



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**ANALISI DEL COMPORTAMENTO MECCANICO DI MATERIALI
COMPOSITI MULTI-SCALA**

**ANALYSIS OF MECHANICAL BEHAVIOUR OF MULTI-SCALE
COMPOSITE MATERIALS**

Relatore: Chiar.mo

Prof. Ing. Archimede Forcellese

Tesi di Laurea di:

Jurgen Cani

Correlatore: Chiar.ma

Prof. Ing. Michela Simoncini

A.A. 2020/2021

INDICE

INTRODUZIONE.....	3
CAPITOLO 1: I materiali compositi	4
1.1 Cosa sono i materiali compositi.....	4
1.1.1 Da cosa sono costituiti.....	4
1.1.2 Classificazione.....	4
1.1.3 Compositi in matrice polimerica (PMC) e i relativi tipi di rinforzo	6
1.2 Proprietà meccaniche.....	13
1.3 Impieghi dei materiali compositi	15
CAPITOLO 2: Rinforzo sottoforma di nano-cariche di ossido di grafene	17
2.1 Che cos'è il grafene.....	17
2.2 Proprietà del grafene.....	19
2.3 Applicazione del grafene ai materiali compositi a matrice polimerica (PMC)	20
CAPITOLO 3: Prove di piegatura dei materiali compositi a matrice polimerica.....	22
CAPITOLO 4: Prove sperimentali	28
2.1 Attività di laboratorio	28
CAPITOLO 5: Risultati sperimentali e discussione	32
CONCLUSIONI	46
BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA	49
RINGRAZIAMENTI	50

INTRODUZIONE

I materiali compositi grazie alle loro elevate proprietà meccaniche, e non solo, hanno suscitato l'interesse di molti settori dell'industria. Ormai da diversi decenni è in corso una intensa ricerca su questi materiali che potenzialmente possono essere la soluzione a molti dei problemi riscontrati nella pratica costruttiva di svariati oggetti grazie anche alla possibilità di progettare contemporaneamente il materiale composito e il componente su misura per la funzione che quest'ultimo deve svolgere.

L'intensa ricerca ha dato i suoi frutti portando a un miglioramento continuo delle proprietà e dei processi di fabbricazione dei materiali compositi, anche se molto c'è ancora da fare. Recentemente si è trovato il modo di inserire il grafene, in varie forme, all'interno dei materiali compositi che quindi, oltre alla matrice e alle fibre, possono essere costituiti anche da additivi sotto forma di nano-cariche di ossido di grafene (GO). Tali materiali vengono chiamati compositi avanzati.

Da quanto detto sopra prende spunto il progetto di ricerca, condotto dal DIISM dell'Università Politecnica delle Marche, che mira a valutare l'effetto dell'aggiunta di nano-cariche di GO sulle proprietà meccaniche dei materiali compositi rinforzati con fibre continue di carbonio; di tale progetto di ricerca fa parte lo studio oggetto di questa tesi.

Il presente lavoro si è focalizzato sullo studio del comportamento di una matrice polimerica in resina epossidica, additivata con ossido di grafene e funzionalizzata, attraverso prove di flessione effettuate su campioni ottenuti con diversi processi e con diverse percentuali di nano-cariche di GO.

I risultati di tali prove sono stati valutati graficamente attraverso curve tensione-deformazione che mostrano le proprietà meccaniche della resina epossidica additivata con nano-cariche di ossido di grafene.

CAPITOLO 1

I materiali compositi

1.1 Cosa sono i materiali compositi

Il concetto fondamentale su cui si basano i materiali compositi è quello di unire due o più materiali aventi caratteristiche diverse e ottenere così alcune proprietà finali migliori che non possono essere presenti in nessuno dei materiali iniziali costituenti il composito. Per composito si intende un materiale costituito da due o più fasi chimicamente distinte, con caratteristiche fisico-meccaniche diverse, separate da un'interfaccia riconoscibile.

1.1.1 Da cosa sono costituiti

Le fasi costituenti i materiali compositi sono:

- la matrice;
- il rinforzo.

La matrice è la fase continua del materiale composito, il cui ruolo è quello di tenere insieme il rinforzo e di proteggere quest'ultimo dagli effetti dell'ambiente esterno. Inoltre, la matrice permette di distribuire le sollecitazioni esterne alla fase di rinforzo; questa distribuzione dei carichi esterni sarà tanto più efficace quanto migliore sarà il legame chimico-fisico all'interfaccia tra la fase matrice e la fase di rinforzo. Il rinforzo è la fase discontinua dei materiali compositi, dispersa nella matrice che, grazie alle sue proprietà fisico-meccaniche nettamente superiori rispetto a quelle della matrice, determina la rigidità, la resistenza, la conducibilità elettrica e termica e ulteriori proprietà del materiale composito. [1]

1.1.2 Classificazione

La classificazione dei materiali compositi in genere è effettuata su più livelli:

- Primo livello: basato sul tipo di matrice
- Secondo livello: basato sulla forma della fase di rinforzo

1.1.2.1 Classificazione basata sul tipo di matrice

- Compositi a matrice ceramica (*Ceramic Matrix Composites, CMC*)
- Compositi a matrice metallica (*Metal Matrix Composites, MMC*)
- Compositi a matrice polimerica (*Polymer Matrix Composites, PMC*)

La matrice polimerica può essere termoindurente o termoplastica. [1]

1.1.2.2 Classificazione basata sulla forma della fase di rinforzo

Il rinforzo essenzialmente può essere sottoforma di:

- fibra;
- particella.

I compositi rinforzati con particelle possono essere suddivisi ulteriormente in base all'orientamento di quest'ultime che può essere casuale o preferenziale.

I compositi fibro-rinforzati possono essere ulteriormente classificati in base al numero degli strati, alla lunghezza e alla collocazione delle fibre.[1]

Classificazione in base al numero degli strati che costituiscono i materiali compositi:

- singolo strato

- multistrato (laminati e ibridi)

Classificazione basata sulla lunghezza delle fibre di rinforzo:

- fibre corte (discontinue)
- fibre lunghe (continue)

Classificazione basata sulla collocazione delle fibre:

- unidirezionale
- bidirezionale
- spaziale

1.1.3 Compositi in matrice polimerica (PMC) e i relativi tipi di rinforzo

Quello in matrice polimerica è il tipo di materiale composito più utilizzato nell'industria odierna. Questa affermazione è giustificata dalle proprietà intrinseche dei PMC. I compositi in matrice polimerica combinano la resistenza chimica, la durabilità e la leggerezza caratteristici dei materiali polimerici con le proprietà del rinforzo, quali rigidità, resistenza meccanica e resistenza all'usura.

1.1.3.1 Matrice

Il polimero utilizzato per la fabbricazione della matrice dei PMC può essere termoindurente o termoplastico. I polimeri termoindurenti sono quelli più utilizzati poiché i legami tra le macromolecole sono più forti rispetto a quelli tra le macromolecole dei polimeri termoplastici. Questo assicura alla matrice una maggiore rigidità e resistenza meccanica. In genere i polimeri termoindurenti si trovano allo stato liquido a temperatura ambiente ma consolidano grazie alla reticolazione (legami tra le macromolecole o eventualmente tra due punti diversi di una stessa macromolecola), rimanendo permanentemente allo stato solido. Se portati a temperature elevate dopo consolidamento, i polimeri termoindurenti subiscono un degrado delle proprietà. Ciò significa che

non sono riciclabili. I polimeri termoplastici, invece, a temperatura ambiente si trovano allo stato solido. Se scaldati ad elevate temperature passano allo stato liquido e consolidano quando raffreddati a temperatura ambiente. Ciò implica che sono riciclabili. Bisogna però dire che ad ogni ciclo di fusione e conseguente solidificazione, i polimeri termoplastici, pur non degradando del tutto, perdono in parte le loro proprietà iniziali. Ciò significa che sono riciclabili per un numero finito di volte.[1]

1.1.3.2 Rinforzo

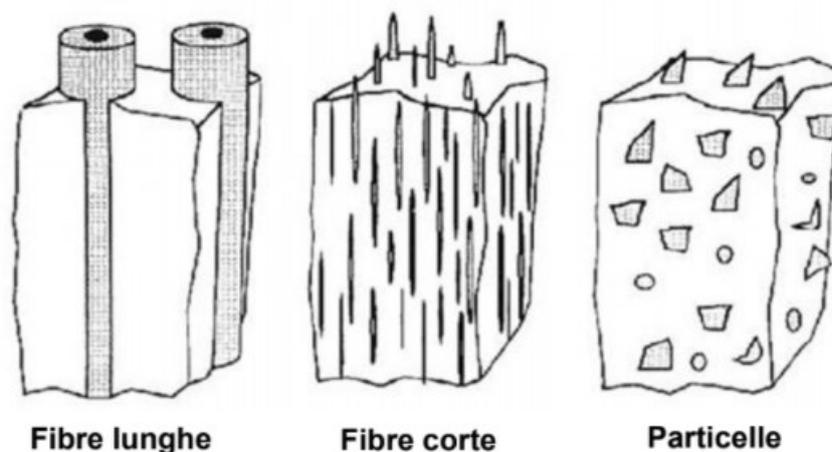


Figura 1. Tipologie di rinforzo dei materiali compositi a matrice polimerica. [1]

- **FIBRA**

Le proprietà dei materiali compositi fibrosi dipendono naturalmente dalla loro struttura, legata alla presenza di fibre di elevate proprietà inserite in un legante (matrice) che ha la funzione di tenerle insieme e definire quindi le proprietà globali del composito. L'insieme delle due o più fasi (fibra, matrice ed eventualmente nano-cariche) caratterizzano le proprietà finali del materiale. Il tipo più efficace di rinforzo è la fibra continua (lunga), la massima lunghezza della quale coincide con la massima dimensione del manufatto realizzato in materiale composito. Le fibre hanno proprietà meccaniche nettamente superiori rispetto al materiale massivo. Grazie alle loro dimensioni estremamente limitate (le dimensioni di una fibra di tipo continuo possono essere paragonate a quelle di un capello) le fibre presentano una perfezione strutturale fuori dal comune e questa caratteristica, unita alle proprietà intrinseche dei materiali costitutivi, assicurano ad esse in molti casi: resistenza

meccanica molto elevata, modulo elastico normale molto alto, peso specifico basso e comportamento generalmente elastico lineare fino a rottura. Un grande vantaggio procurato dalle fibre continue è la possibilità di controllarne l'orientazione. Le fibre influiscono maggiormente sulle proprietà meccaniche del materiale composito. [2]

Le fibre maggiormente utilizzate nella fabbricazione di materiali compositi a matrice polimerica sono dei seguenti tipi:

- vetro
- carbonio/grafite
- aramidiche
- naturali

FIBRE DI VETRO

Le fibre di vetro (FV) rappresentano il tipo di rinforzo più diffuso nei compositi, soprattutto per la elevata resistenza specifica rapportata al costo contenuto. Altri pregi delle FV sono: resistenza alla corrosione, eccellenti proprietà ottiche ed elettriche e buon isolamento termico ed acustico. Presentano però alcuni aspetti negativi: hanno resistenza a fatica e un modulo elastico normale, modesti. Sul mercato sono reperibili diversi tipi di fibre di vetro (tipo E, S, C, ...). Ognuna di queste tipologie di fibre di vetro conferisce al materiale composito caratteristiche diverse. In genere il diametro di una fibra di vetro rientra nell'intervallo di $12\div 17\ \mu\text{m}$. [2]

FABBRICAZIONE

I principali metodi di fabbricazione sono due:

- a) Trafilatura di fibre continue a partire da vetro fuso attraverso crogioli di platino;
- b) Disintegrazione di un flusso continuo di vetro fuso per ottenere fibre discontinue.

PROPRIETA'

La resistenza delle fibre di vetro, che sperimentalmente può raggiungere anche i 7 GPa, dipende dai difetti superficiali, che sono i più pericolosi, e da quelli interni. La riduzione del diametro comporta meno difetti superficiali e aumenta perciò la resistenza. Quest'ultima è influenzata, oltre che dalla composizione chimica, dalla velocità di raffreddamento del vetro, dal metodo e dalle condizioni di formazione delle fibre e dall'interazione chimico-fisica dei difetti superficiali con l'ambiente esterno.

TIPOLOGIE

Le fibre di vetro sono disponibili in commercio nelle seguenti forme:

- Roving;
- Yarn;
- Choppedstrandmat;
- Mat a fibre continue;
- Tessuti;
- Stuoia.

FIBRE DI CARBONIO/GRAFITE

Le fibre di carbonio (FC) hanno dato vita alla moderna generazione di compositi aventi resistenza e soprattutto modulo elastico normale tanto elevati in valore assoluto da divenire i primi materiali compositi a matrice polimerica competitivi con i metalli nelle applicazioni strutturali. Le FC sono composte al 99,9% da carbonio grafite chimicamente puro, avente una struttura cristallina esagonale imperfetta, in cui i cristalli sono disposti in piani paralleli tra loro.

Le proprietà meccaniche delle fibre di carbonio possono essere migliorate riducendo i micro-difetti strutturali. Ciò si ottiene grazie a un forte riscaldamento del materiale di partenza, con temperature intorno ai 2000 °C, che porta ad una maggiore compattazione dei piani cristallini. A temperature superiori ai 2000 °C, si ottiene la struttura con meno difetti, in cui la distanza media tra i piani cristallini è inferiore a 0,334 µm; in questo caso il materiale ottenuto è la grafite e il processo di

riscaldamento è chiamato grafitizzazione. Temperature di riscaldamento molto inferiori a quella prima citata originano strutture con più imperfezioni, in cui la distanza media tra i piani cristallini è superiore a $0,334 \mu\text{m}$; in questo caso si parla rispettivamente di carbonio e di carbonizzazione. [2]

COMPOSIZIONE E FABBRICAZIONE

Tutti i tipi commercialmente validi di FC sono ottenuti mediante pirolisi in atmosfera inerte di fibre polimeriche, le quali rappresentano il materiale di partenza, detto precursore. I tipi di precursore usati nella fabbricazione di FC sono: rayon, poliacrilonitrile (PAN), catrame/pece (pitch). [2]

In generale il processo di fabbricazione, pur variando nei particolari a seconda del precursore, si articola nelle seguenti fasi:

- Filatura (spinning): serve a trasformare il polimero precursore in filamento, pompandolo allo stato liquido attraverso una filiera. Il rayon fa eccezione al processo di filatura in quanto è utilizzato già in partenza in forma fibrosa.
- Ossidazione o stabilizzazione: mediante ossidazione da 220 a quasi 300 °C il filamento termoplastico del precursore è trasformato in filamento infusibile, capace di essere riscaldato negli stadi successivi senza subire ritiri e alterazioni di forma. Il materiale costituente il filamento si libera di alcuni prodotti volatili (CO_2 , HNC, H_2O) e assorbe ossigeno internamente.
- Carbonizzazione: riscaldato in atmosfera inerte da 300 a circa 1500 °C, il filamento è liberato da altri prodotti volatili (CO , CH_4 , NH_3 , N_2) e si restringe principalmente in direzione trasversale iniziando la formazione di cristalli esagonali di grafite.
- Grafitizzazione: riscaldamento in atmosfera inerte a oltre 2000 °C; fino a circa 3000 °C.

PROPRIETA' E TIPOLOGIE

In relazione alle principali proprietà meccaniche, le fibre di carbonio sono classificate nel seguente modo:

- HTS (High Tensile Strength): rappresentano più del 90% delle FC oggi impiegate e sono caratterizzate da resistenza superiore a 4000 MPa, modulo di Young intorno ai 250 GPa e allungamento a rottura di $1,5 \div 1,9\%$;
- HM (High Modulus): caratterizzate da un modulo di Young di $350 \div 500$ GPa, resistenza intorno ai 2000 MPa, allungamento a rottura dello $0,5\%$;
- IM (Intermediate Modulus): sono il tipo più recente e hanno resistenza simile alle HTS, modulo vicino ai 300 GPa e allungamento a rottura prossimo a $1,5\%$.

Le fibre di carbonio hanno diametro pari a $7 \div 12 \mu\text{m}$ e quindi è molto difficile maneggiarli e processarli per trasformarli in prodotti finiti in modo affidabile. Per questo motivo sono uniti in fasci di $1000 \div 160000$ filamenti individuali e avvolti su rocchetti o intessuti per produrre mat o tessuto.[2]

Le FC sono offerte in commercio in forma corta o continua. Le prime costano meno e i costi di fabbricazione dei relativi manufatti sono inferiori, ma sono inferiori anche le proprietà meccaniche ottenibili nei manufatti. Le fibre corte si distinguono in:

- fibre macinate (milled fibers): sono le più corte, in media hanno una lunghezza di 0,3 mm. Sono utili perché, con un piccolo aumento di peso in un composito a matrice polimerica, si ha un grande incremento delle proprietà meccaniche e una riduzione di dilatazione termica;
- fibre tagliate (chopped fibers): sono più lunghe delle precedenti, circa 6 mm, e servono a migliorare le proprietà meccaniche;
- fibre tagliate lunghe (longer chopped fibers): hanno lunghezza di $10 \div 50$ mm, e sono comunemente impiegate nello stampaggio per compressione.

Le fibre continue sono utilizzate in forma di:

- tow o strand;
- yarn;
- nastro unidirezionale (unidirectional tape) largo $70 \div 900$ mm;
- mat;
- tessuto (fabric) costituito da fibre di moderata resistenza; alcuni sono essenzialmente unidirezionali, in quanto la maggior parte delle fibre è orientata in una direzione;

- stuoia.

FIBRE ARAMMIDICHE:

Le fibre aramidiche fanno parte delle cosiddette fibre polimeriche ad alto modulo di elasticità normale (FPHM). Le FPHM hanno diversi aspetti positivi, tra cui: peso specifico molto ridotto, resistenza e modulo di Young specifici altissimi, elevata tenacità, inerzia chimica ed elettromagnetica abbastanza buone. Tra gli svantaggi invece, si possono elencare: accentuata anisotropia delle proprietà meccaniche (assiale/trasversale > 10), contenute proprietà a taglio e compressione, coefficiente di dilatazione termica longitudinale negativo (comporta la separazione della matrice dalle fibre e quindi la rottura del composito) e temperature di impiego limitate.

Tali fibre vengono utilizzate per protezioni balistiche (ad esempio vengono usati nei giubbotti antiproiettile). Un altro impiego interessante è quello dei cavi in fibre aramidiche utilizzati come funi poiché forniscono resistenza maggiore dell'acciaio ma con una densità pari a circa un quinto.

La fibra aramidica più nota è il KEVLAR®. [2]

FIBRE NATURALI:

Un problema che ha assunto una rilevante importanza negli ultimi anni è lo smaltimento dei materiali compositi. Per contribuire alla soluzione di tale problematica, una grande attenzione è stata dedicata ultimamente agli eco-compositi. Per definizione, gli eco-compositi o bio-compositi sono ottenuti combinando diversi tipi di polimeri con rinforzi ligno-cellulosici quali fibre naturali, legno e derivati. Le matrici polimeriche utilizzate per questo scopo possono essere ottenute da fonti rinnovabili e possono inoltre essere biodegradabili, offrendo così la possibilità, in combinazione con rinforzi naturali, di realizzare materiali compositi completamente compostabili. [3]

Le fibre naturali si distinguono in vegetali, animali e minerali. Le fibre vegetali, costituite prevalentemente da cellulosa, sono le più utilizzate come rinforzo nella fabbricazione dei manufatti in materiale composito. In base alla loro provenienza, sono divise in vegetali da seme, fusto, foglia, frutto e legno. Nella pratica si è visto che le fibre vegetali da fusto, come lino, canapa e bambù, sono le più adatte alla fabbricazione di materiali compositi. [1]

- **PARTICELLA**

Il rinforzo sottoforma di particella può essere di grandi dimensioni o di piccole dimensioni. La classificazione non è strettamente fatta in base alle dimensioni fisiche delle particelle ma piuttosto secondo il meccanismo di rinforzo.

In un composito rinforzato con particelle di piccole dimensioni il meccanismo è a livello molecolare e le particelle sono disperse nella matrice; nei compositi rinforzati con grandi particelle vengono coinvolte particelle più grandi e c'è una distribuzione del carico tra le fasi.

Bisogna ribadire che qualunque sia la loro geometria, le particelle sono piccole rispetto alle dimensioni della matrice e distribuite il più possibile uniformemente attraverso di essa.

Diversi studi hanno dimostrato che le particelle possono migliorare la resistenza alla frattura del materiale composito, rispetto a quella della matrice, prevenendo o impedendo la propagazione delle crepe attraverso la matrice. Possono anche migliorare la rigidità e la resistenza meccanica del composito rispetto a quella della matrice sopportando una parte dei carichi esterni. [4]

1.2 Proprietà meccaniche

Le proprietà finali dei materiali compositi sono strettamente legate ai singoli componenti che lo costituiscono in termini di:

- tipo
- forma
- dimensione
- concentrazione
- distribuzione
- orientamento

Anche le interazioni all'interfaccia matrice-rinforzo sono fondamentali nell'ottenimento delle proprietà finali poiché migliore è questa interazione, meglio saranno trasmessi i carichi tra matrice e rinforzo e quindi maggiori saranno la resistenza e la rigidità del composito.

Un altro aspetto che condiziona moltissimo le proprietà meccaniche dei manufatti in materiale composito è la scelta della quantità e qualità delle fibre e del loro orientamento. Questo perché i materiali compositi fibrosi in genere sono anisotropi, per cui la direzione delle fibre deve coincidere con la direzione delle sollecitazioni esterne più rilevanti per assicurare al manufatto l'adeguata resistenza e rigidità.

Le caratteristiche che contraddistinguono i materiali compositi fibro-rinforzati a matrice polimerica sono l'elevata resistenza e rigidità, paragonabili con quelle degli acciai, accompagnata con la leggerezza. Inoltre, questi materiali presentano un buon comportamento a fatica. Un altro vantaggio è la possibilità di progettare il materiale secondo i propri bisogni. Questo permette di ridurre i costi di fabbricazione, il peso e i costi dei giunti.

Lo svantaggio principale, soprattutto per i compositi a fibra lunga, è il comportamento fragile a rottura e l'elevato costo di produzione. [1]

Un altro problema che si riscontra è che a differenza dei materiali metallici nei quali è relativamente facile notare se vi sono rotture, con i materiali compositi ciò è più difficile, per cui sono necessari controlli lunghi con metodi e apparecchiature tecnologicamente avanzate e costose. [5]

Grazie alle proprietà sopra citate i materiali compositi permettono di realizzare strutture con elevati valori di resistenza specifica (rapporto resistenza/peso) e rigidità specifica (rapporto rigidità/peso); ciò rende possibile dei risparmi in peso anche maggiori del 50% rispetto all'acciaio e del 25% rispetto all'alluminio. Inoltre, i compositi danno la possibilità di realizzare strutture non ottenibili con materiali tradizionali e strutture in grado di integrare varie funzioni e proprietà, capacità che richiederebbe l'uso di diversi materiali tradizionali.

I materiali compositi in matrice polimerica permettono di proteggere in una certa misura anche l'ambiente poiché consentono di accrescere l'efficienza energetica e determinano inoltre l'allungamento del ciclo di vita utile rispetto a un manufatto equivalente in materiale tradizionale grazie alla minore entità degli effetti di degrado dovuti all'ambiente esterno. [1]

1.3 Impieghi dei materiali compositi

Come conseguenza delle ottime proprietà meccaniche, chimico-fisiche, ottiche e elettriche possedute, i materiali compositi stanno diventando materiali di rilevante importanza in molti settori, arrivando a competere con o a superare, anche i materiali metallici. I settori di maggior impiego di tali materiali sono diversi, si possono elencare i seguenti:

- automobilistico;
- ferroviario;
- navale;
- aeronautico;
- aerospaziale;
- biomeccanico;
- sportivo.

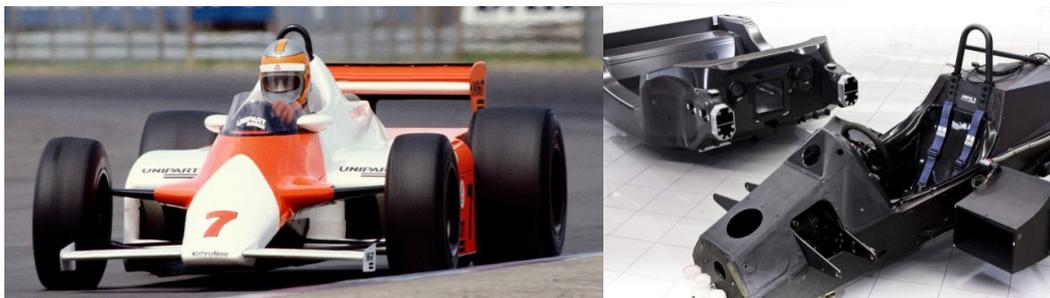


Figura 2. McLaren MP4/1, prima monoposto di F1 realizzata in PMC rinforzata con fibre di carbonio. Il telaio pesava solo 30 kg ed era fabbricato principalmente con tessuti di fibre unidirezionali; una vera rivoluzione nel mondo della Formula 1. Correva l'anno 1981. [5]



Figura 3. Bastone da hockey in materiale composito. [6]

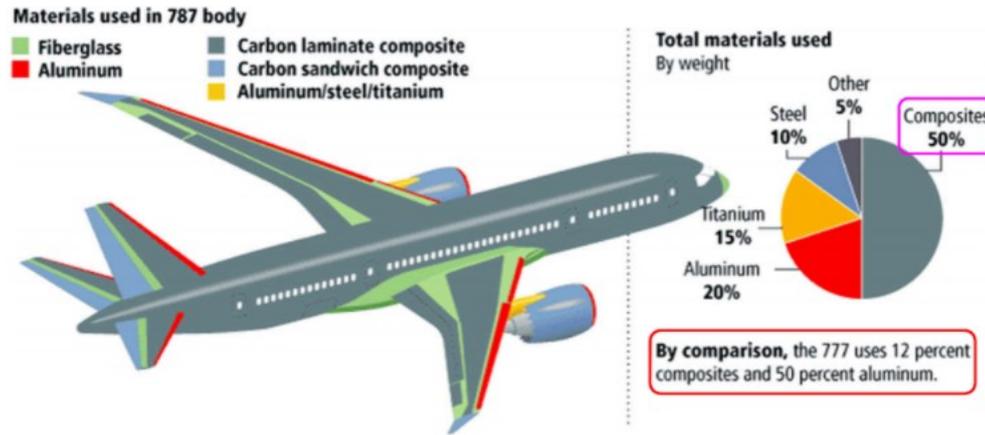


Figura 4. Utilizzo dei materiali compositi nel BOEING 787. [1]

Nella figura 4 si nota come il Boeing 787 sia costituito per il 50% da materiale composito. Questo accade perché tali materiali garantiscono ad un tempo elevata resistenza meccanica e rigidità e basso peso.

CAPITOLO 2

Rinforzo sottoforma di nano-cariche di ossido di grafene

L'ossido di grafene (GO) è un materiale stratificato derivato dall'ossidazione della grafite, la quale viene in seguito esfoliata ricavando uno o più strati di grafene ossigenati. Il grafene presenta elevatissime proprietà meccaniche, quali: modulo di elasticità normale altissimo (prossimo a 1 TPa), elevatissima resistenza a rottura (circa 130 GPa) e un elevatissimo rapporto superficie/volume. I materiali compositi fibro-rinforzati additivati con nano-strutture di carbonio hanno dato vita ai cosiddetti compositi avanzati. [7]

2.1 Che cos'è il grafene

La capacità degli atomi di carbonio di legarsi tra loro in modo diverso, ottenendo ad esempio lunghe catene, anelli e strutture di notevole complessità, è alla base della versatilità della chimica organica e rende di fatto possibile la vita stessa, così come la si conosce.

In natura si trova il carbonio puro in due principali forme allotropiche. Quando l'atomo di carbonio è ibridizzato allo stato sp^3 ciascuno si lega con altri quattro disposti con una geometria tetraedrica; in questa configurazione il carbonio è tetravalente. Si ottiene in questo caso una struttura tridimensionale compatta ed eccezionalmente dura: il diamante. Nello stato di ibridizzazione sp^2 , invece, ciascun atomo si lega ad altri tre (carbonio trivalente) formando un reticolo planare a maglie esagonali, ovvero un foglio di grafene.

In natura i fogli di grafene non si trovano isolati: essi infatti aderiscono tra loro e, impilati l'uno sull'altro, costituiscono la sostanza conosciuta come grafite. Le forze che tengono uniti i piani grafenici nella grafite sono molto più deboli rispetto ai legami tra gli atomi di uno stesso foglio. Per questo motivo è facile sfaldare la grafite, come ad esempio avviene quando tracciamo un segno di matita sulla carta. Per la stessa ragione la grafite è impiegata come lubrificante solido: lo scorrimento tra i piani grafenici che si sfaldano riduce l'attrito. [7]

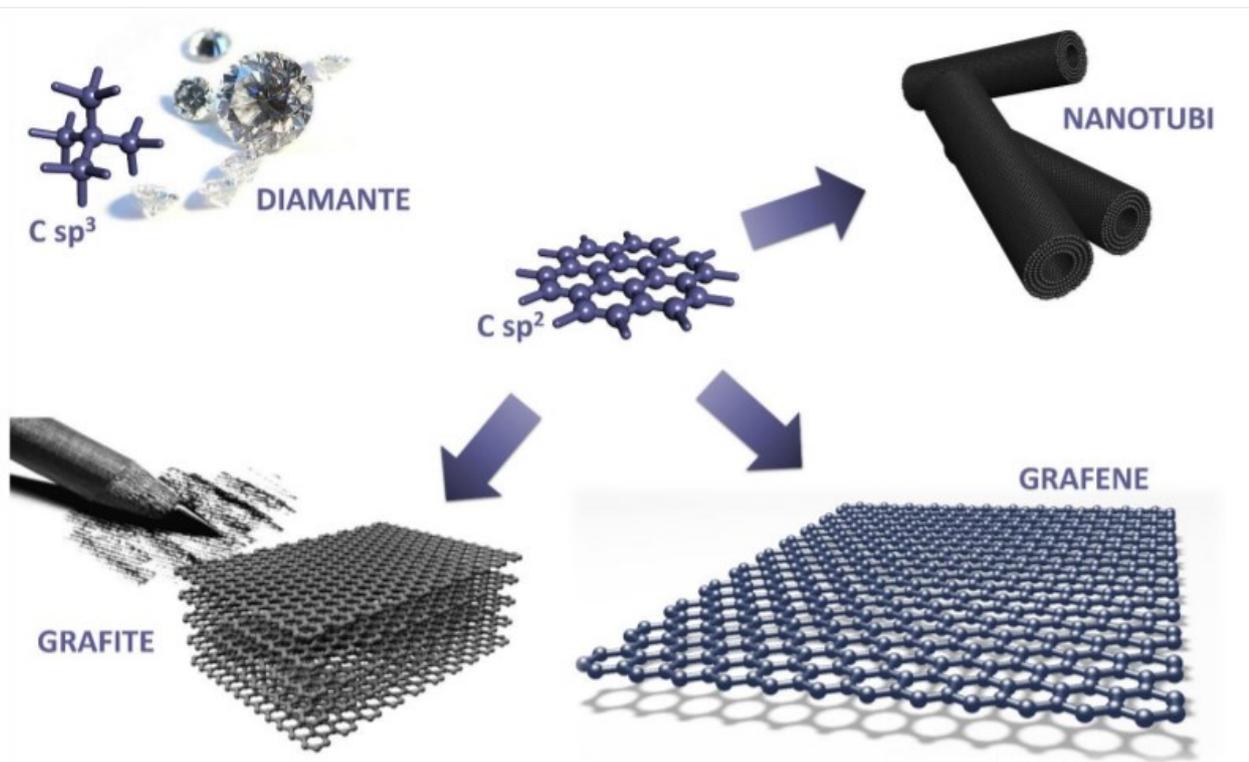


Figura 5. Grafene e derivati. [7]

Il grafene è quindi un materiale bidimensionale, in pratica è un foglio di carbonio con spessore pari a quello di un atomo. Gli atomi di carbonio sono disposti ai vertici di esagoni in un reticolo a forma di nido d'ape. Pur essendo un materiale del tutto nuovo dal punto di vista sperimentale, non lo è dal punto di vista concettuale. Il grafene infatti è l'unità di base di molti materiali a base di carbonio, dalla grafite, nota sin dai tempi antichi ai nanotubi di carbonio di più recente scoperta. [7]

Dal grafene derivano altre nanostrutture di carbonio (carbon nanostructures, CNS) quali: nanotubi di carbonio a parete singola, doppia e multipla (detti rispettivamente single, double and multi walled carbon nanotubes e indicati con le sigle SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs), i nanoconi di carbonio (carbon nanohorns, CNHs). [7]

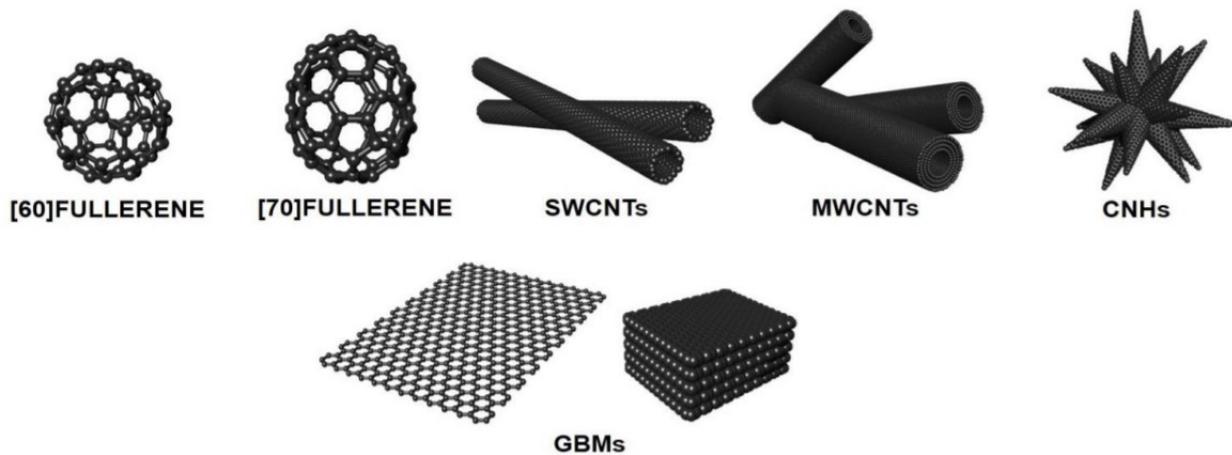


Figura 6. Nanostrutture di carbonio. [7]

2.2 Proprietà del grafene

Il grafene in linea teorica presenta proprietà chimico-fisiche eccezionali. Le proprietà interessanti per il presente studio sono quelle meccaniche, e il grafene non delude nemmeno da questo punto di vista. Infatti, i singoli fogli di grafene presentano una straordinaria resistenza meccanica, cento volte superiore a quella dell'acciaio. Inoltre, il grafene è estremamente leggero (0,77 mg/m²) ma al tempo stesso così denso da essere impermeabile persino all'elio, il gas con gli atomi più piccoli; per confronto un metro quadrato di carta è circa mille volte più pesante. Essendo un materiale bidimensionale il grafene presenta una elevata superficie specifica (superficie/volume), uno dei motivi per cui è molto adatto a fungere da nano-carica additivata ai materiali compositi. La ciliegina sulla torta per quanto riguarda le proprietà meccaniche dei singoli fogli di grafene è che presentano anche una buona elasticità, essendo in grado di tornare alle dimensioni iniziali in seguito a stiramento.

Tali elevatissime proprietà meccaniche sono dovute al gran numero di legami carbonio-carbonio in ibridazione sp² e alla lunghezza sub-nanometrica (0.142 nm) di tali legami costituenti i fogli di grafene. [7]

Esso possiede anche proprietà elettriche ed elettroniche eccezionali, migliori di quelle del silicio comunemente utilizzato in elettronica: mobilità dei portatori di carica di diversi ordini di grandezza maggiore che nel silicio; conducibilità elettrica pari a quella del rame; elevatissima conducibilità termica, la più alta al mondo. [8]

Oltre alle proprietà sopra elencate il grafene possiede anche ottime caratteristiche ottiche. Infatti, il grafene è capace di assorbire una parte consistente di luce bianca (2,3%) pur avendo spessore monoatomico. Questa proprietà lo rende quindi visibile anche ad una semplice osservazione al microscopio ottico. [7]

Molte di queste proprietà risiedono nella particolare struttura elettronica del grafene che è tale per cui gli elettroni di conduzione, diversamente che in un cristallo tridimensionale, si comportano come particelle prive di massa e quindi viaggiano ad una velocità quasi uguale a quella della luce, obbedendo alle leggi della fisica quantistica relativistica.

È importante comunque sottolineare che le ottime proprietà del grafene, sopra elencate, si riferiscono ad un materiale pressoché “ideale” e quindi completamente privo di difetti strutturali di alcun tipo, al momento ancora estremamente costoso e difficile da produrre, sebbene le tecniche di produzione stiano progressivamente migliorando, riducendo anche i costi e la complessità del processo. [8]

2.3 Applicazione del grafene ai materiali compositi a matrice polimerica (PMC)

Una delle principali applicazioni riguarda i nano-compositi polimerici, ottenuti incorporando grafene (come nano-carica) nella matrice polimerica di base. Diverse proprietà, quali la conducibilità elettrica, la stabilità termica, il modulo di Young e la resistenza alla trazione, possono subire notevoli miglioramenti passando dal composito a matrice polimerica fibro-rinforzato al corrispondente composito additivato con nano-cariche di grafene o altre CNS, mantenendo quasi invariate la leggerezza e la flessibilità. [7]

Diversi studi di ricerca hanno mostrato l'incremento delle proprietà meccaniche, quali modulo di elasticità normale, resistenza a trazione, stabilità termica e conducibilità elettrica, dei materiali compositi a matrice polimerica fibro-rinforzati e additivati con nano-cariche di grafene o ossido di grafene (GO) rispetto a quelli non additivati con tali nano-cariche.

Da uno studio è risultato che se al posto del grafene puro, viene inserito all'interno della matrice dell'ossido di grafene (GO) si ottiene un miglior legame all'interfaccia, da cui deriva una maggiore resistenza a frattura e con l'inserimento del GO ad una percentuale ottimale si ottengono aumenti del modulo di elasticità normale, di resistenza a trazione e agli urti, della durezza. [9]

Altri ricercatori, valutando gli effetti dell'aggiunta di nano-cariche di GO su un composito con resina epossidica rinforzata con fibre di carbonio, hanno rilevato che con una determinata percentuale in peso di GO si verifica una migliore dispersione nella resina, un aumento dell'adesione tra i materiali costituenti il composito, un aumento della plasticità, un incrementato della resistenza a trazione, del modulo di Young, della tenacità, della resistenza a flessione e del modulo di Young a flessione. [10]

Ormai si è capito che il grafene e le altre nano-strutture da esso derivate, grazie alle loro proprietà, possono avere una miriade di applicazioni industriali. Comunque, c'è ancora molto lavoro di ricerca da fare col fine di ottimizzare la dispersione del grafene all'interno dei materiali in cui è possibile farlo, in modo da ottenere il maggior incremento delle proprietà meccaniche, elettriche, termiche e ottiche idealmente possibili. Per quanto concerne i compositi su base polimerica, i principali problemi ancora da risolvere quando vi si aggiunge grafene sono:

- il debole legame all'interfaccia matrice-grafene per via della struttura inerte di quest'ultimo;
- l'individuazione della concentrazione ottimale di grafene da aggiungere al composito in modo che si possa ottenere il maggior incremento di proprietà meccaniche idealmente possibile; se la concentrazione del grafene nel composito è elevata si ha l'agglomerazione delle nano-cariche (clustering), la quale ha un effetto opposto a quello desiderato degradando le caratteristiche meccaniche del materiale composito;
- dispersione uniforme del grafene all'interno della matrice polimerica poiché se tale dispersione non fosse omogenea le Forze di Van der Waals che si instaurano tra le nano-cariche tenderebbero ad avvicinarle con conseguente decadimento delle proprietà meccaniche e incremento delle possibilità di formazione di micro-cricche all'interno del composito;
- forma e dimensione delle nano-cariche.

Lo scopo di molti degli studi odierni sui materiali compositi a matrice polimerica additivati con nano-cariche di ossido di grafene è quello di trovare la soluzione alle problematiche sopra esposte.

CAPITOLO 3

Prove di piegatura dei materiali compositi a matrice polimerica

Lo scopo di tali prove è quello di determinare la rigidità e la resistenza meccanica a flessione dei materiali compositi a matrice polimerica. La norma “D790 Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials” indica che le prove di piegatura si possono eseguire con due procedure diverse:

- procedura A-A: il provino viene sollecitato attraverso un sistema di carico a tre punti utilizzando un rullo superiore che funge da punzone mobile e due rulli di appoggio fissi che fungono da matrice per la prova di flessione;
- procedura B-A: il campione viene sollecitato attraverso un sistema di carico a quattro punti utilizzando due rulli superiori che complessivamente fungono da punzone e due rulli di appoggio fissi che fungono da matrice per la prova di flessione;

La norma D790 specifica tutti i parametri da rispettare per svolgere le prove di flessione, tra cui il distanziamento dei rulli, i raggi di questi ultimi, lo spessore dei provini, la taratura della macchina usata per la prova, ecc.

Nel presente studio, per la caratterizzazione delle proprietà meccaniche della matrice di resina epossidica si è ricorso alle prove di flessione a tre punti, anche detta piegatura a V. Ogni prova terminava con la rottura del provino testato, questo è il motivo per cui tali prove si dicono distruttive.

Di seguito sono mostrati i diagrammi delle azioni interne al provino ipotizzato come una trave appoggiata con carico concentrato in mezzzeria.

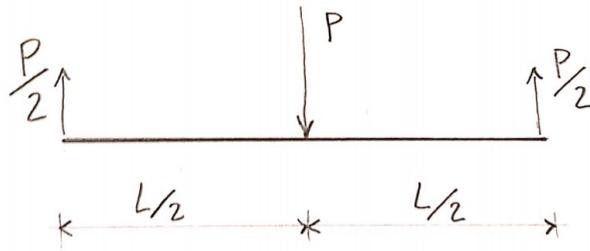


Figura 7. Forze che agiscono sul provino durante la prova di flessione a tre punti in aria.

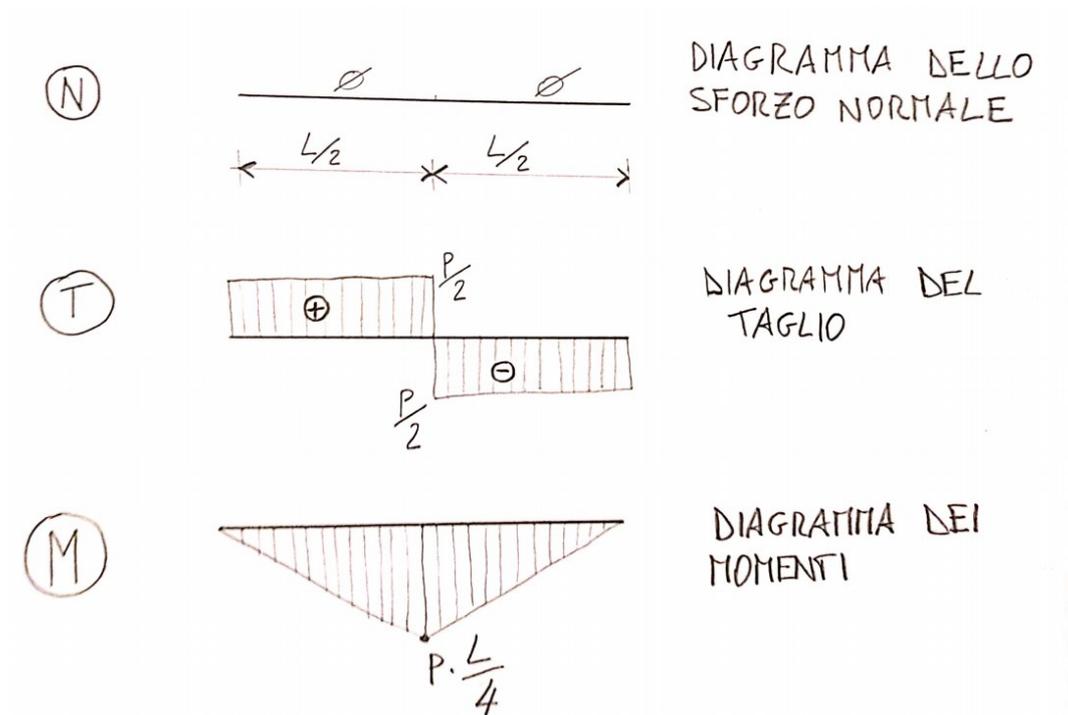


Figura 8. Diagrammi delle azioni interne.

Indicando con M il momento massimo nel provino, generato dalle forze a cui è sottoposto, il quale, come si vede dalla figura 8, si ha nella mezzeria del provino, risulta che:

$$M = \frac{PL}{4}$$

La trave è soggetta a flessione semplice retta ed applicando la *formula di Navier* si può determinare lo stato tensionale in funzione dell'azione interna:

$$\sigma_z = \frac{M_x}{J_x} y$$

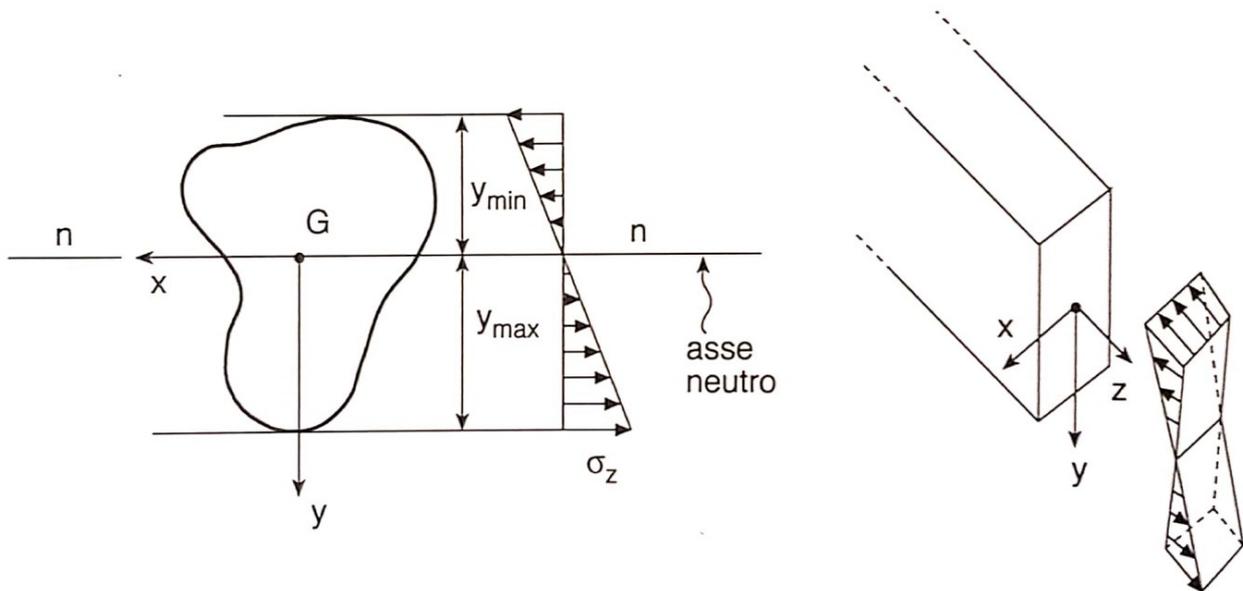


Figura 9. Diagramma a farfalla rappresentante l'andamento della tensione normale al variare della distanza dal piano neutro.

Come si nota dalla figura 9, la tensione normale varia linearmente con la distanza y dall'asse neutro; è nulla in corrispondenza dell'asse x (asse neutro) e massima nei punti più lontani da tale retta. Il suo andamento è riportato nel "diagramma a farfalla" sopra rappresentato. I provini testati sono tridimensionali, in tal caso l'asse x è la proiezione di un piano (piano neutro), perciò per $y = 0$ tutte le fibre longitudinali del piano neutro non si allungano. Le tensioni normali massime a trazione e a compressione possono essere calcolate applicando le seguenti formule:

- trazione:

$$\sigma_{\max} = \frac{M_x}{W_t}$$

dove:

$$W_t = \frac{J_x}{y_{max}}$$

- compressione:

$$\sigma_{max} = -\frac{M_x}{W_c}$$

dove:

$$W_c = -\frac{J_x}{y_{max}}$$

W_t e W_c sono i moduli di resistenza rispettivamente a trazione e a compressione.

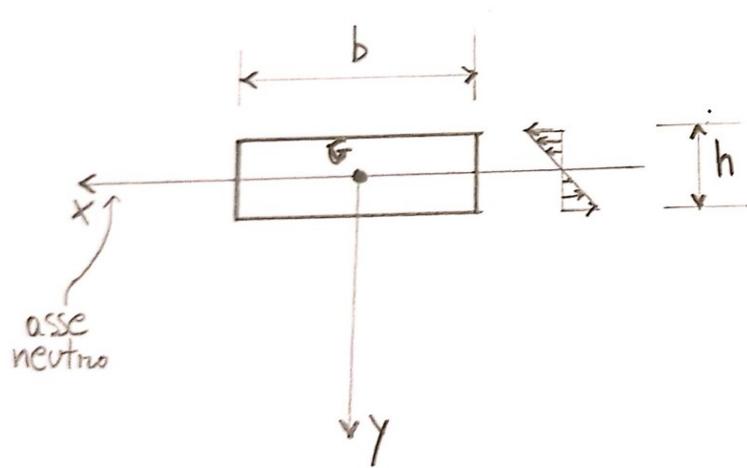
Nel caso delle prove di piegatura a V su provini a sezione rettangolare la tensione normale massima che agisce sul materiale composito a matrice polimerica vale:

$$\sigma_{max} = \frac{M_x}{W_t} = \frac{M_x}{J_x} y_{max} \quad (1)$$

Dai calcoli effettuati prima si è visto che il momento è massimo nella mezzeria della trave, in prossimità dell'erogazione della forza P da parte del rullo mobile, e vale:

$$M = \frac{PL}{4}$$

Inoltre, conoscendo la sezione del provino, sono noti anche il momento d'inerzia rispetto all'asse x baricentrico (J_x) e la distanza massima dall'asse neutro (y_{max}):



b = larghezza
 h = spessore
 G = baricentro

Figura 10. Sezione rettangolare del provino e rappresentazione degli assi baricentrici x e y .

$$J_x = \frac{bh^3}{12}$$

$$y_{max} = \frac{h}{2}$$

Inserendo tali valori nella relazione (1) si ottiene:

$$\sigma_{max} = \frac{3PL}{2bh^2}$$

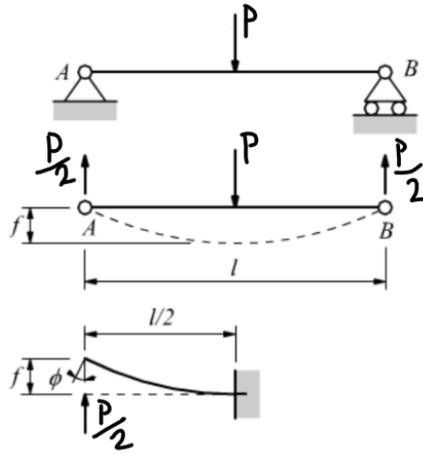


Figura 11. Deformata di una trave appoggiata con carico concentrato in mezzeria.

Nella figura 11, la lettera f rappresenta la freccia che corrisponde anche alla corsa del rullo mobile che applica la forza P alla mezzeria del provino. La formula per calcolare la freccia è la seguente:

$$f = \frac{PL^3}{48EJ} \quad (2)$$

dove: E = modulo di Young; J = momento d'inerzia rispetto all'asse x baricentrico; P = carico concentrato applicato nella mezzeria del provino; L = lunghezza della trave.

Invertendo la (2) si può calcolare facilmente il modulo di Young (E) del materiale dato che tutte le altre grandezze presenti nella formula sono note.

Anche la massima deformazione della superficie esterna del provino si ha nella mezzeria e, come indicato anche nella norma ASTM D790, si può calcolare nella seguente maniera:

$$\varepsilon = \frac{6fh}{L^2}$$

CAPITOLO 4

Prove sperimentali

Lo studio svolto è il prosieguo del lavoro iniziato circa un anno fa volto a valutare l'influenza dell'ossido di grafene (GO) all'interno della resina per analizzare l'eventuale incremento delle prestazioni meccaniche che esso potrebbe comportare con lo scopo di individuare la combinazione ottimale tra la quantità e il tipo di GO e il tipo di funzionalizzazione che garantisca il maggior incremento delle proprietà meccaniche della resina epossidica.

In particolare, nel presente lavoro si è testato il comportamento di provini in resina epossidica prodotti tramite processi produttivi differenti e in cui erano disperse diverse quantità di nano-cariche di ossido di grafene rispetto ai provini precedentemente testati. [11]

Comunque, questa analisi è solo la prima fase di un progetto di ricerca più grande con lo scopo di analizzare le proprietà meccaniche del materiale composito che avrà come costituenti la matrice epossidica che dal presente studio risulterà avere le migliori proprietà meccaniche (rigidezza e resistenza) e fibre continue in carbonio.

2.1 Attività di laboratorio

Come detto in precedenza i provini testati erano di resina epossidica (polimero termoindurente) caricati con nano-cariche di grafene. I provini erano distinti in tre categorie in base al contenuto di nano-cariche e alla tipologia di grafene:

- 0.05% GO Tipo C (BG);
- 0.2% GO Tipo C (BF);
- 0.2% GO Tipo A (BH).

Tali provini sono stati forniti da un'azienda collaborante con il DIISM dell'Università Politecnica delle Marche.

Prima di eseguire le prove sperimentali si sono limati i provini per rendere lo spessore di quest'ultimi il più omogeneo possibile. Dopodiché, con un micrometro, si sono prese le misure di ciascun provino per poi inserirli nel software collegato alla macchina di prova, usata per eseguire le prove di flessione, per poter avere in uscita i valori di deformazione corrispondenti a ogni valore di tensione normale a flessione agente nel provino.

Tutti e tre i lotti di provini testati avevano una lunghezza di 110 mm, mentre per quanto riguarda la larghezza e lo spessore essi sono stati misurati di volta in volta utilizzando un micrometro: per la misura del valore della larghezza è stata effettuata per ogni singolo provino di ogni lotto una media di 3 misure, mentre per lo spessore si è fatta una media con 9 misurazioni. I provini di tipo BG risultavano tutti della larghezza di 10 mm mentre i lotti BH e BF erano accomunati da una larghezza pari a 9,97 mm. Per quanto riguarda lo spessore (d) si riportano nella seguente tabella il valore massimo, minimo e medio per ciascun lotto:

Lotto	d_max [mm]	d_min [mm]	d_medio [mm]
BH	4,93	3,38	4,33
BF	4,46	2,77	3,40
BG	4,22	2,45	3,67

Tabella 1. Misure dei provini.



Figura 12. Provino in resina epossidica additivata con nano-cariche di ossido di grafene dopo aver subito la prova di flessione.

Sui campioni sono state eseguite prove di piegatura in aria a tre punti fino a rottura del provino stesso. Queste prove distruttive sono state svolte usando una macchina di prova universale MTS 810 (Material Test System) caratterizzata da una capacità massima di 250 kN e di spostamento trasverso massimo pari a 100 mm.



Figura 13. Macchina MTS 810

Con tale macchina si possono eseguire prove di trazione, di compressione, di piegatura e di formabilità; basta solo montare l'attrezzatura adeguata alla prova che si vuole eseguire.

Nella foto la macchina è predisposta per l'esecuzione di prove di piegatura in aria a tre punti.

La MTS 810 permette anche di condurre prove ad una temperatura superiore a quella ambiente grazie ai forni a resistenza elettrica e a induzione elettromagnetica di cui è dotata.

Questa macchina di prova è azionata da un dispositivo servo-idraulico oleodinamico che garantisce un'elevata precisione nello spostamento verticale della traversa. Una cella di carico misura la forza applicata dal punzone sul provino mentre un estensometro ne misura la deformazione. I valori rilevati da questi due strumenti di misura vengono trasferiti ad un computer il quale raccoglie i dati registrandoli su una tabella Excel.

L'attrezzatura utilizzata per le prove di flessione è costituita essenzialmente da tre rulli, il rullo solidale alla traversa mobile funge da punzone mentre i due rulli solidali alla base fissa fungono da matrice. Le prove svolte prendono il nome di piegatura in aria a tre punti.

Le prove sopra citate sono state eseguite rispettando la normativa ASTM D790-17, la quale definisce:

- la dimensione dei rulli di appoggio di $5,0 \pm 0,1$ mm;

- una velocità di avanzamento della traversa mobile di 2 mm/min, ovvero 0,033 mm/s;
- la distanza fra i due rulli di appoggio deve essere 16 ± 1 volte lo spessore del provino.

La frequenza di acquisizione dei valori misurati dalla cella di carico e dall'estensometro era di 5 campionature al secondo.

CAPITOLO 5

Risultati sperimentali e discussione

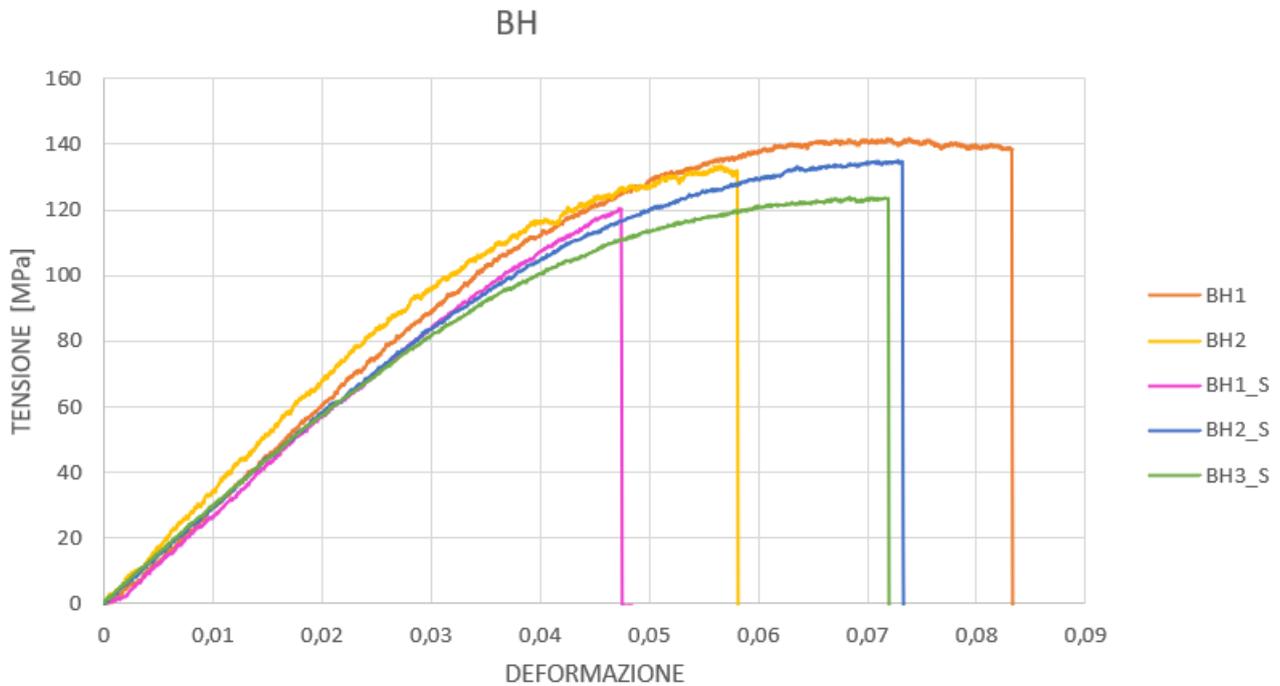
Lo scopo di questo studio è stato quello di individuare la quantità di nano-cariche, il tipo di ossido di grafene e la tipologia di funzionalizzazione che garantisca il maggior incremento delle proprietà meccaniche (resistenza e rigidità) alla matrice epossidica, la quale sarà successivamente usata per impregnare le fibre di carbonio.

Per conseguire tale obiettivo si sono testati, oltre a quelli analizzati prima del mio tirocinio, 3 lotti di provini aventi differente concentrazione di nano-cariche disperse, diversa tipologia di grafene e differente processo di funzionalizzazione. Riguardo a quest'ultima l'azienda che ha fornito i provini non ha reso noto quali metodologie e processi abbia usato con la giustificazione che si tratta di un segreto professionale.

Dopo l'esecuzione di ogni singola prova, il software collegato alla macchina ci ha fornito tutti i valori di tensione e deformazione, rilevati mediante una velocità di acquisizione pari a 5 campionature al secondo, fino alla rottura del provino. Come passo successivo si sono graficati tali valori su un grafico tensione deformazione e si sono estrapolate le seguenti grandezze:

- resistenza massima a flessione ($\sigma_{f,max}$);
- deformazione massima a flessione ($\varepsilon_{f,max}$);
- resistenza a rottura (σ_f);
- deformazione a rottura (ε_f);
- modulo di elasticità a flessione (E_f); tale grandezza è stata estrapolata tracciando, su Excel, la retta di tendenza della curva tensione-deformazione e scrivendo la sua equazione analitica. Il valore del coefficiente angolare di tale retta di tendenza rappresenta il modulo di elasticità normale (E_f).

Dopo aver ottenuto le curve $\sigma - \varepsilon$ di tutti i provini testati, si sono raggruppati su un singolo piano tensione – deformazione le curve di tutti i provini di un singolo lotto. Di seguito si riportano i grafici ottenuti.



	d [mm]	b [mm]	σ_{MAX} [MPa]	$\epsilon_{\Sigma max}$	σ_R [MPa]	$\epsilon_{\Sigma r}$	E [MPa]
Resina neutra	3,4	10	120	0,07	101	0,1046	2916,3
BH1	3,85	9,97	141,8112	0,07376	138,5034	0,083158	3149,4
BH2	3,38	9,97	133,4884	0,056638	131,9552	0,058131	3438,5
BH1_S	4,6	9,97	120,365	0,047405	120,2366	0,047468	2977,6
BH2_S	4,88	9,97	135,0333	0,072916	134,908	0,073271	2921,2
BH3_S	4,93	9,97	123,6069	0,068319	123,1873	0,071861	2869,5

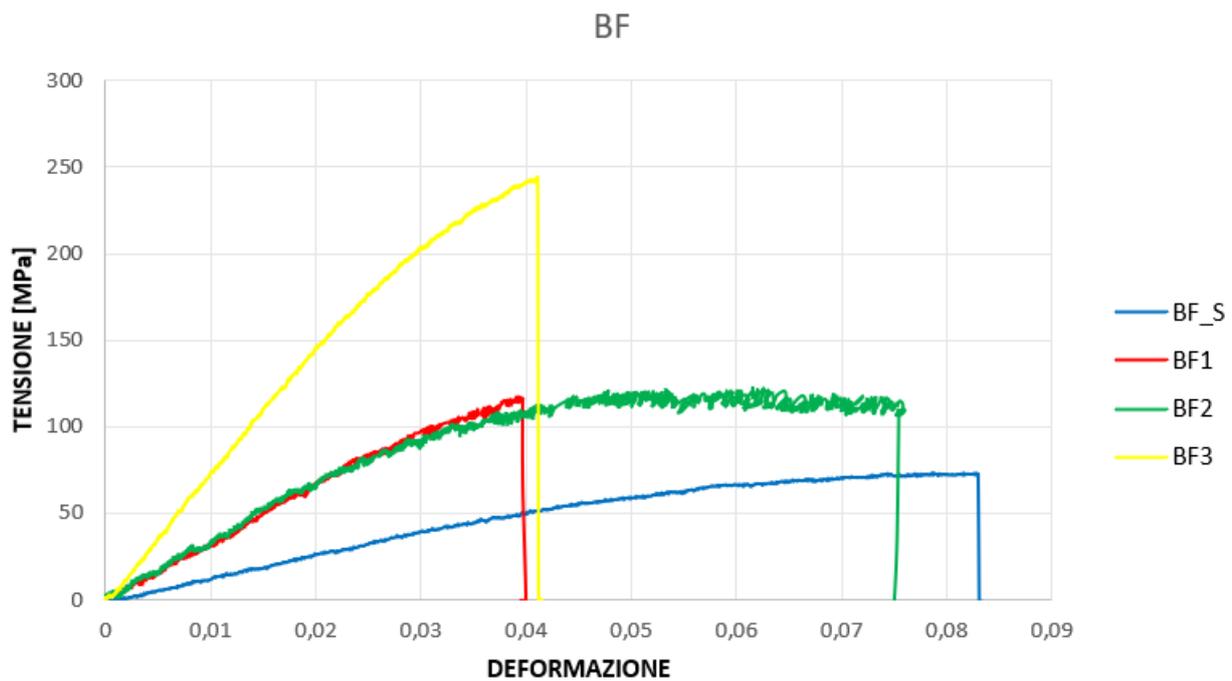
Figura 14. Curve tensione-deformazione di 5 provini (di cui 3 erano scarti) in resina epossidica additivata con lo 0,2% in peso di ossido di grafene (GO) di tipo C. Il materiale è stato funzionalizzato per migliorare il legame all'interfaccia grafene-resina.

Osservando il grafico si nota che, pur essendo i provini dello stesso tipo, le curve tensione – deformazione hanno andamenti sensibilmente diversi. Una possibile spiegazione a tale variabilità può essere data dal fatto che tre dei cinque provini di tipo BH testati erano considerati scarti poiché

presentavano delle bolle visibili ad occhio nudo. In effetti, come si vede dal grafico, il provino BH1_S (uno degli scarti) presenta una deformazione di circa la metà di quella mostrata dal provino BH1. Tale carenza di duttilità potrebbe essere dovuta alla non uniforme dispersione dell'ossido di grafene all'interno della resina che potrebbe aver portato alla formazione di agglomerati con conseguente formazione di micro-cricche all'interno della resina epossidica.

Tutti i provini testati mostrano valori di resistenza e di modulo elastico normale più grandi di quelli della resina epossidica non additivata con grafene. Il massimo incremento di resistenza raggiunto è del 18%; il massimo incremento del modulo di Young è anch'esso del 18% rispetto alla resina neutra.

Quelli mostrati sono risultati interessanti che però dovrebbero essere verificati meglio mediante l'esecuzione di prove su un maggior numero di provini.



	D [mm]	B [mm]	σ_{MAX} [MPa]	$\epsilon_{\Sigma max}$	σ_R [MPa]	$\epsilon_{\Sigma r}$	E [MPa]
Resina neutra	3,4	10	120	0,07	101	0,1046	2916,3
BF_S	4,46	9,97	73,12666	0,078917	0,083027	72,83284	1351,5
BF1	3,1	9,97	116,6316	0,039332	115,0179	0,039622	3315,7
BF2	2,77	9,97	122,4381	0,061522	107,3891	0,075381	3411,2
BF3	3,29	9,97	243,7403	0,041124	133,6523	0,041205	7408,7

Figura 15. Curve tensione deformazione di 4 provini (di cui 1 era scarto) in resina epossidica additivata con 0,2% in peso di nano-cariche di ossido di grafene di tipo A. Il materiale è stato funzionalizzato per migliorare il legame all'interfaccia grafene-resina.

Le curve tensione-deformazione dei provini di tipo BF presentano andamenti ancora più diversi rispetto a quelli delle curve σ - ϵ dei provini di tipo BH. Anche in questo caso una possibile spiegazione di ciò potrebbe essere la dispersione non uniforme delle nano-cariche di ossido di grafene nella resina epossidica.

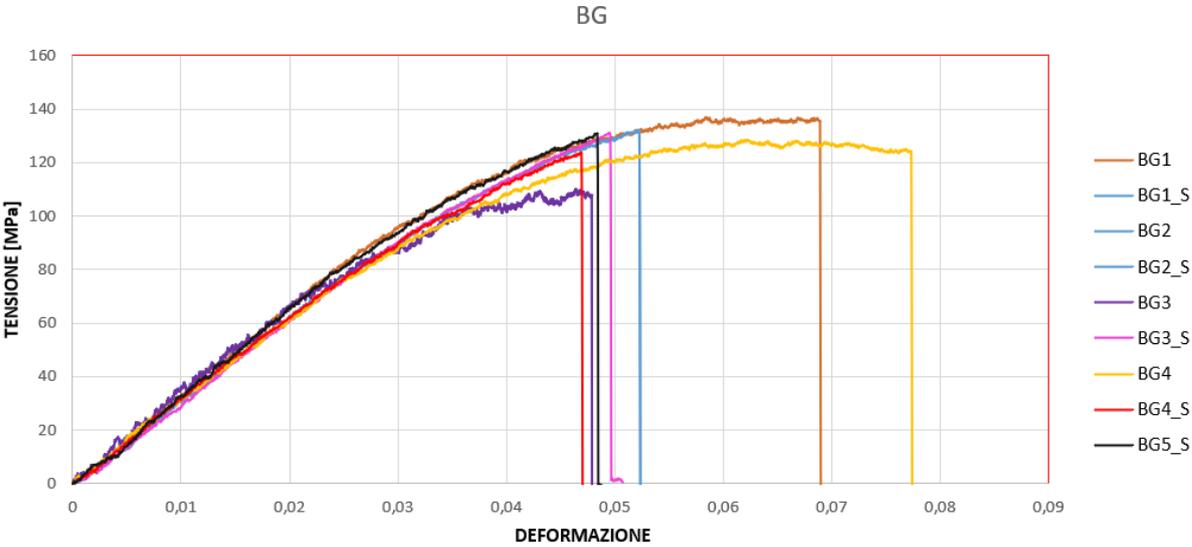
Ciò che salta subito all'occhio guardando il grafico della figura 15, è l'elevato valore di resistenza massima mostrato dal provino BF_3, il cui valore (243,74 MPa) è circa il doppio di quello della resina neutra. Il valore del modulo elastico normale invece è incrementato del 135,4%.

Questi sensibili incrementi delle proprietà meccaniche della resina epossidica potrebbero essere dovuti al tipo di funzionalizzazione. Ciò fa ben sperare, pur essendo un caso isolato. Bisognerebbe testare un maggior numero di provini per verificare se veramente la resina epossidica caricata con 0,2% in peso di ossido di grafene di tipo A e funzionalizzata, riesce ad esplicare valori di resistenza e di modulo elastico normale (E) così elevati.

Dal grafico si vede anche che il provino BF_3, insieme all'elevato valore di resistenza e del modulo di Young (E), mostra anche una piccola deformazione a rottura, circa la metà degli altri provini dello stesso tipo. Ciò mostra che il materiale è fragile. Gli altri tre provini di tipo BF mostrano valori di resistenza e di deformazione uguali o addirittura inferiori a quelli della resina neutra, non

apportando quindi alcun miglioramento a queste due proprietà meccaniche. L'aggiunta di ossido di grafene migliora invece il modulo di Young dei provini non scartati.

Si ribadisce che bisognerebbe testare un maggior numero di provini per ottenere risultati più affidabili.



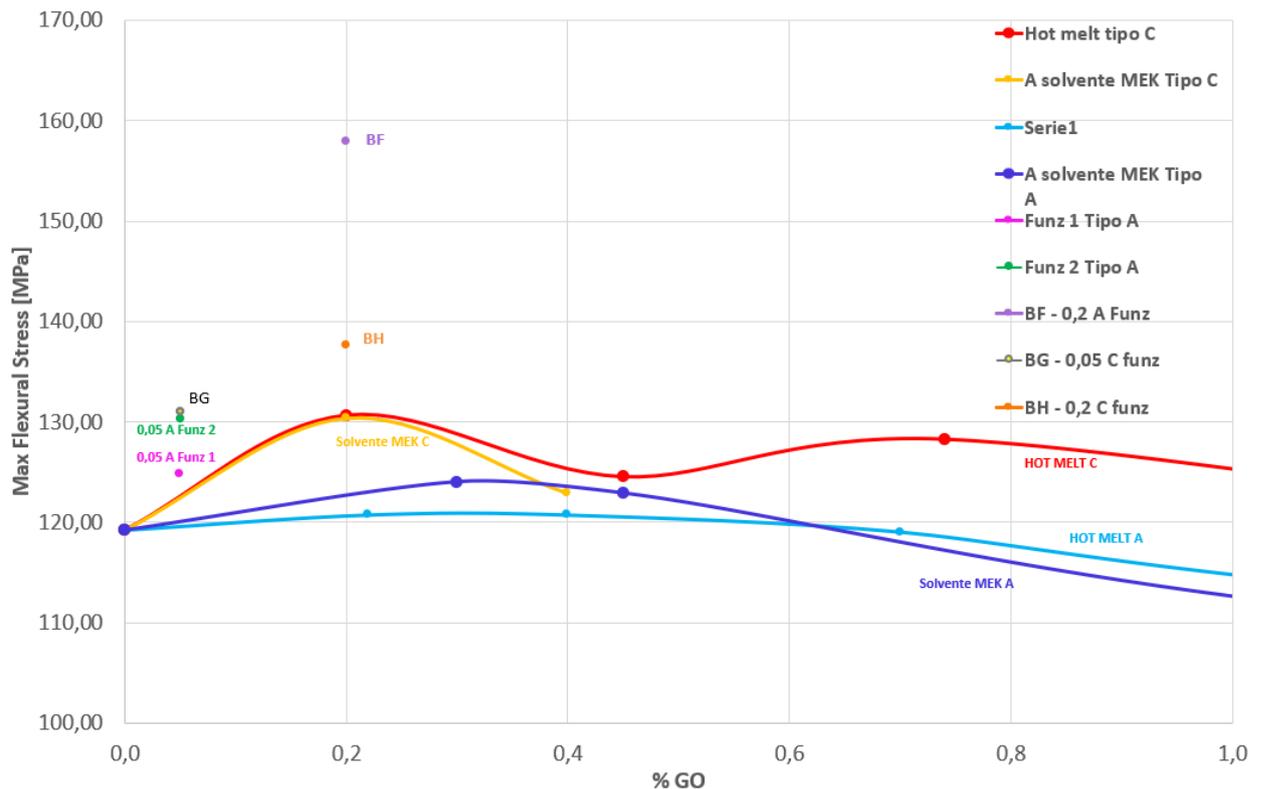
	d [mm]	b [mm]	Σ_{max} [MPa]	$\epsilon\sigma_{MAX}$	Σ_r [MPa]	$\epsilon\sigma_R$	E [MPa]
Resina neutra	3,4	10	120	0,07	101	0,1046	2916,3
BG1	3,38	10	136,8024	0,058376	135,294	0,068931	3340,8
BG1_S	4,04	10	132,0502	0,052268	90,828	0,052316	3193,4
BG2	2,45	10	110,0077	0,046409	107,815	0,047874	3275,3
BG2_S	3,36	10	126,7012	0,061239	118,7129	0,079347	3070,1
BG3	4,22	10	137,2265	0,0711	127,8729	0,091967	2869,2
BG3_S	4,09	10	130,9493	0,049478	109,0339	0,049633	3140
BG4	3,64	10	128,3797	0,061669	124,1703	0,07735	3059
BG4_S	4,06	10	123,6727	0,046933	92,4561	0,046984	3169
BG5_S	3,8	10	130,8687	0,048391	115,6953	0,04844	3323,3

Figura 16. Curve tensione-deformazione di 9 provini (di cui 5 erano scarti) in resina epossidica additivata con 0,05% in peso di nano-cariche di ossido di grafene di tipo C. Il materiale è stato funzionalizzato per migliorare il legame all'interfaccia grafene-resina.

Anche le curve σ - ϵ della figura 16, pur riferite a provini della stessa tipologia, mostrano andamenti abbastanza differenti. Anche in questo caso, tale variabilità di andamento delle curve tensione-deformazione potrebbe essere riconducibile alla mancata uniformità della dispersione dell'ossido di grafene nella resina.

Il maggior incremento di resistenza rispetto alla resina epossidica pura è del 14%; il maggior incremento del modulo di Young è anch'esso del 14% circa. La resina epossidica additivata con 0,05% in peso di ossido di grafene di tipo C però mostra una diminuzione della duttilità, dato che tutti i provini mostrano una deformazione alla tensione massima e a rottura inferiore o al più uguale rispetto a quella della resina epossidica pura. Da ciò si deduce che additivando la resina con 0,05% in peso di ossido di grafene di tipo C la si rende più resistente e rigida ma anche più fragile.

Dato che il presente studio è il continuo di un lavoro di ricerca iniziato circa un anno fa, è interessante confrontare le caratteristiche meccaniche quali massima resistenza a flessione, modulo di Young a flessione, deformazione corrispondente alla massima tensione e a rottura, dei provini testati nel presente lavoro (BH, BF, BG) con le stesse proprietà meccaniche dei provini testati in precedenza.[11]



Hot melt tipo A	%GO Hot Melt	Max Flex Stress	Min Flex Stress	Mid Flex stress
resina pura	0,0	127,21	111,19	119,20
B	0,22	122,74	118,69	120,72
CA	0,4	138,42	103,00	120,71
DA	0,7	123,38	114,66	119,02

A solvente MEK Tipo A	%GO a solvente	Max Flex Stress	Min Flex Stress	Mid Flex stress
resina pura	0,0	127,21	111,19	119,20
BC	0,3	130,02	117,99	124,01
CC	0,5	129,11	116,66	122,89

A solvente MEK Tipo C	%GO a solvente	Max Flex Stress	Min Flex Stress	Mid Flex stress
resina pura	0,0	127,21	111,19	119,20
BD	0,2	137,34	123,36	130,35
CD	0,4	134,13	111,62	122,87

Hot melt tipo C	%GO Hot Melt	Max Flex Stress	Min Flex Stress	Mid Flex stress
resina pura	0,0	127,21	111,19	119,20
BB	0,2	136,24	125,04	130,64
H	0,5	131,68	117,33	124,50
I	0,7	132,10	124,39	128,25

Funzionalizzati tipo C	%GO Funzionalizzati	Max Flex Stress	Min Flex Stress	Mid Flex stress
BG	0,05	137,496925	124,543241	131,020083
BH	0,2	141,811161	133,488362	137,6497615

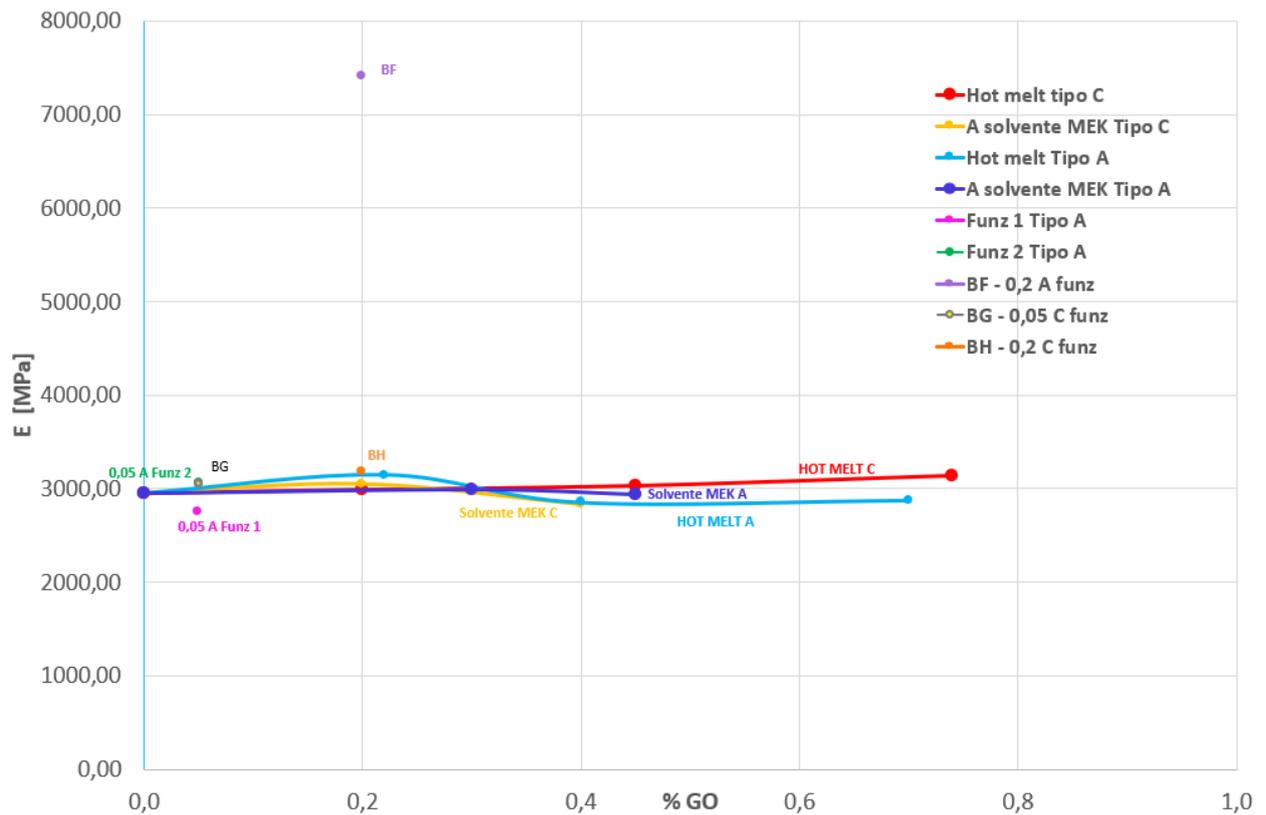
Funzionalizzati Tipo A	%GO Funzionalizzati	Max Flex Stress	Min Flex Stress	Mid Flex stress
BR (Funz 1)	0,05	135,86	113,78	124,82
BE (Funz 2)	0,05	137,34	123,36	130,35
BF	0,2	242,639032	73,126655	157,88

Figura 17. Confronto della resistenza meccanica massima delle varie tipologie di provini testati che si distinguono per quantità e tipologia dell'ossido di grafene e per la funzionalizzazione (alcune tipologie di provini non erano funzionalizzate). Nel grafico sono stati inseriti i valori medi della resistenza meccanica a flessione mostrati da ciascuna tipologia di provini.

Dal grafico riportato nella figura 17 si nota che tutte e tre le tipologie di provini testati nel presente lavoro mostrano una resistenza meccanica a flessione superiore rispetto alle tipologie di provini testati precedentemente e rispetto alla resina pura. Ciò significa che la quantità e la tipologia di grafene e il tipo di funzionalizzazione adottati nei provini di tipo BH, BF e BG risultano più efficienti nell'incrementare la resistenza meccanica a flessione rispetto a quelli adottati nei provini precedentemente testati.[11]

La resina epossidica additivata con lo 0,2% in peso di ossido di grafene di tipo A e funzionalizzata presenta mediamente una resistenza massima a flessione di 157,88 MPa, la più elevata tra quelle di tutti i provini testati. Tra l'altro, questo risultato dimostra anche che la funzionalizzazione ha un

effetto migliorativo sulla resistenza meccanica a flessione della resina epossidica additivata con nano-cariche di ossido di grafene dato che i provini non funzionalizzati mostrano una resistenza inferiore rispetto a quelli che invece hanno subito il processo di funzionalizzazione.



Hot melt tipo A	%GO Hot Melt	Max E [MPa]	Min E [MPa]	Mid E [MPa]
resina pura	0,0	3147,00	2759,80	2953,40
B	0,22	3282,40	3008,60	3145,50
CA	0,4	3226,30	2479,70	2853,00
DA	0,7	2917,80	2831,00	2874,40

Hot melt tipo C	%GO Hot Melt	Max E [MPa]	Min E [MPa]	Mid E [MPa]
resina pura	0,0	3147,00	2759,80	2953,40
BB	0,2	3071,80	2911,70	2991,75
H	0,5	3097,50	2969,20	3033,35
I	0,7	3212,50	3071,30	3141,90

A solvente MEK Tipo A	%GO a solvente	Max E [MPa]	Min E [MPa]	Mid E [MPa]
resina pura	0,0	3147,00	2759,80	2953,40
BC	0,3	3038,80	2946,30	2992,55
CC	0,5	3008,90	2875,90	2942,40

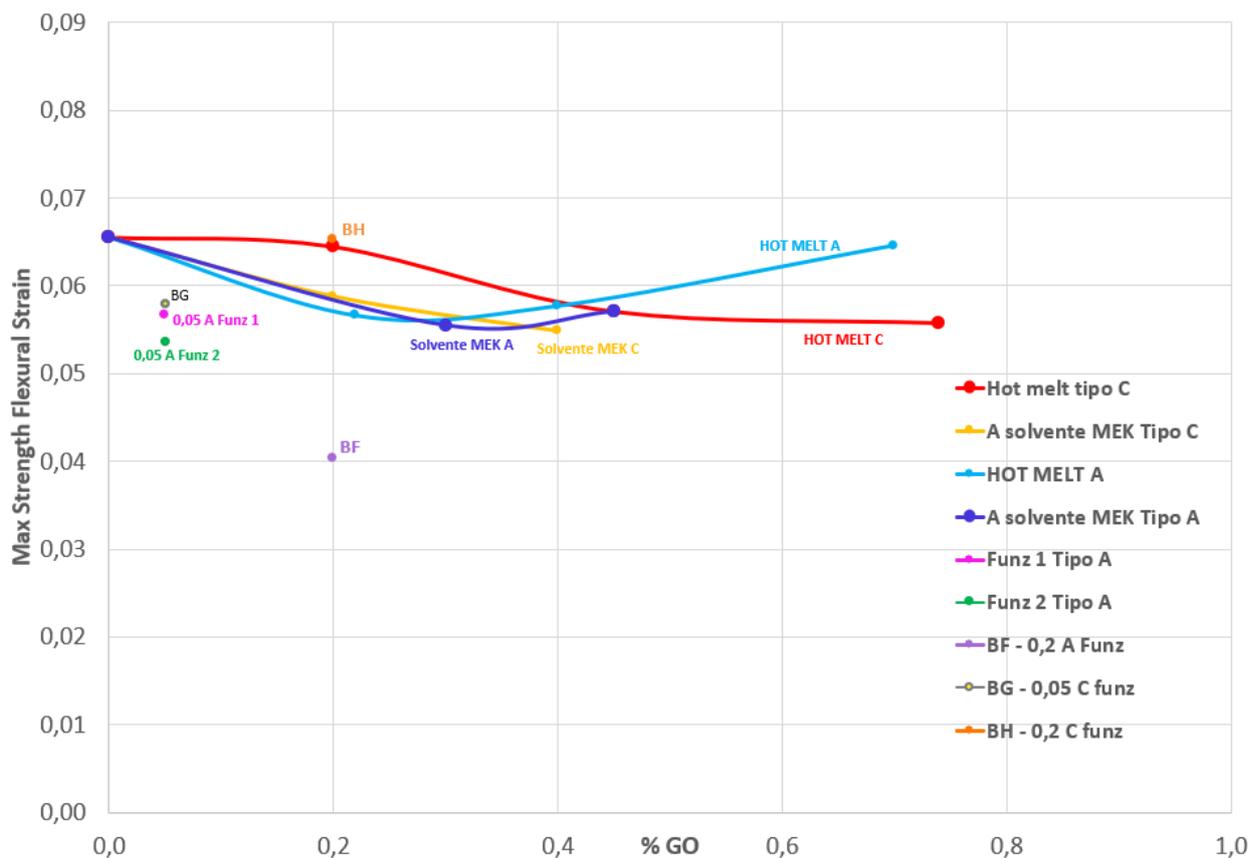
A solvente MEK Tipo C	%GO a solvente	Max E [MPa]	Min E [MPa]	Mid E [MPa]
resina pura	0,0	3147,00	2759,80	2953,40
BD	0,2	3184,90	2920,30	3052,60
CD	0,4	3019,50	2634,70	2827,10

Funzionalizzati tipo C	%GO Funzionalizzati	Max E [MPa]	Min E [MPa]	Mid E [MPa]
BG	0,05	3316,8	2797,1	3056,95
BH	0,2	3438,5	2921,2	3179,85

Funzionalizzati Tipo A	%GO Funzionalizzati	Max E [MPa]	Min E [MPa]	Mid E [MPa]
BR (Funz 1)	0,05	3013,70	2488,30	2751,00
BE (Funz 2)	0,05	3178,10	2965,40	3071,75
BF	0,2	7408,60	1351,50	4380,05

Figura 18. Confronto del modulo di Young a flessione delle varie tipologie di provini testati che si distinguono per quantità e tipologia dell'ossido di grafene e per la funzionalizzazione (alcune tipologie di provini non erano funzionalizzate). Nel grafico sono stati inseriti i valori medi del modulo elastico normale a flessione mostrati da ciascuna tipologia di provini

Ciò che salta subito all'occhio osservando il grafico riportato nella figura 18, è l'elevato valore (7408,6 MPa) del modulo elastico normale a flessione mostrato mediamente dalla resina epossidica additivata con lo 0,2% in peso di nano-cariche di ossido di grafene di tipo A e funzionalizzato, rispetto alle altre tipologie di provini. L'elevato valore del modulo di Young a flessione mostrato da tale tipologia di provini può essere associato alla tipologia di ossido di grafene, alla quantità di grafene e anche al processo di funzionalizzazione adoperato per la tipologia di provini BF. I campioni di tipo BH e BG invece presentano valori del modulo di elasticità normale a flessione in linea con quelli dei provini precedentemente testati. [11]



Hot melt tipo A	%GO Hot Melt	Max Flex Strain	Min Flex Strain	Mid Flex Strain
resina pura	0,0	0,07	0,06	0,07
B	0,22	0,06	0,05	0,06
CA	0,4	0,07	0,04	0,06
DA	0,7	0,07	0,06	0,06

Hot melt tipo C	%GO Hot Melt	Max Flex Strain	Min Flex Strain	Mid Flex strain
resina pura	0,0	0,07	0,06	0,07
BB	0,2	0,07	0,06	0,06
H	0,5	0,07	0,05	0,06
I	0,7	0,06	0,05	0,06

A solvente MEK Tipo A	%GO a solvente	Max Flex Strain	Min Flex Strain	Mid Flex strain
resina pura	0,0	0,07	0,06	0,07
BC	0,3	0,07	0,05	0,06
CC	0,5	0,06	0,05	0,06

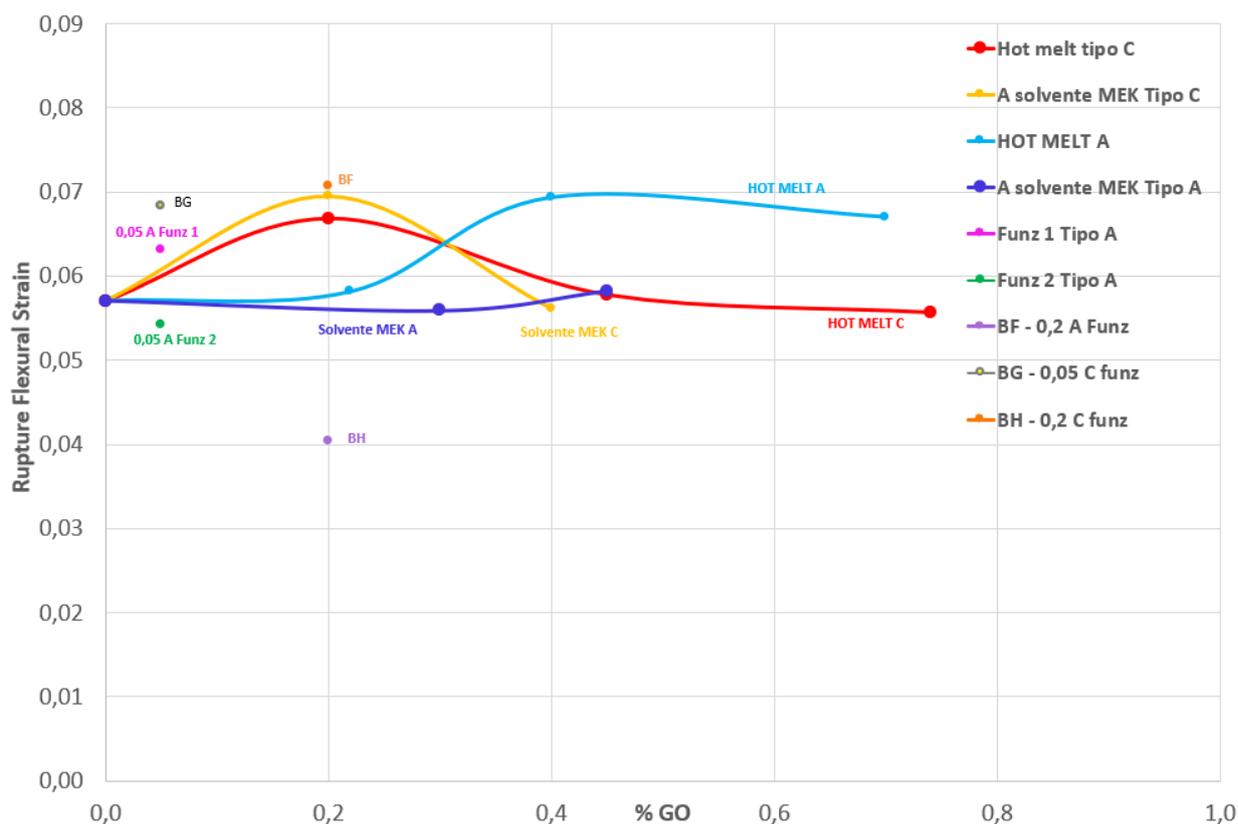
A solvente MEK Tipo C	%GO a solvente	Max Flex Strain	Min Flex Strain	Mid Flex strain
resina pura	0,0	0,07	0,06	0,07
BD	0,2	0,07	0,05	0,06
CD	0,4	0,07	0,04	0,05

Funzionalizzati tipo C	GO Funzionalizzati	Max Flex Strain	Min Flex Strain	Mid Flex strain
BG	0,05	0,068425	0,047465	0,057945
BH	0,2	0,07376	0,056638	0,065199

Funzionalizzati Tipo A	GO Funzionalizzati	Max Flex Strain	Min Flex Strain	Mid Flex strain
BR (Funz 1)	0,05	0,07	0,04	0,06
BE (Funz 2)	0,05	0,07	0,04	0,05
BF	0,2	0,08	0,04	0,04

Figura 19. Grafico di confronto della deformazione corrispondente alla tensione normale massima a flessione delle varie tipologie di provini testati che si distinguono per quantità e tipologia dell'ossido di grafene e per la funzionalizzazione (alcune tipologie di provini non erano funzionalizzate). Nel grafico sono stati inseriti i valori medi della deformazione corrispondente alla massima tensione normale a flessione mostrati da ciascuna tipologia di provini.

Osservando il grafico riportato nella figura 19, si nota che i provini di tipo BF, i quali presentavano la più elevata resistenza meccanica a flessione tra tutti i provini testati, mostrano la minore deformazione corrispondente alla massima tensione normale a flessione. Quindi l'aggiunta del 0,2% in peso di nano-cariche di ossido di grafene di tipo A ha l'effetto positivo di incrementare notevolmente la resistenza meccanica, ma produce anche l'effetto indesiderato della riduzione di duttilità della resina. Bisognerà trovare un compromesso tra questi due effetti contrapposti prodotti dall'aggiunta dell'ossido di grafene.



Hot melt tipo A	%GO Hot Melt	Max Flex Rup	Min Flex Rupt	Mid Flex Rupt
resina pura	0,0	0,06	0,05	0,06
B	0,22	0,06	0,05	0,06
CA	0,4	0,09	0,04	0,07
DA	0,7	0,07	0,06	0,07

Hot melt tipo C	%GO Hot Melt	Max Flex Rupt	Min Flex Rup	Mid Flex Rupt
resina pura	0,0	0,06	0,05	0,06
BB	0,2	0,07	0,06	0,07
H	0,5	0,07	0,05	0,06
I	0,7	0,06	0,05	0,06

A solvente MEK Tipo A	%GO a solvente	Max Flex Rupt	Min Flex Rupt	Mid Flex Rupt
resina pura	0,0	0,06	0,05	0,06
BC	0,3	0,07	0,05	0,06
CC	0,5	0,06	0,05	0,06

A solvente MEK Tipo C	%GO a solvente	Max Flex Rupt	Min Flex Rup	Mid Flex Rupt
resina pura	0,0	0,06	0,05	0,06
BD	0,2	0,09	0,05	0,07
CD	0,4	0,07	0,04	0,06

Funzionalizzati tipo C	%GO Funzionalizz	Max Flex Ruptu	Min Flex Ruptu	Mid Flex Rupt
BG	0,05	0,089292	0,047465	0,0683785
BH	0,2	0,083158	0,058131	0,0706445

Funzionalizzati Tipo A	GO Funzionalizza	Max Flex Ruptu	Min Flex Ruptu	Mid Flex Rupt
BR (Funz 1)	0,05	0,09	0,04	0,06
BE (Funz 2)	0,05	0,07	0,04	0,05
BF	0,2	0,08	0,04	0,04

Figura 20. Confronto della deformazione corrispondente alla tensione di rottura delle varie tipologie di provini testati che si distinguono per quantità e tipologia dell'ossido di grafene e per la funzionalizzazione (alcune tipologie di provini non erano funzionalizzate). Nel grafico sono stati inseriti i valori medi della deformazione corrispondente alla tensione a rottura mostrati da ciascuna tipologia di provini.

Ciò che salta all'occhio osservando il grafico della figura 20, è la minore deformazione corrispondente alla tensione a rottura dei provini di tipo BH rispetto alle altre tipologie di provini. Si ricorda che i provini di tipo BH presentavano un elevato valore del modulo elastico normale a flessione. Ciò implica che al considerevole aumento del modulo di Young a flessione segue una riduzione della duttilità a rottura quando alla resina epossidica si aggiunge lo 0,2% in peso di ossido di grafene di tipo C. Anche in questo caso bisognerà trovare un giusto compromesso tra i due effetti contrapposti prodotti dall'aggiunta di ossido di grafene alla resina epossidica.

CONCLUSIONI

Il presente studio è stato svolto con l'obiettivo di analizzare l'effetto dell'aggiunta di nano-cariche di ossido di grafene e l'effetto della funzionalizzazione, sulle proprietà meccaniche della resina epossidica in genere utilizzata per l'impregnazione della fase di rinforzo in fibra di carbonio di materiali compositi avanzati.

Nel perseguire tale scopo si sono testati a flessione un totale di 18 provini di 3 diverse tipologie: resina epossidica additivata con lo 0,2% in peso di nano-cariche di ossido di grafene di tipo di tipo A e funzionalizzata; resina epossidica additivata con lo 0,05% in peso di nano-cariche di ossido di grafene di tipo C e funzionalizzata; resina epossidica additivata con lo 0,2% in peso di nano-cariche di ossido di grafene di tipo C e funzionalizzata. Le prove di flessione in aria a 3 punti sono state eseguite secondo la normativa ASTM 790-17. Le tipologie di provini si distinguevano tra loro per le dimensioni dei fiocchi di ossido di grafene, per il tipo di funzionalizzazione e per la percentuale in peso di nano-cariche di ossido di grafene aggiunta alla resina epossidica.

Le principali conclusioni deducibili dai risultati ottenuti possono essere riassunte nel seguente modo:

- tutte e tre le tipologie di provini testati presentano resistenza meccanica e modulo elastico normale a flessione superiore a quella della resina epossidica pura e rispetto alla resina epossidica additivata con nano-cariche di ossido di grafene ma non funzionalizzata;
- la funzionalizzazione migliora la resistenza meccanica e il modulo di Young a flessione;
- la resina epossidica additivata con lo 0,2% in peso di nano-cariche di ossido di grafene di tipo C presenta il maggior decremento della deformazione corrispondente alla tensione di rottura rispetto a tutti i provini testati;

- l'aggiunta dello 0,2% in peso di nano-cariche di ossido di grafene di tipo A è quella che incrementa di più la resistenza meccanica a flessione e il modulo di Young a flessione della resina epossidica ma allo stesso tempo è quella che riduce di più la deformazione corrispondente alla massima tensione normale a flessione rispetto a tutti i provini considerati;
- la resina epossidica caricata con lo 0,2% in peso di ossido di grafene di tipo A e funzionalizzata, presenta: un incremento del modulo di Young a flessione del 135,4% rispetto alla resina pura; resistenza a flessione del 32,4% superiore di quella della resina non additivata; deformazione corrispondente alla massima tensione normale a flessione del 42,8% inferiore rispetto a quella della resina pura; deformazione corrispondente alla tensione a rottura del 33% inferiore rispetto a quella della resina pura.
- la resina epossidica additivata con lo 0,05% in peso di nano-cariche di ossido di grafene di tipo C e funzionalizzata, presenta: modulo di Young a flessione e resistenza meccanica a flessione rispettivamente del 3,5% e del 9,9% superiore rispetto a quelli della resina epossidica pura; decremento del 17,2% della deformazione corrispondente alla tensione normale massima a flessione rispetto a quella della resina neutra; incremento del 13,9% della deformazione corrispondente alla tensione a rottura rispetto a quella della resina neutra.
- la resina epossidica additivata con lo 0,2% in peso di nano-cariche di ossido di grafene di tipo C e funzionalizzata, presenta: incremento del modulo di Young a flessione e resistenza a flessione rispettivamente del 7,6% e del 15,4% rispetto alla resina epossidica pura; lieve decremento della deformazione corrispondente alla tensione normale massima a flessione del 0,7% rispetto a quella della resina neutra; incremento del 17,7% della deformazione corrispondente alla tensione a rottura rispetto a quella della resina neutra.

Dopo aver individuato, attraverso il presente studio, il tipo di funzionalizzazione, la quantità e la tipologia di ossido di grafene da aggiungere sottoforma di nano-cariche alla resina epossidica, che assicurino a quest'ultima le migliori proprietà meccaniche, tale resina additivata verrà utilizzata in una fase successiva a questo studio per impregnare la fase di rinforzo in fibre continue di carbonio.

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- [1] Slides del corso “Tecnologie di Fabbricazione dei Materiali Compositi” tenuto dal Professor A. Forcelllese.
- [2] Libro “MATERIALI COMPOSITI”. Autori: Ignazio Crivelli Visconti, Giancarlo Caprino, Antonio Langella.
- [3] <http://www.ipcb.cnr.it/index.php/it/26-ricerca/sostenibilita/344-compositi-rinforzati-con-fibre-naturali>
- [4] <https://www.chimicaindustrialeessenziale.org/materiali-e-applicazioni/materiali-compositi/>
- [5] <https://www.ultimastaccata.it/fibra-di-carbonio-e-materiali-compositi-in-formula-1/>
- [6] <https://www.amazon.it/Brabo-Textreme-x-1-Composite-Hockey-Chiaro/dp/B079TK4ZCK>
- [7] <http://nanonetexe.eu/wp-content/uploads/2018/11/Grafene.pdf> Progetto NANOCOAT – Le potenzialità di impiego del Grafene in ambito industriale
- [8] http://venezian.altervista.org/ContributiScienza/55_Giorgi_Grafene.pdf
- [9] Bari, P., Khan, S., Njuguna, J. et al. “Elaboration of properties of grapheme oxidere in force depoxynano composites”. Int J PlastTechnol 21, 194–208 (2017).
- [10] Adak, N.C., Chhetri, S., Kim, N.H. et al. Static and Dynamic Mechanical Properties of Graphene Oxide-Incorporated Woven Carbon Fiber/Epoxy Composite. J. of Materi Eng and Perform 27, 1138–1147 (2018)
- [11] Tesi di Serena Gentili. Titolo: Studio multi-scala di materiali compositi avanzati rinforzati con nanocariche al grafene.

RINGRAZIAMENTI

Il mio primo e più grande ringraziamento va a mia Madre che è il mio punto di riferimento fisso tra tutta la labilità della vita. Se oggi sono arrivato a questo livello dal punto di vista dell'istruzione, gran parte del merito è Suo, dato che nei momenti più difficili è sempre stata lì, pronta a rincuorarmi, ad incoraggiarmi e a spingermi ad andare avanti. Lei è il motivo per cui non mollo mai.

Ringrazio di cuore tutti i Professori e le Professoresse incontrati in questi tre anni belli, intensi e impegnativi trascorsi all'Università Politecnica delle Marche. In particolare, ringrazio la Professoressa Francesca Papalini che oltre a possedere elevatissime capacità professionali e tecniche nel proprio campo di competenza, è dotata di grande umanità, cuore ed empatia. Il Suo contributo all'inizio della mia carriera universitaria è stato fondamentale per la mia formazione.

Ringrazio moltissimo la Professoressa Michela Simoncini e la Dottoranda Serena Gentili per l'aiuto offertomi durante il periodo di tirocinio e per i preziosi consigli tecnici che mi hanno dato durante la stesura di questa tesi. Le ringrazio in particolare per la grande pazienza nei confronti delle mie tante domande.

Questo lavoro è dedicato a mia madre, Nadire e a mio fratello, Elis.