

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA



Tesi di laurea triennale

"Analisi delle proprietà meccaniche di laminati nanomodificati"

Relatore: **Ch. mo. Prof. Marino QUARESIMIN**

Laureando : **Giulio MATTIELLO.**

Anno Accademico 2010-2011

Indice

1. INTRODUZIONE AI NANOCOMPOSITI	5
<i>PARTICELLE ISODIMENSIONALI</i>	7
<i>NANOTUBI DI CARBONIO</i>	7
<i>NANOFIBRE DI CARBONIO</i>	8
<i>SILICATI STRATIFICATI</i>	9
2. ANALISI DELLE PUBBLICAZIONI PRESENTI IN LETTERATURA	11
[1] "Understanding the effect of nano-modifier addition upon the properties of fibre reinforced laminates"	11
[2] " Static and Fatigue Behavior of Epoxy/Fiberglass Composites Hybridized with Alumina Nanoparticles"	14
[3] " The tensile fatigue behaviour of a silica nanoparticle-modified glass fibre reinforced epoxy composite"	17
[4] "Improvements in mechanical properties of a carbon fiber epoxy composite using nanotube science and technology"	20
[5] "Fatigue damage behaviors of carbon fiber-reinforced epoxy composites containing nanoclay"	23
[6] "Influence of montmorillonite clay on the thermal and mechanical properties of conventional carbon fiber reinforced composites"	25
[7] "Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nano-fiber dispersed resin"	28
[8] "The effect of rubber micro-particles and silica nano-particles on the tensile fatigue behaviour of a glass-fibre epoxy composite"	31
[9] "The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites"	34
[10] "Fabrication and evaluation of carbon nano fiber filled carbon/epoxy Composite"	38

[11] "Manufacturing and mechanical response of nanocomposite laminates"	41
[12] "Nanoclay reinforcement effects on the cryogenic microcracking of carbon fiber/epoxy composites"	44
[13] "Mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy/clay nanocomposites"	48
[14] " Mode I and mode II interlaminar fracture toughness of CFRP laminates toughened by carbon nanofiber interlayer"	51
[15] "Improvement of fatigue life by incorporation of nanoparticles in glass fibre reinforced epoxy"	54
3. TABELLA RIASSUNTIVA	59
4. CONSIDERAZIONI FINALI	65
5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	71

Nanocompositi

1. Introduzione

Il primo passo del mondo scientifico nello studio delle nanotecnologie fu fatto dal fisico premio nobel Richard P. Feynman che, nel 29 Dicembre 1959 presentando al meeting annuale di fisica americano un lavoro dal titolo : “ There’s Plenty of Room at the Bottom” (Feynman 1959), parlò della possibilità di manipolare gli atomi durante la sintesi chimica. Negli anni successivi, grazie alle idee di Feynman, molte scoperte ed invenzioni furono sviluppate nell' ambito delle nanotecnologie, anche se bisogna aspettare il 1988 prima di trovare le prime applicazioni nell' industria.

Nell' ambito ingegneristico gli studi sulle nanotecnologie hanno portato alla realizzazione di materiali innovativi, in grado di rispondere alle più moderne esigenze di resistenza, leggerezza, conduttività termica ed elettrica ecc., irraggiungibili con i materiali tradizionali. Oggi la ricerca è indirizzata soprattutto alla definizione delle migliori combinazioni tra matrici e nanocariche ed ha già dimostrato come piccole quantità di nanoadditivo possano cambiare radicalmente le caratteristiche di materiali considerati di basso pregio, rendendoli di fatto idonei per applicazioni avanzate.

La quantità di matrici al cui interno possono essere disperse le nanocariche sono molte, anche se negli ultimi anni particolare attenzione si è rivolta ai polimeri sia termoplastici che termoindurenti.

Questi compositi, chiamati appunto nanocompositi a matrice polimerica, hanno mostrato notevoli miglioramenti nelle caratteristiche rispetto a quelle dei materiali base, tra cui:

- Miglioramento delle caratteristiche meccaniche quali UTS e modulo di Young;
- Maggiore stabilità termica;
- Aumento del tempo di accensione;
- Conduttività elettrica;

Oltre a questo tipo di materiali (detti nanocompositi bifasici) si sono studiati anche i nanocompositi detti trifasici, costituiti da una matrice polimerica fibrinforzata con l'aggiunta di nanocariche. In questo caso si è dimostrato che una giusta quantità di nanocariche è in grado di aumentare il legame interfacciale matrice/fibra e quindi di fatto tutte le caratteristiche a questo legate. Di seguito, nella seconda parte del lavoro, verranno presentate alcune delle pubblicazioni riguardanti questa seconda tipologia di nanocompositi, soffermandosi sui tipi di materiali utilizzati e sui miglioramenti ottenuti, prestando particolare attenzione alle caratteristiche meccaniche.

Nome commerciale	Applicazioni	Produttore
Nanomers	Per matrici in nylon e resina epossidica	Nanocor
Cloisite	Cambia il modulo a flessione e trazione di materiali termoplastici	Southern Clay Products
Nanofil	Per polimeri termoplastici e termoindurenti	Sud-Chemie
Planomers	Elettronica, medicina, adesivi e materiali da costruzione	TNO
Masterbatches	per polimeri termoplastici	PoyOne Corporation, RTP Company

Tabella 1: nanocariche commerciali più comuni (estratto da www.nanocompositech.com);

Il crescente interesse nei nanocompositi ha spinto molte aziende ad intraprendere la produzione di nanocariche, sia pure (Tabella1) che già disperse all'interno di matrici polimeriche, concentrandosi soprattutto sul nylon.

Tipi di nanocariche

Il miglioramento delle caratteristiche meccaniche (e non solo) nei nanocompositi è conseguenza diretta dell'elevatissimo valore del rapporto area/volume dei nano-riempitivi, che risulta essere circa un ordine di grandezza superiore rispetto a quello dei compositi convenzionali. Questa grandissima area interfacciale di rinforzo, che risulta da una buona dispersione dell'additivo, di fatto spiega anche perchè piccole quantità di nanocarica siano in grado di cambiare radicalmente le caratteristiche del materiale puro.

In base a quante dimensioni del riempitivo appartengono alla scala nanometrica, si possono distinguere tre tipi di nanocariche:

- **Particelle isodimensionali** con tre dimensioni dell'ordine dei nanometri;
- **Nanotubi e whiskers** in cui due dimensioni sono dell'ordine dei nanometri e la terza, più grande, dà la caratteristica forma allungata;
- **Nanocariche a strati** in cui solo una dimensione è dell'ordine dei nanometri, che si presentano sottoforma di fogli (silicati a strati).

Particelle isodimensionali

Tra questi tipi di nanocompositi si ricordano le nanoparticelle di silice ed il nerofumo, utilizzati per rinforzare le gomme, per le lucidature chimiche e gli inchiostri.

I metodi di produzione più noti vanno dalla condensazione di gas, in cui un vapore metallico in atmosfera di ossigeno viene raffreddato portando alla formazione del nano-particolato, alla pirolisi che consta in una decomposizione termochimica a temperatura elevata in assenza di ossigeno.

Nanotubi di carbonio

I nanotubi furono scoperti nel 1991 quando, grazie ai microscopi elettronici, si riuscì a vedere come sottoponendo i piani grafiteici a certe condizioni essi tendano ad arrotolarsi su se stessi dando origine a strutture dal diametro di pochi nanometri e lunghezze migliaia di volte superiori. Esistono diversi tipi di nanotubi in base al numero di fogli di grafite che si avvolgono coassialmente per formargli; si distinguono dunque i nanotubi a singola (SWCNTs), a doppia (DWCNTs) e multi parete (MWCNTs) in cui i vari piani sono tenuti assieme da legami secondari di Van der Waals. In ogni caso le parti finali ed iniziali dei nanotubi sono chiuse da atomi di carbonio organizzati a formare metà struttura del fullerene (Figura1-a). Oltre che per il numero di strati, i nanotubi si differenziano anche per la geometria dei legami degli atomi di carbonio attorno alla circonferenza, dando origine nei due casi estremi ai nanotubi "armchair" e "zig-zag" (Figura1-a,b,c).

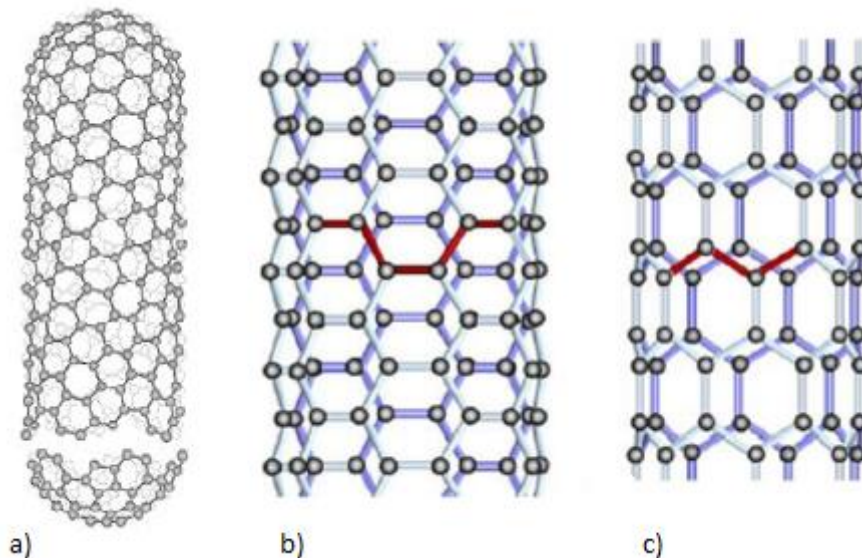


Figura 1: a) nanotubo di carbonio ideale; b) nanotubo "armchair"; c) nanotubo "zig-zag" (Thostenson et al., 2001);

La conformazione a maglia, che porta ad avere una bassa densità, e la loro elevatissima rigidità (modulo di Young dell' ordine del terapascal), risultato dei legami covalenti carbonio-carbonio,

sono i maggiori pregi riconosciuti ai nanotubi che vengono definiti la fibra d'eccellenza per il rinforzo dei materiali compositi. Dal punto di vista elettrico i nanotubi possono comportarsi sia come conduttori che come semiconduttori e tuttora sono in corso studi per utilizzarli come diodi e transistor nell'elettronica.

I principali metodi di sintesi dei nanotubi sono tre:

- **Arco elettrico:** è stato il primo metodo utilizzato per la produzione dei nanotubi ed è costituito da due elettrodi di grafite (uno dei quali è parzialmente riempito con un metallo che funge da catalizzatore per la formazione dei nanotubi) soggetti ad un differenza di potenziale di 20 V posizionati all'interno di una camera di reazione posta sotto vuoto controllato. I due elettrodi vengono ravvicinati fino allo scoccare di una scarica elettrica che, causa la temperatura raggiunta (circa 4000 °C), porta alla sublimazione di parte del carbonio che poi si rideposita sugli elettrodi sottoforma di una sorta di "ragnatela". Il carbonio ottenuto con questo metodo presenta una grande varietà di morfologie, tra cui anche quella dei nanotubi. Cambiando opportunamente le variabili di processo si è comunque in grado di spingere la reazione verso morfologie desiderate.
- **Vaporizzazione laser:** è una variante del processo ad arco elettrico, in cui come fonte di calore per la sublimazione è usato un laser, che è in grado di dare una maggiore quantità di nanotubi (70%-90%) e di migliorarne la qualità.
- **CVD (Chemical Vapour Deposition):** è il solo metodo che permette una produzione continua di nanotubi e consiste nella decomposizione di un gas contenente carbonio (idrocarburi) su di un catalizzatore finemente disperso. I nanotubi prodotti con questo metodo sono più grandi rispetto quelli ottenuti con gli altri processi e del tipo MWCNTs.

Nanofibre di carbonio

Le nanofibre sono strutture fibrose, in cui due dimensioni appartengono alla scala nanometrica. In base all'angolo formato dai piani grafici con l'asse della fibra se ne possono distinguere diversi tipi passando dalle nanofibre platelet, con i fogli di grafite perpendicolari all'asse, a quelle tubolari con piani paralleli all'asse. Dal punto di vista tecnologico le nanofibre sono in grado di incidere positivamente sulle proprietà della matrice su cui sono disperse, anche se l'aumento di caratteristiche da loro apportato rimane molto minore rispetto quello dato dai nanotubi. Si sottolinea comunque che a differenza dei nanotubi le nanofibre presentano un importantissimo vantaggio in termini di costi e produttività, e dunque costituiscono una valida alternativa ai nanotubi nella produzione industriale.

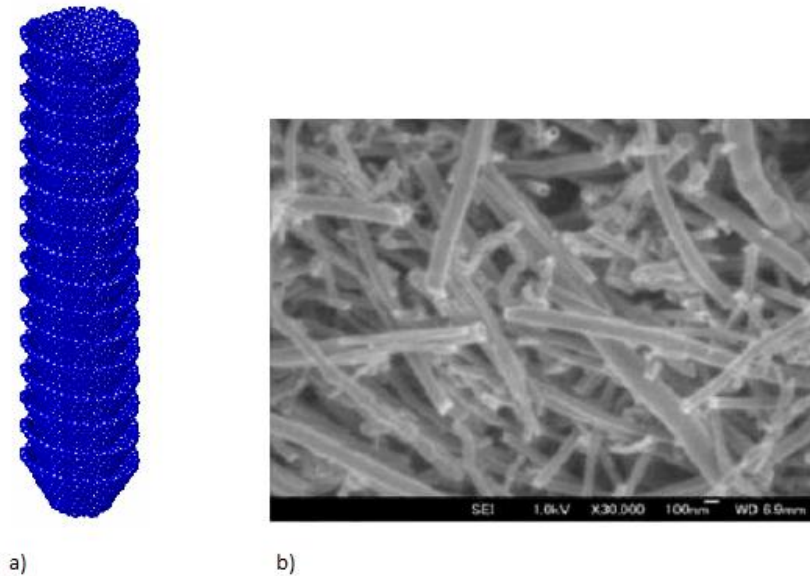


Figura 2: a) nanofibra di carbonio tipo "cup-stacked"; b) immagine al SEM delle nanofibre di carbonio (Y. Iwahori et al., 2005);

Silicati stratificati

I silicati stratificati sono stati i primi nano riempitivi utilizzati nella produzione di nanocompositi nel campo industriale e si presentano come dei fogli di qualche nanometro di spessore con larghezza e lunghezza dell' ordine dei micron. I silicati più comunemente utilizzati di questa categoria sono i 2:1 phyllosilicati (appartengono a questo gruppo montmorillonite, hectorite e saponite), formati principalmente da silice, allumina o dall' ossido di magnesio. I cristalli di questo tipo sono costituiti da due strati di silice tetraedrica, tra cui vi è interposto uno strato ottaedrico formato da due piani di ossigeno tra i quali sono posizionati atomi di alluminio (o magnesio). Questi singoli cristalli si uniscono tra loro per mezzo di legami di Van Der Waals, dando origine a delle strutture a sandwich dette tattoidi caratterizzate dalla presenza di un gap costante tra i vari strati. La natura idrofila delle argille così formate però le rende poco adatte all' iterazione con la maggior parte di polimeri ingegneristici, di natura idrofoba, rendendo di fatto necessario un trattamento intermedio per portare ad una buona miscibilità il sistema polimero/nanoargilla (le nanocariche così ottenute prendono il nome di "organoclay"). Questo trattamento di "compatibilizzazione" consente al polimero di penetrare all'intero dei gap tra i vari cristalli rendendo di fatto possibile il rinforzo del composito risultante. In base a come avviene l'interazione tra polimero e nanoargilla si distinguono tre tipi di nanocompositi (Figura 3):

- **Nanocompositi separati** se il polimero è incapace di insinuarsi tra i vari cristalli di argilla;

- **Nanocompositi intercalati** se le catene polimeriche sono in grado di intercalarsi all'interno dei gap dei cristalli;
- **Nanocompositi sfogliati** se i vari cristalli d'argilla perdono il loro parallelismo e si disperdono uniformemente nella matrice polimerica.

Produzione dei nanocompositi

Attualmente i nanocompositi sono realizzati secondo tre procedure:

- **Polimerizzazione in situ:** il monomero di partenza, tramite l'uso di solventi, viene fatto assorbire all'interno degli strati di filler e viene innescata la polimerizzazione;
- **Intercalazione del polimero in soluzione:** il silicato di partenza viene sfogliato tramite l'uso di un solvente in cui il polimero è solubile, rendendo quindi possibile l'intercalazione del polimero tra i piani del silicato. Successivamente il solvente viene fatto evaporare.
- **Intercalazione diretta del polimero fuso:** il filler viene disperso all'interno del polimero che si trova allo stato fuso (temperatura superiore di quella di transizione vetrosa). Questo metodo è il più interessante in quanto non richiede l'uso di solventi.

Questi processi, che sono stati illustrati per i silicati stratificati, sono applicabili a tutti i tipi di nanocariche, a patto di prevedere a posteriori un trattamento di compatibilizzazione per migliorare la loro affinità chimica con la matrice polimerica.

Nelle prossime pagine verranno analizzate alcune pubblicazioni, riguardanti i compositi trifasici a matrice polimerica, frutto delle più recenti scoperte dei ricercatori.

Titolo della pubblicazione: Understanding the effect of nano-modifier addition upon the properties of fibre reinforced laminates.

- **Matrice:** miscela di diglycidyl bisphenol A (DGEBA) dal nome commerciale D.E.R. 331 (D.O.W. USA) e resina epossidica dal nome commerciale D.E.N. 431 (D.O.W. USA). L'elemento indurente è l'anidride hexa-idroftalica (XD5200). La matrice è stata ottenuta con la seguente composizione: 29% di D.E.R. 331, 27% D.E.N. 431, 44% di indurente XD5200 e 0,5% di catalizzatore 1-methyl-imidazole.
- **Fibra:** fibra di carbonio unidirezionale Tenax G30-700 12K HTA-7C.
- **Nanocarica:** si sono ottenuti tre tipi di provini aggiungendo alla matrice:
 - a) Silicati a strati modificati (organoclay) - 5% in peso;
 - b) Nanofibra di carbonio ottenuta con il processo vapour grown (VGCF) - 7,5% in peso;
 - c) Copolimeri organici triblock (SBM) - 10% in peso.

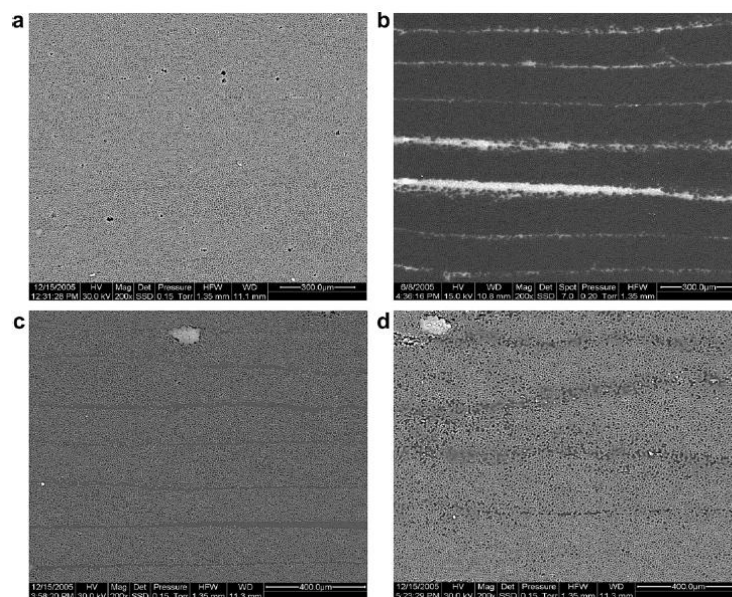


Figura 1: micrografie a 200x del composito a) non modificato; b) con aggiunta di nano argille; c) con VGCF; d) con SBM;

- **Prove effettuate:** le proprietà meccaniche sono state valutate usando un sistema di prova MTS 809 con celle di carico da 10/100 KN. Si sono eseguite:
 - 1) prova di trazione usando un provino da 2x15x110 mm;
 - 2) prova di compressione semplice con provino intagliato da 2x24x110 mm ed una prova di compressione con provino forato (OHC) da 2x36x300 mm con fori da 4-8-12 mm per analizzare l'effetto intaglio;
 - 3) la prova della double cantilever beam (DCB) in modalità I (secondo ASTM D5528) e II ENF (secondo DIN EN6034);
 - 4) test di taglio interlaminare (ILSS).
- **Caratteristiche dei provini:** immagini al SEM mettono in luce come per tutti i laminati si creino strati ricchi di resina e strati ricchi di fibre. Si nota inoltre come la qualità del laminato ottenuto con l'aggiunta di SBM sia notevolmente inferiore rispetto le altre a causa della presenza di vuoti. Inoltre negli strati ricchi di resina la separazione di fase dell'SBM porta alla formazione di particelle di qualche micron di diametro.
- **Risultati delle prove:** l'andamento del modulo di elasticità longitudinale è

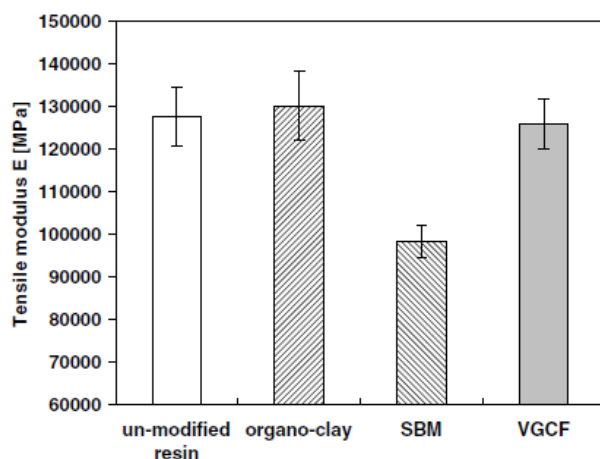


Figura 2: andamento del modulo di Young;

una diminuzione della sensibilità agli intagli per il composito.

La prova di frattura in modalità I mostra un decremento delle caratteristiche dei compositi nanocaricati (meno sensibile per il provino con SBM), mentre si riscontra un aumento della

accordo col fatto che nelle prove di trazione è la fibra (uguale in tutti e 4 i casi) a giocare un ruolo fondamentale. La penalizzazione del provino con SBM si spiega con la bassa qualità del laminato e la natura elastomerica dell'additivo aggiunto. Si registra inoltre un debole decremento delle caratteristiche di resistenza a trazione dei laminati

La prova di compressione mostra come l'aggiunta di VGCF e nanoargille porti ad

resistenza a rottura a taglio (modalità II ENF e taglio interlaminare) per i compositi con VGCF e nanoargille.

- **Note:** dai risultati ottenuti si può affermare che l'aggiunta di nanocariche del tipo VGCF e organoclay porta ad un miglioramento di tutte quelle caratteristiche meccaniche in cui è il contributo della matrice a dominare. La diminuzione di resistenza alla frattura in modalità I si spiega con la non perfetta dispersione delle nanocariche all' interno del composito. Da figura 1 si nota come negli strati ricchi di fibre la presenza di nano-additivi sia trascurabile; questo porta negli strati ricchi di resina ad un aumento della percentuale di nanocariche che si raggruppano formando agglomerati che fungono da punti di debolezza per il materiale.

Referenze:

M. Quaresimin, R.J. Varley, " Understanding the effect of nano-modifier addition upon the properties of fibre reinforced laminates", Composites Science and Technology, Vol. 68, 718–726, (2008).

Titolo della pubblicazione: Static and fatigue behavior of epoxy/fiberglass composites hybridized with alumina nanoparticles.

- **Matrice:** resina epossidica EPON™ 9504 con agente indurente EPIKURE™ 9554.

- **Fibra:** tessuto di fibra di vetro piana bidirezionale S2 con densità pari a 2.15 g/cm³.
Per migliorare l'aggrappaggio con la matrice le fibre sono trattate con silano (T2MEVS).

- **Nanocarica:** nanoparticelle di allumina Dispal D23 da 110 nm di composizione 80% Al₂O₃, 1,6% NO₃, 18,4% H₂O con tracce di Na₂O (< 0,002%).

- **Prove effettuate:**
 - 1) test di trazione secondo ASTM D3039M con velocità di spostamento di 5,08 mm/min;
 - 2) prova della double cantilever beam (DCB) secondo ASTM D5528 con frattura interlaminare (modo I). Carico massimo 445 N, massimo spostamento 63 mm;
 - 3) prova di fatica secondo modalità ASTM 3479, con carico massimo di 445 KN e frequenza di 2 Hz ;

- **Caratteristiche dei provini:** i compositi sono stati ottenuti per stampaggio a trasferimento in vuoto (VARTM). Si sono usati cinque tipi di provini diversi:
 - 1) Resina EPON™ rinforzata con fibre di vetro S2 (MAT 1);
 - 2) Resina modificata con allumina (MAT 2);
 - 3) Resina modificata con allumina trattata con T2MEVS (MAT 3);
 - 4) Fibra modificata con allumina (MAT 4);
 - 5) Fibra modificata con allumina trattata con T2MEVS (MAT 5);Per resina modificata si intende EPON™ in cui all'interno siano state disperse nanoparticelle di allumina (2% del peso della resina) con un processo ad agitazione ultrasonica prima dello stampaggio.
Per fibra modificata si intende fibra di vetro S2 su cui siano state spruzzate nanoparticelle di allumina (2% del peso della resina).

- **Risultati delle prove:** i risultati della prova di trazione sono riassunti in tabella;

	Modulo di Y. (GPa)	Dev. Std	UTS (MPa)	Dev. Std	Max. Def.	Dev. Std
MAT 1	25.016	1.249	569.458	21.168	2.968	0.232
MAT 2	25.927	1.510	559.239	27.097	3.104	0.183
MAT 3	25.592	0.892	512.361	38.019	2.758	0.282
MAT 4	24.717	1.937	513.983	39.680	3.177	0.312
MAT 5	26.031	2.057	536.974	33.426	2.948	0.210

Tabella 1: risultati prova di trazione;

MAT 3 e MAT 4 presentano una riduzione di circa il 9% della tensione ultima a trazione; è da notare che comunque questi materiali presentano una deviazione standard doppia rispetto quella del materiale base. In questa prova domina la grande resistenza direzionale delle fibre e la prova si conclude con la loro rottura.

La prova di frattura in modalità I (Figura1) mostra come tutti i compositi nanomodificati presentino una maggior resistenza alla propagazione della cricca rispetto il MAT 1. I provini contenenti allumina trattata con T2MEVS (MAT 3, MAT 5) danno risultati del 20% superiori rispetto gli omologhi con allumina non trattata (MAT 2, MAT 4).

La prova di fatica non mostra significative variazioni tra le caratteristiche del materiale base e quelle dei provini nanocaricati.

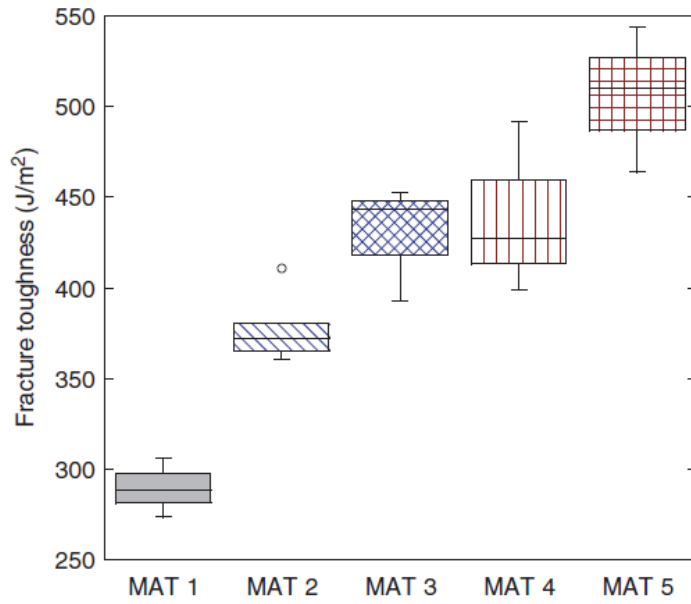


Figura 1: risultati della double cantilever beam (DCB);

Referenze:

O. Akinyede, R. Mohan, A. Kelkar, J. Sankar, " Static and Fatigue Behavior of Epoxy/Fiberglass Composites Hybridized with Alumina Nanoparticles", Journal of composite material, Vol.43, 769-781, (2009).

Titolo della pubblicazione: The tensile fatigue behaviour of a silica nanoparticle-modified glass fibre reinforced epoxy composite.

- **Matrice:** resina epossidica diglycidyl bisphenol A (DGEBA).
- **Fibra:** fibre di vetro disposte a 45° tra loro dal peso di 450 g/m².
- **Nanocarica:** nanoparticelle di silice (SiO₂) dal diametro di 20 nm.
- **Prove effettuate:**
 - 1) Prova di trazione sui provini in resina DGEBA e in composito rispettivamente secondo ASTM D 638 e ASTM D 3039;
 - 2) Prova di fatica secondo ASTM D3479 M con rapporto di ciclo R = 0,1 carico ad onda sinusoidale con frequenza tra 1 e 3 Hz per evitare fenomeni di riscaldamento che penalizzerebbero la vita a fatica.
- **Caratteristiche dei provini:** le prove sono state sviluppate per quattro diversi tipi di provini:
 - 1) Laminato in resina epossidica DGEBA;
 - 2) Laminato in resina epossidica DGEBA con all' interno disperse nanoparticelle di silice (10% in peso);
 - 3) Composito laminato in fibra di vetro (GFRP) con matrice in resina DGEBA;
 - 4) Composito laminato in fibra di vetro (GFRP) con matrice in resina DGEBA nanocaricata con silice (10% in peso);
- **Risultati delle prove:** i risultati della prova di trazione sono riassunti in tabella;

Provino	UTS (Mpa)	Modul di Y. (GPa)
Polimero in DGEBA	73,3 ±1,4	2,62 ±0,05
Polimero nanocaricato	86,9 ±1,3	3,07 ±0,03
Composito GFRP	365 ±13	17,5 ±0,6
Composito GFRP nanocaricato	382 ±12	18,8 ±0,7

Tabella 1: risultati prova di trazione;

Si può osservare come l'aggiunta delle nanocariche di silice porti ad un aumento sia del carico di rottura che del modulo di Young dei materiali in esame. L'incremento è meno marcato per il composito GFRP in quanto dominano le caratteristiche di resistenza della fibra di vetro.

Le prove di fatica mostrano come l'aggiunta di nanoparticelle di silice aumenti di circa tre o quattro volte la vita a fatica sia dei provini in resina epossidica DGEBA che quelli in composito GFRP.

- **Note:** l'aumento di vita a fatica può essere spiegato come segue.

Durante la propagazione della cricca le nanoparticelle di silice vengono estratte dalla matrice lasciando dei nanovuoti (Figura 1). Analisi al microscopio elettronico hanno messo in luce come questi nanovuoti poi aumentino di diametro a causa del carico applicato.

Questo meccanismo di deformazione plastica unito all'estrazione delle nanoparticelle contribuisce a dissipare parte dell'energia di propagazione della cricca e quindi a renderla più stabile.

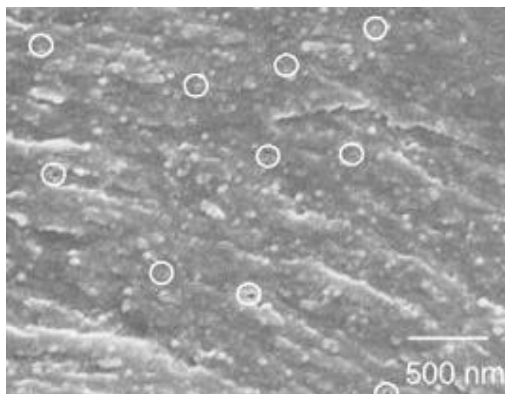


Figura 1: nanovuoti che risultano dall'estrazione delle nanoparticelle di silice;

Durante la prova di fatica è stata inoltre misurata la perdita di rigidezza per il composito GFRP. I risultati sono riportati nel Grafico 1 (dove è riportata la rigidezza normalizzata rispetto l'iniziale valore di rigidezza) dove si nota come la perdita di rigidezza per il composito nanocaricato sia meno accentuata.

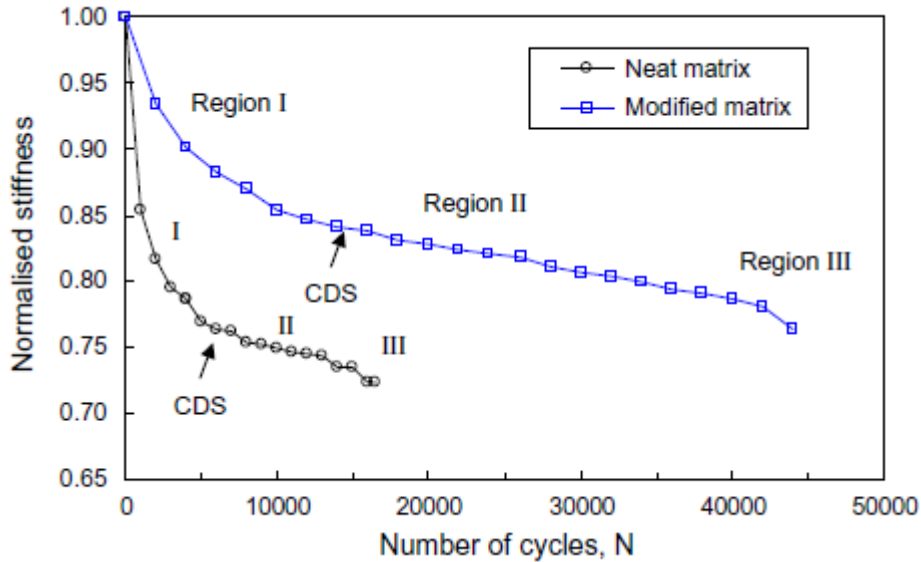


Grafico 1: andamento della rigidezza durante la prova di fatica per il composito GFRP

Referenze:

C.M. Manjunatha, A.C. Taylor, A.J. Kinloch, S. Sprenger, " The tensile fatigue behaviour of a silica nanoparticle-modified glass fibre reinforced epoxy composite", Composites Science and Technology, Vol. 70, 193–199, (2010).

Titolo pubblicazione: Improvements in mechanical properties of a carbon fiber epoxy composite using nanotube science and technology.

- **Matrice:** resina epossidica Hexion EPIKOTE™ 862.
- **Fibra:** fibra di carbonio Hexel IM7 di derivazione aerospaziale con la quale si è ricavato un tessuto in cui ogni fibra è soggetta alla stessa curvatura.
- **Nanocarica:** nanotubi di carbonio XD-CNTs trattati con fluorina per migliorare le caratteristiche di adesione alla matrice.
- **Prove effettuate:**
 - 1) Prova di trazione secondo ASTM D4762-04;
 - 2) Prova di fatica con rapporto di ciclo di 0,1 e -0,1 secondo ASTM D3479M-96 con carico ad onda triangolare e frequenza di 5 Hz;
- **Caratteristiche dei provini:** i nanotubi trattati con fluorina (f-XD-CNTs) sono dispersi in un solvente (etanolo) e spruzzati in entrambe le parti del tessuto di fibra di carbonio Hexel IM7. Si sono ottenuti tre provini contenenti rispettivamente lo 0,2-0,3-0,5% in peso di nanotubi. Dodici tessuti di fibra di carbonio trattata con i nanotubi sono poi sovrapposti secondo il metodo introdotto da Sager. La maglia così ottenuta viene imbevuta di resina secondo un processo di stampaggio a trasferimento riscaldato in vuoto (H-VARTM) per formare dei pannelli. Da questi pannelli sono poi ricavati i provini tramite taglio a getto d' acqua.
Nel composito finale la fibra occupa un volume pari al 55% del totale.
- **Risultati delle prove:** la tabella sottostante riassume i dati ottenuti dalla prova di trazione;

% in peso di CNTs	UTS (MPa)			Modulo di Young (GPa)		
	Valore	Dev. %	Incremento	Valore	Dev. %	Incremento
0	681	± 3	0%	62	± 5	0%
0,2	765	n/a	12%	66	n/a	11%
0,3	774	± 3	14%	76	± 5	23%
0,5	801	± 1	18%	77	-5	24%

Tabella 1: risultati prova di trazione;

La prova di fatica con rapporto di ciclo $R = 0,1$ mostra come i compositi a cui siano stati aggiunti i nanotubi in percentuale maggiore dello 0,3 presentino una vita a fatica aumentata di un valore proporzionale alla quantità di XD-CNTs utilizzati. In particolare sollecitando con una σ_{max} pari al 70% della UTS si ottiene un incremento di vita a fatica di tre ordini di grandezza. Graficando i dati della

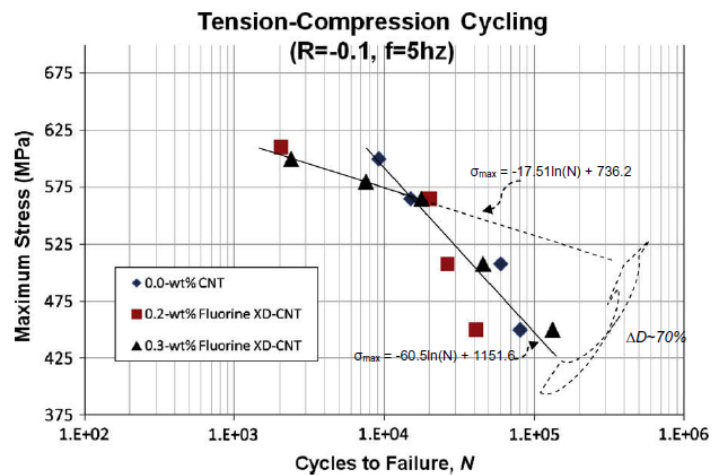


Grafico 1: grafico dei risultati della prova di fatica con $R = -0,1$;

prova di fatica con $R = -0,1$ si ottengono due rette con pendenza diversa (Grafico 1). Questo si spiega con il diverso modo in cui avviene la rottura a fatica; la prima parte descritta dalla retta con pendenza minore è rappresentativa di una rottura dominata dalle caratteristiche della fibra, mentre la retta a pendenza maggiore mostra come la rottura sia dominata dal cedimento della matrice come avviene nel caso del composito senza nanocariche. La differenza percentuale di pendenza delle due rette è usata per definire il potenziale miglioramento delle caratteristiche del composito ($\approx 70\%$).

- **Note:** a trazione la rottura avviene per cedimento della fibra di carbonio come visibile in Figura 1. L'aggiunta di nanotubi XD-CNTs migliora il legame di interfaccia fibra-matrice aumentando le caratteristiche di resistenza a trazione e rigidità del componente; tale

miglioramento di proprietà risulta direttamente proporzionale alla percentuale di nanocarica aggiunta.

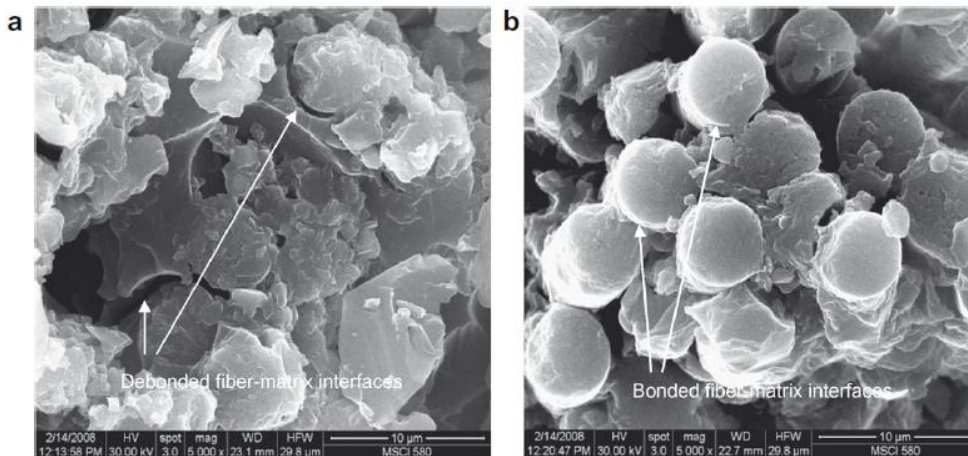


Figura 1: immagine della superficie di rottura a trazione di:

a) composito senza nanocarica;

b) composito caricato con nanotubi XD-CNTs.

Il miglior "aggrappaggio" della matrice alla fibra è la spiegazione anche dell' aumento di resistenza a fatica del materiale. Con $R = -1$ a bassi carichi e alto numero di cicli la rottura si svolge come nel caso del composito senza nanocarica, ossia il cedimento si innesca in uno dei punti di interfaccia in cui la fibra è piegata e propaga poi alla matrice determinando la rottura del componente.

Referenze:

D. C. Davis, J. W. Wilkerson, J. Zhu, D. O.O. Ayewah, "Improvements in mechanical properties of a carbon fiber epoxy composite using nanotube science and technology", Composite Structures, Vol. 92, 2653–2662, (2010).

Titolo pubblicazione: Fatigue damage behaviors of carbon fiber-reinforced epoxy composites containing nanoclay.

- **Matrice:** resina epossidica Epon828 con agente induritore 1,3-phenylenediamina.
- **Fibra:** tessuto unidirezionale di carbonio con peso di 200 g/m².
- **Nanocarica:** nanoargilla Nanomer I30P.
- **Prove effettuate:**
 - 1) prova di trazione secondo ASTM D3039, con velocità di avanzamento di 2mm/min;
 - 2) prova di fatica secondo ASTM D3479, con rapporto di ciclo 0,1 e carico ad onda sinusoidale ad ampiezza costante con frequenza pari a 2 Hz.
- **Caratteristiche dei provini:** la resina (all' interno della quale è stata dispersa la nanocarica) e il tessuto di fibra di carbonio vengono usati per costruire un laminato a dodici strati secondo un processo a stampo aperto (Hand lay up). In questo modo si ottengono tre laminati contenenti rispettivamente 0 - 3 - 5% in peso di nanocarica; da questi poi si sono ricavati i provini tagliandogli secondo direzioni a 45° rispetto l'asse principale in modo che sul provino la direzione delle fibre di carbonio sia di $\pm 45^\circ$.
- **Risultati delle prove:** i risultati della prova di trazione sono riassunti dai due grafici sottostanti (figura 1) dove è ben visibile come l' aggiunta di Nanomer I30P sia benefica sia per il carico di rottura che per il modulo del composito.

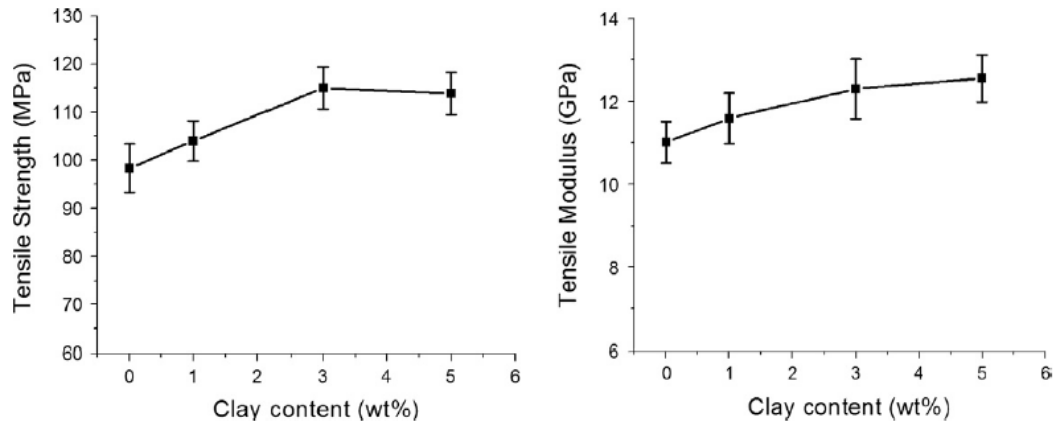


Figura 1: risultati prova di trazione;

L'aggiunta della nanocarica aumenta inoltre anche l'allungamento a rottura.

La prova di fatica dimostra come l'aggiunta di Nanomer I30P migliori anche la risposta del composito ai carichi ciclici, miglioramento che per il provino con 3% in peso di nanocarica si traduce in un aumento di vita a fatica del 74%. I risultati indicano inoltre che l'aumento di vita a fatica è più marcato per bassi valori di tensione o alto numero di cicli, piuttosto che per alti livelli di tensione.

Nello studio si sono analizzate anche le caratteristiche residue dei provini dopo essere stati sottoposti ad un certo numero di cicli della prova di fatica. Il loro andamento è riportato nei seguenti grafici.

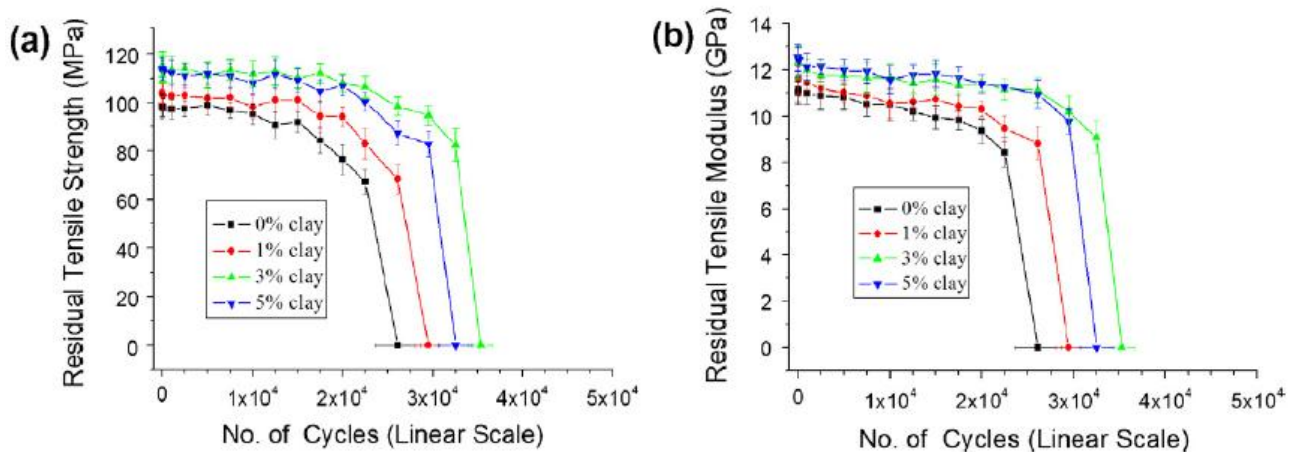


Figura 2: caratteristiche residue di a) tensione a trazione; b) modulo di Young;

Referenze:

S. Ullah Khan, A. Munir, R. Hussain, J. Kim, "Fatigue damage behaviors of carbon fiber-reinforced epoxy composites containing nanoclay", Composites Science and Technology, Vol.70, 2077–2085, (2010).

Titolo pubblicazione: Influence of montmorillonite clay on the thermal and mechanical properties of conventional carbon fiber reinforced composites

- **Matrice:** resina epossidica bifasica SC-15.

- **Fibra:** fibra di carbonio 4060-6 con cui è realizzato un tessuto 2-D 11 x 11 con area superficiale di 220–270 m²/g.

- **Nanocarica:** montmorillonite (MMT) tipo K-10.

- **Prove effettuate:**
 - 1) Analisi meccanica dinamica (DMA) con strumentazione che lavora in flessione a tre punti e ad una frequenza di oscillazione di 1 Hz.
 - 2) Test di flessione a tre punti (3PB) secondo ASTM D790-86.
 - 3) Analisi termogravimetrica (TGA).

- **Caratteristiche dei provini:** per poter valutare quale sia la percentuale ottimale di nanocarica da utilizzare per creare i compositi, si testano cinque tipi di matrici contenenti rispettivamente lo 0-1-2-3-4% in peso di montmorillonite tipo K-10. La matrice che risulterà essere la migliore, sarà poi usata con il tessuto di fibra di carbonio per la creazione di laminati secondo un processo di stampaggio a trasferimento in vuoto (VARTM).

- **Risultati delle prove:** i risultati dell' analisi meccanica dinamica sulla matrice mostrano come fino al 2% di montmorillonite, ad un aumento di additivo corrisponda un aumento del modulo di elasticità per il materiale. Questo non è più vero per percentuali di nanocarica maggiori del 2% per le quali si registra un decremento del modulo. Anche la prova di flessione della matrice dimostra come il provino con le migliori caratteristiche

risulta essere ancora una volta quello con il 2% di montmorillonite che fa registrare un aumento del 32% nel modulo e del 27% nel valore di tensione a rottura.

Creato quindi un provino di composito con matrice avente il 2% in peso di montmorillonite i risultati della prova di flessione sono riportati nel Grafico1. Il materiale nanocaricato presenta un aumento del 13,5% nella resistenza a flessione e dello 7,87% dell' allungamento a rottura.

Dalla Thermo gravimetric analysis si riscontra un aumento di 6° nella temperatura di decomposizione del composito nanocaricato, mentre la DMA porge un aumento di 5° della temperatura di transizione vetrosa (Tg).

L' analisi della superficie di frattura mostra come, in entrambi i casi di composito puro e con montmorillonite, la rottura avvenga per sfilamento della fibra e delaminazione.

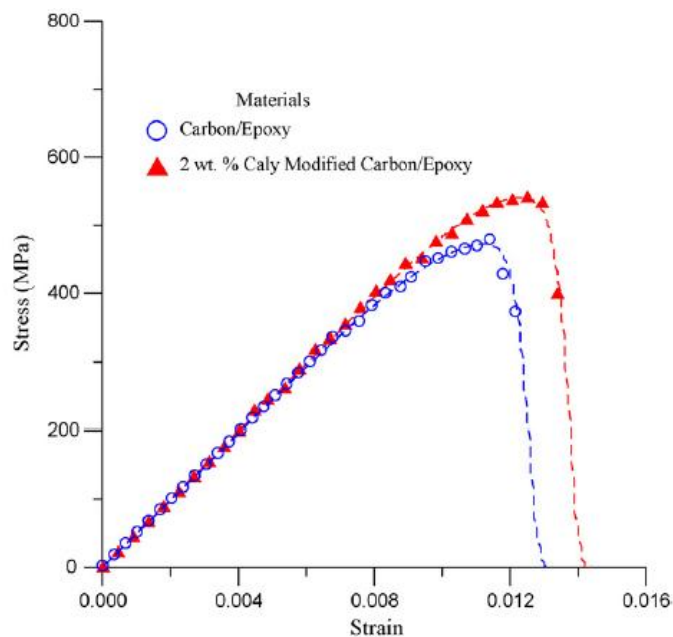


Grafico 1: risultati della prova di trazione per i compositi (puro e nanocaricato);

- **Note:** l' aver trovato che la matrice più performante in termini di resistenza e rigidità sia quella contenente il 2% di nanocarica e non quella con il 4% può spiegarsi guardando l' ingrandimento delle due matrici (Figura1).

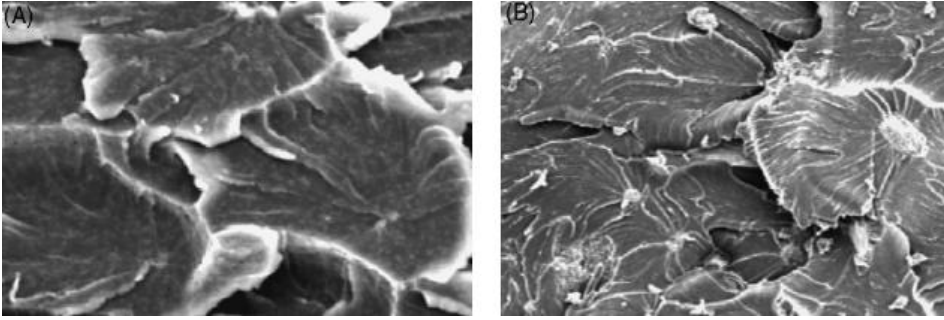


Figura 1: ingrandimento al SEM della superficie del composito a) con 2% di MMT; b) con 4% di MMT;

Mentre nel composito con il 2% di MMT la dispersione delle nanocariche è ottimale, nell'altro la maggiore presenza di additivo si traduce in una sua non efficace dispersione all'interno della matrice. Gli agglomerati di montmorillonite che si formano nel secondo caso sono punti di innesco per le cricche, che quindi spiegano le minori caratteristiche meccaniche della matrice.

Referenze:

Y. Zhou, F. Pervin, V. K. Rangari, S. Jeelani, "Influence of montmorillonite clay on the thermal and mechanical properties of conventional carbon fiber reinforced composites", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.191, 347–351, (2007).

Titolo della pubblicazione: Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nano-fiber dispersed resin.

(di seguito verrà trattata la sola parte relativa ai compositi tri-fasici)

- **Matrice:** resina epossidica EP827.

- **Fibra:** fibra di carbonio TORAYCA CO6343 con la quale si ricava un tessuto piano T300 3 K \pm 0/90.

- **Nanocarica:** nanofibre di carbonio del tipo cup-stacked (CSNF) con diametro che varia tra 80-100 nm. Nelle prove sono state usate due tipi di nanofibre rispettivamente con aspect ratio (che equivale alla loro lunghezza) di 50 μ m e 10 μ m.

- **Prove effettuate:**
 - 1) Prova di trazione, eseguita con una pressa idraulica Instron 8502, con velocità di avanzamento di 1 mm/min;
 - 2) Prova di compressione con avanzamento di 1 mm/min;
 - 3) Prova di flessione nella configurazione a tre punti, eseguita su di una pressa idraulica a vite Instron 5500R, con velocità di avanzamento di 1 mm/min.

- **Caratteristiche dei provini:** la resina epossidica EP827, alla quale è stata aggiunta la nanocarica, viene utilizzata per impregnare manualmente i fogli di tessuto di fibra di carbonio ottenendo dei pannelli da cui poi successivamente si ricaveranno i provini. Le quantità con cui sono aggiunte le nanofibre sono rispettivamente 0-5-10% in peso.

- **Risultati delle prove:** i risultati della prova di trazione sono riassunti nella Tabella1;

Provino	Modulo di Young (Gpa)	Decremento del modulo (%)	Resistenza a trazione (Mpa)	Aumento in resistenza (%)
No CNF	57,19	//	576,1	//
AR10-5%	53,2	7	573,2	-0,5
AR10-10%	53,25	6,9	601,2	4,4
AR50-5%	55,26	3,4	597,5	3,7
AR50-10%	56,24	1,7	57,2	0,2

Tabella 1: risultati prova di trazione;

Dai risultati si vede come, oltre ad un calo del 7% del modulo di elasticità del composito con nanofibre AR10, le caratteristiche di trazione del materiale siano pressochè insensibili all'aggiunta della nanocarica. Ciò non vale per le caratteristiche di compressione e flessione riassunte nei grafici 1-2.

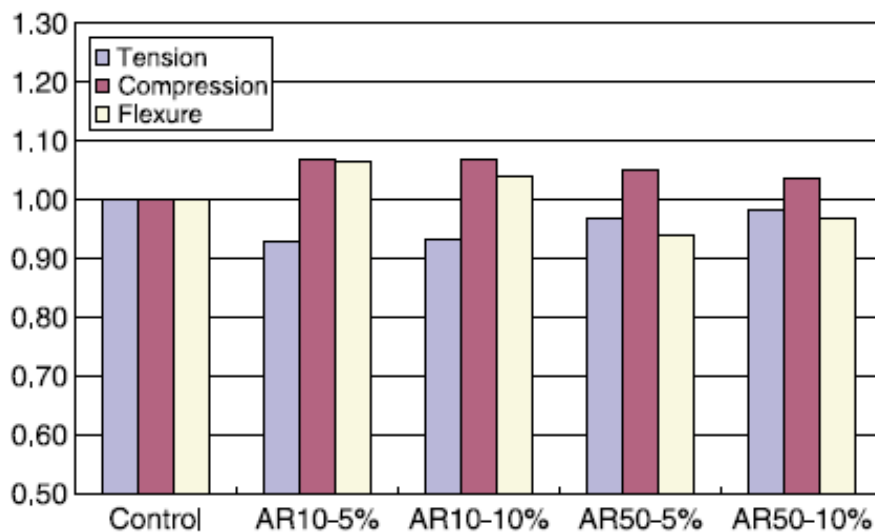


Grafico 1: andamento dei moduli di elasticità nelle prove;

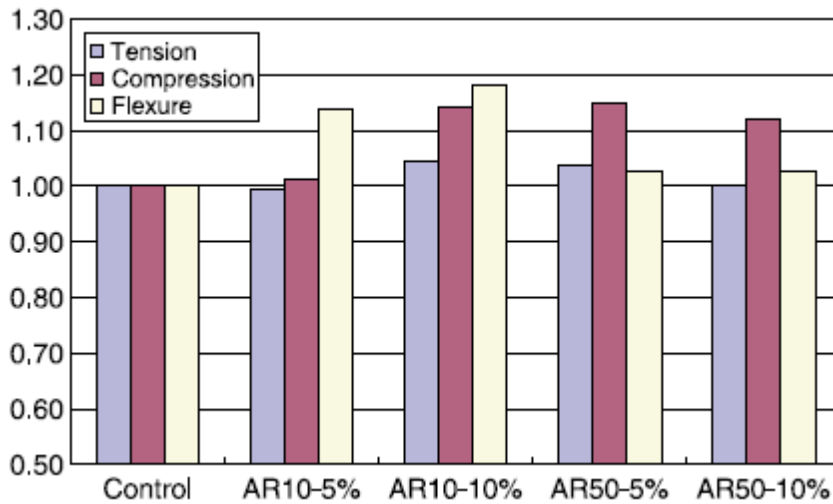


Grafico 2: andamento della resistenza nelle prove;

La resistenza a compressione risulta aumentata più del 10% per i compositi nanocaricati, tranne per quello contenente il 5% della nanofibra con AR10. Anche la resistenza a flessione risulta notevolmente migliorata per i provini contenenti CNF AR10.

- **Note:** il presente studio non mostra una relazione chiara tra contenuto in peso di nanofibra e miglioramento delle caratteristiche meccaniche, anche se sembrano giocare un ruolo fondamentale la presenza di porosità e la dispersione delle nanofibre all' interno della matrice.

Referenze:

Y. Iwahori, S. Ishiwata, T. Sumizawa, T. Ishikawa, "Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nano-fiber dispersed resin", Composites: Part A, Vol. 36, 1430–1439, (2005).

Titolo della pubblicazione: The effect of rubber micro-particles and silica nano-particles on the tensile fatigue behaviour of a glass-fibre epoxy composite.

- **Matrice:** resina epossidica DGEBA.
- **Fibra:** fibra di vetro NCF con fibre disposte a $\pm 45^\circ$ con un peso di 450 g/m^2 .
- **Nanocarica:** si sono usati due tipi di cariche:
 - 1) Nano particelle di silice (SiO_2);
 - 2) Micro particelle di gomma CTBN.
- **Prove effettuate:**
 - 1) Prova di trazione secondo ASTM D3039;
 - 2) Prova di fatica con rapporto di ciclo $R= 0,1$, forma d'onda sinusoidale e frequenza di 1Hz per basso numero di cicli, 4 Hz per alto numero di cicli.
- **Caratteristiche dei provini:** pezzi di tessuto di fibra di vetro (300 mm^2) sono stati disposti in una sequenza $+45/-45,90/0$ ed imbevuti di resina tramite il processo di 'Resin Infusion under Flexible Tooling'. In base al tipo di additivo aggiunto alla matrice si distinguono quattro tipi di provini GFRP:
 - 1) Resina pura (NR);
 - 2) Resina con il 9% in peso di micro particelle di gomma (NRR);
 - 3) Resina con il 10% in peso di nano particelle di silice (NRS);
 - 4) Resina "ibrida" con il 9% in peso di micro particelle di gomma ed il 10% in peso di nano particelle di silice (NRRS).

Per tutti i provini il volume di fibra è circa il 57% del peso del laminato.

- **Risultati delle prove:** i risultati della prova di trazione sono riportati nella Tabella1:

Provino	Tensione ultima a trazione (MPa)		Modulo di Young (Gpa)	
	Valore	Dev. %	Valore	Dev. %
NR	365	13	17,5	0,1
NRR	346	25	15,3	0,2
NRS	381	12	18,8	0,1
NRRS	380	11	15,9	1,1

Tabella 1: risultati prova di trazione per i compositi GFRP con matrice pura e nanocaricata;

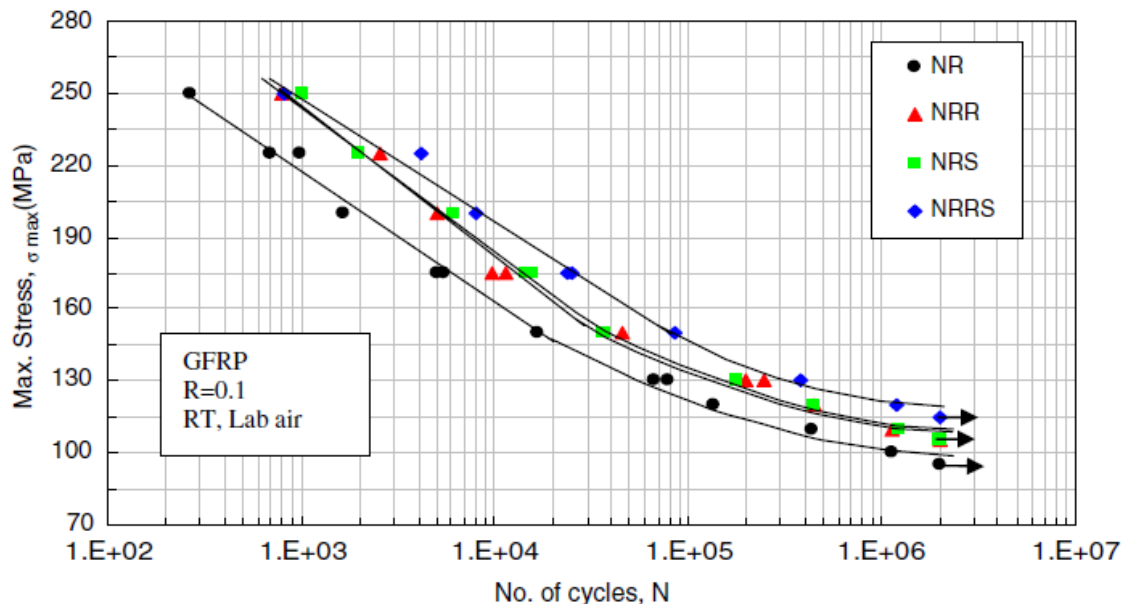


Grafico 1: risultati prova di fatica;

Il maggior beneficio nell' aggiunta delle nanocariche si trova nella risposta a fatica del composito (Grafico1). I provini con matrici NRR e NRS mostrano un aumento di circa tre volte della vita a fatica e di un 15% del valore del limite a fatica. I risultati più sorprendenti sono comunque quelli relativi al composito con matrice NRRS che fa registrare un aumento fino a otto volte della vita a fatica e porta il limite di fatica a 120 MPa contro i 95 MPa del materiale con matrice pura (aumento del 26%).

Effetti positivi si riscontrano anche sull' andamento della rigidità durante la vita a fatica che per i provini caricati presenta una minor riduzione come ben visibile in un grafico

rigidezza-numero di cicli (Grafico2). Ancora una volta i dati migliori sono del provino con matrice "ibrida" NRRS.

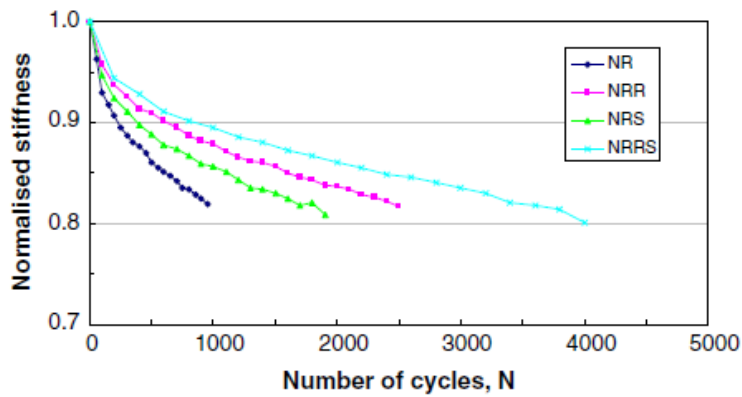


Grafico 2: andamento della rigidezza durante la prova di fatica con $R=0,1$ e $\sigma_{max} = 225$ MPa;

- **Note:** il miglioramento delle caratteristiche del composito nanocaricato è il risultato della capacità delle particelle disperse al suo interno di limitare la propagazione delle cricche ed il fenomeno della delaminazione.

Referenze:

C. M. Manjunatha , A. C. Taylor, A. J. Kinloch, "The effect of rubber micro-particles and silica nano-particles on the tensile fatigue behaviour of a glass-fibre epoxy composite", J Mater Sci 44, 342–345,(2009).

Titolo della pubblicazione: The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites.

- **Matrice:** poliamide-6 (PA6) a bassa viscosità.

- **Fibra:** fibra di vetro tessuta AF251100, 195 GR/SM.

- **Nanocarica:** nanotubi di carbonio FIBRILTM a più strati (aspect ratio 100-1000). Commercialmente si trova già il poliamide-6 nanocaricato con il 20% di nanotubi.

- **Prove effettuate:**
 - 1) Prova di trazione secondo ASTM D5045, con velocità di avanzamento di 0,5 mm/min fino ad un allungamento di 2mm e poi 50 mm/min;
 - 2) Test per determinare le caratteristiche reologiche della matrice pura e nanocaricata (quattro tipi);
 - 3) Determinazione dell' indice di fusione (MFI) delle matrici ad una temperatura di 235°C con un peso di 2,16 Kg secondo ASTM D1238-95;
 - 4) Prova di flessione secondo ASTM D790 con velocità di avanzamento di 1 mm/min;
 - 5) Determinazione della temperatura di distorsione (HDT) con HDT 3 VICANT, in accordo con ASTM D 648, modo A;
 - 6) Thermal gravimetric analysis (TGA) con velocità di riscaldamento di 10°C/min fino a 800 °C;
 - 7) Misura della conduttività termica (calcolata usando la legge di Fourier) eseguita su di un Thermo Labo II-KES-F7.
 - 8) Prova per la determinazione del tempo di accensione e il heat release rate (HRR).

- **Caratteristiche dei provini:** il poliamide-6, al cui interno sono stati dispersi i nanotubi, è utilizzato per creare dei film sottili (100 µm di spessore) tramite un processo di estrusione. Dieci strati di tessuto di fibra di vetro e undici di film polimerico sono impilati in

modo alterno, riscaldati a 240°C e sottoposti ad una pressione fino a 1000 KPa, in modo da ottenere un laminato di buona qualità con il 30±2% del volume di fibre. Si ottengono in questo modo cinque laminati contenenti rispettivamente lo 0-0,5-1-2-4% in peso di CNT.

• Risultati delle prove:

○ Proprietà meccaniche

I risultati della prova di trazione sono riassunti in Tabella1 dove è ben visibile come il miglioramento delle caratteristiche apportato dai nanotubi sia molto minore rispetto quello registrato per altri tipi di matrici polimeriche (resine epossidiche).

% di CNT	Modulo di Young (GPa)	Aumento %	UTS (MPa)	Aumento %	All. a rottura %	Aumento %
0	2,71±0,01	0	74,1±0,17	0	29,5±0,3	0
0,5	2,86±0,02	5,5	80,1±0,15	8,1	30,6±2,3	3,8
1	2,91±0,04	7,4	83,5±0,56	12,7	33,3±1,7	12,9
2	3,00±0,01	10,7	84,3±0,05	13,8	34,4±1,8	16,1
4	3,16±0,03	16,6	87,2±0,12	17,7	29,6±2,7	0,3

Tabella 1: risultati della prova di trazione;

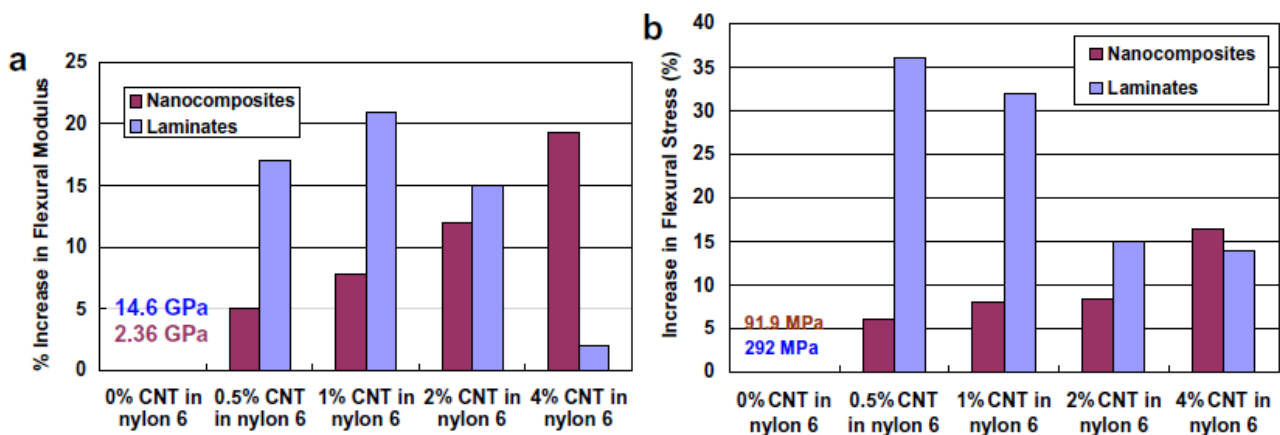


Figura 1: aumento percentuale del modulo di flessione(a) e della resistenza a flessione(b). ("Nanocomposito" stà per il polianide-6 con CNT; "laminato" stà per il composito con matrice in PA6, fibra di vetro e CNT);

Dall' analisi dei risultati della prova di flessione (Figura1), mettendo a confronto le proprietà del composito trifasico e quelle del solo poliamide-6 nanocaricato (matrice), si nota come un miglioramento delle caratteristiche a flessione della matrice non si trasferisce di conseguenza al composito.

○ Proprietà termiche

I risultati della prova reologica sulla matrice dimostrano come all' aumentare della percentuale di CNT la viscosità aumenti fino a sette volte; successive prove dimostrano inoltre come anche l' aspect ratio e al tipo di nanotubi influenzi le caratteristiche della matrice in termini di resistenza del legame interfacciale. Qualora si intenda quindi utilizzare una matrice in PA6 per creare un composito sarà necessario prestare particolare attenzione al processo produttivo e al tipo di nanotubi che si intendono utilizzare; una scelta errata può portare alla presenza di abbondante porosità all' interfaccia matrice/fibra con onsequente decadimento delle caratteristiche del composito.

L' aggiunta dei nanotubi non influenza molto il valore della temperatura di distorsione (HDT), che passa da 215°C, nel caso di matrice pura, a 217°C.

La thermal gravimetric analysis mostra come l'aggiunta dei nanotubi aumenti la stabilità del nanocomposito, mentre la misura della conduttività termica fa registrare un aumento del 42% per il laminato con il 4% di CNT. La maggiore conduttività termica è la causa dell' aumento del tempo di accensione e del tempo per arrivare al picco di heat release rate (HRR) per il laminato nanocaricato con nanotubi (Figura2).

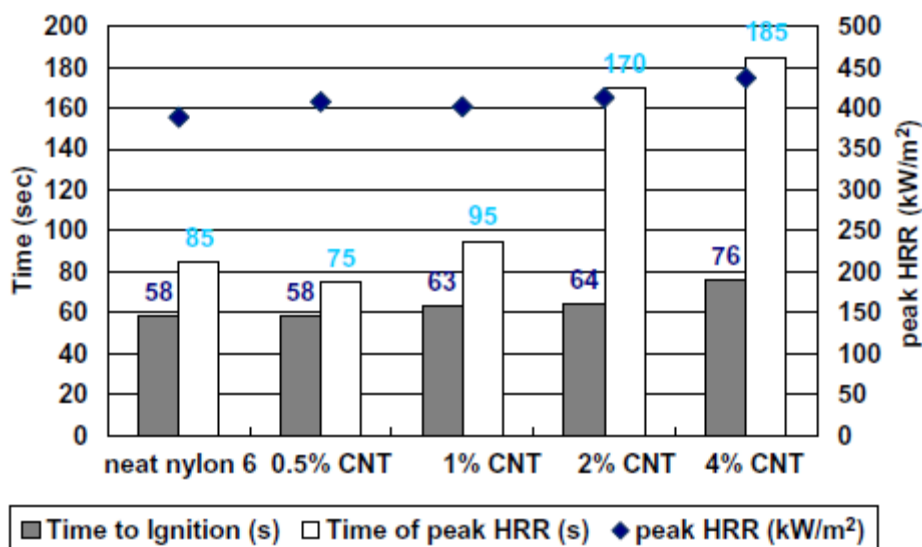


Figura 2: tempo di accensione e di raggiungimento del picco di HRR dei laminati;

- **Note:** riuscire a trasportare i miglioramenti delle caratteristiche meccaniche dalla matrice nanorinforzata al laminato fibrorinforzato resta una sfida per questi tipi di materiali. Studi approfonditi hanno dimostrato come il trasferimento delle proprietà sia legato a più fattori, tra i quali la dispersione dei CNT, il legame di interfaccia tra matrice e fibra, l'umidità e la viscosità della matrice.

Referenze:

Z. Shen, S. Bateman, D. Yang Wu, P. McMahon, M. Dell'Olio, J. Gotama, "The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites", *Composites Science and Technology*, Vol.69, 239–244, (2009).

Titolo della pubblicazione: Fabrication and evaluation of carbon nano fiber filled carbon/epoxy composite.

- **Matrice:** resina epossidica bifasica SC-15.

- **Fibra:** fibra di carbonio tipo 4060-6 con la quale è stato ricavato un tessuto bidimensionale 11x11.

- **Nanocarica:** nano fibre di carbonio (CNF) PR-24, con diametro che varia da 60 a 200 nm e lunghezza tra 30-100 μm .

- **Prove effettuate:**
 - 1) Analisi meccanica dinamica (DMA) della matrice nanocaricata, eseguita con un TA Instruments 2980 che opera secondo uno schema di flessione a tre punti alla frequenza di 1 Hz;
 - 2) Thermo gravimetric analysis (TGA) della matrice nanocaricata, eseguita con un TA Instruments TGA2950, da temperatura ambiente fino a 600 °C con velocità di riscaldamento di 10 °C/min;
 - 3) Prova di trazione sulla matrice nanocaricata secondo ASTM D638-89;
 - 4) Prova di flessione sul composito rinforzato con fibra di carbonio secondo ASTM D790;

- **Caratteristiche dei provini:** prima del composito con fibra di carbonio è stata studiata la sola matrice rinforzata con nanofibre, in modo da determinare la percentuale ottimale di additivo da aggiungervi. Si sono quindi preparati quattro provini della matrice contenenti rispettivamente lo 0-1-2-3% in peso di nanofibre. La matrice, che risulterà essere la migliore, sarà usata per creare il composito rinforzato con fibra di carbonio secondo un processo di stampaggio a trasferimento in vuoto (VARTM).

- Risultati delle prove:** l'aggiunta di nanofibre risulta essere vantaggiosa per le caratteristiche termiche della matrice, che fa registrare un aumento della sua temperatura di transizione vetrosa e del modulo calcolato nella prova DMA (con il 3% di CNF si ottiene un aumento del 65% del modulo). Nessuna variazione si riscontra nella temperatura di decomposizione del polimero. Anche le proprietà meccaniche a a trazione risentono positivamente dell'aggiunta delle nanocariche(Figura1), mostrando un picco di resistenza quando alla matrice viene aggiunto il 2% in peso di nanofibre; per la realizzazione del composito rinforzato con fibre di carbonio si decide quindi di utilizzare quest' ultimo tipo di matrice.

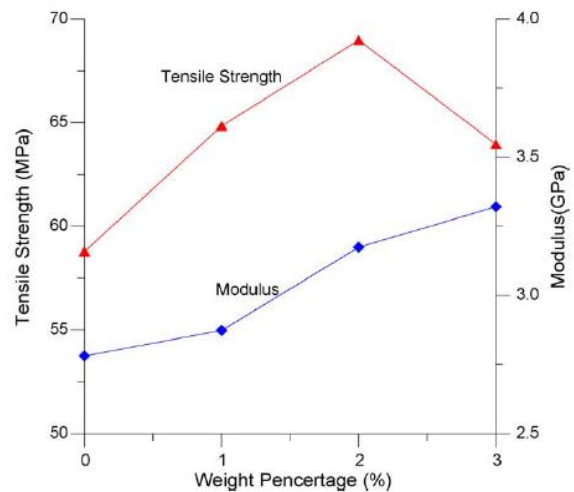


Figura 1: andamento delle caratteristiche a trazione nella matrice;

I risultati della prova di flessione fatta sul composito rinforzato con fibre di carbonio sono riportati nella Figura2 dove è ben visibile l' effetto benefico dell' aggiunta del 2% di nanofibre di carbonio nella matrice. La resistenza a flessione e l' allungamento a rottura aumentano rispettivamente del 22,3% e 7,87% rispetto il caso con matrice pura.

Il cedimento avviene in entrambi i casi per rottura delle fibre e delaminazione, ma come visibile da immagini al SEM (Figura3) nel caso del composito con matrice nanocaricata alle fibre rimangono attaccati pezzi di matrice, indice di un legame d' interfaccia più forte.

- Note:** riferendosi ai dati ottenuti sperimentalmente si è trovata una relazione tra allungamento e tensione per il composito; essa risulta:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon (1-\omega)$$

dove ω è la probabilità di rottura calcolata con l' equazione di Weibull.

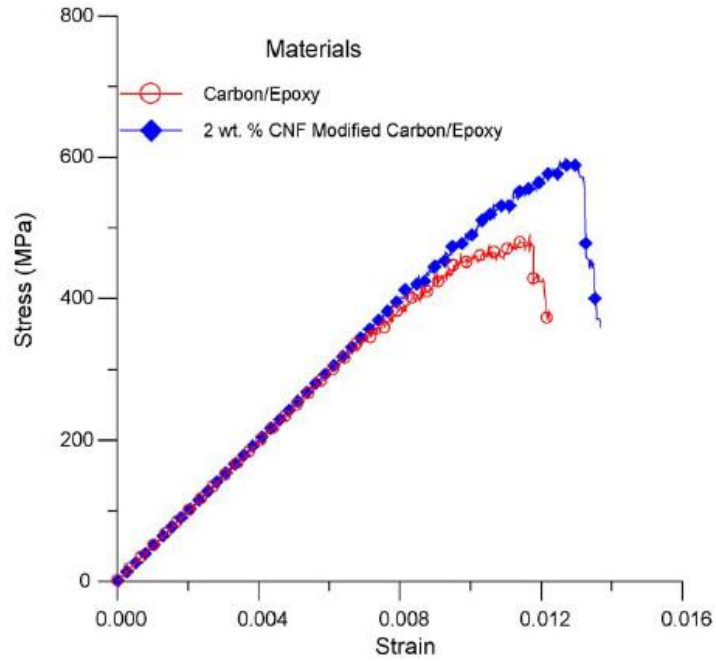


Figura 2: risultati della prova di flessione eseguita sul composito fibro-rinforzato;

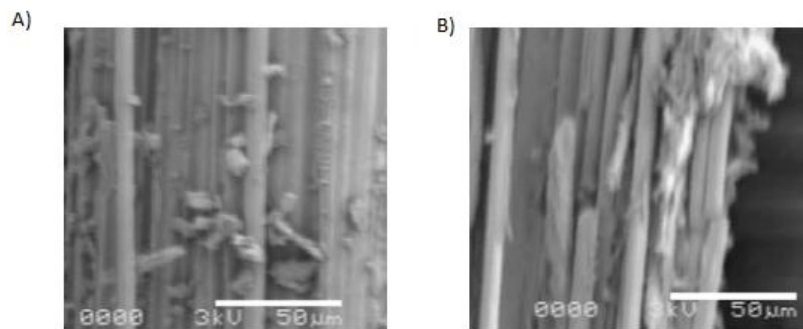


Figura 3: immagini al SEM della sezione di frattura del composito A) con matrice nanocaricata, B) con matrice pura;

Referenze:

Y. Zhou, F. Pervin, V. K. Rangari, V. Jeelani, "Fabrication and evaluation of carbon nano fiber filled carbon/epoxy composite", Materials Science and Engineering A, Vol.426, 221–228, (2006).

Titolo della pubblicazione: Manufacturing and mechanical response of nanocomposite laminates.

- **Matrice:** polietere-eter-chetone (PEEK).
- **Fibra:** fibre di grafite incorporate all' interno della matrice in PEEK non completamente polimerizzata (pre-preg).
- **Nanocarica:** nanoparticelle di silice (SiO_2) con diametro di 15 ± 5 nm.
- **Prove effettuate:**
 - 1) Prova di trazione secondo ASTM D3039M eseguita a temperatura ambiente e a 50-75-100-125-130°C ;
 - 2) Prova di fatica con rapporto di ciclo $R = 0,1$, forma d'onda sinusoidale e frequenza 5 Hz eseguita per il laminato con percentuale ottimale di nano silice.
- **Caratteristiche dei provini:** sedici strati di pre-preg vengono sovrapposti e pressati a caldo in modo da formare due tipi di laminati APC-2, rispettivamente cross-ply $[0/90]_{4s}$ e quasi-isotropy $[0/\pm 45/90]_{2s}$, dallo spessore di 2 mm e con il 61% nel volume di fibra. Le nanoparticelle di silice vengono diluite in alcol e spruzzate su 5-8-10 dei sedici strati totali di pre-preg.
- **Risultati delle prove:** i risultati della prova di trazione a temperatura ambiente sono riassunti nella Tabella1 dove è ben visibile come le migliori caratteristiche si ottengano per il laminato contenente la nanocarica su dieci strati (che corrisponde ad una quantità di silice pari all' 1% del peso del laminato), a prescindere dal modo con cui i vari piani sono stati sovrapposti.

Tipo di laminato	Numero di strati con silice	UTS (MPa)	Rigidezza (GPa)
Cross-ply	0	835,96 ±6,50	83,83±0,91
	5	885,17±18,28	83,39±1,32
	8	900,92±10,70	84,63±1,14
	10	927,16±22,10	89,45±1,38
Quasi-isotropy	0	662,73±4,91	51,73±0,40
	5	687,66±17,78	51,31±1,00
	8	725,07±6,09	52,69±1,31
	10	745,±18,49	62,04±1,40

Tabella 1: risultati della prova di trazione;

Il laminato quasi-isotropy risulta essere più sensibile all' aggiunta delle nanocariche, mostrando un aumento del 12,48% e 19,93% rispettivamente dell' UTS e della rigidezza, rispetto il composito senza additivo.

Tipo di laminato	T (°C)	UTS (MPa)	Rigidezza (Gpa)
Cross-ply	25	927,16±22,10	89,45±1,38
	50	849,74±6,69	89,63±0,45
	75	822,18±18,77	88,15±1,09
	100	752,62±15,28	87,07±1,23
	125	707,35±15,61	85,81±1,23
Quasi-isotropy	150	647,64±8,50	71,88±0,15
	25	745,41±18,49	62,04±1,40
	50	721,78±12,49	62,10±1,06
	75	720,47±10,03	61,35±0,95
	100	664,04±32,64	63,02±0,39
	125	614,83±10,94	62,89±0,48
	150	572,83±21,74	51,92±1,15

Tabella 2: risultati prova di trazione con temperatura variabile;

La prova di trazione, a temperature sempre più elevate, fa registrare un progressivo decadimento delle caratteristiche di resistenza e rigidezza per entrambi i laminati; più

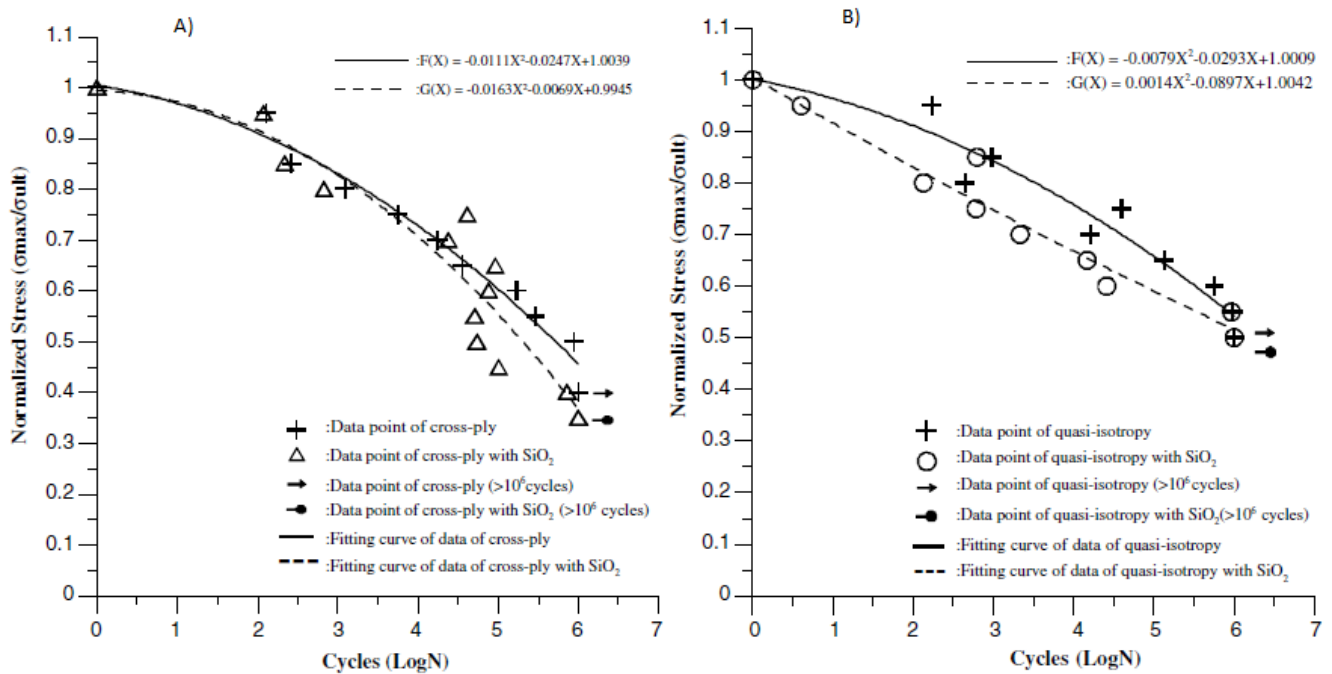


Grafico 1: risultati della prova di fatica per A) laminato cross-ply; B) laminato quasi-isotropy;

sensibile risulta essere il composito cross-ply. Anche nelle prove di fatica si riscontra un miglioramento per entrambi i laminati nanocaricati, come visibile nel Grafico1 dove in ordinate è riportata la tensione normalizzata rispetto l' UTS ($\sigma_{max}/\sigma_{UTS}$).

Referenze:

M. R. Jen, Y. Tseng, C. Wu, "Manufacturing and mechanical response of nanocomposite laminates", Composites Science and Technology, Vol.65, 775–779, (2005).

Titolo della pubblicazione: Nanoclay reinforcement effects on the cryogenic microcracking of carbon fiber/epoxy composites

- **Matrice:** soluzione di resine epossidiche EPON 828 e Araldite MY 9512.

- **Fibra:** fibre di carbonio Toray T300 YC50C.

- **Nanocarica:** montmorillonite a strati dal nome commerciale Cloisite 25A (scala nanometrica) e particelle di allumina da 5 μm (scala micrometrica).

- **Prove effettuate:**
 - 1) Analisi meccanica dinamica (DMA) eseguita nella configurazione di trave a sbalzo sul solo provino simmetrico; velocità di riscaldamento di 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 300 $^{\circ}\text{C}$, frequenza 1Hz ed ampiezza di oscillazione di 0,05 mm;
 - 2) Test di resistenza al taglio interlaminare (ILSS) secondo ASTM D2344–84, eseguita sul solo composito unidirezionale;
 - 3) Prova di flessione trasversale secondo ASTM D790–98, eseguita sul solo composito unidirezionale;
 - 4) Analisi termo-meccanica per la determinazione dei coefficienti di dilatazione termica (CTE) trasversale e longitudinale del composito unidirezionale, con velocità di riscaldamento di 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da 25 $^{\circ}\text{C}$ a 100 $^{\circ}\text{C}$;
 - 5) Tre provini, per ogni tipo di composito simmetrico, vengono utilizzati per determinare gli effetti dell'esposizione a cicli termici con la seguente procedura:
 - raggiungimento dell'equilibrio termico alla temperatura di 22 $^{\circ}\text{C}$;
 - spostamento dei provini in azoto liquido (-195,8 $^{\circ}\text{C}$);
 - dopo dieci minuti i provini sono trasferiti in un essiccatore e vengono riportati alla temperatura ambiente (22 $^{\circ}\text{C}$);

- Caratteristiche dei provini:** ottenuta una soluzione delle due resine epossidiche in rapporto 60:40 (rispettivamente di MY 9512 e EPON 828) si aggiungono gli additivi in modo da ricavare tre matrici contenenti rispettivamente il 2-5-8% di montmorillonite ed una con il 5% di allumina. Questi composti vengono successivamente utilizzati con la fibra di carbonio Toray per creare dei fogli pre-impregnati dal peso di 150 g/m² e dal contenuto in fibra pari al 30±3% in peso. Con i fogli pre-impregnati si realizzano due tipi di provini rispettivamente unidirezionale (costituito da venti strati) e simmetrico (costituito da dodici strati in configurazione [0°₃,90°₃]_s).
- Risultati delle prove:** la DMA non fa registrare cambiamenti nella temperatura di transizione vetrosa, mentre variazioni sono riscontrate nel modulo di rilassamento, che risulta dipendere dal tipo e dalla quantità di additivo utilizzato; l' incremento massimo si trova per il composito caricato con micro particelle di allumina.

I risultati del test di resistenza al taglio interlaminare sono riassunti nel Grafico1-a.

La resistenza alla flessione trasversale dei vari provini è riportata nel Grafico1-b, dove il calo di prestazioni subito dai compositi contenenti il 2-5% di 25A ed il rispettivo aumento di

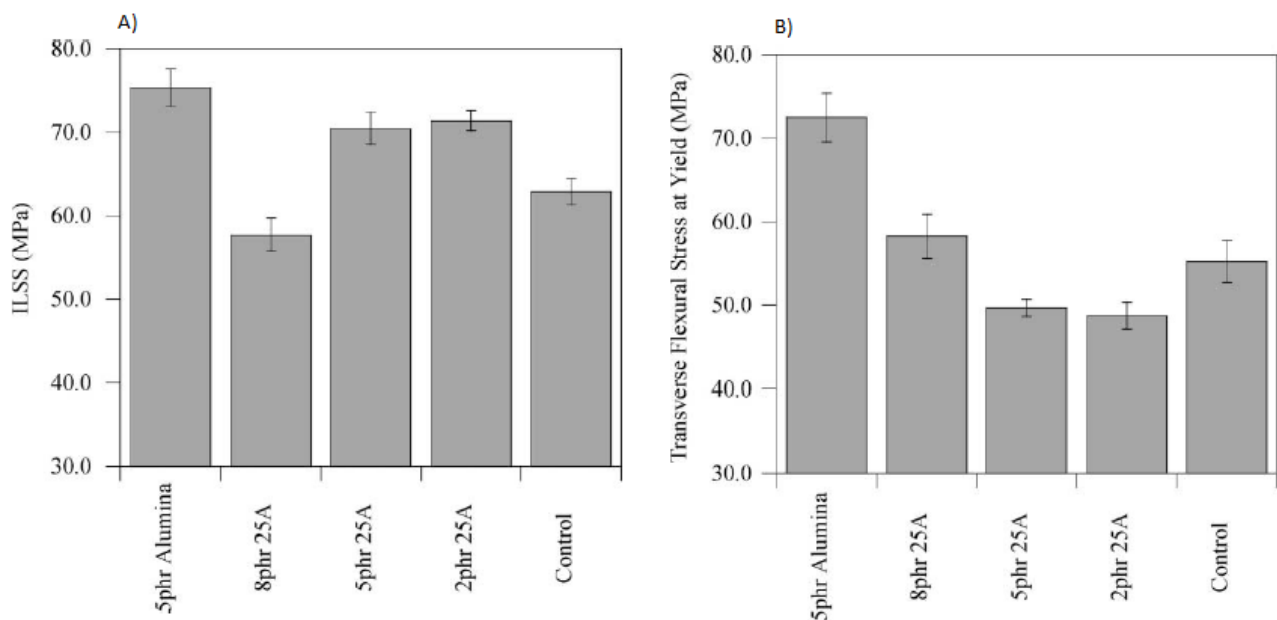


Grafico 1: risultati della prova di A)ILSS; B)trazione trasversale;

quelli con allumina e 8% di 25A, sono spiegabili facendo riferimento alla struttura della matrice. Alle basse percentuali di 25A (2-5%) le particelle tendono ad orientarsi secondo

l'asse longitudinale delle fibre di carbonio portando quindi ad un aumento delle proprietà lungo tale direzione (ad esempio ILSS). Diversamente con le micro particelle di allumina e a percentuali più elevate di 25A la struttura della matrice, più ordinata, porta il laminato a risentire meno dell'orientazione imposta dalle fibre e dalle nanocariche, mostrando un aumento delle caratteristiche a flessione.

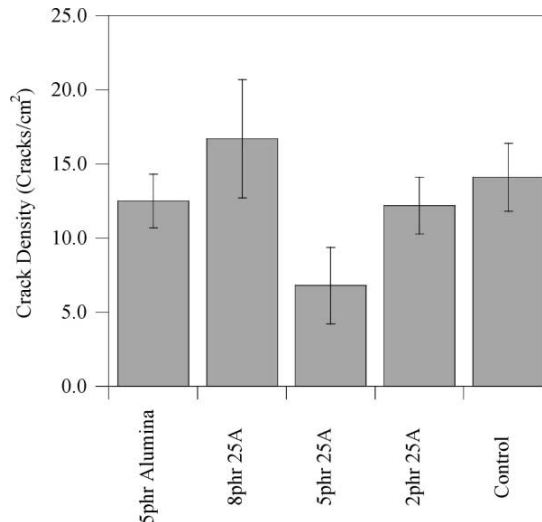


Grafico 2: densità di cricche dopo aver sottoposto i provini a cicli termici;

La determinazione dei coefficienti di dilatazione termica longitudinale e trasversale ha dimostrato l'esistenza di una proporzionalità inversa tra percentuale di 25A utilizzata e dilatazione termica subita dal composito; la Cloisite 25A può quindi essere utilizzata per rendere più stabili termicamente i compositi. Nessuna variazione dei CTE si è riscontrata per il provino con allumina.

I continui cicli termici a cui sono sottoposti i provini portano alla formazione di micro cricche che, come visibile in Figura1, tendono a propagare lungo l' interfaccia fibra/matrice. In alcuni casi la rottura delle fibre (vedi freccia in Figura1) per mezzo delle cricche è indice di un buon legame esistente tra matrice e fibra.

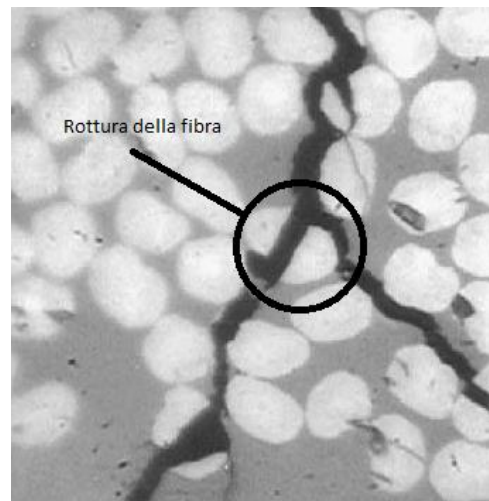


Figura 1: propagazione delle micro cricche durante i cicli termici;

Nessuna variazione si registra nella morfologia delle cricche al variare del tipo e della percentuale di additivo utilizzato, mentre importanti cambiamenti subisce il valore della densità di cricche, come riassunto nel Grafico2. La riduzione della densità di cricche nel

caso della matrice con il 5% di 25A è una diretta conseguenza della diminuzione dei coefficienti di dilatazione trasversale e longitudinale del composito.

Potrebbe sembrare che le considerazioni fatte per il caso precedente possano valere anche quando la percentuale di 25A aumenti, ma in questo caso le nanocariche tendono ad unirsi tra loro, dando origine ad agglomerati di grandi dimensioni che fungono da centri di innesco per le cricche. Un ragionamento analogo vale per il composito caricato con allumina, dove l'aumento di resistenza della matrice dato dall'additivo è compensato dal maggior numero di punti di innesco per le cricche

Referenze:

J. F. Timmerman, B. S. Hayes, J. C. Seferis, "Nanoclay reinforcement effects on the cryogenic microcracking of carbon fiber/epoxy composites", *Composites Science and Technology*, Vol.62, 1249–1258, (2002).

Titolo della pubblicazione: Mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy/clay nanocomposites

- **Matrice:** resina epossidica quadri-funzionale Araldite MY720 con agente reticolante Aradur 976-1.
- **Fibra:** fibra di carbonio TORAYCA T300.
- **Nanocarica:** nanoparticelle di montmorillonite dal nome commerciale Nanomer I.30E.
- **Prove effettuate:**
 - 1) Test della "double cantilever beam (DCB)" secondo ASTM D5528-01 eseguito con velocità di avanzamento di 1 mm/min;
 - 2) Prova di flessione secondo ASTM D 790, in configurazione a tre punti.
- **Caratteristiche dei provini:** i laminati sono stati ottenuti inizialmente con un processo di laminazione manuale impregnando le fibre con la resina nanocaricata. Questo processo si è però dimostrato inadatto, soprattutto per l'alta viscosità della matrice additivata che è causa di un pessimo inglobamento delle fibre (causa di un gran numero di vuoti) e della formazione di aree ricche di resina.

Per l'ottenimento di provini di buona qualità il processo è stato quindi migliorato, ed in particolare si è prolungato il tempo di riposo della soluzione resina-nanocarica per rimuoverne le bolle all' interno e si è diminuita la pressione in autoclave in modo da evitare di creare una configurazione a strati del composito.

Con questo metodo si sono ricavati tre provini contenenti lo 0-2-4% di montmorillonite e con rispettivamente il 65,1-61,9-60% di fibre unidirezionali.

- **Risultati delle prove:** i risultati della DCB sono riportati nel Grafico1, dove è ben visibile l' incremento in energia di propagazione della cricca subita dai provini nanocaricati. L'aumento di caratteristiche risulta proporzionale alla quantità di additivo disperso nella matrice, ed in particolare nel nostro caso è del 53% e 85% rispettivamente per i compositi con il 2% e 4% di montmorillonite.

La prova di flessione mostra un aumento della resistenza del 38% del provino con il 2% di nanocarica rispetto quello con matrice pura, mentre nessuna variazione è riscontrata nel composito con il 4% (Grafico2). La diminuzione di resistenza a flessione per percentuali di additivo superiori al 2 potrebbe essere causata dalla maggiore viscosità della matrice che in fase di produzione del provino può portare alla formazione di vuoti.

- **Note:** la maggior resistenza alla propagazione delle cricche dei compositi nanocaricati rispetto a quelli con matrice pura si spiega analizzando le due superfici di frattura (Figura1). Per il provino senza additivo (Figura1-a) la superficie di frattura si presenta molto liscia, le fibre di carbonio sono completamente esposte e non presentano tracce di resina.

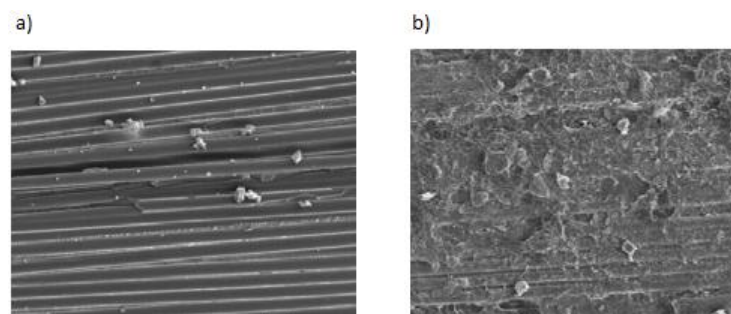


Figura 1: superficie di frattura del provino a) con matrice pura; b) nanocaricato;

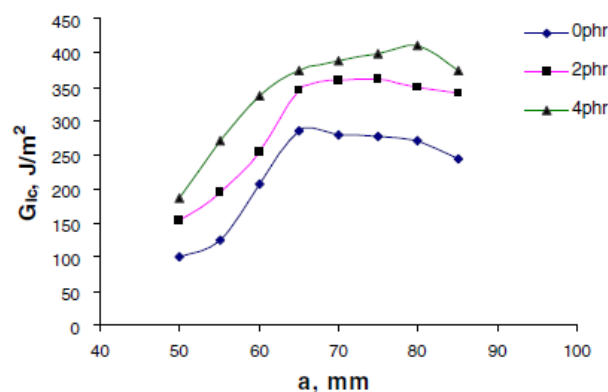


Grafico 1: risultati della DCB (G_{1c} = tasso di rilascio di energia di deformazione calcolato con la formula data dalla normativa ASTM D 5528-01 ; a = lunghezza di delaminazione);

Il composito con montmorillonite (Figura1-b) mostra invece una superficie più irregolare, con le fibre di carbonio completamente ricoperte dalla resina, causa delle migliori caratteristiche a frattura del componente.

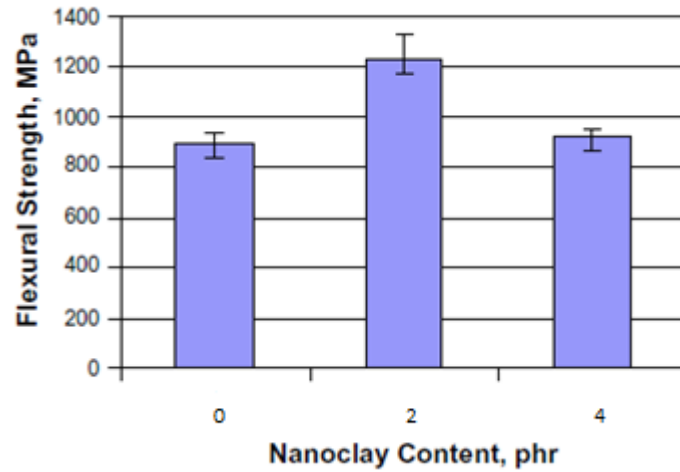


Grafico 2: risultati della prova di flessione;

Referenze:

Y. Xu, S.V. Hoa," Mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy/clay nanocomposites", Composites Science and Technology, Vol.68, 854–861, (2008).

Titolo della pubblicazione: Mode I and mode II interlaminar fracture toughness of CFRP laminates toughened by carbon nanofiber interlayer.

- **Matrice:** resina epossidica.

- **Fibra:** fibra di carbonio TORAY P3052S-22 con diametro 7 μm .

Con la resina epossidica e le fibre di carbonio si sono ottenuti dei pre-preg unidirezionali, utilizzati poi per la realizzazione di tutti i provini.

- **Nanocarica:**

- 1) nanofibre di carbonio dal diametro di 80 nm, ottenute con il processo vapor grown (VGNF);
- 2) fibre di carbonio dal diametro di 150 nm, ottenute con il processo vapor grown (VGCF).
In entrambi i casi la lunghezza delle fibre è compresa tra 10-20 μm .

- **Prove effettuate:**

- 1) prova DCB per la valutazione della resistenza alla frattura interlaminare (modo I);
- 2) prova ENF per la valutazione della resistenza alla frattura interlaminare (modo II);

- **Caratteristiche dei provini:** nella pubblicazione vengono studiati gli effetti sulla resistenza alla frattura interlaminare dati dall' inserimento tra i due fogli pre-impregnati in mezzeria al laminato di uno strato di nanofibre di carbonio misto a resina.

Per la realizzazione del piano intermedio una miscela di nanofibre e solvente (etanolo), viene stesa manualmente sulla superficie di due fogli pre-preg. Successivamente, ad avvenuta evaporazione del sovente, i due fogli vengono uniti e fatti aderire tra loro. Secondo questo procedimento si crea naturalmente un piano, dallo spessore variabile tra 50-200 μm , frutto della miscelazione di parte della resina dei pre-pregs e delle nanofibre di carbonio.

Le nanofibre del piano intermedio sono aggiunte in concentrazione di 10-20-30 g/m^2 .

I provini utilizzati sono formati da 14 e 16 fogli pre-pregs rispettivamente per la prova DCB e quella ENF.

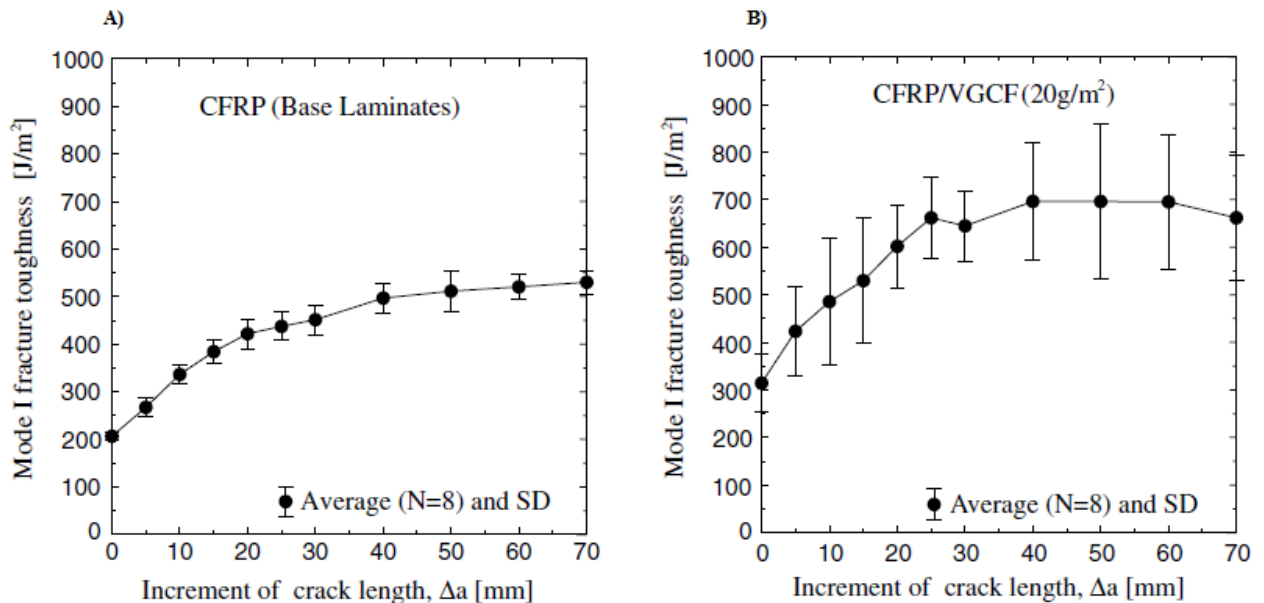


Figura1: curve R (media di otto provini) del laminato base A) e del laminato nanocaricato B);

- Risultati delle prove:** i risultati della prova DCB sono riportati in Figura 1, dove sono messi in relazione la resistenza alla frattura in modalità I con l' aumento della lunghezza della cricca (curve R). Sia nel caso del laminato CFRP con strato intermedio di nanofibre che in quello CFRP semplice, il valore di G_{Ic} aumenta all' aumentare della lunghezza della cricca (Δa). La morfologia delle curve risulta dipendere dalla quantità di nanofibre utilizzate, anche se il laminato con strato intermedio di nanofibre con densità 20 g/m^2 si dimostra essere l' unico ad avere la curva R (Figura 1-B) che si discosta in maniera significativa da quella del provino CFRP. Tale curva inoltre risulta avere un profilo più alto rispetto le altre, e questo ha fatto concludere ai ricercatori che l' aggiunta di nanofibre nella densità di 20 g/m^2 sia il modo migliore per aumentare la resistenza alla frattura in modalità I in questo studio.

Per il test di frattura in modalità II entrambi i tipi di nanofibre sono state utilizzate per la realizzazione dello strato intermedio. Nel caso dei provini CFRP/VGCF (Figura 2) le migliori caratteristiche si sono riscontrate per i provini contenenti tra 10 g/m^2 e 20 g/m^2 di nanofibre (aumento dell' 80% della tenacità a frattura), mentre per quelli CFRP/VGNF la massima resistenza si ottiene per il provino con 20 g/m^2 di nanocarica nello strato intermedio. Dalla figura 2 è inoltre ben visibile come l' aumento di proprietà sia molto

maggiore nel caso CFRP/VGNF, che fa registrare un aumento di tre volte della tenacità a frattura rispetto il provino senza additivo.

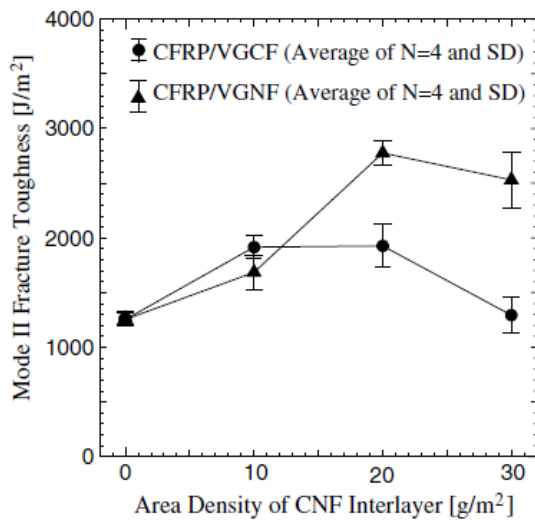


Figura 2: risultati prova ENF (media su quattro provini);

- Note:** anche in questo caso un' analisi al SEM mette in luce la differenza esistente tra le superfici di frattura del laminato nanocaricato e quello puro. All' aumentare della densità di nanocarica presente nello strato intermedio la superficie assume un tipico aspetto irregolare (Figura 3), causa dell' aumento della tenacità a frattura. Si registra inoltre che con una densità di nanofibre superiore a 20 g/m² la superficie tende a ridiventare liscia, con fibre esposte, indice quindi di rottura fragile. Questa inversione di comportamento superata la soglia dei 20 g/m² di fatto spiega i risultati ottenuti sperimentalmente.

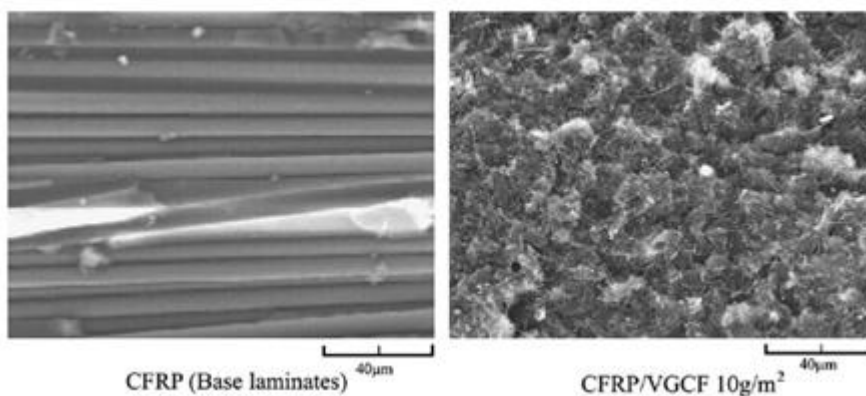


Figura 3: superfici di frattura risultanti dalla prova DCB;

Referenze:

M. Arai, Y. Noro, K. Sugimoto, M. Endo, " Mode I and mode II interlaminar fracture toughness of CFRP laminates toughened by carbon nanofiber interlayer ", Composites Science and Technology, Vol. 68, 516–525 (2008).

Titolo della pubblicazione: Improvement of fatigue life by incorporation of nanoparticles in glass fibre reinforced epoxy.

- **Matrice:** resina epossidica RIM 135 con agente indurente RIM H137.

- **Fibra:** fibre di vetro con cui si sono ricavati due tipi di tessuto non-crimp (GF-NCF):
 - 1) tessuto [0₉₁,9₀₈] dal peso totale di 986 g/m² (i pedici sui valori degli angoli indicano la percentuale di fibre orientate lungo quella direzione);
 - 2) tessuto [0₄₉,45₂₃,9₀₅,-45₂₃];

- **Nanocarica:**
 - 1) Nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNTs C100) con diametro esterno di 15 nm e lunghezza superiore ai 10 µm;
 - 2) Silice pirogenica Aerosil 380.

- **Prove effettuate:**
 - 1) test di tensione a 90° quasistatica, secondo normativa EN-ISO per analizzare lo sviluppo delle cricche trasversali (rottura delle fibre);
 - 2) prova di trazione a gradini, dove il provino viene caricato fino ad un certo valore di strain e poi viene scaricato iterativamente;
 - 3) prova di fatica con R = 0,1(T-T), R = -1(T-C), R = 10(C-C). Le prove sono eseguite alla frequenza di 6 Hz.

- **Caratteristiche dei provini:** i provini sono stati realizzati secondo un processo VARTM, utilizzando la resina con già disperse all' interno le nanoparticelle. Per il laminato usato nel test di tensione a 90° quattro strati di tessuto del tipo 1) sono stati sovrapposti a formare una struttura [0,90,90,0]_s. Una seconda tipologia di laminato costituito da due strati del tessuto del secondo tipo (laminato simmetrico [0,45,90,-45,45,90,-45,0]) è

stato utilizzato per le prove di fatica e trazione a gradini. In tutti i laminati viene aggiunta una quantità di riempitivo pari al 0,3% in peso.

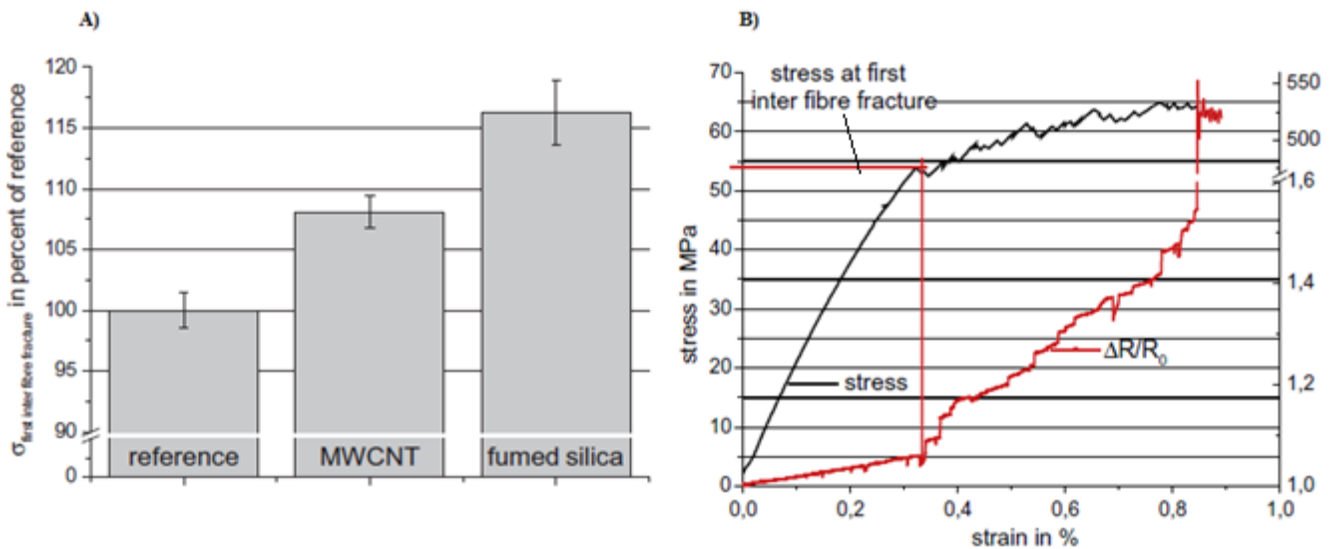


Figura 1: a) Valore di tensione per cui si nota l'insorgenza della prima cricca trasversale (TENSIONE MATERIALE BASE = 43,8 MPa; b) Andamento della resistenza del laminato durante il ciclo di prova;

- Risultati delle prove:** i risultati del test di trazione a 90° (ricavati in termini di tensione necessaria per creare la prima frattura trasversale) sono riportati in figura 1-a, dove è ben visibile l'incremento di tensione subito dai laminati nanocaricati, pari a circa l'otto per cento per quello con nanotubi e il sedici per cento per quello con silice pirogenica. I valori di tensione sono ricavati analizzando la variazione di resistenza del laminato, secondo un processo che è esposto sommariamente nella sezione "conclusioni" della presente tesi.

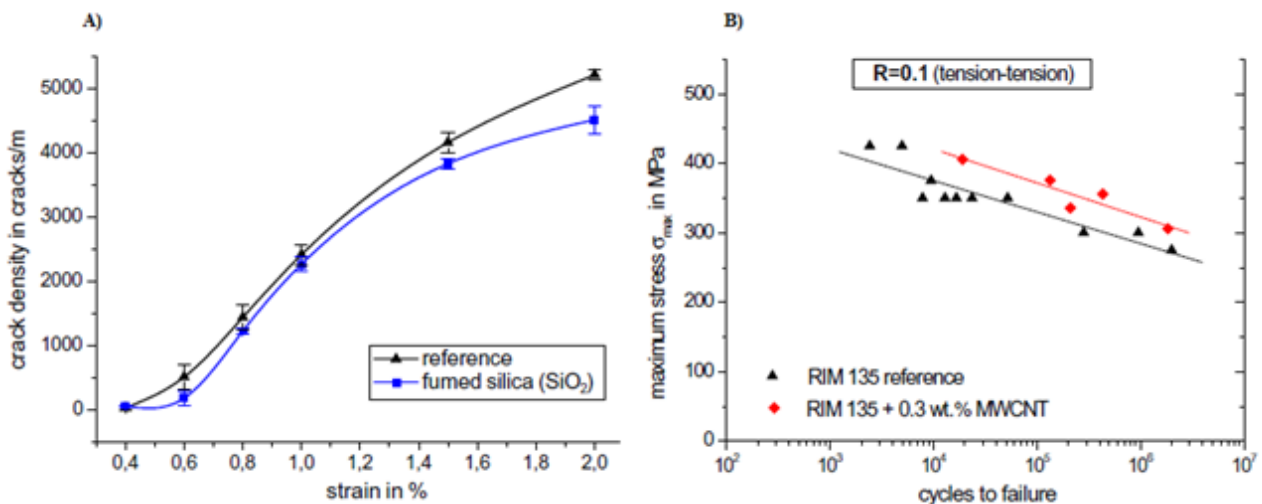


Figura 2: A) Andamento della densità di cricche in funzione dello strain massimo durante la prova di trazione a gradini; B) Risultati della prova di fatica con $R = 0,1$;

Per la prova di trazione a scalini il parametro scelto per descrivere il comportamento dei laminati è stato la densità di cricche. In questo caso i soli provini con matrice pura e con silice sono stati analizzati; l' andamento della densità di cricche in funzione dello strain massimo applicato durante ogni ciclo di prova è riportato in figura 2-a.

La figura 2-B riporta i risultati della prova di fatica con $R = 0,1$. La curva del composito con

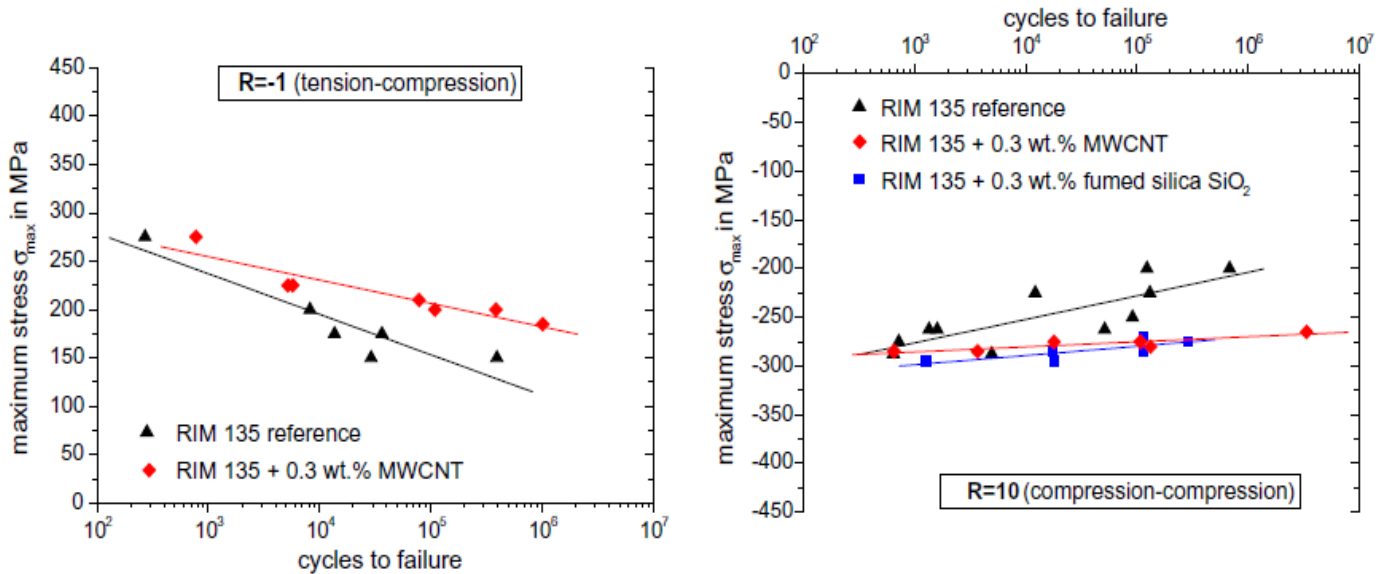


Figura 3: Risultati delle prove di fatica con $R = -1$ e $R = 10$;

MWCNTs risulta traslata più in alto rispetto quella del laminato senza nanocarica, anche se di quest' ultima mantiene la pendenza. Ne risulta quindi un aumento di circa un ordine di grandezza della vita a fatica del composito nanocaricato.

I risultati della prova di fatica con $R = -1$ e $R = 10$ sono riportati in figura 3 dove si vede come i dati ad alto numero di cicli non cambiano passando dal laminato nanocaricato a quello con matrice pura. Punto fondamentale in questi due test è la pendenza delle curve dei materiali nanocaricati che risulta essere molto minore di quella del riferimento; la vita a fatica a bassi valori di tensione è quindi aumentata di ordini di grandezza in termini di numero di cicli. Il generico valore σ_{max} risulta comunque più basso per queste due ultime prove rispetto a quella con $R = 0,1$ e questo è da imputare ai carichi di compressione (molto più gravosi per il composito rispetto quelli di trazione) che si susseguono durante i cicli di prova. Nella prova con $R = 10$ i risultati non sembrano influenzati dal tipo di nanocarica utilizzata.

- **Note:** l' incremento della vita a fatica ad alto numero di cicli per i provini nanocaricati è da imputare all' insorgenza di fenomeni di estrazione delle nanocariche e deformazione plastica dei nanovuoti (esposti nell' articolo C.M. Manjunatha et al. [3] presente in bibliografia), che portano ad un incremento della resistenza alla frattura delle fibre.

Referenze:

L. Böger, J. Sumfleth, H. Hedemann, K. Schulte," Improvement of fatigue life by incorporation of nanoparticles in glass fibre reinforced epoxy ", Composites: Part A, Vol. 41, 1419–1424,(2010).

3. Tabella riassuntiva

Legenda:

↑ = aumento della proprietà in esame;

↓ = diminuzione della proprietà in esame;

↓↑ = nessun cambiamento riscontrato nella proprietà in esame;

M = matrice;

F = fibra;

N = nanocarica; Ref. = referenze (si veda la sezione "Riferimenti bibliografici").

Ref.	Provenienza delle università e/o società di ricerca	Materiali utilizzati	Risultati ottenuti
[1]	<ul style="list-style-type: none"> University of Padova, 36100 Vicenza, Italy; Clayton South 3168, Australia. 	<p>M: D.E.R. 331+ D.E.N. 431;</p> <p>F: fibra di carbonio Tenax G30-700;</p> <p>N: Cloisite 30B, VGCF, SBM.</p>	<ul style="list-style-type: none"> UTS↓ (Cloisite 30B, VGCF); ILSS↑ (VGCF); G_{2c}↑ (Cloisite 30B, VGCF); G_{1c}↓ (Cloisite 30B, VGCF, SBM); Modulo di Young↓ (SBM).
[2]	<ul style="list-style-type: none"> North Carolina A&T State University, USA. 	<p>M: EPON™ 9504;</p> <p>F: tessuto di fibra di vetro S2;</p> <p>N: Al₂O₃ Dispal D23.</p>	<ul style="list-style-type: none"> G_{1c}↑ ; UTS↓ (per provini con resina modificata più silano e con fibra modificata); Vita a fatica↓↑.
[3]	<ul style="list-style-type: none"> Imperial College London, UK; Nanoresins AG, Charlottenburger Strasse 9, Germany. 	<p>M: DGEBA;</p> <p>F: fibre di vetro;</p> <p>N: nanoparticelle di silice (SiO₂)</p>	<ul style="list-style-type: none"> UTS↑; Modulo di Young↑; Vita a fatica↑(circa di 3-4 volte in base alla quantità di silice aggiunta); Minor perdita di rigidezza durante la prova di fatica.

[4]	<ul style="list-style-type: none"> • Texas A&M University, USA; • NanoRidge Materials, Inc., Houston, USA. 	<p>M: resina EPIKOT 862;</p> <p>F: tessuto di fibra di carbonio Hexel IM7;</p> <p>N: nanotubi di carbonio XD-CNTs (trattati con fluorina).</p>	<ul style="list-style-type: none"> • UTS↑; • Modulo di Young↑; • Vita a fatica↑ (sia nel caso T-T che T-C).
[5]	<ul style="list-style-type: none"> • Hong Kong University of Science and Technology; • National Engineering and Scientific Commission, Pakistan. 	<p>M: resina Epon828;</p> <p>F: tessuto unidirezionale di fibre di carbonio;</p> <p>N: Nanomer I30P (nanoclay).</p>	<ul style="list-style-type: none"> • UTS↑; • Modulo di Young↑; • Allungamento a rottura↑; • Vita a fatica↑; • Caratteristiche residue dopo alcuni cicli della prova di fatica↑.
[6]	<ul style="list-style-type: none"> • Tuskegee University's Center for Advanced Materials, USA; 	<p>M: resina bifasica SC-15;</p> <p>F: tessuto 2-D 11 x 11 di fibra di carbonio 4060-6;</p> <p>N: MMT tipo K-10 (2% in peso).</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Resistenza a flessione↑; • Allungamento a rottura↑; • Temperatura di decomposizione↑; • Tg↑.
[7]	<ul style="list-style-type: none"> • Japan Aerospace Exploration Agency, Oosawa, Japan; • GSI Creos Corporation, Minami-Watarida Cyo1-12, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Japan. 	<p>M: resina EP827;</p> <p>F: tessuto T300 3 K ± 0/90 di fibra di carbonio TORAYCA CO6343;</p> <p>N: nanofibre di carbonio del tipo cup-stacked (CSNF) con aspect ratio di 50 μm e 10 μm.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Modulo di Young↓ (per composito con 5% di CSNF-AR10); • Resistenza a compressione↑ (tranne per il composito con 5% di CSNF-AR10); • Modulo a compressione↑; • Resistenza a flessione↑.

<p>[8]</p>	<ul style="list-style-type: none"> Imperial College, London, UK; Nanoresins AG, Charlottenburger Strasse 9, Germany. 	<p>M: resina DGEBA;</p> <p>F: fibra di vetro NCF;</p> <p>N: Nano particelle di silice e micro particelle di gomma CTBN.</p>	<ul style="list-style-type: none"> UTS↑; Modulo di Young↑↓; Vita a fatica↑ (valore massimo per il composito con 10% di silice e 9% di gomma CTBN); Minor perdita di rigidità durante la prova di fatica.
<p>[9]</p>	<ul style="list-style-type: none"> CSIRO Materials Science and Engineering, 37 Graham Road, Highett, Vic. 3190, Australia. 	<p>M: poliamide-6 (PA6);</p> <p>F: tessuto di fibra di vetro AF251100, 195 GR/SM;</p> <p>N: nanotubi di carbonio FIBRILTM a più strati (aspect ratio 100-1000).</p>	<ul style="list-style-type: none"> UTS↑; Modulo di Young↑; Allungamento a rottura↑; Modulo a flessione↑ (l'aumento risulta minimo se paragonato a quello misurato per la sola matrice nanocaricata); Conduttività termica↑; Tempo di accensione↑; Tempo per arrivare al picco di HRR↑.
<p>[10]</p>	<ul style="list-style-type: none"> Tuskegee University's Center for Advanced Materials (T-CAM), USA. 	<p>M: resina bifasica SC-15;</p> <p>F: tessuto 2D 11x11 di fibra di carbonio tipo 4060-6;</p> <p>N: nanofibre di carbonio (CNF) PR-24</p>	<ul style="list-style-type: none"> Tg↑; Resistenza a flessione↑; Modulo di Young↑; UTS↑.

<p>[11]</p>	<ul style="list-style-type: none"> National Sun Yat-Sen University, Taiwan. 	<p>M: polietere-eter-chetone (PEEK);</p> <p>F: pre-preg con fibre di grafite;</p> <p>N: nanoparticelle di silice (SiO₂);</p> <p>Si ottengono due tipi di laminati rispettivamente quasi-isotropy e cross-ply.</p>	<ul style="list-style-type: none"> UTS↑; Modulo di Young↑; Vita a fatica↑; Il laminato quasi-isotropy risulta essere più sensibile all'aggiunta delle nanocariche; Nel laminato cross-ply si registra un decadimento più marcato delle proprietà a trazione all'aumentare della temperatura.
<p>[12]</p>	<ul style="list-style-type: none"> University of Washington, Polymeric Composites Laboratory, Seattle, USA. 	<p>M: EPON 828 + Araldite MY 9512;</p> <p>F: fibre di carbonio Toray T300 YC50C;</p> <p>N: Cloisite 25A (MMT) e micro particelle di allumina</p>	<ul style="list-style-type: none"> ILSS↑ (massimo aumento per per il composito con micro particelle di allumina e leggera diminuzione per quello con 8% di 25A); Resistenza alla flessione trasversale↑↓ (il composito con micro particelle di allumina fa registrare un aumento); Coefficienti di dilatazione termica longitudinale e trasversale↓ (Nessuna variazione dei CTE si è riscontrata per il provino con allumina); Morfologia delle cricche al variare del tipo e della percentuale di additivo↑↓; Densità di cricche dovute a cicli termici↓ (il valore minore si è riscontrato con il composito avente il 5% di 25A);

<p>[13]</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Concordia University, Montreal, Quebec, Canada; • Centre for Research in Polymers and Composites, Canada. 	<p>M: resina Araldite MY720;</p> <p>F: fibra di carbonio TORAYCA T300;</p> <p>N: MMT Nanomer I.30E.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • $G_{Ic} \uparrow$; • Resistenza a flessione per provini contenenti fino al 2% di MMT \uparrow; • Resistenza a flessione per provini contenenti più del 2% di MMT \downarrow;
<p>[14]</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Department of Mechanical Systems Engineering, Shinshu University, Japan. • OMRON Corporation, Shiokoji Horikawa, Shimogyo-ku, Kyoto, Japan. • Department of Electrical and Electronic Engineering, Shinshu University, Japan. 	<p>M: resina epossidica;</p> <p>F: fibra di carbonio TORAY P3052S-22;</p> <p>N: VGCF, VGNF.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • $G_{Ic} \uparrow$ (con VGCF); • $G_{Ic} \uparrow$ (Massimo aumento riscontrato con le VGNF).
<p>[15]</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Technische Universität Hamburg-Harburg, Institute of Polymers and Composites, Germany. 	<p>M: resina epossidica RIM 135;</p> <p>F: tessuto di fibre di vetro (GF-NCF)</p> <p>N: nanotubi MWCNTs, silice pirogenica Aerosil 380.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Vita a fatica con $R= 0,1 \uparrow$; • Vita a fatica con $R= -1 \uparrow$; • Vita a fatica con $R= 10 \uparrow$ (C-C); • aumento del valore di tensione per cui si ha la comparsa della prima cricca trasversale nella prova di trazione.

4. Considerazioni finali

Con il presente lavoro si è fatta un'analisi dello stato dell'arte nel campo dei materiali compositi trifasici a matrice polimerica. L'attenzione è stata focalizzata soprattutto nei tipi di nano riempitivi oggi più utilizzati in campo industriale, ossia organoclay, nano particelle di silice, nanotubi e nanofibre di carbonio.

Un primo problema nella fabbricazione del composito, riscontrato in tutte le pubblicazioni, è stato quello della dispersione del nano riempitivo nella matrice plastica. La miscelazione del nano filler all'interno della matrice fusa, se da un lato risulta il modo più semplice, dall'altro porta ad un forte aumento della viscosità del fluido che in fase di stampaggio potrebbe compromettere l'inglobamento delle fibre portando alla formazione di abbondante porosità. Sempre in fase di stampaggio a questo problema si aggiunge anche quello del filtraggio delle nanocariche per mezzo delle fibre di rinforzo. Nel campo dei nanotubi una recente soluzione a questi problemi è rappresentata dall'utilizzo del "fiber sizing agent", con il quale il riempitivo viene depositato direttamente sulle fibre e non disperso nella matrice.

A questi inconvenienti di carattere tecnologico si aggiungono anche tutte quelle problematiche legate alla manipolazione di particelle di dimensioni nanometriche, tra cui i rischi per la salute. A questo riguardo per aumentarne la sicurezza di utilizzo alcuni riempitivi, come le organoclay, sono commercializzati in agglomerati di più cristalli (scala micrometrica), che saranno poi sfogliati durante la loro dispersione nella matrice, solitamente tramite agitazione ultrasonica seguita da degasatura della soluzione.

I miglioramenti apportati dalle nanocariche alle caratteristiche meccaniche della matrice sono tutti riconducibili al loro elevato rapporto area/volume che mette a disposizione una grandissima area interfacciale tra le due fasi e che costringe eventuali cricche in propagazione a compiere percorsi tortuosi, con maggior spesa di energia. Numerose pubblicazioni dimostrano inoltre come nei compositi rinforzati con fibre l'aggiunta di nanocariche sia in grado di aumentare il legame interfacciale fibra-matrice, migliorando di fatto la capacità di trasferimento del carico tra le due fasi. Altro punto fondamentale, centro dell'attività di ricerca, è trovare la giusta quantità di nanocarica da aggiungere ai vari tipi di matrici per ottenere le caratteristiche desiderate. Non sempre l'aggiunta di grandi quantità di filler si traduce in un miglioramento delle caratteristiche meccaniche, anzi molte volte a causa della loro natura le nanocariche se presenti in numero troppo elevato tendono ad unirsi creando degli agglomerati che fungono da centri di innesco per le cricche.

Le caratteristiche meccaniche non sono le sole a beneficiare dell'aggiunta delle nanocariche, ma risultano migliorate anche le proprietà termiche ed elettriche.

I nanotubi di carbonio, grazie alla loro elevatissima rigidità, sono il riempitivo che fanno registrare il maggior aumento nel modulo di Young, UTS ed in generale di tutte le caratteristiche meccaniche compresa la vita a fatica in cicli di T-T e T-C. Ai nanotubi è inoltre riconosciuta la capacità di creare legami covalenti (e quindi forti) all'interfaccia matrice-fibra che ne migliora le caratteristiche di adesione. In letteratura sono presenti diversi articoli che dimostrano le grandi potenzialità di rinforzo dei nanotubi, uno tra tutti quello di D. C. Davis et al. [4] che, con l'aggiunta di un 0,5% in peso di nanocarica su di una matrice di Hexion EPIKOTE™ 862 rinforzata con fibre di carbonio, registra un aumento del 24% del modulo di Young ed un incremento in vita a fatica di tre ordini di grandezza. Altro risultato importante è che sembra sussistere una proporzionalità diretta tra percentuale di nanotubi utilizzati e miglioramenti registrati delle proprietà meccaniche nel campo studiato (per percentuali di nanotubi comprese tra lo 0% e lo 0,5% in peso del laminato).

L'elevato costo per la produzione dei nanotubi è la principale causa del loro basso utilizzo in campo industriale se non per applicazioni di nicchia quale ad esempio il settore aerospaziale. A questo proposito oggi una valida alternativa è rappresentata dalle nanofibre di carbonio, più economiche da produrre, anche se meno efficaci dal punto di vista del rafforzamento. Controllando il processo produttivo si è in grado di regolare la lunghezza dei filamenti, e questo è un loro ulteriore pregio. Una pubblicazione interessante che tratta delle nanofibre è quella di Y. Iwahori et al. [7], che le utilizza come filler di diverso aspect ratio (che in questo caso equivale alla loro lunghezza) per un composito con matrice in resina epossidica EP827 rinforzata con tessuto di fibre di carbonio. Mentre le caratteristiche a trazione non risultano influenzate dalla presenza del riempitivo, la resistenza a compressione e flessione risultano aumentate rispettivamente del 10% e 16% per i provini contenenti il 10% in peso di nanofibre di aspect ratio 10. Questo lavoro non è comunque in grado di definire un legame chiaro tra percentuale (e tipo) di nanofibra utilizzata e miglioramenti ottenuti. Sempre sperimentalmente si riscontra che anche questo tipo di additivo, come i nanotubi è in grado di migliorare il legame di interfaccia tra matrice e fibra.

Ad oggi l'industria è interessata soprattutto allo studio degli effetti dell'aggiunta dei phyllosilicati del tipo 2:1, tra tutte si ricorda la Toyota, che dal 1988 ha avviato un'intensa attività di ricerca sul nylon-6 caricato con montmorillonite (usato ora nelle cinghie di trasmissione dei suoi motori). Questi silicati si presentano sottoforma di fogli dallo spessore di qualche micron e proprio per le loro caratteristiche morfologiche si prestano ad essere utilizzati per il rafforzamento dei materiali. Tra i vari tipi di 2:1 phyllosilicati nel presente lavoro si è analizzata la montmorillonite, che si è dimostrata essere un riempitivo interessante per i miglioramenti riscontrati sia dal punto di vista

meccanico che termico. Per le caratteristiche meccaniche le ricerche di Y. Zhou et al., pubblicate nella rivista specializzata " Journal of Materials Processing Technology (Vol. 191)" [6] dimostrano come l'aggiunta di montmorillonite in un composito fibro-rinforzato a matrice epossidica porta ad un aumento della resistenza a flessione e dell'allungamento a rottura rispettivamente del 13,5% e 7,87%. I miglioramenti delle proprietà termiche sono state invece analizzate da J. F. Timmerman et al. [12] in cui si è riscontrata un'interessante riduzione nei coefficienti di dilatazione trasversale e longitudinale, che hanno poi portato ad una minor presenza di cricche durante l'esposizione del composito a cicli termici. Queste evidenze sperimentali hanno portato gli autori a considerare l'aggiunta di nanoparticelle di montmorillonite come un modo per aumentare la stabilità dimensionale dei materiali compositi a matrice epossidica.

Volendo ora fare un paragone tra nanoparticelle di montmorillonite e nanofibre di carbonio in termini di miglioramenti apportati si analizzano gli articoli [6] e [10], presenti nella bibliografia, che utilizzano matrice (resina bifasica SC-15) e fibra di rinforzo (tessuto 2D 11x11 di fibra di carbonio tipo 4060-6) uguali. In entrambi i casi un'analisi sulle caratteristiche della sola matrice caricata, porta a definire la percentuale ottimale di filler per il composito pari al 2%. Nel caso con montmorillonite l'aumento di resistenza a flessione e di allungamento a rottura risultano 13,3% e 7,87% , mentre le stesse grandezze nel caso delle nanofibre migliorano rispettivamente del 22,3% e 7,87%.

Nonostante tutto, concludere che le nanofibre di carbonio siano più efficaci della montmorillonite può non essere vero in assoluto, infatti i risultati ottenuti sono influenzati da una moltitudine di fattori, quali ad esempio il tipo di matrice, il processo di produzione del composito, la dispersione ed il tipo di nanocariche utilizzate, ecc. il cui effetto sinergico può essere valutato solamente tramite la sperimentazione.

Alcune pubblicazioni studiano l'effetto combinato dell'aggiunta nei compositi di particelle appartenenti alla scala micrometrica e nanometrica, ne è un esempio il lavoro di C. M. Manjunatha et al. [8] dove si analizzano nano particelle di silice e micro particelle di gomma CTBN. Il lavoro mette in luce due risultati importanti:

- Le migliori caratteristiche di rinforzo si ottengono per il composito contenente le particelle di silice, e questo di fatto dimostra le maggiori potenzialità delle nanocariche rispetto le microcariche;

- Combinando i due tipi di filler si è in grado di migliorare ancora maggiormente le proprietà del composito portandolo ad avere una vita a fatica di circa otto volte superiore ed una perdita di rigidità, durante la prova di fatica, inferiore agli altri casi.

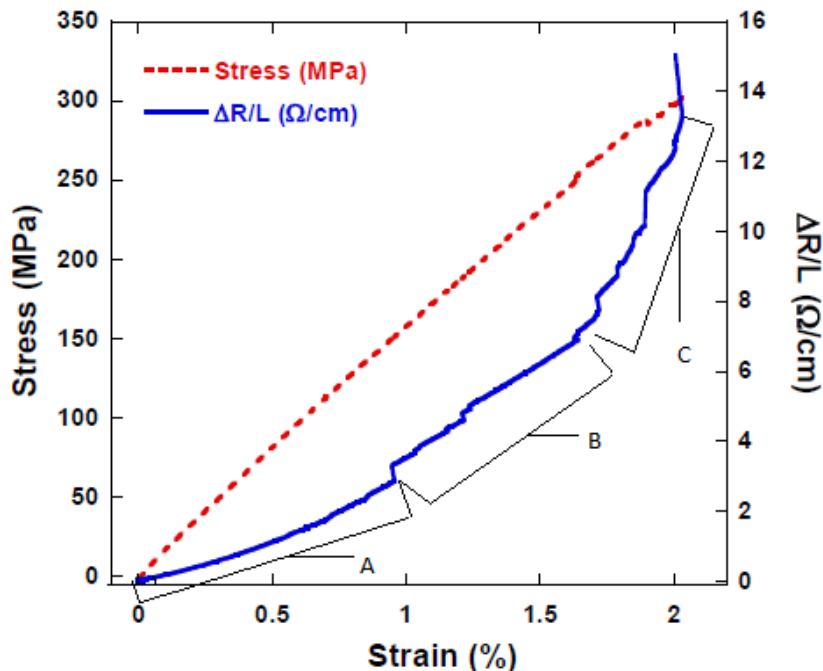


Figura 1: analisi della propagazione delle cricche nella prova di trazione di un composito misurando la variazione di resistenza elettrica ($\Delta R/R$ = variazione di resistenza per unità di lunghezza del laminato); A= parte di deformazione elastica; B= innesco (scalini) e propagazione delle cricche; C= inizio delaminazione;

Complici i promettenti risultati ottenuti negli ultimi anni, la ricerca sui nanocompositi ha subito un rapido sviluppo con l' introduzione di nuovi tipi di nanocariche (ad esempio il grafene), nuovi processi produttivi e più rapidi metodi di indagine per facilitare l' analisi sperimentale. Proprio in relazione a questo ultimo punto si riporta un articolo presentato al 18TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, ad opera dei ricercatori L.M. Gao et al. [16].

Questo studio propone un nuovo modo per la valutazione della propagazione delle cricche basato sull' analisi della variazione della resistenza elettrica del composito.

Con questo metodo si è in grado di definire con precisione (si veda Figura1) i momenti di innesco/propagazione delle cricche ed inizio della delaminazione.

Volendo quindi concludere si può affermare che l' applicazione delle più recenti scoperte sulle nanotecnologie in ambito ingegneristico darà in futuro al progettista la possibilità di oltrepassare i limiti imposti dai materiali classici, creandone di nuovi in grado di rispondere alle più recenti richieste di performance, basso costo e lavorabilità. Questa possibilità di poter agire direttamente e

in maniera mirata sulle proprietà del materiale è il traguardo che si propone la ricerca, che ha già dimostrato come piccole quantità di nanoadditivo possano cambiare radicalmente le caratteristiche di materiali considerati di basso pregio, rendendoli di fatto idonei per applicazioni avanzate.

5. Riferimenti bibliografici

- [1] M. Quaresimin, R.J. Varley, *Composites Science and Technology*, Vol. 68, 2008;
- [2] O. Akinyede et al., *Journal of composite material*, Vol.43, 2009;
- [3] C.M. Manjunatha et al., *Composites Science and Technology*, Vol. 70, 2010;
- [4] D. C. Davis et al., *Composite Structures*, Vol. 92, 2010;
- [5] S. Ullah Khan et al., *Composites Science and Technology*, Vol.70, 2010;
- [6] Y. Zhou et al., *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.191, 2007;
- [7] Y. Iwahori et al., *Composites: Part A*, Vol. 36, 2005;
- [8] C. M. Manjunatha et al., *J Mater Sci* 44, 2009;
- [9] Z. Shen et al., *Composites Science and Technology*, Vol.69, 2009;
- [10] Y. Zhou et al., *Materials Science and Engineering A*, Vol.426, 2006;
- [11] M. R. Jen et al., *Composites Science and Technology*, Vol.65, 2005;
- [12] J. F. Timmerman et al., *Composites Science and Technology*, Vol.62, 2002;
- [13] Y. Xu, S.V. Hoa, *Composites Science and Technology*, Vol.68, 2008;
- [14] M. Arai et al., *Composites Science and Technology*, Vol. 68, 2008;
- [15] L. Böger et al., *Composites: Part A*, Vol. 41, 2010;
- [16] L.M. Gao et al., "Damage sensing in fiber composites using non-uniformly dispersed carbon nanotubes", 18TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, 2011.