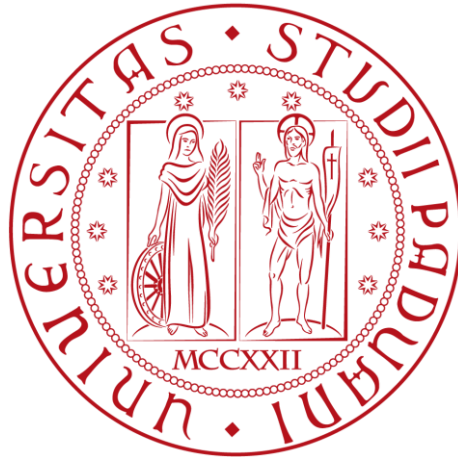


**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

DIPARTIMENTO DI TECNICA E GESTIONE DEI SISTEMI INDUSTRIALI

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA MECCANICA E MECCATRONICA



Tesi di laurea triennale

**REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE MECCANICA  
DI LAMINATI UNIDIREZIONALI NANOCARICATI**

Relatore: **Ing. Michele ZAPPALORTO**

Correlatore: **Ing. Alessandro PONTEFISSO**

Laureando: **Paolo Pastro**

Matricola: **596040**

Anno Accademico 2012-2013



*“Sono i sogni a far vivere l'uomo.  
Il destino è in buona parte nelle nostre mani,  
Sempre che sappiamo chiaramente quel che vogliamo e siamo decisi ad ottenerlo.”  
[Enzo Ferrari]*



# Indice

<b>Capitolo 1: Introduzione</b> .....	<b>3</b>
1.1 I materiali compositi .....	3
1.1.1 Struttura dei materiali compositi.....	6
1.1.1.1 Tipologie di matrice.....	6
1.1.1.2 Tipologie di rinforzo.....	9
1.2 Processi di produzione.....	10
1.3 Materiali nanocompositi e nanotecnologie .....	13
<b>Capitolo 2: Infusione in laboratorio</b> .....	<b>20</b>
2.1 Introduzione .....	20
2.2 Materiale utilizzato .....	20
2.3 Strumentazione utilizzata .....	21
2.4 Processo di infusione .....	22
2.4.1 Pulizia stampo .....	22
2.4.2 Preparazione semistampo inferiore .....	23
2.4.3 Taglio tessuti .....	25
2.4.4 Stratificazione.....	26
2.4.5 Preparazione del sacco .....	28
2.4.6 Preparazione dell'impianto.....	31
2.4.7 Preparazione della resina .....	34
2.4.8 Chiusura dei vasi e processo di degasaggio .....	37
2.4.9 Processo di infusione.....	38
2.4.10 De-molding.....	39

<b>Capitolo 3: Test e prove meccaniche</b> .....	<b>41</b>
3.1 Introduzione .....	41
3.2 Test di trazione .....	42
3.3 Considerazioni sui risultati.....	47
<b>Bibliografia</b> .....	<b>51</b>

# CAPITOLO 1

## Introduzione

### **1.1 Materiali compositi**

Un materiale composito è un materiale costituito da più materiali semplici differenti. Ogni materiale corrisponde a una differente fase, ciascuna dotata di proprietà chimico-fisiche differenti, per cui un materiale composito è caratterizzato da una struttura non omogenea. I materiali compositi accompagnano l'uomo fin dall'antichità. I primi materiali compositi furono i mattoni, formati da paglia e fango combinati insieme e fatti essiccare al sole; al fango, che presenta una buona resistenza a compressione, veniva aggiunta la paglia per diminuire la fragilità del mattone. Più tardi furono messi a punto altri materiali compositi, tra cui si ricordano il compensato, il calcestruzzo e, più recentemente, l'insieme di calcestruzzo e acciaio, chiamato cemento armato. Attualmente i materiali compositi sono largamente impiegati nel settore aeronautico, dove si utilizzano fibre aramidiche (kevlar), che si preferiscono a quelle di carbonio per la migliore resistenza all'urto e per la capacità di smorzare le vibrazioni.

Una recente applicazione di materiali compositi sono i cosiddetti aerei invisibili, che sfuggono all'osservazione radar poiché impiegano materiali capaci di assorbirne le onde. Si tratta di materiali a base di carbonio e prodotti ferromagnetici, dotati di basso indice di riflessione per le onde elettromagnetiche; il segnale che raggiunge il bersaglio, anziché rimbalzare verso la fonte, viene assorbito dal materiale. La struttura molecolare di questi materiali, denominati RAM (Radar Absorbing Material), è fatta in modo di assorbire la maggior quantità possibile di energia in ingresso e trasformarla in calore. Essi sono applicati normalmente in strati, così da fare interferire fra di loro le onde riflesse dai radar. Per

confondere le onde radar che arrivano da una direzione frontale, nelle vicinanze dei bordi di attacco ed uscita alari, vengono usate le cosiddette RAS, strati laminati di fibra di vetro e plastica coperte da carbone. Le sezioni a nido d'ape possono assorbire le onde radar a bassa frequenza se le celle sono almeno un undecimo della lunghezza d'onda. Le superfici metalliche altamente conduttive possono poi essere coperte con poliuretano caricato con sfere micrometriche di ferro.



Fig. 1.1 Il caccia da superiorità aerea Lockheed Martin/Boeing F-22 Raptor con caratteristiche stealth

Un altro settore che fa largo uso di materiali compositi è quello della nautica. Sono molti infatti, gli scafi costruiti in resine rinforzate con fibre di vetro, kevlar o carbonio. Per accrescere la durata dei materiali compositi in poliestere si usano rivestimenti superficiali idrorepellenti. I materiali compositi sono preferiti anche nelle imbarcazioni leggere per usi militari e civili, perché, rispetto ai materiali tradizionali, offrono prodotti più leggeri, con piccole variazioni dimensionali e resistenti alla corrosione marina, fattori importanti per assicurare elevate velocità, buona stabilità e durata.



Fig. 1.2 Mostes Offshore 31



Anche il settore automobilistico fa uso di materiali compositi, dalle vetture sportive alle Supercar. In Formula1 i materiali compositi in fibra di carbonio vengono largamente utilizzati sia per la costruzione di parti di importanza rilevante come il telaio, i braccetti delle sospensioni, alettoni e altri elementi aerodinamici, sia per piccoli particolari meno importanti come le leve del cambio, il vano motore o i condotti di ventilazione dei freni. L'ultimo modello stradale Ferrari, "LaFerrari", ha il telaio, la carrozzeria ed altre parti, strutturali e non, in materiale composito in fibra di carbonio. In particolare la zona delle portiere ed altre zone critiche della vettura in caso di incidenti, sono realizzate interamente in fibra di carbonio ultra resistente T1000, la stessa che compone i musetti delle vetture da Formula 1, studiata per assorbire al meglio eventuali urti. I coperchi del fondo e la traversa della plancia sono in carbonio MJ46, mentre la struttura è principalmente composta da fibra di carbonio T800 con numerosi rinforzi in fibra T800UD a fibre unidirezionali, particolarmente adatta per rinforzare i punti critici della struttura. Sul fondo della vettura il carbonio è unito al Kevlar per donare maggiore resistenza alla monoscocca, molto sollecitata in questo punto dai detriti raccolti in strada ed alzati dalle ruote. Questo a sottolineare come le case automobilistiche più importanti prevedano nel prossimo futuro un utilizzo sempre crescente delle fibre di carbonio e più in generale di materiali compositi.



Fig. 1.3 Il telaio ed un dettaglio degli interni della nuova Ferrari "LaFerrari" in materiale composito in fibra di carbonio

Infine, il settore aerospaziale è forse quello che impiega maggiormente questi materiali poiché richiede prodotti con caratteristiche eccellenti, il cui costo è secondario rispetto all'affidabilità e alla sicurezza. Nelle navicelle spaziali, per esempio, si utilizzano materiali compositi con fibre di carbonio per la costruzione dei portelli, della testa del cono e del fronte delle ali, parti

importanti che raggiungono temperature molto elevate durante il rientro nell'atmosfera. Altre parti in materiale composito, sempre con fibre di carbonio e poliammidi aromatiche, compongono i serbatoi per il carburante.



Fig. 1.3 Lo Space Shuttle Discovery della NASA, ha concluso con successo la sua ultima missione il 9 marzo 2011.

### **1.1.1 Struttura dei materiali compositi**

I singoli materiali che formano i compositi sono chiamati costituenti e a seconda della loro funzione prendono il nome di matrice o rinforzo (o carica). L'insieme di queste due parti costituisce un prodotto in grado di garantire proprietà meccaniche elevatissime (a questo scopo è fondamentale la cura dell'adesione interfacciale tra fibre e matrice) e massa volumica decisamente bassa: per questo motivo i compositi sono ampiamente usati in tutte le applicazioni, dove la leggerezza è un fattore cruciale, come ad esempio il settore aeronautico .

#### **1.1.1.1 Tipologie di matrice**

La matrice è costituita da una fase continua omogenea, che ha fundamentalmente il compito di racchiudere il rinforzo, garantendo la coesione del materiale composito (e degli eventuali strati di cui esso è composto, nel caso di composito laminato).

A seconda della natura della matrice, i materiali compositi si suddividono in varie categorie, tra cui:

- MMC (Metallic-Matrix Composite): compositi a matrice metallica, generalmente alluminio o titanio e loro leghe, magnesio o altri;
- CMC (Ceramic-Matrix Composite): compositi a matrice ceramica, generalmente carburo di silicio o allumina;
- PMC (Polymer-Matrix Composite): compositi a matrice polimerica, ad esempio termoplastica (come il Nylon e l'ABS) o termoindurente (come le resine epossidiche);

**Matrici metalliche:** teoricamente si possono ottenere materiali compositi da qualsiasi metallo, nella realtà però, per difficoltà di preparazione, ci si limita a metalli aventi bassa temperatura di fusione come Alluminio, Magnesio, Rame oppure leghe di nichel o di ferro. Le fibre che si usano come rinforzo sono prevalentemente metalliche o ceramiche (boro, carburo di silicio, ossido d'alluminio, grafite). I problemi più rilevanti nella realizzazione di tali matrici riguardano l'interfaccia con le fibre, poiché si fa uso di metalli liquidi a temperature non compatibili con l'integrità delle fibre stesse. Oltretutto, il processo d'infiltrazione (penetrazione del metallo fuso nella massa fibrosa preventivamente trattata per evitare spiacevoli reazioni chimiche pericolose) è ostacolato dall'elevata viscosità del metallo fuso e dalla sua scarsa tendenza a bagnare le fibre e quindi ad aderire saldamente alla loro superficie, e a riempire tutte le cavità dello stampo. Si cerca pertanto di migliorare la bagnabilità ricorrendo a trattamenti superficiali delle fibre di rinforzo. Queste difficoltà spiegano perché nei materiali compositi a matrice metallica le fibre non superino mai il 20-40% del volume. Per facilitare l'operazione, senza arrivare alla temperatura di fusione del metallo ed evitare danni alle fibre di rinforzo, si può ricorrere a lavorazioni allo stato solido utilizzando metalli in polvere, che si possono miscelare alle fibre, pressando poi il tutto isostaticamente a caldo (processo denominato *squeeze-casting*). Si possono anche rivestire le fibre, continue, con polvere metallica (deposizione per via chimica (*Chemical Vapor Deposition* o *CVD*) o per via fisica da vapore (*Physical Vapor Deposition* o *PVD*), oppure far depositare elettroliticamente il metallo sulle fibre e poi comprimere il tutto in presse a caldo. La gamma di applicazioni dei componenti metallici in lega leggera a resistenza elevata – principalmente alluminio, ma anche magnesio e titanio – è in costante crescita. I materiali compositi a matrice metallica sono più costosi di quelli a matrice polimerica, ma hanno il pregio di offrire caratteristiche che si conservano a temperature abbastanza elevate (tra i 300 ed i 700 °C) non ottenibili con altri materiali. Rispetto all'alluminio questi materiali compositi, a parità di caratteristiche, presentano un peso inferiore del 30-40%.

**Matrici ceramiche:** i materiali compositi a matrice ceramica sono molto prestanti, poiché mantengono buone caratteristiche meccaniche anche ad elevate temperature. Questa tipologia di matrici ha un'elevata rigidità e resistenza meccanica, buona resistenza allo scorrimento a temperatura elevata e le materie prime sono poco costose. Unico inconveniente è l'elevata fragilità. Per risolvere tale problema si rinforza la matrice con filamenti costituiti di materiale ceramico. Le fibre consentono di migliorare la resistenza alla frattura, bloccando la propagazione di un'eventuale cricca. Il materiale così ottenuto mantiene buone caratteristiche meccaniche anche oltre i 1500 °C, grazie alla sua tenacità.

**Matrici polimeriche:** queste matrici si possono suddividere, a seconda della natura della matrice polimerica stessa e della loro lavorabilità, in matrici termoindurenti e matrici termoplastiche. Tra le resine termoindurenti spiccano la resina poliestere e la resina epossidica, entrambe di tipo organico. Le più importanti, sono le resine epossidiche. Esse sono generalmente sintetizzate a partire dal bisfenolo A e dall'epicloridrina. Per ottenere l'addensamento, per polimerizzazione della resina, deve essere aggiunto l'indurente, contenente il gruppo amminico  $\text{NH}_2$ , avente la funzione di catalizzatore della reazione chimica di polimerizzazione. Il fenomeno di solidificazione di tali resine è piuttosto complesso. Da un punto di vista chimico, l'indurimento può avvenire a freddo con tempi lunghi mediante l'eliminazione di acqua tramite una reazione di reticolazione. Il processo di indurimento industriale è invece svolto a temperatura piuttosto elevata mediante riscaldamento. Il prodotto che si ottiene ha buone caratteristiche meccaniche (maggiore rispetto alle resine poliestere), ottima adesione alle fibre e basso ritiro, buona resistenza chimica e notevole stabilità termica. Tali resine vengono utilizzate particolarmente con le fibre di vetro e quelle di carbonio.

Le resine poliestere sono caratterizzate da bassi costi e basse prestazioni e vengono solitamente impiegate con fibre di vetro, per costituire un composito denominato "vettoresina", molto usato negli scafi delle imbarcazioni. Tali resine polimerizzano con grande facilità ed in tempi brevi, anche a temperatura ambiente, per cui sono particolarmente adatte a lavorazioni molto veloci ed economiche. Hanno discrete caratteristiche meccaniche fino a  $250^\circ\text{C}$ , sono resistenti alle fiamme ed hanno buone proprietà dielettriche.

Le resine termoplastiche sono semplici da realizzare, ma hanno caratteristiche meccaniche e termiche molto scadenti, che peggiorano all'aumentare della temperatura. Le matrici termoplastiche, essendo fluidi viscosi, richiedono forti pressioni di esercizio durante la lavorazione. Il legame con le fibre non è di tipo chimico, bensì, nasce da uno stato di sforzo iperstatico di compressione. Nella maggioranza dei casi le matrici sono polimeriche perché garantiscono bassa densità (e quindi leggerezza del materiale finale) anche se hanno il difetto di abbassare drasticamente le performance all'aumentare della temperatura.

### 1.1.1.2 Tipologie di rinforzo

Il rinforzo è rappresentato da una fase dispersa secondo varie modalità, all'interno della matrice e ha il compito di assicurare rigidità e resistenza meccanica, addossandosi la maggior parte del carico esterno.

A seconda del tipo di rinforzo, i materiali compositi si suddividono in:

- Compositi particellari (di dimensioni nanometriche);
- Compositi rinforzati con fibre (continue o discontinue);
- Compositi strutturati (ad esempio pannelli a sandwich, materiali compositi laminati)

Nei compositi con fase dispersa particellare il rinforzo è costituito da "particelle", le quali possono essere considerate equiassiche, ovvero si può assumere che il rapporto tra diametro e lunghezza di ogni particella sia circa unitario (a differenza delle fibre che risultano più sviluppate in direzione assiale).

Le proprietà chimico-fisiche di questi materiali dipendono dalla geometria del rinforzo, ovvero da:

- dimensioni e forma delle particelle
- concentrazione, distribuzione e orientamento delle particelle all'interno della fase dispersa.

I compositi con fase dispersa fibrosa possono essere a loro volta classificati in:

- compositi a fibre continue (o lunghe);
- compositi a fibre discontinue (o corte) allineate tra loro;
- compositi a fibre discontinue (o corte) disposte in maniera casuale.

I materiali compositi con fase fibrosa presentano un'elevata anisotropia. L'anisotropia, se controllata, può costituire un vantaggio: il materiale viene rinforzato in quelle direzioni, dove si sa, verrà caricato maggiormente e dunque le prestazioni di quest'ultimo vengono notevolmente ottimizzate. Se invece, l'anisotropia è dovuta a fenomeni difficilmente controllabili, controllarla diviene un fattore problematico in quanto, la direzione di massimo sforzo e orientazione delle fibre, difficilmente coincidono. Nel caso di compositi rinforzati con fibre, il rinforzo può essere costituito da:

- fibra di vetro
- fibra di carbonio (costituite da carbonio grafitico e carbonio amorfo)

- fibre ceramiche (ad esempio carburo di silicio o allumina)
- fibre aramidiche (come il Kevlar)
- fibra di basalto.

## 1.2 Processi di Produzione

Le tecnologie di produzione tra le più utilizzate nella produzione di materiali compositi sono le seguenti:

- Deposizione a mano: mediante questa tecnica la resina è applicata a mano su uno strato di fibre preapplicato a secco sullo stampo.
- Deposizione a spray: questa tecnica, detta "Spray Lay Up", prevede la deposizione di resina e fibre corte premiscelate mediante un getto in pressione. Questa lavorazione ha il vantaggio di essere facilmente automatizzabile, quindi a basso costo, ma è possibile ottenere solamente materiali compositi con fibre discontinue orientate in maniera casuale.

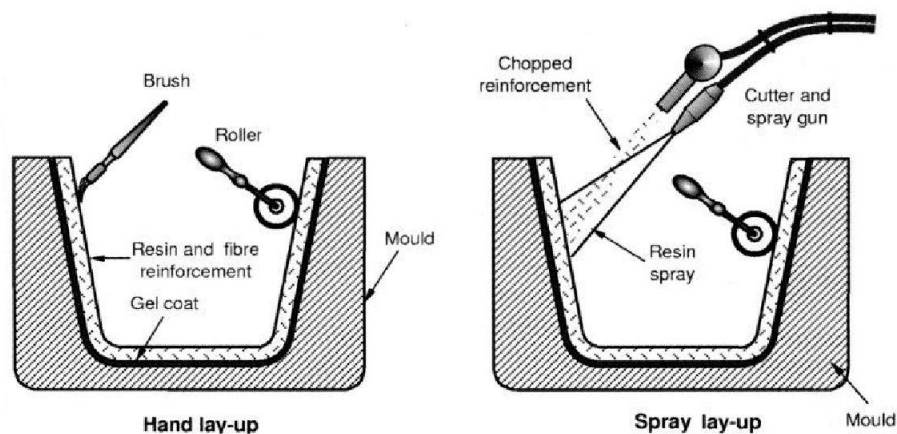


Fig. 1.4 Schema dei processi di hand lay up, con deposizione mediante rullo e deposizione tramite lancia spray

- Resin Transfer Molding (RTM): in questo caso il rinforzo è messo a secco nello stampo. Si procede poi all'iniezione di resina in pressione, con stampo sotto vuoto. La polimerizzazione avviene a temperatura ambiente o a caldo. Questa tecnologia è la più impiegata nella produzione in serie di pezzi aventi modesto pregio strutturale.
- Resin Film Infusion: Questo processo costituisce una valida alternativa al processo RTM sia in termini di costi, sia di proprietà dei prodotti finiti. In questo processo, la resina sotto forma di film, viene collocata sulla base di uno stampo aperto, direttamente a contatto con le fibre di rinforzo, il tutto viene poi inserito all'interno di

un sacco, preparato opportunamente, al quale viene infine applicato il vuoto. Il sacco viene poi sottoposto ad un ciclo termico e di pressione; i cicli vengono impostati in modo da attivare la reazione di indurimento solo dopo la completa impregnazione della preforma. L'applicazione del vuoto è fondamentale per la compattazione della preforma e per facilitare l'impregnazione della stessa. La presenza del vuoto, inoltre, riducendo la porosità all'interno del pezzo, consente generalmente la produzione di manufatti con proprietà meccaniche migliori.

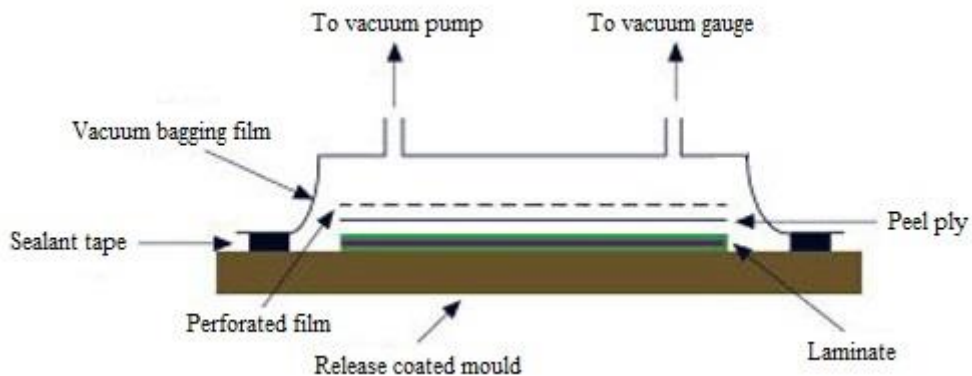


Fig. 1.5 Schema di funzionamento del processo del RTM

- Pultrusione: in questa tecnica le fibre di rinforzo vengono immerse in una vasca di impregnazione dove si impregnano di resina, successivamente passano attraverso una stazione di preformatura dove sono disposte in modo tale da riempire completamente la geometria del componente che si vuole realizzare, quindi, attraverso uno stampo riscaldato ad alta temperatura si favorisce la polimerizzazione della resina stessa. In ultimo, il profilo così generato viene tirato tramite un opportuno sistema di rulli che ne assicura il tiro continuo. L'unico vincolo nella produzione di prodotti pultrusi è la sezione, la quale risulta essere sempre costante.

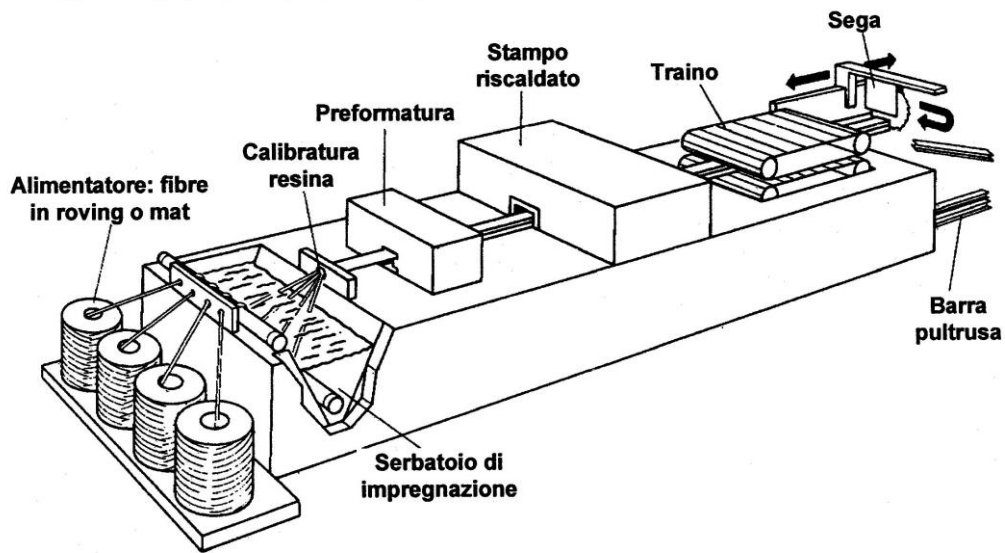


Fig. 1.6 Schema di funzionamento del processo di pultrusione [adattato da: Analysis and performance of fiber composites, Agarwal & Broutman, Wiley]

- Filament Winding (FW): mediante questa tecnica è possibile realizzare componenti cavi a simmetria cilindrica come tubi, o serbatoi. Le fibre impregnate di resina sono avvolte su di un rocchetto con un mandrino rotante. È un procedimento rapido ed economico, e garantisce buone proprietà strutturali al composito.

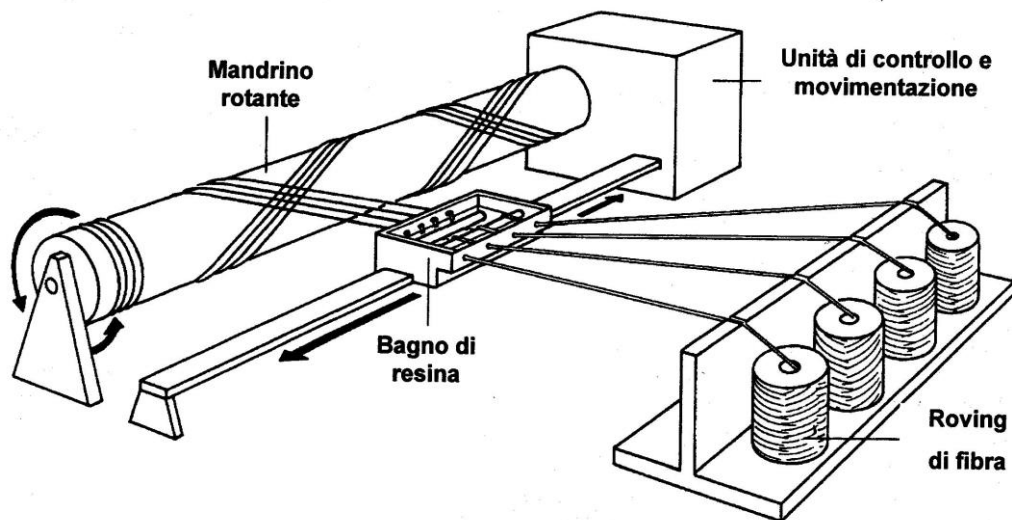


Fig. 1.7 Schema di funzionamento del processo di filament winding [[adattato da: Analysis and performance of fiber composites, Agarwal & Broutman, Wiley]

Laminazione: In questa tecnica le fibre vengono posizionate su uno stampo, sul quale viene successivamente versata la resina. L'indurimento (*curing*) del laminato viene



effettuato a temperatura ambiente, facendo passare contemporaneamente il materiale composito attraverso dei rulli, in modo da facilitare l'impregnazione delle fibre

- **Stampaggio in Autoclave:** questa tecnica viene solitamente usata per trattare fibre di carbonio o di kevlar. In questo caso il laminato è preparato a freddo sovrapponendo vari strati di rinforzo preimpregnato di resina. Il pezzo così ottenuto viene posto in autoclave dove sarà sottoposto ad elevate temperature e pressioni. Questa tecnica molto costosa, permette di ottenere dei componenti meccanici di alto pregio, limitando al minimo i difetti di fabbricazione. L'uso dei prepreg (fibre preimpregnate di resina) garantisce inoltre l'omogeneità strutturale al composito.



Fig. 1.8 Immagine di un'autoclave industriale

### **1.3 Materiali nanocompositi e nanotecnologie**

Da sempre uno degli obiettivi della scienza è di riuscire a miniaturizzare quanto più possibile ogni qual sorta di oggetto cercando di mantenere inalterate le sue funzionalità, o meglio, di ottimizzarle. Questo giustifica il perché, negli ultimi anni, la comunità scientifica abbia dimostrato un sempre più crescente interesse per le nanotecnologie. Tale interesse ha coinvolto anche l'industria dei materiali compositi con l'obiettivo di migliorarne le proprietà, aggiungendo all'interno del materiale di partenza piccole percentuali (in frazione volumetrica) di rinforzo di dimensioni più contenute possibili.

In questi materiali le dimensioni del rinforzo sono dell'ordine del nanometro (con dimensioni che variano da 1nm a 100nm) e sono comparabili con quelle delle catene polimeriche della matrice; da questa compatibilità scaturiscono una serie di interazioni di tipo chimico tra questi due componenti, che portano ad un sostanziale miglioramento di alcune proprietà del materiale, anche se le percentuali in termini di concentrazione di dispersione all'interno della matrice sono molto modeste; si ottengono infatti materiali che hanno caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche eccezionali con l'utilizzo di bassissime frazioni volumetriche di carica. Si parla di "nano-effect". È innanzitutto utile a questo punto fare una distinzione tra due categorie di materiali nanocompositi:

- Materiali compositi binari (o bifasici), in cui sono presenti unicamente la matrice, e il rinforzo nanometrico;
- Materiali compositi ternari, (o trifasici), nei quali alla matrice caricata con il nanorinforzo, viene successivamente aggiunto un rinforzo (di dimensioni micrometriche) sotto forma particellare o fibrosa.

Per i primi l'unica problematica riguarda la buona dispersione del nanorinforzo nella matrice. Per i compositi ternari si aggiungono una serie di altre problematiche legate principalmente al tipo di interazione esistente non solo tra il nanorinforzo e la resina, ma anche tra il nanorinforzo e la fibra, e tra la fibra e la resina nanomodificata. Il principale problema riguarda "l'effetto filtro". All'interno di un laminato nanocomposito può verificarsi che i mazzi di fibre si comportino come filtri, andando ad ostacolare il percorso della resina nanomodificata nel momento in cui essa tenta di infiltrarsi negli spazi rimasti vuoti all'interno del materiale. In queste situazioni si rischia di perdere tutti i vantaggi derivanti dalla nanomodificazione. Un'altra problematica riguarda la resistenza interfacciale: migliore è l'adesione, maggiore risulta la resistenza del componente. Purtroppo la nanomodificazione tende a peggiorare le proprietà di adesione all'interfaccia da parte del nanorinforzo.

L'aggiunta di un rinforzo nanometrico all'interno di una matrice polimerica, oltre a migliorare alcune proprietà meccaniche del materiale base come:

- carico di rottura  $\sigma_R$
- modulo elastico E
- resistenza ad usura
- resistenza ad impatto

comporta il miglioramento di altre proprietà fisiche quali:

- stabilità termica
- permeabilità ai gas

- conducibilità elettrica
- trasparenza
- resistenza alle fiamme

L'unico principale svantaggio nell'uso di rinforzi nanometrici è legato proprio alle dimensioni. La pelle umana, infatti, riesce al massimo a filtrare particelle di dimensioni micrometriche ed è quindi del tutto inefficace nel caso si utilizzi questo tipo di rinforzo. È necessario, dunque, prestare la dovuta attenzione, oltre ad attuare le necessarie precauzioni, quando si lavora con questi materiali, perché, nel caso riuscissero ad infiltrarsi nell'organismo, potrebbero compromettere il corretto svolgimento delle funzioni vitali.

Esistono diverse tipologie di nanorinforzi classificati in base al numero di dimensioni nanometriche:

- **Nanoclay:** possiedono una sola dimensione nanometrica e sono stati la prima tipologia di nanorinforzo utilizzata per la produzione di materiali compositi. Fanno parte della famiglia dei phyllosilicati e si presentano sotto forma di fogli di argilla (silicati idrati di alluminio e magnesio) di spessore nanometrico. I nanoclay sono generalmente organizzati in clusters, ovvero aggregazioni di più strati che possono raggiungere spessori dell'ordine del micrometro.

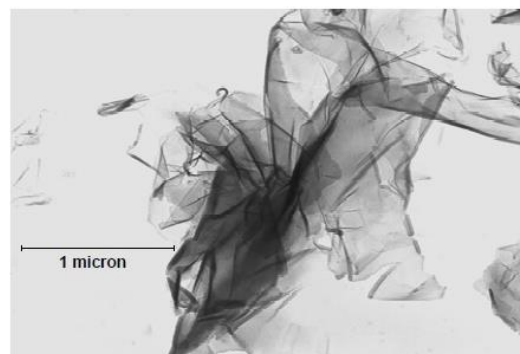
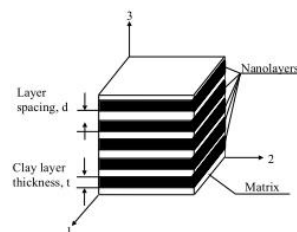


Fig. 1.9 Struttura tipica di agglomerati di nanoclay e micrografia

Una volta disperso all'interno della matrice, a seconda della compatibilità con le catene polimeriche di quest'ultima, il clay può presentarsi in forme distinte, ciascuna delle quali porta ad avere caratteristiche diverse del materiale.

In particolare si può ottenere un composito:

- **Separato**, quando il rinforzo rimane aggregato in clusters, e non riesce ad interagire con le catene polimeriche della matrice; si ha dunque un rinforzo micrometrico che non ottimizza le caratteristiche della matrice.

- **Intercalato**, quando parte delle catene polimeriche della matrice riesce ad introdursi tra le lamine del rinforzo, portando alla parziale separazione, nonché rottura, dei clusters.
- **Esfoliato**, quando si ha la totale rottura dei clusters, ed il rinforzo dunque risulta ben disperso all'interno della matrice polimerica.

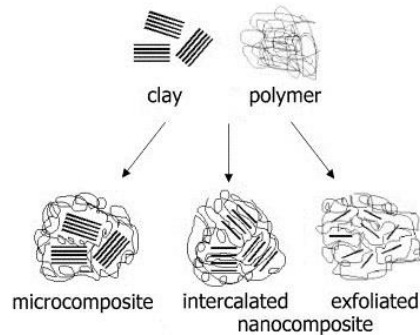


Fig. 1.10 Possibili tipologie di compositi ottenibili utilizzando i clay come rinforzo nanometrico: composito separato, composito intercalato, composito esfoliato

Com'è facile intuire, la parziale o completa esfoliazione dei clusters all'interno della matrice sarebbe l'ideale, anche se estremamente difficile da ottenere.

- **Nanotubes**: possiedono due dimensioni nanometriche, mentre la terza, lo sviluppo assiale, è di dimensioni micrometriche. Hanno la forma di tubi e tra i più conosciuti si ricordano i carbon nanotubes.

Idealmente si pensa ad uno sviluppo rettilineo, ma in realtà i nanotubes tendono a presentarsi in una situazione di forte attorcigliamento che incide molto sulla capacità di miglioramento delle proprietà del materiale base in cui vengono dispersi.

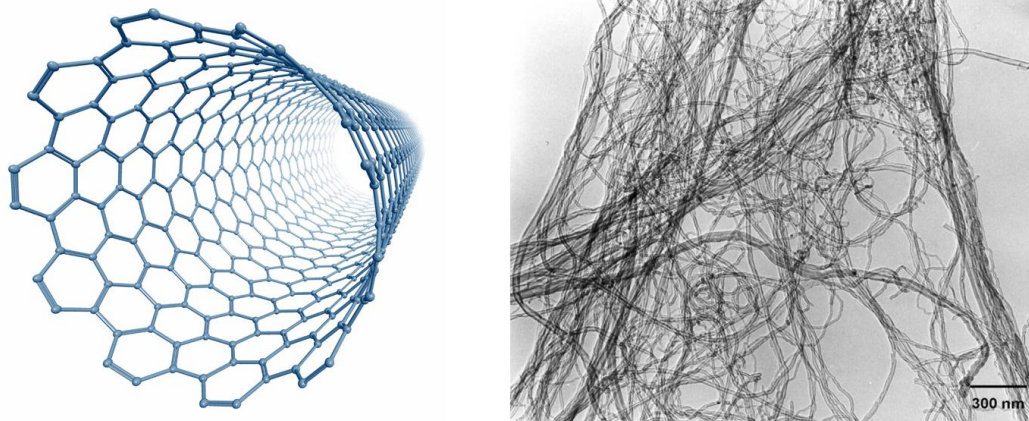


Fig. 1.11 Tipologie di carbon nanotubes: single-wall e aspetto reale dell'attorcigliamento dei nanotubes

Questo tipo di rinforzo è principalmente utilizzato nei nanofluidi, poiché grazie al suo elevato coefficiente di conduttività (in direzione assiale), consente di migliorare notevolmente i coefficienti di scambio termico. Grazie alle loro notevoli proprietà ed elevata resistenza, questo tipo di rinforzi sono molto utilizzati anche nelle applicazioni strutturali. Ovviamente per sfruttare al meglio queste qualità è necessario che il rinforzo venga inserito e ben disperso nella matrice polimerica.

- **Nanoparticles:** possiedono tre dimensioni nanometriche e sono principalmente composti metallici come ossidi (di titanio o di alluminio), nitruri (di silicio o di alluminio) e carburi (di silicio o di titanio), ma possono anche essere metalli puri come oro, rame o argento. La geometria di queste particelle, dipende fortemente dalle tecniche di produzione, anche se come forma sono perfettamente riconducibili a sferette. Esse, infatti, anche in questo caso tendono a raggrupparsi in clusters, ovvero agglomerati di particelle, che possono raggiungere dimensioni anche di due ordini di grandezza rispetto a quelle della singola particella.

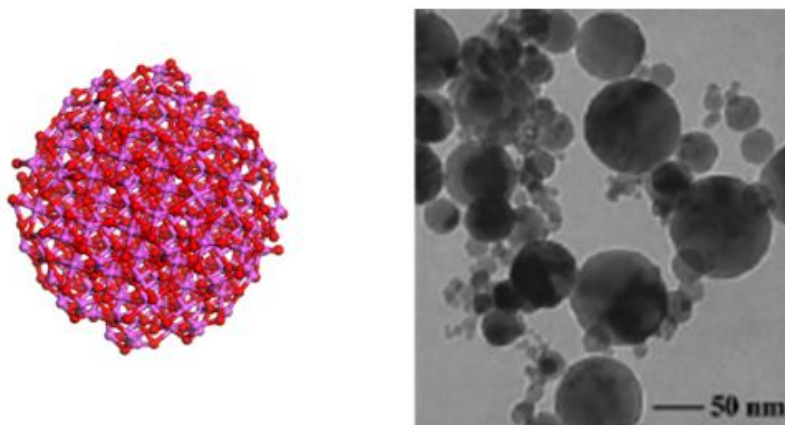


Fig. 1.12 Schema chimico e micrografia di una tipologia di nanoparticles

Questa tipologia di rinforzo può essere dispersa all'interno di una matrice polimerica per creare un materiale composito avente caratteristiche meccaniche superiori rispetto a quelle del materiale base, oppure può essere utilizzata nei cosiddetti nanofluidi, una nuova classe di fluidi adibiti allo scambio di calore. I nanofluidi sono preparati disperdendo tali particelle in solventi tradizionali e le loro prestazioni dipendono in maniera significativa dalla capacità di creare sospensioni di nanoparticelle monodisperse e non aggregate.

Un grosso problema nell'utilizzo dei nanorinforzi è il fatto che, come si è già sottolineato, essi tendono ad aggregarsi in clusters, che come si è già sottolineato, sono degli agglomerati di nano-particelle di dimensioni micrometriche. Sotto queste condizioni l'aggiunta del rinforzo non porta ad alcun miglioramento delle proprietà della matrice.

È perciò indispensabile sia disperdere bene il rinforzo di modo che non rimanga aggregato in clusters, sia distribuirlo bene cosicché occupi in modo omogeneo tutto il volume della matrice. Possono infatti verificarsi diverse situazioni nell'inserimento del nano rinforzo nella matrice: Buona distribuzione ma pessima dispersione (1), scarsa distribuzione e scarsa dispersione (2), scarsa distribuzione ma buona dispersione (3), buona distribuzione e buona dispersione (4).

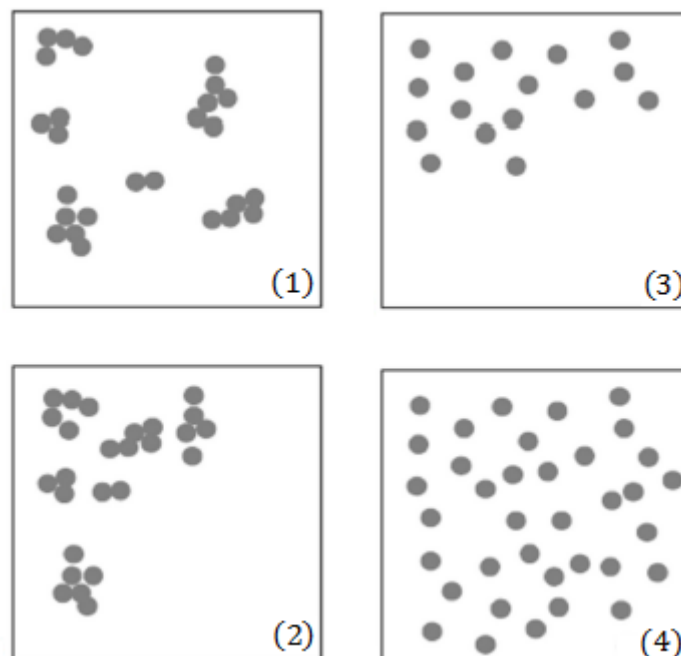


Fig. 1.13 Schemi dimostrativi della distribuzione e la dispersione del nanofiller all'interno della matrice polimerica

Per risolvere questo possibile problema e migliorare la dispersione del nanorinforzo all'interno della matrice sono necessarie alcune operazioni meccaniche, che sono:

- processo chimico di funzionalizzazione, ovvero un trattamento superficiale sul nanorinforzo in modo da ridurre la tendenza all'aggregazione e migliorarne la bagnabilità con la resina;
- miscelazione meccanica per distribuire il nanorinforzo in maniera più omogenea possibile nella matrice;
- sonicazione per rompere gli agglomerati di nanorinforzo e permetterne una buona dispersione;
- eventuale processo di degasaggio per rimuovere l'aria interna intrappolata a seguito dei processi di miscelazione e sonicazione.





# CAPITOLO 2

## Infusione in laboratorio

### **2.1 Introduzione**

Il processo di infusione in vuoto, svolto nei laboratori del DTG, consente di ottenere prodotti laminati in materiale composito o nanocomposito (nel caso la matrice sia stata nanomodificata con un particolare nanofiller), aventi qualità piuttosto elevate. Questo processo consente di lavorare su geometrie anche molto complicate utilizzando unicamente opportuni stampi sagomati e garantendo un buon livello di sicurezza per gli operatori dal momento che si tratta di un processo a stampo chiuso che non permette (a meno di forature del sacco) fuoriuscite di vapori o fumi nocivi.

Chiaramente per non riscontrare problemi durante il processo di infusione a vuoto, occorre utilizzare delle resine polimeriche poco viscoso.

Il lavoro svolto in questa tesi prevede la preparazione di due tipologie di laminati in materiale composito con il suddetto processo di produzione. Il primo laminato con resina base e rinforzo in fibra di vetro unidirezionale, mentre il secondo con resina base contenente il 3% in peso di nanocarica e fibre di vetro unidirezionali. I laminati sono stati poi tagliati per ottenere dei provini delle dimensioni previste dalla normativa ASTM D3039/3039M caratterizzati da diverse orientazioni del rinforzo fibroso unidirezionale.

### **2.2 Materiale utilizzato**

Per la produzione dei laminati in materiale composito e nanocomposito ternario si sono utilizzati i seguenti materiali: per la matrice polimerica è stata utilizzata la resina epossidica DGEBA (diglicidil etero di bisfenolo-A) EC157, mescolata all'indurente W152 LR con un

rapporto in termini di peso di 100:30, come indicato dal fornitore Elantas-Camattini. Le proprietà di resina ed indurente sono le seguenti:

#### Resina

Colore resina				Incolore
Viscosita' a:	25°C	IO-10-50 (EN13702-2)	mPas	500 600
Densita' a:	25°C	IO-10-51 (ASTM D 1475)	g/ml	1,14 1,16

#### Indurente W 152 LR

Colore indurente				Paglierino
Viscosita' a:	25°C	IO-10-50 (EN13702-2)	mPas	20 40
Densita' a:	25°C	IO-10-51 (ASTM D 1475)	g/ml	0,93 0,97

Come nanofiller per la nanomodificazione della resina EC 157 è stato utilizzato il Nanopox F400 prodotto da Evonik industries. Esso è composto al 60% da resina epossidica DGEBA (diglicidil etero di bisfenolo-A) e al 40% di nanoparticelle sferiche di silice ( $SiO_2$ ) di piccolissime dimensioni (diametro medio 20nm). Il Nanopox F400 presenta le seguenti proprietà:

Property	Units	Typical Values
Density @ 20 °C	[g/ml]	1.4
Viscosity @ 25 °C	[mPas]	60 000
Epoxy equivalent weight	[g/eq]	295

Infine per quanto concerne il rinforzo fibroso, si è utilizzato del tessuto di fibra vetro unidirezionale.

### 2.3 Strumentazione utilizzata

Il processo di infusione a vuoto si caratterizza per essere un processo abbastanza semplice, che non richiede molto materiale. La strumentazione utilizzata in laboratorio per la preparazione e l'infusione dei laminati è la seguente:

1. lastra di vetro piana o opportunamente sagomata in relazione alle geometrie finali che si vogliono ottenere, che funge da semi stampo inferiore;
2. cera da passare sulla lastra per evitare l'adesione con il laminato e facilitare il de-molding di quest'ultimo;
3. guarnizione adesiva in butilene per fermare i tessuti nella stratificazione e per realizzare la chiusura ermetica del sacco;
4. nastro adesivo in carta per garantire una superficie di adesione al butilene;
5. rotolo di nylon presaldato sui bordi esterni per la realizzazione del sacco;
6. rotolo di tessuto in fibra vetro unidirezionale;

7. tessuto flow-mat;
8. tessuto peel-ply;
9. tubo spirale utilizzato per realizzare i condotti di ingresso ed uscita della resina nello stampo;
10. tubo gommato ( $\varnothing$  9mm) per realizzare i collegamenti tra il sacco e il sistema di vuoto;
11. vasi in vetro che garantiscano la tenuta in vuoto;
12. shear mixer per eseguire il mixing della resina con le nanoparticelle e l'indurente;
13. sonicatore per migliorare la dispersione delle nanoparticelle nella resina, cercando di promuovere il meccanismo di esfoliazione;
14. sistema di vuoto tramite pompa a vuoto;

Sebbene le nanoparticelle utilizzate siano già immerse in resina, così da ridurre il più possibile eventuali rischi per la salute dell'operatore, il processo di miscelazione della resina con il nanofiller e l'indurente è stato svolto all'interno di un sistema di cappa aspirante, presente nel laboratorio del DTG di Vicenza, per evitare l'inalazione dei fumi e i vapori delle resine o, peggio, del nanofiller.

## **2.4 Processo di infusione**

La prima operazione da svolgere è calcolare le esatte quantità di ciascun componente necessarie per la preparazione del laminato. L'esatta quantità viene calcolata con l'ausilio di un foglio di calcolo Excel, il quale, in base alla quantità di resina EC157 e la percentuale di nanocarica desiderata, calcola la quantità necessaria di Nanopox F400 e di indurente W152-LR da aggiungere.

Il processo vero e proprio inizia con la preparazione e la pulizia della strumentazione, per poi proseguire con il trattamento della resina e quindi con l'infusione all'interno dello stampo. Di seguito vengono descritte tutte le fasi che compongono il processo di infusione per la realizzazione di laminati bifasici e trifasici.

### **2.4.1 Pulizia stampo**

La preparazione del processo di infusione sottovuoto passa per la pulizia della lastra di vetro adoperata come sotto-stampo. Infatti, a seguito del de-molding di laminati precedentemente realizzati, possono rimanere tracce di resina indurita sul vetro, che possono essere dovute sia al distacco del laminato (nella foto si riconoscono per l'aspetto "a rete", che segue l'orientamento delle fibre del tessuto usato come rinforzo), ma anche da rigoli di resina insinuata attraverso le pieghe del sacco, anche sulla superficie inferiore del vetro.



Fig. 2.1 Stampo in vetro prima della raschiatura della resina rimasta attaccata. I colori sono invertiti per evidenziare i residui di resina rimasti sulla lastra.

Con la lama di un taglierino si va dapprima a rimuovere lo scotch che fa da contorno allo stampo (preoccupandosi di utilizzare un aspiratore per catturare eventuali residui polverosi che rischierebbero di venire respirati o accidentalmente ingeriti), per poi raschiare l'intera superficie della lastra di vetro per ripulirla dalle tracce di resina indurita e cercare di ricreare una superficie perfettamente piana.

#### **2.4.2 Preparazione sotto-stampo**

A seguito della pulizia si passa al trattamento dello stampo per la successiva stratificazione dei vari tessuti. Sulla superficie di vetro, direttamente a contatto con i tessuti di rinforzo del laminato, si va ad applicare della cera per rendere più semplice, in seguito, la fase di demolding del laminato dallo stampo.

La stesura della cera deve risultare il più possibile uniforme su tutta la superficie, in modo da evitare zone troppo coperte e zone sguarnite, che potrebbero alterare la qualità finale dell'infusione.



Fig. 2.2 Applicazione di uno o più, strati di cera sulla lastra di vetro.

Si vanno, poi, a coprire nuovamente i bordi della lastra di vetro con scotch di carta. Lo scotch deve coprire l'intero bordo e deve soprattutto garantire, sulla superficie superiore dello stampo, una zona (in genere gli angoli dello stampo) che permetta di attaccarvi del butilene. Quest'ultimo, infatti, impiegato per attaccare tra loro i vari tipi di tessuti e per fissarli allo stampo al fine di tenerli fermi nel processo di infusione, non riesce ad aderire direttamente al vetro a causa della presenza dello strato di cera.

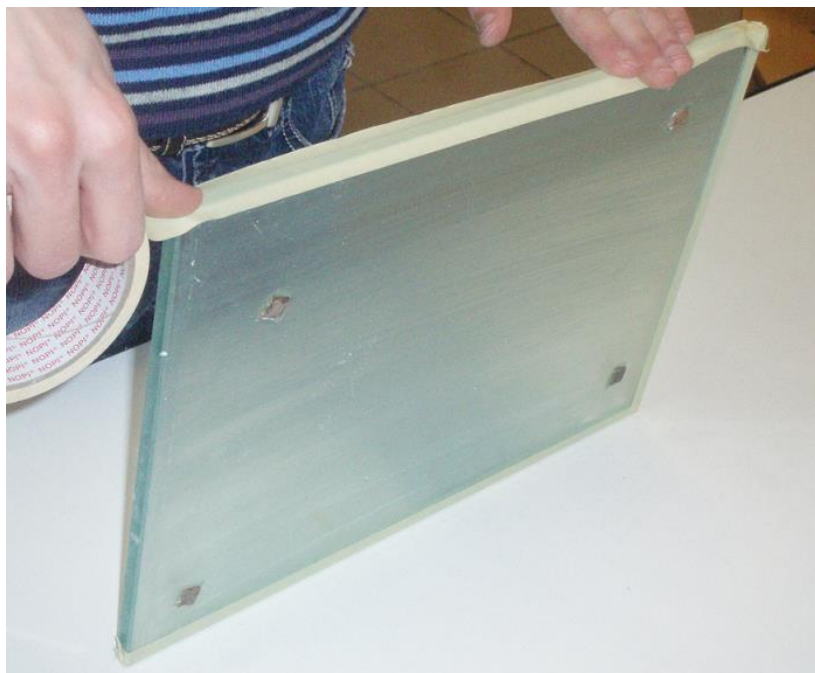


Fig. 2.3 Applicazione dello scotch di carta sui bordi della lastra.



Fig. 2.4 Lastra di vetro completamente coperta sui bordi e agli angoli con scotch carta

### 2.4.3 Taglio tessuti

La stratificazione consiste nel sovrapporre diverse tipologie di tessuti, ognuna delle quali ha funzioni specifiche. Per ogni laminato sono necessari:

- n°1 strato di tessuto di rete flow-mat, una retina che facilita lo scorrimento della resina all'interno del sacco. Questo viene tagliato circa delle stesse dimensioni del sotto-stampo e viene posto a diretto contatto con il sacco.
- n°4 strisce di rete flow-mat da applicare in corrispondenza dei canali di ingresso e di uscita della resina nel laminato.
- n°1 strato di tessuto di peel-ply, un tessuto che facilita l'operazione di de-molding finale. Oltre a facilitare il distacco, questo tipo di tessuto è ottimo come indicatore del corretto riempimento dello stampo, dal momento che se riesce ad impregnarsi completamente, significa che il sacco del vuoto non ha subito forature. Questo tessuto viene posto tra la rete flow-mat e i tessuti di fibra vetro ed è tagliato di dimensioni leggermente eccedenti rispetto a quelle della lastra di vetro per garantire un afferraggio nella successiva fase di de-molding.
- n°6 strati di tessuto in fibra di vetro UD. Tale quantità di strati di fibre, confrontata con la quantità di resina che rimane nel sacco che costituisce di fatto il laminato, rappresenta una frazione volumetrica pari a circa il 66% del volume totale del laminato. Gli strati di rinforzo vengono tagliati di forma rettangolare delle dimensioni di circa 200x300 mm. Il taglio dei tessuti di fibra di vetro è realizzato mediante forbici adeguate, ben affilate.

#### 2.4.4 Stratificazione

Terminata la preparazione di tutti gli elementi necessari alla realizzazione del laminato, si passa alla stratificazione. È importante prestare molta attenzione nella disposizione dei vari strati cercando di stenderli il più correttamente possibile (è necessario che le fibre unidirezionali risultino il più dritte possibile da uno strato all'altro), evitandone il debordamento. In questo modo si scongiura la formazione di pieghe una volta realizzato il vuoto all'interno del sacco, che rischierebbero di causare dei difetti sul laminato finale.

In sequenza si vanno ad applicare sopra lo stampo in vetro: 6 strati di tessuto di fibra vetro unidirezionale, il tessuto peel-ply, la rete flow-mat e due delle quattro striscie di flow-mat.

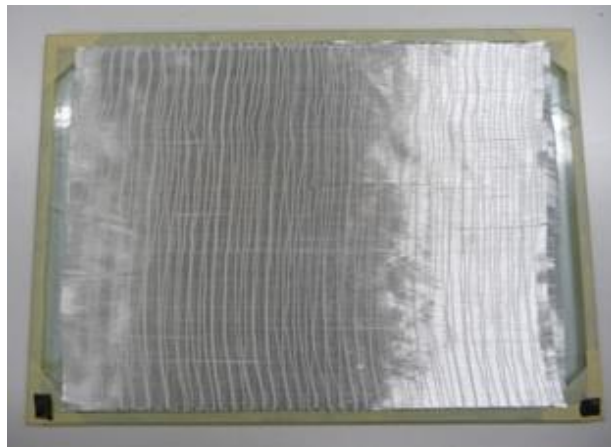


Fig. 2.6 Applicazione dei tessuti di fibra di vetro.



Fig. 14.7 Applicazione della rete flow mat.





Fig. 2.8 Applicazione delle striscioline di rete flow-mat ai bordi dello stampo.

Terminata la stratificazione del laminato, si vanno ad applicare i canali di ingresso ed uscita della resina. I canali vengono realizzati inserendo il tubo di LLDPE in una spirulina di polietilene. Quindi, utilizzando sempre dei pezzetti di guarnizione adesiva in butilene applicati direttamente alla spirulina, si vanno ad attaccare i canali sulle strisce di rete flow-mat precedentemente applicate sullo stampo. Infine si vanno a ricoprire i canali con le altre due strisce rimanenti.



Fig. 2.9 Applicazione dei canali di ingresso ed uscita della resina.





Fig. 2.10 Applicazione delle ultime striscioline di rete flow mat per coprire i canali.

Ora lo stampo è pronto per essere inserito nel sacco.

#### **2.4.5 Preparazione del sacco**

L'ultimo elemento da tagliare è il sacco. La preparazione del sacco è un'operazione delicata; per questo, l'unico accorgimento da tenere è quello di tagliare dritte il più possibile le aperture del nylon, così da esser poi agevolati nella chiusura con la guarnizione adesiva di butilene, oltre che prestare la massima attenzione a non inciderlo in nessun punto per non comprometterne la tenuta una volta tirato il vuoto al suo interno.

Si procede dapprima tagliando un pezzo di nylon presaldato sui bordi esterni di dimensioni opportune per contenere l'intero sistema di stampo+tessuti, per poi sigillare i due lati aperti del sacco.

L'operazione di sigillatura viene compiuta utilizzando lunghe strisce di guarnizione adesiva in butilene. Questa ha il grosso vantaggio che, una volta applicata sulle superfici da incollare, può essere rimodellata per garantire una corretta adesione.

Si procede applicando una lunga striscia di butilene su uno dei due lati (quello dove non usciranno i canali di ingresso ed uscita della resina), quindi, verificato che non siano presenti vistose grinze o pieghe del sacco, si completa la sigillatura del lato, partendo dal centro del sacco e facendo aderire progressivamente la striscia di butilene fino ai bordi. Dapprima si fissa la guarnizione al sacco lasciando la carta protettiva sulla superficie superiore, successivamente si rimuove la carta protettiva facendo aderire tra loro le due superfici del sacco.



Fig. 2.11 Inizio della stesura del butilene su un lato del sacco



Fig. 2.12 Chiusura del lato posteriore del sacco (quello dove non dovranno passare i canali di ingresso ed uscita).

Si passa poi al lato dei due canali. Come prima cosa occorre inserire nel sacco lo stampo, facendo fuoriuscire i canali stessi. A questo punto si applica una striscia di butilene attorno a ciascun canale ed una nella parte superiore del sacco in corrispondenza della posizione di ingresso ed uscita dei due canali. Quindi si procede con la chiusura applicando anche in questo lato del sacco una lunga striscia di butilene sulla parte inferiore del sacco. È estremamente importante in questo caso prestare molta attenzione dal momento che, diversamente dall'altro lato, la presenza dei canali determina tre zone di lavoro: quella

centrale, dove si può operare come già detto, partendo dal centro, rimuovendo progressivamente la carta protettiva ed attaccando la parte superiore del sacco; e due zone laterali, per le quali si parte dal bordo esterno per raggiungere progressivamente il canale più vicino.



Fig. 2.13. Dettaglio sulla chiusura dal lato dei canali di passaggio della resina

Ultimata la chiusura dei due lati è sempre buona norma ripassare le zone sigillate esercitando una certa pressione con i pollici per garantire una corretta adesione del butilene al sacco ed evitare infiltrazioni di aria attraverso le grinze del sacco che si formano inevitabilmente. A questo punto il sacco è pronto per l'infusione e può essere collegato al sistema di vuoto.



Fig. 2.14 Il sacco è pronto per essere collegato al sistema di vuoto.

#### 2.4.6 Preparazione dell'impianto

Generalmente, il processo di infusione sotto vuoto richiede l'utilizzo di due vasi.

Il primo viene sfruttato come trappola di vuoto (Trap). Essa ha la funzione di tenere la zona del canale di uscita, ed il canale stesso, a vuoto spinto (-1bar), oltre che a raccogliere il primo fronte di resina infusa, ricco di bolle d'aria.



Fig. 2.15 Schema di collegamento tipico dei vasi all'impianto di vuoto e al sacco.

Il secondo, invece, viene usato come contenitore della resina (Resin Pot) durante il processo di infusione.

A seconda che la resina sia caricata o meno può risultare utile adoperare più di un vaso per il processo di degasaggio, non tanto per l'infusione in sé, quanto più per il processo di degasaggio stesso. Il processo di mixing e di sonicazione, che deve subire la resina nanocaricata per disperdere e distribuire al meglio le nanoparticelle all'interno, infatti, tendono ad intrappolare molta aria all'interno della resina. Inoltre, con l'aggiunta del nanofiller, aumentano sia la viscosità della resina che quella della schiuma prodotta durante il degasaggio; più è viscosa la resina, maggiori difficoltà si incontrano nella rimozione dell'aria intrappolata nella resina.



Andando a processare con cicli di vuoto spinto e pressione atmosferica la resina, già nei primi cicli, tende infatti a generarsi un grosso quantitativo di schiuma che, stando in un unico vaso, rischierebbe di entrare in circolo nel sistema della pompa a vuoto. Spesso quindi, per sistemi di infusione di resina nanomodificata, si tendono ad utilizzare almeno due vasi con i quali si effettuano dei passaggi di travaso per eliminare l'aria interna, o anche solo per portarsi in una configurazione tale da permettere di lavorare in parallelo al degasaggio della resina in due distinti contenitori.

Scelto il numero dei vasi, occorre preparare i tappi di chiusura. Si vanno perciò a realizzare una serie di fori per inserire i vari canali per il passaggio della resina.

Per la trappola del vuoto è necessario un tappo con due fori , uno per il canale collegato alla pompa a vuoto, l'altro per il canale collegato al sacco.

Diversamente, i tappi usati per i contenitori della resina per l'infusione o per il solo degasaggio necessitano di 4 fori. Nel caso di un unico vaso, un canale è collegato alla pompa per il vuoto, uno è collegato direttamente al sacco per iniettarvi la resina, uno viene utilizzato per la colata esterna in stampini in silicone (per realizzare provini CT o Dog Bone ) e l'ultimo viene occluso.



Fig. 2.16 Foto dell'apparato di infusione completo e collegato al sistema di vuoto (soluzione ad un vaso).

Utilizzando invece, due vasi per il degasaggio lo schema di collegamento dei fori di ciascun tappo è il seguente:

- Vaso 1: un canale si collega direttamente all'impianto per il vuoto, uno è collegato direttamente al sacco per l'infusione, mentre i due rimanenti sono collegati al secondo vaso e servono per il travaso della resina da un vaso all'altro.
- Vaso 2: un canale si collega direttamente all'impianto per il vuoto (ad una pompa dedicata, non quella usata già per il vaso 1), un secondo canale viene usato per la colata in stampi esterni e i rimanenti due canali sono gli stessi precedenti usati per il travaso della resina da un vaso all'altro.



Fig. 2.17 Foto dell'apparato di infusione completo e collegato al sistema di vuoto. Soluzione con due vasi.

Prima di infilare i canali nei tappi, è utile controllare i fori cercando di premere i bordi verso l'interno del vaso, per impedire che eventuali fessure provochino, durante il processo, risucchi d'aria all'interno, o peggio ancora, pezzetti di butilene, utilizzato per garantire una buona tenuta dei fori dei vasi. Esso infatti è applicato, in corrispondenza di ogni attaccatura dei fori, alle pareti dei canali. Si avvolge adeguatamente il tubo con una strisciolina di butilene e, modellandola opportunamente, si vanno coprire bene eventuali fessure, avendo l'accortezza di verificare che intorno alla zona di passaggio dei tubi attraverso i tappi, non ci siano zone troppo sottili di butilene o bolle che rischierebbero di scoppiare e lasciare un'area scoperta. È importante, nella fase di inserimento dei canali nei fori dei tappi, distinguere tra canali che prelevano resina da un vaso e canali che ne versano all'interno di altri. Nel primo caso il tubo

deve arrivare fino al fondo del contenitore per risucchiare il maggior quantitativo di resina possibile. Invece, nel secondo caso è sufficiente che il tubo raggiunga la metà del vaso.

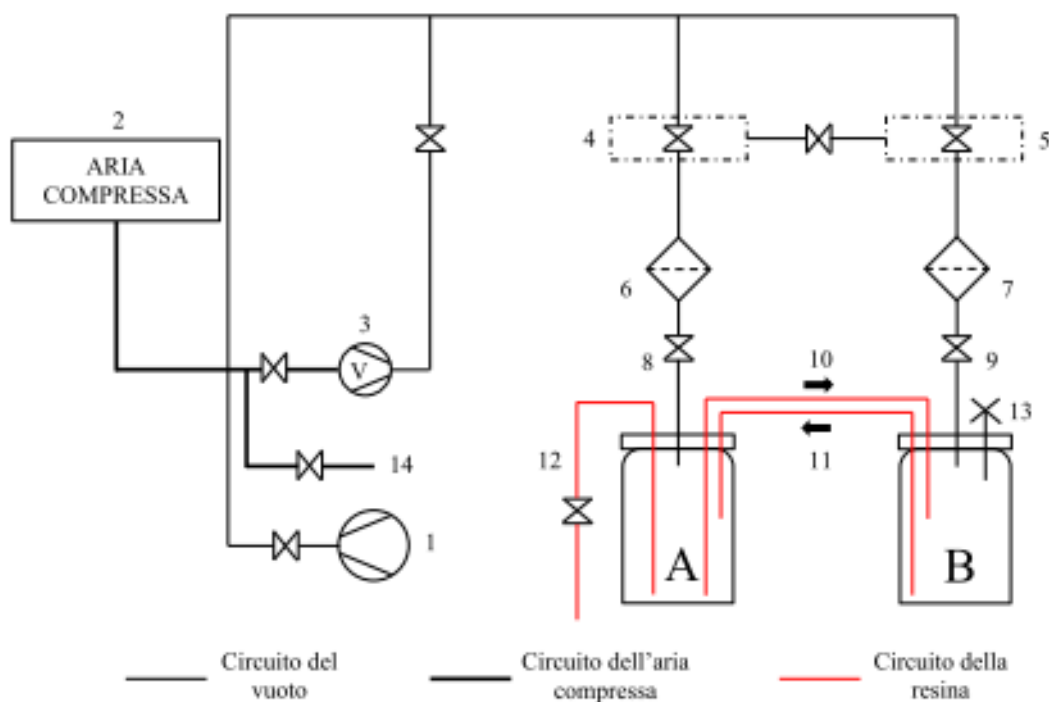


Fig. 2.18 Schema pneumatico del sistema di vuoto.

### 2.4.7 Preparazione della resina

Tutta la parte riguardante le operazioni di pesatura della resina, delle nanoparticelle ed indurente da aggiungere, i processi di mixing e sonicazione, vengono eseguiti unicamente all'interno della cappa aspirante. Lavorando con resine termoindurenti, infatti, l'indurente viene fornito separatamente. Questi ultimi devono quindi essere mescolati in modo da avere una buona dispersione dell'indurente all'interno della resina per garantire una reticolazione omogenea del sistema. Dal momento in cui si versa l'indurente il tempo diventa limitato. Si definisce pot life l'intervallo di tempo che intercorre da quando si mescolano resina ed indurente fino al momento in cui il sistema non è più fluido, indice che la reticolazione ha raggiunto un valore per cui non è più possibile agire sul sistema resina-indurente.

A seconda che si voglia realizzare un'infusione di resina base o caricata con nanoparticelle, si distinguono due diverse tipologie di preparazione. Nel caso si debba infondere un laminato con resina base, è sufficiente mescolare resina ed indurente, in proporzioni appropriate (indicate dai fornitori dei materiali). Il mixing può essere compiuto a mano con un

normalissimo mestolo di legno, avendo l'accortezza di miscelare il composto fino a quando le due fasi non siano più distinguibili ad occhio.

Dovendo infondere resina nanomodificata, occorre lavorare con il Nanopox. Secondo il processo di miscelazione tradizionale, le nanoparticelle vengono aggiunte direttamente all'interno della resina. Quindi, definita la quantità di resina da lavorare ed il corrispondente quantitativo di indurente, si va a calcolare la percentuale in peso del nanorinforzo da aggiungere (generalmente le percentuali utilizzate sono 1%, 3% e 5%). A livello visivo il Nanopox si presenta come un composto molto viscoso (con una densità simile a quella del miele), difficoltoso da maneggiare con precisione. È pertanto necessario riscaldarlo in forno a 50 °C per aumentarne la bagnabilità e quindi poterlo maneggiare più agevolmente. Ci si aiuta con un cucchiaino prelevando piccole quantità, di volta in volta, anche per evitarne sprechi dato il costo del materiale. Successivamente si passa al processo di mixing che consente di distribuire in maniera omogenea il nanorinforzo in tutta la resina. Perciò si fissa il vaso tra le ganasce del mixer, si immerge la girante e se ne avvia la rotazione. Il miscelatore meccanico utilizzato è un DISPERMAT TU prodotto da Vma-Getzmann:



Fig. 2.19 Miscelatore meccanico.

È costituito da una girante in acciaio inossidabile a 12 denti, collegata ad un motore elettrico che ne permette la rotazione ad elevata velocità. Tramite il sistema di controllo, è possibile regolare con precisione la velocità di rotazione della girante. La velocità di mixing va regolata cercando di raggiungere appena la zona di instabilità che caratterizza il passaggio tra regime laminare e turbolento. Il moto del composto, infatti, deve essere ondulato senza la presenza di



schizzi. Ottenere un moto turbolento comporterebbe, tra le altre cose, un incremento della temperatura del composto che può rivelarsi dannoso. Il mixing può arrivare a durare in media circa 20 minuti o mezz'ora. Successivamente si passa al processo di sonicazione, operazione con la quale è possibile garantire al sistema una miglior dispersione ed esfoliazione del nanorinforzo. Il sonicatore utilizzato è un UP 200S prodotto da Hielscher.



Fig. 215 Sonicatore

Grazie, all'effetto della cavitazione della resina ed al collasso delle bolle generatesi a mezzo dell'alternanza di azioni compressive (alta pressione) e di rarefazione (bassa pressione), si riesce ad ottenere la frantumazione dei cluster. Il tempo di sonicazione è di circa 10 minuti. Queste due operazioni, pur essendo fatte prima di aggiungere l'indurente, potrebbero causare incrementi di temperatura della resina e quindi anche alterazioni del pot life del sistema resina-indurente. È bene, dunque, svolgere queste operazioni utilizzando un sistema di raffreddamento. Nel caso delle prove di infusione eseguite nei laboratori del DTG, il raffreddamento consiste semplicemente nell'immergere il vaso contenente la resina all'interno di una vasca riempita d'acqua e ghiaccio. L'ultima fase di preparazione consiste, in un ulteriore processo di mixing tra la resina, ora nanomodificata, e l'indurente. Perciò si torna ad utilizzare il mixer impostando una velocità di rotazione più contenuta rispetto a quella

utilizzate per la distribuzione del Nanopox nella resina; è sufficiente mantenersi in regime laminare cercando di ottenere un composto che ad un primo controllo visivo si dimostri abbastanza omogeneo.

Al termine del mescolamento dell'indurente nella resina, sia che si debba utilizzare resina base o nanomodificata, si può chiudere il vaso e passare alla successiva fase di degasaggio.

#### **2.4.8 Chiusura dei vasi e processo di degasaggio**

Un'operazione che è sempre utile fare prima di iniziare il processo di degasaggio e l'infusione della resina nello stampo è testare la tenuta a vuoto del sacco contenente lo stampo e dei vasi utilizzati per il degasaggio e per la trappola a vuoto. Per ottimizzare i tempi dell'intero processo, dalla preparazione della strumentazione alla successiva infusione, si cerca di testare il sistema durante la fase di preparazione della resina. Generalmente il test non comporta un grosso dispendio di tempo. La prova di tenuta vera e propria dei vasi, consiste nel tirare il vuoto in essi e, a distanza di un certo intervallo di tempo, verificare, con l'ausilio dei manometri analogici dell'impianto, che non ci siano state infiltrazioni d'aria e quindi aumenti di pressione all'interno di essi. Se si nota un movimento delle lancette del manometro è bene controllare la sorgente dei problemi e adoperarsi per risolverli.

In seguito, si verifica anche la tenuta del sacco, agendo nello stesso modo. Generalmente se un accurato controllo visivo precedente al test di vuoto non ha riscontrato problemi, allora il test risulta essere solo un controllo veloce, a meno di improvvise forature della guarnizione, o peggio, del sacco. Si tira il vuoto all'interno del sacco e, a distanza di un certo intervallo di tempo, si verifica, sempre con l'ausilio dei manometri, che non ci siano infiltrazioni d'aria e quindi aumenti di pressione all'interno dello stesso. Nel caso in cui risultino verificati e funzionali tutti gli elementi per il processo di infusione, si può effettivamente procedere con la fase del degasaggio.

Il degasaggio prevede l'utilizzo del sistema di vuoto per realizzare dei cicli nei quali si alternano fasi di vuoto spinto, e fasi di pressione atmosferica. Spingendo il vuoto all'interno dei vasi, infatti, si dà la possibilità, all'aria intrappolata nella resina, di emergere e formare bolle, mentre ri-pressurizzando si favorisce il collasso delle stesse. L'obiettivo principale è riuscire a far collassare le bolle. Nel caso di elaborazione di sola resina base, occorrono pochi cicli di degasaggio per considerarla pronta all'infusione. Al contrario, con resina nanomodificata, si genera una schiuma leggermente più tenace, tale per cui si rivelano, necessari un buon numero di cicli di degasaggio.

Una soluzione, che è risultata molto utile per favorire una più rapida eliminazione delle bolle, è quella di realizzare un passaggio di resina tra due vasi diversi. Passando la resina da un vaso all'altro (il vaso cedente tiene una pressione negativa a -0,8 bar, mentre il ricevente la tiene spinta a -1 bar così da attirare la resina a sé), si ottiene sia un rigonfiamento delle bolle non appena raggiunto il vaso ricevente, ma anche il loro parziale collasso per caduta sul fondo dello stesso. Ripetendo il passaggio più volte, tenendo conto del pot life ed il tempo necessario ad infondere lo stampo, si riesce ad ottenere un degasaggio qualitativamente migliore rispetto a semplici cicli di vuoto e ri-pessurizzazione in un solo vaso. Inoltre è sempre possibile chiudere tutti i canali di collegamento tra i vasi e, dunque, operare i soliti cicli vuoto e ri-pessurizzazione, lavorando in parallelo sui vasi, cosa molto utile soprattutto nel caso di resina fortemente nanocaricata (oltre il 3%). In generale è possibile utilizzare una configurazione di degasaggio a singolo vaso unicamente quando si ha a che fare con resina base in piccole quantità. Per grosse quantità di resina, e comunque per resine caricate con varie percentuali in peso di nanorinforzo, è sempre bene utilizzare una configurazione a due vasi.

Quando la resina non genera più un'eccessiva quantità di bolle, si può ritenere concluso il processo di degasaggio, pertanto, aprendo la valvola del canale collegato al sacco, che si trova a -1bar, e aumentando la pressione all'interno del vaso contenente la resina fino a generare un  $\Delta p$  di circa 0.2bar (contenitore della resina a -0,8bar e la trappola a -1 bar) , si può dare inizio all'infusione.

#### **2.4.9 Processo di infusione**

Una volta dato il via al processo di infusione nello stampo, l'operazione non può essere più interrotta. Per dare inizio al processo di infusione, come già detto, occorre creare una differenza di pressione tra il vaso contenente la resina ed il sacco. Il sacco si trova ad una pressione di -1bar, collegato alla trappola che, a sua volta, è tenuta sotto vuoto dalla pompa volumetrica. Liberando il canale di ingresso allo stampo dal morsetto che ne garantiva la chiusura per i vari test di vuoto, la resina inizia a scorrere all'interno del sacco. Questo è possibile perché si è regolata la pressione all'interno del vaso di iniezione, aumentandola ad un valore opportuno. Sperimentalmente si è visto che nella parte iniziale dell'iniezione, un  $\Delta p$  di 0,2 bar riesce a determinare un buon flusso di resina. Durante la prova può verificarsi un calo della velocità di avanzamento della resina legato sia all'avanzamento del processo di reticolazione, (si verifica un aumento della viscosità della resina), sia al percorso che la resina deve compiere (la rete flow-mat e l'intessitura della fibra rappresentano degli ostacoli allo

scorrere della resina). In questo caso è possibile aumentare ulteriormente la pressione all'interno del vaso di iniezione mantenendo inalterata a -1 bar quella della trappola.

Durante il processo di infusione, si possono notare due differenti fronti di avanzamento della resina: un fronte superiore, facilmente riconoscibile per via del colore tendenzialmente più scuro rispetto al sistema di tessuti stratificati, che va ad impregnare la rete flow-mat superiore, ed un fronte inferiore in cui le fibre iniziano ad impregnarsi di resina; il suo avanzamento è ritardato rispetto al fronte superiore, in quanto le fibre rappresentano un ostacolo al moto della resina. Il ritardo della sua comparsa non è eccessivo per infusioni di resina base, anzi, si genera abbastanza presto e segue abbastanza bene quello superiore.

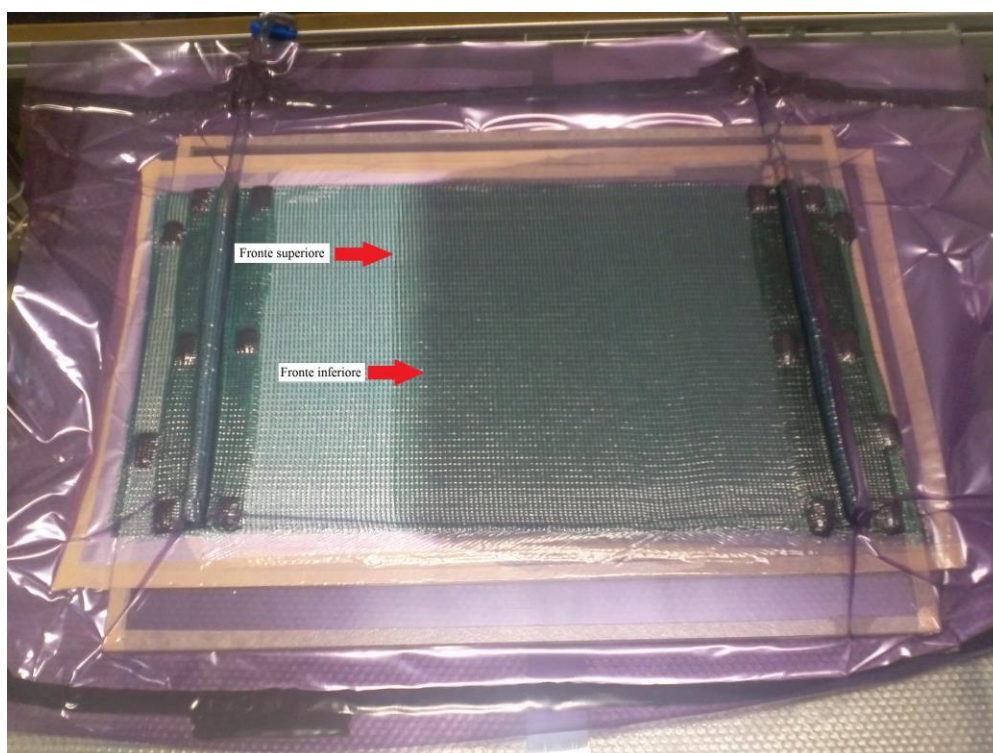


Fig. 2.21 Infusione di resina base. Si notano i due fronti di avanzamento

#### 2.4.10 De-molding

Terminata l'infusione, occorre lasciare alla resina il tempo per ultimare la reticolazione.

Questo tempo è diverso dal pot life. Il primo, il pot life, come già detto rappresenta l'intervallo che intercorre dalla miscelazione della resina con l'indurente fino al momento in cui il sistema non è più fluido (stato di reticolazione della resina avanzato); l'altro, il tempo per ultimare la reticolazione, è il tempo che la resina impiega per indurire completamente.

Se per una resina epossidica come la EC 157, utilizzata in quest'attività, il pot life dichiarato dal fornitore è circa 135min, il tempo per il completamento della reticolazione può essere anche di 3 giorni (o almeno per il raggiungimento di una condizione di reticolazione quasi

totale). Infatti, solamente trascorsi almeno 3 giorni, compreso quello impiegato per l'infusione, dal termine dell'infusione si ritiene conveniente andare a realizzare il de-molding, che consiste nella separazione del laminato infuso da tutto ciò che componeva lo stampo utilizzato. Come prima cosa si recidono tutti i canali contenenti ancora resina, ormai indurita per poi rimuovere il sacco. Successivamente si passa al distacco della lastra di vetro dai tessuti stratificati impregnati di resina: quest'operazione può rivelarsi un po' difficoltosa dato che la resina sullo strato inferiore del laminato è a diretto contatto con lo stampo di vetro.

In realtà, avendo preparato anticipatamente lo stampo con la stesura di uno strato di cera, la separazione tra i due non risulta particolarmente complicata. Serve comunque prestare molta attenzione a non rovinare né il vetro usato come stampo, né il laminato.

Rimosso lo stampo inferiore, si distaccano la rete flow-mat e il tessuto peel-ply. Essendo questi ben aderenti l'uno all'altro a causa della resina, per rimuoverli è sufficiente tirare il peel-ply, che era stato tagliato di dimensioni un po' eccedenti rispetto alla rete flow-mat proprio per permetterne un facile afferraggio.

Il distacco deve essere eseguito con cautela, per evitare di danneggiare il laminato.

# CAPITOLO 3

## Test e prove meccaniche

### 3.1 Introduzione

In questo capitolo sono descritte le prove sperimentali che sono state eseguite al fine di caratterizzare il comportamento meccanico dei provini, in materiale composito e nanocomposito ternario, ricavati dai laminati realizzati in laboratorio. In particolare sono stati eseguiti dei test di trazione per ricavare il modulo elastico di Young  $E$  che rappresenta la pendenza del primo tratto lineare della curva di trazione (zona di comportamento elastico), il carico a rottura  $\sigma_R$  che invece rappresenta il punto di massimo della curva, dove si verifica una variazione di segno della derivata prima (da positivo a negativo), la deformazione a rottura  $\varepsilon_R$  che rappresenta il livello di deformazione longitudinale relativo al carico di rottura  $\sigma_R$  ed infine il coefficiente di Poisson  $\nu$  definito come il rapporto tra la deformazione laterale e longitudinale del provino.

Le prove meccaniche sono state condotte sia su provini in resina base non caricata sia su provini in resina con una percentuale in peso del 3% di nanoparticelle, rinforzati con fibra di vetro UD, orientata secondo tre diverse angolazioni:  $0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ .

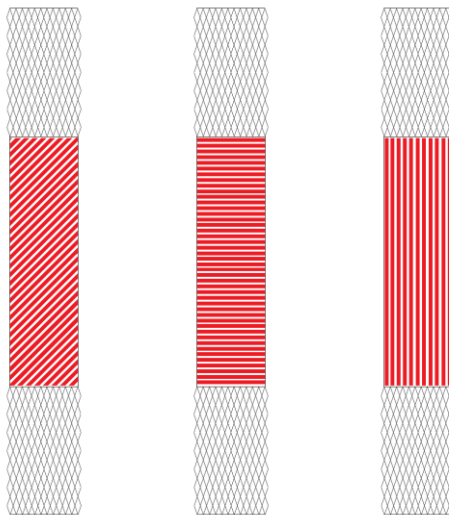


Fig. 3.1 immagine stilizzata dei provini sottoposti a test

Lo scopo delle prove è quello di evidenziare eventuali differenze di comportamento, in termini di proprietà meccaniche, tra la resina base e la resina nanocaricata, per ogni diversa orientazione delle fibre UD.

### 3.2 Test di trazione

Prima di essere inseriti in macchina, alle estremità di ciascun provino state incollate delle tabs come previsto dalla normativa ASTM D 3039/D 3039M.

Le tabs sono fortemente consigliate nei test di provini in materiale composito rinforzato con fibre UD in quanto consentono un afferraggio ottimale alle ganasce della macchina ed inoltre impediscono eventuali improvvise rotture del provino nella direzione delle fibre di rinforzo. Per questi test sono state utilizzate delle tab in fibra di vetro che sono state incollate ai provini con colla istantanea Loctite Super Attak.

Le prove di trazione monoassiale sono state eseguite con l'ausilio della seguente strumentazione:

- Macchina di prova MTS809 ad azionamento idraulico
- Estensometro biassiale MTS modello n. 632.85F-14, corsa assiale: +1.20 -0.50 mm, corsa trasversale:  $\pm 0,50$ mm, classe 0,1

I provini sono stati misurati in corrispondenza della zona centrale e posti tra le ganasce della macchina; in particolare si sono misurate la larghezza, lo spessore e la lunghezza libera (spazio disponibile tra le due tabs) di ciascun provino. Una volta montato l'estensometro si è impostata una velocità di trazione pari a 2 mm/min.



Fig. 16 Provino inserito nella macchina di trazione, con l'estensometro montato.

Le prove di trazione sono state effettuate su almeno tre provini di resina EC 157 base e nanomodificata, per ogni diversa orientazione delle fibre:  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $45^\circ$ . I dati ottenuti dalla cella di carico della macchina e dall'estensometro sono stati quindi importati in foglio elettronico Excel.

Dai dati ricavati per ciascun provino si sono estratti il modulo elastico  $E$ , la tensione di rottura  $\sigma_R$  e la deformazione a rottura  $\varepsilon_R$ . Nei grafici seguenti sono riassunti, per ogni angolazione del rinforzo fibroso, i risultati in termini di modulo elastico di Young, carico di rottura e allungamento longitudinale a rottura.



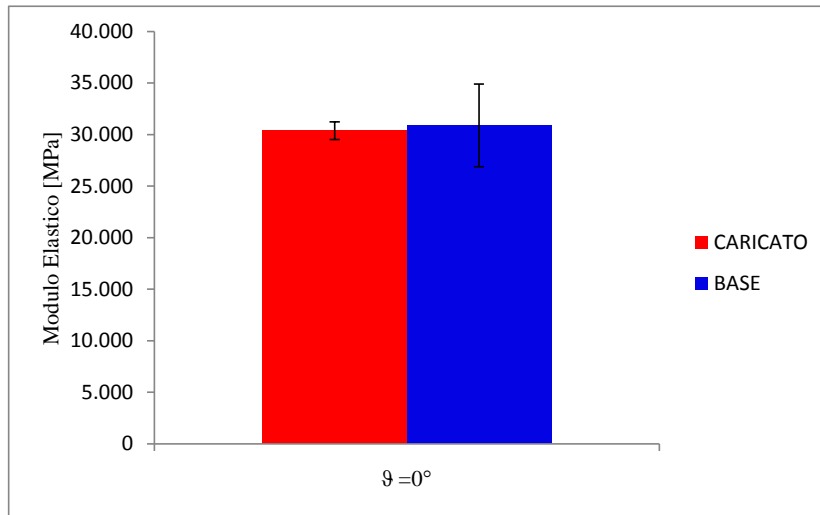


Fig. 17.3 Grafico del modulo elastico di provini in resina base e nanocaricata con rinforzo fibroso posto a 0°. Le barre di dispersione si riferiscono alla deviazione standard.

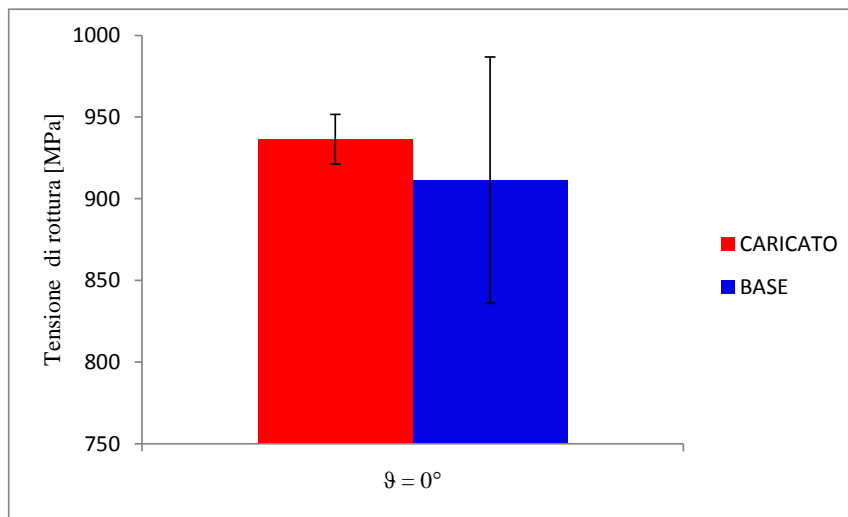


Fig. 3.4 Grafico del carico di rottura di provini in resina base e nanocaricata con rinforzo fibroso posto a 0°. Le barre di dispersione si riferiscono alla deviazione standard.

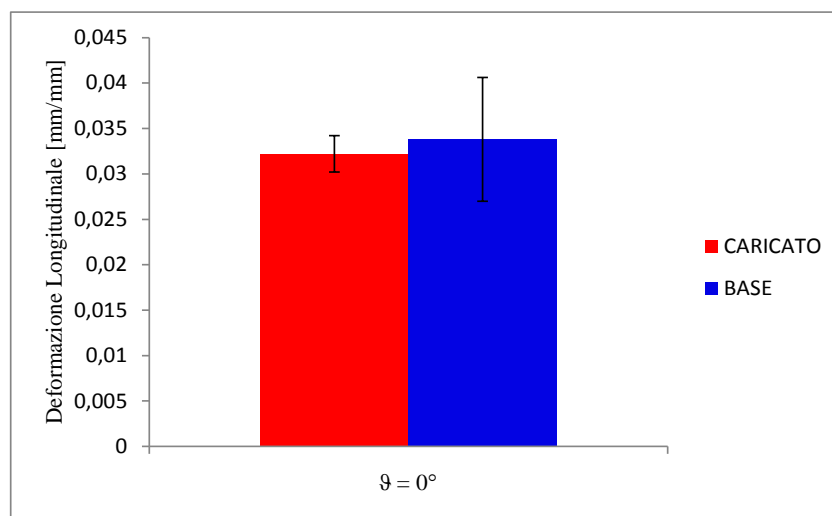


Fig. 3.5 Grafico della deformazione longitudinale di provini in resina base e nanocaricata con rinforzo fibroso posto a 0°. Le barre di dispersione si riferiscono alla deviazione standard.

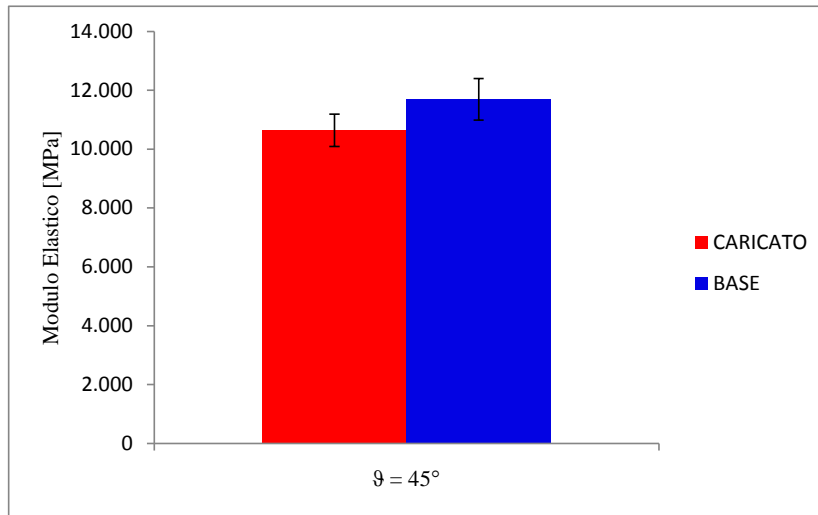


Fig. 3.6 Grafico del modulo elastico di provini in resina base e nanocaricata con rinforzo fibroso posto a 45°. Le barre di dispersione si riferiscono alla deviazione standard.

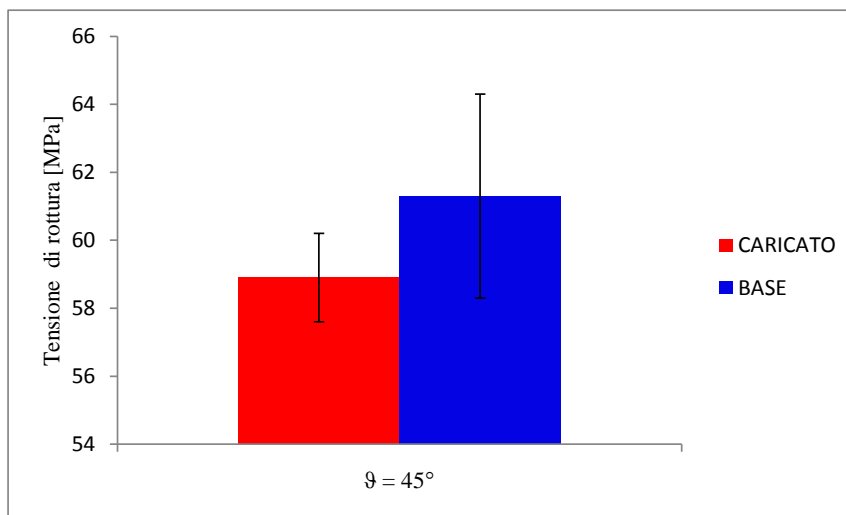


Fig. 3.7 Grafico del carico di rottura di provini in resina base e nanocaricata con rinforzo fibroso posto a 45°. Le barre di dispersione si riferiscono alla deviazione standard.

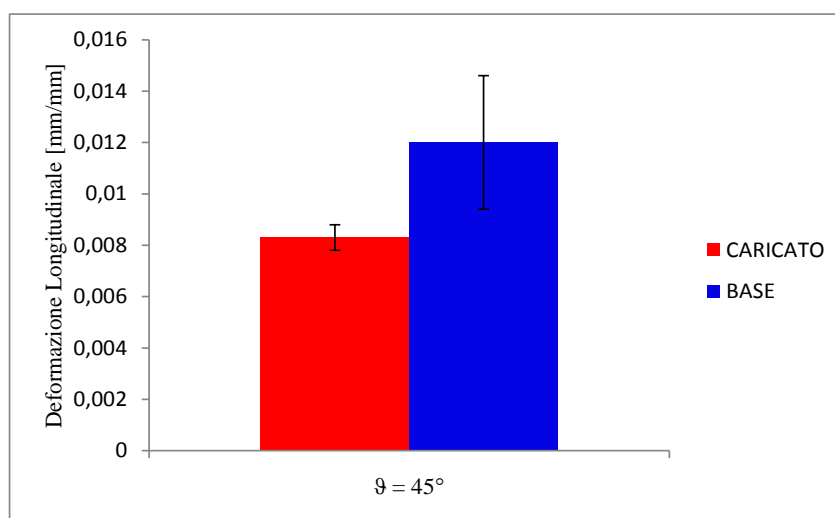


Fig. 3.8 Grafico della deformazione longitudinale di provini in resina base e nanocaricata con rinforzo fibroso posto a 45°. Le barre di dispersione si riferiscono alla deviazione standard.

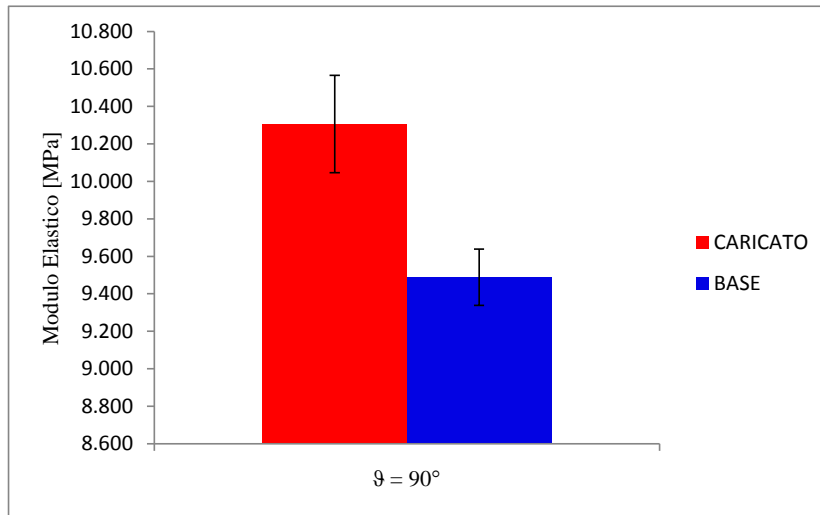


Fig. 3.9 Grafico del modulo elastico di provini in resina base e nanocaricata con rinforzo fibroso posto a 90°. Le barre di dispersione si riferiscono alla deviazione standard.

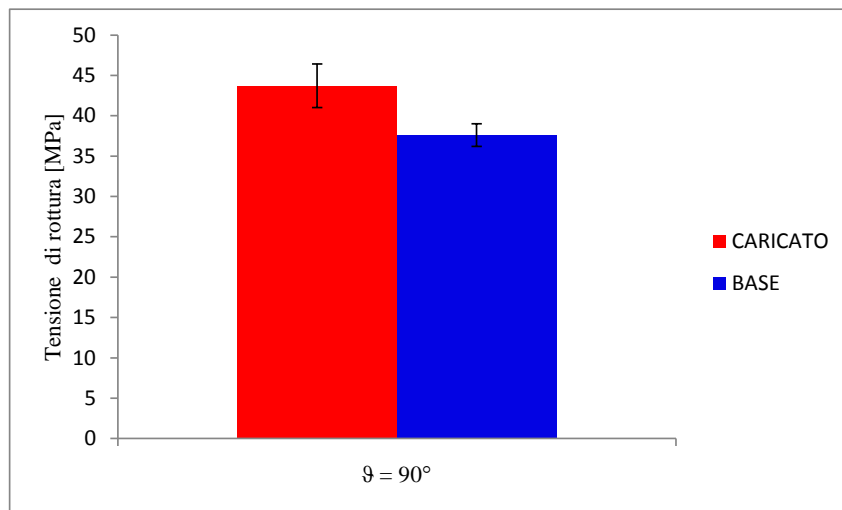


Fig. 3.1018 Grafico del carico di rottura di provini in resina base e nanocaricata con rinforzo fibroso posto a 90°. Le barre di dispersione si riferiscono alla deviazione standard.

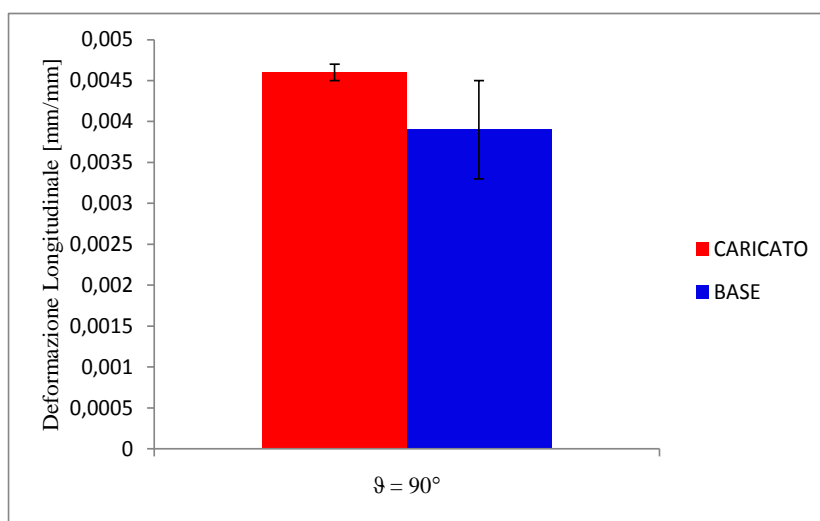


Fig. 3.11 Grafico della deformazione longitudinale di provini in resina base e nanocaricata con rinforzo fibroso posto a 90°. Le barre di dispersione si riferiscono alla deviazione standard.

I valori delle grandezze studiate sono riportati nella seguente tabella riassuntiva Tab 3.1:

9	E [MPa]		$\Delta\%$	$\sigma_R$ [MPa]		$\Delta\%$	$\epsilon_R$ [mm/mm]		$\Delta\%$
	BASE	CARICATO		BASE	CARICATO		BASE	CARICATO	
0°	30876,0	30371,4	-1,63%	911,4	936,4	2,74%	0,0338	0,0322	-4,73%
45°	11692,2	10636,8	-9,03%	61,3	58,9	-3,92%	0,012	0,0083	-30,83%
90°	9488,6	10305,9	8,61%	37,6	43,7	16,22%	0,0039	0,0046	17,95%

Tab. 3.1 Valori medi del modulo di Young, carico di rottura e allungamento longitudinale a rottura dei provini testati, con relativa percentuale di miglioramento/peggioramento tra resina base e nanocaricata.

### 3.3 Considerazioni sui risultati ottenuti

Le analisi effettuate sui provini evidenziano come l'aggiunta del nanorinforzo nella matrice non abbia apportato sostanziali miglioramenti delle proprietà meccaniche del materiale composito.

Dai grafici, infatti, si nota che l'effetto dell'aggiunta delle nanoparticelle nella resina di partenza produce un incremento delle proprietà meccaniche solamente per i provini con rinforzo fibroso disposto a 90°, per i restanti provini se ne riscontra addirittura un lieve peggioramento.

Di seguito sono riportate le curve di trazione, ricavate dividendo il carico fornito dalla cella per la sezione iniziale di ciascun provino per ottenere la tensione ingegneristica, mentre la deformazione ingegneristica è fornita direttamente dall'estensometro.

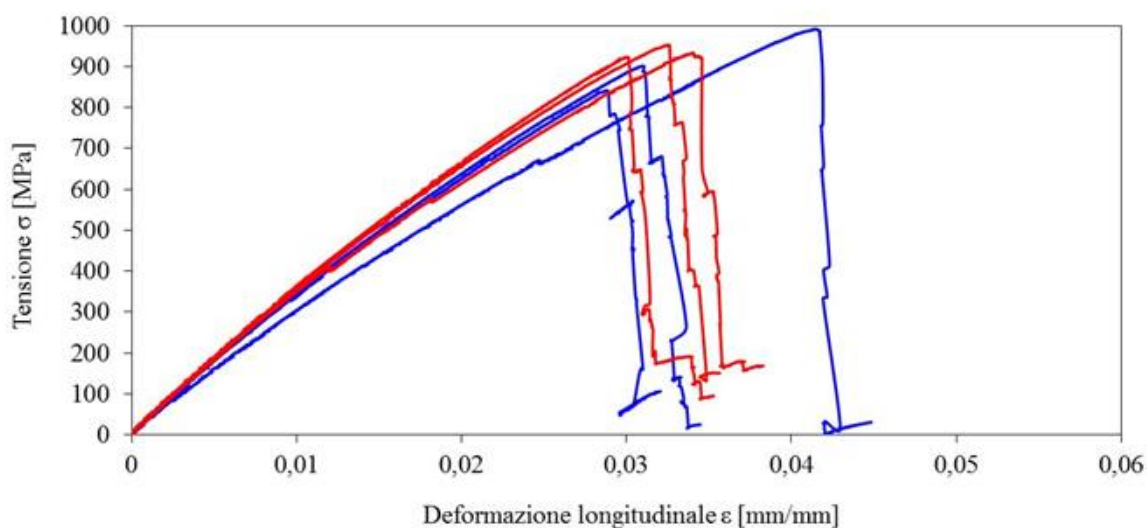


Fig. 3.12 Grafico rappresentante le curve di trazione relative ai provini con rinforzo fibroso orientato a 0°

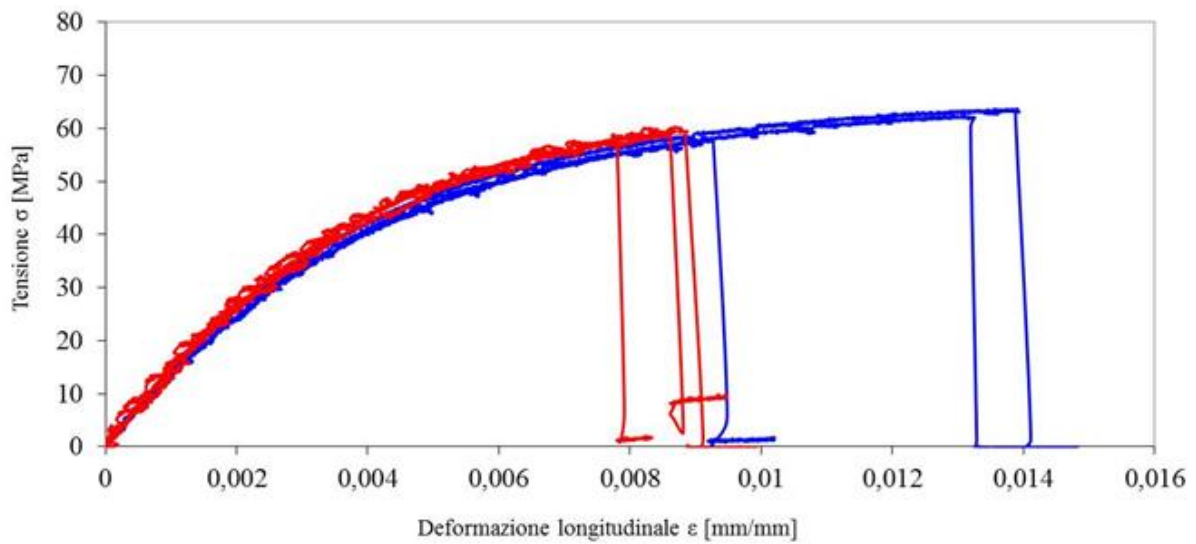


Fig. 3.13 Grafico rappresentante le curve di trazione relative ai provini con rinforzo fibroso orientato a 45°

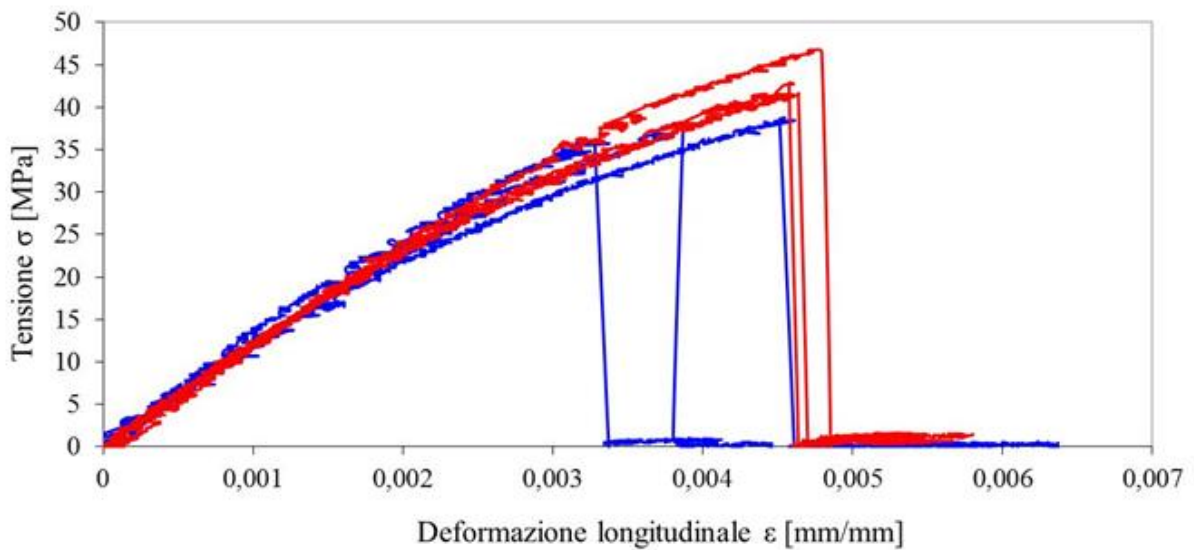


Fig. 3.14 Grafico rappresentante le curve di trazione relative ai provini con rinforzo fibroso orientato a 90°

Le immagini dei provini testati sono le seguenti:

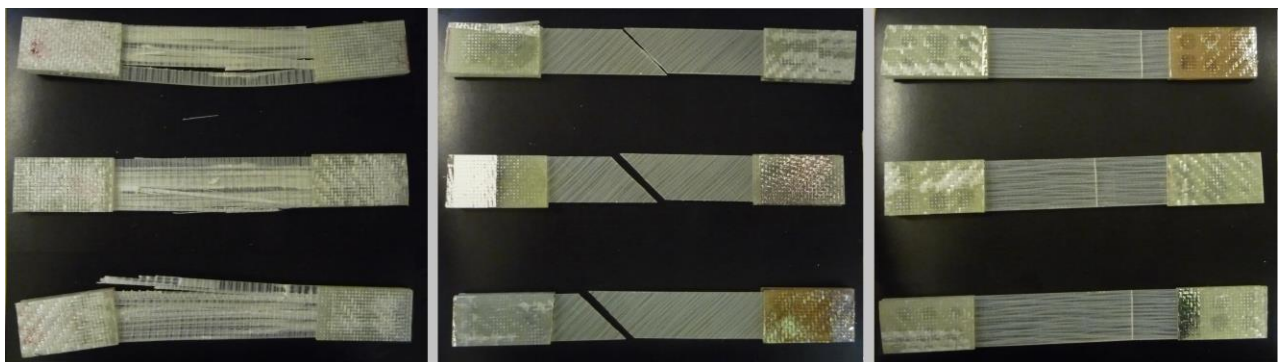


Fig. 3.15 Provini testati con rinforzo fibroso disposto rispettivamente a 0°, 45° e 90°

Infine a partire dai valori del modulo elastico e della tensione di rottura ricavati per le angolazioni note si sono ricavate le curve che ne descrivono l'andamento al variare dell'angolo di orientazione delle fibre di vetro.

In particolare, per il modulo elastico si è usata l'equazione:

$$E_x(\vartheta) = \left[ \frac{\cos^4 \vartheta}{E_1} + \frac{\sin^2 \vartheta}{E_2} + \frac{1}{4} \left( \frac{1}{G_{12}} - \frac{2\nu_{12}}{E_1} \right) \sin^2 2\vartheta \right]^{-1}$$

Dove  $\nu_{12}$  ed  $E_1$  rappresentano rispettivamente il coefficiente di Poisson ed il modulo elastico ricavati dai provini con le fibre di vetro orientate a  $0^\circ$  mentre  $E_2$  è il modulo elastico ricavato per provini con fibre orientate a  $90^\circ$ . L'unico parametro da fissare risulta, a questo punto, essere il modulo elastico tangenziale  $G_{12}$ . Si è visto che il fitting migliore della curva si è ottenuto per un valore di  $G_{12}$  pari a 3760 MPa per i provini in resina base e 4761 MPa per i provini in resina nanocaricata.

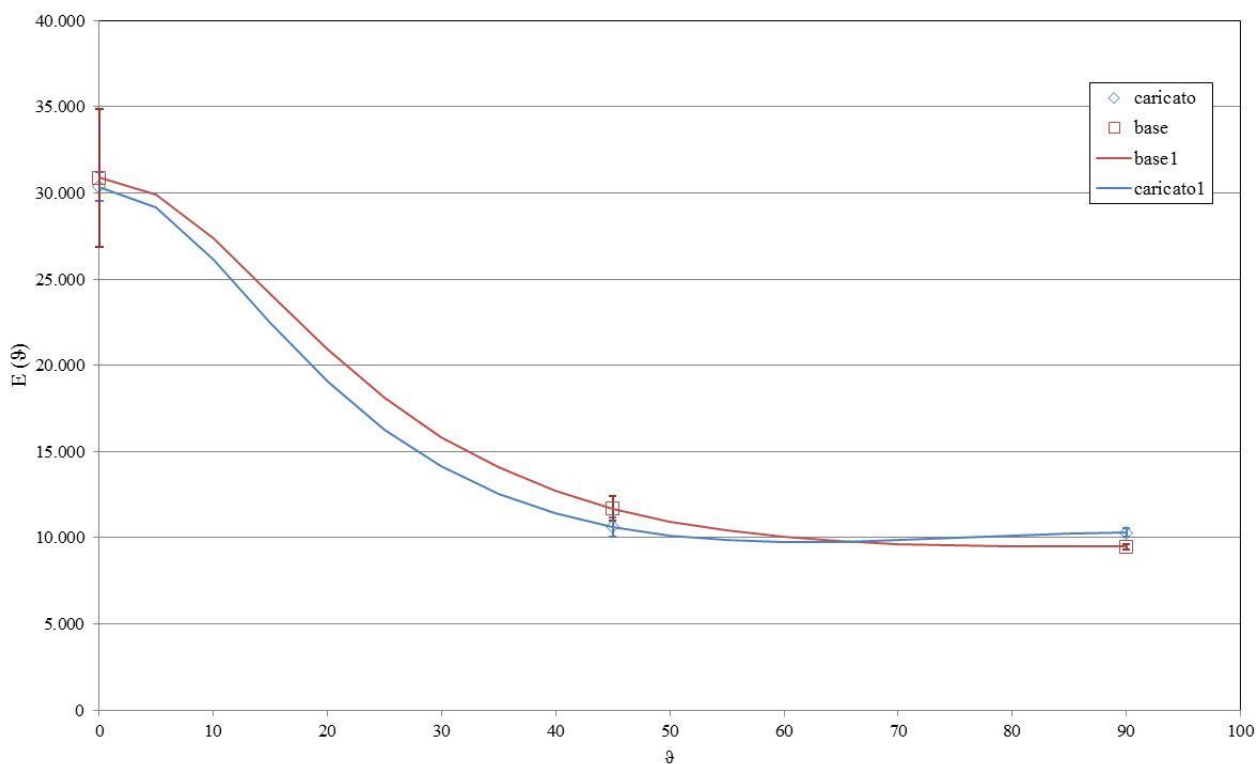


Fig. 3.16 Grafico del modulo elastico in funzione dell'orientazione del rinforzo fibroso.

Per ricavare la curva del carico di rottura è stato utilizzato, invece, il Criterio di Tsai-Hill:

$$\sigma_{xx}(\vartheta) = \left[ \left( \frac{2}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_2^2} - \frac{1}{\tau_{12}^2} \right) \cos^4 \vartheta + \left( \frac{1}{\tau_{12}^2} - \frac{1}{\sigma_1^2} - \frac{2}{\sigma_2^2} \right) \cos^2 \vartheta + \frac{1}{\sigma_2^2} \right]^{-1/2}$$

Dove  $\sigma_1$  rappresenta il carico di rottura dei provini con le fibre orientate a  $0^\circ$  mentre  $\sigma_2$  è il carico di rottura dei provini con fibre orientate a  $90^\circ$ . L'unico parametro da fissare risulta, in questo caso, risulta essere lo sforzo di taglio  $\tau_{12}$ . Si è visto che il fitting migliore della curva si è ottenuto per un valore di  $\tau_{12}$  pari a 39,9 MPa per i provini in resina base e 52,9 MPa per i provini in resina nanocaricata.

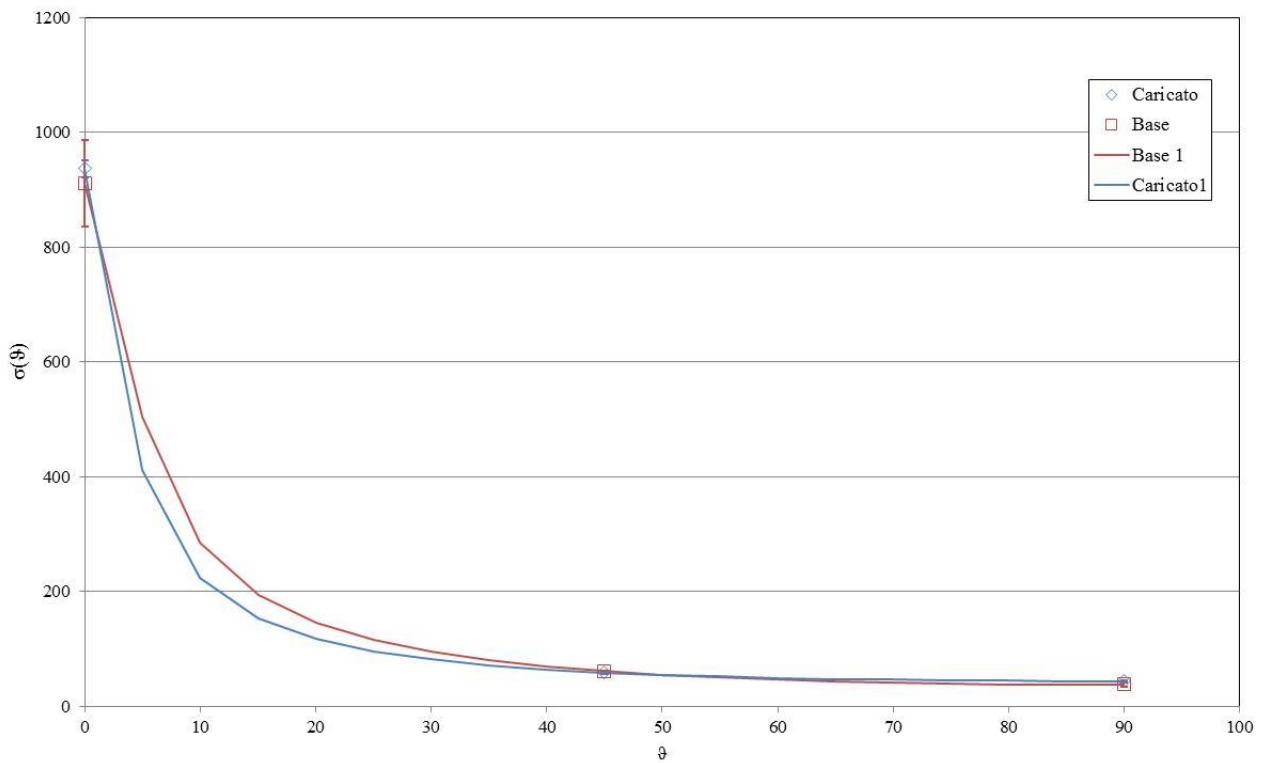


Fig. 3.17 Grafico del carico di rottura in funzione dell'orientazione del rinforzo fibroso.

# Bibliografia

Baghwan D. Agarwall, Lawrencw J. Broutman, “Analysis and performance of fiber composites”

Sandjay, K. Mazumdar, “Composites manufacturing: materials, product, and process engineering”

ASTM D3039/3039M Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials

S. Mandal, S. Phadtare, M. Sastry “Interfacing biology with nanoparticles”

Jyi-Jiin Luo, Isaac M. Daniel, “Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites”

D. H. Kim, P. D. Fasulo, W. R. Rodgers, D.R. Paul “Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part I: Morphology and mechanical properties”

M. Hedayati, M. Salehi, R. Bagheri, M. Panjepour, A. Maghzian “Ball milling preparation and characterization of poly (ether ether ketone)/surface modified silica nanocomposite”

Rashmi, N.M. Renukappa, B. Suresha, R.M. Devarajaiah, K.N. Shivakumar “Dry sliding wear behaviour of organo-modified montmorillonite filled epoxy nanocomposites using Taguchi’s techniques”





# Ringraziamenti

Al raggiungimento di questo traguardo importante della mia vita sento il dovere di ringraziare sentitamente alcune persone.

Desidero innanzitutto ringraziare il Prof. Michele Zappalorto per i preziosi insegnamenti durante questo corso di laurea e per la disponibilità dimostratami in qualsiasi momento. Ringrazio sentitamente anche l'ing. Alessandro Pontefisso, sempre disponibile a risolvere i miei dubbi durante la stesura di questo lavoro. Un sentito grazie ad entrambi per avermi guidato ed aiutato durante questo lavoro di tesi.

Desidero ringraziare con affetto la mia famiglia, in particolare papà Galdino e mamma Natalia, per essermi stati vicini sempre, per avermi incoraggiato e sostenuto nelle mie scelte, per avermi permesso di studiare e di conseguire questa laurea.

Un grande grazie va anche alla mia fidanzata Laura, che con grande pazienza mi ha sopportato ed incoraggiato. La tua presenza è stata essenziale per superare i momenti di difficoltà.

Ultimi ma non per importanza, desidero inoltre ringraziare tutti i compagni di convitto che mi hanno accompagnato in questo percorso di studi, in particolare i ragazzi con i quali ho avuto l'onore ed il piacere di condividere la camera. Vi ringrazio tutti! Siete stati tutti una grande famiglia per me.