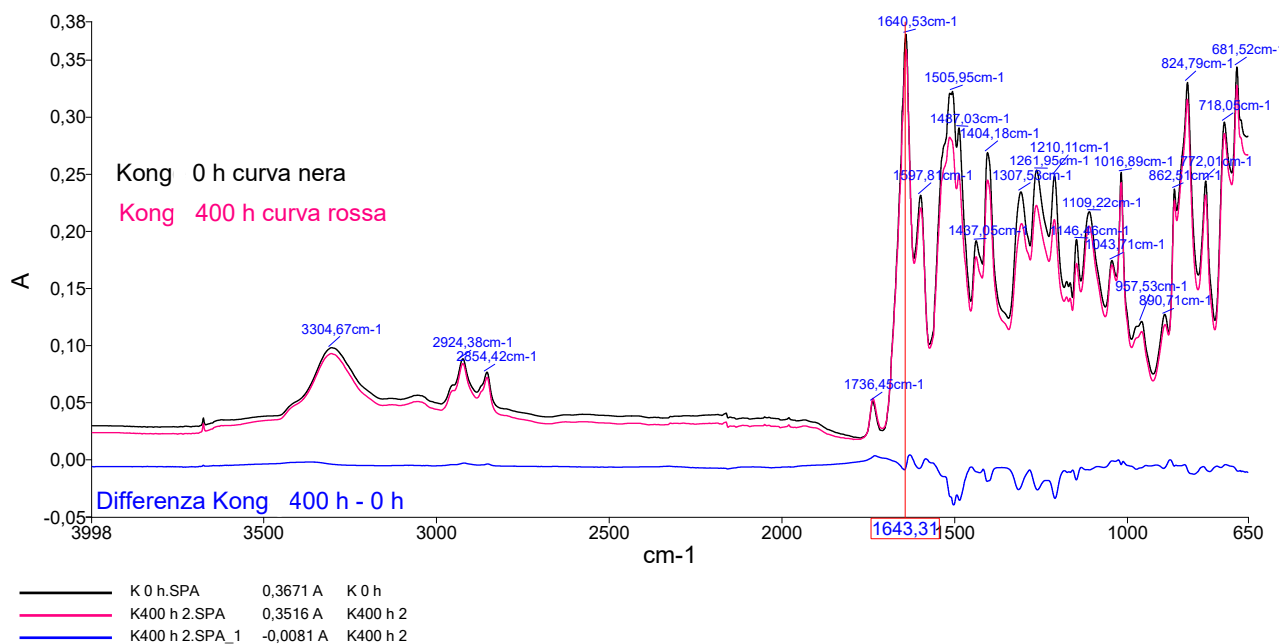


Figura 6-14 Spettro per Kong a 0 e 400 di irraggiamento con spettro differenza

Partendo nell'analisi da alte lunghezze d'onda posso notare che dopo 400 ore di trattamento UV ho ancora la presenza dell'estere. Passando all'analisi dello spettro differenza noto una diminuzione degli assorbimenti dovuti al Kevlar. In particolare si nota dallo spettro differenza che la banda di assorbimento del gruppo ammidico NH-CO a 1640 cm^{-1} ha cambiato forma: questo andamento è indice di un'eliminazione di una parte dell'assorbimento del gruppo ammidico NH-CO, effetto plausibile dal momento che il gruppo ammidico può assorbire la radiazione ultravioletta e decomporre secondo la reazione riportata in Figura 6-15.[13]

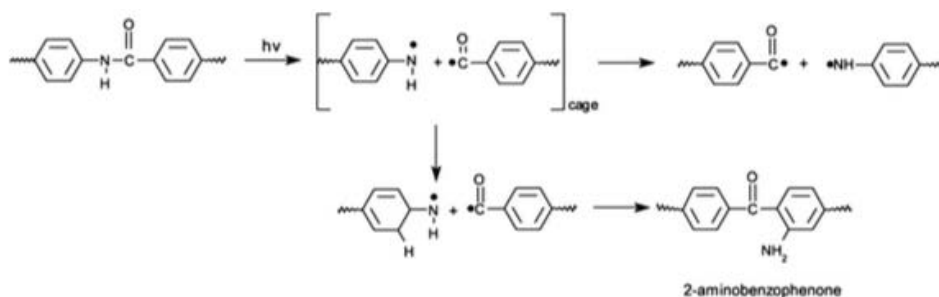


Figura 6-15 meccanismo fotodegradativo possibile

La decomposizione riscontrata delle catene polimeriche del Kevlar sono la giustificazione della diminuzione di resistenza nei cordini irraggiati UV che, per quanto concerne il Kong risulta essere di circa il 9 % rispetto a cordino a 0 ore.

Viene riportata solamente l'analisi per cordino Kong poiché di più facile analisi: ciò è giustificato dal fatto che l'irraggiamento a questo cordino provochi un maggior effetto di diminuzione della resistenza meccanica rispetto a quanto riscontrato per il cordino Beal ugualmente trattato, come precedentemente riportato e mostrato in Figura 6-9.

Ciò si traduce in minori variazioni di forma nella banda dell'assorbimento NH-CO nello spettro differenza per questo cordino, rendendo difficilmente distinguibile ogni risultato.

Infine non sono stati riportati gli spettri per cordino Marlow poiché sono risultati di difficile interpretazione, analogamente a quanto riscontrato per Beal.

6.3.2 Risultati indagini morfologiche mediante ESEM

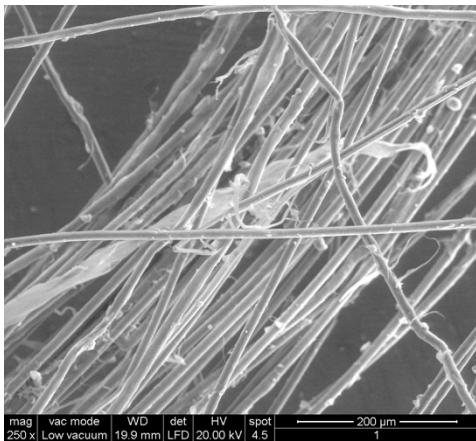
Mediante microscopio elettronico a scansione di tipo ESEM si è effettuata un'indagine morfologica alle superfici di frattura dei campioni più rappresentativi delle peculiarità dimostrate finora durante la trattazione in termini di proprietà meccaniche: si è voluto indagare la formazione di diversi meccanismi di danneggiamento delle fibre in virtù dei diversi comportamenti meccanici dimostrati dai provini.

6.3.2.1 Analisi morfologica KONG affaticato 5 kg R5

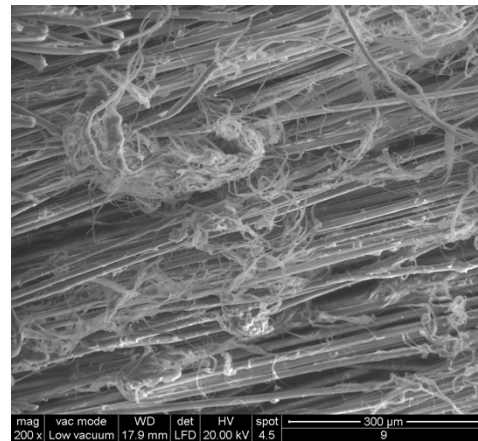
Come delineato nella sezione 6.1.3, il cordino in questione ha dimostrato una perfetta sovrapposizione delle curve F_r e/o $\Delta F_r\%$ contro numero di cicli per entrambi i raggi R5 e R0.5. Ha dimostrato inoltre una forte decrescita delle proprietà meccaniche ad alti numeri di cicli, correlabile certamente ad un gran danneggiamento delle fibre interne dell'anima del cordino.

Si è notato che per un provino affaticato 1000 cicli si ha l'insorgere di meccanismi di danneggiamento estremamente evidenti rispetto a provino che sia stato semplicemente sottoposto a trazione. Nelle immagini in Figura 6-16 ho la rappresentazione della superficie di frattura di un mazzetto di fibre per provino Kong non affaticato (a) e superficie di frattura per medesimo cordino affaticato 1000 cicli (b) con suoi ingrandimenti (c) e (d).

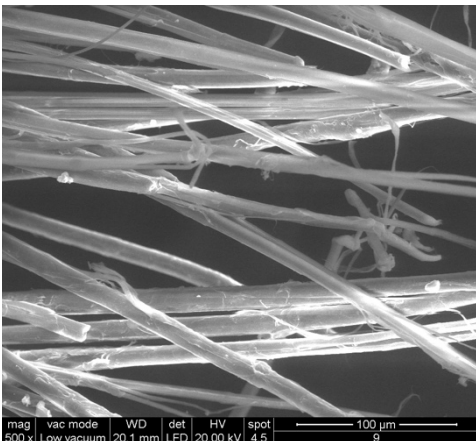
Come si può notare dalle immagini (a) e (b), entrambe scattate in posizione prossima alle superfici di frattura dei mazzetti di fibre costituenti l'anima, nel caso di provini affaticati 1000 cicli ho una maggior *sfilacciatura* delle fibre e si creano agglomerati di *microfibrille* aggrovigliate tra loro, mentre nel provino non affaticato non si presenta questo frangente e le fibre seppur non molto lineari, appaiono comunque abbastanza integre.



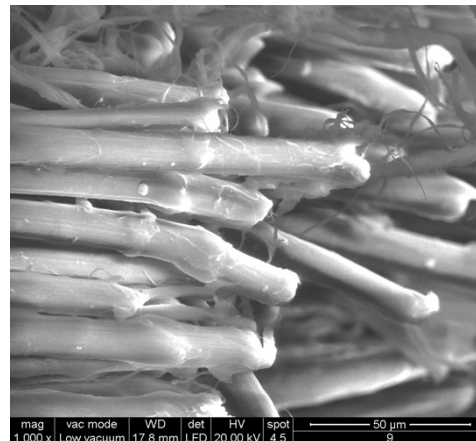
(a) Kong 0 cicli 250x



(b) Kong 1000 cicli 5 Kg R5 200x



(c) Ingrandimento 500x Kong 1000 cicli 5 Kg R5: esfoliazioni



(d) Ingrandimento 1000x Kong 1000 cicli 5 Kg R5: kink bands

Figura 6-16 confronto morfologia superficie di frattura Kong a 0 cicli (a) e a 1000 cicli (b); ingrandimenti difettosità 1000 cicli (c) e (d)

Andando ad analizzare le immagini (c) e (d) di Figura 6-16, ho la presenza di due difetti caratteristici delle fibre sottoposte a ripetuti cicli di flessione: *kink bands* e esfoliazioni longitudinali.

Questi due meccanismi sono già stati trovati da altri ricercatori durante l'analisi del comportamento a flessione di fibre aramidiche. [10]

È interessante notare come le fibre siano incorse in rottura laddove si siano formate le *kink bands* in maggior numero, come dimostra l'immagine (c) di Figura 6-16.

In Figura 6-17 si riporta il dettaglio a 2000 ingrandimenti di una *kink band* con, annessa un'esfoliazione della fibra stessa.

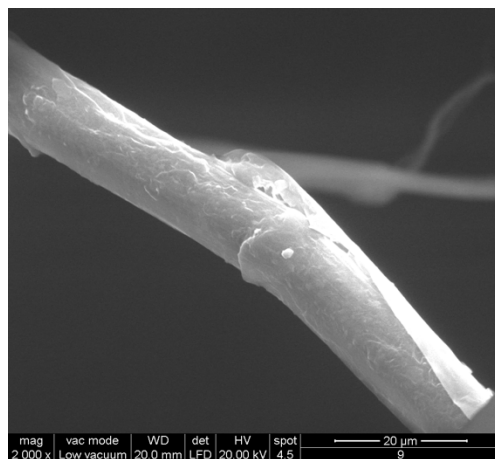


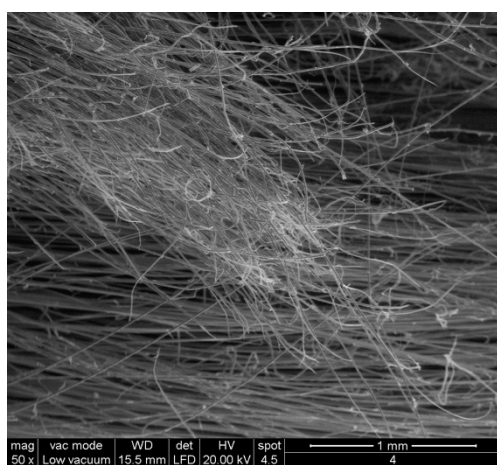
Figura 6-17 Kink band con esfoliazione Kong
1000 cicli 5kgR5

6.3.2.2 Analisi Beal 400 cicli 20 kg R5 vs R0.5 (90°)

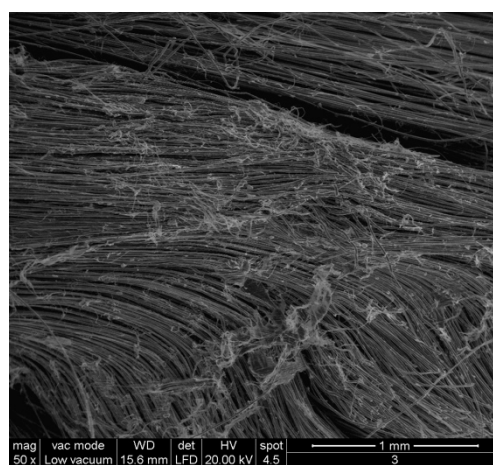
In virtù del comportamento molto diverso dimostrato dal cordino Beal affaticato con massa di 20 kg sui due diversi spigoli, si è analizzata la morfologia dell'anima nei due diversi casi per registrare le differenze nella struttura dei campioni.

Come si può vedere dalle immagini riportate in Figura 6-18, che riportano porzioni di fibre esterne dell'anima in prossimità di zone di rottura, già a bassi ingrandimenti [(a) e (b)] si mostrano differenze facilmente visibili. Per la configurazione con spigolo R5, riportata nell'immagine (b), si nota la presenza di molte fibrille arruffate derivanti delle fibre dell'anima, mentre questa situazione non si presenta nell'immagine (a), ovvero per la configurazione R0.5.

Il diverso comportamento dimostrato per le due configurazioni R5 e R0.5, che si è tradotto in una maggior perdita di resistenza percentuale per i cordini affaticati su spigolo R5, è correlabile certamente ad un maggior danneggiamento delle fibre a seguito dei cicli: la maggior *fibrillizzazione* mostrata nelle immagini (b) e in un suo maggior ingrandimento (d), è certamente indice di questo.

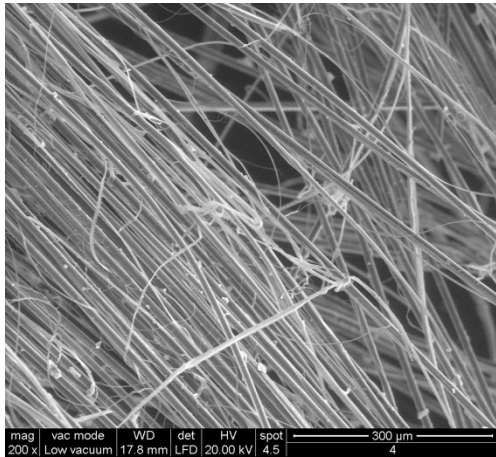


(a) Beal 20 kg R0.5 400 cicli

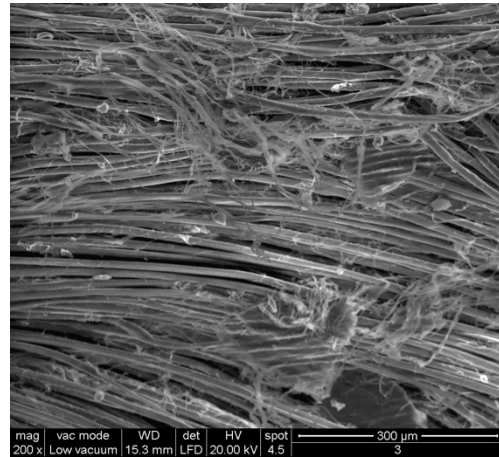


(b) Beal 20 kg R5 400 cicli

Figura 6-18(a-b) confronto zone in prossimità della rottura fibre Beal 20 Kg R5 e R0.5 400 cicli con ingrandimento 50x



(c) Beal 20 Kg R0.5 400 cicli



(d) Beal 20 Kg R5 400 cicli

Figura 6-18(c-d) ingrandimento zone in prossimità della rottura fibre Beal 20 Kg R5 e R0.5 400 cicli con ingrandimento 200x

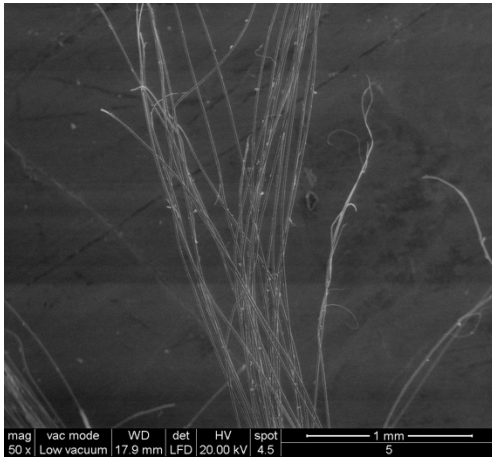
Nelle immagini dedicate all'affaticamento su raggio R0.5, le fibre si mostrano infatti più lineari e con meno difettosità, come si nota in particolare da Figura 6-18 (c) se rapportata con immagine prodotta con uno stesso ingrandimento per i cordini affaticati R5 (d).

Bisogna sottolineare il fatto che le immagini sono state prese per cordini affaticati a 400 cicli, ovvero con medio-basso numero di cicli, denotando come si veda già marcatamente la differenza nel lesionare la struttura delle fibre da parte dei due differenti spigoli utilizzati.

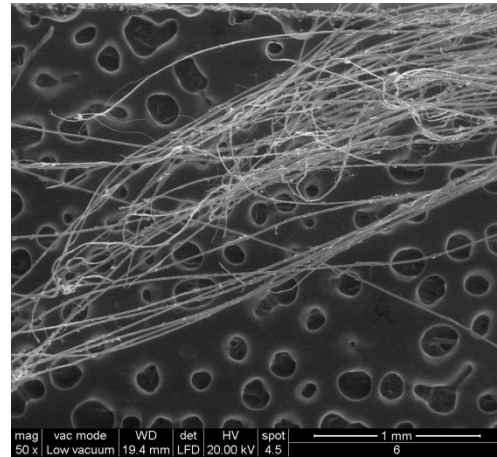
6.3.2.3 Analisi Beal Vs Kong 600 cicli 5 kg R5

Tenendo in considerazione i risultati riportati in sezione 6.1.4, i quali riportavano una maggior decrescita nelle prestazioni meccaniche per i cordini Kong in entrambe le configurazioni di spigolo rispetto ai Beal, si è voluto fornire anche in questo caso un'indagine morfologica delle strutture delle fibre per giustificare tale diversità di risultati.

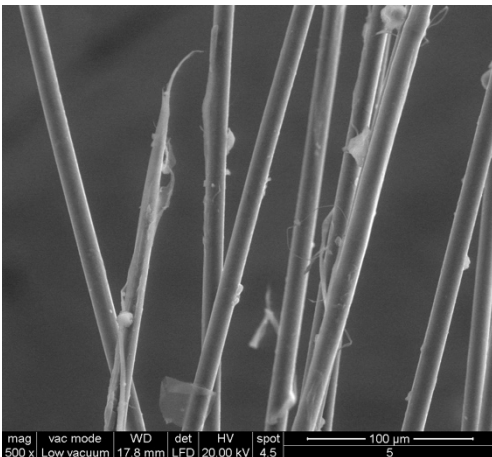
In Figura 6-19 (a) e (b) sono riportate immagini a bassi ingrandimenti dei ciuffetti terminali della superficie di frattura rispettivamente di Beal e Kong: in linea con quanto appena visto nella sezione 6.3.2.2, il Kong (che ha dimostrato $\Delta F_{7\%}$ pari al 53% contro il 47% di Beal) appare con una fibrillizzazione molto più accentuata rispetto al Beal. Un particolare della superficie di frattura di un mazzetto di fibre per Beal e Kong è riportato in Figura 6-20 in cui, soprattutto per Kong, si presenta con molta evidenza il fenomeno della fibrillizzazione.



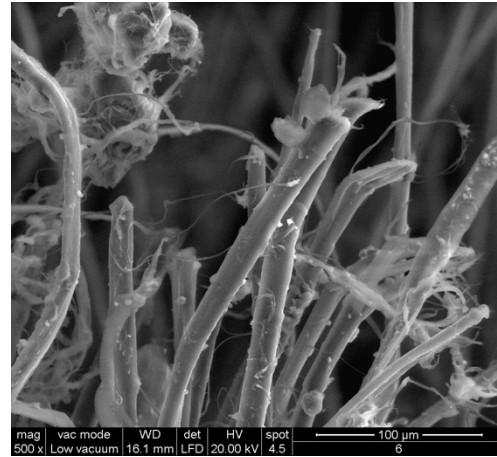
(a) Beal 5 kg R5 600 cicli 50x



(b) Kong 5 kg R5 600 cicli

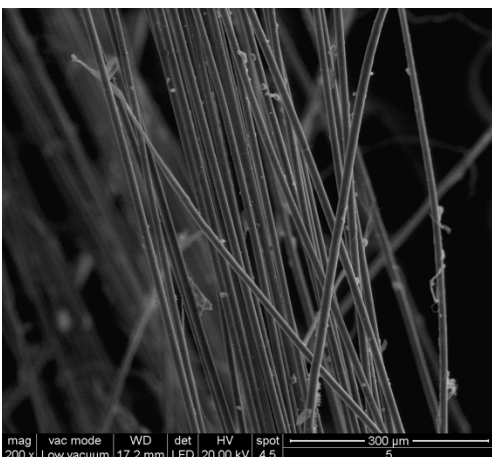


(c) Beal 5 kg R5 600 cicli 500x

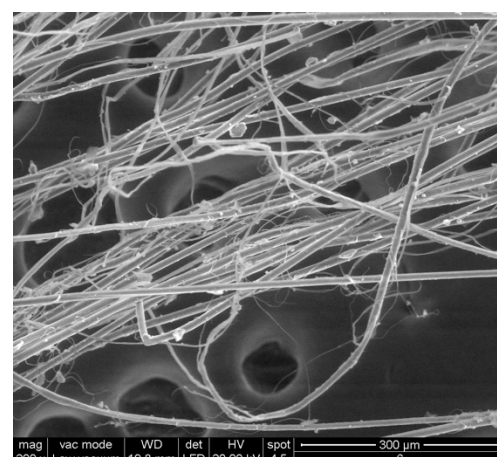


(d) Kong 5 kg R5 600 cicli 500x

Figura 6-19 confronto superfici di frattura Beal e Kong 600 cicli 5 kg R5



(a) Beal 5 kg R5 200x



(b) Kong 5 kg R5 200x

Figura 6-20 Confronto zone non di frattura Beal e Kong 600 cicli 5 kg R5

Le immagini in Figura 6.20 (a) e (b) sono invece ottenute allontanandosi, spostandosi lungo l'asse delle fibre, dalla superficie di frattura immortalata nelle immagini in Figura 6-19 (a) e (b): si può notare come le fibre nel caso del cordino Kong (Figura 6-20 (b)) appaiano decisamente meno rettilinee e più sfilacciate.

6.3.2.4 Analisi effetto condizionamento su Kong 600 e 1000 cicli 5 kg R5

Con il fine di indagare gli effetti sulla struttura delle fibre dei cicli di affaticamento a seguito del condizionamento UV, si sono poste a confronto le immagini delle fibre di Kong condizionato 400 ore e non condizionato a cui sono stati applicati 600 cicli su spigolo R5: dall'analisi dei risultati delle prove di trazione per tali cordini era emerso che la $\Delta F_{r\%}$ era maggiore per i cordini non condizionati. Come visto dalle analisi morfologiche appena riportate, questo è traducibile in un maggiore danneggiamento della struttura interna delle fibre, come dimostrano nuovamente le immagini (a) e (b) della Figura 6-21.

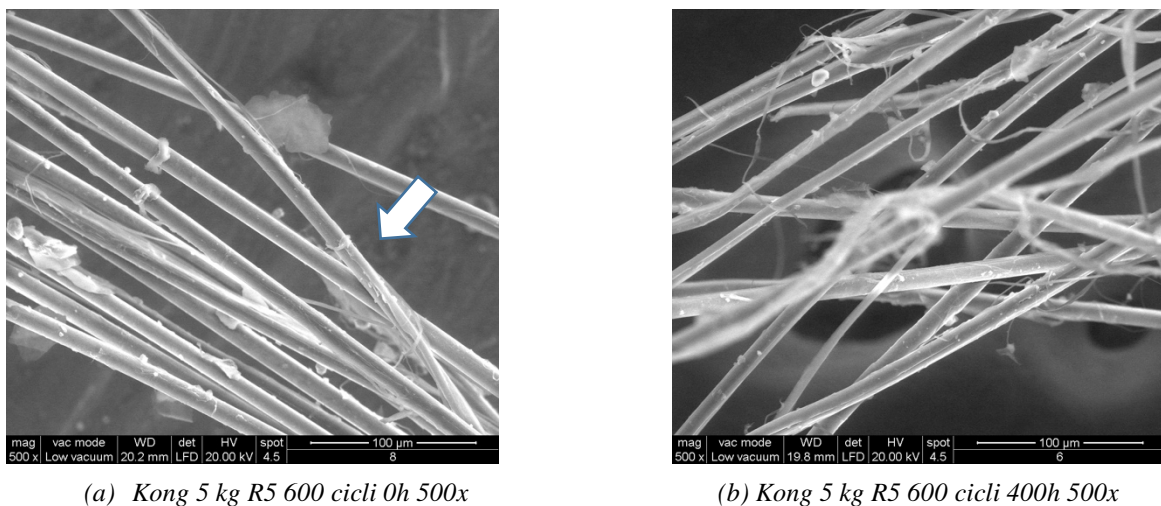


Figura 6-21 confronto fibre Kong affaticato 5 kg R5 600 cicli con 0h e 400h di condizionamento

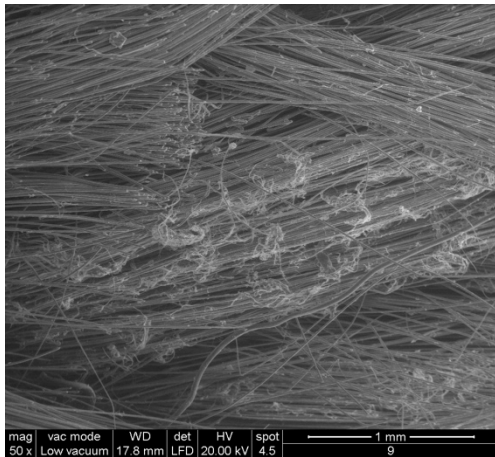
È facile notare come nel caso del cordino non affaticato, Figura 6-21 (a), si presentino in numero maggiore le *kink bands* oltre alla presenza di fratture longitudinali lungo l'asse della fibra, mentre per il cordino non condizionato si sia verificato un fenomeno di fibrillizzazione, meccanismo di danneggiamento già incontrato nelle analisi dei casi precedenti.

È quindi evidente come vi sia un maggior effetto protettivo da parte della calza sottoposta a condizionamento al danneggiamento indotto dallo spigolo per i probabili effetti della radiazione infrarossa non schermata di cui si è discusso precedentemente (vedi paragrafo 6.2.2).

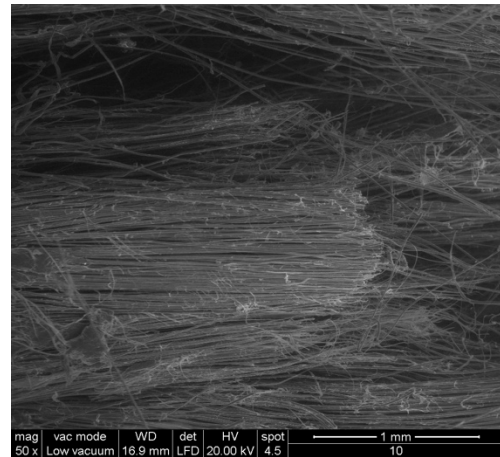
Per trovarne ulteriore giustificazione si sono indagate le strutture delle fibre per Kong affaticato per 1000 cicli 5 kg e R5, con condizionamento di 300 ore e senza condizionamento, riportandone delle immagini in Figura 6-19.

Nelle immagini (a) e (b) in Figura 6-22 si presentano mazzetti di fibre rispettivamente di Kong non condizionato e condizionato 300h: come si può notare nel secondo caso, (b), la rottura delle fibre è più netta e non appaiono eccessive fibrillizzazioni il tutto rapportato al primo caso, (a), dove oltre al maggior presentarsi di quest'ultimo fenomeno, ho maggior imbozzamento delle fibre. Le immagini

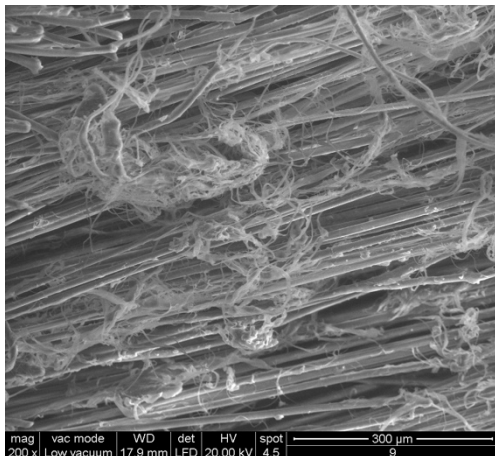
(c) e (d) sono immagini scattate ad ingrandimenti maggiori delle immagini (a) e (b) e delineano meglio questi ultimi aspetti.



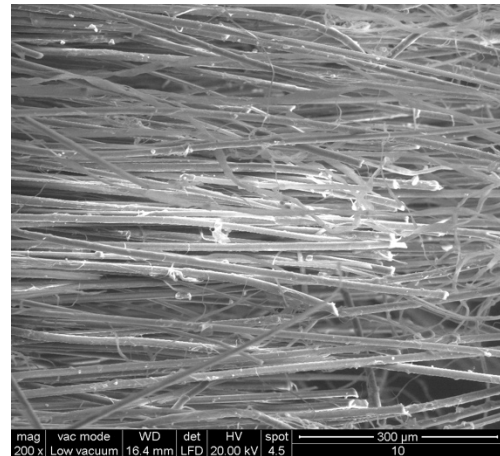
(a) Kong 5 kg R5 1000 cicli 0h 50x



(b) Kong 5 kg R5 1000 cicli 300h 50x



(c) Kong 5 kg R5 1000 cicli 0h 200x



(d) Kong 5 kg R5 1000 cicli 300h 200x

Figura 6-22 confronto zone di frattura Kong affaticato 1000 cicli 5 kg R5 dopo 0h (a) e (c) e dopo 300h di condizionamento (b) e (d)

7 Conclusioni

A seguito dell'analisi dati riportata nel Capitolo 6 è doveroso trarre delle conclusioni che nello specifico si concentreranno dapprima sui singoli aspetti dello studio quali affaticamento, condizionamento e meccanismi di danneggiamento delle fibre, per poi fornire una visione d'insieme che condensi i punti topici dei risultati raggiunti dallo studio.

7.1 Affaticamento

Per quanto riguarda la sezione dedicata all'analisi meramente meccanica dei processi di affaticamento dei provini bisogna considerare diversi aspetti.

Primo tra tutti è quello relativo al fatto che i cicli di affaticamento, sia per Beal che per Kong effettuati con massa di 5 kg appesa, portano inequivocabilmente ad un plateau nelle curve di F_r e $\Delta F_{7\%}$ a partire da circa 600 cicli: all'aumentare del numero di cicli non si vede ulteriore peggioramento delle proprietà meccaniche. Le maggiori perdite di resistenza meccanica si sono verificate per cordini più rigidi, tipicamente il Kong, con valori di $\Delta F_{7\%}$ che sfiorano il 60%.

Questo aspetto, dal punto di vista microstrutturale, è correlabile al fatto che aumentando il numero di cicli non si instaurano ulteriori danneggiamenti delle fibre. I meccanismi di danneggiamento verranno meglio puntualizzati nella sezione 7.3.

Ciò nonostante, qualora si affatichino cordini con massa di 20 kg non si dimostra assestamento dei valori, in particolare per affaticamenti con spigolo R5.

Proprio questo spigolo risulta essere il più lesionante la struttura interna dei cordini, dimostrando le maggiori perdite di proprietà meccaniche degli stessi portando a valori di $\Delta F_{7\%}$ prossimi al 60% a 1500 cicli. Come si vede dal seguente grafico, Figura 7-1.

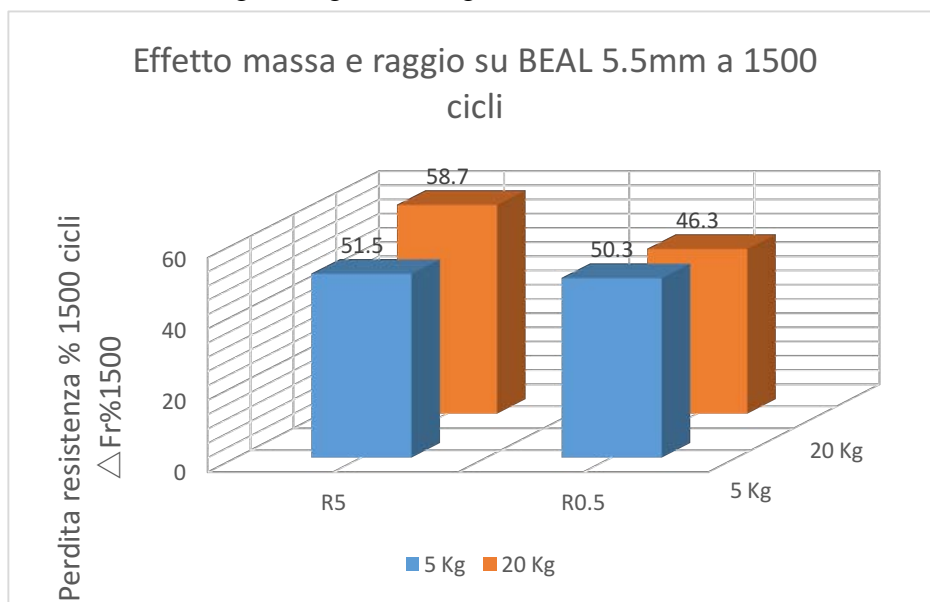


Figura 7-1 Effetto massa e raggio su cordino BEAL a 1500 cicli

Questo valore di $\Delta F_{r\%}$, che nel caso del cordino Beal per cui è stato ottenuto corrisponde ad una resistenza residua F_r di 8.5 kN, è da tenersi in considerazione se lo si coniuga alla pratica dell'alpinismo.

L'ultimo ancoraggio con la parete disposto dall'alpinista, il quale è sollecitato con il maggior carico rispetto agli altri, sopporta un carico di circa 12 kN in caso di caduta dell'alpinista nell'ipotesi migliore in assoluto, ovvero nel caso in cui la sua corda sia *frenata* e non bloccata: in questo caso, un cordino così affaticato e utilizzato come ancoraggio non resisterebbe al carico, ma finirebbe con lo spezzarsi facendo precipitare irrimediabilmente il malcapitato alpinista.

Bisogna altresì considerare che, nella realtà, i cordini non verranno mai sollecitati esattamente nello stesso punto come è stato effettuato durante i cicli di affaticamento dei campioni: di conseguenza, non raggiungeranno in alcun modo condizioni d'usura così gravose.

Tuttavia è da tenere in considerazione l'aspetto appena descritto: dal momento che nessuna normativa regola questo comportamento nei cordini in Kevlar, come neppure alcuno studio precedente ne ha mai indagato gli aspetti, vuole essere un monito affinché si prenda in considerazione il fatto di perpetuare gli studi a riguardo, essendoci effettivamente la possibilità dell'insorgere di meccanismi degradativi per le fibre.

Sicuramente nuove campagne di affaticamento verranno predisposte utilizzando la massa da 20 kg con numeri di cicli superiori ai 1500 per verificare se vi sia un assestamento dei valori di $\Delta F_{r\%}$ e F_r come dimostrato per la massa da 5 kg, da svolgersi per più prodotti commerciali presenti sul mercato al fine di avere dati confrontabili.

Il numero di cicli a cui si presenterà tale assestamento, nel caso in cui si presentasse, potrebbe essere preso in considerazione come numero standard di cicli cui sottoporre i materiali da testare in una ipotetica normativa che tenga in considerazione il comportamento a fatica dei cordini in Kevlar.

7.2 Condizionamento UV

Nella valutazione dei risultati derivanti dai condizionamenti per irraggiamento con sorgente di raggi UV, bisogna certamente tenere in considerazione che anche a calza integra si ha un fenomeno fotodegradativo delle catene polimeriche, come è stato discusso nella sezione 6.3.1.

Questi effetti si traducono in una diminuzione dell'assorbanza nella banda relativa al gruppo CO-NH, conseguenza di una diminuzione della presenza di questo gruppo all'interno delle catene polimeriche delle fibre: la diminuzione della concentrazione di questo gruppo è certamente correlabile con una scissione delle catene polimeriche in corrispondenza di tale gruppo.

Purtroppo, i meccanismi di terminazione delle catene polimeriche scisse purtroppo non si sono potuti rilevare, essendo segnali decisamente troppo deboli negli spettri forniti dall'ATR FTIR.

Per poter valutare esaustivamente l'effetto fotodegradativo delle radiazioni UV, si dovrà effettuare irraggiamento con lampade che permettano la radiazione più marcata nel campo degli UV e, quindi, una maggiore insorgenza delle scissioni e terminazioni delle catene polimeriche, offrendo così una migliore rilevazione di tali meccanismi nell'analisi degli spettri.

Oltre a questo aspetto, un altro motivo per cui rivedere le modalità di condizionamento per irraggiamento è il seguente: dal momento che, seppur con lievi effetti, è stata dimostrata la presenza di fenomeni di scissione fotocatalitica delle catene polimeriche, è necessario effettuare uno studio sugli effetti dell'irraggiamento congiunto all'affaticamento per flessione su spigolo.

Le modalità con cui è stata effettuata tale sperimentazione nel nostro studio tuttavia ha sortito inattesi risultati dovuti principalmente all'inadeguatezza della sorgente luminosa.

Ripetendo ancora una volta, il fatto che la lampada ad arco di xeno utilizzata, la quale ottimamente rispecchia la radiazione luminosa solare con spettro quasi perfettamente sovrapponibile a quello solare, non fosse debitamente filtrata nella sua porzione IR ha precluso l'ottenimento di risultati soddisfacenti per affaticamento a seguito di irraggiamento.

L'unione tra il debole meccanismo fotodegradativo delle catene polimeriche e il maggior effetto protettivo della calza, resa più coesa dalla parziale fusione delle fibre che la costituiscono, non ha permesso che si manifestasse una sinergia tra indebolimento fotocatalitico e meccanico delle fibre, essendo quest'ultimo meno marcato nei cordini condizionati.

È quindi doverosa una scelta più oculata del condizionamento, che necessariamente prevede un sistema di filtraggio della lampada ad arco di xeno nella porzione IR. È auspicabile anche l'utilizzo di particolari tecnologie con controllo di umidità e temperatura, oltre che di radiazione, per permettere lo studio di eventuali fenomeni di idrolisi, fenomeni che certamente possono interessare i cordini abbandonati per lunghi periodi in parete alle più svariate condizioni metereologiche.

7.3 Meccanismi di danneggiamento

Nell'ultima parte dell'analisi dei risultati, sezione 6.3.2, è riportata un'indagine morfologica effettuata tramite ESEM delle fibre aramidiche costituenti l'anima dei cordini presi in esame in questo studio dopo le prove meccaniche effettuate su di essi.

Analizzando le immagini si è potuto notare come i cicli di affaticamento effettivamente inducano diversi tipi di indebolimento e danneggiamento delle fibre suddivisibili in:

- *Kink bands* o barre di scorrimento;
- *Abrasioni superficiali*;
- *Esfoliazioni e fibrillizzazioni*.

Tutti e tre questi meccanismi erano già stati osservati da T. M. Mower *et alii* [10].

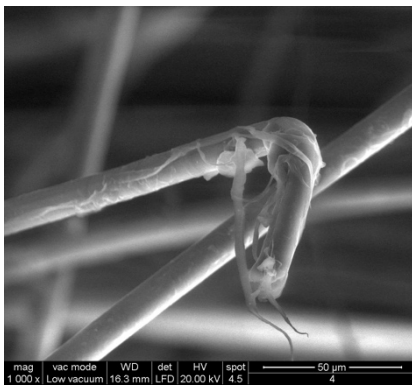
In particolare, nelle immagini in Figura 7-2 si possono osservare gli effetti dei tre diversi meccanismi, e, nello specifico, si osservi come *kink bands* e esfoliazioni siano talvolta congiunte.

Le esfoliazioni che si vedono nelle immagini 7-2 (c), (d) e (e) sono emblematiche del distacco a causa degli sforzi compressivi delle fibrille che costituiscono le fibre del Kevlar, fibrille legate le une alle altre da legami deboli che arrivano così alla rottura. Nell'immagine (c) è possibile vedere anche danneggiamenti superficiali delle fibre, come indica la freccia. Questi sono sicuramente dovuti allo strisciamento delle fibre tra loro durante i cicli di affaticamento.

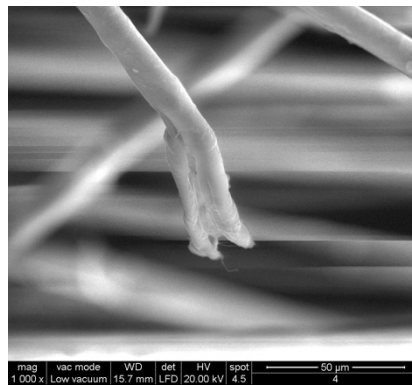
Le immagini (a) e (b) eloquentemente mostrano come la formazione di *kink bands* determini l'insorgere di punti di preferenziale rottura delle fibre quando sottoposte a trazione, come era stato mostrato in Figura 6-13 (c).

Emblematica è l'immagine (f) che mostra come, alla formazione della *kink band*, sia seguita un'esfoliazione della fibra a partire dalla banda di scorrimento in questione, indicata in figura da una freccia. Un fenomeno analogo è riportato dalla Figura 6-18 (a) e indicato da freccia a sua volta.

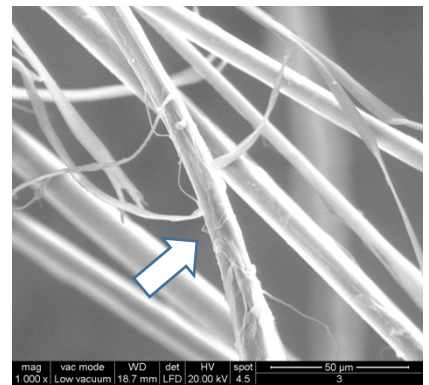
In conclusione, l'indebolimento della struttura delle fibre è collegabile alle tre modalità appena viste, con una particolare sinergia tra formazione di bande di scorrimento (o *kink bands*) e esfoliazione delle fibre in prossimità di quest'ultime.



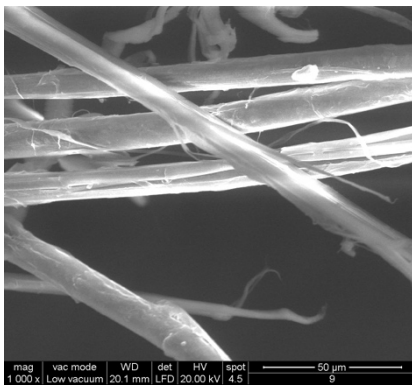
(a) *Kink band con rottura fibra*



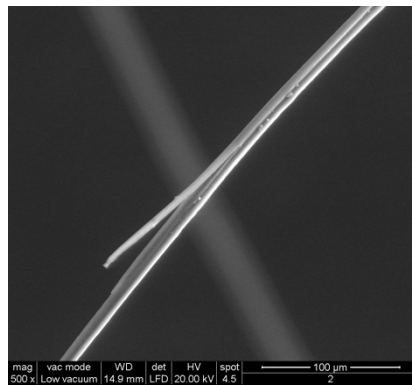
(b) *Buckling e esfoliazione*



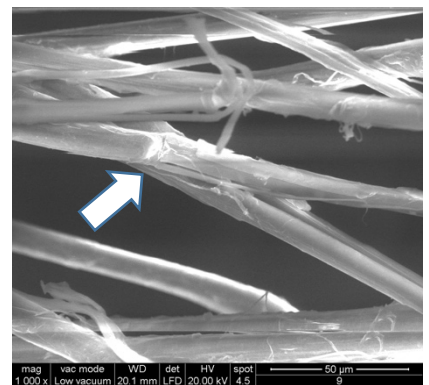
(c) *Danneggiamenti superficiali e esfoliazioni*



(d) *Esfoliazioni/distaccamento fibrillari*



(e) *Esfoliazione fibra*



(f) *Esfoliazioni in corrispondenza kink band*

Figura 7-2 meccanismi di danneggiamento presenti nelle fibre di cordini affaticati

7.4 Conclusioni generali

In questo lavoro si è affrontato per la prima volta, nell'ambito dei materiali ad uso alpinistico, uno studio riguardante il comportamento a flessione dei cordini in Kevlar: si è potuto notare che in base al numero di cicli di flessione a cui il cordino è sottoposto questo risponderà con una perdita di proprietà meccaniche che può arrivare anche a superare il 50 % per alti numeri di cicli.

Durante l'esecuzione delle prove si sono definiti dei parametri guida da impiegare in studi futuri, come ad esempio il carico da applicare al cordino durante i cicli di affaticamento e un numero adeguato di cicli per evidenziare marcatamente il danneggiamento delle fibre interne.

Questa ricerca vuole altresì essere un monito per la necessità di approfondire tale argomento con studi più approfonditi, dal momento che i cordini in Kevlar ad uso alpinistico non sono soggetti ad alcuna normativa: le caratteristiche di indebolimento dimostrate in questo studio, anche tramite tecniche di indagine microscopiche, sono intrinseche alla struttura molecolare del Kevlar, il quale sortisce gli effetti di degrado strutturale mostrati quando viene sottoposto a flessione.

Senza perdere di vista l'ambito in cui tale studio è svolto, ovvero l'ambito dell'attrezzatura ad uso alpinistico, bisogna sottolineare come molte volte nell'arco di vita in esercizio di tali cordini questi vengano sottoposti a flessione con carichi più o meno gravosi determinando dunque inevitabilmente l'insorgere dei meccanismi degradativi descritti.

Spostando l'attenzione anche a meccanismi degradativi non esclusivamente meccanici, bisogna considerare che l'utilizzo di tali cordini è svolto in ambienti esterni, spesse volte in alta quota, nonché che è frequente l'*abbandono* in parete di questi cordini per lunghi periodi agli agenti atmosferici: l'insorgere di meccanismi di degradazione polimerica fotocatalitica o idrolitica potrebbe certamente accentuare gli effetti di ripetuti sforzi di flessione, comportando un degrado maggiore delle proprietà meccaniche e, dunque, compromettere la sicurezza di tali elementi di protezione. Nel nostro studio è stato possibile solo in minima parte verificare l'insorgere di questi meccanismi.

È quindi certamente necessaria l'intrapresa di uno studio più ampio a riguardo, congiungendo affaticamento e opportuni condizionamenti dei materiali, con l'intento di determinare al meglio l'entità di tali meccanismi: l'obiettivo è, in primis, quello di aumentare la conoscenza scientifica della materia, permettendo anche di fornire linee guida ai produttori per poter aumentare la sicurezza di tali elementi e quindi dell'alpinista, in ottemperanza con lo spirito di ricerca che il Centro Studi Materiali e Tecniche ha sempre dimostrato negli anni.

Bibliografia

- [1] G. P. Motti, *La Storia dell'Alpinismo*. Cuneo: L'Arciere Vivalda Editori, 1994.
- [2] C. Valentino, "Evoluzione dei Materiali Alpinistici," *Lo Scarpone*, 1980.
- [3] V. Bedogni and A. Manes, "A constitutive equation for the behaviour of a mountaineering rope under stretching during a climber's fall," *Procedia Eng.*, vol. 10, pp. 3353–3358, 2011.
- [4] V. Bedogni and C. Zanantoni, "Il 'fattore di caduta', questo sconosciuto.," *Le Alpi Venete*, pp. 1–7, 2012.
- [5] V. Bedogni, G. Bressan, C. Melchiorri, and C. Zanantoni, *I Materiali per l'Alpinismo e le Relative Norme*. I Manuali del CAI, 2013.
- [6] V. Bedogni and E. Guastalli, "Cordini per alpinismo: Caratteristiche, problematiche e suggerimenti 1a parte.pdf," *La Rivista del CAI*, 2004.
- [7] V. Bedogni and E. Guastalli, "Cordini per alpinismo: Caratteristiche, problematiche e suggerimenti 2a parte.pdf," *La Rivista del CAI*, 2004.
- [8] L. Sawyer, R. Chen, M. Jamieson, I. Musselman, and P. Russell, "The fibrillar hierarchy in liquid crystalline polymers.," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 225, p. 38, 1993.
- [9] M. Jassal and S. Ghosh, "Aramid fibres-An overview," *Indian J. Fibre Text. Res.*, vol. 27, no. 3, pp. 290–306, 2002.
- [10] T. M. Mower, "Sheave-bending and tensile fatigue of aramid-fiber strength members for communications cables," *Int. J. Fatigue*, vol. 22, no. 2, pp. 121–135, 2000.
- [11] "EN12492 - Helmets (Caschi) (mag. '12).pdf." 2012.
- [12] L. Ventura, M. Masili, and H. Schiabel, "Ocular UV Protection: Revisiting Safe Limits for Sunglasses Standards," *Ophthalmic Technol. Xxiii*, vol. 8567, pp. 1–7, 2013.
- [13] C. Arrieta, É. David, P. Dolez, and T. Vu-Khanh, "Hydrolytic and photochemical aging studies of a Kevlar-PBI blend," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 8, pp. 1411–1419, 2011.
- [14] M. C. Andrews, D. Lu, and R. J. Young, "Compressive properties of aramid fibers.," *Polymer (Guildf.)*, vol. 38, no. 10, pp. 2379–2388, 1997.
- [15] a. S. Maxwell, W. R. Broughton, G. Dean, and G. D. Sims, "Review of accelerated ageing methods," *Report*, p. 84, 2005.

Ringraziamenti

Il viaggiare è importante, come molti dicono, non tanto per il raggiungimento di una meta, quanto per l'esperienza stessa del viaggio. In questo mio lungo percorso, oltre alla conoscenza che l'università mi ha stimolato ad apprendere, è stato il vissuto in questo periodo universitario il più gran bagaglio che mi porterò appresso: il contatto con studenti e professori, ma anche con persone che con queste due categorie non hanno a che fare, ha fatto accrescere il mio zaino di conoscenza oltre che far maturare la mia persona dal punto di vista umano, di certo ugualmente importante.

Questo lavoro è la conclusione formale di un percorso, è doveroso quindi innanzitutto ringraziare chi ha permesso lo svolgimento di questo lavoro di tesi, coronamento di un piccolo sogno che ha visto congiungersi la mia conoscenza a quella che è la mia più grande passione, la Montagna.

Ringrazio dunque per questa grande opportunità Giuliano Bressan in primis, per la grande passione con cui porta avanti da decenni il suo lavoro all'interno del Centro Studi Materiali e Tecniche del CAI e per tutto il gran supporto che mi ha fornito in quest'ultimo anno.

Nondimeno grandi omaggi vanno al Presidente del CSMT Massimo Polato e al tecnico di laboratorio Sandro Bavaresco per avermi mostrato il grande spirito con cui affrontano il loro importante lavoro al CSMT di cui tutti gli alpinisti bene o male usufruiscono, oltre che, certamente il supporto tecnico.

Un profondo ringraziamento certamente deve essere dedicato a Luigi Costa, conosciuto in un momento di difficoltà durante questo lavoro di ricerca e che mi ha permesso, oltre che di divincolarmi dalle problematiche, di apprendere molto grazie alla sua grande disponibilità: è doveroso omaggarlo dunque per il tempo dedicatomi nonché per il suo enorme contributo a un'ingente sezione della tesi. Grandi ringraziamenti sono doverosi anche verso il mio relatore, Professor Nicola Petrone che oltre ad avermi aiutato nelle parti tecniche, mi ha insegnato molto sui rapporti lavorativi, rapporti che vengono gestiti con estrema umanità da parte sua.

Non ci si può dimenticare inoltre dell'aiuto prestatomi da Tommaso Morandin e Michele Olivier e a DOLOMITICERT di Longarone, senza il quale non sarebbe stato possibile svolgere una buona parte della tesi.

Da elogiare sono anche i compagni di corso che mi hanno permesso di vivere con un grande spirito questi ultimi due anni di università, nonché tutti gli amici che a loro modo hanno contribuito ugualmente alla cosa.

Non di meno un grande abbraccio va a tutte le persone con cui ho condiviso non solo i momenti difficili ma anche quelli estremamente felici degli ultimi anni.

Dovendo concludere questa moltitudine di ringraziamenti, penso sia doverosa un'eterna gratitudine verso la mia famiglia, la quale mi ha permesso di arrivare dove sono ora, permettendomi di affrontare le ricerche di equilibrio e le scelte difficili con grande forza e tenacia.