

# 1. Introduzione

## 1.1. Generalità

Questo corso riguarda lo studio dei materiali cosiddetti "innovativi" o "non convenzionali". Con questi termini si intendono materiali diversi da quelli usualmente utilizzati nelle costruzioni meccaniche, come materiali metallici, materie plastiche, gomme ecc. In particolare si concentrerà l'attenzione sui materiali compositi e sui materiali ceramici. La prima parte del corso riguarderà i materiali compositi, la seconda i materiali ceramici.

## 1.2. Materiali compositi

Negli ultimi decenni i materiali compositi hanno certamente dominato il campo dei cosiddetti materiali innovativi o non convenzionali. Il numero e l'importanza delle loro applicazioni è cresciuto negli ultimi anni in modo esponenziale ed oggi giorno applicazioni dei compositi nel campo per esempio degli articoli sportivi (caschi, carenature ecc.), dell'industria dell'automobile (paraurti, accessori) ecc, sono note a tutti.

Con il termine "materiale composito" si intende un materiale costituito da due o più fasi o componenti tale che:

- 1) sia possibile individuare, a scala macroscopica, la superficie di interfaccia;
- 2) siano chimicamente distinte;
- 3) abbiano caratteristiche fisico-meccaniche significativamente diverse;

Un classico esempio di materiale composito è il calcestruzzo costituito da una miscela di due fasi, pietrisco (inerti) e cemento. Tali fasi sono infatti chimicamente distinte, hanno caratteristiche meccaniche molto diverse e l'interfaccia è ben visibile ad occhio nudo. Se poi al calcestruzzo si aggiungono tondini in acciaio opportunamente disposti (zone tese del calcestruzzo), si ottiene un altro classico materiale composito: il cemento armato.

I materiali compositi non sono però una invenzione dell'uomo e brillanti esempi di materiali compositi esistono in natura. Sono materiali compositi per esempio il legno, costituito da fibre di cellulosa in una matrice legnosa, e le ossa dei vertebrati costituiti anche essi da fibre immerse in una matrice ossea.

Secondo la definizione data non sono invece materiali compositi le leghe metalliche utilizzate nella produzione industriale né le materie plastiche commerciali contenenti, per varie ragioni, riempitivi, lubrificanti, assorbitori di ultravioletti ecc (interfaccia a scala microscopica).

Più propriamente nel campo della progettazione meccanica si parla di materiale composito allorché questi è costituito non solo da fasi con caratteristiche fisico-meccaniche diverse, ma anche in proporzioni tali che le caratteristiche fisico-meccaniche del composito risultano significativamente diverse da quelle dei singoli costituenti. Per esempio, con riferimento agli usuali compositi bicomponenti, passando da un componente all'altro le principali caratteristiche meccaniche differiscono in genere di un fattore maggiore o uguale cinque e la percentuale di ciascun componente è compresa tra il 10% ed il 90%; in queste condizioni le caratteristiche del composito sono strettamente legate alla percentuale relativa dei singoli costituenti presenti.

Negli usuali compositi bicomponenti, il componente più resistente è solitamente presente sotto forma di fase discontinua (fibre, particelle ecc) e prende il nome di "*rinforzo*" mentre il componente meno resistente è presente sotto forma di fase continua e prende il nome di "*matrice*". Come si vedrà meglio più avanti, esiste una eccezione a tale situazione generale, costituita dai polimeri (materiale più resistente) caricati con particelle di gomma (materiale meno resistente).

### 1.2.1. Principali caratteristiche dei compositi

Le proprietà fisico-meccaniche dei materiali compositi sono strettamente legate alle:

- |  |   |   |   |   |
|--|---|---|---|---|
| 1) proprietà fisico-meccaniche dei singoli materiali componenti; |   |   |   |   |
| 2) concentrazione  | “ | “ | “ | “ |
| 3) forma   | “ | “ | “ | “ |
| 4) dimensione  | “ | “ | “ | “ |
| 5) distribuzione   | “ | “ | “ | “ |
| 6) orientamento  | “ | “ | “ | “ |

Per una completa descrizione di un materiale composito è necessario pertanto indicare non solo la natura e la percentuale dei costituenti, ma anche la loro geometria, dimensione, orientamento, distribuzione ecc.

La concentrazione  $X_i$  ( $i=1,2\dots n$ ) degli  $n$  componenti che costituiscono un materiale composito è solitamente il principale parametro da cui dipendono le caratteristiche del composito. Essa è in genere espressa in termini di volume o, più raramente, di peso.

Per quanto concerne il legame tra le proprietà del composito e quelle dei singoli costituenti, in molti casi la generica proprietà del composito  $P_c$  è data dalla media  $P_{c,mp}$  pesata secondo le concentrazioni (in volume o in peso) delle corrispondenti proprietà dei materiali componenti. Per esempio per un generico composito bicomponente (rinforzo, matrice) si ha in molti casi:

$$P_c = P_{c,mp} = \frac{P_r X_r + P_m X_m}{X_r + X_m} \quad (1)$$

avendo indicato con  $X_i$  ( $i=r,m$ ) la concentrazione in peso o volume di rinforzo ( $r$ ) e matrice ( $m$ ) rispettivamente.

La relazione (1), indicata solitamente come “*regola delle miscele*”, non è valida in presenza di fenomeni di interazione tra i materiali componenti o in presenza di fenomeni di sinergismo. In questi casi infatti le proprietà del composito possono risultare diverse (interazione) o anche significativamente superiori (sinergismo) a quelle corrispondenti alla semplice media pesata.

Per quanto concerne poi la forma dei costituenti, nei compositi usati nella progettazione meccanica la fase discontinua (rinforzo) può essere presente sotto forma di cilindri, sfere, nastri ecc, ma anche in alcuni casi particolari sotto forma di cubi, prismi a sezione rettangolare o piccole piastre.

Per quanto concerne invece le dimensioni della fase discontinua, queste possono variare in un campo molto ampio. La dimensione della fase discontinua determina, assieme alla forma ed alla percentuale di volume, l'entità dell'area di interfaccia tra i componenti che riveste un ruolo importante nella interazione di questi e quindi nel comportamento del composito.

La distribuzione della concentrazione dei componenti è pure un parametro importante che definisce la qualità di un materiale composito. Ad una distribuzione irregolare corrisponde infatti sempre un decadimento delle proprietà del composito. Per esempio, ad una distribuzione non uniforme del rinforzo corrisponde una diminuzione della resistenza complessiva del composito essendo “più vulnerabili” le zone ove il rinforzo è presente in concentrazione inferiore.

L'orientamento della fase discontinua (rinforzo) influenza l'anisotropia del composito. Se la fase discontinua è distribuita con orientamento random il composito ha in pratica un comportamento isotropo, cioè esibisce in scala macroscopica proprietà fisico-meccaniche indipendenti dalla direzione. E' questo per esempio il caso di compositi con rinforzo costituito da particelle più o meno regolari o da fibre corte distribuite in modo casuale.

Se invece la fase discontinua ha un orientamento fisso, allora il composito esibisce un comportamento anisotropo essendo le proprietà fisico-meccaniche dipendenti dalla direzione considerata. E' questo per esempio il caso classico dei compositi con rinforzo costituito da fibre

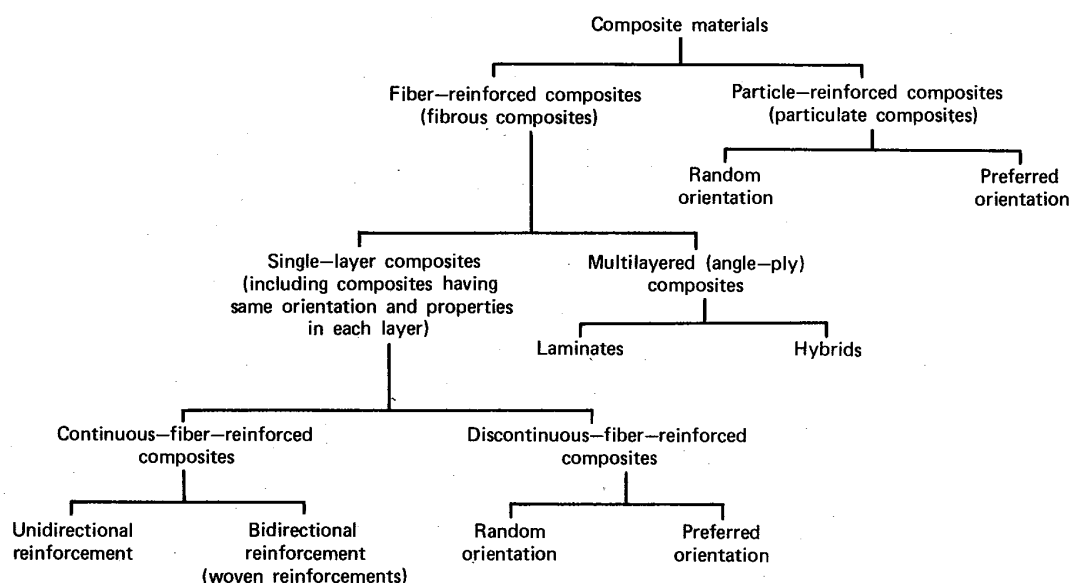
lunghe orientate lungo una o più direzioni prefissate. In questo caso il grado di anisotropia del composito può essere controllato variando la concentrazione e l'orientamento del rinforzo. Si costruiscono per esempio compositi con rinforzo in fibra unidirezionale, bidirezionale ecc.

### 1.2.2 Classificazione dei compositi

E' possibile eseguire diverse classificazioni dei materiali compositi al variare del particolare parametro preso in considerazione. La classificazione più usata, ed anche più utile, è comunque quella che si basa sul meccanismo di resistenza, strettamente legato a forma ed orientamento del rinforzo. In base alla forma si distinguono così (vedi schema rappresentato in tab.1) materiali compositi *fibro-rinforzati* (o compositi fibrosi) e materiali compositi *rinforzati con particelle*. In base all'orientamento del rinforzo questi ultimi a loro volta si suddividono in compositi con particelle con *orientamento casuale* e compositi rinforzati con particelle con *orientamento preferenziale*.

I compositi fibro-rinforzati possono essere invece costituiti da una *singola lamina* fibro-rinforzata o da più lamine eguali variamente orientate (*laminati*) o diverse (*ibridi*).

I compositi a singola lamina inoltre possono essere del tipo *a fibra continua* (a fibra lunga) e *a fibra discontinua* (a fibra corta). I primi, infine, possono essere con *rinforzo unidirezionale* o *bidirezionale* (tessuti), mentre i secondi possono avere fibre con *orientamento random* ovvero con *orientamento preferenziale*.



**Tab.1** - Classificazione dei materiali compositi in base alla forma ed all'orientamento del rinforzo.

Nel seguito si descrivono le caratteristiche essenziali delle due famiglie di compositi: compositi con particelle e compositi fibrosi.

### 1.3. Compositi con particelle

In questi compositi in genere le particelle hanno lo scopo primario di migliorare alcune proprietà della matrice quali per esempio la resistenza all'usura, la durezza superficiale, la lavorabilità, la resistenza alle elevate temperature, la dilatazione termica ecc. I compositi con particelle sono caratterizzati generalmente da resistenza meccanica e/o rigidità ben inferiore a quella dei compositi fibrosi, che per questo sono di gran lunga preferiti ai compositi con particelle nella

progettazione di elementi strutturali. La presenza di particelle anche molto resistenti infatti non produce significativi miglioramenti delle caratteristiche meccaniche del composito rispetto a quelle della sola matrice come avviene invece per i compositi fibrosi in cui la quasi totalità del carico esterno è sopportato dalle fibre. Anche nei confronti della frattura la presenza di un rinforzo costituito da particelle dure e resistenti non dà luogo a significativi miglioramenti. A differenza di quanto avviene nei compositi fibrosi, infatti, nei compositi con particelle la propagazione di eventuali cricche e difetti può portare facilmente alla completa rottura del composito a seguito di rottura della sola matrice. Addirittura la presenza di particelle dure in una matrice fragile, producendo inevitabili fenomeni di concentrazione delle tensioni, può dar luogo ad una riduzione della resistenza meccanica ed alla frattura del composito rispetto alla semplice matrice. Solo nel caso particolare di compositi con particelle in gomma, la presenza delle particelle produce un significativo rallentamento della velocità di propagazione di difetti.

Esempi di compositi con particelle sono quelli ottenuti combinando diversi materiali metallici. A questa categoria appartengono per esempio i compositi a matrice metallica costituiti da:

- 1) una matrice di leghe di rame o acciaio con particelle di piombo introdotte al fine di migliorarne la lavorabilità o la lubrificazione (leghe antifrizione);
- 2) una matrice metallica con particelle di metalli ad elevato punto di fusione come tungsteno, cromo e molibdeno, introdotte al fine di migliorarne la resistenza alle elevate temperature;
- 3) una matrice di cobalto o altro materiale simile con particelle di carburi di tungsteno, carburi di cromo ecc; si ottengono i cosiddetti “*cermets*” caratterizzati da elevata resistenza all'usura anche ad alta temperatura, utilizzati per la produzione di utensili per alte velocità di taglio e componenti soggetti ad elevata usura (valvole, cuscinetti ecc).

Ai compositi con particelle appartengono pure i materiali ottenuti rinforzando una matrice polimerica con sostanze inorganiche come silice o metalli come argento ecc, che permettono di migliorare la resistenza alla abrasione, aumentare la resistenza elettrica, la conducibilità termica, ecc.

#### 1.4. Compositi fibrosi

Questi compositi sono di gran lunga quelli più utilizzati nella progettazione e produzione di componenti strutturali. Il successo di tali compositi è strettamente legato all'elevato rapporto resistenza/peso (resistenza specifica) ed all'elevato rapporto rigidità/peso (rigidità specifica), oltre che alla possibilità di variare a piacimento il grado di anisotropia variando per esempio la concentrazione e l'orientamento delle fibre.

L'elevata resistenza specifica dei compositi fibrosi è legata al basso peso specifico di fibre e matrice ma soprattutto alla elevata resistenza delle fibre. Sperimentalmente si osserva che la resistenza di un generico materiale aumenta significativamente se esso viene prodotto in fibre sottili. Inoltre, la resistenza della fibra aumenta al diminuire delle dimensioni della sezione trasversale. La spiegazione di tale notevole fenomeno è diversa a seconda della specifica natura del materiale.

Nel caso di materiali amorfi, come il vetro per esempio, la elevata resistenza delle fibre rispetto allo stesso materiale non in fibra (*bulk material*), è dovuta alla diminuzione del numero e soprattutto delle dimensioni dei difetti (soffiature, inclusioni, cricche ecc) presenti nella fibra rispetto alle dimensioni dei difetti generalmente presenti in elementi non in fibra. In questo caso la produzione in fibre consente in pratica di controllare la dimensione dei difetti e quindi di incrementare la resistenza meccanica. Tale motivo di crescita della resistenza è ovviamente comune anche a materiali cristallini e polimerici pure utilizzati nella produzione di fibre per materiali compositi. In questi casi però sussistono anche altri importanti fenomeni che determinano un ulteriore aumento della resistenza meccanica.

Nei materiali cristallini la produzione in fibre dà luogo ad un orientamento preferenziale dei cristalli che si allungano nella direzione della fibra stessa con conseguente aumento della resistenza in

questa direzione (anisotropia). E' ciò che succede in materiali tradizionali come l'acciaio che esibisce una resistenza marcatamente più elevata se prodotto in fili sottili: come è noto dalla Costruzione di Macchine la resistenza dei fili di acciaio usati nella produzione delle funi raramente scende, anche per comuni acciai al carbonio (resistenza di 35-45 kg/mm<sup>2</sup>) al di sotto degli 80-100 kg/mm<sup>2</sup>. Tale fenomeno si verifica pure nel carbonio usato nella produzione di fibre per compositi a matrice polimerica.

Nel caso infine di materiali polimerici l'elevata resistenza è giustificata anche dal fatto che la produzione in fibre determina la formazione di lunghe catene (polimeri) orientate secondo l'asse della fibra stessa. E' ciò che si verifica nelle fibre organiche (aramide, polietilene ecc) usate nella produzione di compositi.

A titolo di esempio nella tabella seguente sono riportate le caratteristiche meccaniche quale modulo di Young (rigidezza) e tensione di rottura a trazione (resistenza) per alcune fibre utilizzate nella preparazione dei compositi assieme a quelle di alcuni materiali convenzionali per facilitarne un rapido confronto.

**Tab.2** – Proprietà di materiali prodotti in fibre e di alcuni materiali convenzionali

Material	Tensile modulus ( <i>E</i> ) (GN/m <sup>2</sup> )	Tensile strength ( $\sigma_u$ ) (GN/m <sup>2</sup> )	Density ( $\rho$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	Specific modulus ( <i>E</i> / $\rho$ )	Specific strength ( $\sigma_u/\rho$ )
<b>Fibers</b>					
E-Glass	72.4	3.5 <sup>a</sup>	2.54	28.5	1.38
S-Glass	85.5	4.6 <sup>a</sup>	2.48	34.5	1.85
Graphite (high modulus)	390.0	2.1	1.90	205.0	1.1
Graphite (high tensile strength)	240.0	2.5	1.90	126.0	1.3
Boron	385.0	2.8	2.63	146.0	1.1
Silica	72.4	5.8	2.19	33.0	2.65
Tungsten	414.0	4.2	19.30	21.0	0.22
Beryllium	240.0	1.3	1.83	131.0	0.71
Kevlar-49 (aramid polymer)	130.0	2.8	1.50	87.0	1.87
<b>Conventional materials</b>					
Steel	210.0	0.34–2.1	7.8	26.9	0.043–0.27
Aluminum alloys	70.0	0.14–0.62	2.7	25.9	0.052–0.23
Glass	70.0	0.7–2.1	2.5	28.0	0.28–0.84
Tungsten	350.0	1.1–4.1	19.30	18.1	0.057–0.21
Beryllium	300.0	0.7	1.83	164.0	0.38

Si vede come particolarmente elevati risultano i valori di resistenza specifica e rigidezza specifica dei materiali prodotti in fibra che dimostrano i vantaggi offerti dai compositi fibrosi specie in tutte quelle applicazioni dove è richiesta elevata resistenza e basso peso. In dettaglio, la resistenza specifica media delle fibre comunemente usate nei compositi (vetro, carbonio, boro, Kevlar), pari a circa 1.3 GPa/(g/cm<sup>3</sup>), risulta in pratica pari a circa 10 volte quella media dei materiali tradizionali rappresentati. La rigidezza specifica delle fibre di vetro è invece confrontabile con quelle di vari metalli come acciaio e alluminio, mentre il valore corrispondente alle fibre di carbonio [126 GPa/(g/cm<sup>3</sup>) circa per HS e 205 GPa/(g/cm<sup>3</sup>) per HM], alle fibre di aramide [87 GPa/(g/cm<sup>3</sup>)] e alle fibre di boro [146 GPa/(g/cm<sup>3</sup>)] risulta da 3 (aramide) a circa 8 (carbonio HM) volte quello di materiali tradizionali [25 GPa/(g/cm<sup>3</sup>) circa] come acciaio e alluminio.

I valori indicati in tab.2 si riferiscono a fibre molto sottili, aventi in pratica un diametro compreso generalmente tra 10  $\mu$ m (vetro, carbonio e aramide) e 100  $\mu$ m (boro) circa. Tali piccoli valori del diametro sono necessari, oltre che per ottenere una elevata resistenza, anche per ottenere una elevata deformabilità flessionale delle fibre che consenta di limitare le tensioni iniziali associate ad

una eventuale piegatura delle stesse necessaria alla formazione di componenti di forma complessa. La deformabilità flessionale è pertanto una caratteristica notevole delle fibre. Essa aumenta al diminuire del diametro della sezione trasversale. Considerando una fibra inflessa ed il legame che intercorre tra momento flettente  $M$  applicato e la corrispondente curvatura  $C$  ( $C=M/EI$ ), utilizzando la formula di Navier con semplici passaggi si dimostra facilmente che il legame tra la massima deformazione assiale  $\varepsilon$ , il raggio di curvatura  $\rho$  ed il diametro  $d$  della fibra è dato da:

$$\varepsilon = \frac{d}{2\rho} \quad (2)$$

Pertanto, a parità di deformazione ammissibile il raggio di curvatura ammissibile diminuisce col diminuire del diametro della fibra stessa. In altre parole a parità di curvatura la massima deformazione flessionale, e quindi la massima tensione iniziale presente nella fibra cresce al crescere del diametro che pertanto deve essere molto piccolo se non si vuole limitare drasticamente la capacità di carico della fibra stessa.

Tenuto conto che le fibre non possono sostenere sforzi di compressione né carichi trasversali, esse non possono essere usate tal quali per la costruzione di componenti e strutture. Per questo esse vengono annegate in una matrice a formare un composito fibroso. Più in dettaglio, la matrice ha in pratica una quadruplice funzione:

- 1) tenere insieme le fibre;
- 2) trasferire alle fibre il carico esterno;
- 3) proteggere le fibre da danni derivanti da azioni meccaniche dirette (taglio, usura ecc);
- 4) proteggere le fibre dai fattori ambientali (umidità, UV) e agenti corrosivi.

A causa della buona resistenza ad agenti corrosivi ed ambientali, unita ad un basso peso specifico e ad una buona adesione con le fibre, vari materiali polimerici sono utilizzati come matrice. Essi inoltre permettono una facile formatura di componenti anche di geometria complessa che consente facilmente la sostituzione di componenti strutturali già progettati e costruiti con materiali metallici o altri materiali convenzionali. A causa della rigidità e resistenza meccanica relativamente bassa di tali materiali polimerici rispetto a quella delle fibre, nonché a causa del danneggiamento che le fibre subiscono durante la formatura del composito, rigidità e resistenza specifica dei materiali compositi a matrice polimerica (polymeric matrix composites, PMC) sono inferiori a quelle delle singole fibre, sebbene sempre piuttosto elevate ed in genere ben superiori ai valori corrispondenti ai materiali tradizionali come mostra la seguente fig.1.

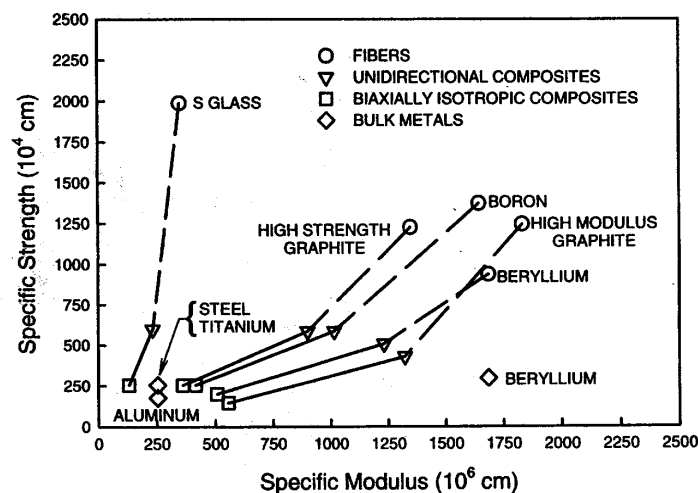


Fig.1 – Resistenza a rigidità specifica di alcune fibre e materiali compositi.

Rispetto a molti materiali tradizionali pure molto più elevata risulta generalmente anche la resistenza alla frattura dei materiali compositi fibrosi. In questi materiali, poiché i difetti nelle fibre sono praticamente assenti, eventuali difetti possono essere presenti praticamente solo nella matrice. Durante la propagazione di questi nel composito si possono in pratica verificare due casi:

- a ) il difetto si propaga nella matrice sino ad incontrare la superficie laterale della fibra, quindi si arresta (temporaneamente o definitivamente);
- b) il difetto incontra la fibra ma continua a propagarsi "aggirando" la fibra sino a produrre lo scollamento fibra-matrice; ciò necessita in genere di elevata energia cosicché lo scollamento è un processo lento e sovente può determinare anch'esso l'arresto della propagazione del difetto.

In accordo con la classificazione riportata in tab.1, i compositi fibrosi possono presentarsi nella configurazione a singola lamina (single-layer) oppure a più lamine sovrapposte variamente orientate (angle-ply, cross-ply laminates). La singola lamina di materiale composito ha solitamente uno spessore molto piccolo, dell'ordine di 0.1-1 mm e pertanto solitamente non è utilizzata da sola per la costruzione di un componente strutturale. Se il componente viene ottenuto sovrapponendo più lamine ma senza variarne l'orientamento si parla anche in questo caso di "single-layer" perché evidentemente il comportamento meccanico del materiale è identico a quello della singola lamina, mentre se l'orientamento viene fatto variare in accordo con le specifiche esigenze di progetto, si parla di *laminati* se le singole lamine sono tutte eguali, di *laminati ibridi* o semplicemente *ibridi* se le lamine non sono invece tutte eguali ma possono per esempio essere costituite da materiali diversi, da lamine con diversa percentuale di rinforzo, diversa tessitura ecc.

Per quanto concerne la geometria della fibre, come sopra accennato si distinguono invece due categorie di compositi fibrosi: a fibre lunghe (o continue) ed a fibre corte (o discontinue).

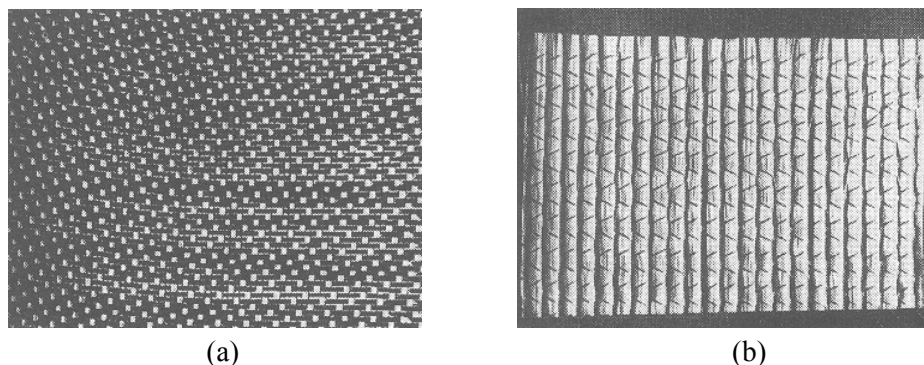
#### 1.4.1 Compositi a fibre lunghe

Si parla di compositi a fibre lunghe quando la lunghezza delle fibre è confrontabile con quella dei manufatti. In questi compositi si può assumere che il carico in direzione parallela a quello delle fibre sia in pratica direttamente applicato alle fibre ed interamente sopportato da queste. La funzione della matrice è quindi quella di tenere insieme le fibre e distribuire il carico, oltre che proteggere le fibre da agenti ambientali e corrosivi. La resistenza e soprattutto le modalità di rottura di questi compositi sono pertanto fortemente legate alle caratteristiche delle fibre.

Elementi meccanici in composito a fibre lunghe si possono ottenere facilmente a partire da sottili lamine con rinforzo unidirezionale già impregnate di matrice non completamente polimerizzata detti *prepregs*. In questi semilavorati, disponibili in una vasta gamma di dimensioni e sovente presenti in commercio sotto forma di rotoli o nastri, la polimerizzazione è generalmente bloccata tenendo il prodotto a bassa temperatura (in frigorifero). Tali lamine prepreg vengono sovrapposte con orientamento fisso (single-layer) o variabile (multi-layer) e si fa completare la polimerizzazione a temperatura ambiente o mediante opportuno riscaldamento ottenendo in questo modo i cosiddetti *laminati* compositi.

Poiché tali lamine con rinforzo unidirezionale hanno una sì una elevata resistenza in direzione longitudinale ma una bassissima resistenza in direzione ortogonale alle fibre, affidata unicamente alla matrice, al fine di evitare la possibile rottura accidentale della lamina che può avvenire a seguito anche di bassi carichi in direzione ortogonale alle fibre (carichi che possono verificarsi facilmente durante la formazione del laminato), sovente alle fibre longitudinali vengono aggiunte delle fibre trasversali.

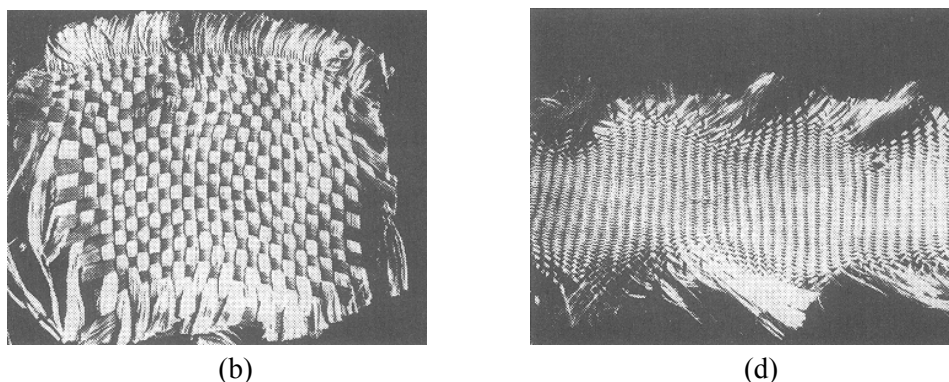
Tali fibre possono essere disposte a formare un vero e proprio tessuto, denominato col termine inglese "*woven mat*" o "*woven fabric*" (vedi fig.2°), oppure a formare un tessuto costituito da fibre longitudinali disposte a gruppi ricuciti dalle fibre trasversali, indicato con il termine inglese "*stitched mat*" (vedi fig.2b)



**Fig.2** - Compositi a fibre lunghe: (a) *woven mat* e (b) *stitched mat*.

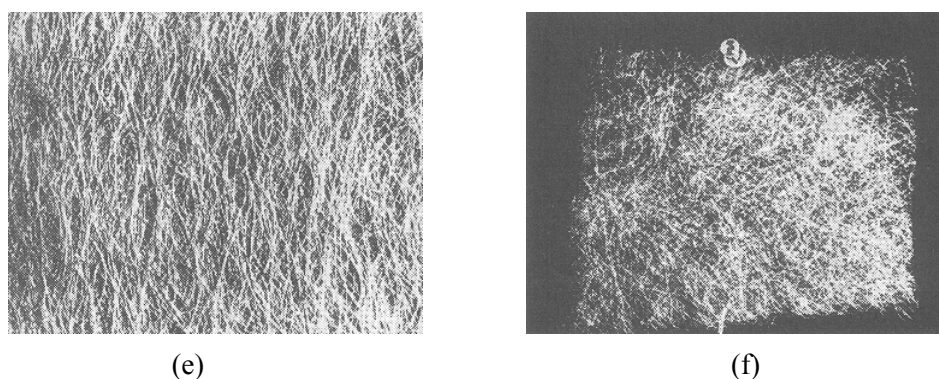
La configurazione “*woven*” che garantisce certamente una più facile maneggiabilità della lamina nonché un più facile adattamento delle fibre alla forma finale voluta, sfortunatamente dà luogo ad un intreccio delle fibre con conseguente curvatura delle stesse che tende ad aumentarne il danneggiamento durante la formazione della lamina nonché a diminuirne la resistenza meccanica. Per questo, ove possibile, si preferisce utilizzare lamine unidirezionali disposte a 90° per ottenere una resistenza accettabile del manufatto in direzione ortogonale alle fibre principali.

Si costruiscono anche lamine bidirezionali bilanciate, cioè con stessa percentuale di fibre nelle due direzioni ortogonali (*balanced woven mat*, fig.3a) ovvero lamine con fibre sono orientate a  $\pm \theta$  (*braided mat*, fig.3b) caratterizzate da comportamento ortotropo, elevata modellabilità (facile adattamento a superfici curve) ed elevata resistenza al danneggiamento.



**Fig.3** - Compositi a fibre lunghe: (c) *balanced woven mat* e (d) *braided mat*.

Per assicurare una certa resistenza in direzione trasversale si costruiscono anche lamine con fibre lunghe non perfettamente allineate (*continuous strand mat*) o con orientamento praticamente random (*veil*), come mostrato nella seguente figura.

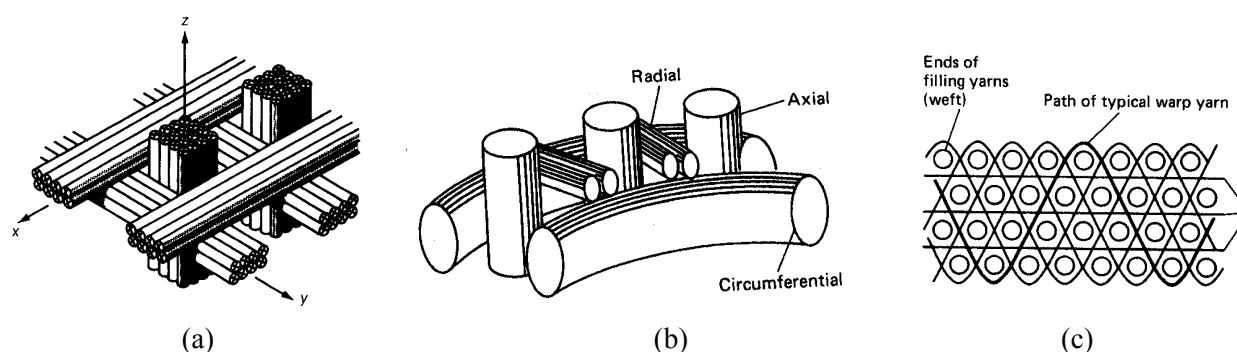


**Fig.4** - Compositi a fibre lunghe: (e) *continuous strand mat* e (f) *veil*.



Queste ultime sono usate solitamente per rivestire le facce esterne di un laminato proteggendo così le lamine unidirezionali (interne) da possibili rotture localizzate evidentemente possono essere prodotte facilmente anche da carichi accidentali di entità limitata ed orientamento arbitrario.

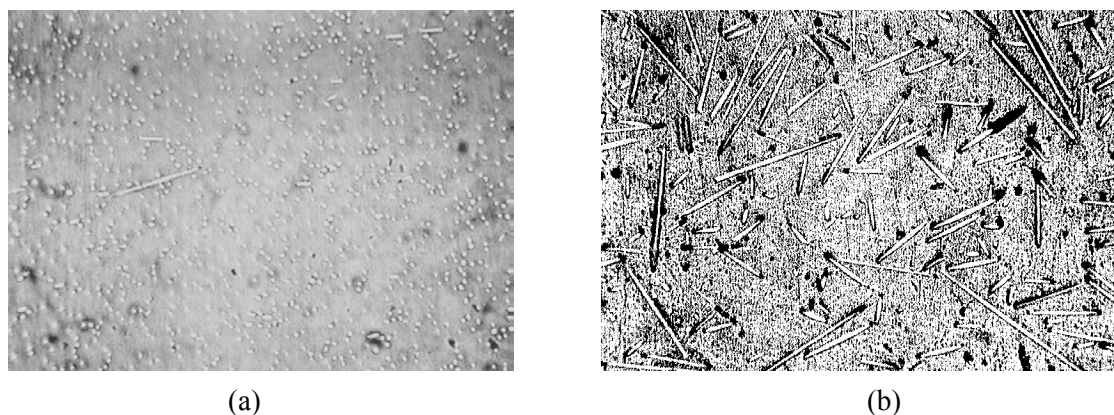
L'uso di tali materiali non consente comunque di migliorare la resistenza dei laminati a carichi localizzati ortogonali al piano medio del laminato, resistenza che affidata unicamente a quella della matrice. Nei casi in cui si possono verificare tali sollecitazioni (applicazioni aeronautiche ecc) si usano anche tessuti con disposizione delle fibre multidirezionale. Si costruiscono in pratica tessuti di uso generale con fibre disposte secondo tre direzioni mutuamente ortogonali (*three-directional orthogonal wave*, fig.5a), con fibre disposte in direzione assiale, circonferenziale e radiale (*three-directional polar wave*, fig.5b) per elementi cilindrici, e con fibre che individuano una sorta di cucitura della singole lamine sovrapposte (*angle interlock* o *warp interlock*, fig.5c).



**Fig.5** – Tessuti multidirezionali : *three-directional* (a) *ortogonal wave*, (b) *polar wave* e (d) *interlock wave*.

#### 1.4.2 Compositi a fibre corte

Nella pratica costruttiva si parla di compositi a fibre corte allorquando questi sono rinforzati con fibre aventi lunghezza compresa tra 1 e 8 cm circa. Più propriamente si parla di compositi a fibre corte quando la lunghezza delle fibre è interna al campo in cui le proprietà fisico-meccaniche del composito variano con la lunghezza delle fibre stesse. Le fibre corte possono essere disposte facilmente con orientamento casuale o random, sebbene è possibile ottenere anche manufatti con fibre corte con orientamento preferenziale. Quest'ultima condizione si ottiene per esempio quando il composito è prodotto mediante estrusione o con procedimenti simili (forgiatura ad iniezione ecc) che determinano un orientamento delle fibre nella direzione del flusso (vedi fig.6a).



**Fig.6** - Compositi a fibre corte ottenuti (a) per estrusione (fibre orientate nella direzione del flusso) e da *prepegs* (fibre parallele al piano di figura).

Pure orientate (parallele ad un piano fisso) risultano le fibre allorquando il composito viene ottenuto sovrapponendo lamine pre-impregnate con fibre orientate in modo casuale nel piano della lamina, ma parallele al piano della lamina stessa (vedi fig.6b).

A parità di ogni altra condizione, i compositi a fibre corte sono meno resistenti di quelli a fibre lunghe allineate col carico esterno applicato. Tale minore resistenza, oltre che al minor carico sopportato dalle fibre è dovuta anche alla minore quantità di fibre (max 50%) che può essere utilizzata a rinforzare il materiale, a causa di evidenti maggiori difficoltà a bagnare le fibre quando queste presentano orientamento random.

## 1.5. Matrici

Tenendo conto che la matrice ha essenzialmente il compito (a) di tenere insieme le fibre, (b) di trasmettere il carico e (c) di proteggere le fibre da azioni meccaniche di taglio e da agenti atmosferici e corrosivi, una buona matrice deve avere una buona resistenza meccanica, una buona resistenza allo scorrimento fibra-matrice ed una buona resistenza agli agenti atmosferici (umidità, ultravioletti) ed alla corrosione. Vari materiali rispondono in modo soddisfacente a tali requisiti e diversi materiali sono attualmente utilizzati come matrice di compositi strutturali. In base al materiale costituente la matrice i compositi si distinguono in:

- 1) *compositi a matrice polimerica* (PMC, polymer-matrix composites);
- 2) *compositi a matrice metallica* (MMC, metal matrix composites);
- 3) *compositi a matrice ceramica* (CMC, ceramic-matrix composites).

I PMCs, sviluppati a partire dalla seconda guerra mondiale dall'industria aeronautica e facenti uso di fibre di vetro, carbonio ed aramide (*multifilaments*), negli ultimi decenni hanno subito una notevole diffusione come materiali strutturali nel settore dei trasporti, civile, degli articoli sportivi, ecc. A questa diffusione molto ha contribuito la crescita della massima temperatura di esercizio della matrice che ora può arrivare sin a circa 280° C (poliammide).

I MMCs sono stati sviluppati a partire dagli anni '50 per migliorare la resistenza dei materiali metallici tradizionali (soprattutto alluminio) utilizzando fibre di boro e di carburo di silicio (*monofilaments*). Successivamente sono state pure ottenuti MMCs con matrice di magnesio, rame, acciaio e titanio rinforzati con fibre discontinue o particelle in materiale ceramico. Si tratta generalmente di materiali isotropi con caratteristiche meccaniche confrontabili con quelle dei migliori PMCs (carbonio-resina epossidica). I costi relativamente elevati ne limitano però l'uso a particolari componenti aeronautici e motoristici (esempio valvole in titanio rinforzato ecc).

I CMCs infine, sono stati sviluppati appositamente per ottenere materiali di buone proprietà fisico meccaniche capaci di resistere alle elevate temperature.

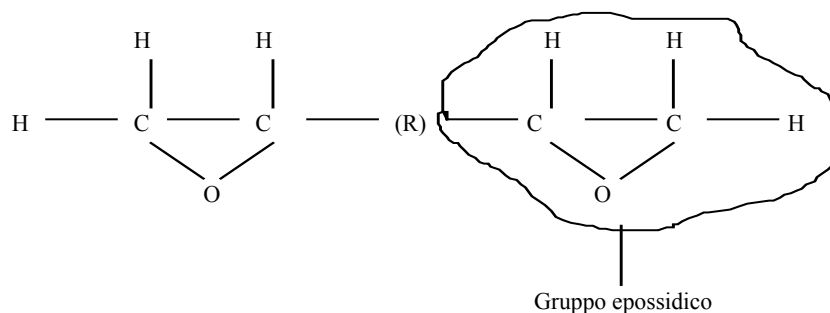
Tra tutti, i materiali compositi di gran lunga più utilizzati per usi "strutturali" sono i PMCs. Solitamente la matrice di questi materiali è costituita da resine termoindurenti o termoplastiche. I materiali termoindurenti sono comunque di gran lunga più utilizzati in quanto realizzano facilmente catene spaziali complesse relativamente resistenti e soprattutto sono caratterizzati da bassa viscosità che permette di bagnare facilmente le fibre. Ciò consente di ottenere una buona adesione fibra-matrice ed al tempo stesso di raggiungere rapporti volumetrici fibra-matrice maggiori del 70-80%. Con i termoplastici, invece, nonostante i notevoli miglioramenti compiuti negli ultimissimi anni, tale rapporto difficilmente può superare il 60%, ed a causa della viscosità relativamente elevata i costi di produzione sono ancora piuttosto elevati.

### 1.5.1 Matrici termoindurenti

Tra le matrici termoindurenti utilizzate per la produzione di PMCs strutturali, la *resina epossidica* è il polimero di gran lunga più utilizzato; questo lascia il posto alle *resine poliestere* quando si vuole abbassare il costo del prodotto, o alle *resine poliammidiche* (in versione termoindurente) e ai

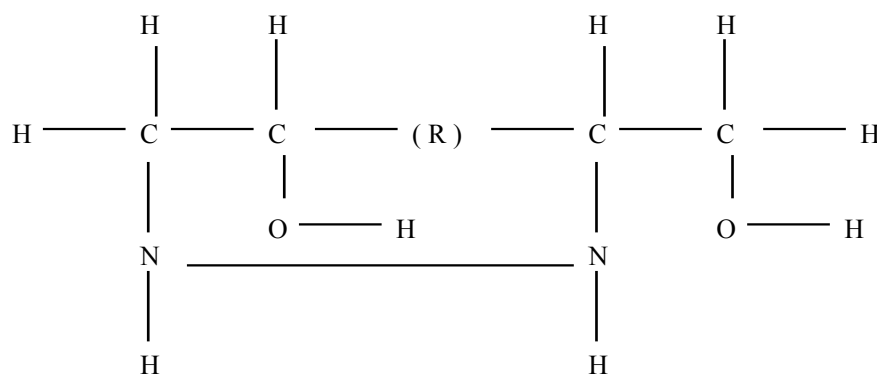
*policianurati* quando è richiesta una più elevata temperatura massima di esercizio. Si usano invece le *resine fenoliche* se si vuole una migliore resistenza al fuoco ed una bassa emissione di fumi tossici in caso di incendio.

Il processo di polimerizzazione delle matrici termoindurenti avviene in genere per poliaddizione, consistente nella formazione di catene polimeriche a partire da una unità fondamentale detta *monomero* che si lega ad altri monomeri in presenza di un *induritore*. Per esempio, un monomero della resina epossidica (ne esistono varie formulazioni) è costituito da 3 atomi di idrogeno, 2 di carbonio ed 1 di ossigeno disposti come in fig.7.



**Fig.7** - Monomero della resina epossidica.

Più in dettaglio, la polimerizzazione della resina epossidica per poliaddizione, avviene in presenza di un induritore costituito da un radicale (amine, amino derivati, anidridi) che presenta alle estremità un atomo di azoto che si lega ad uno dei due atomi di carbonio previa rottura del doppio legame con l'ossigeno (vedi fig.8).



**Fig.8** - Polimero della resina epossidica.

La polimerizzazione per poliaddizione avviene con produzione di calore. E' pertanto necessario, specie in presenza di elementi di grandi dimensioni provvedere ad un appropriato smaltimento del calore al fine di evitare eccessivi riscaldamento che possono portare anche a fenomeni esplosivi.

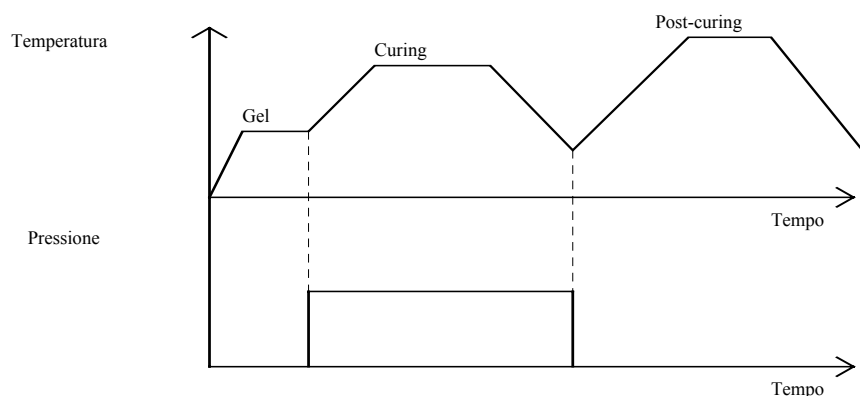
Il processo che porta alla completa polimerizzazione delle matrici termoindurenti è costituito essenzialmente da 3 distinte fasi quali (vedi anche fig.9):

- 1) *gelificazione*: durante questa fase che avviene solitamente a temperatura ambiente si ottiene la polimerizzazione di circa il 70% della matrice;
- 2) *cura*: durante questa fase il polimero viene riscaldato sotto pressione al fine di aumentare la

compattezza del materiale assicurando così un buon legame fibra-matrice e minimizzando al tempo stesso eventuali tensioni residue formatesi nella fase precedente (con conseguente ritiro) a seguito del ciclo termico associato alla polimerizzazione; in questa fase si ottiene anche l'allontanamento di eventuali inclusioni di gas ecc.

- 3) *post-cura*: durante questa fase il polimero viene riscaldato ad una temperatura superiore a quella precedente al fine di conseguire un ulteriore indurimento della matrice (termoindurenti) ed un ulteriore rilascio delle tensioni residue eventualmente ancora presenti.

La temperatura di post-cura condiziona la temperatura critica ( o temperatura di transizione vetrosa)  $T_g$  del polimero ottenuto. Per temperatura critica si intende la temperatura a cui in un polimero termoindurente avviene la rottura dei legami della catena con conseguente rammollimento del materiale. La temperatura critica è quindi la massima temperatura a cui la matrice può operare. Questa, in funzione del materiale, delle temperature di cura e post-cura, nonché della presenza di eventuali additivi, può variare da 50° C (cura a temperatura ambiente) a circa 280 °C.



**Fig.9** – Ciclo termico e di pressione in processo di poliaddizione.

Le matrici polimeriche solitamente sono sensibili agli ultravioletti ed all'umidità che ne determinano una riduzione delle caratteristiche meccaniche e della resistenza allo scorrimento fibra-matrice.

A titolo di esempio, nella tabella seguente sono sinteticamente riportate alcune caratteristiche fisico-meccaniche di resine utilizzate nella produzione di compositi a matrice polimerica.

**Tab.3** – Proprietà di alcune resine per compositi a matrice polimerica (PMCs).

Property <sup>a</sup>	Epoxy Resins				
	RT Cured	Heat Cured	Advanced <sup>b</sup>	Polyester	Phenolic
Specific gravity	1.1–1.3	1.2–1.4	1.3	1.2	1.2–1.3
Tensile strength, MPa	50–70	70–90	60	50–60	50–60
Tensile modulus, GPa	2–3	2.5–3	3.5	2–3	5–11
Elongation to failure, %	2–6	2–5	2	2–3	1.2
Compression strength, MPa	80–100	120–130	300	120–140	70–200
Max. operating temperature, °C <sup>c</sup>	70–100	100–180	180	60–80	100–125

Si vede come utilizzando resine epossidiche la temperatura massima di esercizio può variare da 50 a 180° C, sebbene all'aumento di questa corrisponde in genere una diminuzione della resistenza meccanica e soprattutto della resistenza alla frattura (infragilimento).

### 1.5.1 Resine epossidiche

La resina epossidica è stata prodotta per la prima volta intorno alla fine degli anni '30. Essa è attualmente prodotta in diverse formulazioni e tipi (liquida, semisolidi ecc) e presenta in genere buona resistenza meccanica, buona compatibilità con metalli ed altri materiali di interesse ingegneristico, basso ritiro, ottimo isolamento elettrico e bassa tossicità. Nella formazione di PMCs le resine epossidiche presentano i seguenti vantaggi:

- 1) ottimo legame fibra-matrice, quindi elevata resistenza al *debonding* ed alla *delaminazione*;
- 2) elevata resistenza meccanica ed alla frattura;
- 3) buona resistenza agli agenti ambientali e corrosivi;
- 4) basso ritiro post cura, quindi basse tensioni residue e/o distorsioni dei manufatti.

Gli svantaggi principali delle comuni resine epossidiche risiedono invece nella:

- 1) viscosità relativamente elevata, che rende non facile l'annegamento delle fibre nella matrice;
- 2) costo relativamente elevato;
- 3) bassa temperatura critica, variabile da una formulazione all'altra ma comunque in genere sempre inferiore a 180°-200° C circa.

Tra le varie formulazioni disponibili in commercio con massime temperature di esercizio comprese tra 120 e 180° C circa, le più utilizzate per la formazione di PMCs sono:

- 1) la DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol-A) che è in assoluto la più utilizzata e conveniente (5-10 euro/kg);
- 2) la DGEBF (diglycidyl ether of bisphenol-F) caratterizzata da minore viscosità e maggiore resistenza chimica rispetto alla precedente;
- 3) la *Phenol novolac*, molto viscosa a T.A. e caratterizzata da una più elevata temperatura critica a costi relativamente ridotti;
- 4) la *Cresol novolac*, solida a T.A., con caratteristiche simili alla precedente;
- 5) la TGMMDA (tetraglycidyl methylene dianiline) che presenta oltre che una elevata temperatura di transizione (sebbene a costi più elevati) anche buone caratteristiche meccaniche ed è molto apprezzata in campo aeronautico;
- 6) la TGPAP (triglycidyl p-amino-phenol), molto costosa (sino a 50 euro/kg) ma con viscosità molto bassa e per questo spesso miscelata ad altre formulazioni al solo scopo di abbassarne la viscosità.

Anche la scelta dell'induritore (amine, amino derivati, anidridi) può influenzare le proprietà della resina ed in particolare la massima temperatura critica raggiungibile (per maggiori informazioni si rimanda alla letteratura specializzata).

Per particolari applicazioni, infine, alla resina epossidica possono essere aggiunte dei "modificatori" come:

- 1) *additivi a base di gomma o termoplastici*, usati per migliorare la resistenza alla frattura e la flessibilità;
- 2) *diluenti*, usati per diminuire la viscosità sebbene danno luogo in genere anche ad un abbassamento delle caratteristiche meccaniche;
- 3) *ritardatori di fiamma* (solitamente idrossidi come  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), usati per inibire la combustione;
- 4) *riempitivi inerti*, usati per modificare proprietà fisiche come la densità, la conducibilità o il ritiro, generalmente compreso tra l'1 e il 4%;
- 5) *pigmenti*, usati per colorare la resina di per se praticamente incolore;

### 1.5.1.2 Resine poliestere

Le resine poliestere, costituite da un poliestere non saturato disciolto in un monomero reagente (come lo stirene), sono comunemente utilizzate per la costruzione di compositi (con fibre di vetro, carbonio o aramide) per imbarcazioni, recipienti e condutture, dotati di buona resistenza ad agenti ambientali e corrosivi ad un costo limitato. Grazie ad un buon rapporto prezzo/qualità esse trovano larghissima applicazione nella produzione di componenti ed oggetti “non rinforzati” come rivestimenti, recipienti, tubi ecc. Nella formazione dei compositi, al contrario delle resine epossidiche, le resine poliestere presentano i seguenti vantaggi:

- 1) basso costo, generalmente non superiore a 2-3 euro/kg;
- 2) bassa viscosità, che consente un facile annegamento delle fibre;
- 3) proprietà fisico-meccaniche variabili entro un largo campo, che permette un facile adattamento alle specifiche esigenze di progetto;

In subordine esse presentano inoltre anche una:

- 4) buona resistenza ad agenti ambientali (UV) e corrosivi (oli, acidi deboli, petrolio ecc) che assicura durate anche superiori ai 30 anni, sebbene l'esposizione agli UV da luogo ad sensibile e progressivo scolorimento (ingiallimento) del materiale;
- 5) manifattura relativamente semplice che permette di limitare ulteriormente i costi di produzione del composito.

La durata e la resistenza agli agenti ambientali possono essere ulteriormente migliorati aggiungendo allo stirene (monomero reagente) del metil-metacrilato (MMA). E' così possibile ottenere un indice di rifrazione praticamente identico a quello delle fibre di vetro, che consente di ottenere elementi fibro-rinforzati perfettamente trasparenti alla luce.

Gli svantaggi principali delle resine poliestere nella formazione di PMCs sono costituiti invece da:

- 1) debole legame fibra-matrice;
- 2) fragilità alle sollecitazioni di taglio;
- 3) ritiro piuttosto elevato (6-8%) durante la cura, che può compromettere sia la bontà della adesione fibra matrice, sia la stabilità dimensionale dei manufatti compositi;
- 4) temperatura massima di esercizio mediamente più bassa delle resine epossidiche, variabile tra 60 e 170°C circa.

L'elevato ritiro può essere contrastato somministrando additivi cosiddetti LPA (*Low-Profile Additives*) la cui formulazione e quantità va adattata opportunamente alle specifiche esigenze.

Esistono una grande varietà di resine poliestere, ma in pratica solo 4 diversi tipi sono usati come matrice di compositi quali la:

- 1) *orthophtalic*, poco usata nelle applicazioni strutturali in quanto caratterizzata da bassa resistenza meccanica ( $\sigma_r \leq 55$  MPa) e bassa resistenza agli agenti corrosivi;
- 2) *isophtalic*, avente la più elevata resistenza meccanica ( $\sigma_r = 75$  MPa,  $E = 3400$  MPa) e buona resistenza alla corrosione, all'umidità e all'acqua (protegge bene le fibre di vetro);
- 3) *bisphenol-A (BPA) fumarate*, caratterizzata da modesta resistenza meccanica è usata esclusivamente in ambienti caustici per la elevatissima resistenza a tali agenti;
- 4) *chlorendic*, avente come la precedente elevata resistenza in ambienti acidi ma bassa in ambienti basici; ha anche una buona resistenza al fuoco.

### 1.5.1.3 Resine fenoliche

Tali resine, ottenute dalla reazione del fenolo con la formaldeide in presenza di un catalizzatore acido o alcalino, presentano in sintesi gli stessi vantaggi delle resine epossidiche (buona adesione fibra-matrice, buona resistenza alla corrosione ecc) con in più la possibilità di operare a più alte temperature ed una migliore resistenza al fuoco con bassissima emissione di fumi tossici. Tale

ultima proprietà li fa preferire in tutte quelle applicazioni (aeronautiche, navali, gallerie, metropolitane, condotte di gas ecc) ove la resistenza al fuoco è importante e soprattutto l'emissione di fumi tossici a seguito di incendio può portare grave nocimento alla vita umana. In questi campi le resine fenoliche stanno in pratica completamente sostituendo le altre resine.

Gli svantaggi principali nella formazione dei compositi (fibre di vetro, carbonio o aramide) con resine fenoliche sono legati alla:

- 1) elevata pressione necessaria durante la cura (0.3-3 MPa a temperature di 120-175° C);
- 2) alto contenuto di vuoti causato dall'allontanamento progressivo dei solventi necessari per contenere la viscosità della resina entro limiti accettabili;
- 3) caratteristico colore nero, che rende necessaria in molte applicazioni la verniciatura del prodotto con aumento del costo.

#### 1.5.1.4 Resine viniliche

Appartengono alla famiglia delle resine poliestere e pertanto presentano le stesse peculiarità di queste (bassa viscosità, buona resistenza agli agenti corrosivi) ma unite ad una migliore resistenza meccanica ( $\sigma_r=80$  MPa,  $E=3600$  MPa) ed agli agenti ambientali sebbene con costo più elevato. La temperatura critica è di circa 120° C. Nella formazione dei compositi danno luogo ad un legame fibra-matrice più forte, quindi a compositi più efficienti specie in termini di resistenza a fatica, alla frattura ecc. Il costo più elevato (intermedio tra quello delle poliestere e quello delle resine epossidiche) e l'impossibilità di variare le caratteristiche (viscosità, ecc) ne fa però un materiale poco flessibile e di uso relativamente limitato rispetto alle altre poliestere.

#### 1.5.1.5 Resine poliammidiche

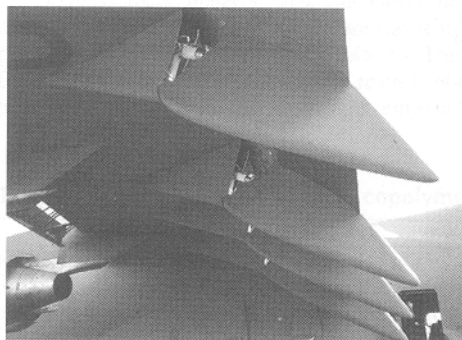
Queste resine si distinguono dalle altre principalmente per l'elevata temperatura di esercizio che in condizione di esposizione per lungo periodo può arrivare a circa 315° C. La temperatura critica può anche superare i 400° C e pertanto in condizione di esposizione per periodi brevi la temperatura di esercizio può arrivare anche a circa 385° C. Le resine poliammidiche possono essere termoplastiche o termoindurenti. Le termoplastiche presentano una elevata viscosità che ne rende difficile l'uso nella formazione dei compositi, mentre le termoindurenti assieme ad una viscosità pure relativamente elevata presentano anche una fragilità relativamente elevata.

Tali resine, piuttosto costose, sono di uso esclusivo in tutte quelle applicazioni caratterizzate da temperature di esercizio elevate. Tra le varie formulazioni possibili, quelle più utilizzate come matrice di compositi sono la:

- 1) *PETI* (phenylethynyl end-capped imide), caratterizzata da elevata stabilità termica e chimica, elevata resistenza meccanica ( $\sigma_r=130$  MPa circa a T.A.,  $\sigma_r=85$  MPa circa a 175°) ed alla frattura ( $K_{Ic}=4$  MPa\*m<sup>0.5</sup> circa), elevata deformazione a rottura (circa 30% a T.A., circa 80% a 175° C) e temperatura di esercizio sino a circa 270° C ;
- 2) *BMI* (bismaleimide), utilizzata nella produzione di compositi avanzati [applicazioni aeronautiche (Airbus A330), militari (F-22, C-17, vedi fig.10) e sportive (Formula 1)] con tensione di rottura sino a 180 MPa e temperatura di esercizio sino a circa 290° C (230° C con esposizione per lunghi periodi);
- 3) *PMR-15*, caratterizzata da temperature massime di esercizio sino a circa 315° C, resistenza meccanica relativamente bassa ( $\sigma_r=40-50$  MPa circa) ma elevata resistenza alla fatica termica.

E' importante notare che la temperatura di esercizio di tali materiali (specialmente della bismaleimide, è limitata oltre che dalla temperatura critica anche dalla vita richiesta in quanto la esposizione alle alte temperature accelera il deterioramento e la perdita di peso della resina. Per esempio per una vita di 2500 ore la temperatura di esercizio non può superare i 230° C. Durate più

elevate si possono ottenere usando la formulazione PMR-15, che però presenta parecchi svantaggi come difficile lavorabilità ed emissione di notevoli volumi di gas durante la polimerizzazione.



**Fig.10** – Componenti del C-17 (aft flap fairing) realizzati in composito con matrice di BMI.

#### 1.5.1.6 Resine di estere cianato (policianurati)

Questo tipo di resine hanno buone caratteristiche meccaniche ( $\sigma_r=50-90$  MPa,  $E\approx 3100$  MPa) e temperature massime di esercizio comprese tra quelle delle epossidiche e quelle delle poliammidiche. A causa del costo relativamente elevato il loro uso è limitato ad applicazioni aeronautiche, aerospaziali ed elettroniche caratterizzate da elevata temperatura di esercizio e soprattutto da fatica termica che nelle resine porta alla formazione di diffuse micro-cricche. Molto bassi sono l'assorbimento di umidità, il ritiro e la costante dielettrica, ottime sono le proprietà di adesivo e la resistenza alle radiazioni. Per queste ultime proprietà tali resine sono sovente utilizzate in miscela con altre resine al fine di correggere le proprietà di queste ultime.

In tabella 4 sono riassunte le proprietà termomeccaniche delle resine termoindurenti di uso più ricorrente nella produzione dei PMCs.

**Tab.4** – Proprietà di alcune resine termoindurenti per PMCs.

Thermosets	Tensile Modulus [GPa]	Tensile Strength [MPa]	Compress. Strength [MPa]	Shear Strength [MPa] (*)	Tensile Elong. [%]	Flexural Modulus [GPa]	Flexural Strength [MPa]	Thermal Expansion [ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]	Heat Deflect. Temp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Poisson Ratio	Tg [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Density [gr/cc]
Polyester												
Orthophthalic	3.4	55.2	—	—	2.1	6.9	220.7	—	79.4	0.38	—	—
Isophthalic	3.4	75.9	117.2	75.9	3.3	7.6	241.4	30	90.6	0.38	—	—
BPA Fumarate	2.8	41.4	103.5	—	1.4	9	158.6	—	129.4	0.38	—	—
Chlorendic	3.4	20.7	103.5	—	—	9.7	193.1	—	140.6	0.38	—	—
Vinyl Ester												
Derakane 411-45	3.4	82.7	117.1	82.7	5-6	3.1	124	—	104	0.38	—	—
Epoxy												
9310/9360 @23°C	3.12	75.8	—	—	4	—	—	54	—	0.38	185	1.2
9310/9360 @149°C	1.4	26.2	—	—	5.2	—	—	—	—	—	185	1.2
9420/9470(A) @23°C	2.66	57.2	—	—	3.1	—	—	—	—	—	195	1.162
9420/9470(B) @23°C	2.83	77.2	—	—	5.2	—	—	—	—	—	155	1.158
HPT1072/1062-M @23°C	3.383	—	—	—	—	3.383	131	—	—	—	239	—
Bismaleimide												
796/TM-123 @24°C	3.582	—	—	—	—	3.582	132	—	—	—	260	—
796/TM-123 @249°C	—	—	—	—	—	2.48	90	—	—	—	260	—

#### 1.5.2 Matrici termoplastiche

Rispetto alle resine termoindurenti le resine termoplastiche offrono una più elevata “duttilità”, ovvero una più elevata resistenza all’urto (vedi per esempio tab.5). Esse pertanto sono preferite in



tutti quei casi in cui la resistenza all'urto ed alla frattura è un requisito essenziale del progetto come accade, per esempio nelle costruzioni aeronautiche civili. Pure molto apprezzata è la ottima resistenza alle basse temperature (applicazioni criogeniche).

L'inconveniente principale ne limita drasticamente l'uso è la elevata viscosità alle basse temperature che rende complicata e costosa la preparazione di compositi fibro-rinforzati. Sebbene la viscosità in alcuni casi può essere abbassata mediante uso di opportuni solventi, questi possono degradare le proprietà della resina. Anche il riscaldamento può avere simili effetti (abbassamento della viscosità e degrado) e pertanto nella formazione dei compositi il riscaldamento deve essere pure opportunamente limitato utilizzando al tempo stesso una sufficiente pressione di lavorazione. Per le comuni resine termoplastiche utilizzate nei compositi la lavorazione avviene a temperature medie di circa 350° e pressione intorno a 1.5-2 MPa.

Le resine termoplastiche offrono anche elevata resistenza alla usura ed ottime proprietà dielettriche pressoché invarianti con l'umidità. Per quest'ultima proprietà esse sono preferite nella costruzione di dispositivi elettronici esposti all'umidità ed all'acqua e nella realizzazione dei radar (fig.11a).

Allo stato attuale, tra le varie resine termoplastiche (tab.5) le più utilizzate nella formazione dei PMCs, specie in campo aeronautico, sono in ordine di importanza:

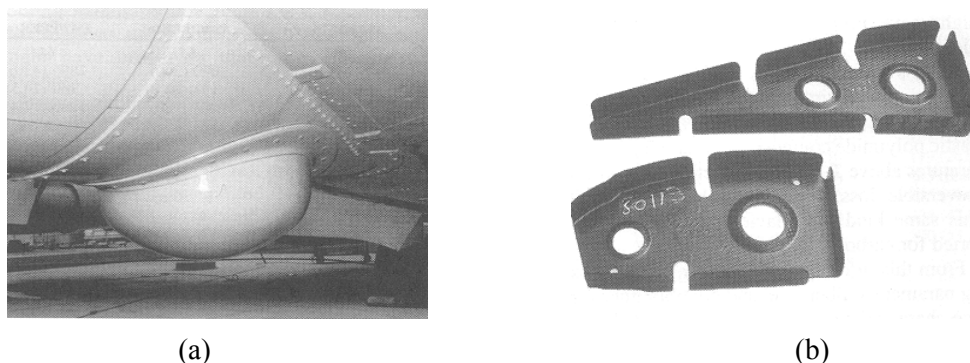
- 1) il PEEK (polyether etherketone), che è la resina termoplastica in assoluto più utilizzata per compositi *high-performance*, caratterizzata da elevata resistenza alla frattura, bassissimo assorbimento di acqua (inferiore a 0.5%, molto più basso delle epossidiche);
- 2) il PPS (polyphenylene sulfide), che è una resina semicristallina caratterizzata da elevata resistenza chimica;
- 3) il PSUL (polysulfone), che è una resina amorfa caratterizzata da elevata deformabilità ed eccellente stabilità in ambienti umidi e/o caldi;
- 4) il PEKK (polyetherketone ketone),
- 5) il PEI (polyetherimide), che è una poliammide termoplastica con temperatura di transizione relativamente elevata;
- 6) il PAI (polyamide-imide), simile alla precedente,
- 7) il K-III, che è un prepolimero in opportuno solvente, usato per proteggere le fibre;
- 8) il LARC-TPI, simile al precedente

Tab.5 – Proprietà di alcune resine termoplastiche per PMCs.

Thermoplastics	Tensile Modulus [GPa]	Tensile Strength [MPa]	Tensile Elong. [%]	Poisson Ratio	Thermal Expansion [ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]	Tg [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Tm [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Process Temp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Heat Deflection Temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Fracture Toughness $G_{IC}$ [KJ/m <sup>2</sup> ]	Density [gr/cc]
PEEK	3.24	100(*)	50	0.4	47	143	343	400	160	4.03	1.32
PPS	3.3	82.7	5	0.37	49	90	290	343	135	–	1.36
PSUL	2.48	70.3(*)	75	0.37	56	190	–	300	174	2.45	1.24
PEI	3	105(*)	60	0.37	56	217	–	343	200	2.8	1.27
PAI	2.756	89.57	30	0.37	36	243	–	300	274	3.5	1.4
K-III	3.76	102	14	0.365	–	250	–	–	–	1.9	1.31
LARC-TPI	3.72	119.2	5	0.36	35	264	325	343	–	1(**)	1.37

Con queste resine si producono *prepreg* e *semipreg* (la matrice riveste le fibre piuttosto che impregnarle completamente) disponibili in commercio ovviamente non sotto forma di rotoli, come avviene per i prepregs con matrice termoindurente, bensì sotto forma di fogli di dimensioni di circa 100 x 350 cm.

Solitamente con il PEEK si ottengono lamine unidirezionali, mentre con PEI e PPS si producono anche lamine bidirezionali. Queste sono utilizzate per la formazione di componenti di varia forma con tecniche analoghe a quelle usate nella formatura dei laminati metallici (vedi per esempio fig.11b).



**Fig.11** – Compositi con matrice termoplastica: (a) radar di velivolo ed (b) elementi stampati.

Il progressivo rammollimento delle resine termoplastiche consente di ottenere la giunzione di elementi diversi senza rivetti o bulloni mediante “saldatura”, cioè mediante riscaldamento anche locale (ad induzione, a resistenza con filo interposto ecc) della parti da unire ed applicazione di una sufficiente pressione. Ove il riscaldamento può risultare difficoltoso, questo può essere limitato interponendo tra le superfici da giuntare un sottile strato di PEI che ha una temperatura di rammollimento più bassa delle altre resine ed ottima compatibilità con le altre resine termoplastiche.

## 1.6. Fibre

Le fibre più usate nella produzione di materiali compositi a matrice polimerica sono le fibre di vetro (*glass*) e le fibre di carbonio (*carbon, graphite*). Pure usate sono le fibre di aramide (*aramid polymer*, indicate correntemente col nome commerciale Kevlar® della Du Pont) e le fibre di boro (*boron*), molto leggere e costose.

### 1.6.1 Fibre di vetro

Tali fibre sono caratterizzate da elevata resistenza ( $\sigma_r=2500-4800$  MPa circa), praticamente almeno doppia di quella dei migliori acciai, buona rigidezza ( $E=72000-90000$  MPa, come alluminio circa), basso costo, bassa conducibilità elettrica e termica, elevata temperatura massima di esercizio (compresa tra 500 e 1000° C).

Esistono tre diversi tipi di fibra di vetro utilizzati nella produzione di compositi, quali il tipo:

- E, di gran lunga il più utilizzato ed economico, costituito essenzialmente da silice ( $\text{SiO}_2$ ), allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ed originariamente usato nella industria elettrica (E sta appunto per elettrica) per la sua bassa conducibilità;
- S, utilizzato in applicazioni più impegnative (militari ecc), costituito essenzialmente da silice ( $\text{SiO}_2$ ), allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e magnesia ( $\text{MgO}$ ) e caratterizzato da elevata resistenza (S sta per strenght);
- R infine, più raro, è caratterizzato da resistenza più elevata dei precedenti.

**Tab.6** – Proprietà fisico-meccaniche tipiche di fibre di vetro commerciali

Fiber	Modulus [Gpa]	Tensile Strength (*) [GPa]	Compression Strength [GPa]	Elongation [%]	Density [gr/cc]	Longitudinal Thermal Expansion [ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]	Transverse Thermal Expansion [ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]	Poisson Ratio	Thermal Conduct [W/m $^{\circ}\text{C}$ ]	Maximum Operating Temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Resistivity [micro ohm-m]
E-Glass	72.345	3.45	—	4.4	2.5–2.59	5.04–5.4	—	0.22	1.05	550	—
S-Glass	85	4.8	—	5.3	2.46–2.49	1.6–2.9	—	0.22	1.05	650	—
C-Glass	69	3.31	—	4.8	2.56	6.3	—	—	1.05	600	—
D-Glass	55	2.5	—	4.7	2.14	3.06	—	—	—	477	—

Esistono comunque anche speciali tipi di fibre di vetro utilizzate per scopi particolari, come per

esempio il tipo C ed ECR caratterizzati da elevata resistenza alla corrosione e il tipo D caratterizzato da bassa costante dielettrica (vedi tab.6).

Il diametro delle fibre di vetro può variare entro un vasto campo, praticamente tra 0.8 e 25  $\mu\text{m}$ , ed è convenzionalmente indicato mediante una lettera dell'alfabeto, dalla A alla Z (vedi tab.6). Le fibre usate nella produzione dei PMCs vanno dal tipo G (diametro pari a circa 10  $\mu\text{m}$ ) al tipo T (diametro pari a circa 23-24  $\mu\text{m}$ ).

**Tab.7** – Designazione delle fibre di vetro in base al diametro ( $\mu\text{m}$ ,  $10^{-4}$  in).

Alphabet	$\mu\text{m}$	$10^{-4}$ in.
AA	0.8-1.2	0.3-0.5
A	1.2-2.5	0.5-1.0
B	2.5-3.8	1.0-1.5
C	3.8-5.0	1.5-2.0
D	5.0-6.4	2.0-2.5
E	6.4-7.6	2.5-3.0
F	7.6-9.0	3.0-3.5
G	9.0-10.2	3.5-4.0
H	10.2-11.4	4.0-4.5
J	11.4-12.7	4.5-5.0
K	12.7-14.0	5.0-5.5
L	14.0-15.2	5.5-6.0
M	15.2-16.5	6.0-6.5
N	16.5-17.8	6.5-7.0
P	17.8-19.0	7.0-7.5
Q	19.0-20.3	7.5-8.0
R	20.3-21.6	8.0-8.5
S	21.6-22.9	8.5-9.0
T	22.9-24.1	9.0-9.5
U	24.1-25.4	9.5-10

## 1.6.2 Fibre di carbonio

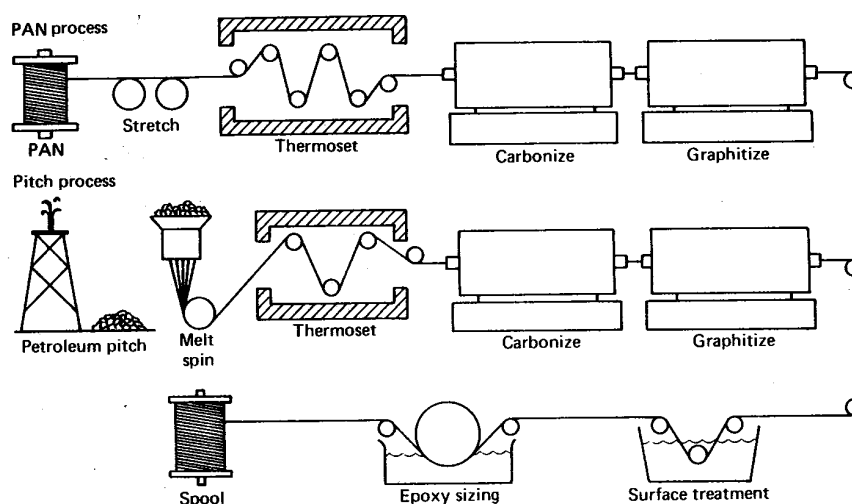
Tali fibre hanno subito negli ultimissimi anni una notevole diffusione, grazie ad un significativo miglioramento del rapporto prestazioni/costo, uscendo così dall'esclusivo campo aeronautico e trovando uso sempre crescente nel campo dei trasporti terrestri, off-shore, sportivo e civile (retrofitting sismico di ponti ecc).

Sono caratterizzate da elevata resistenza ( $\sigma_R=2100-2500$  MPa), solo di poco più bassa delle fibre di vetro, ma più elevata rigidità ( $E=240.000-390.000$  MPa, circa-cinque volte quello delle fibre di vetro) unita ad una elevata conducibilità elettrica e termica ed una elevatissima resistenza alla corrosione. Quest'ultima proprietà fa sì che compositi con fibre di carbonio oltre che in applicazioni strutturali siano anche usati per sostituire elementi metallici in applicazioni caratterizzate da elevata corrosione. Inoltre, il coefficiente di espansione termico negativo permette di ottenere materiali compositi con coefficiente di dilatazione praticamente nullo.

Le fibre di carbonio sono pure caratterizzate da facile infiammabilità ed elevato potenziale elettrolitico, superiore per esempio a quello dell'alluminio. Nelle giunzioni con alluminio (ricorrenti in campo aeronautico) pertanto è necessario prestare molta attenzione alla insorgenza di fenomeni corrosivi.

Precursori delle fibre di carbonio sono la poliacrilonitrile (PAN) che è la più utilizzata, il *pitch* che è una miscela di idrocarburi, e la cellulosa (rayon). A partire da questi, mediante un processo di "carbonizzazione" unito a diversi trattamenti termici finalizzati a migliorare l'adesione con la matrice ed al processo di *sizing* (vedi fig.12), si producono in pratica due tipologie di fibre di carbonio quali:

- 1) il tipo I (o HS, *high strenght*), caratterizzato da elevata resistenza che può arrivare sino a circa  $\sigma_R=7000$  MPa (dieci volte quella di un buon acciaio);
- 2) il tipo II (o HM, *high modulus*) caratterizzato da elevata rigidità che può arrivare sino a circa  $E=960000$  MPa (cinque volte quello dell'acciaio).



**Fig.12** – Processo di produzione delle fibre di carbonio a partire dal PAN e dal pitch.

Più in dettaglio, in base alla rigidezza si distinguono 5 categorie di fibre di carbonio quali:

- 1) LM (low modulus), utilizzato per aumentare la tenacità della matrice;
- 2) SM (standard modulus), ;
- 3) IM (intermediate modulus), detto anche HT (high tenacity-high strength) ;
- 4) HM (high modulus);
- 5) UHM (ultra high modulus) di uso elettivo nell'industria aeronautica e aerospaziale.

A partire dal PAN si possono in pratica ottenere fibre la cui combinazione resistenza-rigidezza può essere variata con continuità entro un ampio range. Tra queste molto utilizzate sono le fibre HM per la possibilità offerta di costruire compositi con rigidezza confrontabile con quella dell'acciaio, che consente di sostituire facilmente elementi strutturali prima realizzati in acciaio con elementi in composito significativamente più leggeri (peso circa  $\frac{1}{4}$ ). Nella seguente tabella 7 sono riportate le caratteristiche tipiche di fibre di carbonio di largo uso.

**Tab.8** – Proprietà fisico-meccaniche tipiche di fibre di carbonio commerciali

Fiber	Modulus [Gpa]	Tensile Strength (*) [GPa]	Compression Strength [GPa]	Elongation [%]	Density [gr/cc]	Longitudinal Thermal Expansion [ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]	Transverse Thermal Expansion [ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]	Poisson Ratio	Thermal Conduct [W/m $^{\circ}\text{C}$ ]	Maximum Operating Temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Resistivity [micro ohm-m]
Carbon											
T300	230	3.53	-	1.5	1.75	-0.6	7-12	0.2	3.06	-	18
M50	490	2.45	-	0.5	1.91	-	-	-	54.43	-	8
AS2	227	2.756	-	1.3	1.8	-	-	-	8.1-9.3	-	15-18
AS4-D	241	4.134	-	1.6	1.77	-0.9	-	-	8.1-9.3	-	15-18
IM6	275.6	5.133	-	1.73	1.74	-	-	-	8.1-9.3	-	15-18
HMS4	317	2.343	-	0.8	1.8	-	-	-	64-70	-	9-10
UHM	441	3.445	-	0.8	1.85	-	-	-	6.5	-	120
P55	379	1.9	-	0.5	2	-1.3	-	-	120	-	8.5
P100	758	2.41	-	0.32	2.16	-1.45	-	-	520	-	2.5

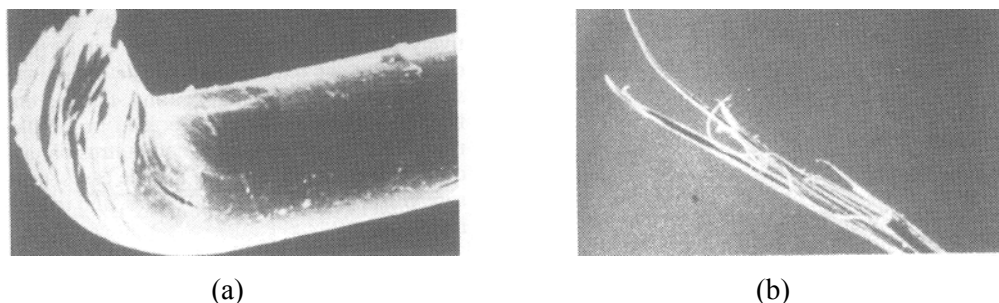
In pratica la T300 (molto usata), la AS2 e la AS4D sono di tipo HS, la IM6 è di tipo IM, la HMS4 è di tipo HM, la UHM e la M50 sono di tipo UHM.

Il diametro caratteristico delle fibre varia da 7 a 10  $\mu\text{m}$ , con valore medio ricorrente di 8  $\mu\text{m}$ .

### 1.6.3 Fibre di aramide

Tra le fibre polimeriche quelle di aramide (para-phenyleneterephtalamide, PPD-T) sono le più utilizzate per la costruzione di PMCs strutturali. Esse sono prodotte da varie industrie chimiche e

sono note con i rispettivi nomi commerciali di Kevlar® (prodotta dalla Du Pont, le più famose), Technora® (prodotta dalla Teijin) e Twaron® (prodotta dalla Akzo Nobel). Sono caratterizzate da elevata resistenza all'urto, dovuta ad una elevata energia di rottura, e da elevata resistenza alla frattura legata anche alla peculiare struttura fibrillare (vedi fig.13).



**Fig.13** – Struttura fibrillare delle fibre di aramide: rottura per flessione (a) e trazione (b)

Tali proprietà le fanno preferire per la costruzione di componenti soggetti ad impatto (elmetti ecc.) e balistici. Hanno anche una elevata resistenza statica ( $\sigma_r=3000-3800$  MPa) ed una bassa densità (circa  $1.5 \text{ g/cm}^3$ ) che ne fanno una delle fibre con più elevata resistenza specifica. Buona è pure la rigidità ( $E=60000-180000$  MPa).

Come le matrici polimeriche, le fibre di aramide presentano una elevata sensibilità all'umidità e agli UV, creep (simile alla fibre di vetro) e bassa temperatura massima di esercizio (max  $160^\circ \text{C}$ ) che ne limita di fatto l'uso. Sebbene infatti la temperatura critica è superiore a  $375^\circ \text{C}$ , fenomeni ossidativi ne limitano l'uso a temperatura superiori a  $160^\circ \text{C}$  circa, specie in presenza di esposizione prolungata.

Le resine aramidiche sono anche molto apprezzate nella costruzione di radar per la buona trasparenza alle onde elettromagnetiche.

Esistono varie formulazioni di fibre aramidiche con caratteristiche fisico-meccaniche diverse, quali le forme denominate in commercio come:

- 1) *Kevlar*, usata comunemente per il rinforzo dei pneumatici;
- 2) *Kevlar 29*, la più resistente ( $\sigma_R=3800$  MPa circa), usata per il rinforzo di componenti in gomma come cinghie e funi;
- 3) *Kevlar 49*, più rigida delle precedenti ( $E=130000$  MPa,  $\sigma_R=3600$  MPa circa), e la più usata per la produzione di PMCs per caschi, elmetti, giubbotti antiproiettile ecc.;
- 4) *Kevlar 149*, ancora più rigida della precedente e meno sensibile alla umidità.

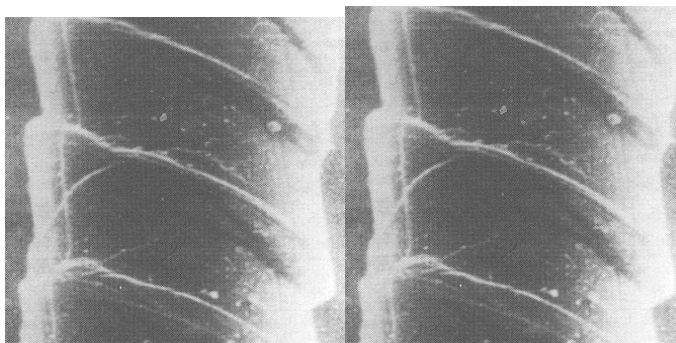
Grazie alla elevata resistenza all'urto ed alla frattura, lamine bidirezionali di aramide sono sovente utilizzate per il rivestimento superficiale dei laminati in fibra di vetro e di carbonio.

Le fibre di aramide sono molto più costose e difficili da lavorare delle fibre di vetro e delle fibre di carbonio. Il loro uso è comunque sconsigliato in presenza di elevati sforzi di compressione e flessione in quanto la resistenza a compressione è piuttosto limitata (inferiore al 25% della resistenza a trazione, vedi tab.9) a causa di un peculiare meccanismo di rottura che porta alla

**Tab.9** – Proprietà fisico-meccaniche tipiche di fibre di aramide.

Fiber	Modulus [Gpa]	Tensile Strength (*) [GPa]	Compression Strength [GPa]	Elongation [%]	Density [gr/cc]	Longitudinal Thermal Expansion [ $10^{-6}/^\circ\text{C}$ ]	Transverse Thermal Expansion [ $10^{-6}/^\circ\text{C}$ ]	Poisson Ratio	Thermal Conduct [W/m $^\circ\text{C}$ ]	Maximum Operating Temperature [ $^\circ\text{C}$ ]	Resistivity [micro ohm-m]
Kevlar 29	62	3.792	—	—	1.44	—	—	—	—	—	—
Kevlar 49	131	3.62	0.72	2.8	1.45	-2	59	0.35	0.04	160 (#)	—
Kevlar 149	179	3.62	0.69	1.9	1.47	—	—	—	—	—	—
Technora H	70	3	0.6	4.4	1.39	-6	59	0.35	—	160 (#)	—

formazione di diffusi e caratteristici difetti nella struttura delle fibre (vedi fig.14) indicati con il termine anglosassone “*kink bands*”.



**Fig.14** – *Kink bands* in fibre di aramide soggette a compressione severa.

#### 1.6.4 Fibre di boro

Sviluppate a partire dagli inizi degli anni '60 le fibre di boro trovano applicazione nella formazione di PMCs per la produzione di componenti per applicazioni aeronautiche, aerospaziali e sportive. Sono pure utilizzate, grazie alla loro elevata resistenza ( $\sigma_R \approx 3200$  MPa,  $E=400000$  MPa, vedi tab.10), elevata stabilità termica e ridotta reattività nei confronti delle matrici, per la formazione di MMCs.

**Tab.10** – Proprietà fisico-meccaniche tipiche di fibre di boro.

Fiber	Modulus [Gpa]	Tensile Strength (*) [GPa]	Compression Strength [GPa]	Elongation [%]	Density [gr/cc]	Longitudinal Thermal Expansion [ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]	Transverse Thermal Expansion [ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]	Poisson Ratio	Thermal Conduct [W/m $^{\circ}\text{C}$ ]	Maximum Operating Temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Resistivity [micro ohm-m]
Boron	400	2.7-3.7	6.9	0.79	2.57	4.5	0.2	0.2	38	315 (#)	–

Le fibre di boro sono caratterizzate da diametri relativamente elevati (circa 125  $\mu\text{m}$ ) in quanto prodotte mediante deposizione di vapori di boro su un substrato di tungsteno. Ciò comporta una maggiore limitazione del raggio minimo entro cui possono essere modellate (pari a circa 8 mm), ed una elevata durezza che rende difficile la lavorazione (taglio ecc) del composito alle macchine utensili (utensili diamantati). L'elevato diametro delle fibre di boro conferisce allo stesso tempo al composito una elevata resistenza a compressione (circa doppia della resistenza a trazione, vedi tab.10) in quanto risultano più difficili i fenomeni di instabilità che determinano il collasso per compressione delle fibre.

L'elevato costo di queste fibre (>2000 euro/kg), dovuto anche alla limitata produzione, e la presenza oggi di fibre di carbonio con caratteristiche meccaniche confrontabili, ne limita l'uso a speciali applicazioni.

#### 1.7. Compatibilità fibra-matrice

Per migliorare la adesione fibra-matrice nonché la resistenza all'umidità ed all'acqua, le fibre sono ricoperte di una sostanza detta *sizing*, che ha anche lo scopo di proteggere la fibra dal danneggiamento che questa può subire durante la formazione dei compositi. A tal fine è importante notare che a causa di tale danneggiamento le caratteristiche meccaniche ed in particolare i valori di resistenza a rottura riportati per ciascuna fibra al capitolo precedente, sono validi per fibra singola e

non per la fibra dopo che questa è stata unita alla matrice a formare il composito. La resistenza equivalente delle fibre dopo la formazione dei compositi si riduce secondo quanto indicato nella seguente tab.11.

**Tab.11** – Riduzione della resistenza delle fibre in PMCs.

<b>Fiber</b>	<b>Strength reduction (%)</b>
E-glass	25-50
S-2 glass	24
Kevlar 49	31
Kevlar 149	14
Carbon ASW-4	17
Carbon T-700	22
Carbon IM-6	21
Carbon T-40	21