

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

CHIMICA INDUSTRIALE

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Valutazione della resistenza all’impatto di laminati compositi

Tesi di laurea sperimentale

Candidato

Tommaso Bastardi

Relatore

Prof.ssa Laura Mazzocchetti

Correlatori

Dott. Emanuele Maccaferri

Prof. Loris Giorgini

Anno Accademico 2018-2019

INDICE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUZIONE | 1 |
| <i>1.1. Materiali compositi</i> | 1 |
| 1.1.1. FRP e Compositi laminati | 5 |
| 1.1.2. Matrici termoindurenti e resina epossidica | 7 |
| 1.1.3. Compositi laminati | 9 |
| <i>1.2. Danneggiamento dei laminati compositi</i> | 12 |
| 1.2.1. Delaminazione di un composito laminato | 13 |
| 1.2.2. Impatti su compositi laminati | 14 |
| 1.2.3. Impatti a bassa velocità (LVI) | 16 |
| 1.2.4. Valutazione dell'energia di impatto ed assorbita in LVI | 19 |
| 1.2.5. Valutazione delle proprietà meccaniche dopo LVI..... | 22 |
| <i>1.3. Soluzioni per ridurre i danni da impatto</i> | 23 |
| 1.3.1. Structural Health Monitoring (SHM) | 23 |
| 1.3.2. Metodi di tenacizzazione di laminati compositi..... | 24 |
| 2. SCOPO DELLA TESI..... | 27 |
| 3. RISULTATI E DISCUSSIONE | 28 |
| <i>3.1 Provini per il miglioramento del comportamento ad impatto</i> | 28 |
| <i>3.2. Caratterizzazione termica (TGA e DSC) e dinamico-meccanica (DMA) dei laminati</i> | 30 |
| <i>3.3. Test di impatto a bassa velocità</i> | 39 |
| <i>3.4. Valutazione dell'energia assorbita</i> | 59 |
| <i>3.5. Prova di trazione post impatto</i> | 61 |
| <i>3.6. Valutazione delle superfici di frattura</i> | 66 |
| 4. CONCLUSIONI | 67 |
| 5. PARTE SPERIMENTALE..... | 69 |
| <i>5.1. Laminati utilizzati per il test d'impatto</i> | 69 |
| <i>5.2. Strumenti e metodi utilizzati</i> | 71 |
| 5.2.1. Strumentazione per le prove di impatto | 71 |

| | |
|--|----|
| 5.2.2. Prova meccanica di trazione | 71 |
| 5.2.3. Analisi dinamico-meccanica (DMA)..... | 71 |
| 6. BIBLIOGRAFIA..... | 73 |

1. INTRODUZIONE

1.1. Materiali compositi

Storicamente, il primo esempio di materiale composito realizzato dall'uomo, risale all'era del Neolitico, quando per la costruzione di mattoni e mura veniva utilizzata argilla rinforzata con paglia. I due costituenti infatti, presi singolarmente, non erano adatti per questo scopo, tuttavia, le proprietà miglioravano notevolmente se venivano combinati assieme. Si ritiene, infatti, che la paglia migliori l'adesione dell'argilla, riducendone la propagazione di fratture e migliorandone quindi lo sforzo a rottura¹.

Al giorno d'oggi, con il termine materiale composito, ci si riferisce ad un materiale ottenuto dalla combinazione di due o più componenti eterogenei, insolubili l'una nell'altra, chiamate fasi. L'obiettivo di tale unione è quello di conferire al prodotto finale proprietà migliori, o comunque differenti, da quelle possedute dai singoli costituenti.

Come mostrato in *Figura 1.1* la fase continua nel materiale è costituita dalla matrice, che garantendo la coesione con il rinforzo, permette di trasferire a quest'ultimo i carichi applicati al composito. Essa inoltre conferisce al materiale una migliore resistenza agli agenti esterni, ambientali o chimici, e ai danneggiamenti meccanici.

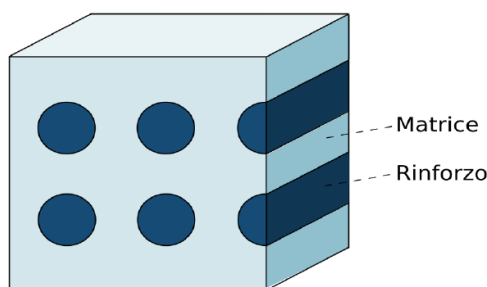


Figura 1.1. Rappresentazione schematica di un materiale composito

La matrice può essere di tipo metallico, ceramico o polimerico e generalmente quest'ultima risulta essere la più diffusa. Quella polimerica, a sua volta, può essere di tipo termoplastico oppure termoindurente. La prima risulta meno costosa e, se opportunamente riscaldata, può essere lavorata e formata più volte. La matrice termoplastica, tuttavia, non risulta idonea per applicazioni ad alta temperatura, in quanto se si opera a temperature superiori a quella di transizione vetrosa (T_g , nel caso sia amorfa) o a quella di fusione (T_m , in caso di una matrice semicristallina) si osserva un crollo delle proprietà meccaniche. Le matrici termoindurenti,

invece, a seguito di un opportuno ciclo di cura, nel quale viene completata la reazione di reticolazione, risultano insolubili ed infusibili. Questo comporta uno svantaggio dal punto di vista del riciclo, in quanto dopo la prima formatura non possono subire lavorazioni successive. Tuttavia, quest'ultimo tipo di matrice risulta essere il più utilizzato nella realizzazione di materiali compositi, grazie alle ottime proprietà meccaniche delle resine e alla loro resistenza a temperature relativamente elevate.

La *fase dispersa*, invece, è costituita dal rinforzo, che può essere di tipo fibroso o particellare. Generalmente, come rinforzo vengono utilizzati materiali con modulo elastico molto superiore a quello della matrice, in quanto il loro compito è quello di sopportare i carichi applicati durante il ciclo di vita del composito. Le proprietà finali di quest'ultimo infatti, dipendono fortemente dal tipo di rinforzo, dalla sua frazione volumetrica e dalla sua orientazione e geometria, nonché dalla bontà della adesione fibra/matrice. Inoltre, affinché il rinforzo sia efficace, deve possedere un'elevata area superficiale, in modo che sia il più possibile integrato con la matrice e massimizzare le interazioni con essa. Occorre quindi massimizzare il rapporto superficie/volume della fase dispersa, agendo sulla sua geometria. Possiamo infatti approssimare il rinforzo fibroso ad un cilindro, e definirne il rapporto d'aspetto (a) come il rapporto tra la sua lunghezza ed il suo diametro.

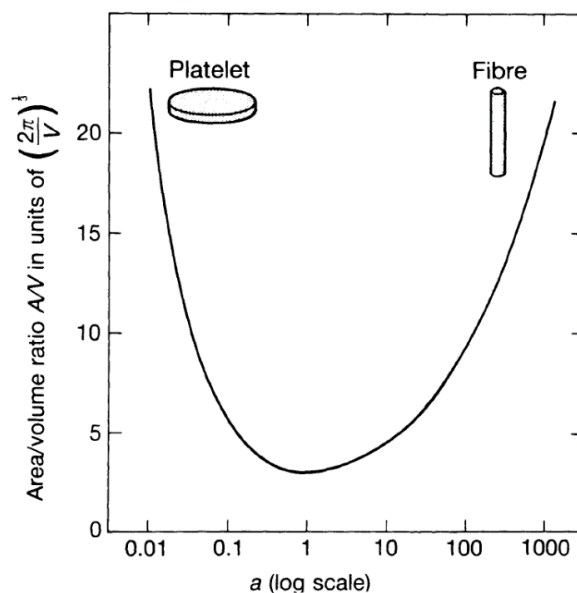


Figura 1.2. Influenza del rapporto d'aspetto sul rapporto superficie/volume

Come rappresentato in *Figura 1.2*, elevati valori del rapporto superficie/volume si ottengono quando il rinforzo ha rapporto d'aspetto molto basso, ad esempio un dischetto, oppure molto elevato, come ad esempio una fibra. Quest'ultima è generalmente il tipo di rinforzo più

quest'ultime. In *Tabella 1.1* sono riportati i valori di alcune proprietà di metalli, leghe e compositi. Nonostante il modulo elastico dell'acciaio sia il più elevato in assoluto, non vale lo stesso per il modulo elastico specifico, espresso come il rapporto tra il modulo elastico del materiale e la sua densità.

Tabella 1.1. Confronto tra alcune proprietà di materiali convenzionali e compositi⁴

| Materiale | Densità (kg/m³) | Modulo elastico (GPa) | Modulo elastico specifico (MJ/Kg) |
|---------------------|---------------------------------------|----------------------------------|--|
| Alluminio | 2800 | 72 | 25,7 |
| Titanio | 4400 | 110 | 25,0 |
| Acciaio | 7800 | 200 | 25,6 |
| Vetro/Epossidica | 1800 | 34 | 18,9 |
| Kevlar/Epossidica | 1400 | 83 | 59,3 |
| Carbonio/Epossidica | 1600 | 150 | 93,8 |

Dal confronto dei moduli elastici specifici si osserva come i materiali compositi abbiano prestazioni molto superiori rispetto ai metalli convenzionali, il che li rende ideali per applicazioni in cui il contenimento del peso diventa un fattore critico.

1.1.1. FRP e Compositi laminati

Con la sigla FRP (*Fiber Reinforced Polymer*) ci si riferisce ad una particolare categoria di materiali compositi, originariamente sviluppata per utilizzo nel settore aerospaziale. Essi sono costituiti da una matrice polimerica, termoplastica o termoindurente, rinforzata grazie all'utilizzo di fibre ad alte prestazioni, come ad esempio fibre di carbonio o aramidiche. Le matrici termoindurenti, come le resine epossidiche, sono generalmente le più utilizzate, grazie alle loro ottime proprietà e resistenza a temperature più elevate. Quando è necessario avere performance molto elevate, lamine di fibre continue, unidirezionali oppure tessute, vengono sovrapposte ed inglobate in una matrice, formando così un composito laminato⁵.

Generalmente, questi infatti vengono realizzati mediante la sovrapposizione di *prepregs* (detti anche pre-impregnati), ovvero lamine formate dal rinforzo impregnato nella resina parzialmente reticolata. Per ottenere i prepregs, il rinforzo fibroso viene immerso nella resina e successivamente riscaldato, ottenendo una parziale reticolazione che aumenta la viscosità della resina e le impedisce di colare via. Ai prepreg vengono poi applicati dei film di distaccanti sulle superfici, così da poterli arrotolare in bobine. Essi infine, vengono conservati a bassa temperatura, in modo da vetrificare il sistema (portarlo al di sotto della T_g raggiunta dalla resina parzialmente polimerizzata) e inibire l'avanzamento della reticolazione della resina.

I diversi passaggi di lavorazione, che portano dal prepreg al manufatto finale, possono essere schematizzati come segue:

- a) Taglio del prepreg, per ottenere forma e dimensione desiderata;
- b) Laminazione, in cui vengono rimossi i film di distaccante e si impilano uno sull'altro i vari prepreg, fino ad ottenere forma e spessore desiderati, secondo lo schema sequenziale definito in fase di progettazione (il manuale che riporta tali sequenze prende il nome di *ply-book*);
- c) Fase di vuoto, dove il manufatto viene posto in un apposito sacco in cui viene applicato il vuoto per favorire l'adesione e la preliminare compattazione dei vari strati;
- d) Fase di cura, dove il manufatto all'interno del sacco da vuoto, viene posto in autoclave e quindi sottoposto a precise condizioni di temperatura e pressione, per un determinato tempo, in funzione del tipo di resina utilizzata. Durante questa fase avviene la compattazione dei diversi strati e la completa reticolazione della matrice termoindurente.
- e) Rifinitura del manufatto ottenuto, rimuovendo ad esempio i bordi e parti accessorie.

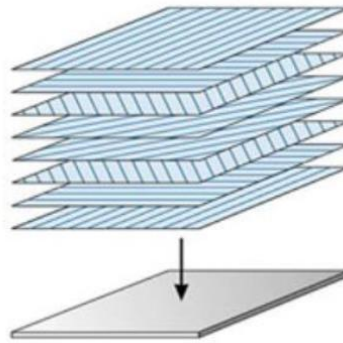


Figura 1.4. Sequenza di laminazione di un composito con lamine di fibre unidirezionali poste a diversa angolazione

Gli strati di fibre unidirezionali tuttavia sono altamente anisotropi, in quanto il rinforzo risulta essere massimo in direzione longitudinale alla fibra, ma quasi nullo in direzione perpendicolare nel piano. Per questo motivo, in fase di progettazione, vengono disposte lamine con fibre a diversa orientazione, in modo ridurre l'anisotropia nel piano del materiale e migliorarne le proprietà meccaniche (*Figura 1.4*).

Se le fibre, invece, vengono intrecciate in modo regolare, disposte a 0° e 90° , si forma un tessuto, in grado di offrire un rinforzo bidimensionale. Un composito laminato di questo tipo presenterà quindi ottime proprietà nel piano, ma scarse in direzione ortogonale ad esso, al pari di tutti i compositi laminati. A seconda dell'applicazione del materiale, in fase di progettazione, occorre quindi valutare se sia preferibile utilizzare tessuti, fibre unidirezionali oppure una combinazione di questi.

1.1.2. Matrici termoindurenti e resina epossidica

Industrialmente, le matrici polimeriche termoindurenti sono le più utilizzate nella produzione di materiali compositi. Il rinforzo viene impregnato con una miscela di precursori della resina, che avendo bassa viscosità permette di migliorarne il contatto all'interfaccia. Come descritto nel paragrafo precedente, in seguito si effettua poi una parziale reticolazione, in modo che la resina non coli via dal prepreg. A seguito di un opportuno ciclo di cura, avviene la polimerizzazione della resina, che grazie alla struttura finale reticolata infatti, risulta insolubile, presenta buone proprietà meccaniche ed un'ottima stabilità chimica e termica.

Le resine epossidiche sono generalmente le più utilizzate nel settore aerospaziale ed aeronautico, hanno un costo superiore, ma sono più rigide delle resine poliestere. In questo tipo di matrice termoindurente, i precursori della resina sono molecole contenenti almeno due anelli epossidici, che costituiscono il sito reattivo per la reticolazione. Il più semplice precursore bifunzionale della resina viene sintetizzato per reazione tra bisfenolo A ed epichloridrina, ottenendo il Diglicidil etero del bisfenolo A (DGEBA), mostrato in *Figura 1.5*.

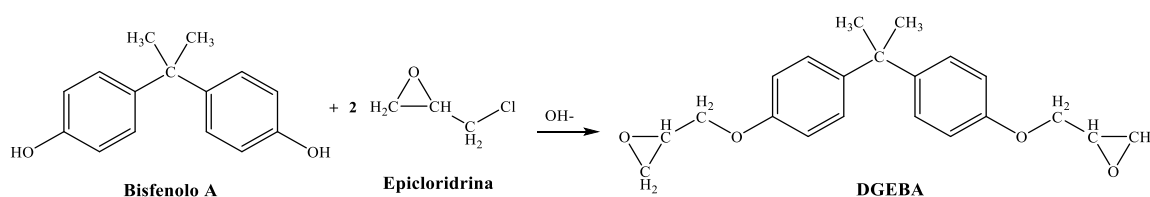


Figura 1.5. Sintesi del DGEBA

Successivamente, il bisfenolo A può reagire con il DGEBA, formando oligomeri di diversa lunghezza, come mostrato in *Figura 1.6*.

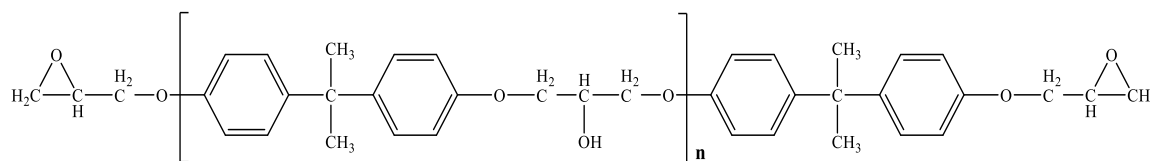


Figura 1.6. Oligomeri del DGEBA a diversa lunghezza n

La reazione di polimerizzazione degli oligomeri viene effettuata mediante l'aggiunta di un opportuno agente induritore. I gruppi epossidici sono molto reattivi verso molecole con idrogeni attivi, come ad esempio, alcoli, acidi ed ammine. Generalmente infatti, come agente reticolante viene utilizzata una diammina alifatica, in grado di aprire tanti anelli epossidici pari al numero di idrogeni attivi che possiede, come mostrato nella *Figura 1.7*.

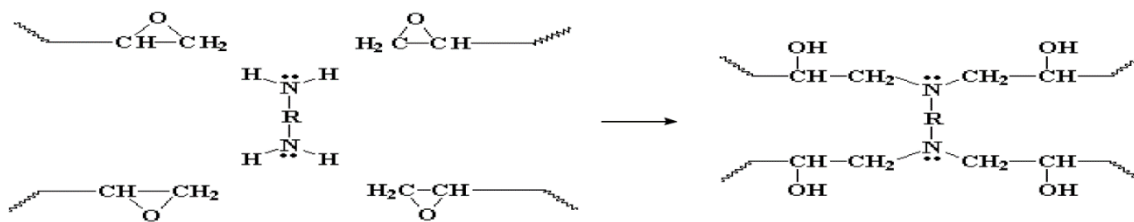


Figura 1.7. Reazione dell'induritore con i precursori della resina

La polimerizzazione avviene soprattutto durante il processo di cura della resina, nel quale l'induritore reagisce con gli anelli epossidici dei vari oligomeri, formando un sistema reticolato. La reazione è esotermica e porta ad una variazione delle proprietà reologiche, fisiche e meccaniche del materiale. La formazione di un sistema reticolato infatti porta ad un elevato aumento della viscosità e alla formazione di un sistema molto più rigido.

Se invece, il DGEBA o i suoi oligomeri, vengono fatti reagire con acido acrilico, si ottiene una resina vinilestere, che combina la facilità di cura delle resine poliesteri con le buone proprietà meccaniche della epossidica.

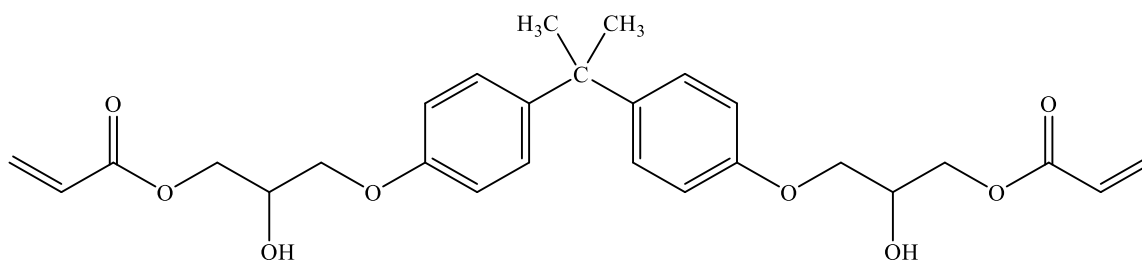


Figura 1.8. Precursore di una resina vinilestere, ottenuto per reazione del DGEBA con acido acrilico

Il minor numero di gruppi esterei la rende meno soggetta a danni da idrolisi rispetto alla resina poliesteri, per questo viene generalmente usata come rivestimento per i laminati a contatto con l'acqua, come ad esempio lo scafo delle barche.

Le resine cianoestere infine, sono molto simili alle vinilestere, in quanto il precursore può essere ottenuto dalla reazione del DGEBA o dei suoi oligomeri, con acido cianacrilico (*Figura 1.9*).

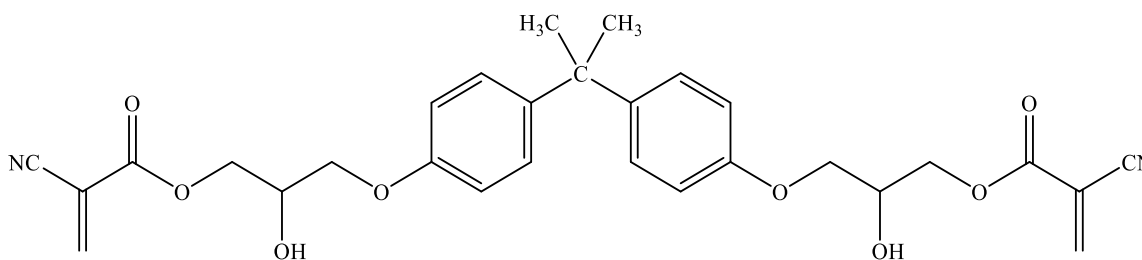


Figura 1.9. Precursore di resina cianoestere, ottenuto per reazione del DGEBA con acido cianacrilico

La presenza del gruppo ciano conferisce alla struttura finale una migliore resistenza ai solventi e una temperatura di transizione vetrosa più elevata. Il loro limite di temperatura di utilizzo infatti diventa superiore ai 200°C, rispetto ai circa 150°C delle epossidiche. Sia le resine vinilestere che cianoestere possono essere reticolate mediante una reazione di polimerizzazione radicalica, sfruttando i doppi legami presenti nella molecola.

1.1.3. Compositi laminati

Nella progettazione di materiali compositi laminati, tessuti di fibre di diversa natura possono essere utilizzati come rinforzo per la matrice polimerica, che nella maggior parte delle applicazioni è costituita da una resina epossidica. I tessuti, in forma di prepreg, vengono messi a strati uno sull'altro, formando l'oggetto desiderato. A seguito del processo di cura, la resina reticola ed il manufatto finale avrà diverse proprietà, a seconda del tipo e dell'orientazione della fibra utilizzata. Se, ad esempio, vengono usate fibre di carbonio, i laminati vengono chiamati CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymer) oppure GFRP (Glass Fiber Reinforced Polymer) se invece vengono impiegate fibre di vetro.

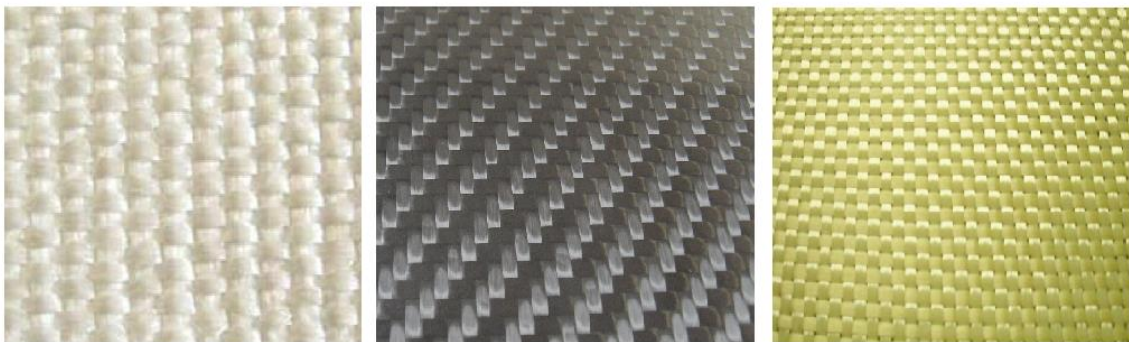


Figura 1.10. Esempi di tessuti utilizzabili per la produzione di prepregs. Da sinistra a destra: fibre di vetro, di carbonio e di Kevlar

Le fibre di vetro vengono ottenute mediante estrusione ad alta velocità di vetro fuso e successivamente rapidamente solidificate sotto stiro. Grazie al loro basso costo sono il tipo di rinforzo più usato per le materie plastiche. Presentano ottime proprietà isolanti, resistenza ad alta temperatura e sono trasparenti alla luce visibile. Tuttavia, le fibre di vetro hanno un basso modulo a trazione e sono suscettibili a danneggiamento superficiale, in quanto, l'acqua ad esempio è in grado di solubilizzare alcuni ossidi che formano il materiale, portando ad una notevole diminuzione delle sue proprietà meccaniche.

Fibre aramidiche, come ad esempio il Kevlar, sono costituite da macromolecole allineate lungo l'asse della fibra. Il polimero, in questo caso, viene filato da una soluzione di acido solforico concentrato e le fibre ottenute sono lavate e raffreddate sotto stiro. Queste fibre presentano una elevatissima resistenza specifica a trazione, hanno un'ottima resistenza all'impatto ed elevata stabilità chimica e termica. Il Kevlar trova infatti impiego come imbottiture dei giubbotti antiproiettile, mentre il Nomex che è meno costoso viene utilizzato per indumenti resistenti al fuoco. L'alto costo di lavorazione di queste fibre tuttavia ne comporta un prezzo molto elevato. Inoltre, anch'esse conferiscono un tipo di rinforzo altamente orientato nella direzione delle fibre, portando al composito finale elevata anisotropia delle proprietà meccaniche.

Le fibre di carbonio, mediante opportuni processi, possono essere ottenute da diversi precursori, principalmente da poliacrilonitrile (PAN) e dalle peci (PITCH). Da quest'ultime si ottengono fibre ad altissima rigidità ma molto fragili. Il PAN viene inizialmente formato in fibre, successivamente subisce una serie di trattamenti termici che lo convertono infine in fibra di carbonio. A seconda del processo e del precursore, è possibile ottenere filamenti ad alto modulo oppure ad alta resistenza. Le fibre sono caratterizzate da una bassa densità, modulo elevato e ottima resistenza alla corrosione. I principali svantaggi di questo materiale sono costituiti dal suo elevato costo e dall'alta anisotropia delle proprietà che conferiscono al composito, rendendo necessaria un'accurata progettazione dell'oggetto finale.

Tabella 1.2. Confronto di alcune proprietà di fibre di diversa natura

| Materiale | Densità (Kg/m³) | Modulo a trazione assiale (GPa) | Modulo trazione assiale specifico (MJ/Kg) | Resistenza trazione assiale (GPa) | Resistenza trazione assiale specifico (MJ/Kg) |
|-------------------------------|---------------------------------------|--|--|--|--|
| Vetro | 2490 | 86 | 34,5 | 1,9 | 0,8 |
| Carbonio (alta resistenza) | 1790 | 230 | 128,5 | 3,2 | 1,8 |
| Carbonio (alto modulo) | 1860 | 340 | 182,8 | 2,5 | 1,3 |
| Kevlar | 1450 | 124 | 85,5 | 2,8 | 1,9 |

Come si nota in *Tabella 1.2*, il carbonio presenta proprietà molto superiori e densità minore in confronto al vetro. Rispetto alle fibre aramidiche invece, il modulo elastico risulta superiore, mentre la resistenza a trazione è paragonabile. Grazie quindi alle sue ottime proprietà, il carbonio risulta il tipo di rinforzo più utilizzato per la realizzazione di compositi ad elevate prestazioni. I CFRP, infatti, trovano largo impiego nel settore aerospaziale e vetture sportive, ambiti in cui la leggerezza è un parametro fondamentale.



Figura 1.11. Esempi di applicazioni dei CFRP per autovetture

Questi laminati però possiedono svantaggi che possono compromettere l'affidabilità delle prestazioni durante il loro utilizzo, rappresentati generalmente dalla delaminazione e dal basso damping. Il primo è uno dei fenomeni di cedimento più probabili, in quanto la zona interlaminare costituisce la parte più debole del composito, dove le proprietà sono determinate quasi esclusivamente dalla matrice. Il basso damping, ovvero la scarsa capacità di smorzare le vibrazioni, deriva dall'elevata rigidità del composito. Oltre a compromettere il comfort, ad esempio nel caso il materiale sia usato per un'auto le vibrazioni si propagano con facilità nella struttura del composito, costituisce anche una possibile fonte di rottura a fatica, a causa della formazione di micro-cricche indotte dalle vibrazioni non smorzate.

Una categoria di questi materiali compositi avanzati è costituita dai FML (*Fiber Metal Laminates*), si tratta di materiali ibridi compositi, caratterizzati dall'accoppiamento di lamine metalliche con strati di materiale rinforzato con fibre. Questo abbinamento porta ad una notevole resistenza agli urti. Questo tipo di materiale è molto studiato per applicazioni aeronautiche dove l'obiettivo è ottenere materiali leggeri e durevoli, da utilizzare come componenti strutturali.

Di questa categoria fa parte il GLARE (*Glass Laminate Aluminium Reinforced Epoxy*), costituito da lamine di alluminio intercalate a strati di GFRP. L'utilizzo combinato di GFRP ed alluminio dà luogo ad un materiale avente elevata resistenza all'impatto, alla trazione e alla compressione. Grazie alla presenza della fibra di vetro, il GLARE offre una riduzione del 15-30% in peso rispetto all'utilizzo del solo alluminio.

1.2. Danneggiamento dei laminati compositi

Indipendentemente da come vengono provocati, i danneggiamenti ai laminati compositi possono essere classificati in tre diverse categorie: cricatura della matrice, delaminazione e frattura della fibra. Questi fenomeni agiscono su fasi o componenti differenti, ma sono strettamente collegati tra loro dalla relazione causa e conseguenza⁶.

La *cricatura della matrice* ed il distacco matrice-rinforzo all'interfaccia rappresentano spesso il primo tipo di danneggiamento del materiale. Quando il laminato subisce degli sforzi, si ha la formazione di micro-cricche nella matrice, nella zona interlaminare. Generalmente, grazie alla struttura a strati del laminato, le micro-cricche restano confinate e non compromettono in modo significativo le prestazioni del materiale. Tuttavia, oltre ad un certo valore di stress applicato oppure, oltre ad un certo numero di cicli nel caso di uno sforzo ripetuto regolarmente (fatica), le micro-cricche iniziano a propagare formando delle cricche che, infine, possono condurre al distacco delle lamine. Quest'ultimo fenomeno, chiamato *delaminazione*, può avvenire in modo relativamente facile nella regione interlaminare, poiché oltre alla resina non sono presenti altre fasi ad ostacolarne il cammino. Delaminazioni localizzate e circoscritte sono comunque pericolose perché sono possibili punti di innesco di propagazione di cricca, oltre a compromettendo fortemente le proprietà meccaniche del materiale.

La *frattura delle fibre* avviene durante l'intero tempo di vita del composito, ma inizialmente non affligge significativamente le proprietà meccaniche del materiale: alcune fibre si rompono perché statisticamente risultano esser più deboli oppure, per via di stress localizzati, soprattutto in prossimità delle micro-criccature della matrice⁷. Tuttavia, la frattura di un numero significativo di fibre avviene quando, a causa di un'estesa delaminazione viene ridotta l'integrità del materiale, oppure quando il laminato subisce un impatto di una certa entità⁸. L'estensivo danneggiamento delle fibre costituisce la situazione peggiore, in quanto influisce fortemente sulla resistenza residua del composito e ne anticipa il fallimento completo. Nonostante sia quella con effetti maggiori, quest'ultima categoria di danneggiamento è, in ordine cronologico, l'ultima a verificarsi ed è spesso preceduta dalla delaminazione.

1.2.1. Delaminazione di un composito laminato

La propagazione instabile della delaminazione costituisce la principale causa del fallimento e rottura dei laminati durante il loro utilizzo. Questo fenomeno porta ad un drastico crollo delle proprietà meccaniche del composito e può portare infine ad un cedimento strutturale dello stesso⁹. Si stima inoltre, che un composito laminato, possa arrivare a perdere fino al 60% della sua rigidità, rimanendo visivamente inalterato¹⁰.

Dal punto di vista fisico, la delaminazione porta alla separazione delle diverse lamine che costituiscono il materiale ed è causata dall'applicazione di uno sforzo tra uno strato e quello adiacente. Per natura stessa del laminato infatti, i carichi applicati danneggiano prevalentemente le regioni interlaminari, dove non sono presenti le fibre, ma solamente la matrice, in quanto quest'ultima risulta essere fragile e possiede proprietà meccaniche nettamente inferiori rispetto al rinforzo.

La delaminazione e rottura del materiale possono essere dovuti a tre diversi meccanismi o carichi applicati durante il suo tempo di vita:

a) *Effetto di bordo libero*. I laminati compositi, formati da strati di rinforzo anisotropi, generano localmente, a bordo del materiale, stati di stress nelle tre dimensioni, che possono portare a sforzi interlaminari e delaminazione in queste zone¹¹.



Figura 1.12. Rappresentazione schematica delle tre modalità di apertura possibili del composito laminato⁹

Differenti sequenze degli strati di rinforzo portano a differenti stati di stress al bordo del laminato. Questo comporterà una differente modalità di delaminazione (*Figura 1.12*), quando il materiale sarà sottoposto ad un carico durante il ciclo di vita. La separazione degli strati si espande poi dai bordi verso l'interno del composito, causandone il fallimento. Tramite opportuni test è possibile valutare la tenacità a frattura interlaminare nei tre modi di sollecitamento e apertura del laminato.

b) *Carico a fatica*. Questo tipo di degradazione del laminato è un processo più complesso, che avviene lentamente ed evolve durante il ciclo di vita del materiale. Inizialmente, si ha la progressiva formazione di micro-cricche nella matrice, tuttavia la propagazione di queste risulta inibita dalla presenza del rinforzo ed il materiale mantiene buone proprietà meccaniche. Successivamente, le continue sollecitazioni cicliche sopportate dal laminato durante l'utilizzo, causano un aumento in numero e dimensione delle cricche, portando alla progressiva rottura dalla matrice nei punti in cui sono maggiormente concentrati gli sforzi, come il bordo e le discontinuità. Nella fase finale, i carichi sul materiale favoriscono la propagazione della delaminazione e la rottura delle fibre, si ha quindi il crollo delle proprietà meccaniche ed il fallimento del materiale⁶.

c) *Impatto*. In questo caso, si tratta di carichi applicati fuori dal piano del materiale. A causa della loro struttura eterogenea, i laminati presentano diversi meccanismi di danneggiamento, in funzione delle differenti condizioni di impatto¹² e dello spessore del composito¹³. In particolare, si definiscono impatti a bassa velocità (*Low Velocity Impact, LVI*) se il corpo usato per colpire il materiale ha una massa consistente ed una velocità compresa tra 1 m/s e 10 m/s. Questo tipo di urto sul laminato può causare la rottura della matrice, delle fibre e delaminazione¹⁴. Nel caso il corpo abbia velocità superiori, si parla di impatti a velocità intermedia (*Intermediate Velocity Impact, IVI*) ed infine, vengono definiti impatti ad alta velocità (*High Velocity Impact, HVI*), gli urti nei quali il proiettile possiede una piccola massa e velocità comprese tra i 50 e 1000 m/s¹². I meccanismi dell'impatto e del danneggiamento del materiale verranno approfonditi nei paragrafi successivi.

1.2.2. Impatti su compositi laminati

Impatti a bassa velocità (*LVI*) possono essere considerati come eventi quasi statici, in cui la velocità dell'impattatore è generalmente compresa tra 1 e 10 m/s e viene scelta in funzione della sua massa e delle proprietà e spessore del bersaglio. La risposta del materiale all'impatto è determinata dal rapporto tra la massa dell'impattatore e del provino, piuttosto che dalla velocità con cui avviene l'urto¹⁵. In questo tipo di impatto, il tempo di contatto tra i due corpi è abbastanza lungo e permette alla struttura del materiale di rispondere all'urto. Il composito infatti, durante l'impatto assorbe l'energia del corpo, deformandosi elasticamente fino ad un punto massimo, poi danneggiandosi. Negli istanti successivi, il campione tende a tornare alla

posizione iniziale, cedendo energia all'impattatore, che viene spinto verso la direzione opposta. La tipologia di danneggiamento riportato dal composito dipende fortemente dalla rigidità e spessore del composito e dalle dimensioni dell'impattatore¹². In *Figura 1.13* è riportato un confronto schematico tra i diversi tipi di impatto.

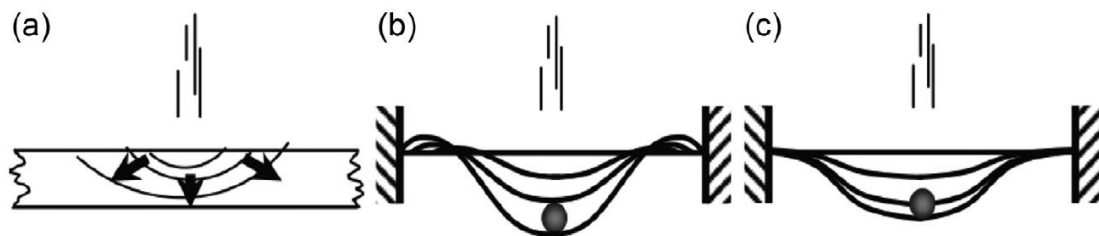


Figura 1.13. *Classificazione dei regimi di impatto. (a) Impatto alta velocità (HVI), dominato dall'onda di dilatazione, minimo tempo di contatto. (b) Impatto velocità intermedia (IVI), basso tempo di contatto. (c) Impatto a bassa velocità (LVI), elevato tempo di contatto con risposta quasi statica.¹⁵*

Impatti a velocità intermedia (IVI) sono considerati intermedi tra quelli a bassa (LVI) ed alta velocità, tuttavia il range di velocità di caduta di questa categoria non è ben definito¹⁶. Tuttavia, essendo un intervallo abbastanza ampio, in base alla massa dell'impattatore è possibile ottenere anche elevate deformazioni e danneggiamento del provino. Questi urti però, possono presentare un tempo di contatto ed una forza differenti da quelli a bassa velocità. Esempi di questa categoria di impatti possono essere i detriti stradali contro un'automobile, la grandine oppure un proiettile a bassa velocità.

Negli impatti ad alta velocità (HVI) invece, per colpire il campione vengono utilizzati proiettili con piccola massa e velocità compresa tra i 50 e 1000 m/s¹⁷. Studi in questa categoria di impatti sono stati svolti in modo da poter osservare, ad esempio, il comportamento di compositi FRP utilizzati come imbottiture o pannelli antiproiettile. In seguito all'urto, l'onda di stress si propaga attraverso allo spessore del materiale, la cui struttura non ha abbastanza tempo per rispondere, portando ad un danneggiamento altamente localizzato e spesso alla perforazione. Le condizioni di bordo e di ancoraggio del provino hanno poca importanza, in quanto l'evento di impatto finisce prima che l'onda di stress arrivi agli spigoli del materiale¹². È stato studiato inoltre, che questi impatti con una piccola massa ad alta velocità provocano maggiori danni in compositi CFRP rispetto ad urti con masse maggiori, ma a più bassa velocità¹⁸.

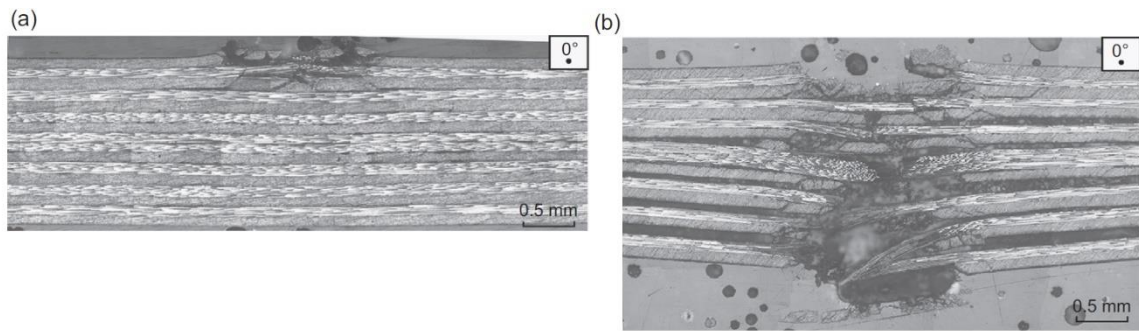


Figura 1.14. Danneggiamento di un CFRP da impatto HVI a diverse velocità: a) 140 m/s, b) 500 m/s ¹⁹

1.2.3. Impatti a bassa velocità (LVI)

Questa categoria di impatti viene generalmente effettuata utilizzando un impattatore con testa semi-sferica, l'energia dell'urto viene determinata in funzione dell'altezza di caduta del corpo e della sua massa. Le dimensioni dei provini e dei sostegni possono essere standardizzate seguendo la normativa AITM 1-0010, come riportato in *Figura 1.15*.

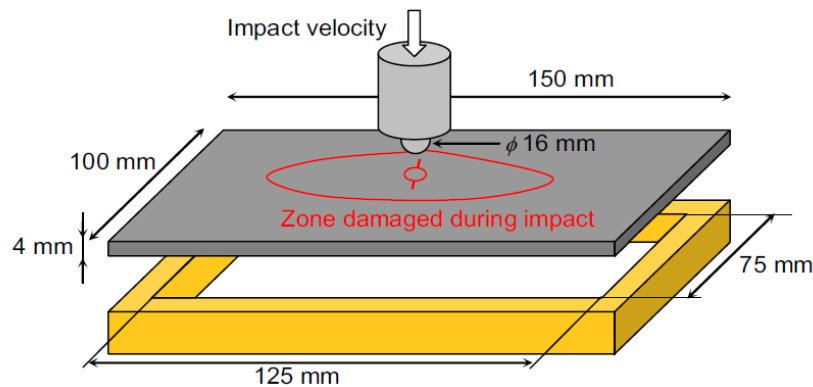


Figura 1.15. Rappresentazione test di impatto LVI secondo la standardizzazione AITM 1-0010 ¹⁴

È possibile inoltre aggiungere una apposita cella di carico alla strumentazione, in modo da poter registrare la forza ed il tempo con cui avviene l'urto.

Diversi fattori, come ad esempio le tensioni applicate dal sostegno, la curvatura del laminato ed il suo spessore possono variare il meccanismo con cui avviene il danneggiamento del materiale. Nei laminati spessi, quindi con elevato numero di strati, quando subiscono un impatto a bassa energia, si osserva innanzitutto la formazione di cricche nella matrice nello strato superficiale e poi in quelli sottostanti con uno schema chiamato a “forma di pino”¹³. La rappresentazione schematica è riportata in *Figura 1.16*.

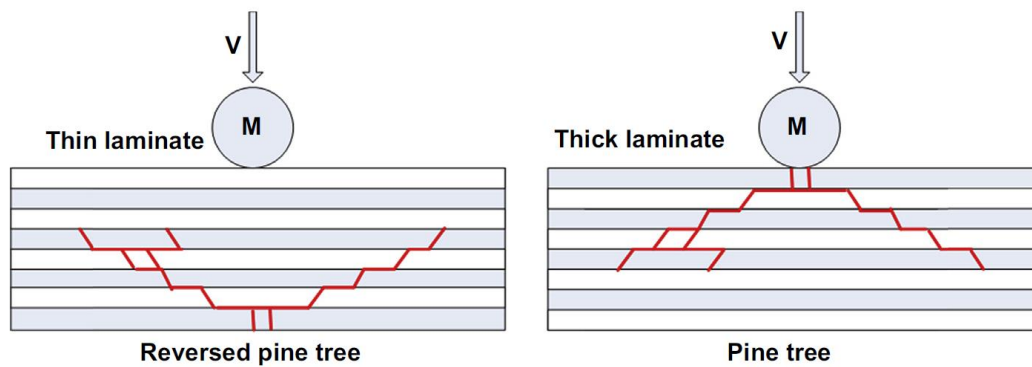


Figura 1.16. Confronto schematico dell'effetto di un impatto low-velocity (LVI) in un laminato sottile ed uno spesso ¹⁶

Laminati sottili, invece, al momento dell'urto sono in grado deformarsi maggiormente. Lo sforzo dovuto al piegamento porta inizialmente alla formazione di cricche nello strato inferiore del materiale e poi negli strati superiori, provocando delaminazione interfacciale. La propagazione avviene quindi dal basso verso l'alto, con uno schema chiamato a "pino inverso"¹⁶.

Il composito laminato presenterà inoltre varie entità di danneggiamento, in funzione dell'energia con cui avviene l'impatto. In urti a bassa energia si ha la formazione di piccole cricche nella matrice in corrispondenza della zona di impatto, causate dagli sforzi taglio generati dall'urto. Le cricche, a seguito dello sforzo applicato si aprono, avviando il processo di delaminazione in modalità di apertura (modo I) nel composito, come mostrato in *Figura 1.17(a)*.

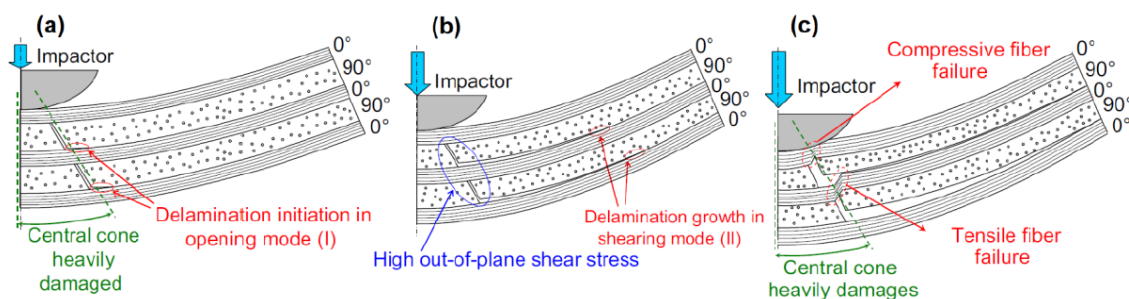


Figura 1.17. Evoluzione del danneggiamento in un laminato sottile a seguito di urti con energia di impatto crescente in LVI ⁶

Successivamente, a causa dell'elevato sforzo fuori dal piano (*Figura 1.17(b)*), si ha la propagazione della delaminazione per scorrimento (modo II) all'interfaccia degli strati di rinforzo, soprattutto nella parte inferiore del laminato. Aumentando l'energia dell'impatto, lo

sforzo di compressione e trazione generato dal corpo impattante porta anche al fallimento delle fibre nel punto in cui avviene l'urto (*Figura 1.17(c)*). Generalmente, nell'ultimo strato di rinforzo non si verifica la rottura delle fibre, in quanto, a causa dell'elevata delaminazione in questa zona, risente di meno dello stress applicato.

Lo stato di danneggiamento del composito laminato può essere valutato anche osservando l'impronta lasciata dall'impattatore. La superficie danneggiata e la sua estensione infatti sono legati all'energia con cui avviene l'impatto, come mostrato in *Figura 1.18*. Per impatti con bassa energia infatti, si ha la formazione di piccole cricche e delaminazione localizzata, a seguito dell'urto, sulla superficie del laminato si osserverà solo una leggera impronta.

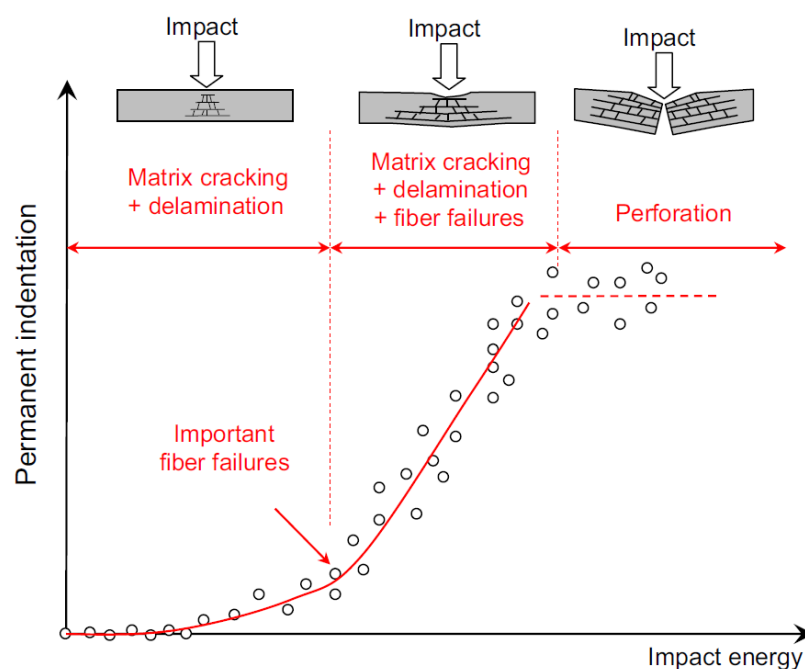


Figura 1.18. Profondità dell'indentazione permanente (impronta) su un laminato sottile in funzione dell'energia di impatto ¹⁴

Aumentando l'energia con cui avviene l'urto, la rottura delle fibre nella zona di impatto porta ad un notevole aumento dell'area danneggiata e della profondità permanente dell'impronta. Oltre ad un determinato valore di energia, la profondità dell'impronta resta costante e perde di senso, in quanto si arriva a perforazione totale del materiale¹⁴.

1.2.4. Valutazione dell'energia di impatto ed assorbita in LVI

Grazie alle leggi della meccanica e della conservazione dell'energia è possibile in prima approssimazione, trascurando gli attriti, calcolare l'energia iniziale del corpo e la sua velocità al momento dell'impatto. Il corpo impattante, di massa definita (m), lasciato cadere liberamente da una determinata altezza (h), subirà un'accelerazione verso il basso grazie alla forza di gravità e colpirà il provino sottostante ad una determinata velocità, trasferendo quindi una certa quantità di energia (Figura 1.19).

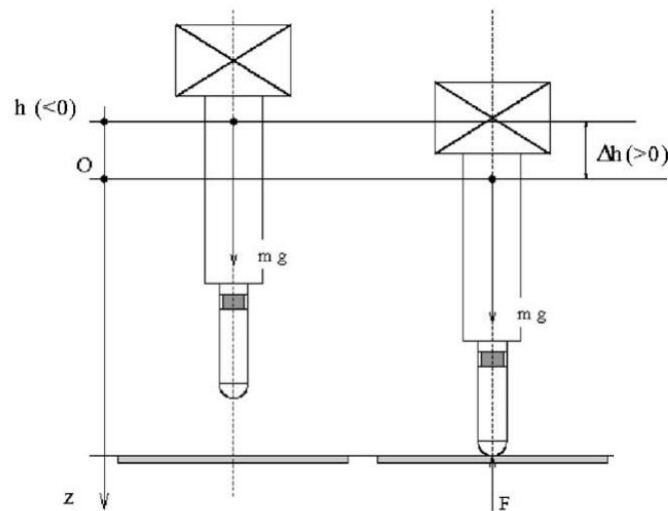


Figura 1.19. Schematizzazione della caduta dell'impattore²⁰

L'energia potenziale (E_p) del corpo fermo, prima della sua caduta, può essere calcolata attraverso la seguente espressione:

$$E_p = m \cdot g \cdot \Delta h$$

Dove m rappresenta la massa del corpo, g la costante di accelerazione gravitazionale e Δh l'altezza della caduta.

Trascurando forze dissipative come l'attrito con l'aria, i calcoli possono essere sviluppati utilizzando il principio di conservazione dell'energia meccanica. Durante la discesa infatti, l'energia potenziale si converte in energia cinetica (E_k) e si eguagliano quando il corpo arriva a contatto con il provino ($h=0$):

$$E_p = E_k = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \text{ al momento dell'impatto}$$

Data la massa del corpo e conoscendo l'altezza da cui cade, è possibile quindi ricavare la sua velocità al momento dell'urto con il campione²⁰:

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot E_k}{m}} = \sqrt{2 \cdot g \cdot \Delta h}$$

Durante l'urto, il laminato assorbirà parte dell'energia posseduta dal corpo impattante, prima sotto forma di deformazione elastica e poi di danneggiamento. L'impattatore rimbalzerà poi verso l'alto, fino ad una determinata altezza, come mostrato in *Figura 1.20*.

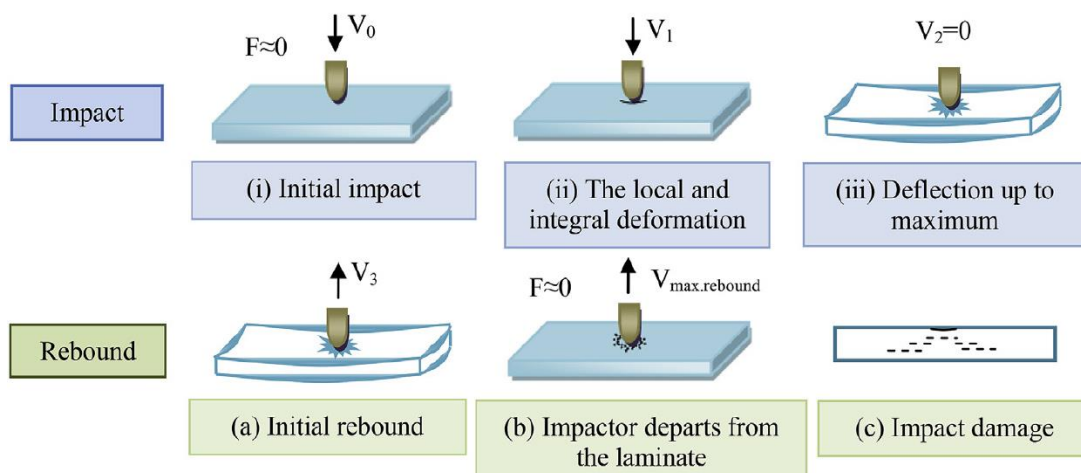


Figura 1.20. Rappresentazione schematica dei passaggi con cui avviene l'impatto ed il rimbalzo del corpo ²¹

Durante il rimbalzo, l'energia cinetica residua del corpo si converte in energia potenziale e la sua velocità diminuisce man mano che sale verso l'alto. Misurando l'altezza nel punto più alto del rimbalzo, situazione in cui la velocità del corpo è nulla, è possibile calcolare l'energia potenziale rimasta nell'impattatore. Per differenza rispetto a quella iniziale, si può infine determinare l'energia assorbita dal laminato in esame:

$$E_{assorbita} = E_p \text{ iniziale} - E_p \text{ finale}$$

Alternativamente, in maniera più rigorosa, è possibile calcolare l'energia assorbita dal materiale durante l'impatto attraverso l'utilizzo di una cella di carico opportunamente montata nella strumentazione, ovvero al di sotto della testa dell'impattatore. Tramite essa, si può misurare la forza esercitata dall'impattatore in funzione del tempo, mostrato in *Figura 1.21* come esempio.

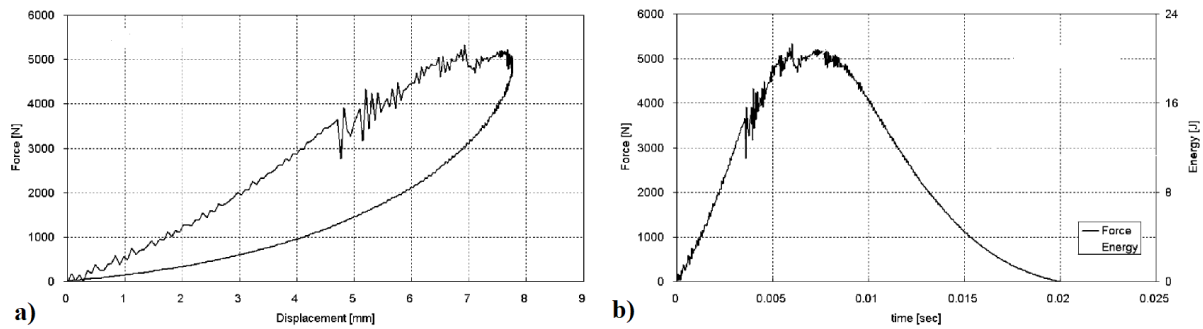


Figura 1.21. Diagrammi ottenuti mediante cella di carico in impatto con rimbalzo: (a) forza in funzione della deformazione del campione, (b) forza in funzione del tempo²⁰

Il grafico forza-spostamento a forma di anello chiuso mostrato in *Figura 1.21(a)* rappresenta la forza dell’impatto sulla deformazione del campione. L’area sottesa alla curva superiore corrisponde all’energia che il corpo trasmette al laminato, mentre l’area sottesa alla curva inferiore costituisce l’energia che il provino cede nuovamente all’impattatore e quindi l’energia che avrà quest’ultimo nel rimbalzo. L’area infine, compresa tra le due curve, rappresenta l’energia che ha assorbito il laminato²⁰.

Aumentando l’energia di impatto, aumenta la frazione di energia assorbita dal materiale e quindi si osserva un maggior danneggiamento della sua struttura, come riportato in *Figura 1.22*, in cui il *rapporto di assorbimento* viene definito come il rapporto tra l’energia dell’impatto e quella assorbita dal campione.

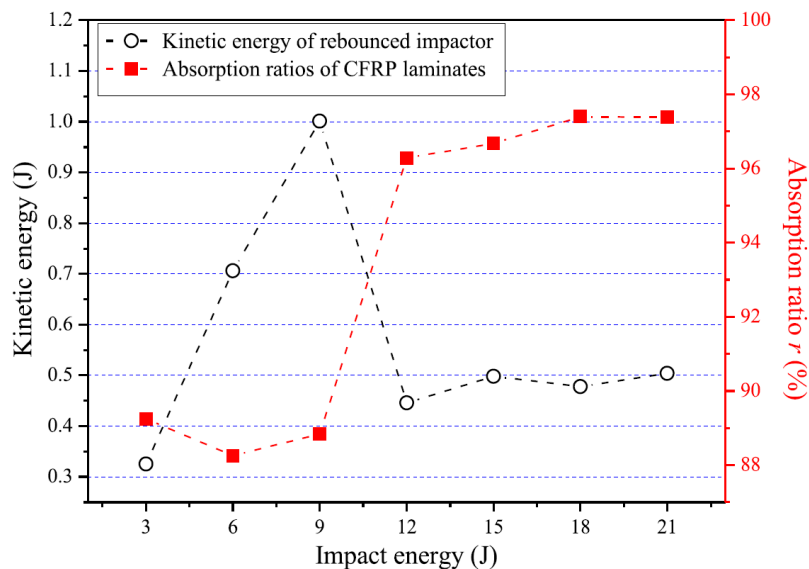


Figura 1.22. Rappresentazione dell’energia assorbita in funzione dell’energia di impatto²¹

Il laminato, in base alla sua struttura e composizione avrà una determinata *energia di soglia*, per cui al momento dell’impatto avviene la completa frattura del materiale senza che avvenga

il rimbalzo dell'impattatore²⁰. Questa situazione rappresenta il massimo valore di energia che il materiale è in grado di assorbire, in quanto la sua struttura deformandosi ha assimilato totalmente l'energia del corpo in caduta e l'ha dissipata mediante meccanismi di frattura. Se infine, l'impatto avviene con un'energia superiore a quello di soglia, si assiste allora alla perforazione del laminato.

1.2.5. Valutazione delle proprietà meccaniche dopo LVI

A seguito dell'impatto, può essere necessario valutare la resistenza residua del laminato, in modo da osservare lo sforzo che il materiale può ancora sopportare prima di arrivare a completa rottura. Il test generalmente più utilizzato per questo scopo è il CAI (*Compression After Impact*), in quanto la resistenza a compressione è la proprietà che risente maggiormente dei danneggiamenti alla struttura provocati dall'urto, a causa della facile deformazione degli strati delaminati¹⁴. Questa prova, come quella di impatto, è standardizzata seguendo la normativa AITM 1-0010¹⁶ (Figura 1.23). Per evitare la deformazione prematura degli strati superiori, è possibile utilizzare dei supporti sottili appoggiati vicino ai bordi del laminato.

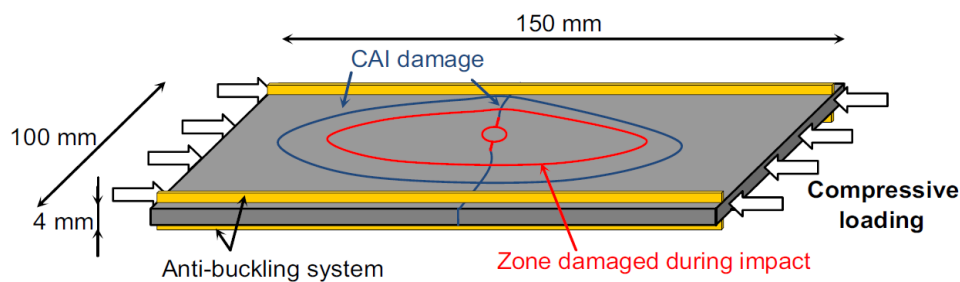


Figura 1.23. Prova CAI seconda normativa AITM 1-0010¹⁴

Nella fase iniziale della prova, si ha la deformazione per compressione degli strati interni delaminati. Durante questa fase il laminato risulta ancora planare e macroscopicamente non si osservano danneggiamenti causati dalla prova. Aumentando progressivamente il carico di compressione si verifica il fallimento delle fibre orientate nella direzione dello sforzo applicato e la formazione di cricche nella zona danneggiata in precedenza dall'impatto. Nella fase finale della prova, le cricche formatesi propagano in direzione ortogonale al carico. A questo punto risultano osservabili macroscopicamente e portano infine alla completa rottura del laminato¹⁴.

1.3. Soluzioni per ridurre i danni da impatto

Come visto nei paragrafi precedenti, anche impatti di bassa energia possono portare alla formazione di micro-cricche nella struttura di un laminato composito. Spesso, questi piccoli danneggiamenti non risultano visibili a occhio nudo e nel tempo possono portare alla rottura improvvisa del materiale anche sotto l'effetto di piccoli sforzi. Diventa quindi indispensabile lo sviluppo di tecniche in grado di valutare e monitorare lo stato di salute del composito. È possibile studiare inoltre l'incorporazione di materiali tenacizzanti nella struttura del laminato, in modo da migliorarne il comportamento ad impatto e aumentare l'energia che questo è in grado di assorbire prima di giungere a rottura.

1.3.1. Structural Health Monitoring (SHM)

Con il termine *Structural Health Monitoring (SHM)*, ci si riferisce ad un processo di implementazione di strategie per l'identificazione del danno in una struttura o sistema meccanico. L'evoluzione tecnologica dell'SHM è stata improntata sulla ricerca di soluzioni in grado di rilevare il danno nelle strutture impiegando il minor tempo possibile, in modo da notificare all'operatore il danno subito dalla struttura del materiale.

Le tecnologie SHM in letteratura riguardano una vasta gamma di sensori, i quali possono rispondere a differenti parametri fisici come suono, vibrazione, elettromagnetismo, luce o altri²². Tuttavia, la maggior parte delle tecniche selezionate prevedono la verifica del componente previo smontaggio per effettuare i test e valutarne lo stato. Per questo motivo, vi è uno sviluppo sempre più consistente verso strutture e materiali *smart* che possano fornire informazioni in tempo reale o, comunque, continuative nel tempo. Questi materiali vengono progettati e chimicamente modificati in modo da rispondere a determinate sollecitazioni esercitate dall'ambiente che li circonda. Il materiale quindi, risponde alla sollecitazione modificando una o alcune sue proprietà, che possono essere meccaniche, elettriche, magnetiche, chimiche o termiche²³.

Nella categoria dei laminati compositi, un esempio rilevante è costituito dai sensori piezoelettrici, grazie alla loro capacità di provocare variazioni di voltaggio quando subiscono deformazioni meccaniche²⁴. Grazie alla loro flessibilità e facilità di utilizzo come sensori, per determinate applicazioni i materiali piezo-polimerici ultimamente vengono preferiti a quelli piezo-ceramici. In un lavoro di tesi precedente²⁴, ad esempio si è studiato lo sviluppo e la caratterizzazione di un sensore piezo-polimerico all'interno di laminati GLARE.

1.3.2. Metodi di tenacizzazione di laminati compositi

Mediante SHM è quindi possibile monitorare lo stato di salute della struttura del materiale, in modo da poter prendere accorgimenti adeguati o sostituire il pezzo prima che si verifichi il fallimento del manufatto durante l'uso. Tuttavia, sono stati studiati anche metodi di tenacizzazione del laminato, con lo scopo di migliorarne la resistenza al danneggiamento e prevenire quindi la rottura, allungando la vita d'uso del pezzo.

Un metodo di rinforzo attraverso lo spessore del laminato, ad esempio, può essere effettuato mediante lo *Z-pinning*. Questo metodo prevede l'inserimento di chiodi metallici oppure in carbonio già curato attraverso i vari strati del laminato. La resistenza a frattura interlaminare aumenta notevolmente, anche fino al 500%, tuttavia le proprietà meccaniche nel piano calano circa del 5-15%²⁵. Questa tecnica non previene la formazione delle cricche, ma ne ostacola la propagazione in maniera efficace.

Sono stati sviluppati, inoltre, numerosi metodi di tenacizzazione della matrice, mediante l'inserimento di altri materiali tra gli strati del laminato. Le matrici termoindurenti, come quella epossidica, essendo altamente reticolate portano alla formazione di un materiale molto rigido e fragile. Miscelando una gomma o un polimero termoplastico nella matrice non curata, è possibile ottenere, in seguito alla reticolazione, un notevole aumento della resistenza a frattura interlaminare. Durante la cura della resina infatti, avviene una separazione di fase, in cui si formano piccole particelle di polimero gommoso o termoplastico legate chimicamente alla matrice²⁶. La tenacizzazione del laminato avviene grazie al meccanismo di deformazione plastica delle particelle formatesi. Esse infatti, assorbono l'energia durante l'urto per deformarsi plasticamente, smussando le cricche e riducendo la concentrazione di stress localizzato.

In un precedente lavoro di ricerca ad esempio, nanofibre di policaprolattone (PCL) sono state poste tra i vari strati di un laminato costituito da fibre di vetro e resina epossidica (GFRP). Durante la cura, le nanofibre di PCL acquisiscono forma sferica, formando tante piccole particelle disperse nella matrice²⁷. Sottoponendo poi i laminati ad impatti a bassa velocità con diversa energia, si è osservato che i GFRP tenacizzati con PCL presentano una superficie di danneggiamento molto inferiore rispetto al composito non tenacizzato, come mostrato in *Figura 1.24*. L'area del danno nell'impatto a 24J nel GFRP tenacizzato risulta il 26% inferiore rispetto a quello non tenacizzato sottoposto al medesimo urto²⁷.

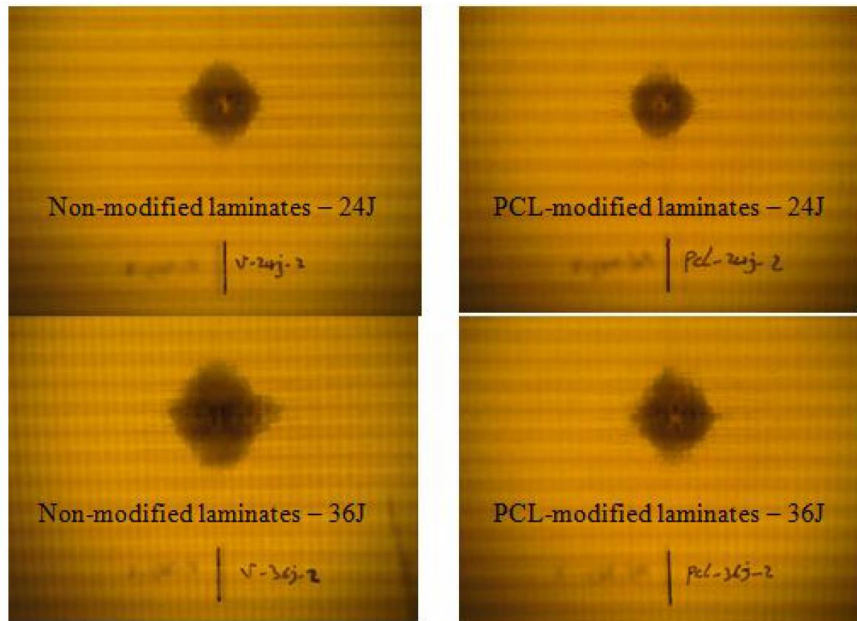


Figura 1.24. Confronto dell'area di danneggiamento di GFRP tenacizzati con PCL sottoposti ad LVI a diversa energia ²⁷

Tuttavia, l'aggiunta di un polimero gommoso o termoplastico porta ad una riduzione delle proprietà meccaniche nel piano oltre che ad una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) della matrice e quindi ad una temperatura di utilizzo minore.

Infine, un altro metodo per migliorare il comportamento del laminato agli urti e frattura è dato dall'inserimento di uno strato di fibre di un altro materiale tra gli strati del rinforzo principale. Un esempio, illustrato in *Figura 1.25*, mostra uno strato di fibre corte di Kevlar tra gli strati di fibre di carbonio di un CFRP.

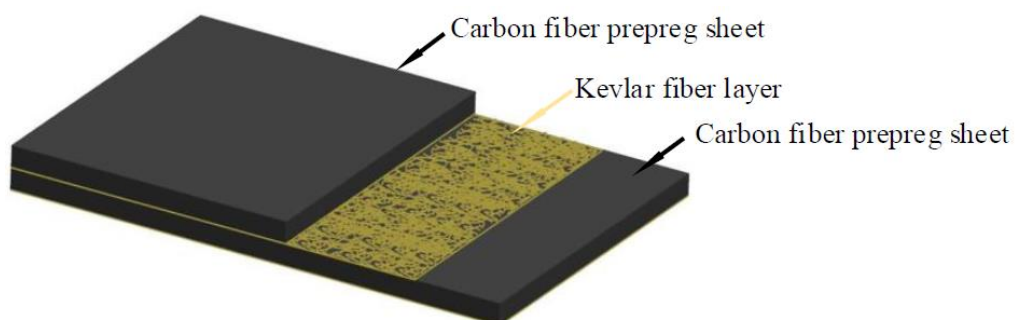


Figura 1.25. Rappresentazione della struttura di un laminato CFRP rinforzato con uno strati fibre corte di Kevlar ²⁸

Test di impatto a bassa velocità su questo laminato hanno mostrato che l'impronta lasciata dall'impattatore risulta essere minore rispetto al medesimo CFRP senza la presenza del Kevlar²⁸. Le fibre corte inoltre ostacolano la propagazione delle cricche, portando ad una superficie di danneggiamento minore quando l'impatto supera un certo valore di energia. La prova di compressione dopo impatto (CAI) mostra, infine, che i laminati rinforzati con Kevlar hanno una resistenza maggiore rispetto al medesimo composito senza le fibre corte di Kevlar²⁸.

2. SCOPO DELLA TESI

I materiali compositi vengono sempre più utilizzati in diverse applicazioni al posto dei metalli convenzionali, soprattutto nei settori in cui la leggerezza finale del componente è fondamentale. La comprensione del loro comportamento a seguito di sollecitazioni meccaniche fuori dal piano (impatti) ed il meccanismo con cui avviene il loro danneggiamento diventa quindi fondamentale per migliorarne le proprietà e ridurre il rischio di fallimento durante la vita d'uso.

Nel presente lavoro di tesi è stato studiato il comportamento all'impatto di laminati compositi di varia natura, valutando il danneggiamento ad impatti a bassa velocità.

Al fine di migliorare le proprietà dei materiali compositi sono stati adottati diversi approcci: si è infatti valutata la modifica di laminati ottenuti a partire da preimpregnati in fibra di carbonio e resina epossidica tramite introduzione di strati eterogenei a base di diversi composti, come preimpregnati in rete metallica (rame), o film di polimeri termoplastici o elastomerici.

È stata valutata anche la possibilità di accoppiamento della fibra di carbonio con fibre poliaramatiche in strati sequenziali o la prestazione di queste ultime senza l'ausilio del carbonio. È stata considerata la prestazione di tessuti ibridi che contengano in trama e ordito filati ibridi a base di tecnopolimeri e fibra di carbonio, nonché l'utilizzo di tessuti ottenuti da fibre naturali come il lino preimpregnati di precursori di resina epossidica.

È importante sottolineare che tutti i materiali utilizzati per il presente lavoro hanno la caratteristica di essere reperibili commercialmente e quindi possono tutti avere un immediato riscontro applicativo, qualora le prestazioni del composito dimostrino un importante miglioramento rispetto allo stato dell'arte.

I diversi campioni sono stati prodotti per laminazione e curati in autoclave, per poi essere sottoposti ad impatti a differente energia, con l'obiettivo di causare nel materiale delle fratture senza però arrivare al completo cedimento strutturale (non si vuole dunque superare l'energia di soglia per il cedimento della struttura). Lo scopo delle prove è stato quello di valutare l'energia assorbita dai diversi compositi e la loro deformazione quando sottoposti ad un carico impulsivo. Si è quindi valutato l'effetto della presenza di materiali termoplastici o gommosi all'interno del laminato, oltre all'uso di rinforzi fibrosi diversi dalla fibra di carbonio, come fibre organiche aromatiche o di origine naturale, al fine di individuare la migliore strategia per il miglioramento della prestazione ad impatto di CFRP.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Provini per il miglioramento del comportamento ad impatto

Allo scopo di migliorare il comportamento a impatto di CFRP sono stati prodotti diversi provini, a partire dal campione di riferimento composto semplicemente di un laminato in fibra di carbonio come di seguito definito:

- Laminato in fibra di carbonio (CFRP Riferimento): composito realizzato con due pelli di preimpregnato in resina epossidica e fibra di carbonio T700, 630 g/m^2 . Questo materiale è stato prodotto secondo specifiche standard comuni alle più diffuse produzioni industriali che fanno uso di compositi.

Al fine di migliorare le proprietà del materiale sono stati applicati diversi approcci, fra cui l'inserimento di strati funzionali/strutturali fra due pelli analoghe a quelle del riferimento: questi provini avranno uno spessore e un peso leggermente maggiore di quello del CFRP Riferimento. I materiali utilizzati per l'intercalazione delle pelli di carbonio sono i seguenti:

- Laminato in fibra di carbonio e rete metallica (Rete): composito realizzato con due pelli di preimpregnato in resina epossidica e di fibra di carbonio T700, 630 g/m^2 , tra le quali è stata inserita una sottile rete metallica in rame anch'essa impregnata di resina epossidica.

- Laminato in fibra di carbonio e PVB (PVB): composito realizzato con due pelli di preimpregnato in resina epossidica e di fibra di carbonio T700, 630 g/m^2 , tra le quali è stato inserito un film di polimero termoplastico polivinilbutirrale (PVB) 275 g/m^2 .

- Laminato in fibra di carbonio e Smacwrap (Smacwrap): composito realizzato con due pelli di preimpregnato in resina epossidica e di fibra di carbonio T700, 630 g/m^2 , tra le quali è stato inserito uno strato di materiale gommoso reticolato, chiamato Smacwrap.

- Laminato in fibra di carbonio e Kraibon (Kraibon): composito realizzato con due pelli di preimpregnato in resina epossidica e di fibra di carbonio T700, 630 g/m^2 , tra le quali è stato inserito uno strato di materiale gommoso non reticolato (elastomero termoplastico), chiamato Kraibon.

Un diverso approccio, che prevede la modifica del materiale di rinforzo in aggiunta/sostituzione alla fibra di carbonio, è stato inoltre adottato in alternativa ai precedenti provini. In questo caso sono state impiegate diverse fibre oltre o in sostituzione alle fibre di carbonio T700 precedentemente utilizzate, come di seguito elencato:

- Laminato in fibra di carbonio e Zylon (CFRP+Zylon): composito realizzato con una pelle di fibra di carbonio T700, 630 g/m² ed una pelle di Zylon 300 g/m², e resina epossidica. Questo approccio è stato adottato perché rappresenta lo stato dell'arte nella modifica dei CFRP adottata in Formula 1 per il miglioramento delle proprietà all'urto dei compositi.

- Laminato in fibra di Zylon (Zylon): composito realizzato con quattro pelli di fibra di Zylon 300 g/m² e resina epossidica. La scelta di utilizzare 4 lamine di preimpregnato deriva dalla necessità di voler replicare il più possibile la grammatura originale del CFRP Riferimento (2x630 g/m²). Questo composito non contiene affatto fibra di carbonio.

- Laminato in fibra di carbonio e Dyneema (Dyneema): composito realizzato con sette pelli di fibra di carbonio T700 intrecciate con fibre di polietilene ad altissimo peso molecolare UHMWPE (Dyneema). Il tessuto è formato dall'82% di fibra di carbonio e 18% da Dyneema impregnati con resina epossidica.

- Laminato in fibra di lino (Lino): composito realizzato con fibra di lino e resina epossidica, non contenente fibra di carbonio.

I diversi approcci utilizzati hanno portato a campioni di peso e spessore leggermente diversi, ma tutti compresi in un range fra 1,3 e 2,7 mm.

Un ulteriore provino intercalato con uno strato di schiuma rigida in polimetacrilamide: il riempitivo però ha uno spessore di circa 10mm, e questo ha creato molti problemi nell'analisi di questo prodotto che, in via preliminare non ha comunque portato a miglioramento prestazionali. Per questo motivo non viene riportato lo studio di questo campione nei paragrafi a seguire.

3.2. Caratterizzazione termica (TGA e DSC) e dinamico-meccanica (DMA) dei laminati

I diversi laminati sono stati caratterizzati mediante analisi termiche e dinamico-meccanica, al fine di comprendere se l'utilizzo di materie prime diverse e accoppiate fra loro potesse dar luogo a problemi di scarsa qualità del materiale reticolato e comprometterne le prestazioni a monte. L'analisi di calorimetria a scansione differenziale (DSC) è in grado di rilevare tutti i fenomeni esotermici o endotermici che coinvolgono il campione. Permette quindi di osservare la temperatura di transizione vetrosa (T_g) della resina, rappresentata da un andamento a gradino nel grafico, illustrato in *Figura 3.1*, oltre ad eventuali problemi di reticolazione non completa.

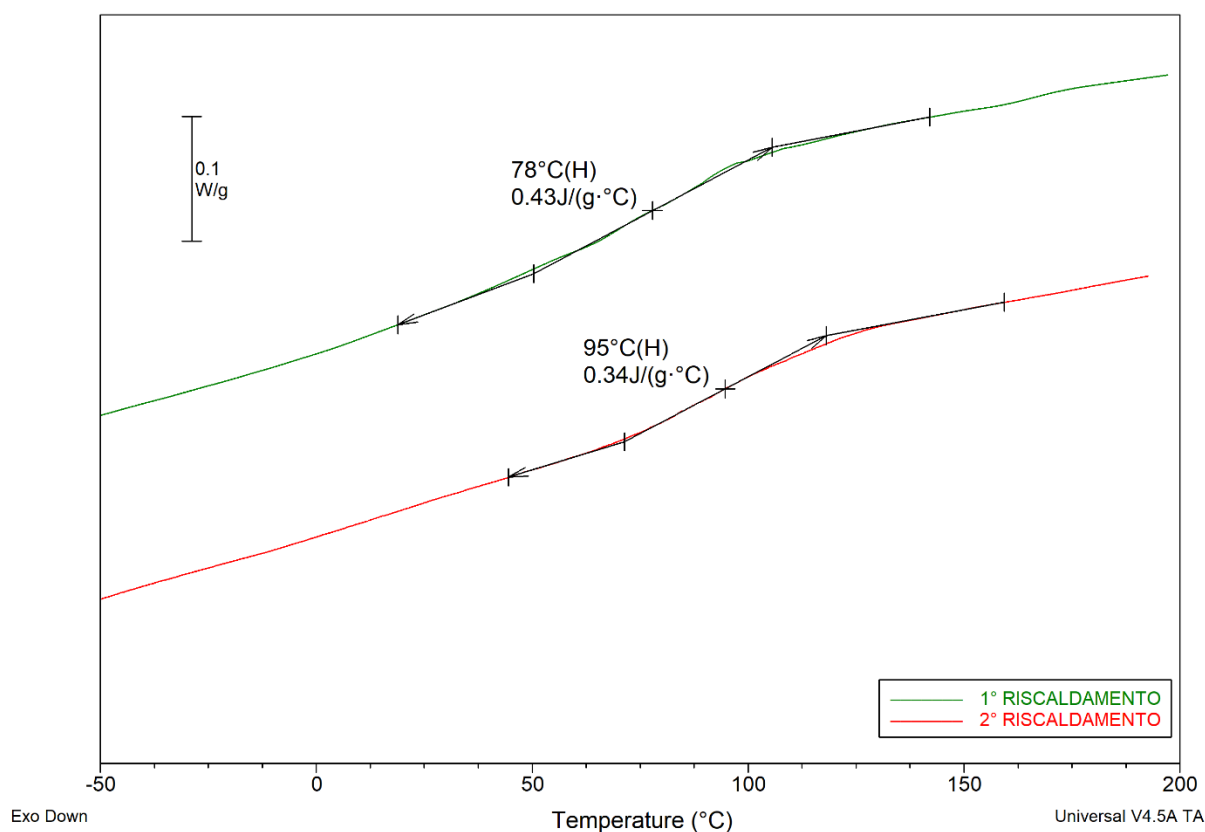


Figura 3.1. Termogramma DSC del primo e secondo riscaldamento sul campione CFRP Riferimento

Il valore di temperatura di transizione vetrosa (T_g) riscontrato per il CFRP Riferimento è di 78°C in prima scansione e 95°C in seconda. Questa differenza può essere dovuta alla presenza di leggera reticolazione residua della resina, che quindi completa la cura durante la prima rampa di riscaldamento, pur non evidenziandosi segnali significativi di natura esotermica. Questo andamento è stato osservato, in modo più o meno evidente, in tutti i laminati caratterizzati.

Ovviamente, ai fini del presente lavoro, la T_g da tenere in considerazione sarebbe quella di scansione, poiché è rappresentativa del materiale nella sua vita d'uso, ma non sempre è possibile determinarla con facilità dal termogramma registrato.

Di seguito, in *Figura 3.2*, vengono riportati i termogrammi DSC del secondo riscaldamento di alcuni dei laminati utilizzati. È da notare che il provino con il polivinilbutirrale (PVB) presenta due valori di transizione vetrosa: la prima a circa 50°C corrisponde a quella del PVB, la seconda a 87°C invece corrisponde a quella della matrice. In tutti gli altri casi si nota che l'utilizzo di eteromateriali non impatta significativamente sulla forma del termogramma e i valori di T_g ottenuti sono abbastanza simili.

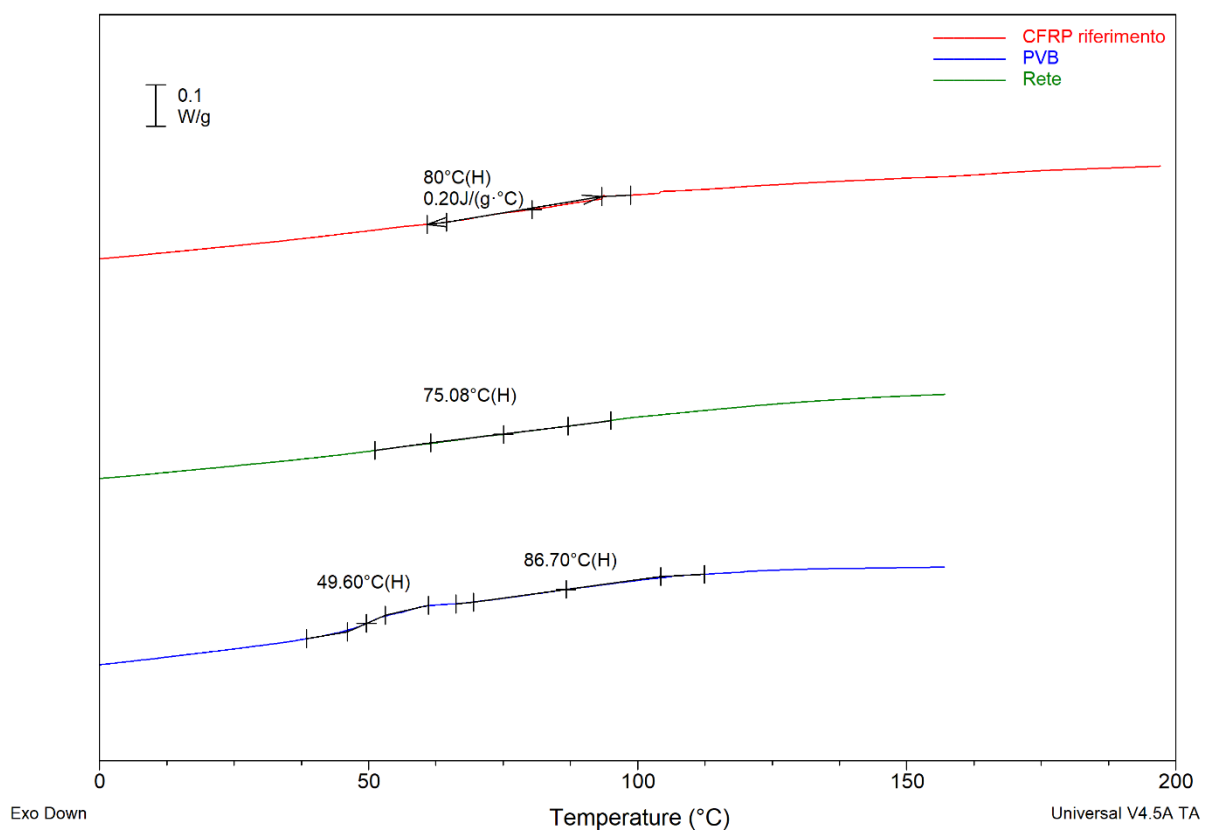


Figura 3.2. Termogrammi DSC del primo riscaldamento dei laminati CFRP, Rete, PVB

I termogrammi dei laminati con all'interno uno strato gommoso sono invece riportati in *Figura 3.3*. Anche in questo caso si può notare la presenza di due transizioni a gradino, dovute, rispettivamente, alla T_g del materiale gommoso e alla resina. Come nel caso del PVB precedentemente discusso, questa osservazione suggerisce che il materiale intercalato non si mescoli omogeneamente alla resina, ma rimanga eterofasico rispetto alle componenti del composito.

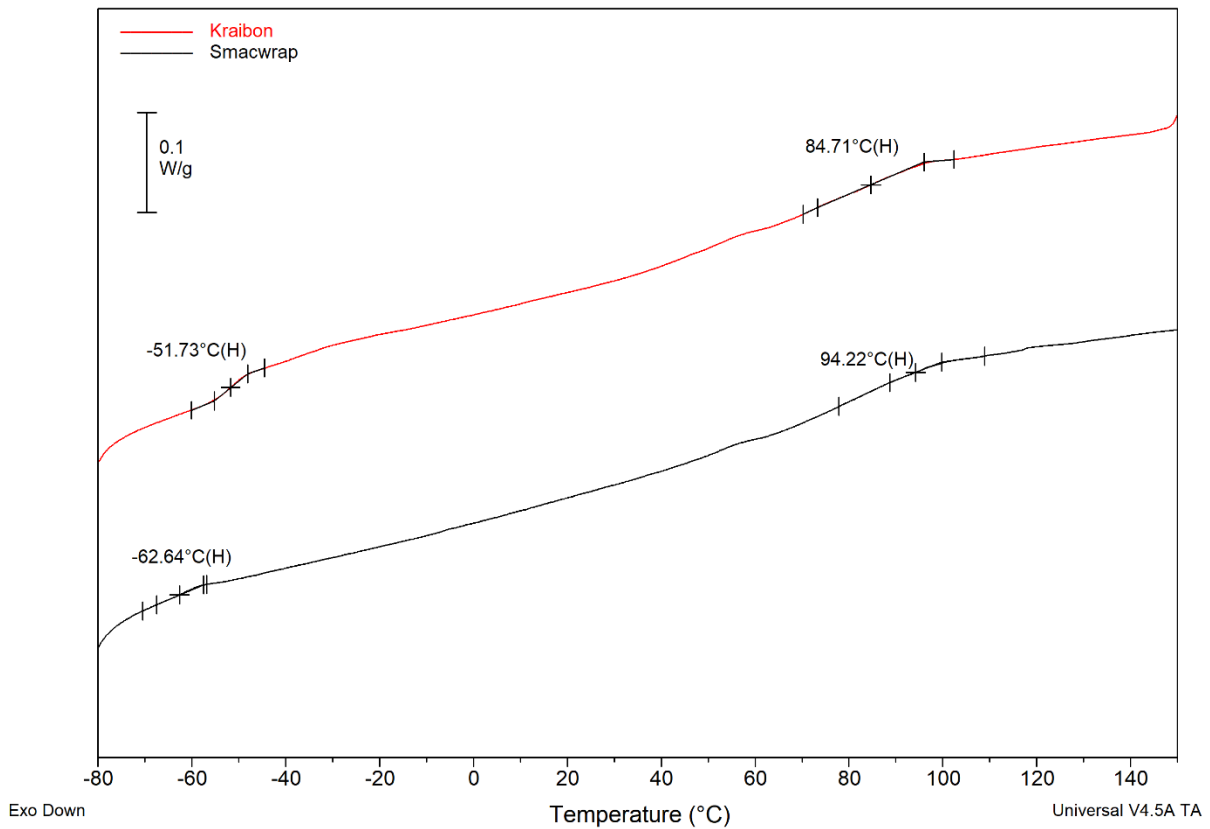


Figura 3.3. Termogrammi DSC del primo riscaldamento dei laminati Kraibon e Smacwrap

I termogrammi dei laminati con un tipo di rinforzo fibroso differente dalla fibra di carbonio sono riportati in *Figura 3.4* e *Figura 3.5*. In quest'ultimo caso si può notare, in prima scansione un forte segnale endotermico verso i 140°C, dovuto alla fusione delle fibre di Dyneema nel laminato. Nella seconda rampa di riscaldamento, il fenomeno si presenta in maniera più evidente, in quanto si osserva il picco di fusione delle fibre di Dyneema a circa 136°C. Quest'ultimo segnale inoltre risulta sovrapposto alla regione tipica della T_g della resina, come osservato sulla base degli analoghi compositi a base epossidica, e di conseguenza in questo caso la T_g della matrice non è determinabile.

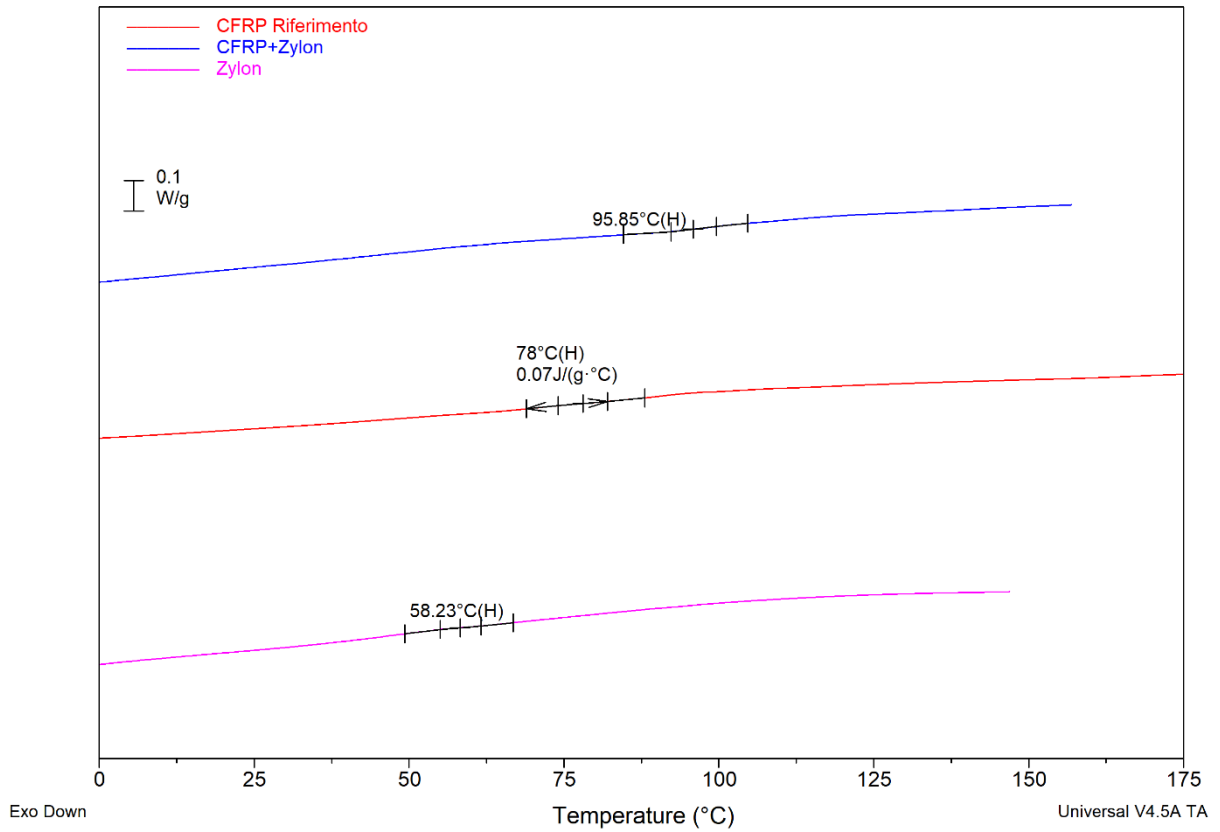


Figura 3.4. Termogrammi DSC del primo riscaldamento dei laminati CFRP Riferimento, CFRP+Zylon, Zylon

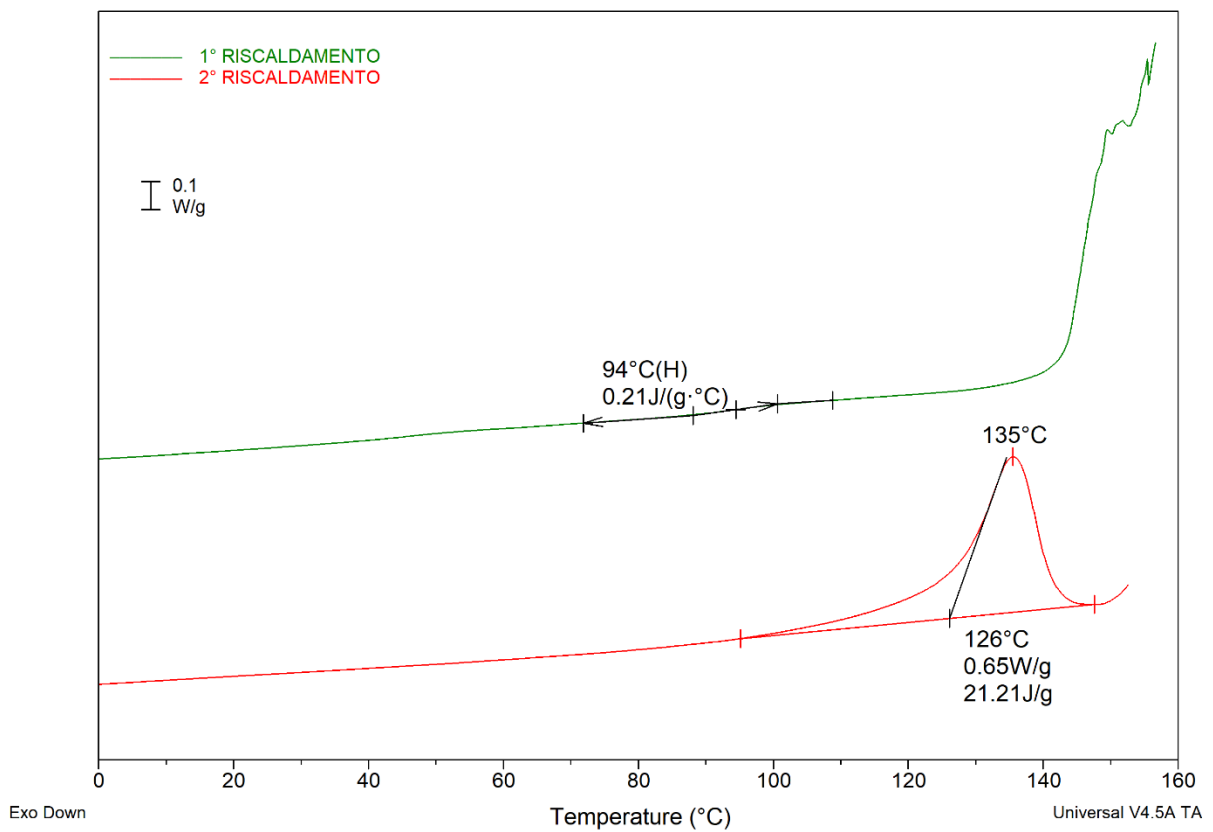


Figura 3.5. Termogrammi DSC del primo e secondo riscaldamento del laminato con Dyneema

Si riportano infine i termogrammi della prima e seconda scansione del laminato con fibra di lino. Nel primo riscaldamento risulta evidente la presenza di acqua contenuta nel campione, che porta alla formazione di un segnale endotermico molto ampio tra circa i 100° ed i 150°C. A seguito dell'evaporazione dell'acqua, questo segnale non è presente in seconda scansione ed è quindi possibile determinare la T_g della resina.

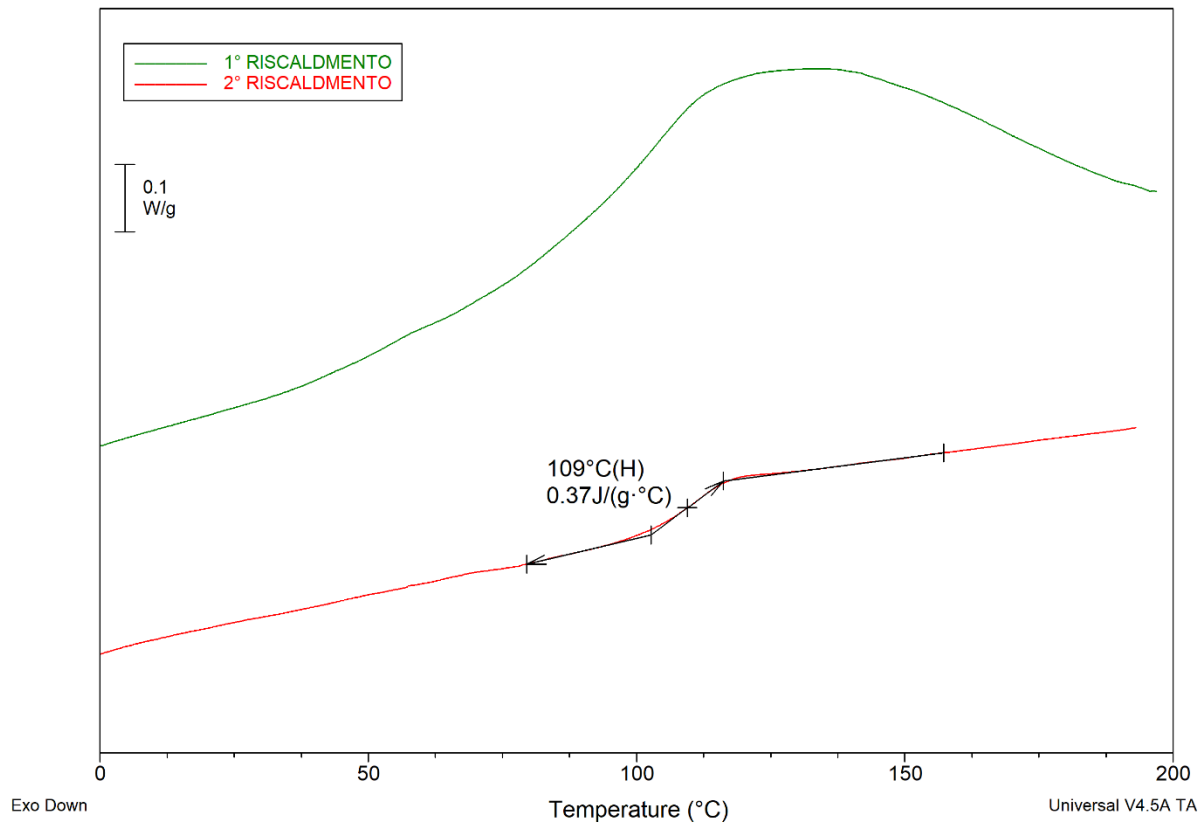


Figura 3.6. Termogrammi DSC del primo e secondo riscaldamento del laminato con fibra di lino

Una determinazione più accurata della T_g , associata anche alla valutazione dell'andamento delle proprietà meccaniche in funzione della temperatura può essere effettuata tramite analisi dinamico-meccanica (DMA). Tramite questa tecnica infatti si osserva l'andamento del modulo conservativo (E') e dissipativo (E'') in funzione della temperatura. Generalmente, con matrici termoindurenti E' si attesta ad un valore circa costante al di sotto della T_g , poi diminuisce drasticamente quando si raggiunge e supera la T_g , come mostrato in *Figura 3.7*.

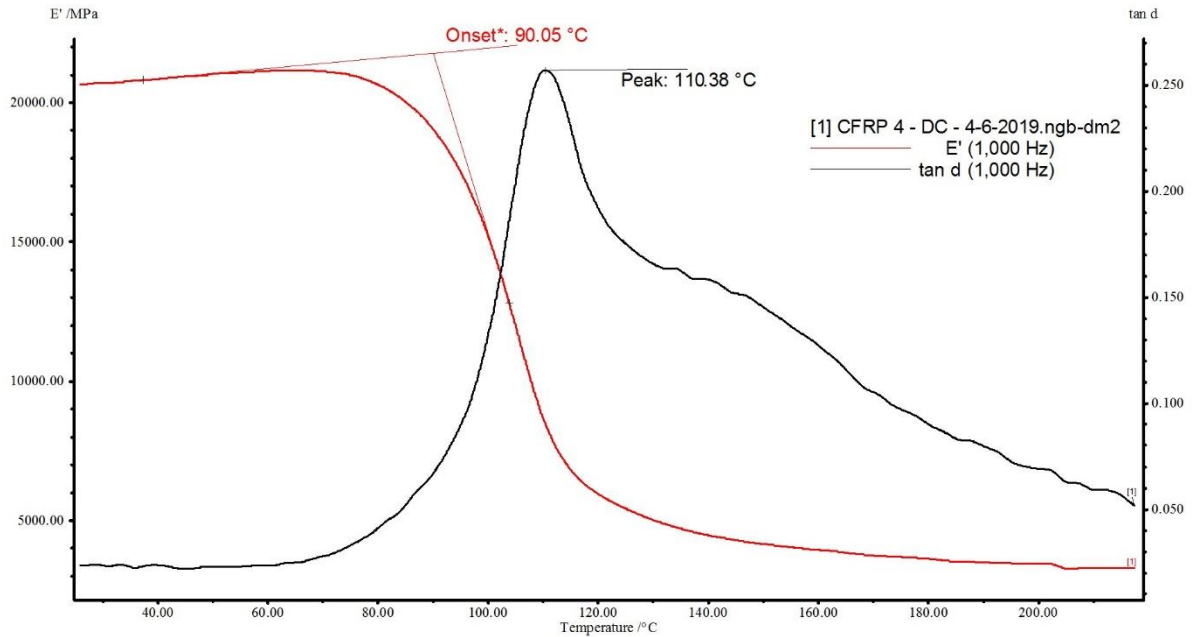


Figura 3.7. Grafico DMA del laminato CFRP.

Dall'analisi del CFRP Riferimento si può osservare come il modulo elastico E' inizia a calare in prossimità dell'intervallo di temperature interessate dalla transizione vetrosa della matrice (T_{onset} di 90°C). Questo valore è un indice della massima temperatura a cui può essere utilizzato il materiale, in quanto in sua prossimità, si ha un grosso calo delle proprietà meccaniche. La curva di $\tan(\delta)$, invece, rappresenta il rapporto tra il modulo E'' ed E' e raggiunge il valore di massimo nell'intervallo di T_g , dove grazie alla maggiore mobilità delle macromolecole, si ha un aumento del modulo dissipativo (E'') ed il calo di quello conservativo (E'). Anche la temperatura di picco della $\tan(\delta)$, in questo caso corrispondente a 110°C , può essere utilizzato per esprimere la T_g della resina, tenendo ben presente che però a questa temperatura il composito non può più essere utilizzato a causa delle bassissime proprietà meccaniche.

Di seguito vengono riportati i grafici delle prove DMA eseguite sui laminati in esame (*Figure 3.8-3.10*).

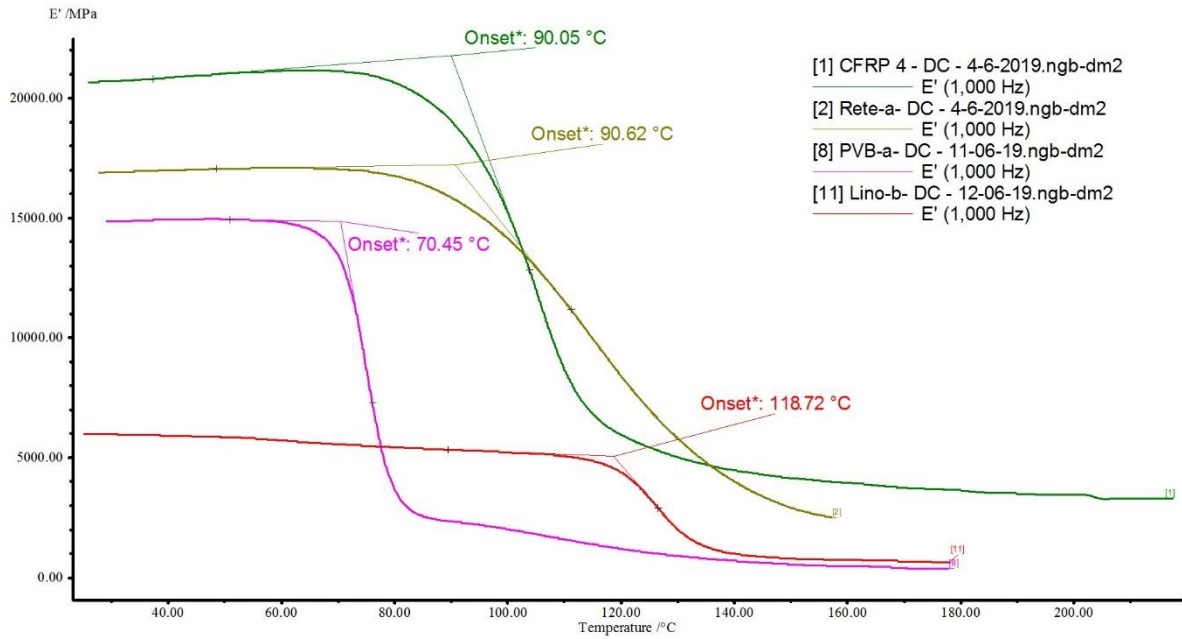


Figura 3.8. Grafico DMA, confronto di E' dei laminati CFRP, Rete, PVB, Lino.

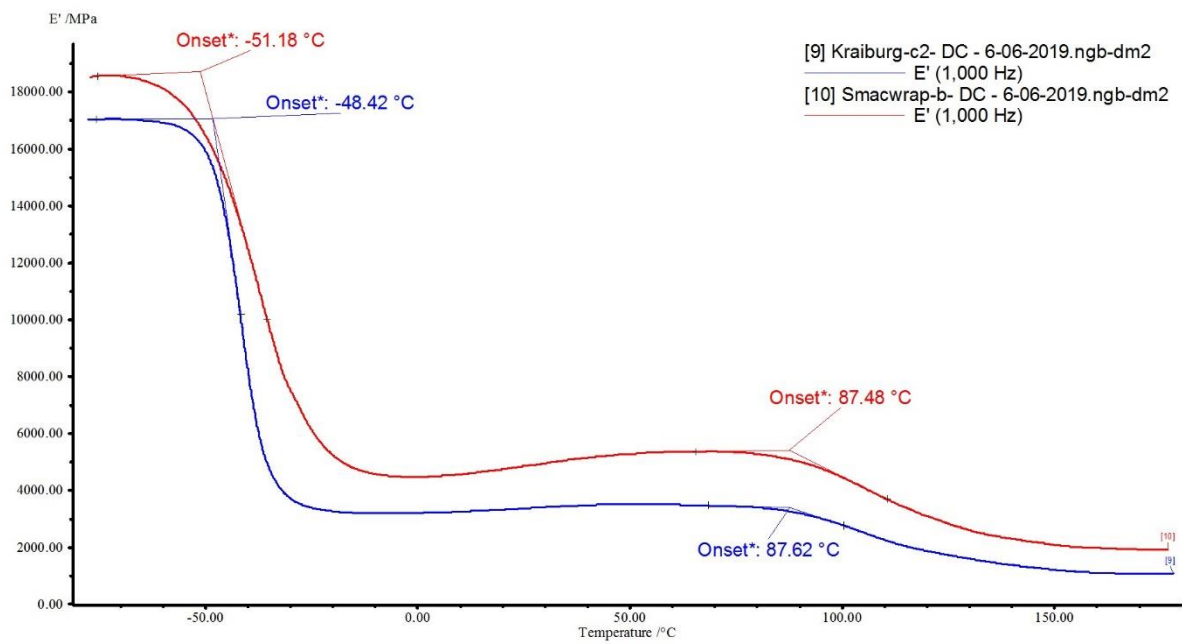


Figura 3.9. Grafico DMA, confronto di E' di laminati Kraibon e Smacwrap.

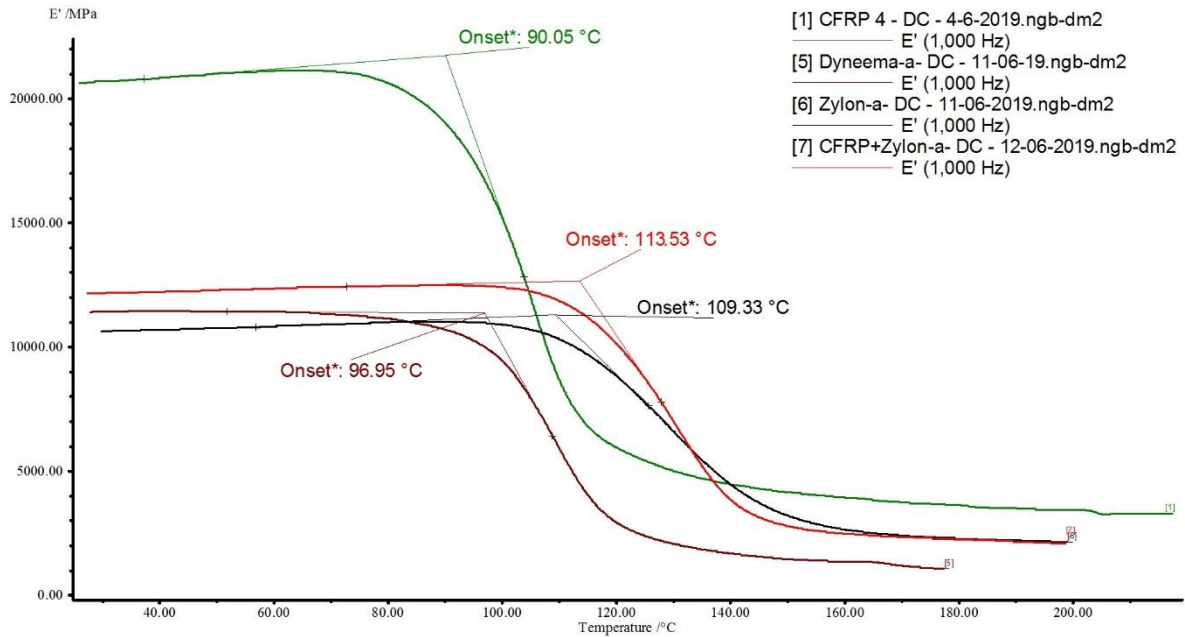


Figura 3.10. Grafico DMA, confronto di E' dei laminati CFRP, Dyneema, Zylon, CFRP+Zylon.

Si può osservare che i laminati con Kraibon e Smacwrap presentano un modulo conservativo E' simile al CFRP di riferimento solo al di sotto della T_g della gomma (circa $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$). A temperatura ambiente, invece, presentano un E' di circa 3000 MPa e risultano quindi meno rigidi rispetto agli altri campioni.

Su un laminato in lino, infine, è stato eseguito il campionamento per l'analisi termogravimetrica (TGA). Questo tipo di rinforzo fibroso infatti risulta essere molto igroscopico. La presenza di acqua assorbita dal lino può portare ad un peggioramento dell'adesione rinforzo-matrice all'interfaccia e di conseguenza una diminuzione delle proprietà del materiale, oltre ad una inibizione della reazione di reticolazione della resina epossidica. Con relativo abbassamento della T_g . La prova è stata eseguita con l'obiettivo di determinare l'eventuale percentuale di acqua presente ed osservare poi la degradazione del campione, anche in confronto con fibre di carbonio e tecnopolimeri che sono note per la loro stabilità termica.

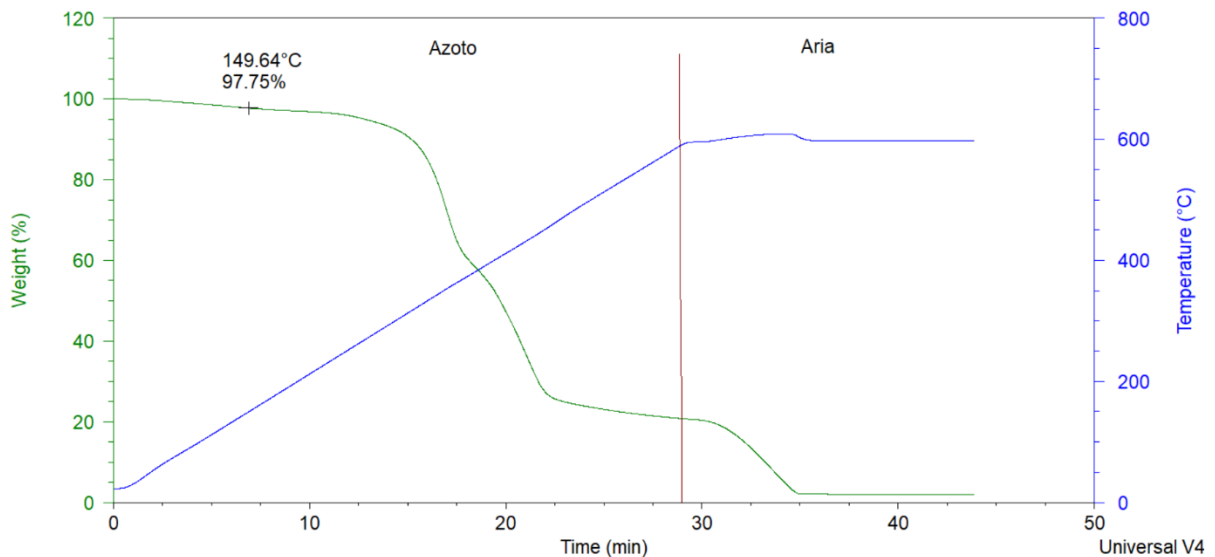


Figura 3.11. Grafico dell'analisi TGA effettuata sul laminato in lino.

Il riscaldamento è stato effettuato in azoto e la perdita del 2,25% in peso a circa 150°C è dovuta all'umidità assorbita dalle fibre di lino, mentre la degradazione vera e propria inizia in prossimità dei 300°C. Raggiunti i 600°C si è poi passati in atmosfera ossidante utilizzando aria, ottenendo la degradazione completa del campione, poiché in questo caso le fibre di natura cellulosica non resistono intatte in aria ad elevata temperatura.

La perdita iniziale attribuita all'acqua resta comunque rilevante, soprattutto considerando che ci potrebbero essere anche limitazioni diffusive che portano ad una sottostima dell'effettivo contenuto di acqua. Questo fatto potrebbe però seriamente inficiare la qualità del composito durante la vita d'uso.

3.3. Test di impatto a bassa velocità

Lo studio del comportamento ad impatto a bassa velocità dei diversi laminati compositi è stato eseguito mediante una apposita *drop weight* realizzata in casa, mostrata in *Figura 3.12a*. Tale apparato è costituito da un tubo guida che permette di garantire la direzione dell'impattatore durante il lancio e di guidare il punto di impatto. Il tubo è forato lateralmente per consentire anche la misura dell'altezza del rimbalzo dell'impattatore a seguito del contatto con il provino. I campioni da sottoporre alla prova sono costituiti da sottili lastre di differenti laminati compositi, con forma quadrata e dimensioni 15cm x 15cm e spessore tra 1 mm e 3 mm. Essi sono stati posti su un apposito sostegno e fissati mediante sottili sbarre d'acciaio (*Figura 3.12b*). Come descritto in precedenza, le prove sono state eseguite con l'obiettivo di causare una "crepa" nel materiale, senza però che ne avvenga la completa frattura o perforazione. Si è deciso di mantenere costante la massa del corpo impattante, svolgendo prove a diversa altezza di caduta, fino ad ottenere il risultato desiderato. In base alla composizione del laminato e del suo comportamento ad impatto, durante le prove essi sono stati fissati al sostegno da entrambi i lati oppure ancorandone solo uno. In questo modo, lasciando l'altro lato del campione libero, al provino è permessa una maggiore libertà di deformazione durante l'urto.

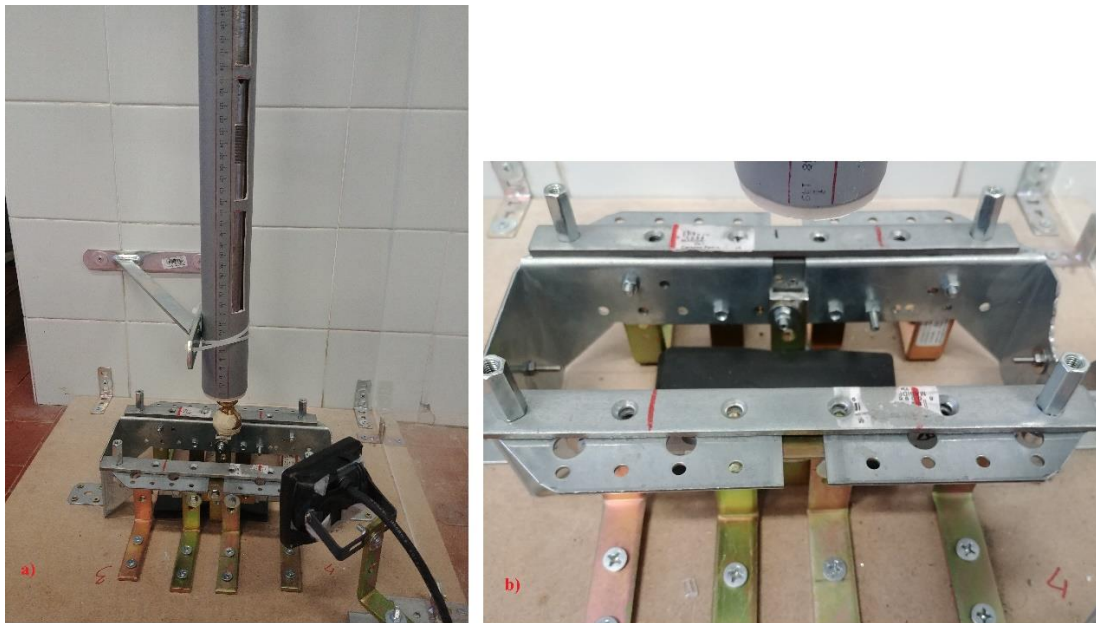


Figura 3.12. a) Drop weight utilizzata per le prove d'impatto, b) particolare del supporto usato per vincolare il laminato

Tramite una telecamera posta vicino all'installazione, è stato possibile registrare il video dell'intera sequenza dell'urto e del danneggiamento del laminato. Dal video, infatti, sono stati

estratti i fotogrammi (*frames*) relativi all'impatto, in modo da valutare la massima deformazione del provino. Questo valore è stato ottenuto tramite l'utilizzo di un software per modifica ed analisi di immagini.

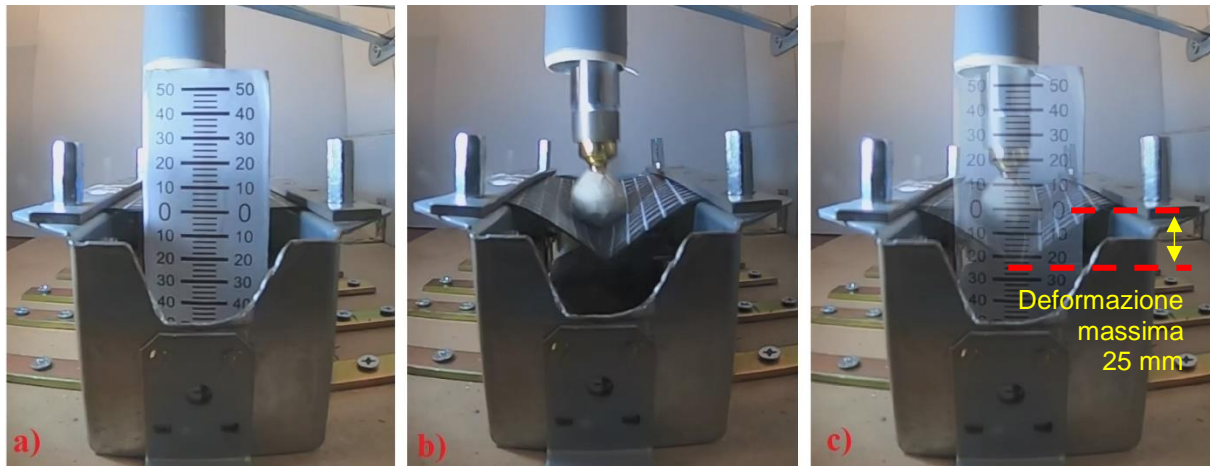


Figura 3.13. a) Fotogramma con la scala sul laminato prima dell'impatto, b) fotogramma di massima deformazione durante l'impatto, c) sovrapposizione dei fotogrammi (a) e (b) per la determinazione del valore di massima deformazione

La foto del laminato con agganciata la scala di misura (*Figura 3.13a*) è stata sovrapposta all'immagine del laminato nel momento di massima deformazione (*Figura 3.13b*). In questo modo è stato possibile ottenere un valore più accurato (*Figura 3.13c*), in quanto il posizionamento della scala è effettivamente nel punto di massima flessione e non diventa più rilevante la distorsione dell'immagine dovuta all'obiettivo grandangolare della videocamera che si avrebbe posizionando una scala di riferimento in un punto diverso del sistema, con una diversa profondità di campo. Infine, grazie all'utilizzo di un'altra videocamera posta più lontano, è stato possibile registrare un video contenente la caduta ed il rimbalzo del corpo impattante, da cui è stato ottenuto il valore dell'altezza del primo rimbalzo.

Innanzitutto, è stato valutato il comportamento all'impatto di laminati in fibra di carbonio a matrice epossidica (CFRP Riferimento). Questi costituiscono il riferimento per le prove successive, eseguite sugli altri laminati di diversa composizione. L'impatto è stato eseguito mediante un corpo cilindrico con punta emisferica, di massa pari a 1,91 kg, fissando i provini solamente da un lato. Questa scelta deriva dal voler valutare l'effetto in vita d'uso di un materiale esposto, ancorato soltanto tramite uno dei suoi lati. Per ottenere il risultato desiderato, ovvero una frattura non completa del provino, l'impattatore è stato fatto cadere da un'altezza

di 2,5 m. In questo modo i laminati durante l'urto si sono deformati e poi danneggiati, ma senza essere perforati dalla testa dell'impattatore.

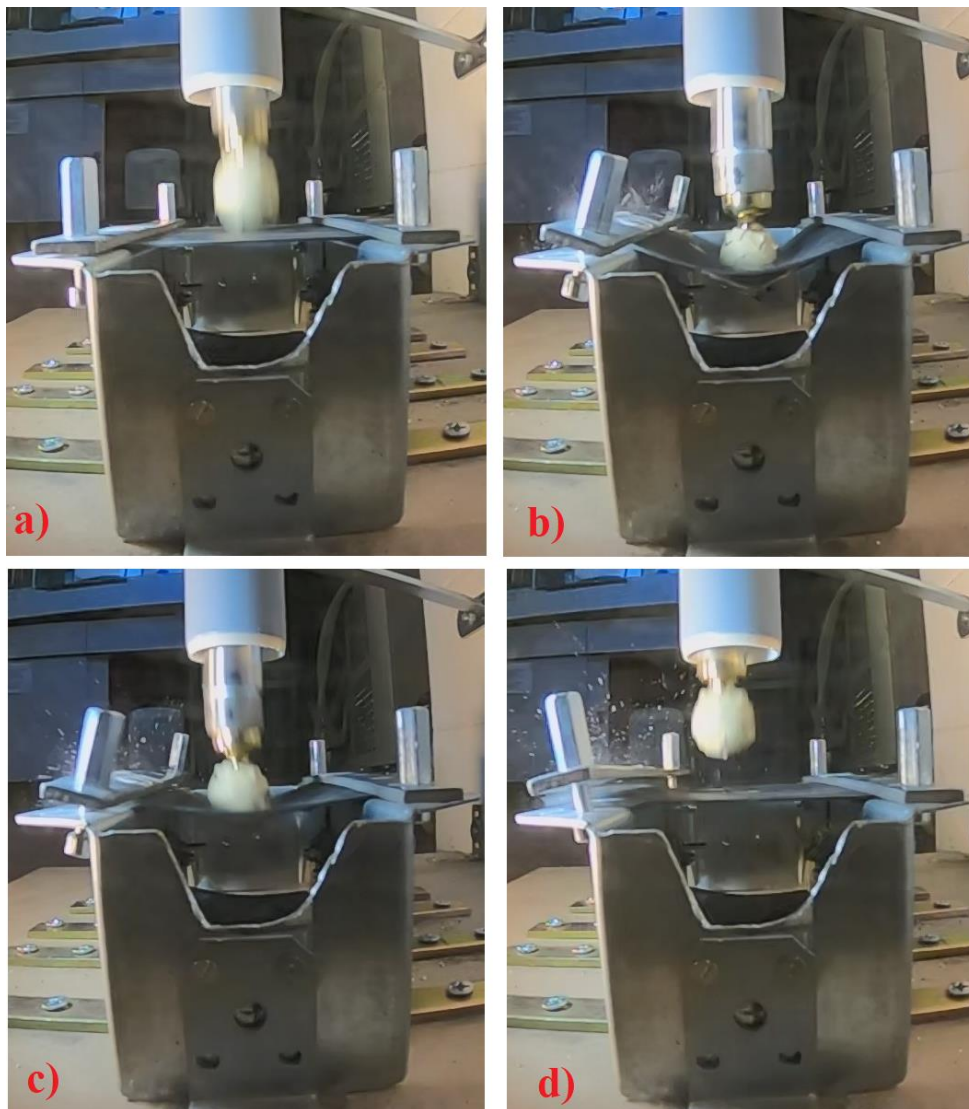


Figura 3.14. Fotografie in ordine cronologico mostranti l'impatto sul campione CFRP di riferimento. Il campione è ancorato alla buca sul solo lato destro dell'immagine

Dalla sequenza di foto si può notare come il laminato si deforma prima elasticamente fino ad un punto di massimo (Figura 3.14b). In questo istante, il corpo ha velocità nulla e ha trasferito tutta la sua energia al campione, che ne dissipa una parte mediante meccanismi di frattura. Negli istanti successivi (Figura 3.14c), il laminato danneggiato torna alla posizione iniziale, cedendo l'energia rimanente all'impattatore, che risale verso l'alto (Figura 3.14d).

I test di impatto a bassa velocità sono stati ripetuti su tre provini in modo da avere una discreta base statistica per la valutazione del comportamento. I risultati sono stati riportati in tabella 3.1.

Tabella 3.1. Dati ottenuti su campioni CFRP nelle medesime condizioni di test di impatto a bassa velocità

| Campioni | Altezza impattatore [m] | Spessore provino [mm] | Massima deformazione [mm] | Altezza rimbalzo [cm] | Lunghezza cricca [cm] |
|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| CFRP 4 | 2,50 | 1,34 | 17,5 | 39,5 | 12,5 |
| CFRP 5 | 2,50 | 1,37 | 25,0 | 36,5 | 14,5 |
| CFRP 6 | 2,50 | 1,32 | 15,0 | 30,5 | 12,0 |
| Media | / | 1,34 | 19,2 | 35,5 | 13,0 |
| Dev. Standard | / | ± 0,025 | ± 5,204 | ± 4,583 | ± 1,323 |

Le tre repliche presentano un danneggiamento del tutto confrontabile. Al centro del provino si può osservare il fallimento delle fibre per compressione, causato dalla collisione con il corpo impattante. L'impatto ha inoltre portato alla formazione di una cricca che si è propagata quasi da bordo a bordo del laminato, arrivando fino al segno evidenziato in bianco, vale a dire quasi tutta la lunghezza del campione (*Figura 3.15*).



Figura 3.15. Laminato CFRP dopo impatto, con evidenziate in bianco l'area in cui è avvenuto l'urto ed il punto fino a cui si è propagata la cricca.

Sono poi stati testati laminati simili a quello di riferimento, ovvero CFRP a matrice epossidica, ma con integrati tra le due lamine strati di diversi materiali, in modo da valutarne il comportamento all'impatto, con l'obiettivo di ridurre la cricatura e la frammentazione della matrice polimerica.

La prova di impatto successiva è stata svolta su un laminato in fibra di carbonio con all'interno una sottile rete metallica di rame. Le condizioni di impatto usate sono state identiche per il laminato di riferimento, ovvero provino vincolato da un lato ed altezza di caduta 2,5 m, hanno portato al risultato desiderato. I valori ottenuti sono riportati nella seguente *Tabella 3.2*.

Tabella 3.2. Valori sperimentali ottenuti sui laminati CFRP con rete metallica

| Campioni | Altezza impattatore [m] | Spessore provino [mm] | Massima deformazione [mm] | Altezza rimbalzo [cm] | Lunghezza cricca [cm] |
|----------------------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Rete 1 | 2,50 | 1,49 | 17,5 | 37,5 | 9,8 |
| Rete 3 | 2,50 | 1,47 | 15,0 | 38,5 | 13,5 |
| Rete 4 | 2,50 | 1,49 | 22,5 | 38,5 | 15,0 |
| Media | / | 1,48 | 18,3 | 38,2 | 12,8 |
| Dev. Standard | / | ± 0,012 | ± 3,819 | ± 0,577 | ± 2,676 |

La lunghezza media della cricca e la deformazione del laminato risultano leggermente minori rispetto al solo CFRP senza rete. La presenza di quest'ultima comporta quindi un leggero aumento della rigidità del sistema. L'altezza di rimbalzo dell'impattatore invece risulta simile a quella del laminato di riferimento, indice del fatto che la presenza della rete non influisce significativamente sull'energia assorbita dal materiale.

Nel successivo laminato invece è stato inserito uno strato di polivinilbutirrale (PVB) al suo interno, la cui formula chimica è mostrata in *Figura 3.16*.

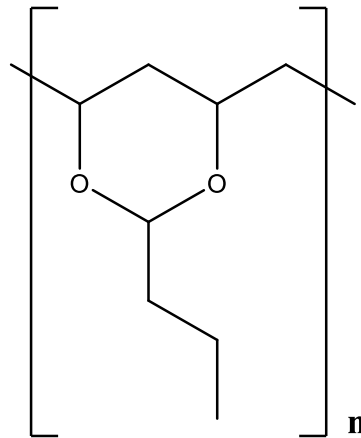


Figura 3.16. Formula chimica dell'unità ripetente del polivinilbutirrale (PVB)

Il PVB infatti si presenta come polimero termoplastico e viene utilizzato commercialmente all'interno di vetri o compositi per migliorarne l'adesione e ridurre la propagazione di cricche. Viene infatti impiegato nei vetri delle auto per evitare la dispersione dei frammenti taglienti in caso di urto. Si vuole quindi valutare se il suo comportamento può avere effetti analoghi quando incluso fra le lamine di un composito. Le prove sono state eseguite nelle medesime condizioni del CFRP di riferimento ed i risultati sono riportati in *Tabella 3.3*.

Tabella 3.3. Valori sperimentali ottenuti su laminati CFRP con PVB

| Campioni | Altezza impattatore [m] | Spessore provino [mm] | Massima deformazione [mm] | Altezza rimbalzo [cm] | Lunghezza cricca [cm] |
|----------------------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| PVB 1 | 2,50 | 1,57 | 12,5 | 40,5 | 12,5 |
| PVB 5 | 2,50 | 1,55 | 17,5 | 38,5 | 15,0 |
| PVB 6 | 2,50 | 1,54 | 17,5 | 16,5 | 14,0 |
| Media | / | 1,55 | 15,8 | 31,8 | 13,8 |
| Dev. Standard | / | ± 0,015 | ± 2,887 | ± 13,317 | ± 1,258 |

In questo caso il comportamento del materiale all'impatto risulta molto simile al laminato CFRP di riferimento. Come negli impatti precedenti, si può osservare il fallimento delle fibre nella zona di impatto e la propagazione della cricca.

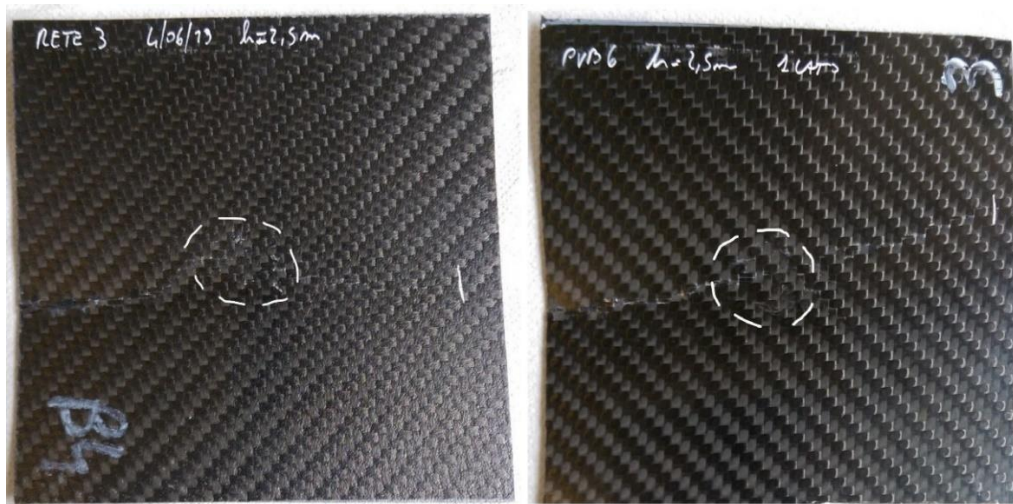


Figura 3.17. Foto post impatto dei laminati con rete metallica (sinistra) e con PVB (destra). Le zone di impatto e propagazione della cricca sono state evidenziate in bianco

Per permettere una maggiore deformazione del materiale e, quindi, ridurre il danneggiamento, sono stati testati CFRP con integrato uno strato di materiale gommoso interlamina.

La gomma utilizzata è una EPDM (*Ethylene-Propylene Diene Monomer*) con elevata resistenza agli urti e tenacità, commercialmente chiamata Kraibon. Con le condizioni utilizzate per il CFRP di riferimento (1 lato vincolato e 2,5 m di altezza) il provino si deforma eccessivamente, spostandosi dal supporto, come mostrato in *Figura 3.18*.

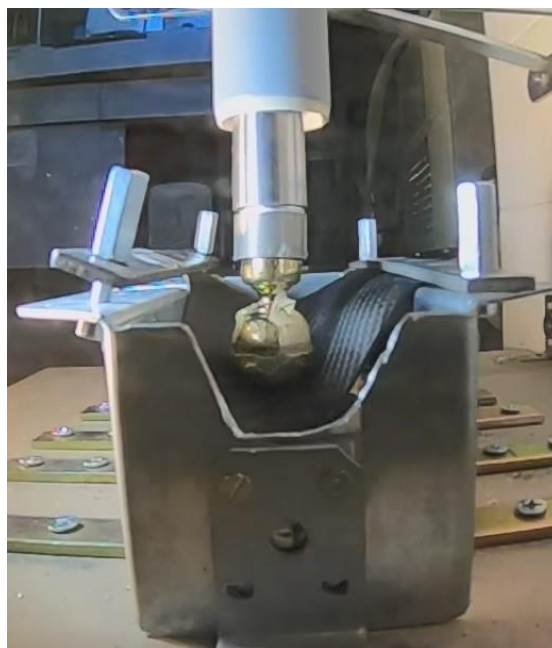


Figura 3.18. Foto dell'impatto sul laminato con Kraibon vincolato solo da un lato

Una volta liberato dal supporto tuttavia, il provino ha recuperato elasticamente la forma iniziale, senza presentare, perlomeno esteriormente, zone di danneggiamento o cricche. Si è quindi deciso di ancorare il laminato al sostegno da entrambi i lati, in modo da osservare e determinare la flessione del campione, come mostrato nei fotogrammi di *Figura 3.19*.

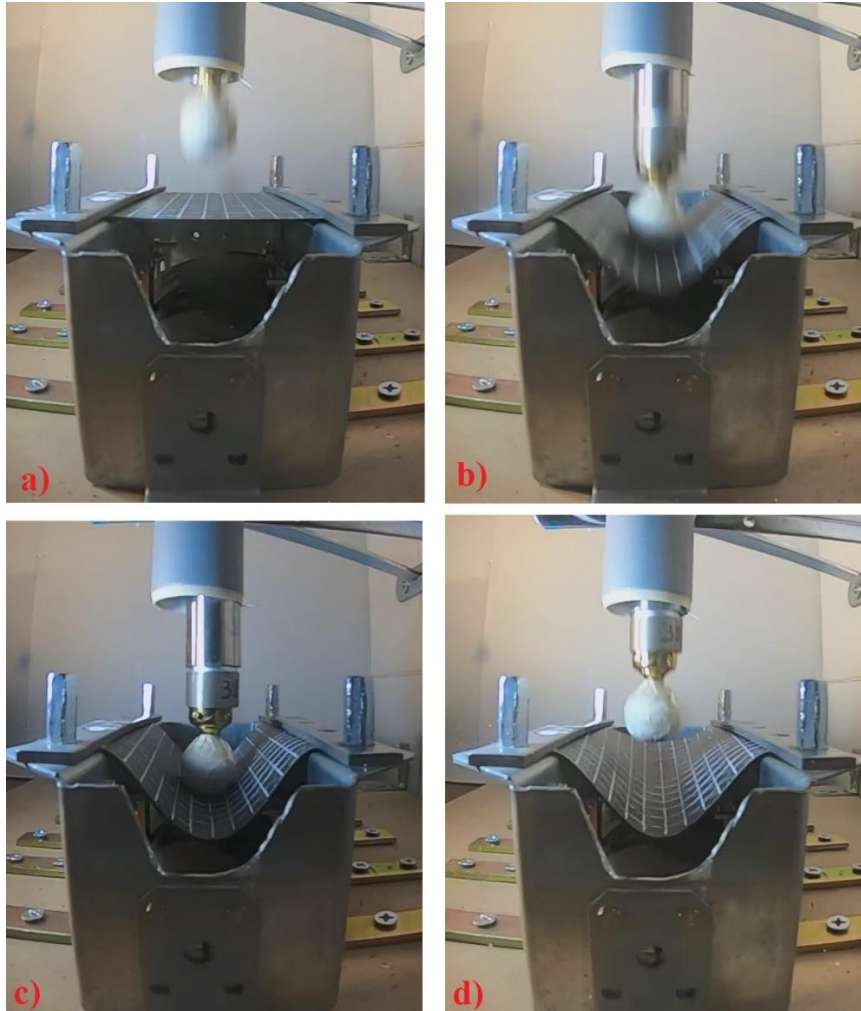


Figura 3.19. Impatto sul CFRP modificato con Kraibon, provino vincolato su entrambi i lati

Sul provino è stata disegnata una griglia in modo da evidenziare maggiormente la deformazione del laminato. Il rimbalzo dell'impattatore in questo caso risulta essere di pochi centimetri, indice del fatto che il laminato ha assorbito la maggior parte dell'energia del corpo impattante. A seguito dell'urto, il provino ancorato al supporto resta deformato (*Figura 3.19d*). Tuttavia, svincolando un lato del provino, il campione recupera velocemente la forma iniziale, come mostrato nella sequenza di fotogrammi in *Figura 3.20*.

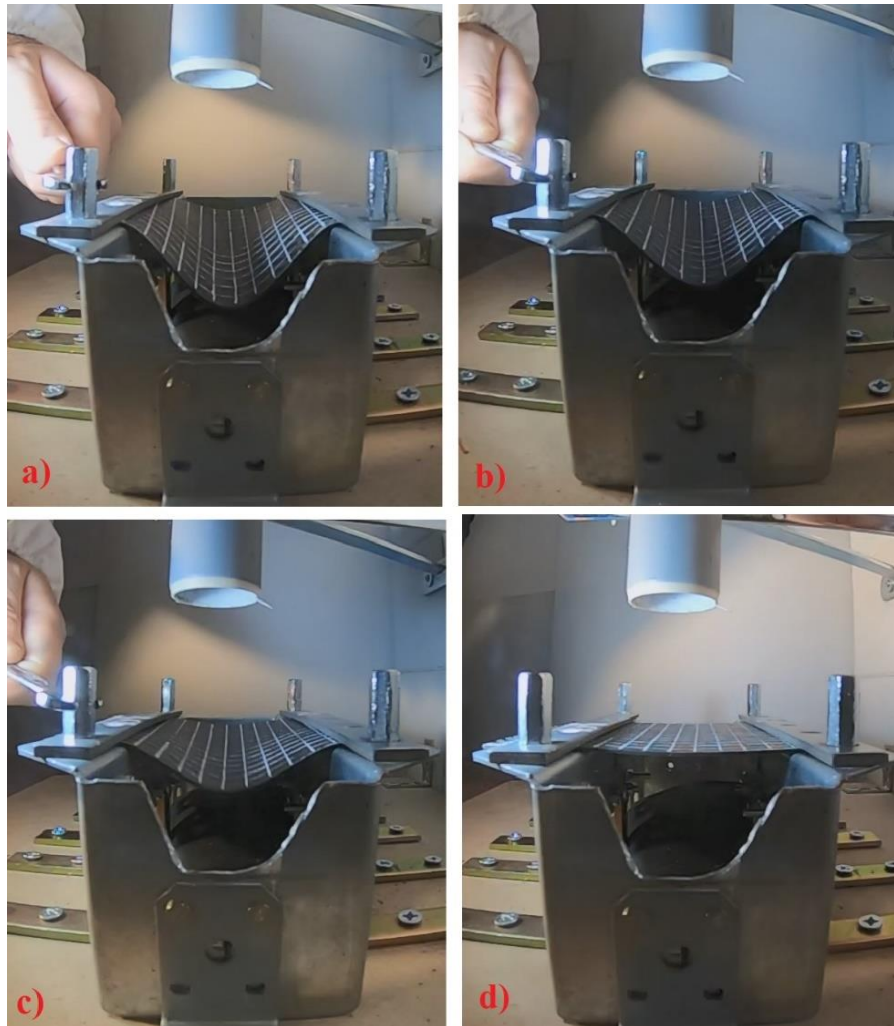


Figura 3.20. Sequenza di fotogrammi che mostra il recupero elastico del laminato CFRP con Kraibon

I dati relativi alle prove eseguite sono riportati nella seguente *Tabella 3.4*. La scarsa altezza di rimbalzo del corpo indica che il materiale ne ha assorbito quasi tutta l'energia, deformandosi. L'energia assorbita viene poi dissipata quando si allentano le viti, momento in cui il laminato recupera elasticamente la sua forma iniziale. Inoltre, i provini non hanno subito apparente danneggiamento, in quanto non sono presenti cricche e la zona di impatto risulta intatta (*Figura 3.21* di sinistra).

Tabella 3.4. Dati relativi agli impatti eseguiti sui campioni con Kraibon

| Campioni | Altezza impattatore [m] | Spessore provino [mm] | Massima deformazione [mm] | Altezza rimbalzo [cm] | Lunghezza cricca [cm] |
|----------------------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Kraibon 1 | 2,50 | 1,66 | ASSENTE | ASSENTE | ASSENTE |
| Kraibon 2 | 2,50 | 1,70 | 20,0 | 3,0 | ASSENTE |
| Kraibon 4 | 2,50 | 1,69 | 27,5 | 1,0 | ASSENTE |
| Kraibon 8 | 2,50 | 1,63 | 35,0 | 2,5 | ASSENTE |
| Media | / | 1,67 | 27,5 | 2,2 | / |
| Dev. Standard | / | ± 0,03 | ± 7,5 | ± 1,0 | / |
| | | | | | |
| Kraibon 3 | 3,10 | 1,70 | 42,5 | / | 5,6 |

Ripetendo l'impatto da 3,10 m, la massima altezza consentita dalla installazione in nostro possesso, ed ancorando il campione sempre su entrambi i lati, in questo caso non si è osservato alcun rimbalzo: il campione ha perciò assorbito completamente l'energia cinetica del corpo impattante. Anche in questa prova il provino recupera la forma iniziale, tuttavia presenta una piccola cricca che, partendo dalla zona d'impatto, arriva fino al bordo (*Figura 3.21* di destra).

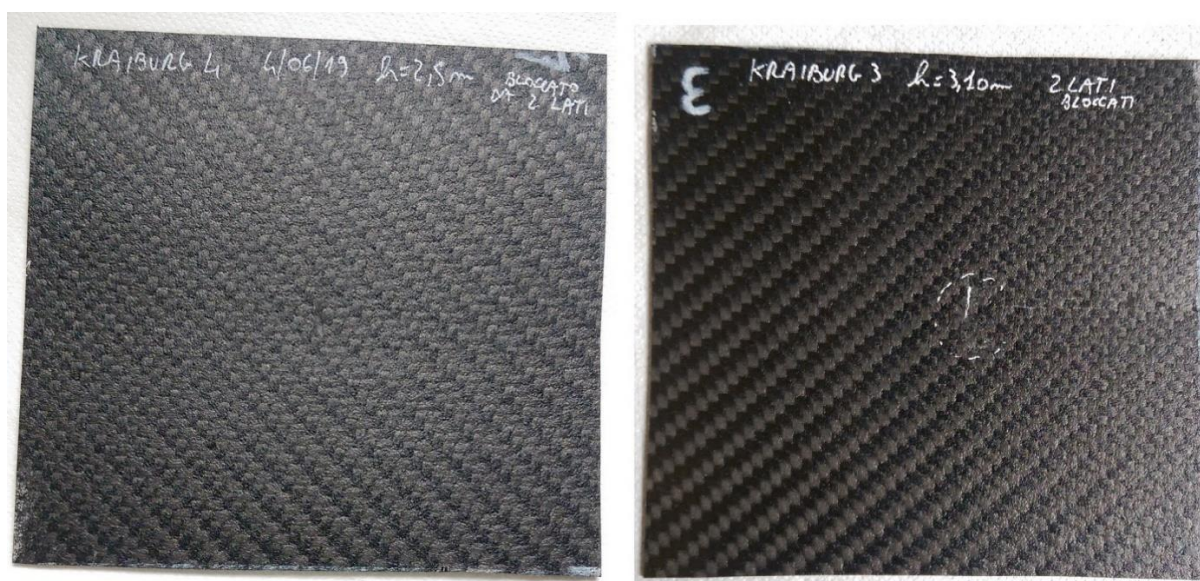


Figura 3.21. Confronto CFRP modificato con Kraibon dopo impatto a diverse altezze: da 2,50 m intatto (sinistra) e da 3,10 m con leggera cricca (destra)

Le prove sono state eseguite anche su laminati contenenti un sottile film di gomma clorobutile, nome commerciale Smacwrap, (Figura 3.22), ottenuta dalla clorurazione della gomma butile. Quest'ultima viene ottenuta polimerizzando l'isobutene con piccole percentuali di isoprene e risulta essere impermeabile ai gas, motivo per cui viene impiegata anche nelle camere d'aria.

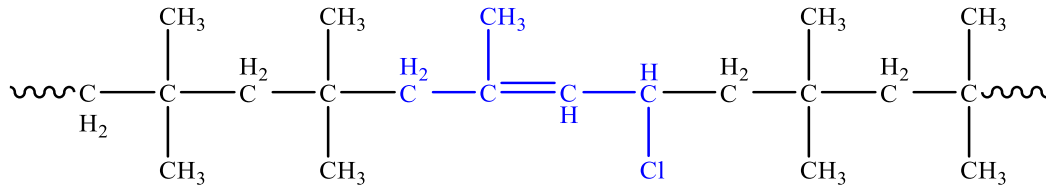


Figura 3.22. Struttura della gomma clorobutile

Il comportamento alle prove di impatto (provino vincolato da entrambi i lati) è risultato analogo ai provini contenenti il Kraibon (Tabella 3.5).

Tabella 3.5. Valori ottenuti sui campioni contenenti Smacwrap

| Campioni | Altezza impattatore [m] | Spessore provino [mm] | Massima deformazione [mm] | Altezza rimbalzo [cm] | Lunghezza cricca [cm] |
|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Smacwrap 2 | 3,10 | 1,47 | 17,5 | ASSENTE | ASSENTE |
| Smacwrap 4 | 3,10 | 1,45 | 30,0 | ASSENTE | ASSENTE |
| Media | / | 1,46 | 23,75 | / | / |
| Dev. Standard | / | ± 0,014 | ± 8,839 | / | / |

Il rimbalzo dell'impattatore è praticamente nullo e, come il Kraibon, a fine prova il campione riacquista le dimensioni originali. In questo caso, tuttavia, si è osservata una evidente delaminazione del provino. Il film di gomma, infatti, risultata avere insufficiente adesione con la matrice epossidica; di conseguenza, l'energia assorbita durante l'urto ha comportato la delaminazione del materiale all'interfaccia. Su una piccola striscia del laminato, infatti, è stato possibile separare i diversi strati semplicemente tirando il film di gomma con delle pinzette, mostrando un palese problema di adesione all'interfaccia gomma/matrice (Figura 3.23).



Figura 3.23. Foto dello strato di gomma staccato dal rinforzo del composito con Smacwrap

Si è poi pensato di valutare il comportamento del laminato variando il tipo di rinforzo fibroso. Sono quindi stati sottoposti a prove di impatto laminati i cui tessuti sono costituiti per l'82% di fibre di carbonio e per il restante 18% da fibre di Dyneema. Quest'ultimo rappresenta il nome commerciale di un polietilene ad altissimo peso molecolare ed altamente orientato. Le fibre di Dyneema presentano elevatissima resistenza alla trazione ed elevata tenacità, risultando in un'ottima resistenza all'impatto. Possiedono inoltre bassa densità e non vengono danneggiate da acidi o basi. Grazie a queste caratteristiche trovano impiego nella fabbricazione di cavi e giubbotti antiproiettile.

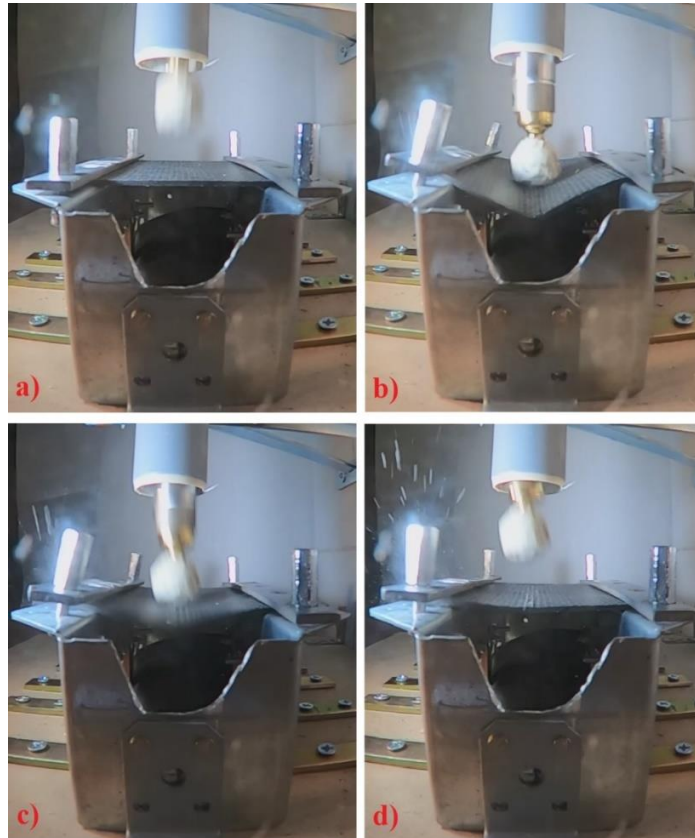


Figura 3.24. Foto in ordine cronologico dell'impatto sul laminato con Dyneema

Le prove di impatto sono state eseguite nelle medesime condizioni del laminato CFRP di riferimento, quindi con un solo lato bloccato ed altezza di caduta di 2,5 m.

I dati relativi all'impatto sui campioni con Dyneema sono riportati nella seguente tabella.

Tabella 3.6. Valori sperimentali ottenuti sui laminati con Dyneema

| Campioni | Altezza impattatore [m] | Spessore provino [mm] | Massima deformazione [mm] | Altezza rimbalzo [cm] | Lunghezza cricca [cm] |
|----------------------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Dyneema 1 | 2,50 | 2,60 | 17,5 | 50,0 | 6,8 |
| Dyneema 4 | 2,50 | 2,62 | 20,0 | 52,5 | 13,0 |
| Media | / | 2,61 | 18,75 | 51,25 | 9,90 |
| Dev. Standard | / | ± 0,014 | ± 1,768 | ± 1,768 | ± 4,384 |

Come si osserva in *Figura 3.24b* ed in *Tabella 3.6*, la massima deformazione del campione risulta inferiore rispetto ai provini testati in precedenza ed in confronto al riferimento. Questo può essere dovuto, oltre alla presenza delle fibre di Dyneema, anche allo spessore complessivo del laminato composito, che risulta molto maggiore rispetto ai provini precedenti (2,6 mm contro 1,3-1,5 mm). Questi fattori si riflettono anche sull'energia assorbita dal campione durante l'urto, che risulta inferiore, portando l'impattatore ad una notevole altezza di rimbalzo. In seguito all'impatto il laminato non presenta crepe "aperte", inoltre la zona in cui è avvenuto l'urto è poco distinguibile. Tuttavia, è possibile notare una striscia bianca al centro del materiale, mostrata in *Figura 3.25*. Questa rappresenta una cricatura, in quanto è dovuta al distacco delle fibre di Dyneema dalla matrice.



Figura 3.25. Foto del laminato con Dyneema dopo impatto

Un altro tipo rinforzo molto utilizzato per l'elevata tenacità e resistenza all'impatto è costituito dalle fibre aramidiche, come ad esempio Kevlar, Nomex e da fibre organiche aromatiche come lo Zylon. Questi polimeri vengono usati anch'essi come imbottitura per giubbotti antiproiettile oppure per indumenti antifiamma. Essendo formati da molecole aromatiche, e grazie alla formazione di efficaci interazioni intermolecolari, la loro struttura risulta altamente rigida ed impaccata, conferendo al materiale ottime proprietà meccaniche e temperatura di transizione vetrosa elevata.

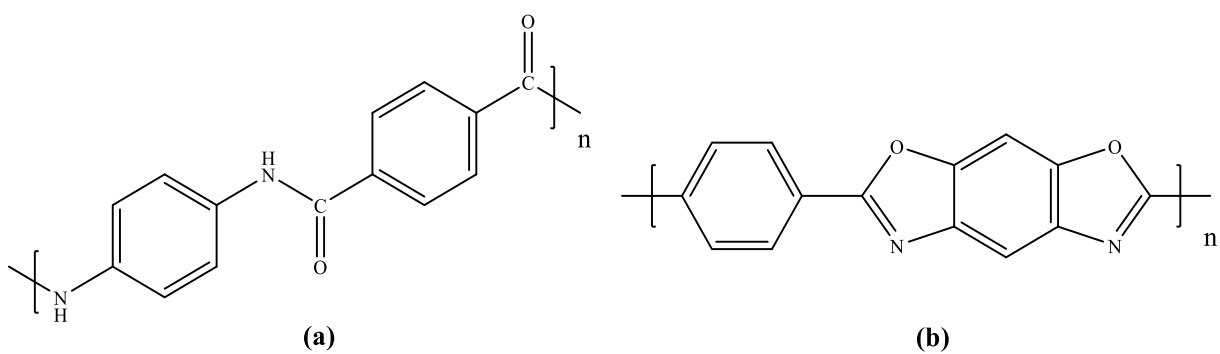


Figura 3.26. Rappresentazione dell'unità ripetente di: a) Kevlar, b) Zylon

Grazie alla sua rigidità strutturale, lo Zylon presenta una resistenza alla trazione che è circa 1,6 volte maggiore di quella del Kevlar ed un modulo elastico (modulo di Young) molto elevato, di circa 270 GPa²⁹.

Si è quindi pensato di valutare la resistenza all'impatto di laminati compositi rinforzati con quest'ultimo tipo di fibre. I primi campioni testati erano compositi ibridi, costituiti da una lamina in fibra di carbonio ed una in fibra di Zylon, entrambe con resina epossidica. La prova è stata eseguita nelle stesse condizioni di riferimento, con un lato bloccato ed altezza di caduta di 2,5 m.

Tabella 3.7. Dati sperimentali ottenuti sul laminato ibrido CFRP+Zylon, impatti eseguiti sul lato Zylon

| Campioni | Altezza impattatore [m] | Spessore provino [mm] | Massima deformazione [mm] | Altezza rimbalzo [cm] | Lunghezza cricca lato carbonio [cm] | Lunghezza cricca lato Zylon [cm] |
|--------------------------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|---|
| CFRP+Zylon 1 | 2,50 | 1,71 | 30,0 | 32,5 | 9,6 | 5,1 |
| CFRP+Zylon 2 | 2,50 | 1,70 | 35,0 | 30,5 | 9,1 | 8,9 |
| Media | / | 1,71 | 32,5 | 31,5 | 9,4 | 7,0 |
| Dev. Standard | / | ± 0,01 | ± 3,5 | ± 1,4 | ± 0,35 | ± 2,7 |

Come mostrato in *Tabella 3.7*, grazie alla sua elevata resistenza alla trazione e all'impatto, il lato con la fibra di Zylon presenta una cricca più piccola rispetto al lato con il carbonio. Complessivamente, lo strato di Zylon porta ad un miglioramento della resistenza all'impatto del laminato, che risulta meno danneggiato rispetto a quello con solo carbonio di riferimento. Dopo l'urto, i due lati si presentano come mostrato in *Figura 3.27*.



Figura 3.27. Laminato CFRP+Zylon dopo impatto: lato Zylon (sinistra), lato carbonio (destra)

Viste le ottime proprietà di questa fibra organica aromatica, si è quindi deciso di eseguire test di impatto su un laminato costituito solamente da fibre di Zylon e resina epossidica. Come atteso, l'urto eseguito nelle condizioni di riferimento non ha provocato danni al campione, causandone solo una leggera deformazione. I test allora sono stati ripetuti ancorando il provino da entrambi i lati ed aumentando l'energia del corpo impattante, facendolo cadere da un'altezza di 3,10 m.

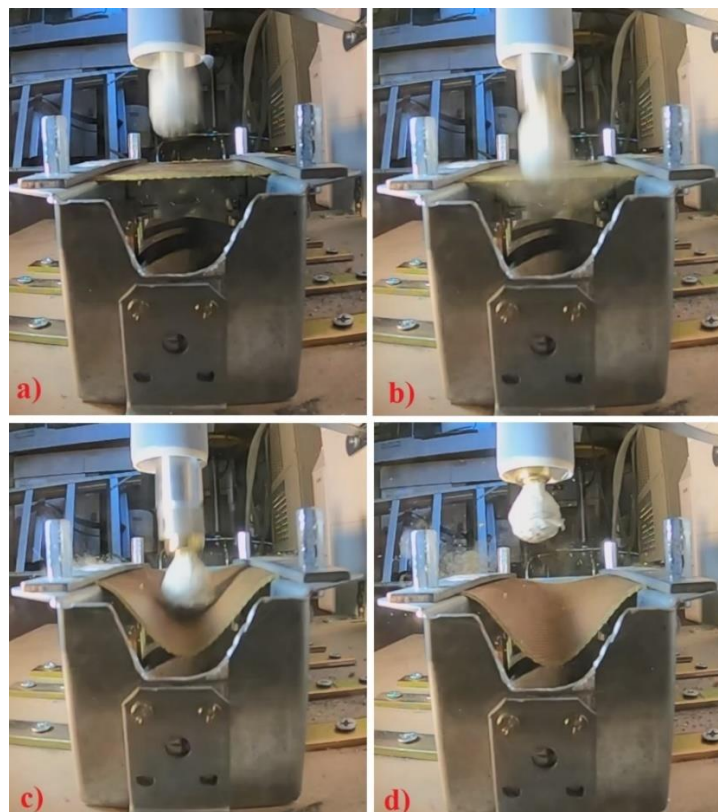


Figura 3.28. Foto in ordine cronologico dell'impatto sul campione di Zylon

Il laminato durante l'urto raggiunge il punto di massima deformazione (*Figura 3.28c*) e nonostante l'elevata altezza di caduta dell'impattatore, ne assorbe la maggior parte dell'energia, in quanto l'altezza di rimbalzo misurata è di pochi centimetri, come mostrato in *Tabella 3.8*.

Tabella 3.8. Dati sperimentali ottenuti dalle prove di impatto sul laminato in Zylon, ancorato da entrambi i lati

| Campioni | Altezza impattatore [m] | Spessore provino [mm] | Massima deformazione [mm] | Altezza rimbalzo [cm] | Lunghezza cricca [cm] |
|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Zylon 2 | 3,10 | 1,67 | 20,0 | 2,0 | ASSENTE |
| Zylon 4 | 3,10 | 1,66 | 35,0 | 2,5 | ASSENTE |
| Zylon 5 | 3,10 | 1,68 | 30,0 | 13,5 | ASSENTE |
| Media | / | 1,67 | 28,3 | 6,0 | / |
| Dev. Standard | / | ± 0,010 | ± 7,638 | ± 6,500 | / |

A seguito della prova, il campione di Zylon non presenta cricche o crepe, un'ulteriore conferma delle ottime proprietà di questo materiale. A fine prova il laminato resta deformato all'interno del supporto, allentando le viti e liberandolo dal sostegno, tende a recuperare leggermente la forma iniziale, tuttavia resta complessivamente deformato (*Figura 3.29*).



Figura 3.29. Foto del campione di Zylon dopo impatto, non presenta criccate, ma resta deformato

Infine, si è valutato il comportamento di laminati con rinforzo ottenuto da fonti naturali, realizzato quindi in fibra di lino e resina epossidica. In modo analogo ai test precedenti, solo un lato del laminato è stato fissato al supporto mentre l'altro lasciato libero, per consentire una maggiore deformazione durante l'urto. In questo caso tuttavia, è stato necessario eseguire un maggior numero di prove per ottimizzare le condizioni di lavoro, in quanto i parametri impiegati per i CFRP, portavano a risultati diversi da quelli desiderati. Utilizzando infatti il medesimo corpo impattatore di massa 1,910 Kg, lasciato cadere da un'altezza di 2,5 m, si è osservato la completa perforazione del campione, come mostrato in *Figura 3.30a*.

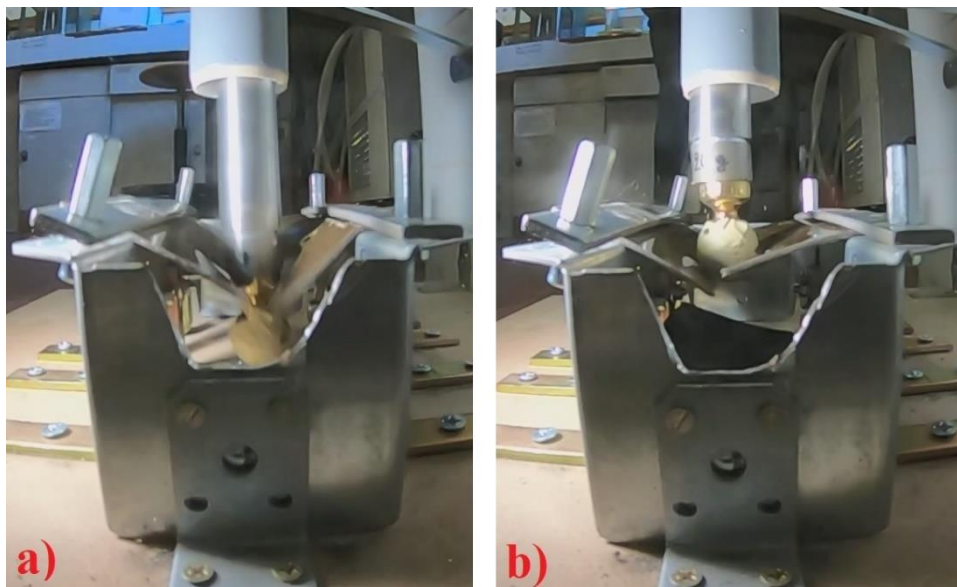


Figura 3.30. Foto dell'impatto su laminati in lino a differenti altezze di caduta del corpo: a) 2,5 m, b) 1,0 m

Si è quindi deciso di diminuire l'altezza di caduta, procedendo per tentativi fino ad ottenere il risultato desiderato. La successiva prova di impatto è stata effettuata impostando un'altezza di caduta di 1,0 m. In questo caso, rappresentato in *Figura 3.30b*, il corpo al momento dell'impatto non possiede abbastanza energia per perforare il laminato, tuttavia ne causa comunque la completa frattura.

Si è quindi effettuata un'altra prova, utilizzando un'altezza di caduta di 0,5 m, in modo da diminuire ulteriormente l'energia del corpo al momento dell'impatto con il provino. Grazie a queste condizioni, l'impattatore colpisce il campione deformandolo e causandone la cricatura, come desiderato.

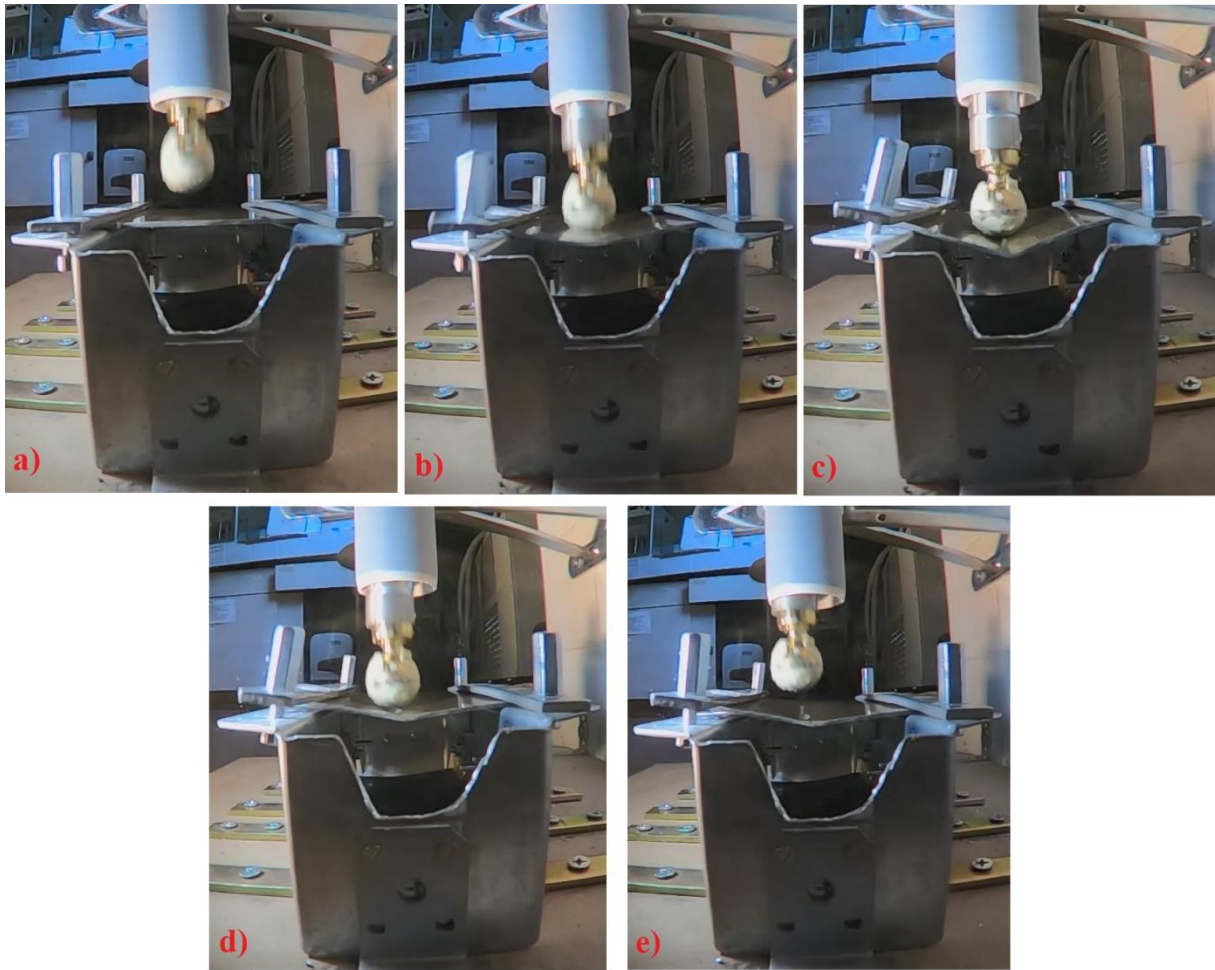


Figura 3.31. Foto in ordine cronologico dell'impatto, fotogrammi estratti dal video del campione Lino

Dalla sequenza di foto, si può notare come il laminato si deformi prima elasticamente (*Figura 3.31b*) ed in seguito, nel punto di massima deformazione, avvenga la criccatura (*Figura 3.31c*). Tuttavia, si nota che la massima deformazione del lino risulta inferiore a quella del provino CFRP. I risultati delle prove sono stati riportati nella seguente tabella.

Tabella 3.9. Valori sperimentali ottenuti su laminati in lino analoghi

| Campioni | Altezza impattatore [m] | Spessore provino [mm] | Massima deformazione [mm] | Altezza rimbalzo [cm] | Lunghezza cricca [cm] |
|----------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Lino1 | 2,50 | 2,31 | / | ASSENTE | PERFORAZIONE |
| Lino2 | 1,00 | 2,30 | / | ASSENTE | FRATTURA |
| Lino3 | 0,50 | 2,32 | 15,0 | 7,0 | 10,6 |
| Lino4 | 0,50 | 2,29 | 10,0 | 8,0 | 10,0 |
| Lino5 | 0,50 | 2,30 | 15,0 | 6,0 | 11,0 |
| Media | / | 2,30 | 13,3 | 7,0 | 10,5 |
| Dev. Standard | / | ± 0,01 | ± 2,9 | ± 1,0 | ± 0,5 |

In seguito alla prova di impatto a bassa velocità, con altezza di caduta di 0,5 m, i campioni presentano un danneggiamento simile, mostrato in *Figura 3.32*. La zona in cui è avvenuto l'urto risulta meno riconoscibile, tuttavia la cricca è propagata fino al bordo ed il laminato risulta maggiormente deformato rispetto ai campioni CFRP.

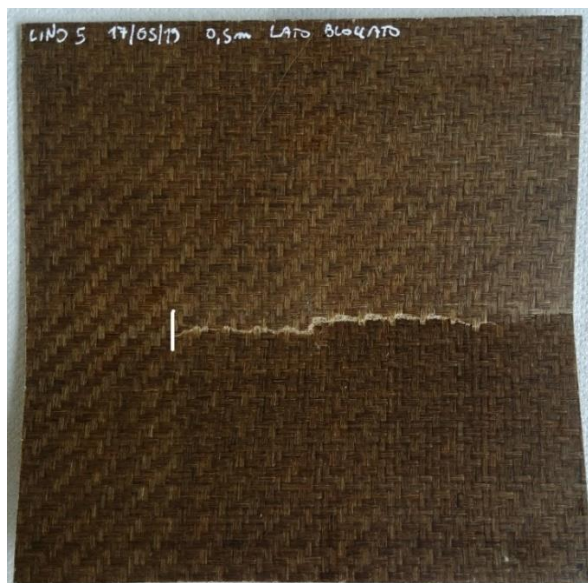


Figura 3.32. Foto del campione Lino dopo impatto da 0,5m. La cricca si estende dal bordo al segno bianco.

3.4. Valutazione dell'energia assorbita

L'impatto è stato eseguito mediante un corpo cilindrico con punta sferica, di massa definita di 1,910 Kg. L'altezza di caduta, e di conseguenza l'energia e la velocità dell'impatto, è stata decisa sperimentalmente per tentativi, con l'obiettivo di formare una cricca sul materiale, ma senza perforarlo. Si è quindi valutata l'energia dell'impattatore in caduta e quella assorbita dal laminato durante l'impatto.

Grazie alle leggi della meccanica e trascurando l'attrito con l'aria, è possibile determinare l'energia e la velocità con cui il corpo colpisce il campione. Il corpo impattante, infatti, possiederà un'energia potenziale data dal prodotto della sua massa (m), dell'accelerazione gravitazionale (g) e dell'altezza da cui cade (Δh):

$$E_p = m \cdot g \cdot \Delta h$$

Questa, al momento dell'impatto, viene completamente convertita in energia cinetica (E_k):

$$E_p = E_k = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \text{ al momento dell'impatto}$$

Da cui si può calcolare inoltre la velocità del corpo nell'istante della collisione:

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot E_k}{m}} = \sqrt{2 \cdot g \cdot \Delta h}$$

Durante l'impatto, il corpo trasferisce la sua energia al laminato, che ne dissipa una parte deformandosi e formando cricche. L'energia rimanente viene ritrasferita all'impattatore, che risale verso l'alto, convertendo l'energia cinetica in potenziale, fino ad una determinata altezza $\Delta h_{rimbalzo}$:

$$E_{rimbalzo} = E_k = E_p = m \cdot g \cdot \Delta h_{rimbalzo}$$

Per differenza è quindi possibile calcolare l'energia assorbita dal provino durante la collisione:

$$E_{assorbita} = E_{caduta} - E_{rimbalzo}$$

Si riportano in seguito, a titolo esemplificativo, i calcoli eseguiti sul campione in fibra di carbonio (CFRP) di riferimento, dove si è utilizzata un'altezza di caduta di 2,5 m.

$$E_{caduta} = E_k = E_p = m \cdot g \cdot \Delta h = 1,910 \text{ Kg} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 2,5 \text{ m} = 46,8 \text{ J}$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot E_k}{m}} = \sqrt{2 \cdot g \cdot \Delta h} = \sqrt{2 \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 2,5 \text{ m}} = 7,0 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

L'altezza di rimbalzo risulta in media 0,36 m, da cui possiamo calcolare l'energia che il laminato restituisce all'impattatore ed infine l'energia che è stata assorbita dal campione e dissipata sotto forma di deformazione e fratture della struttura:

$$E_{rimbalzo} = E_k = E_p = m \cdot g \cdot \Delta h_{rimbalzo} = 1,910 \text{ Kg} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 0,36 \text{ m} = 6,7 \text{ J}$$

$$E_{assorbita} = E_{caduta} - E_{rimbalzo} = 46,8 \text{ J} - 6,7 = 40,1 \text{ J}$$

I calcoli sono stati eseguiti per tutti i campioni testati; i risultati vengono riportati nella seguente *Tabella 3.10*.

Tabella 3.10. Dati relativi alle prove di impatto eseguite e determinazione dell'energia assorbita dal materiale

| Campioni | Altezza impattatore [m] | Energia potenziale [J] | Velocità impattatore [m/s] | Altezza rimbalzo [m] | Energia assorbita [J] | Energia assorbita % |
|------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| CFRP | 2,50 | 46,8 | 7,0 | 0,36 | 40,2 | 85,8 |
| Rete | 2,50 | 46,8 | 7,0 | 0,38 | 39,7 | 84,7 |
| PVB | 2,50 | 46,8 | 7,0 | 0,32 | 40,9 | 87,3 |
| Kraibon | 3,10 | 58,1 | 7,8 | ASSENTE | 58,1 | 100 |
| Smacwrap | 3,10 | 58,1 | 7,8 | ASSENTE | 58,1 | 100 |
| Dyneema | 2,50 | 46,8 | 7,0 | 0,51 | 37,2 | 79,5 |
| CFRP+Zylon | 2,50 | 46,8 | 7,0 | 0,32 | 40,9 | 87,4 |
| Zylon | 3,10 | 58,1 | 7,8 | 0,07 | 56,8 | 97,8 |
| Lino | 0,50 | 9,4 | 3,1 | 0,07 | 8,1 | 86,0 |

3.5. Prova di trazione post impatto

A seguito del test di impatto, sui laminati sono state eseguite prove di trazione, con lo scopo di valutare la resistenza residua del campione impattato. Per lo scopo, i provini non sono stati aggraffati al centro, ma ad una estremità, quella della cricca aperta dove presente, come mostrato in *Figura 3.33*, e portati a rottura ove possibile.

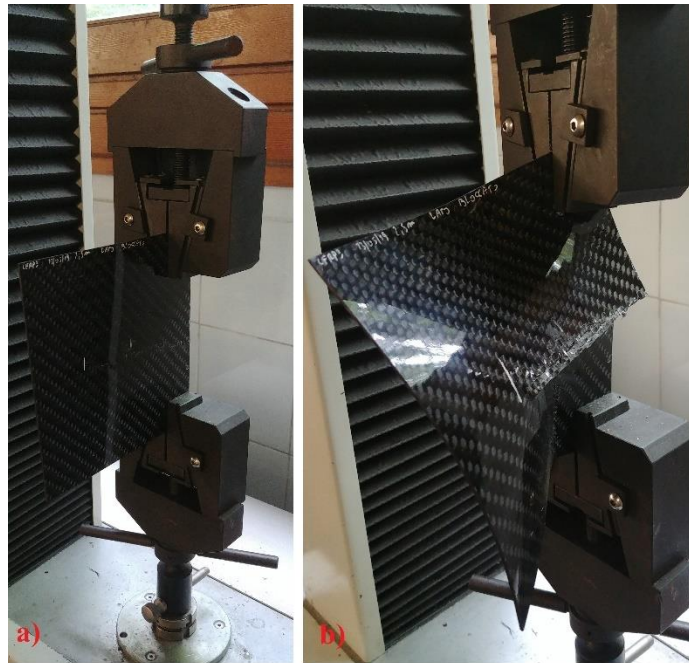


Figura 3.33. Prova di trazione sul campione CFRP, a) inizio prova, b) fine prova

In questo modo, lo sforzo applicato viene concentrato sul bordo in cui arriva la cricca, causandone una progressiva ulteriore apertura. La forza applicata infatti porta alla rottura delle fibre nella zona in cui, a causa della cricca, risultano meno legate alla matrice. La prova è stata eseguita fino ad aprire completamente la cricca generata durante il test di impatto, come mostrato in *Figura 3.33b*.

Il risultato della prova di trazione sui tre laminati CFRP è stato riportato nel grafico rappresentato in *Figura 3.34*. L'andamento delle curve risulta molto simile per tutti e tre i provini. La forza registrata aumenta fino ad un valore massimo e poi crolla improvvisamente. Questo punto rappresenta il fallimento delle fibre e quindi, la forza necessaria per la prima apertura della cricca o, se già presente, alla sua prima propagazione.

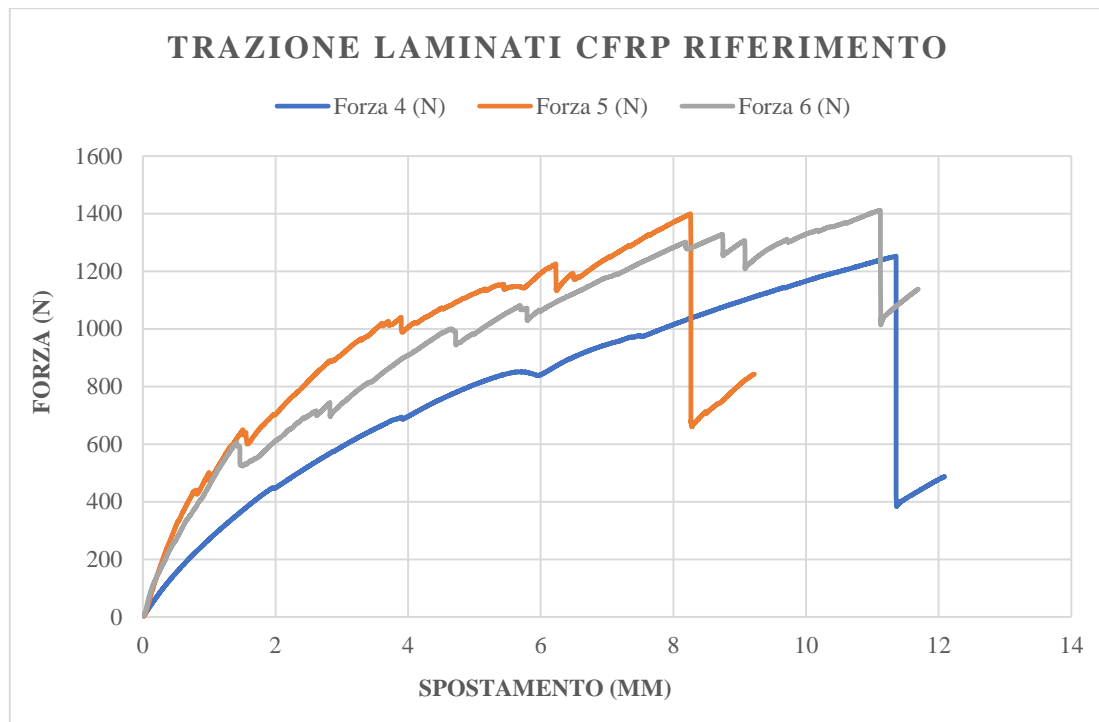


Figura 3.34. Grafico rappresentante la forza registrata in funzione dello spostamento per i tre provini CFRP. La prova è stata eseguita a velocità di deformazione costante di 5mm/min.

Il test di trazione è stato eseguito su tutti i laminati che sono stati sottoposti alla prova di impatto. Nei seguenti grafici vengono riportati gli andamenti dei diversi laminati, in modo da renderne evidente il confronto.

La prova a trazione è stata fermata nel momento in cui si osserva il primo improvviso calo di forza registrato dalla cella di carico dello strumento. Come si osserva nel seguente grafico in *Figura 3.35*, i laminati CFRP con Kraibon e Smacwrap, e quello in Zylon presentano un andamento differente, nel quale la forza aumenta senza mostrare cali improvvisi. Questo è dovuto al fatto che questi ultimi laminati in seguito all’impatto non presentano cricche e sono quindi necessarie forze molto elevate per causarne la rottura, di gran lunga oltre la portata della cella di carico da 10 kN. Per questi campioni la prova è quindi stata interrotta in modo da evitare la rottura di quest’ultima.

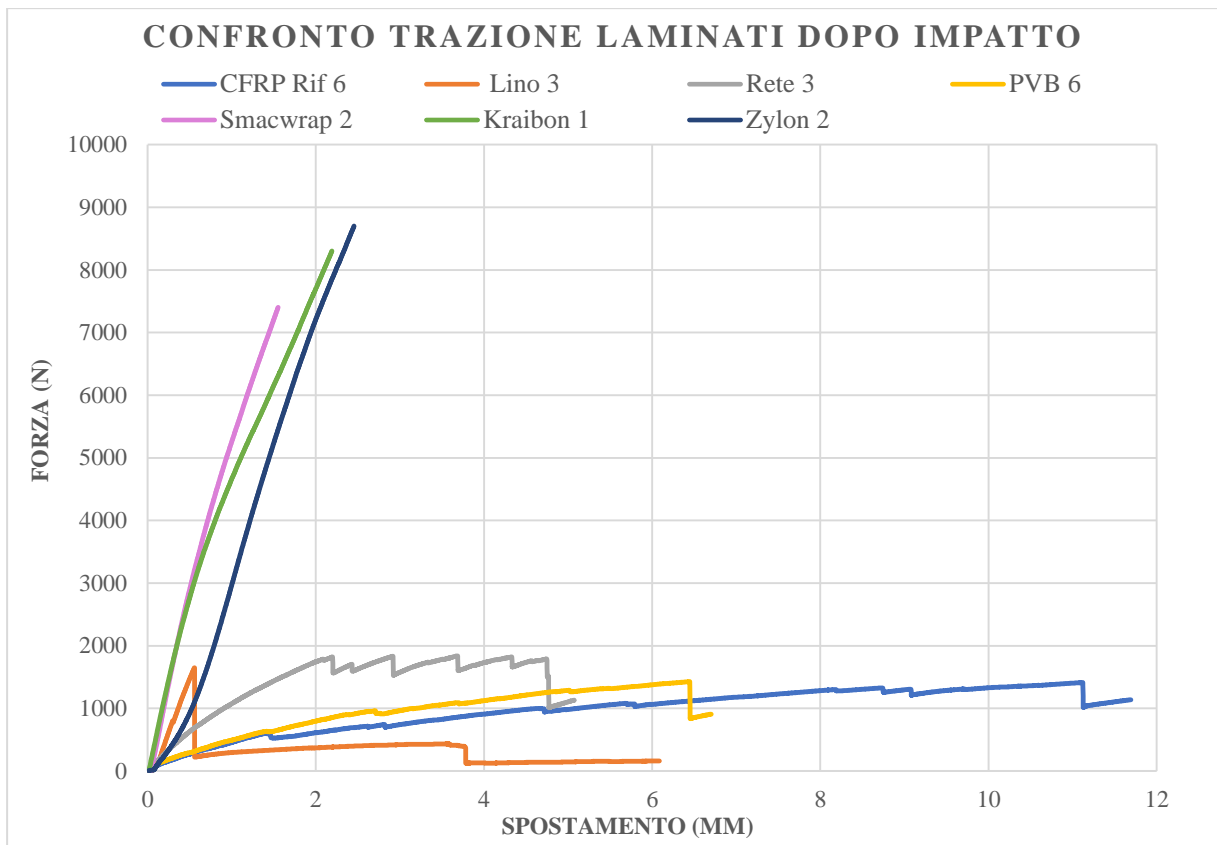


Figura 3.35. Grafico rappresentante la forza registrata dalla cella di carico in funzione dello spostamento per i diversi laminati. Le prove sono state eseguite a velocità di deformazione costante di 5 mm/min

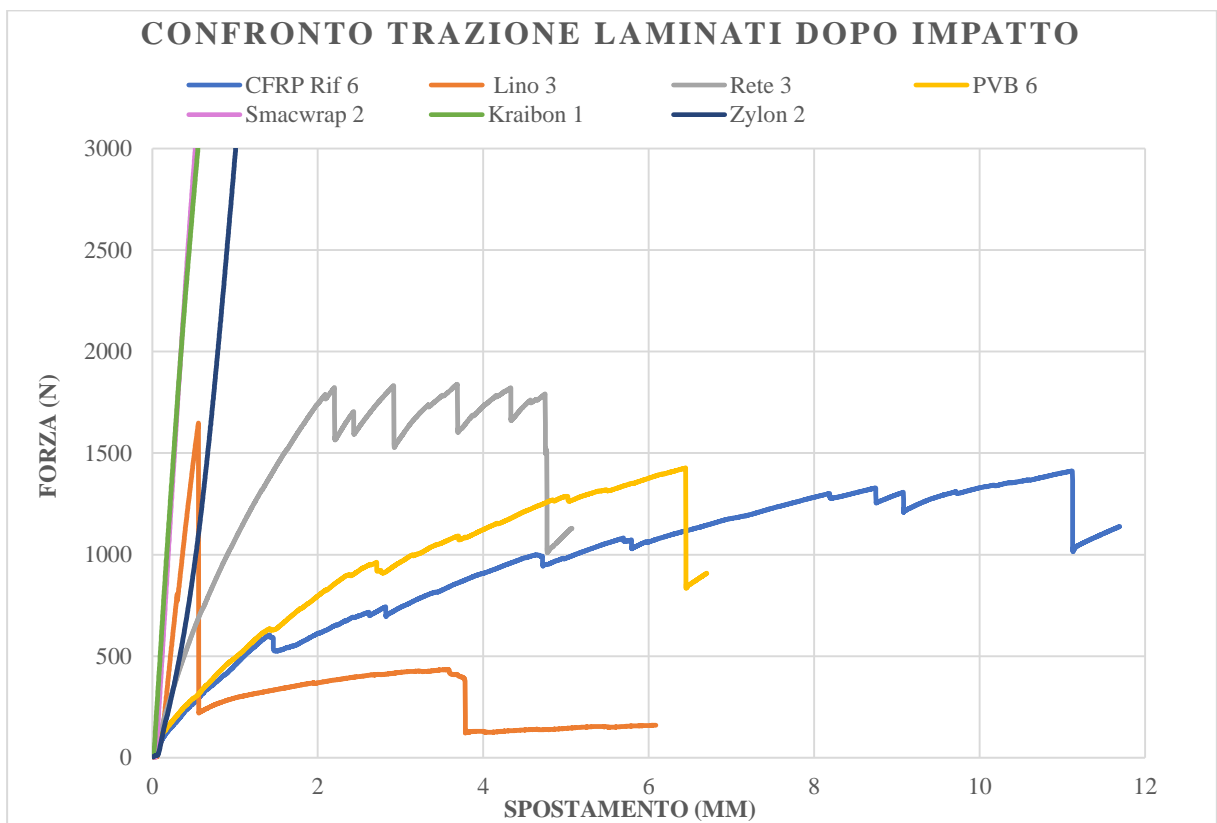


Figura 3.36. Grafico rappresentante le curve riportate in Figura 3.23. ingrandite nella zona iniziale

Il valore massimo di forza per aprire la cricca ed il rispettivo valore di spostamento (corsa della traversa della macchina di prova) dei diversi campioni sono stati riportati in *Tabella 3.11*. Tramite l'utilizzo di un foglio di calcolo, si è poi determinata l'area sottesa alla curva forza-spostamento (uso del metodo dei trapezi), dall'inizio (corsa= 0 mm) fino al punto in cui si ha l'improvviso calo della forza registrata. Questo valore corrisponde al lavoro compiuto sul provino durante la prova e quindi, all'energia necessaria per aprire la cricca. Si è infine calcolata la pendenza del tratto iniziale delle curve, dove l'andamento è circa lineare. Questo valore ha un significato analogo al modulo elastico, ovvero è indicativo della resistenza opposta dal materiale all'apertura della cricca. Infatti, a parità di deformazione, occorrerà applicare forze più elevate nel caso di provini più resistenti.

Tabella 3.11. Valori di forza massima, spostamento e modulo ottenuti sui diversi laminati nella prova di trazione post impatto

| Campione | Forza massima apertura cricca (N) | Spostamento (mm) | Lavoro compiuto durante la prova (J) | Modulo (N/mm) |
|-----------------|--|-------------------------|---|----------------------|
| CFRP | 1412 | 11,12 | 10,79 | 564,5 |
| Lino | 1648 | 0,56 | 0,40 | 3228,9 |
| Rete | 1790 | 4,75 | 6,74 | 1336,6 |
| PVB | 1427 | 6,45 | 6,04 | 604,7 |
| Smacwrap | / | / | / | 6453,8 |
| Kraibon | / | / | / | 5956,3 |
| Zylon | / | / | / | 1771,5 |

Come già accennato, i valori di forza massima, spostamento ed energia assorbita per Smacwrap, Kraibon e Zylon non sono stati inseriti in tabella, in quanto i campioni dopo impatto non presentano cricche.

Si può notare che il lino, oltre a presentare un modulo relativamente elevato, possiede un valore massimo di forza in corrispondenza di uno spostamento molto piccolo. Ciò è dovuto all'elevata fragilità di questo laminato ed alla sua inferiore capacità di deformazione. Durante la prova di trazione infatti bastano piccoli valori di spostamento per aprire la cricca e poco dopo essa

propaga fino al lato opposto, portando alla completa frattura del provino, come mostrato in *Figura 3.37b*.



Figura 3.37. Foto illustrative della prova meccanica di trazione sul campione Lino: a) inizio, b) fine prova

Una delle cause del comportamento del laminato in lino può essere sicuramente identificata nel contenuto di acqua osservata in precedenza, che può avere inficiato l'adesione fibra/matrice e inibito la reattività della matrice stessa, portando ad un composito di scarsa qualità.

3.6. Valutazione delle superfici di frattura

La zona di impatto del laminato CFRP Riferimento è stata osservata anche al microscopio elettronico a scansione (SEM). In *Figura 3.38* si può osservare che la frattura della matrice sia di tipo coesivo, in quanto sulle fibre sono presenti frammenti di resina. A differenza della frattura adesiva, in cui si osserva la separazione del rinforzo dalla matrice, l'impatto eseguito causa probabilmente la rottura di quest'ultima, i cui frammenti restano in parte attaccati alle fibre.

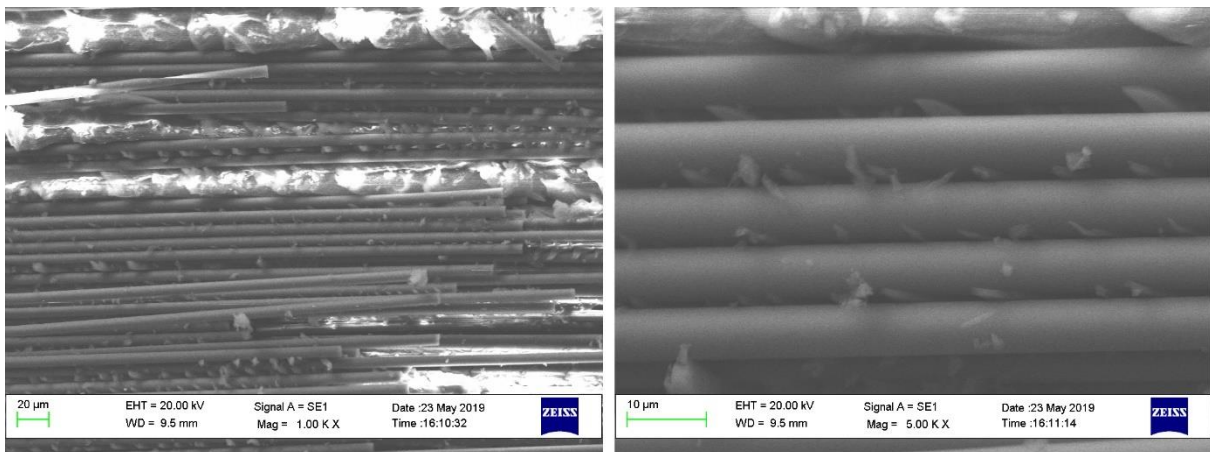


Figura 3.38. Fotografie della zona di impatto del laminato CFRP ottenute al microscopio SEM

Il laminato rinforzato con le fibre di Dyneema è stato invece osservato al microscopio ottico Hirox. In questo caso si può notare come l'urto abbia danneggiato maggiormente le fibre di carbonio rispetto a quelle di Dyneema. Le fibre di quest'ultimo, infatti, grazie all'elevata resistenza alla trazione e agli urti, risultano molto meno danneggiate.



Figura 3.39. Foto del laminato con Dyneema dopo impatto, ottenute al microscopio ottico Hirox con ingrandimento 50x, barra di scala 2mm

4. CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi sono stati testati ad impatto laminati compositi in fibra di carbonio a matrice epossidica (CFRP) modificati con vari materiali, oltre a compositi con fibre organiche sintetiche e di origine naturale. I materiali sono stati caratterizzati tramite analisi termica (DSC) e dinamico-meccanica (DMA), così da osservare l'andamento delle proprietà in funzione della temperatura, osservando che tutti hanno raggiunto una T_g ragionevole per applicazioni in vita d'uso. Si è potuto osservare come la presenza di film di materiali di diversa natura all'interno del composito ne influenzi fortemente le proprietà meccaniche ed il comportamento ad impatto. A seguito dell'impatto, sui laminati è stata eseguita una prova di trazione, fino alla rottura del pezzo, in modo da poter valutare l'energia che il composito danneggiato è ancora in grado di assorbire. Sono state poi effettuate analisi al microscopio sulle superfici di frattura, in modo da valutare il tipo di rottura avvenuta.

I campioni modificati con un film gommoso, come il Kraibon oppure lo Smacwrap, a temperatura ambiente presentano una rigidità inferiore rispetto agli altri, tuttavia, grazie alla maggiore flessibilità, hanno mostrato un ottimo comportamento ai test di impatto. Questi infatti, grazie anche al loro ridotto spessore, durante l'urto raggiungono deformazioni anche molto elevate, senza che si osservi la formazione di cricche. Inoltre, una volta rimosso il carico, sono in grado di recuperare completamente la forma iniziale. Non si osserva quindi la formazione di detriti o frammenti e l'assenza di cricche porta ad un ottimo risultato alla prova di trazione e la deformazione plastica residua è trascurabile.

Un risultato meno soddisfacente si è osservato inserendo la rete metallica oppure un film di polivinilbutirrale (PVB) all'interno del composito, mostrando un comportamento simile a quello del CFRP di riferimento (non modificato). La presenza della rete tuttavia porta ad un migliore andamento alla prova di trazione post-impatto, rispetto al riferimento ed al composito con PVB.

Nei test si è poi valutato anche il comportamento di laminati con un differente rinforzo fibroso, come fibre organiche aromatiche, poliolefiniche ad alto peso molecolare e naturali (lino).

I primi in particolare, costituiti da fibre di Zylon, hanno mostrato un ottimo comportamento all'impatto ed un'elevata tenacità, in quanto il materiale assorbe circa il 98% dell'energia del corpo impattante senza che si osservi la formazione di cricche. La differenza rispetto alla fibra di carbonio è evidente nel laminato ibrido CFRP+Zylon, in cui la cricca sul lato dello Zylon risulta essere inferiore rispetto a quella sul lato in carbonio. Tuttavia, il composito con questo

rinforzo presenta una rigidità inferiore rispetto al CFRP di riferimento ed il suo modulo E' risulta essere quasi la metà rispetto a quest'ultimo.

Buoni risultati sono stati mostrati anche dal laminato con fibre di Dyneema. Le fibre di polietilene ad alto peso molecolare hanno infatti mostrato un ottimo comportamento ad impatto, in quanto come corroborato da immagini al microscopio ottico, presentano danneggiamenti di bassa entità.

Infine, il laminato costituito da fibre di lino ha mostrato una bassa resistenza all'impatto, in quanto, per non causarne la perforazione, le prove sono state eseguite con altezze di caduta molto minori rispetto agli altri materiali, mostrando bassa tenacità, ma elevata rigidità.

5. PARTE SPERIMENTALE

5.1. Laminati utilizzati per il test d'impatto

Le prove sono state effettuate su differenti laminati, con le seguenti specifiche:

- Laminato in fibra di carbonio (CFRP Riferimento): composito realizzato con due pelli di fibra di carbonio T700, 630 g/m², resina epossidica DT121H. Ciclo di cura di 2,5 h, a 135°C e 6 bar. Laminato di forma quadrata, dimensioni 15cm x 15cm e spessore di 1,4 mm.

- Laminato in fibra di lino (Lino): composito realizzato con fibra di lino e resina epossidica, forma quadrata di dimensioni 15cm x 15cm e spessore di 2,3mm.

- Laminato in fibra di carbonio e rete metallica (Rete): composito realizzato con due pelli di fibra di carbonio T700, 630 g/m², resina epossidica DT121H. Ciclo di cura di 2,5 h, a 135°C e 6 bar. Tra le due pelli è stata inserita una sottile rete metallica in rame. Laminato di forma quadrata, dimensioni 15cm x 15cm e spessore di 1,5 mm.

- Laminato in fibra di carbonio e PVB (PVB): composito realizzato con due pelli di fibra di carbonio T700, 630 g/m², resina epossidica DT121H. Ciclo di cura di 2,5 h, a 135°C e 6 bar. Tra le due pelli è stato inserito uno strato di polivinilbutirrale (PVB) 275 g/m². Laminato di forma quadrata, dimensioni 15cm x 15cm e spessore di 1,6 mm.

- Laminato in fibra di carbonio e Smacwrap (Smacwrap): composito realizzato con due pelli di fibra di carbonio T700, 630 g/m², resina epossidica DT121H. Ciclo di cura di 2,5 h, a 135°C e 6 bar. Tra le due pelli è stato inserito uno strato di materiale gommoso, chiamato Smacwrap. Laminato di forma quadrata, dimensioni 15cm x 15cm e spessore di 1,5 mm.

- Laminato in fibra di carbonio e Kraibon (Kraibon): composito realizzato con due pelli di fibra di carbonio T700, 630 g/m², resina epossidica DT121H. Ciclo di cura di 2,5 h, a 135°C e 6 bar. Tra le due pelli è stato inserito uno strato di materiale gommoso, chiamato Kraibon. Laminato di forma quadrata, dimensioni 15cm x 15cm e spessore di 1,7 mm.

- Laminato in fibra di Zylon (Zylon): composito realizzato con quattro pelli di fibra di Zylon 300 g/m², resina epossidica IMP503Z-HT, più affine al rinforzo di tipo aromatico. Ciclo di cura di 2,5 h, a 135°C e 6 bar Laminato di forma quadrata, dimensioni 15cm x 15cm e spessore di 1,7 mm.

- Laminato in fibra di carbonio e Zylon (CFRP+Zylon): composito realizzato con una pelle di fibra di carbonio T700, 630 g/m² ed una pelle di Zylon 300 g/m², resina epossidica DT121H. Laminato di forma quadrata, dimensioni 15cm x 15cm e spessore di 1,7 mm.

- Laminato in fibra di carbonio e Dyneema (Dyneema): composito realizzato con sette pelli di fibra di carbonio T700 intrecciate con fibre di polietilene ad altissimo peso molecolare (Dyneema). Il tessuto è formato dall'82% di fibra di carbonio e 18% Dyneema, resina epossidica DT121H. Ciclo di cura di 2,5 h, a 135°C e 6 bar. Laminato di forma quadrata, dimensioni 15cm x 15cm e spessore di 2,6 mm.

5.2. Strumenti e metodi utilizzati

5.2.1. Strumentazione per le prove di impatto

Le prove di impatto a bassa velocità sono state eseguite mediante un'apposita strumentazione drop weight realizzata in casa, mediante la quale un corpo cilindrico con testa sferica di raggio 16 mm e massa 1,910 Kg è stato fatto cadere da differenti altezze. Il laminato è stato posto su un sostegno di dimensioni 80x180 mm e fissato ad esso mediante due sottili sbarre di acciaio. Il provino è stato fissato al sostegno da un solo lato, e lasciato libero con circa 0,5 cm di gioco dall'altro lato.

Le riprese dell'impatto e della deformazione sono state filmate mediante una GoPro Hero 7 Black, con una risoluzione di 1280 x 960 pixel a 240 frame per secondo ed opportuna illuminazione mediante l'utilizzo di fari a luce LED.

Il rimbalzo del corpo impattante è stato ripreso mediante l'utilizzo di un telefono cellulare effettuando comunque filmati a 240fps, in modo da poter osservare l'altezza massima raggiunta durante il rimbalzo.

5.2.2. Prova meccanica di trazione

La prova di trazione è stata effettuata utilizzando una macchina di prova universale della Remet, modello TC10, con cella di carico da 10 kN. Le prove sono state eseguite in modalità di controllo di deformazione, applicando una velocità costante di 5 mm/min. Il test è stato fermato nell'istante in cui la cricca formata durante l'impatto è risultata completamente aperta.

5.2.3. Analisi dinamico-meccanica (DMA)

Per valutare modulo conservativo (E'), dissipativo (E'') e del fattore di smorzamento ($\tan \delta$), in funzione di frequenza e temperatura, si è utilizzato l'analizzatore dinamico-meccanico modello 242 E Artemis prodotto da NETZSCH, lavorando con geometria *three point bending* con cella da 40mm. Le analisi sono state fatte nell'intervallo di temperatura tra 0°C fino a 200°C, con velocità di riscaldamento di 3°C/min. L'ampiezza di oscillazione imposta al campione è stata di 20 μm , con frequenze d'analisi di 1, 10 e 33 Hz.

5.2.4. Analisi termica

Le analisi di calorimetria a scansione differenziale (DSC) sono state eseguite con un calorimetro prodotto dalla TA Instruments modello Q2000, collegato al sistema di raffreddamento RCS90, prodotto anch'esso dalla TA Instruments. I campioni (10-15 mg) sono stati sottoposti a due cicli di riscaldamento da -20 a 200 °C, rampa di 20 °C/min, sia in riscaldamento che in raffreddamento. Il campionamento del laminato è stato eseguito mediante l'utilizzo di un seghetto e di un cutter.

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite mediante strumento della TA Instruments modello Q600. Il campionamento dei laminati (15-20 mg) è stato eseguito mediante l'utilizzo di un seghetto e di un cutter.

Il campione in lino è stato posto in pan di platino e riscaldato a 20°C/min da temperatura ambiente fino a 600°C in azoto. Raggiunta questa temperatura, si è effettuata una isoterma in aria per 15 minuti, degradando completamente il composito in esame.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Mustapha, K., Annan, E., Azeko, S. T., Zebaze Kana, M. G. & Soboyejo, W. O. Strength and fracture toughness of earth-based natural fiber-reinforced composites. *J. Compos. Mater.* **50**, 1145–1160 (2016).
2. Mallick, P. K. *Fiber-Reinforced Composites*. (CRC Press, 2007).
doi:10.1201/9781420005981
3. Bogdanovich, A. E. & Sierakowski, R. L. Composite Materials and Structures: Science, Technology and Applications - A Compendium of Books, Review Papers, and Other Sources of Information. *Appl. Mech. Rev.* **52**, 351 (2009).
4. Kamalieva, R. N. & Charkviani, R. V. Creation of Ultra-light Spacecraft Constructions Made of Composite Materials. *Procedia Eng.* **185**, 190–197 (2017).
5. Jones, R. M. *Mechanics of composite materials*. (1999).
6. Brugo, T. FRACTURE TOUGHENING AND SELF-HEALING OF COMPOSITE LAMINATES BY NANOFIBROUS MATS. (Alma Mater Studiorum, università di Bologna, Meccanica e scienze avanzate dell'ingegneria, 2017).
7. Reifsnider, K. L. Fatigue of Composite Materials. *Elsevier* **4**, (1991).
8. R. Talreja, C. V. S. Damage and Failure of Composite Materials. *Cambridge Univ. Press* (2012).
9. O'Brien, T. K. Delamination of Composite Materials. *Compos. Mater. Ser.* **4**, 181–198 (1991).
10. Trendafilova, I., Palazzetti, R. & Zucchelli, A. Application for delamination diagnosis in composite structures. *Eur. J. Mech. A / Solids Damage Assess. based Gen. signal Correl.* 197–204 (2015).
11. Pagano, N. J. *Interlaminar response of composite materials. in Composite materials series 5*, (1989).

12. Phadnis, V. A., Roy, A. & Silberschmidt, V. V. Dynamic damage in FRPs. in *Dynamic Deformation, Damage and Fracture in Composite Materials and Structures* 193–222 (Elsevier, 2016). doi:10.1016/B978-0-08-100080-9.00008-7
13. Minak, G., Fotouhi, M. & Ahmadi, M. Low-velocity impact on laminates. in *Dynamic Deformation, Damage and Fracture in Composite Materials and Structures* 147–165 (Elsevier, 2016). doi:10.1016/B978-0-08-100080-9.00006-3
14. Bouvet, C. & Rivallant, S. Damage tolerance of composite structures under low-velocity impact. in *Dynamic Deformation, Damage and Fracture in Composite Materials and Structures* 7–33 (Elsevier, 2016). doi:10.1016/B978-0-08-100080-9.00002-6
15. R., O. Mass criterion for wave controlled impact response of composite plate. *Compos Part A* (2000).
16. Abrate, S. Impact on Laminated Composite Materials. *Appl. Mech. Rev.* **44**, 155 (1991).
17. S., A. *Impact Engineering of Composite Structures. CISM courses and lectures* **526**, (Springer Vienna, 2011).
18. Cantwell, W. J. & Morton, J. The impact resistance of composite materials — a review. *Composites* **22**, 347–362 (1991).
19. Yashiro, S. & Ogi, K. High-velocity impact damage in CFRP laminates. in *Dynamic Deformation, Damage and Fracture in Composite Materials and Structures* 169–191 (Elsevier, 2016). doi:10.1016/B978-0-08-100080-9.00007-5
20. Belingardi, G. & Vadori, R. Low velocity impact tests of laminate glass-fiber-epoxy matrix composite material plates. *Int. J. Impact Eng.* **27**, 213–229 (2002).
21. Xiao, L. *et al.* Exploration of energy absorption and viscoelastic behavior of CFRPs subjected to low velocity impact. *Compos. Part B Eng.* **165**, 247–254 (2019).
22. X. Tian, Y. Chen, G. Fang, Z. Zhou, J. Dong, and Q. G. Association between IL-8 rs4073 polymorphisms and osteosarcoma risk in Chinese population: A case control study. *nt. J. Clin. Exp. Med.* **9**, (2016).

23. Rottigni, A. Innovazione tecnologica, materiali compositi, materiali Smart, realtà aumentata. 1–20 (216AD).
24. D'Anniballe, R. SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE ELETTROMECCANICA DI UN SENSORE PIEZOELETTRICO NANOFIBROSO PER APPLICAZIONI IN LAMINATI COMPOSITI. (Alma Mater Studiorum, università di Bologna, 2018).
25. A. P. Mouritz, P. Chang, and M. D. I. Z-pin composites: aerospace structural design considerations. *J. Aerosp. Eng.* **24**, (2010).
26. J. W. He, M. Y. H. Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials : a review. *J. Appl. Mech* **111**, (1989).
27. Saghafi, H., Brugo, T., Minak, G. & Zucchelli, A. Improvement the impact damage resistance of composite materials by interleaving Polycaprolactone nanofibers. **3**, 21–26 (2015).
28. Hu, Y., Liu, W. & Shi, Y. Low-velocity impact damage research on CFRPs with Kevlar-fiber toughening. *Compos. Struct.* **216**, 127–141 (2019).
29. Information, T. *Toyobo Co.,Ltd. 'Zylon® (PBO fiber)'*. (2005).
30. Mazzocchetti, L. *et al.* Validation of carbon fibers recycling by pyro-gasification: The influence of oxidation conditions to obtain clean fibers and promote fiber/matrix adhesion in epoxy composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **112**, 504–514 (2018).