



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1755A -

ANNO: 2015

A P P U N T I

STUDENTE: Marchisa Paola

MATERIA: Scienza e tecnologia dei materiali compositi

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

MATERIALI COMPOSITI

4 Marzo

storiamente successivi
ai materiali tradizionali
↓
a sviluppare
decisione delle
PROGETTAZIONI

Tutta una serie di condizioni al contorno
un materiale composito

In questo campo è anche molto importante la competitività.

Y MATERIALI COMPOSITI sono materiali che derivano dall'abbinamento di due o più materiali diversi, quindi sono sovente composti da materiali tradizionali (metalli, polimeri, ceramici, vetri, etc). e presentano combinazioni di proprietà non altrimenti conseguibili

A few ne compositi derivano dall'abbinamento di materiali che appartengono alla stessa classe ma spesso si utilizzano materiali molto diversi tra di loro cioè che appartengono a classi diverse

La presenza di elementi strutturali diversi nello stesso materiale influenza la meccanica della frattura, per cui non è tanto importante il materiale che si inserisce ma più che altro è importante la forma di questo materiale (non solo la composizione in sé).

Troviamo compositi anche in natura: come il legno che ha fibre e matrice entrambe di cellulosa.

Ci sono anche materiali usati da molto che sono a tutti gli effetti compositi: calcestruzzo, cemento armato, acciaio, lamine metalliche, etc.

Non è facile dare una definizione di materiale composito, perché ci possono essere numerose variazioni e tipologie.

Per i materiali compositi si utilizzano equazioni e formulazioni diverse da quelle utilizzate per i materiali convenzionali.

Y materiali compositi sono i materiali ingegneristici per eccellenza.

Cosa si vuole MIGLIORARE?

- **Alluminio**: leggero ma con scarsa resistenza, la temperatura di utilizzo è bassa. Si vuole quindi migliorare il comportamento a caldo aggiungendo un materiale ceramico in fibre o in particelle perché le loro proprietà meccaniche non dipendono dalla temperatura.
- **Materiali plastici**: sono leggeri ma con scarsa resistenza al calore, scarse caratteristiche meccaniche. La lavorazione dei termoplastici è molto più difficile e complicata. Spesso come rinforzo si utilizzano fibre di vetro (fondono e rammolliscono a temperature più elevate) o fibre di carbonio.
- **Ceramici**: presentano solo resistenza a compressione e scarsa resistenza all'urto. Fondano ad alte T, sono

quello che conta è il rapporto, non le valore delle due proprietà.

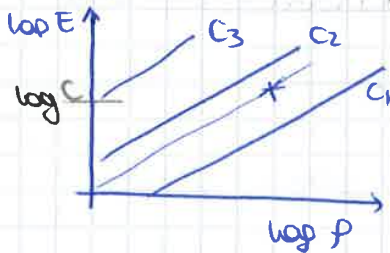
Tuttavia questa rappresentazione non è ottimale: due rette con diversa pendenza tenderanno a incrociarsi confondendo il grafico. Inoltre c'è il rischio di avere delle scale estremamente estese sull'asse delle ascisse e delle ordinate, per questo si scelgono scale logaritmiche. In questo modo anche l'equazione che descrive l'indice di merito cambia e sarà una sommatoria di logaritmi:

$$\log(E) = \log(C) + \log(P)$$

→ valori che dipendono anche di molti ordini di grandezza → uso log

$m=1 \rightarrow$ inclinazione 45°

questa è ancora l'equazione di una retta



$$C_1 < C_2 < C_3$$

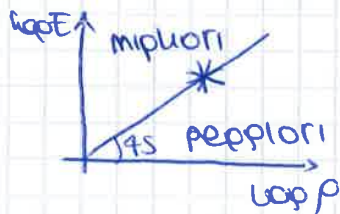
Più l'indice di merito è alto, più le logaritmo è alto: rette che corrispondono a indici di merito più alti saranno rette sempre inclinate di 45° ma presenteranno un'intercetta con l'asse delle ordinate via via crescente.

↓
più il valore di merito specifico è elevato

Un qualsiasi materiale è rappresentato da un punto, questo corrisponderebbe ad una sola retta, anch'essa inclinata di 45° , l'intercetta di questa retta mi dà il $\log C$.

Questo è un modo più comodo per confrontare i materiali.

Materiali sopra una certa retta sono materiali migliori per una certa applicazione, materiali che stanno sotto la retta sono materiali peggiori a quello considerato.



le rette consentono di individuare materiali che sono equivalenti tra loro

Ciascuna retta intercetta le aree di competenza di materiali differenti che presentano lo stesso indice di merito.

Questo vale per un tirante perché la risposta in campo elastico dipende anche dalla forma dell'oggetto.

Se l'oggetto è una lancia ha proporzionalità tra sforzo ed allungamento, se no le equazioni si complicano.

↓
Cambia la definizione dell'indice di merito:

$$C = \frac{E^n}{P}$$

$n = 1/2$ per una trave

$n = 1/3$ per i pannelli

} l'indice di merito dipende dalla geometria

↓
cambia quindi l'orientazione della retta nella rappresentazione:

$$\log C = \frac{1}{2} \log E - \log P$$

$$\log E = 2 \log P + 2 \log C$$

$$y = 2x + q$$

Le equazioni trovate sono quasi tutte simili.

Resistenza specifica = resistenza / densità } due grandezze che caratterizzano i materiali
Modulo specifico = modulo / densità

permettono di confrontare tra di loro materiali diversi.

derivano da studi sull'indice di merito

Modulo specifico: $\frac{E}{\rho} \left[\frac{\text{GPa} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}} \right]$ non sono unità di misura del SI

$$1 \text{ GPa} = 10^3 \text{ MPa} = 10^3 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} = 10^3 \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2 \text{ mm}^2} = 10^3 \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2} \frac{1}{\text{mm}^2} = 10^3 \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2} \frac{1}{10^{-6} \text{ m}^2} = 10^9 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2 \text{ m}}$$

$$1 \text{ g/cm}^3 = \frac{10^{-3} \text{ kg}}{10^{-6} \text{ m}^3} = 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

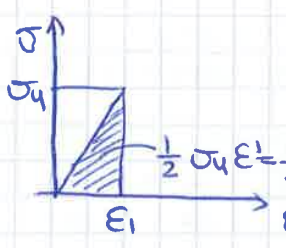
$$\text{GPa} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} = 10^9 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2 \text{ m}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} = 10^6 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

questa è l'unità di misura giusta

Analogo ragionamento per la Resistenza Specifica:

$$\frac{\sigma_u}{\rho} \left[\frac{\text{MPa} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}} \right] = \left[10^3 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \right]$$

Molla: funzione in campo elastico (immagazzina en. elastica) non deve superare σ_y se no ha deformazione plastica



$\sigma = \epsilon \cdot E$ legge di Hooke

$\sigma \cdot \epsilon = L/V$ lavoro per unità di volume \rightarrow area sottesa dalla curva
 $\sigma = \frac{F}{A}$; $E = \frac{\Delta \sigma}{\epsilon_0}$

massima deformazione in campo elastico $\epsilon_i = \frac{\sigma_y}{E}$
 ↓
 massima quantità di energia immagazzinata

$$C = \frac{\sigma_y^2}{E}$$

$$\log C + \log E = 2 \log \sigma_y$$

$$\frac{1}{2} \log C + \frac{1}{2} \log E = \log \sigma_y$$



Si può trovare un terzo indice di merito considerando il lavoro di frattura!

$$G = 2\gamma \quad (\text{materiali fragili})$$

↓
tensione superficiale = energia che serve per creare delle superfici libere

$$G = 2\gamma + \gamma' \quad (\text{materiali tenaci})$$

↓
deformazione plastica: interessa una parte di materiale disposta di fronte alla cricca (area di processo) - più la zona è grande e più l'energia coinvolta in questi processi è grande.

l'indice di merito deriva proprio dalla zona di processo!

$$d = \frac{k_{Ic}^2}{\pi \sigma_y^2}$$

$$\textcircled{3} \quad C''' = \frac{k_{Ic}^2}{\sigma_y^2}$$

k_{Ic} è maggiore per i materiali tenaci

Un materiale è migliore, tanto più è grande la dimensione del difetto che riesce a sopportare cioè della dimensione del difetto che causa la frattura.

$$\textcircled{3} \quad \log k_{Ic} = \log \sigma_y + \frac{1}{2} \log C'''$$

$$\textcircled{1} \quad \log k_{Ic} = \log \sigma + \log C'$$

$$\textcircled{2} \quad \log k_{Ic} = \log \sigma + \log C''$$

ho sempre equazioni di rette inclinate a 45°

↓
cambia l'intercetta con l'asse delle ordinate e quindi l'indice generico di merito.

→ il logaritmo è sempre in base 10!!!

Tornando alla fratturazione di Griffith:

$$k_{Ic} = \sqrt{E \cdot G} \quad \text{con } G = \text{en. di frattura}$$

In questo caso resine poliestere e cementi stanno sulla stessa retta, le che è strano.

una cosa è il valore di k_{Ic} , altra cosa è il lavoro di frattura!

$$k_{Ic}^2 = E \cdot G \Rightarrow \text{il lavoro dipende anche dal modulo.}$$

quindi due materiali con stesso valore di k_{Ic} e ~~potrebbero~~ possono sopportare difetti delle stesse dimensioni ma possono avere lavoro di frattura diverso in dipendenza dal modulo.

Ceramica e Polimeri: k_{Ic} simile ma modulo enormemente diverso!
 $E_c \gg E_p$
 $G_p > G_c$

questo spiega la differenza di comportamento percepita.

Non esiste quindi una scelta univoca per l'indice di merito!

Le composito presenterà valore di resistenza e di densità intermedi a quelli della matrice e del rinforzante e può essere più o meno spostato verso l'una o verso l'altro a seconda delle percentuali.

Nella realtà non è così.

Le caratteristiche di un composito in termini di resistenza non stanno su una retta ma su un'area.

l'area è delimitata da due curve:

- la curva superiore rappresenta le limite di resistenza per quel tipo di compositi
- la curva inferiore rappresenta le limite inferiore di resistenza.

Tra le due curve si tracciano linee verticali in base alla frazione in volume.

Per ogni composito, la densità è ben definita e fissa, ma non la resistenza che presenta due valori limiti (massimo e minimo). questi dipendono dall'architettura del composito, cioè da come sono disposte le fibre e la loro dimensione.

↓

Non esiste un solo punto che identifica il materiale (come accadeva prima)

↓

il composito occupa uno spazio nella carta.

Il materiale occuperà un punto solamente quando si definiscono tutte le sue caratteristiche strutturali: (frazione in volume, morfologie, architettura, orientamento e disposizione)

A seconda di come si guarda il materiale, le fibre sono disposte in modo diverso

↓

4 compositi sovente sono anisotropi

l'anisotropia in generale non è un vantaggio, si cerca sempre di ricreare il più possibile una condizione di isotropia, talvolta sovrapponendo strati di fibre con orientazioni diverse.

con fibre continue l'architettura è perfettamente controllabile, con fibre tagliate meno.

le fibre normalmente sono orientate in modo casuale, oppure la loro orientazione può dipendere dalla tecnologia di lavorazione (es. stampaggio → orientazione nelle direzioni di flusso) e questo è difficilmente prevedibile.

Gli indici di merito possono esprimere l'attitudine dei vari materiali alla realizzazione di elementi strutturali specifici.

NATRICI POLIMERICHE

6 Marzo

questa classe di compositi è la più numerosa.

qualsiasi materiale polimerico è adatto per produrre un materiale composito, tuttavia le matrici utilizzate non sono molte.

Esistono due grandi categorie di materiali polimerici: i termoplastici e i termoindurenti.

MATERIALI TERMOPLASTICI

Bastano due catene polimeriche per spiegare le interazioni e il comportamento di questo materiale: ciascuna catena polimerica è una macromolecola (monomeri legati tra di loro tramite reazioni di polimerizzazione).

Le proprietà del materiale dipendono dal tipo di monomeri che entrano a far parte della catena polimerica.

Le catene polimeriche (lineari o ramificate) sono tenute insieme da forze di Van der Waals (momenti dipolari); l'alto numero di dipoli presenti fa sì che i polimeri non siano gassosi come l'ossigeno o l'anidride carbonica a temperatura ambiente.

Se fornisco energia le macromolecole possono muoversi o separarsi le une dalle altre perché si vincono le forze di Van der Waals → **FUSIONE**

Se riscaldati, i termoplastici, diventano progressivamente da rigidi a pastosi e poi liquidi.

La caratteristica di questi materiali è che non fondono ad una temperatura precisa perché non hanno una struttura cristallina.

Le catene, infatti, non si dispongono in modo regolare ma occupano una struttura amorfa, irregolare. Quindi, come i vetri, i polimeri sono sostanzialmente dei liquidi sottoraffreddati la cui viscosità a T amb è elevata in modo da garantire alla materia un comportamento rigido, ma all'aumentare della temperatura la viscosità diminuisce.

Per ottenere un manufatto bisogna quindi riscaldare il polimero a una temperatura maggiore della temperatura di lavoro in cui il materiale ha una viscosità per cui può venire modellato con facilità.

Se ci sono catene laterali, il grado di complessità del materiale aumenta poiché queste rappresentano un ingombro di tipo geometrico ed è quindi difficile che, anche localmente, le due catene polimeriche si avvicinino.

Il polimero in questo caso si presenta sempre nella forma amorfa.



Mutualmente i materiali termoindurenti sono materiali termoplastici e possono essere fusi come i termoplastici. Nel momento in cui vengono formati, se sono presenti agenti reticolanti, al riscaldamento si avvia plasticizzazione e il materiale si rimpidisce nello stampo in cui è stato formato alla temperatura a cui si trova.

Tuttavia è possibile formare un oggetto termoindurente una sola volta, perché, una volta riscaldato, questo non plasticizza più ma rimane rigido e inerte fino a che non si arriva a una temperatura tale da generare pirolisi o combustione (se il processo è effettuato in aria).

Per produrre un COMPOSITO cosa si preferisce?

Dal punto di vista della fabbricazione non cambia nulla, ottengo solo un diverso materiale alla fine

Dal punto di vista dell'impiego sembra dare maggiori garanzie le termoindurenti perché la matrice deve tener saldamente le rinforzanti e se utilizzo una matrice termoplastica, man mano che la temperatura aumenta, la matrice plasticizza e non lega più saldamente i rinforzanti. Mentre con un termoindurente, le rinforzanti rimangono legate fino a una temperatura tale per cui si innesca il processo di combustione e quindi si può usare a temperature maggiori e senza variazioni di caratteristiche con la temperatura.

In effetti, storicamente, i compositi a matrice polimerica sono quasi tutti termoindurenti.

Ma negli ultimi anni si stanno affermando i compositi a matrice termoplastica per via del suo maggior ciclo.

Per riciclare i compositi con matrice termoindurente si può macinare il materiale e utilizzare i frammenti come cariche oppure si produce la matrice e si recupera solvendo la seconda fase (riciclo parziale).

[Tab pg 16]

DIFFERENZE dal punto di vista delle CARATTERISTICHE MECCANICHE:

- MODULO di YOUNG: - Termoplastici: 1-5 GPa } ampia sovrapposizione
- Termoindurenti: 1-6 GPa } tra le due categorie

Il modulo di Young è un parametro che descrive la rigidità del materiale, il suo comportamento in campo elastico.

Gli elementi di reticolazione rendono impossibile la deformazione plastica, ma rendono anche più difficile quella elastica che comporta uno scostamento di minor entità.

- RESISTENZA a TRAZIONE: - Termoplastici: 40-190 MPa } sovrapposizione
- Termoindurenti: 20-180 MPa }

sono confrontabili tra di loro ma non con altri materiali (acciaio 2000 MPa); esiste

Quindi la temperatura d'uso dipende dalla proporzione tra la parte delle matrici amorfo e quella cristallina, quanto più è maggiore la fase cristallina, tanto più crescerà la temperatura d'uso.

Con i termoindurenti la massima temperatura di servizio dipende dalla stabilità termica della matrice.

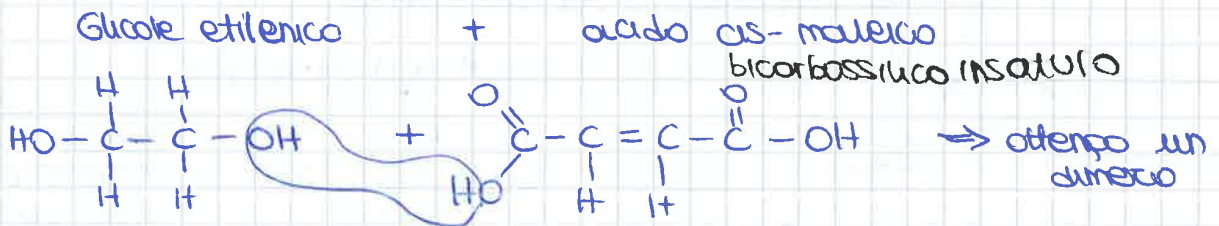
Il grado di reticolazione può essere più o meno elevato: se la reticolazione è poco fitta si può misurare una temperatura di transizione vetrosa perché localmente, tra due reticolazioni, le molecole si comportano come un termoplastico.

Quindi sulla massima temperatura di utilizzo in fluisce molto il grado di reticolazione.

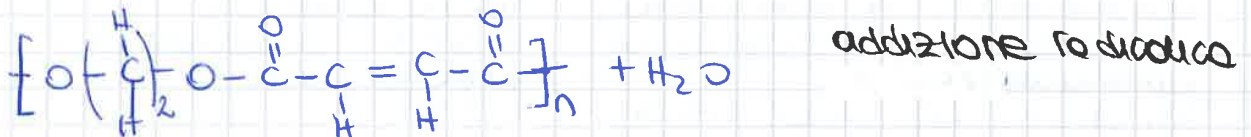
RESINE POLIESTERE INSATURE - termoindurenti

estere: gruppo alcolico + gruppo acido (carbossilico)

con monomero deve avere due funzionalità attive per fare sì che si abbia processo di addizione alla catena e di crescita per creare una catena.



reazione di polimerizzazione per condensazione; perdiamo una molecola d'acqua

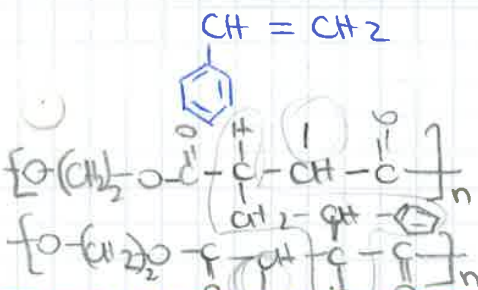


Avvengono n reazioni, dove n è un numero molto grande perché il grado di polimerizzazione è dell'ordine delle migliaia.

Si forma una catena polimerica dove si uniscono n monomeri di glucolo e n monomeri di acido.

Questo materiale è termoplastico, ma si può trasformare in termoindurente perché lungo la catena abbiamo alcuni dei punti che possono essere coinvolti in reazioni chimiche con l'agente reticolante durante la formazione.

Posso per esempio utilizzare lo stirene come agente reticolante:



Il doppio legame $\text{C}=\text{C}$ dà origine a reazioni di addizione in cui si rompe la componente più debole creando due valenze libere.

Ma lo stesso succede al legame $\text{C}=\text{C}$ della catena polimerica.

La reazione complessiva prevede che $n+2$ molecole di epiossidano reagiscano con $n+1$ molecole di difenilpropano per dare una macromolecola a struttura lineare.

n è un numero piccolo minore di 10 cioè si crea una catena corta, prima della reticolazione.

Prima della reticolazione queste catene sono liquide a Tamb perché comunque le peso molecolare è molto alto.

La reticolazione avviene sfruttando le estremità reattive e un agente reticolante, tipicamente una diammina:



La reticolazione avviene attraverso una reazione di apertura del ciclo epossidico, la rottura di un legame N-H, trasferimento dell'atomo di idrogeno su quello di ossigeno per formare un gruppo OH, e la formazione di un legame C-N.

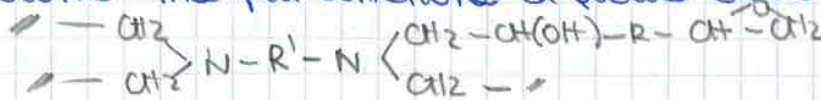
Ogni molecola di agente reticolante va a reagire con l'estremità di quattro catene, cioè quattro gruppi epossidici. Per cui l'agente reticolante non è a ponte tra due catene ma ne tiene insieme quattro.

Ciascuna catena, per reticolazione si lega ad altre quattro catene epossidiche.

→ reticolazione in più stadi

Il grado di reticolazione dipende dalla proporzione tra catene e agente reticolante, possiamo quindi definire noi la percentuale di reticolazione.

Anche in questo caso durante la reticolazione abbiamo una contrazione di volume ma più contenuta di quella delle resine poliesteriche.



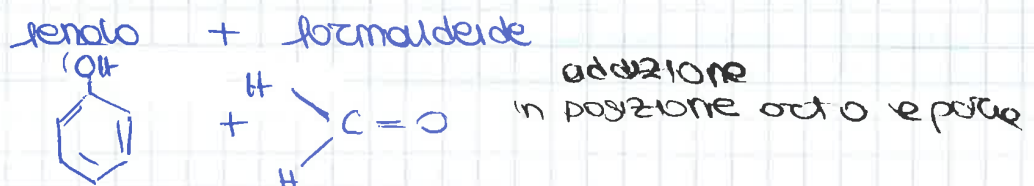
Con questi tipi di resine i compositi vengono commercializzati sotto forma di preimpregnati: tessuti di fibre bagnati dalla resina + l'agente reticolante conservati in frigorifero per non far avvenire la reazione di reticolazione.

RESINE FENOLICHE - termindurenti (fenol formaldeidiche)

Prima resina sintetica prodotta: BAKELITE all'inizio del 1900

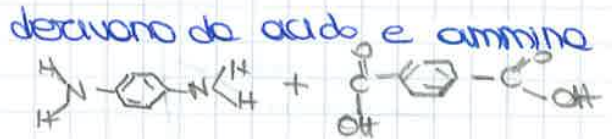
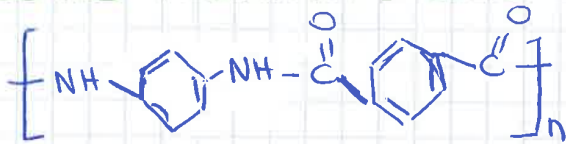
La Bakelite resiste bene al fuoco: brucia con difficoltà e se brucia non produce prodotti tossici.

Si parte da:



La formaldeide da occupare a un'addizione sull'anello benzenico del fenolo.

RESINE POLIAMMIDICHE - termoisolanti



Utilizzate sia come matrici termoplastiche sia come termoisolanti.

Le fibre kevlar sono prodotte con queste resine aromatiche

Le poliammidi vengono utilizzate per fabbricare compositi con matrici termoisolanti.

[Tab pg 19]

facciamo un CONFRONTO tra le varie resine, dopo la reticolazione:

- **DENSITÀ**: sempre poco superiore a 1 gr/cm^3 (tutte leppete).
La densità aumenta quando sono presenti atome di C e all'H altri elementi più pesanti (O, N) ma sono comunque densità contenute
- **MODULO di YOUNG**: la resina epossidica presenta massimo modulo, cioè la massima rigidità, ecco perché è sfruttata in settore aeronautico (ha una caratteristica meccanica migliore)
- **RESISTENZA a TRAZIONE**: abbastanza modeste.
Le migliori sono le resine poliammidiche
- **ESPANSIONE TERMICA**: molto diversa da quella dei metalli: rispettivamente $100 \cdot 10^{-6}$ e 10^{-6} e questo crea problemi negli accoppiamenti.
con fibre ceramiche ho diminuzione del coefficiente di espansione termica.

Questo coefficiente è importante soprattutto nel caso di produzione di compositi, cioè quando i materiali sono inseriti in una struttura.

Abbinando due materiali diversi, il coefficiente termico diventa intermedio al quello dei due componenti (intermedio ma non la media → equazioni per calcolarlo)

NATRICI TERMOPLASTICHE

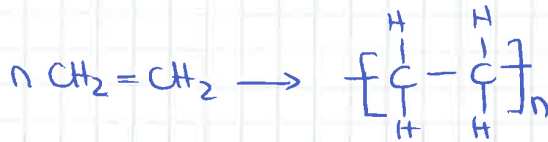
Catene polimeriche lineari non reticolate.

Matrici amorphe o parzialmente cristalline

Ripetiamo un piccolo volume specifico in funzione della temperatura dove il volume specifico è il volume occupato da una massa unitaria di un certo materiale.

12 Marzo

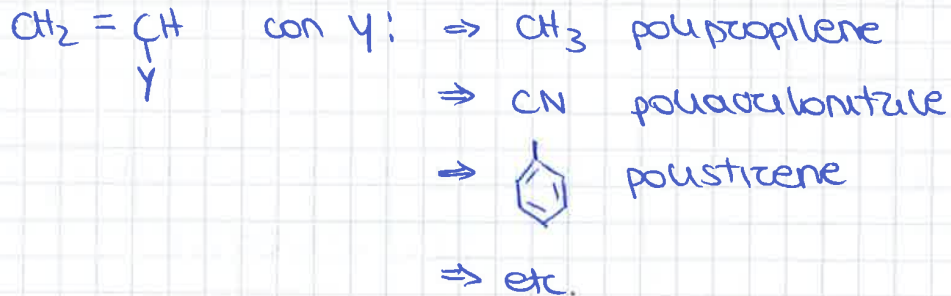
POLIETILENE - polimerizzazione per addizione



si rompe la componente π del doppio legame $\text{C}=\text{C}$ formando un radicale con due valenze libere

Me sistema che si ottiene non ha altri punti reattivi e quindi sostanzialmente non può essere reticolato

Partendo da questo polimero abbiamo tantissime varianti dove si utilizzano monomeri simili all'etilene:



Me polipropilene è il più utilizzato per creare composti, soprattutto per l'industria automobilistica.

POLIETERE - ETERE - CHETONE

Per fabbricare composti ad alte prestazioni si usano sovente materiali termostabili come per esempio:

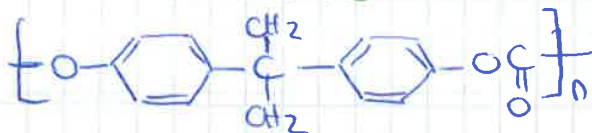


Il poli etere - etere - chetone o PEEK, di notevole importanza per l'industria aerospaziale.

In una catena polimerica di questo genere, le possibilità di rotazione dei componenti sono pochissime per cui queste catene tendono a disporsi in modo disteso e lineare formando aree cristalline. quindi questo materiale può presentare un'elevata percentuale di fase cristallina (dal 20 a 40%) quindi le temperature caratteristiche sono due: la $T_g = 190^\circ\text{C}$ e la $T_f = 373^\circ\text{C}$. questo materiale quindi potrà essere usato anche a caldo.

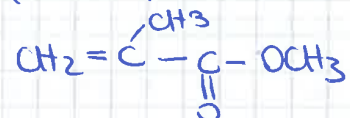
Un'altra caratteristica di questo materiale è la sua tenacità: $K_{Ic} = 6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ e questo è un valore elevato per i polimeri.

POLICARBONATO



$T_g = 150^\circ\text{C}$

Il PEEX1655 è un'alternativa a questo materiale



- $K_{Ic} > K_{Ic}$ dei TERMOINDURENTI
simile a quello dei ceramici
 - T_g
 - T_f
- } determinano la massima T di utilizzo.
la presenza di T_g indica una certa % di cristallinità.

TEMPERATURE d'USO

[Tabella pg 21]

Per i polimeri semicristallini questa temperatura è tale
per cui $T_g < T < T_m$

Per i polimeri amorfi $T_{uso} < T_g$

La Temperatura di fusione è un valore che non dipende
da come viene misurato.

La Temperatura di transizione vetrosa può variare leggermente
a seconda di come viene misurata, a seconda della velocità
di riscaldamento o raffreddamento.

COMPOSITI più COMUNI

VEITRORESINA: matrice polimerica + fibre vetro

CARBORESINA: matrice polimerica + fibre di carbonio

FIBRE KEVLAR (poliammidiche aromatiche) + matrice polimerica.

↓
caratteristiche meccaniche di eccellenza

Ciò che determina la resistenza del composito è la presenza
di fibre.

13 Marzo

LEGHE a BASE ALLUMINIO

Si suddividono in due categorie:

- leghe da deformazione plastica e da trattamento termico
- leghe da fonderia.

Tipicamente le leghe da fonderia contengono silicio come elemento legante perché tra Alluminio e Silicio si forma un eutettico a bassa fusione e inoltre il silicio migliora la fluidità in modo da garantire il riempimento migliore degli stampi, anche se questi hanno forma complessa.

LEGHE da DEFORMAZIONE PLASTICA (a caldo)

Presentano migliori caratteristiche meccaniche soprattutto dopo che sono state sottoposte al trattamento termico di Bonifica.

Le leghe maggiormente diffuse sono classificabili in 3 classi principali:

- Serie 2000: Al-Cu(Mg) → tradizionali → precipitato Al_2Cu
- Serie 6000: Al-Mg-Si → precipitato indurente Mg_2Si
- Serie 7000: Al-Zn-Mg → resistenza elevata → precipitato Zn_2Mg

Il trattamento termico consente di migliorare in modo significativo le caratteristiche meccaniche di queste leghe e soprattutto consente di migliorare la resistenza allo snervamento.

Il trattamento di Bonifica viene condotto alla fine del processo produttivo, perché dopo questo trattamento la lega non è più deformabile plasticamente.

Il TRATTAMENTO di BONIFICA consiste in 3 operazioni:

- 1) SOLUBILIZZAZIONE: tutti gli elementi leganti vengono portati in soluzione solida, cioè si ottiene un materiale monofasico.

Prendiamo per esempio una lega Al-Cu:



Il diagramma di stato descrive le caratteristiche della microstruttura di un materiale nelle condizioni di equilibrio termodinamico.

La quantità di rame in queste leghe varia da 3,5 a 4,5%.

In condizioni di equilibrio, a T_{eut} la lega è costituita da due fasi: una fase è la soluzione solida α e l'altra è il composto Al_2Cu intermetallico indurente. distribuzione di rame nel CRC dell'Al

Se riscaldo questo materiale alla temperatura eutettica di $598^\circ C$, da un sistema bifasico si ottiene un sistema monofasico α perché tutto il precipitato si scioglie e tutto il rame viene assorbito in soluzione solida nel reticolo.

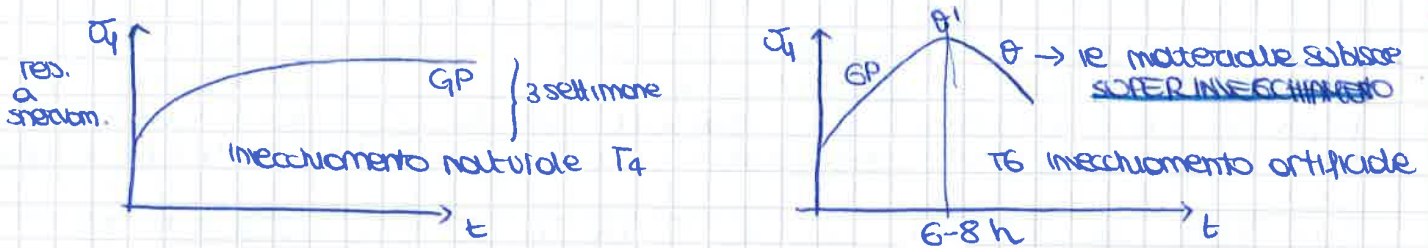
Si perde la semicristallinità e la cella elementare di Ag_2Cu assume i parametri di cella previsti in condizione di equilibrio.

Tuttavia con le precipitazioni θ' ho stress residui dati dalla distorsione del reticolo cristallino. La massima resistenza che si osserva durante il processo di invecchiamento la si osserva quando si forma le precipitazioni θ' .

Le condizioni ottimali per l'invecchiamento artificiale prevedono la presenza di θ' .

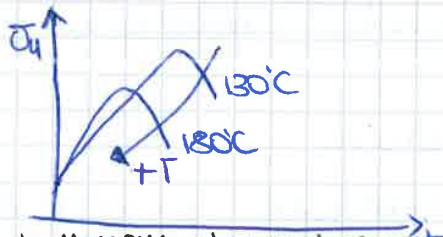
Con le passate del tempo otterrei θ che è meno stabile, quindi devo stoppare il trattamento. (le tensioni residue scompaiono e si ha - resist).

Si ricavano sperimentalmente le curve di invecchiamento



Se l'invecchiamento avviene a $130^\circ C$ il massimo della curva si trova spostato a destra.

Se lo faccio avvenire a $180^\circ C$, θ' si forma prima e la condizione di massima resistenza viene raggiunta in un tempo più breve.



Il valore di resistenza corrispondente al massimo non è uguale a tutte le temperature.

Temperature di invecchiamento elevate mi consentono di fare un trattamento più breve ma di avere un valore più basso di resistenza.

Il trattamento di invecchiamento è condotto per un periodo di tempo più o meno lungo in relazione alla T usata.

Se si lavora poi a temperatura ambiente, il campione non subirà più modifiche alla sua microstruttura.

Se opera a caldo la microstruttura evolve, continuando a invecchiare e le caratteristiche meccaniche possono peggiorare.

Quindi non ha nessun senso fare un trattamento di bonifica su un componente che lavorerà a caldo.

Quando abbiamo a che fare con un **composito** a matrice metallica, vale la pena effettuare un trattamento finale di bonifica se il materiale è destinato a lavorare a Tamb.

Sui compositi il trattamento termico è del tutto analogo a quello che si fa sulle lamiere non rinforzate.

La prima differenza è che il trattamento termico va ad incidere sulla matrice quindi percentualmente il guadagno del composito è inferiore a quello che si avrebbe in una lamina non rinforzata.

Il secondo aspetto è che le cricche possono essere leggermente modificate: la matrice presenta una concentrazione di dislocazioni più elevata intorno al rinforzante o causa

Per queste caratteristiche è stato principalmente utilizzato nel settore aeronautico (soprattutto da compositi a matrice polimerica con fibre continue).

Me titanio purtroppo non si fonde!

Resiste bene alla corrosione, non ossidazione! Per questo viene usato nell'implantistica chimica.

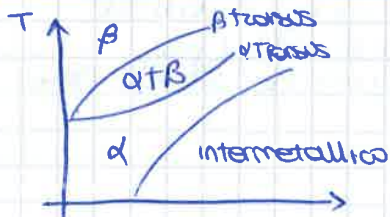
Si vogliono produrre compositi perché sostanzialmente può lavorare a caldo e con rinforzo chimico aumentano la temperatura di possibile impiego oppure si possono migliorare le caratteristiche alla temperatura a cui lavora.

Gli elementi leganti intervengono soprattutto sulla trasformazione polimerica cioè sulle temperature alle quali si ha passaggio dalla fase α alla fase β .

Gli elementi leganti vengono classificati in 3 categorie:

- elementi che stabilizzano la fase β
- elementi che stabilizzano la fase α
- elementi che non incidono sul polimorfismo ma rafforzano le materiale per soluzione solida.

ELEMENTI α -STABILIZZANTI:

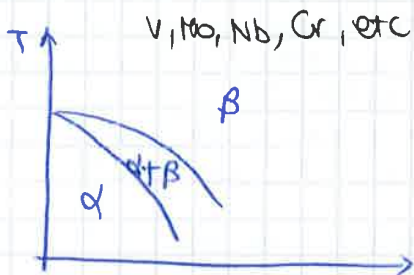


all'aumentare della percentuale dell'elemento stabilizzante, si allarga il campo di esistenza della fase α .

↓
aumenta la T di transizione $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$

- Al principalmente
- Ga, Ge
- C, O, N soluzione solida interstiziale sempre presenti dovuti alla lavorazione e all'atmosfera

ELEMENTI β -STABILIZZANTI:



un elemento β -stabilizzante può essere chiamato β -isomorfo.

All'aumentare della percentuale dell'elemento stabilizzante diminuisce la temperatura di α Transus e comincia prima la formazione di fase β .

Alternative sono gli elementi che danno origine a sistemi di tipo β eutettoidico cioè elementi che vanno a formare con il titanio composti intermetallici

- tutti gli elementi di transizione, in particolare V, Cr, Nb, Mo (elementi pesanti)

Giocando sulla formulazione della lega, è possibile avere leghe di tipo α , leghe di tipo $\alpha + \beta$ e leghe di tipo β a Tamb.

Se questo materiale andrò a lavorare a caldo avremo fenomeni di crescita del grano cristallino e quindi verrebbe meno il rafforzamento.

[Tab. Caratteristiche Meccaniche compositi vs acciaio pg 24]

Parlando di Acciai abbiamo sempre l'ordine di valori dovuti alle diverse % degli elementi in lega.

Resistenza allo snervamento: - acciai al C 200-700 MPa
- leghe alluminio 80 MPa

Resistenza a trazione: - leghe di Al 200 MPa - 500

Tuttavia il valore di modulo è quasi costante per ogni categoria, al contrario delle altre proprietà.

- acciai: ~250 GPa - Ti: ~100 GPa ed è minore degli acciai.
- Al: ~68-73 GPa - Mg: ~50 GPa

Questo perché il comportamento in campo elastico dipende solo dai legami atomici

Mettiamo in ordine decrescente di rigidità:

- acciai
- Ti
- Al
- Mg

Le leghe di Ti presentano resistenza confrontabile con i migliori acciai al C e con alcuni acciai inox

Res. a trazione: - acciai boro legati
- Ti - acciai inox
- Al
- Mg

fortissime variazioni

Rigidità e resistenza crescono passando dalle leghe ultra leggere (Mg) a quelle leggere (Al), Ti e infine agli acciai

Leghe di magnesio, reticolo esagonale, allungamento a rottura piccolo.

Gli acciai sono quelli che subiscono maggiori deformazioni.

I materiali più duttili hanno forte differenza tra resistenza a trazione e resistenza allo snervamento perché iniziano a deformarsi sotto carichi contenuti e poi si deformano molto prima di rompersi.

Parlando di compositi si notano elevate differenze tra modulo e resistenza specifica.

Con la rottura delle leghe di Al ottengo la massima duttilità, con la bonifica massimizzo la durezza e la resistenza allo snervamento e a trazione

Anche in questo caso i processi richiedono temperature elevate (migliaia di gradi) seppur più basse di quelle richieste dalla sinterizzazione.

Classi di materiali ceramici utilizzate come matrici per compositi:

- ceramici cristallini
- vetri
- vetroceramici.

CERAMICI CRISTALLINI

Utilizzati per le applicazioni pratiche.

Raramente si utilizzano ceramici cristallini tradizionali (Grafite, Halite) ma si preferiscono i ceramici tecnici o avanzati (Al_2O_3 , MgO , SiC , Si_3N_4 , ZrO_2)

La lavorazione al verde per via secca comporta la compressione meccanica + la sinterizzazione (in una pressatura a caldo) ausiliaria (insiepe)

formatura ^{verde} via umida + sinterizzazione

La lavorazione per via umida consiste nel depositare una sospensione di particelle ceramiche in un liquido su un supporto impermeabile (tape casting) + sinterizzazione

VETRI

Vetri CaS (siccati di Al-Co) e LAS (siccati di Al-Li) ^{drumite (slip casting) o su nastro impermeabile (tape casting) + sinterizzazione}

Questi compositi in pratica non hanno nessuna applicazione ma hanno avuto un grande merito dal punto di vista scientifico: studiando questi compositi si sono capiti i meccanismi di tenacizzazione.

4 vetri sono stati utilizzati per la loro facile lavorabilità

VETRO-CERAMICI

Si produce un vetro alla $T > T_g$, una volta che l'oggetto è stato fuso si raffredda. L'oggetto può essere ceramizzato cioè cristallizzato perché il vetro è un sistema metastabile. Migliorando le proprietà si crea una T_{vis} .

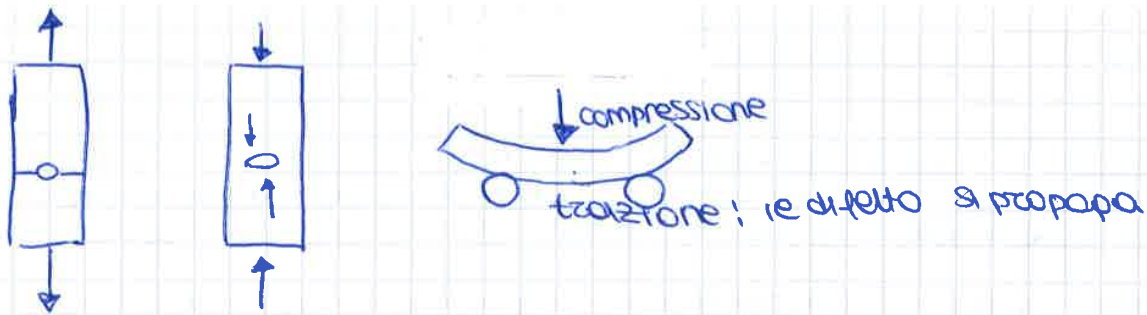
Ne trattamento termico si fa a una temperatura moderata, minore della T_g perché non dobbiamo perdere forma e rigidità.

Ne componente sarà stabile a temperature più elevate. Questo può essere sfruttato per fabbricare un composito.

Si ottiene un materiale che mantiene le sue proprietà meccaniche fino alla sua T_{vis} .

In linea di principio tutti i vetri possono "focare" in vetroceramico. Noi richiediamo che il materiale non si trasformi però nella fusione della matrice, ma che cristallizzi nel trattamento termico, quindi non deve cristallizzare né con troppa difficoltà né con troppa facilità.

I vetroceramici in virtù delle temperature raggiunte nei due stadi di fabbricazione sono i più idonei ad incorporare come fase disperse materiali basso-pendenti o reattivi (come particelle metalliche)



La resistenza a flessione è divisa in due componenti: trazione e compressione e quindi sarà una via di mezzo tra le due resistenze.

Teoricamente i calcoli basati sulla forza dei legami chimici non riproducono i risultati sperimentali per via dei difetti (Griffith).

A fatica succede che se un difetto cresce fino ad assumere una dimensione critica porta a rottura.

Nel ceramico i difetti sono stabili fino a quando non si verifica un certo carico limite.

Per questo i ceramici non sono studiati per i cicli a fatica.

Per creare un **COMPOSITO** a matrice ceramica si guarda la tenacità, anche se è sempre bassa.

Vengono usati comunque perché in certe condizioni non esistono altri materiali utilizzabili.

Per migliorare la fragilità si introducono delle fibre che introducono una tenacità elevata che può essere anche pari a quella dei metalli.

Tutto dipende dalla disposizione delle fibre e dalla direzione in cui viene applicata la sollecitazione.

[Tabella della tenacità pg 27]

Il legno non è male come tenacità a frattura: legami C-O-N come per i polimeri, ma ha una struttura di fibre tenute insieme da una matrice.

Si usano leghe perché hanno una maggiore tenacità a frattura (res. allo snervamento) maggiore dei metalli puri.

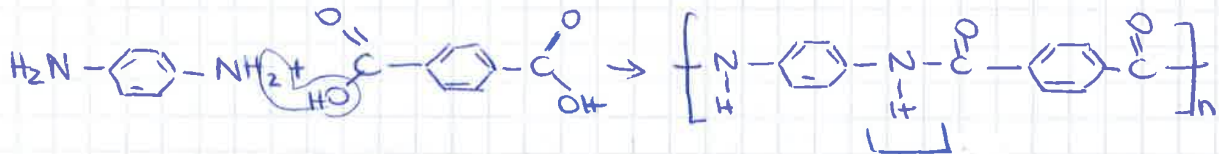
Matrici prodotte per i - sinterizzazione → le rinforzanti deve sopportare
- infiltrazione → queste e non reagire chimicamente con la matrice

Le coefficiente di dilatazione termica dei due componenti non deve essere troppo diverso perché se no potrebbero insorgere forti tensioni elastiche interne che provocano facilmente la formazione di cricche nel materiale

FIBRE ARANIDICHE (poliammidiche aromatiche / Kevlar)

Contengono numerosi anelli aromatici lungo la catena

- PPTA: Para - fenilen tereftalammide



n ammina + n acido tereftalico

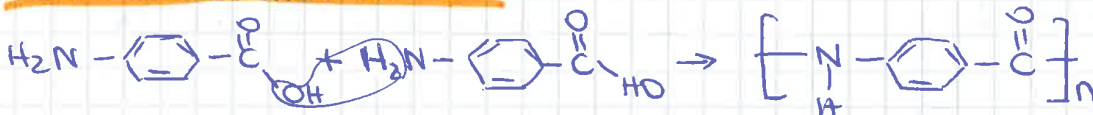
nella PPTA abbiamo il gruppo ammidico che separa gli anelli benzenici

Le catene polimeriche sono molto rigide per via dell'anello benzenico e quindi si dispongono in modo lineare. Inoltre si possono formare 4 legami idrogeno tra le unità ripetitive che avvicinano e saldano molto strettamente le catene.

→ FIBRE KEVLAR

Un'alternativa è utilizzare un solo monomero!

- PBA: Parabenzammide



Il gruppo ammidico non è più a destra e a sinistra dell'anello benzenico!

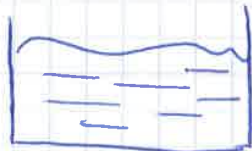
Queste fibre possono essere usate a temperature elevate: si decompongono a 550°C e la loro T_g è 250°C.

Danno origine a strutture cristalline.

Produzione di fibre in acido solforico: si ottiene una soluzione molto viscosa in cui le catene sono allineate ma distanti.

Dato l'elevata viscosità la soluzione può essere estrusa a caldo.

La soluzione presenta un certo grado di ordine e viene detta STRUTTURA a CRISTALLO LIQUIDO con caratteristiche anisotrope.



Durante l'estrazione, per azione meccanica, le catene si avvicinano e si formano legami idrogeno.

Durante l'estrazione le catene perfezionano il loro allineamento ma i miglioramenti risultanti di resistenza e rigidità si conseguono mediante trattamento termico mantenendo la fibra in trazione.

L'orientazione non è proprio perfetta!

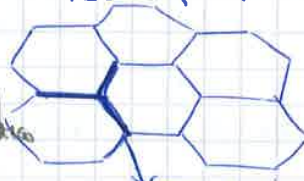
FIBRE DI CARBONIO → per compositi ad elevate rigidità e resistenza

da IUPAC le classifica in 5 classi in base al modulo elastico:

- fino a 900 GPa (valore della grafite nel piano delle lamelle) da 500 GPa

TIPO UHM

La struttura delle fibre è basata su zone cristalline disorientate all'interno delle quali la grafite è turbata.



lamelle alternate in modo sfasato (ABAB) con ibridazione sp²

Le fibre di carbonio hanno una struttura simile a quella della grafite in cui ogni dominio è di tipo grafitico in cui il piano B è ruotato rispetto alla struttura cristallina ↓

grafite turbata

legami covalenti non polarizzati nel piano dati dai 3 legami sp² e 4 legami perpendicolare lega i piani donando conducibilità e proprietà elettriche.

Il materiale è fortemente anisotropo

→ $E = 900 \text{ GPa}$

↑ E dipende dai legami Van der Waals tra i piani delle lamelle $\sim 300 \text{ GPa}$

Queste fibre hanno alto modulo perché i domini sono perfettamente allineati sull'asse della fibra e quindi mostrano la loro massima rigidità. Il modulo quindi dipende dalla loro orientazione

- tipo HM : $E > 300 \text{ GPa}$ con rapporto tra resistenza a trazione e modulo $< 1\%$ ⇒ $\sigma < 3000 \text{ MPa}$
- tipo HT : con resistenza a trazione $\sigma > 3 \text{ GPa}$ e rapporto σ/E compreso tra 1,5 e 2% ⇒ $E < 150 \text{ GPa}$
- tipo IH : $E < 300 \text{ GPa}$, $\sigma/E > 1\%$, $\sigma > 3000 \text{ MPa}$
- tipo LM : con struttura non ordinata e modulo basso $\sim 100 \text{ GPa}$

Resistenza a snervamento e a rottura per le fibre di carbonio coincidono perché sono grafiti

Struttura:

Monticini di lamelle grafitiche più o meno allineati all'asse della fibra.

↓
Sembra della grafite con piani un po' curvati

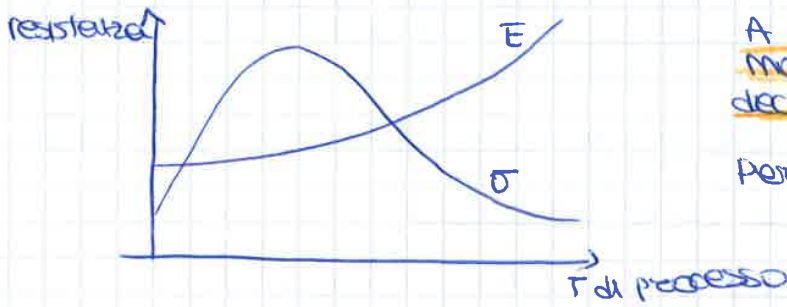
l'orientazione porta a un differente comportamento meccanico.

Se i domini non sono // tra loro e // alla fibra avremo un modulo minore.

Resistenze longitudinali a trazione fino oltre a 5000 MPa

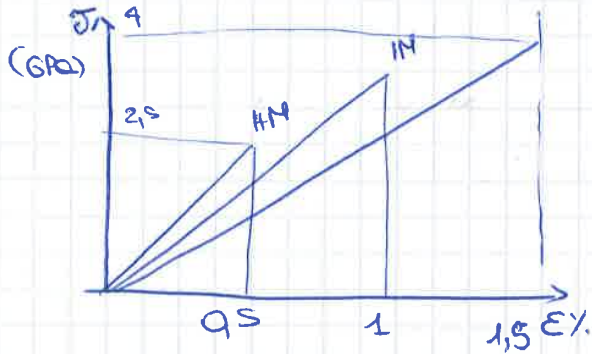
Buone propr. meccaniche anche ad elevate T (fino a 1300°C almeno) ma sensibili all'ossidazione a partire da 400°C → servono barriere anti-ossidanti

19 Marzo



A una crescita del modulo corrisponde alla decrescita della resistenza

Per fibre da PAN



Si possono trovare diversi prodotti commerciali con diverse proprietà

Per fibre di carbonio da PAN

L'allungamento a rottura è molto piccolo < 2%

Deforcatura in campo elastico e non plastico. Più è alto è il modulo, minore è la resistenza a trazione.

• Le fibre da PECE:

La pece è una miscela di idrocarburi ad alto PM.

La pece può essere isotropa o mesofonica.

La pece può essere il residuo della parte in coda alla colonna di estrazione del petrolio e ha una struttura di tanti cicli condensati.

Può derivare anche come sottoprodotto della distillazione del carbon fossile e si presenta come solido, ma se riscaldato gli idrocarburi passano in fase gassosa e rimane un rifiuto carbonioso (carbon coke). Il gas vengono raffreddati e alcuni condensano dando origine alla pece.

La pece isotropa è una miscela di idrocarburi policiclici a cicli condensati. quella mesofonica presenta dei domini si può ottenere riscaldando tra 350 e 500°C per un tempo prolungato la pece isotropa. → possiede ordine cristallino

[fig. Pece mesostatica pg 39]

Nei domini troviamo una disposizione parallela delle lamelle. (Derivate da idrocarburi aromatici). Queste fibre presentano modulo elastico elevato (> 300 GPa) per via di questa buona orientazione. Nella isotropa i domini sono orientati casualmente.

Viene sottoposta a estrusione riscaldata per ottenere la forma di fibra e poi si effettua un trattamento di ossidazione e due trattamenti a T più elevata (carbonizzazione e polimerizzazione in trazione). $T_{oss} = 250 - 350^\circ C$, $T_{carb} = 2000^\circ C$, $T_{freg} = 2500 - 3000^\circ C$

A $T < 1300^\circ\text{C}$ le boro non si deposita in modo cristallino e aumentando in temperatura per un certo tempo progressivamente si trasforma da amorfo a cristallino con variazione di volume creando tensioni che possono originare difetti

Per limitare questo si opera sopra i 1300°C anche se più la T è alta più è lento il processo di deposizione. Il boro si deposita sul filamento perché questo è un punto caldo! i bagni di mercurio conducono l'elettricità quindi si applica una ddp che genera il passaggio di corrente nel filamento riscaldandolo per effetto Joule. La temperatura all'interno del reattore non è omogenea. A causa della struttura solo parzialmente cristallina si creano tensioni residue all'interno.

Il boro reagisce con il tungsteno e all'interfaccia si forma un'interfase che ne cresce troppo peggiorando le caratteristiche della fibra, quindi bisogna controllare bene il processo. \rightarrow bagni di Tungsteno.

Utilizzando invece una fibra di grafite, questa non riceve la sopportazione più sforzi e più stress residui del processo.

Come si limitano le reazioni tra le fibre e la matrice?

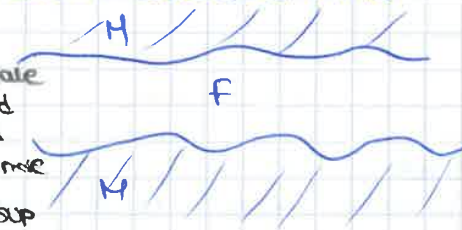
Si ricorre a dei coating (investimenti superficiali) di nitruro di boro, carburo di silicio o carburo di boro a seconda della matrice usata. \rightarrow matrici in Ti \rightarrow fibre BoroSiC
SiC e B_4C vengono depositati con un impianto simile a quello della CVD usando un metilborosilano o una miscela di trichloruro di boro e metallo come gas precursori. Per BN si ricopre la fibra con uno strato di ossido e poi si invia azoto gassoso ottenendo il nitruro.

Un buon compromesso è una buona interazione matrice - fibre per avere un allungamento dopo sforzi ma non una chimica. cioè deve essere sufficientemente ma non eccessivamente forte (si può aumentare lo spessore dell'interfase)

Nel caso di fibre polimeriche si è visto che era meglio avere una certa rugosità superficiale (valli e creste riempite dalla matrice e c'è un effetto meccanico di resistenza allo scorrimento)

Fibre Aramidiche:

- modificare la rugosità superficiale mediante attacchi chimici: ad un aumento della loro di lavoro inter-fasciole corrisponde una perdita di resistenza
- modificare chimicamente la superficie introducendo gruppi reattivi



Fibre di C1

- aumento rugosità (attacchi chimici con acidi o basi o attacchi elettrolitici)
- depositare film superficiale polimerico per avere (spazi) con matrici polimeriche

Già attacchi chimici volti a ottenere la rugosità però finalmente per creare difetti e quindi peggiorare le proprietà meccaniche, quindi questa tecnica è stata abbandonata a favore del coating.

Le fibre sono predisposte con un coating adeguato alla matrice, è difficile trovarle senza coating.

20 Marzo

Solente le fibre appena prodotte, ancora calde vengono fatte passare in un bagno di APPRETTATURA: una soluzione che contiene una sostanza che si depositerà sulla superficie delle fibre. Se la T è elevata si ha evaporazione del solvente e il soluto si deposita sulla superficie della fibra. Solitamente si usa amido, in altri casi si deposita un film idoneo per la riduzione utilizzata.

Le fibre di vetro presentano un coating per protezione dall'azione sia chimica sia meccanica.

Quando le fibre vengono maneggiate, si possono creare dei difetti sulle fibre che indeboliscono la fibra e saranno punto di innescio dei processi di frattura.

Inoltre il vetro è sensibile a fenomeni di idrolisi, quindi serve un effetto barriera.

Nei compositi si utilizza un appretto di materiale polimerico o comunque un materiale che ottimizzi l'interfaccia fibra-matrice.

I vetri utilizzati si dividono in:

- vetro A: comune (da bottiglie)
costituito per i 2/3 da silice + ossidi di Ca e di Mg e di Na
- vetro C: resistente all'attacco chimico
- ossido di sodio, + alluminio
- vetro D: per applicazioni elettriche
vetro a bassa costante dielettrica
- vetro E: a bassa conducibilità elettrica
comune per fibre
- vetro E-Cr: resistente agli attacchi ambientali
12% di Na_2O + altri ossidi (Ti e Zn) che lo bilanciano
Quando aggiungo ossidi di metalli di transizione il vetro diventa più difficile da lavorare (+T) e quindi aggiungo Na_2O per rendere il vetro più facilmente lavorabile
- vetro Z: resistente agli acidi
usato per rinforzare il cemento
non deve essere corrosivo durante la formazione di Calce, quantità rilevanti di Zirconio e Titanio, questi però aumentano la T_g e quindi si aggiunge anche Na_2O .
- vetro H: elevato modulo elastico - rigidità
- vetro S: elevata resistenza
+ MgO

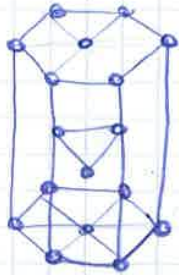
La formulazione del vetro prevede di giocare con le percentuali di numerosi ossidi che determinano specifiche proprietà.

Abbiamo diverse forme polimorfe dell'allumina, stabili a diverse temperature:

- α - E più elevato
- δ ↑
- γ
- η - Tamb - EC

Al riscaldamento, il passaggio da una forma all'altra non è reversibile: al raffreddamento ottengo α -allumina metastabile a Tamb.

La struttura cristallina dell' α -allumina è composta da due celle elementari sovrapposte l'una sull'altra.



atomi: $3+1+2=6$



ho quindi 6 ioni ossigeno + 4 ioni alluminio nelle posizioni interstiziali (che sono in totale 6) → più ioni O^{2-} sono più grandi

L'allumina fonde a T molto elevata: 2050°C per questo è difficile portarla a fusione per poi poterla trafilare per ottenere le fibre (e presenta elevata viscosità)

↓
In questo modo ottengo le FIBRE di ZAFFIRO (100% Al_2O_3) con caratteristiche di rigidità e resistenza maggiori possibili, come anche il costo.

$E \sim 500 \text{ GPa}$
 $\sigma \sim 4000 \text{ MPa}$

Si sviluppano quindi processi alternativi per produrre fibre di allumina più economiche.

FIBRE FP: ottenute a partire da una slurry (sospensione di materiale ceramico in un solvente liquido come l'acqua).

L'allumina si disperde in acqua fino ad ottenere una viscosità elevata, si introduce anche ossicloruro di alluminio $Al_2(OH)_5Cl$ che invece si scioglie in acqua, questo si decompone termicamente formando allumina.

Questo slurry ha una consistenza talmente pastosa che può essere estruso in forma di fibre.

Le fibre così prodotte dovranno poi essere sottoposte ad un trattamento termico a temperatura elevata che favorisce la reazione di decomposizione dell'ossicloruro e far avvenire sinterizzazione.

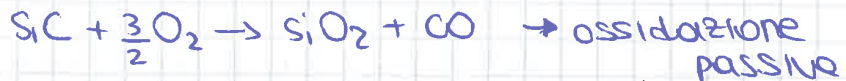
Il prodotto è meno costoso per via delle minori temperature di fabbricazione.

Le fibre presentano allungamento quasi nullo e se usate a caldo non sono buone perché presentano grani grossolani e a caldo si peggiorano le caratteristiche meccaniche e al creep.

Se pensiamo a compositi che lavorano a temperature elevate allora le fibre di SiC sono migliori perché resistono meglio all'ossidazione (le fibre di C bruciano in atmosfera ossidante a $T > 400^\circ\text{C}$).

Inoltre ad alte T , le fibre di carbonio reagiscono con la matrice metallica, il carburo di silicio invece ha una minor reattività con i materiali metallici.

Ma SiC resiste bene all'ossidazione perché fino a 1200°C reagisce con l'ossigeno formando uno strato compatto e passivante di SiO_2 che protegge la fibra ulteriormente dall'ossidazione.



Poltzoppo possono anche intervenire altre reazioni: reazioni di ossidazione attiva.

Se la $T > 1200^\circ\text{C}$ e la percentuale di ossigeno nell'atmosfera diminuisce:



Il Monossido di silicio è gassoso.

Ma valore di soglia della pressione parziale di ossigeno al di sotto del quale inizia la reazione di ossidazione attiva è ricavabile dal grafico $T - \log P_{\text{O}_2}$.

Per la T cresce, il limite di soglia diventa sempre più alto.

Sulla Terra l'ossidazione attiva non ci sarà mai, ma se lavoriamo in vuoto o in vuoto parziale potremmo avere piccole tracce di O_2 come contaminante che provoca la reazione del SiC (oppure nello spazio - condizione di lavoro).

Si possono usare, ad alte temperature, BARRIERE ABUSIVE cioè materiali di natura organica che si consumano attraverso reazioni di degradazione termica (es. pirolisi). Nel momento in cui si sviluppano condizioni critiche, si sviluppano queste reazioni di decomposizione endotermiche e quindi consumano il calore che si sta sviluppando evitando che le bobine si propagano verso l'interno.

Esistono due tipi di fibre: monofilamento o multifilamento.

La fibra monofilamento viene ottenuta per CVD (come per le fibre di Boro), si utilizza un anodo di W con $\varnothing = 10 \mu\text{m}$ che viene fatta passare con continuità nel reattore con i bagni di mercurio in entrata e in uscita. All'interno del reattore si manda un gas che è il precursore del SiC: si utilizzano metil-cloro-silani.



Ma SiC si deposita su W, riscaldato per effetto Joule.

Come prima si può usare anche un anodo di carbonio con diametro lappemente più grande ($\varnothing = 20 \mu\text{m}$) e nel reattore bisogna

Il monomero viene trattato a caldo ($T=130^{\circ}\text{C}$) con sodio fuso: il sodio strappa ad ogni monomero due atomi di cloro; sul silicio rimangono due valenze libere, si forma quindi un radicale:



[grafico pg 91]

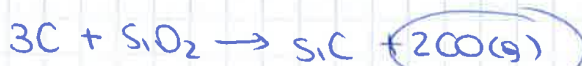
Si ottiene il polidimetilsilano dall'unione di n radicali di silano. Questo polimero subisce trattamento in autoclave in atmosfera inerte a $T=470^{\circ}\text{C}$. Avviene una reazione che porta alla formazione di un polimero reticolato!
POUCAROSILANO,

Il polimero reticolato deve essere stabilizzato prima di andare incontro al trattamento di pirólisi che dovrà scapire al SiC. La stabilizzazione viene fatta con un trattamento di ossidazione ma prima si trasforma il polimero in una fibra: filatura per melt spinning a 300°C (il polimero fuso viene iniettato su un disco metallico in rotazione ad alta velocità) \rightarrow si ottengono delle fibre (in atmosfera inerte).

Le fibre vengono poi stabilizzate per ossidazione a 190°C in aria o azoto. La struttura si modifica e il materiale diventa infusibile. \rightarrow ulteriore reticolazione.

Le fibre così ottenute sono sottoposte a un processo di pirólisi a 1300°C in atmosfera inerte. Rimangono Si e C che si combinano dando cristalli di SiC. Tuttavia non otteniamo carburo di silicio perfissimo perché è possibile che rimangono tracce di carbonio non reagito e dell'ossigeno sottoforma di silice o di ossi-carburo di silicio.

Ma non purezza può creare problemi a caldo perché potrebbero intervenire ulteriori reazioni!



Due sono le cause che provocano la degradazione ad alta T : la presenza di O_2 all'interno delle fibre e la crescita del grano.

Se è presente della silice si verificano reazioni che generano prodotti gassosi che danneggiano la fibra. Queste fibre quindi non sono completamente stabili ad alta temperatura.

Un altro effetto che si può verificare è la crescita del grano cristallino e quindi le caratteristiche meccaniche peggiorano.

Il processo è quindi stato rivisto per superare queste problematiche.

Se la fibra degrada, degrada tutto il composito.

HIGH NICALON: contenuto di O_2 ridotto stabilizzando la fibra con bombardamento elettronico che causa la reticolazione senza introdurre O_2 .

RINFORZANTE DISCONTINUO

WHISKERS - di natura ceramica

Microfibre di diametro $\approx 1 \mu\text{m}$ e lunghezza di qualche μm .

Tuttavia sono appuntite, sono simili a cori.

L'assenza di difetti comporta valori di resistenza e rigidità determinati solo dai forti legami covalenti che si stabiliscono tra gli elementi costituenti.

PARTICELLE - di natura ceramica

Per compositi a matrici metalliche, ma anche ceramica.

Whiskers e particelle sono costituite da ceramiche avanzate: carburo di silicio, carburo di boro, allumina, etc.

Le particelle ⁱⁿ vengono ottenute macinando un ceramico massivo perché la macinazione comporterebbe l'inevitabile macinamento del materiale per via dell'elevata durezza del materiale che usano i macchinari di macinazione. Inoltre con la macinazione non si ottiene un'omogenea granulometria.

Si ricorre quindi a tecniche di sintesi di polveri tipiche dell'industria chimica, basate su reazioni chimiche (sol-pel o in fase vapore).

Sovente i reagenti sono passivi.

Per innescare la reazione bisogna innalzare la temperatura in modo tale che il sistema acquisisca l'energia necessaria per superare la barriera energetica della reazione.

L'energia può essere fornita con mezzi diversi:

- termica
- plasma
- laser

Diverso è il discorso per i WHISKERS perché questi sono monocristalli.

La mancanza di bordi di grano è responsabile dell'elevate caratteristiche dei whiskers (modulo e resistenza elevate).

I processi di fabbricazione sono quindi:

- PVA → ottengo SiC in forma di sfrutta le sottoprodotti della lavorazione del nso: la polva che contiene sostanze organiche e della silice. Se questa viene riscaldata in ambiente inerte (se no baccia) a temperature elevate, si trasforma in whiskers di SiC (700-900°C).

Le sostanze organiche si decompongono e lasciano un residuo carbonioso, questo reagisce con la silice formando CO e SiC.

Si parte da un prodotto naturale e quindi il costo è limitato solo al trattamento termico.

INTERFACCIE

25 Marzo

3 componenti del composito:

- Fase dispersa
 - matrice
 - interfaccia
- } legame interfaciale di forze adeguate

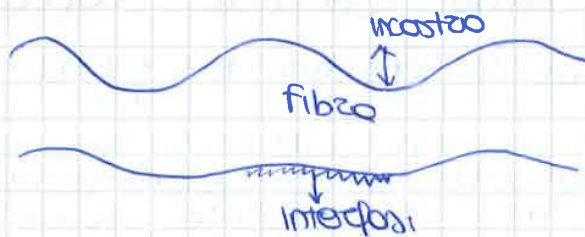
~~Deve stabilirsi un legame tra matrice e fase dispersa, se no ci sarebbe un deperimento delle proprietà, deve esserci un legame. Se il legame è forte i legami trasferiscono gli sforzi, se il legame è molto forte la matrice e la fase dispersa si comportano come un corpo continuo e quindi non abbiamo miglioramento delle proprietà.~~

la fase dispersa deve ancorare la carica (effetto di tenacizzazione)

Non si può avere contemporaneamente le massimo della durezza, della resistenza e della tenacità. Dobbiamo arrivare a un compromesso: il legame non deve essere troppo debole ma nemmeno eccessivamente forte.

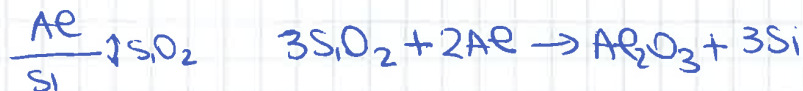
la forza di legame dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche sia della matrice sia della fase dispersa.

Dal punto di vista macroscopico:



- interazioni:
- chimiche (dipolo-dipolo) (anche legami covalenti)
 - fisiche (incastro) ↓
- interfasi ← si formano nei compositi (nuove fasi)

Per agire sulla forza dei legami interfaciali possiamo agire sulle caratteristiche chimico-fisiche della matrice e della fibra, oppure possiamo modificare la superficie della fibra, dal punto di vista chimico (deposito un coating) tipicamente questa operazione si fa solo sulle fibre. Posso anche fare un trattamento termico per cambiare la superficie della fase dispersa.



Posso modificare sia la matrice sia la fase dispersa.

Posso poi anche facilitare processi di diffusione aumentando la temperatura e eventualmente allungare il tempo.

Posso poi applicare eventualmente una pressione per forzare il contatto con la fase dispersa.

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta$$

Se sono definite le tensioni superficiali allora si può conoscere l'angolo di bagnabilità.

4 liquidi si differenziano in base all'angolo θ di bagnabilità:

- $\theta < 90^\circ$ liquidi bagnabili $\rightarrow \cos\theta < 1 \rightarrow \gamma_{SL} < \gamma_s$.
fenomeno termodinamicamente favorito.

Per studiare l'angolo di bagnabilità si usa un microscopio riscaldato o microscopio normale con obiettivo riscaldato. Si appoggia una lamina di materiale e si deposita una piccola quantità di materiale di matrice, si riscalda fino a quando non fonde e poi se ne studia la bagnabilità controllando tutto otticamente.

La bagnabilità garantisce un'intimo contatto tra matrice e rinforzo e quindi il trasferimento degli sforzi.

Le interfacce svolgono principalmente la funzione di trasferire gli sforzi dalla matrice al rinforzo, poiché sono sede di interazioni di diverso tipo tra i due componenti del materiale.

Se le leghe interfaciale è forte, i carichi sono trasferiti con efficacia, aumenta la resistenza e la rigidità della matrice.

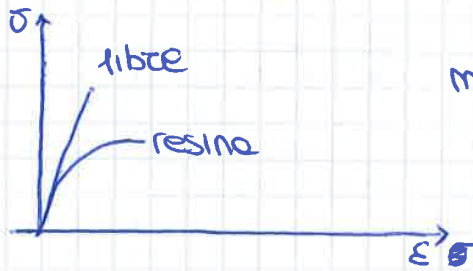
Se le leghe è debole, interverranno fenomeni di decoesione tra matrice e rinforzo che aumentano le zone di frattura e quindi aumenta la tenacità.

Serve un compromesso tra le due situazioni limite.

- Le leghe può essere di tipo:
- meccanico \rightarrow rugosità
 - elettrostatico \rightarrow cariche superficiali
 - chimico \rightarrow legami chimici per affinità chimica o agenti accoppianti.

Se esso si allunga più dell'altro vuol dire che si ha scorcamento.

Noi del modulo la condizione di isodilatazione: matrice e fibre si allungano e si deformatano nello stesso modo.



modulo fibre > modulo matrice

per deformare le fibre in ugual modo alla matrice per le fibre mi serve un carico maggiore quindi il carico che lo applico si ripartisce in modo diverso tra fibre e matrice.

$$\epsilon_c = \epsilon_f = \epsilon_m$$

$$L_m = L_f = L_c$$

lunghezza

$$P_c \neq P_f \neq P_m$$

carico → forza

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad \text{stress}$$

$$A_c = A_m + A_f$$

razione resistente

$$P_c = \sigma_c A_c$$

$$P_f = \sigma_f A_f$$

$$P_m = \sigma_m A_m$$

In conclusione: $P_c = P_f + P_m$

$$\sigma_c A_c = \sigma_f A_f + \sigma_m A_m$$

moltiplico a destra e a sinistra per la lunghezza:

$$L_c \sigma_c A_c = \sigma_f A_f L_f + \sigma_m A_m L_m$$

ma una sezione per una lunghezza è uguale a un volume:

$$\sigma_c V_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m$$

ora divido per il volume del provino V_c :

$$\sigma_c = \sigma_f \frac{V_f}{V_c} + \sigma_m \frac{V_m}{V_c}$$

fraczione in volume V di fibre e di matrice

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m$$

equazione valida x una cella (supponiamo def. in campo elastico)

Moltiplico e divido le secondo membro per la lunghezza e opero alcune sostituzioni:

$$\frac{P_f}{P_m} = \frac{\sigma_f A_f L_f}{\sigma_m A_m L_m} = \frac{\sigma_f W_f}{\sigma_m W_m} = \frac{\sigma_f V_f}{\sigma_m V_m} \quad \text{con } L_f = L_m$$

$$= \frac{\epsilon_f E_f V_f}{\epsilon_m \epsilon_m V_m} \quad \text{con } \epsilon_f = \epsilon_m$$

$$\boxed{\frac{P_f}{P_m} = \frac{\epsilon_f V_f}{\epsilon_m V_m}} \quad \text{con } \epsilon_f > \epsilon_m$$

Allo stesso modo otteniamo: $\boxed{\frac{P_f}{P_c} = \frac{\epsilon_f V_f}{\epsilon_c V_c} = \frac{\epsilon_f V_f}{\epsilon_f V_f + \epsilon_m V_m}}$

La matrice per fratturarsi deve subire una σ maggiore per arrivare a frattura, si devono rompere tutte le fibre.

Assunzione: i coefficiente di Poisson di fibre e matrice è identico, se no non vale l'equazione trovata.

$$\nu = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_y}$$

In realtà le cose non sono mai così per cui non si manifesta stato di tensione dovuto a una contrazione laterale differenziale
 Me più delle volte le fibre sono ceramiche e $\nu_f > \nu_m$.

A una deformazione in una direzione corrisponde a una contrazione nella direzione opposta imposta dal modulo di Poisson. La matrice subisce una contrazione maggiore della fibra ma da un lato la contrazione è ostacolata perché è incollata alla fibra. La fibra è sollecitata radialmente a trazione; a una deformazione nella direzione radiale corrisponde una contrazione longitudinale, si creano degli sforzi di compressione nella fibra per via dei moduli di Poisson diversi.

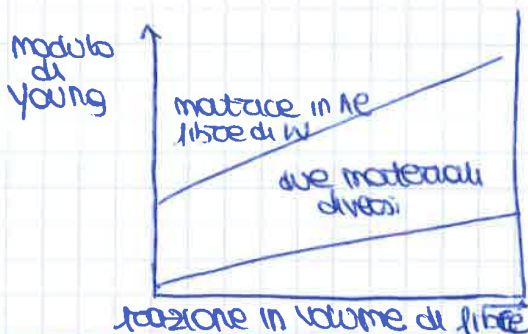
Applicando uno sforzo V alla fibra questa si deforma meno di quanto ci aspettiamo per via della tensione di compressione residua.

Si calcola quindi:

$$\left[\epsilon_c = (\epsilon_f V_f + \epsilon_m V_m) \cdot \left[1 + \underbrace{(\nu_f - \nu_m)^2}_{>0} \right] \right] > \epsilon_c \text{ ideale}$$

↳ contrazione compressiva in direzione delle fibre

Tuttavia questo termine incrementale non ha molto peso perché i coefficienti di Poisson non sono molto diversi.



Il modulo cresce linearmente con la frazione in volume delle fibre

I dati sperimentali stanno sulla curva teorica → quindi i calcoli dell'eq. di Voigt vanno molto bene, e le assunzioni sono accettabili.

$$\frac{\sigma_c}{\epsilon_c} = \frac{\sigma_f}{\epsilon_f} V_f + \frac{\sigma_m}{\epsilon_m} V_m$$

se lo spazio σ è uguale:

$$\frac{1}{\epsilon_c} = \frac{V_f}{\epsilon_f} + \frac{V_m}{\epsilon_m}$$

relazione tra moduli e frazioni in volume
legge di Reuss

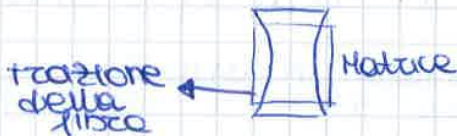
$$= \frac{\epsilon_m V_f + \epsilon_f V_m}{\epsilon_f \epsilon_m}$$

$$\epsilon_c = \frac{\epsilon_f \epsilon_m}{\epsilon_m V_f + \epsilon_f V_m}$$

caratt. trasversale
 $\epsilon_L \gg \epsilon_T$

modulo elasticamente più piccolo rispetto a quello calcolato in condizioni di isodeformazione.

se fibra e matrice non hanno stesso modulo di Poisson! la matrice tende a contrarsi, la ~~matrice~~ fibra blocca la contrazione (se no la matrice dovrebbe scivolare sulla fibra) e sono forze di trazione e quindi stress di compressione. Per cui la matrice si deforma di meno di quanto ci aspettiamo.



forze di compressione in verticale che compensano il carico applicato dall'esterno (la matrice si deforma meno rispetto al nostro calcolo)

$$\epsilon_m' = \frac{\epsilon_m}{(1-\nu_m)^2}$$

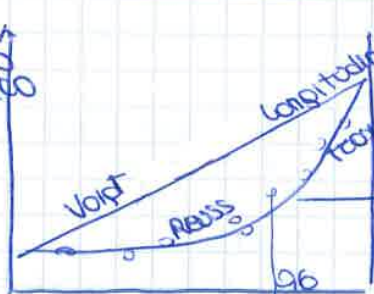
$$\frac{1}{\epsilon_c} = \frac{V_f}{\epsilon_f} + \frac{V_m (1-\nu_m)^2}{\epsilon_m}$$

$$\epsilon_c = \frac{\epsilon_f \epsilon_m}{\epsilon_m V_f + \epsilon_f V_m (1-\nu_m)^2}$$

modello in serie modificato

comporta solo piccole correzioni trasversali

modello elastico



→ ossatura zetturata

→ non zetturata: fino che non supero un valore di soglia di V_f non vedo cambiamento di E

→ stessa curva con la correzione di Poisson e senza

frazione in volume V_f

questo modello non consente di calcolare con accuratezza i moduli: la correzione di Poisson non è importante quindi.

le condizioni al contorno incidono in modo diverso per isodeformazione e isosforzo.

Matrice e fibre operano in serie (assforzo) ed:

$$\boxed{E_c = \frac{E_f \cdot \tau_{11}}{\tau_{11} V_f + \tau_{12} V_m}} \quad \text{modulo di taglio nel piano in cui} \\ \text{giacciono le fibre 12}$$

$$\tau_{12} = G_{12} \cdot \delta_{12}$$

fibre e matrice sopportano lo stesso sforzo

$$\tau_{12} = G_{12} \delta_{12} = G_f \delta_f = G_m \delta_m$$

$$\frac{1}{G_{12}} = \frac{V_f}{G_f} + \frac{V_m}{G_m}$$

Calcolo semplificato:

$$1- E_1 = E_f V_f + [E_m (1 - V_f)] \rightarrow E_1 \approx E_f V_f \quad E_f \gg E_c$$

$$2- \frac{1}{E_2} = \frac{V_m}{E_m} + \left(\frac{V_f}{E_f} \right) \rightarrow \frac{1}{E_2} = \frac{V_m}{E_m} \rightarrow E_2 \approx \frac{E_m}{(1 - V_f)}$$

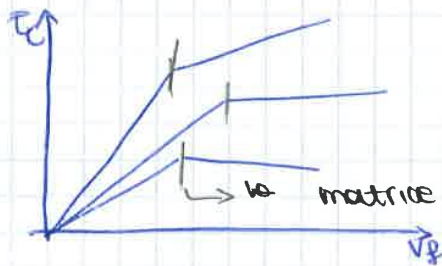
trascurabile
E_f > E_2

per sollecitazioni nella direzione X_1 , la contrazione laterale è somma di due contributi; si può scegliere un coefficiente di poisson per fibre e matrice. → 26 Marzo

3) Sollecitazione in compressione

Come per le modulo a trazione anche le modulo a compressione cresce un po' perché, ma di partire da una certa percentuale in volume l'andamento cambia diretto perché e può anche arrivare a decrescere perché la fibra può piegarci, diminuendo il contributo alla rigidità

Se le fibre sono tante allora c'è più possibilità che presto si pieghino



[esempio pg 105]

Secondo Voigt la piegnenza deve essere tanto più alta quanto più alta è E_f → in realtà abbiamo una crescita meno rapida e l'incremento è più basso rispetto a quello a trazione. abbiamo un modulo più basso rispetto a quanto previsto e l'ea di Voigt per la trazione

Tutte le legato a fenomeni di micropiegatura delle fibre

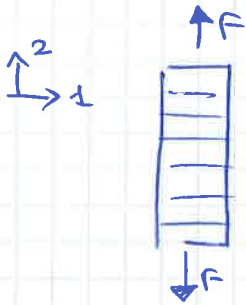
solo le fibre di vetro hanno andamenti simili, non possiamo descrivere un modello che val bene per tutte le fibre.

E_1 potrebbe essere calcolato con Voigt solo se la matrice è in grado di costringere le fibre a mantenere l'orientazione originale anche sotto sforzi di compressione ma ciò non avviene nella realtà

la contrazione nella direzione 2 è inversamente proporzionale al modulo del composito e questo è direttamente proporzionale al modulo della matrice quindi:

$$\nu_{12} \propto \frac{1}{E_m}$$

Nella situazione opposta: trazione nella direzione 2 e contrazione nella direzione 1.



μ e F agiscono in parallelo

$$\nu_{21} = - \frac{E_1}{E_2} \text{ contrazione trasversale}$$

fibre e matrice non sono libere di contrarsi indipendentemente l'una dall'altra. la contrazione delle fibre nella direzione 1 è controllata dalle fibre. (la matrice è meno rigida)

$$E_1 \propto \frac{1}{E_f} \propto \frac{1}{E_f}$$

$$E_1 = E_f V_f + E_m V_m \quad E_f \gg E_m$$

$$E_1 \approx E_f V_f$$

$$\nu_{21} \propto \frac{1}{E_f} \text{ è molto piccolo perché il modulo delle fibre è grande}$$

Invece ν_{12} è molto grande perché è inversamente proporzionale al modulo della matrice che è molto piccolo.

sussistono le reciproche relazioni di proporzionalità:

$$\nu_{12} = \frac{1}{E_2} = \nu_{21} \cdot \frac{1}{E_1}$$

$$\frac{\nu_{12}}{E_1} = \frac{\nu_{21}}{E_2} \text{ con } E_1 \gg E_2 \quad \nu_{21} < \nu_{12}$$

cioè il sistema è altamente anisotropo.

quindi per conoscere le caratteristiche del materiale, dobbiamo conoscere diversi fattori:

$E_1, E_2, G_{12}, \nu_{12}, \nu_{21}$ (costanti elastiche)
 \rightarrow in realtà solo 4 sono indipendenti tra loro.

io non ho mai preso in considerazione la direzione 3 poiché questa è equivalente alle direzioni anche questa è ortogonale all'asse delle fibre.

Ragionando sui compositi deboli consideriamo lamine sottili e quindi non possiamo pensare di applicarle una sollecitazione nella direzione 3.



A condizione della scelta appropriata di ξ queste equazioni descrivono bene i risultati sperimentali, meglio di tutti gli altri modelli.

Con questi pratici posso fare le procedimenti inverso andando a misurare ξ conoscendo E_2 e V_f .

Dopo aver ricavato ξ da dati sperimentali posso tracciare le curve del modulo di altri compositi di quel tipo.

queste equazioni sono quindi di natura semplificata perché devo scegliere un valore per ξ .

Tuttavia si sono trovati valori di ξ abbastanza possibili in generale

ξ danno origine a valori di modulo elastico maggiore di quello di Reuss anche se le porce delle curve sono uguali. Si può dimostrare che l'eq di Reuss è un'equazione di Tsai-Halpin nel caso in cui il fattore di rinforzo ξ sia posto uguale a zero.

$$\xi = 0$$

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m} - 1\right)}{\left(\frac{E_f}{E_m} + 0\right)} = 1 - \frac{E_m}{E_f} = \frac{E_f - E_m}{E_f}$$

Il modello di Tsai-Halpin è valido anche x rinforzante discontinuo perché η tiene conto della geometria.

$$E_2 = \frac{1+0}{1-\eta V_f} E_m = \frac{E_m}{1 - \left(\frac{E_f - E_m}{E_f}\right) V_f} = \frac{E_m \cdot E_f}{E_f - E_f V_f + E_m V_f} =$$

$$= \frac{E_m \cdot E_f}{E_f (V_m + V_f) - E_f V_f + E_m V_f} = \frac{E_m E_f}{E_f V_m + E_m V_f} \quad \text{c.v.d.}$$

l'equazione di Tsai-Halpin con $\xi=0$ risulta coincidente con l'equazione di Reuss.

la Regola delle Miscele può essere utile per calcolare diversi fattori e ~~effetti~~ del perco ha diverse applicazioni nel calcolo delle proprietà dei materiali compositi.

Si può calcolare la densità del composito con la regola delle miscele, del resto un'equazione in generale per ogni tipologia di composito e rinforzante.

$$\rho_c = \rho_f V_f + \rho_m V_m$$

proprio perché la densità non dipende dalla forma dell'oggetto.

Un'altra proprietà calcolabile è la capacità termica volumica (calori specifici: capacità termica per unità di massa)

$$\rho_c (C_p)_c = V_f \rho_f (C_p)_f + \rho_m (C_p)_m V_m \quad \left[\frac{\text{kcal}}{\text{cm}^3 \text{K}} \right]$$

calore per riscaldare di un grado un'unità di volume di materiale

27 Marzo

TENSIONI RESIDUE nei compositi

derivano dalla natura dei materiali e dal processo di fabbricazione (a T elevate).

Il processo produttivo prevede un raffreddamento da una temperatura più o meno elevata e quindi le materiali si contraggono, il coefficiente di dilatazione termica mi dice di quanto si contrae il materiale per ogni grado di temperatura

ceramici: α basso

metalli: α di un ordine di grandezza in più

polimerici: α ancora maggiore

Il materiale subisce una contrazione in tutte le direzioni. Con delle fibre ceramiche, queste si contraggono di meno della matrice.

Le particelle della matrice sono legate alle fibre e la loro contrazione viene impedita e quindi sono soggette a uno sforzo di trazione.

Nelle fibre invece abbiamo uno sforzo a compressione sia assialmente sia radialmente.

Se le fibre fossero libere di contrarsi:

$$\epsilon_f = \alpha_f \Delta T$$

Se la matrice fosse libera di dilatarsi:

$$\epsilon_m = \alpha_m \Delta T$$



In realtà queste non sono libere, la differenza di deformazione tra matrice e fibre deve causare la presenza di stress residui.

$$\epsilon_m - \epsilon_f = (\alpha_m - \alpha_f) \Delta T$$

Quanto maggiore è la differenza del CTE, tanto maggiori saranno le tensioni residue.

Ricordiamo la legge di Hooke per correlare deformazioni e sforzi.

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} \quad \text{residua}$$

$$\frac{\sigma_m}{E_m} - \frac{\sigma_f}{E_f} = (\alpha_m - \alpha_f) \Delta T$$

Generalmente $\alpha_f \ll \alpha_m$
 ↙ compressione ↘ trazione

In corrispondenza dell'interfaccia ci deve essere un bilanciamento di forze.

$$F_m + F_f = 0$$

Per convenzione attribuiremo un segno positivo alle forze di trazione e uno negativo a quelle di compressione.

$$\sigma_m A_m + \sigma_f A_f = 0$$

Gli stress residui nelle fibre dipendono dalla frazione in volume di matrice e viceversa.

Più fibre ci sono più la costazione diventa importante.

otteniamo stress residui nella direzione longitudinale e non saranno uniformemente distribuiti, ma dipenderanno dalla posizione che consideriamo e dalla distribuzione delle fibre.

Per di più noi abbiamo ipotizzato che le legami interfaciale impedisca la costazione e che tutto quello che accade è l'insorgenza di stress residui (no deformazione, no formazione di difetti).

Al microscopio notiamo che la microstruttura della matrice cambia mano a mano alle fibre per la moltiplicazione delle dislocazioni.

Su compositi a matrice metallica vediamo un grosso aumento di dislocazioni poiché al raffreddamento si generano stress residui che si sono rilassati attraverso la formazione di difetti.

Questo fa aumentare la resistenza allo snervamento (impedito il movimento delle dislocazioni a causa della loro alta concentrazione).

l'effetto di una seconda fase su una matrice sia solo dato dall'aumento delle dislocazioni e un po' riduttivo, non importa quale materiale disperdi ma è importante solo il suo coefficiente di espansione termica.

Gli stress residui calcolati con quelle formule sono quelli massimi che si potrebbero riscontrare in prossimità dell'interfaccia e diminuendo con fenomeni di rilassamento come il invecchiamento.

Questo valore limite ci consente di effettuare dei confronti [Tabella pg 126]

vediamo che con stesso matrice e diverse fibre otteniamo valori diversi di stress residui (combiniamo E , d e ΔT)

Gli stress residui non sono uguali per matrice e fibre perché dipendono dalla frazione in volume di fibre e di matrice.

Gli stress sono uguali quando le frazioni in volume sono uguali.

Stanno sempre nell'ipotesi che non ci siano stress di rilassamento.

Dobbiamo confrontare questi risultati con la resistenza del materiale in cui si verificano.

matrice epossidica: $R = 80-90 \text{ MPa}$ $\sigma_f = 36 \text{ MPa}$ (molto alto)

ESERCIZIO

Proprietà	Fibre	Matrice	
Modulo di Young	220	3,3	[GPa]
Modulo di taglio	25	1,2	[GPa]
Rapporto di Poisson	0,15	0,37	

Si calcolino $E_1, E_2, G_{12}, \nu_{21}$ e ν_{12} .

$$\nu_f = 0,56$$

$$\begin{aligned} \textcircled{1} E_1 &= E_f \nu_f + E_m \nu_m = \\ &= 220 \cdot 0,56 + 3,3 \cdot 0,44 = 129,7 \text{ GPa} \end{aligned}$$

[valore sperimentale: 125,0]

$$\begin{aligned} \textcircled{2} E_2 &= \frac{E_f E_m}{E_f \nu_m + E_m \nu_f} = \\ &= \frac{220 \cdot 3,3}{220 \cdot 0,44 + 3,3 \cdot 0,56} = 7,4 \text{ GPa} \end{aligned}$$

con le eq. di T-h è importante utilizzare molte cifre decimali per η .

$$\varepsilon = 2$$

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + \varepsilon} = \\ &= \frac{220/3,3 - 1}{220/3,3 + 2} = 0,95631 \end{aligned}$$

[valore sperimentale: 9,4]

$$E_2 = \frac{(1 + \eta \varepsilon \nu_f) E_m}{1 - \eta \nu_f} = \frac{(1 + 0,95631 \cdot 2 \cdot 0,56) 3,3}{1 - 0,95631 \cdot 0,56} = 14,76 \text{ Pa}$$

↓
non otteniamo un buon valore rispetto a quello sperimentale, dobbiamo aumentare il numero di ε .

$$\begin{aligned} \textcircled{3} G_{12} &= \frac{G_f G_m}{G_f \nu_m + G_m \nu_f} \\ &= \frac{25 \cdot 1,2}{25 \cdot 0,44 + 1,2 \cdot 0,56} = 2,57 \text{ GPa} \end{aligned}$$

[valore sperimentale 5]

con Tsai-Holpin: $\varepsilon = 1$

$$\eta = \frac{G_f/G_m - 1}{G_f/G_m + \varepsilon} = \frac{25/1,2 - 1}{(25/1,2) + 1} = 0,9084$$

$$\begin{aligned} G_{12} &= \frac{(1 + \varepsilon \eta \nu_f) G_m}{1 - \eta \nu_f} \\ &= \frac{(1 + 1 \cdot 0,9084 \cdot 0,56) 1,2}{1 - 0,9084 \cdot 0,56} = 3,5 \end{aligned}$$

→ questo è più vicino al valore sperimentale

Le differenze si notano tanto perché i numeri sono piccoli.

COMPOSITI a MATRICE POLIMERICA

I processi produttivi dei compositi a matrice polimerica consistono tutti nella formatura dell'oggetto e nel contemporaneo consolidamento della matrice per reticolazione (matrici termoindurenti) o per semplice raffreddamento (matrici termoplastiche).

Operazione abbastanza economica.

Perché le resine acquisiscono bassa viscosità a temperature relativamente modeste, tutti questi processi richiedono temperature e pressioni non elevate. I tempi di lavorazione invece possono essere anche molto prolungati in relazione alle dimensioni e alla complessità geometrica del manufatto.

METODO MANUALE

Si utilizza uno stampo aperto che riproduce la forma dell'oggetto. Si depositano tessuti o fibre in strati differenti e poi si cola la resina allo stato fuso e si comprime le fibre allontanando le inclusioni gassose. Il procedimento si ripete più volte.

Questo è un procedimento lento e dispendioso.

Lo stampo deve essere ricoperto da un agente distaccante e da un pel che ha la funzione di decorare e proteggere la superficie del manufatto.

Indicazione adatta per la piccola produzione di manufatti di piccole dimensioni e forma specifica.

- Limiti:
- costo manodopera
 - difetti, inclusioni
 - non si può caricare più del 30% la matrice

METODO SEMI MANUALE

Non si depositano tappeti di fibre continue ma si spruzzano fibre tagliate insieme alla resina (è così un'operazione di verniciatura).

L'operazione di spruzzatura è condotta in più fasi e quindi si ottengono più strati sovrapposti, intervallati dall'operazione manuale con il rullo.

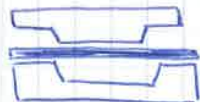
STAMPAGGIO ad ALTA PRESSIONE (5-50 MPa) → STAMPO CHIUSO

Componenti in grande serie, anche piccoli.

Stampo chiuso.

→ pressioni elevate per i polimeri, non in senso assoluto.

Si introduce nello stampo una miscela di matrice e resina, si scalda lo stampo e si applica una pressione che fa sì che la matrice plastizzi.



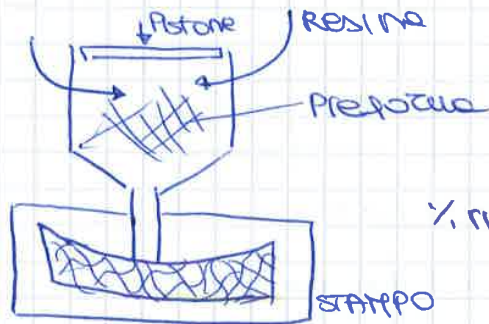
stampo metallico

STAMPAGGIO a BASSA PRESSIONE in STAMPO CHIUSO → a iniezione

Utilizziamo uno stampo chiuso in cui si inserisce una preforma di fibre/fessotti in cui si infiltra la resina sotto pressione. Una variante è quella di mandare nello stampo una resina molto fluida contenente la fibre separate.

↓
Si utilizzano pellets di resina che includono fibre separate,

PROCESSO RTM:
Resin transfer Moulding



Sistema piuttosto ammortizzato solo da un' elevata produttività

% rinforzante fino al 50%

Esistono numerose varianti di questo processo: basta far aderire la resina alla fibra, garantisce una certa forma e il totale allontanamento dell'aria tramite canale di sfiato o facendo il vuoto nello stampo (sistemi di infiltrazione assistiti dal vuoto)

(VARI - Vacuum assisted Resin Injection)

È difficile calcolare l'esatta quantità di resina utile a garantire il completo riempimento dello stampo e quindi avrò sempre un eccesso (peel-ply) raccolto su un foglio nel sacco.

Ci sono diverse parti a perdere che determinano uno scarto.

- Parametri:
- Temperatura (bassa per via dello stampo in composito a matrice polimerica e quindi tempi lunghi)
 - Pressione (differenza tra esterno e stampo)

Talvolta si parla di infusione di resina in un sacco a vuoto (RIET - Resin infusion under flexible Tool) in stampo aperto.

Sfruttando la differenza di pressione non è necessario avere uno stampo chiuso

↓
La resina può anche essere aspirata nello stampo.

Si ottengono anche oggetti con una certa complessità, variando solo le tempi di reticolazione.

Esistono poi dei metodi che hanno dei limiti nelle forme

POLTRUSIONE

Per oggetti con profilo costante.

Le fibre continue ^{disposte in fasci} passano in un bagno di resina e poi fluiscono in uno stampo riscaldato.

Quanti tipi di compositi a matrice polimerica si possono produrre? sviluppati
 [Tab pg 51]

Si dividono per categorie e per ogni categoria avremo caratteristiche meccaniche diverse da componente a componente. quindi avremo range di valori tipici: i numeri sono rappresentativi del più alto e più basso valore percentuale di fibre.

Il modulo di fibra kevlar è uguale a quello dell'acciaio ma il modulo specifico varia perché cambia la densità.

Le resistenze di tutti i compositi a ^{matrice polimerica} r sono maggiori di quelle degli acciai, ma la resistenza specifica varia anche di più.

Per tutti questi ragionamenti si capisce perché le range di utilizzo di questi compositi è molto vasta, anche se costano abbastanza.

[Tab pg 52] Compositi a matrice termindurente.

La matrice epossidica è la più usata.

Ciò che determina differenze nel comportamento meccanico sono le fibre.

Possiamo quindi confrontare questi valori con le tabelle delle miscele di Voigt.

Importanti sono le interfacce: devono essere sufficientemente forti da trasferire il carico dalla matrice alle fibre.

Le fibre sono sempre coperte da un agente accoppiante.

[Tab pg 52] Le matrici contengono dal 50 all'80% di fibre di vetro.

La resistenza delle due diverse matrici dipende dalle legature interfacce, che sarà più forte tra fibre di vetro e matrice epossidica.

PROCESSI di DEGRADAZIONE

Una causa è l'UMIDITÀ, che entra nel composito in maggior quantità nella struttura aerea perché questa ha un'elevata percentuale di vuoti (elevato spazio libero) di umidità nel pezzo determina le caratteristiche meccaniche quindi i parametri devono essere condizionati (saturati o essiccati).

l'umidità può generare fenomeni di idrolisi (rovina le legami interfacce) e potrebbe avvenire anche sulle fibre.

Se si danneggia l'interfaccia i carichi si trasferiscono in modo peggiore.

Se si danneggia la fibra il materiale diminuisce molto la sua resistenza.

COMPOSITI a MATRICE METALLICA

Perché? Per migliorare caratteristiche meccaniche sia a T amb sia a T più elevate, cioè estendere le range di temperatura a cui può lavorare il materiale. Ho comunque le limite della reattività all'atmosfera.

↓
leghe Al, Ti, Mg

Per le altre leghe possiamo incrementare la T_{max} (superleghe - interleghe)

Possiamo migliorare le proprietà elettriche:
compositi di rame + grafite o materiali con alta percentuale di ceramica (compositi funzionali e non meccanici)

A una matrice metallica si possono abbinare solo materiali che non si degradano a basse T_{amb} e spesso si cerca un materiale leggero poiché più il metallo è pesante, quindi si cercano i ceramici tecnici (Al_2O_3 , grafite, SiC, Boro)

Bisogna controllare la reattività all'interfaccia perché possono scoperire interazioni tra matrice e rinforzate creando un prodotto di reazione che per sua natura non ha caratteristiche ottimali.

Possiamo quindi controllare i parametri di processo, le tempi di contatto ad alta T, oppure possiamo usare i coatings

[Tab pg 59]

In genere per impieghi strutturali si usano fibre continue di carbonio.

La interazione all'interfaccia non dipende solo dal processo produttivo ma può avvenire ogni qualvolta il materiale lavora a caldo. I coatings devono quindi limitare queste reazioni. → allargio termico.

È anche importante la compatibilità tra i due materiali perché questa determina gli stress residui che possono poi minuire il comportamento del materiale.

Non ci deve essere pericolo di espansione al raffreddamento

La fatica termica è sempre causa di danneggiamento, anche dei materiali convenzionali, ma ovviamente sono più importanti nei compositi poiché formati da due diversi materiali con diverso comportamento termico.

Per classificare la fabbricazione di questi compositi si utilizza lo stato di aggragazione della matrice e questo ha influenza sulla reattività all'interfaccia.

È difficile disperdere in modo omogeneo e rinforzante (che rimane solido), per cui la percentuale di rinforzante rimane sotto al 30%

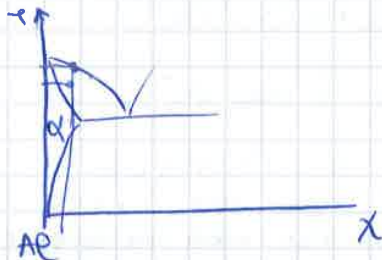
Importante è la reattività ad alta temperatura. un'altra problematica di avere la matrice fusa è data dalla reattività all'aria (es. Mg) o con l'ossigeno, ma anche l'elevata temperatura di fusione a cui bisogna andare (leche di titanio in atmosfera di argon)



↓
utilizzata soprattutto per leche basse fondoni (no Ti, Mg)

le si usa si scioglie nel bagno di alluminio e si crea una leca quindi per unitare questa reazione, devo più usare una leca di Al e Si

Per unitare la reattività si può lavorare in condizioni di semi-solido o semi-liquido



una parte di leca allo stato liquido e una allo stato solido

↓
più bassa temperatura

↓
meno reazioni → RHEOCASTING
(matrice semi-fusa)

da viscosità cresce e potremmo avere problemi durante la colata quindi la dispersione avviene in semi-solido e si innalza la temperatura solo per affrettare la colata si limitano le reazioni e non si peggiora la colabilità

↓
Processo di COMPOCASTING (matrice allo stato semi-fuso + Tenuta in colata)

se aumentiamo la velocità di miscelazione → MIXO-CASTING

Dobbiamo quindi usare una piccola % di fibre xk se no si aumenta troppo la viscosità e non si riesce a colare.

● SQUEEZE CASTING

si riempie lo stampo ^{più} iniettando il metallo sotto pressione, si raffredda più rapidamente e quindi una struttura più fine e con proprietà migliori.

Non ideale per i compositi, ma può venire adottato.

Si applica una preforma dell'oggetto con ugual forma e si inserisce nello stampo: ci deve essere una perfetta coincidenza di forma tra stampo e preforma. E poi dopo si inietta la matrice che riempie i vuoti della preforma, ovviamente ci dovranno essere degli sfili.

ci si può aiutare con la pressione o con le vuoto

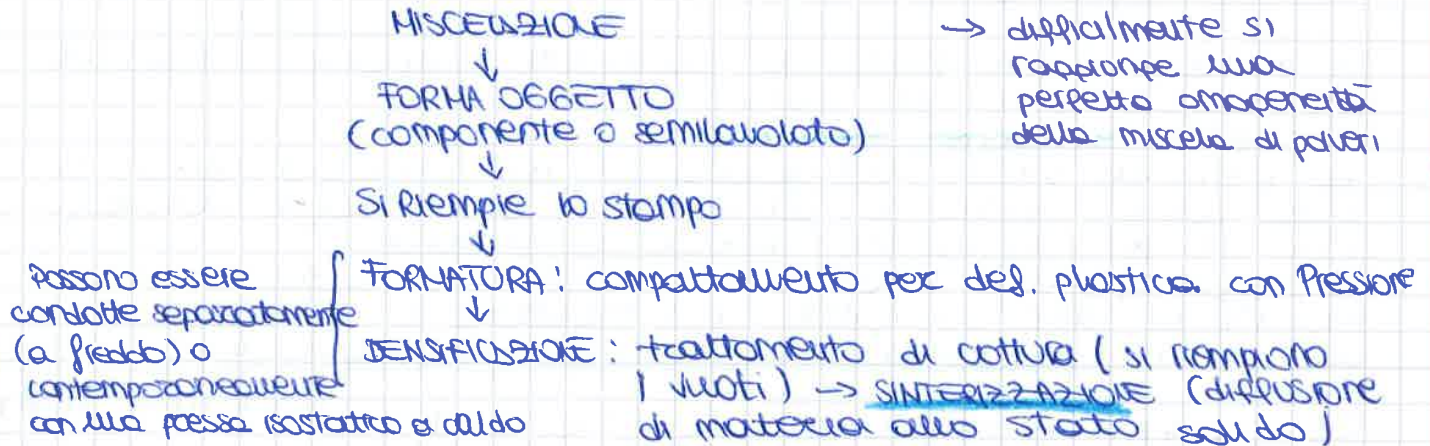
Metodi per compositi con rinforzi discontinui.

9 Aprile

La matrice allo stato liquido, e alla alta temperatura è molto reattiva.

● METALLURGIA delle POLVERI

Si devono mescolare preventivamente le polveri della matrice e quelle del rinforzo, sia a secco sia a umido, (agitazione meccanica o ultrasuoni per la miscelazione)



Affinché la sinterizzazione sia efficace è necessario che la temperatura sia circa il 70-80% della T_{fus} della matrice (tipicamente il rinforzo ha T_{fus} maggiore di quella della matrice)

Se il processo avviene a freddo, dopo la foratura rimane sempre una porosità. In questo caso non otteniamo inclusioni poiché durante il trattamento termico queste si allontanano facilmente.

Se otteniamo un SEMILAVORATO ^{BILETTE} successivamente saranno necessarie lavorazioni meccaniche:

1) ESTRUSIONE: forme semplici e costanti → ottenuto un oggetto. le fibre non possono essere continue

2) FORGIATURA: forme libere
le fibre non possono essere continue def. plastica a caldo.

3) LAMINAZIONE

Un composito con fibre ceramiche potrà deformarsi plasticamente solo grazie alla matrice metallica → DEFORMAZIONE PLASTICA di particelle ceramiche tendono meno duttile la matrice → FORGIATURA

Se le particelle ceramiche sono piccole $\approx 1 \mu m$ durante la def. plastica non danneggiamo le particelle. Particelle di più grande dimensione e in maggior numero invece porteranno alla formazione di cricche durante la def. plastica.

I processi che prevedono l'uso di utensili sono sfavoriti perché si consuma molto l'utensile, per questo si cerca di ottenere l'oggetto fuori nelle dimensioni finite in modo che richieda una minima lavorazione meccanica.

COMPOSITI CON RINFORZANTE CONTINUO

Il processo di fabbricazione è molto diverso. → possibili reazioni all'interfaccia

In un primo momento si fabbricano fogli di composito con fibre continue + legante polimerico → si utilizza un lamierino metallico come base e poi si stendono sopra le fibre con il legante, o si pressano senza legante. Oppure si utilizza il plasma spray: cilindro in rotazione con fibre su cui si invia un plasma metallico che lega le fibre. In questo caso si ottengono monostati, il cilindro di composito si taglia lungo una generatrice e lo si apre per ottenere un foglio flessibile.

Questi singoli fogli vengono trasferiti in un LAMINATO, questi fogli vengono chiamati precuratori.

I fogli vengono impilati con orientazione delle fibre diverse e poi inseriti in un sacco, un contenitore in sottile lamiera di acciaio che potrà essere deformato, prima di sigillarlo si fa il vuoto e dopo si conduce un trattamento di consolidamento a caldo e sottopressione con piatti piani riscaldati.

Le porcellane sono spruzzate con nitruro di Boro che funge da distaccante per lo stampo alle alte temperature.

Le multistrato si consolidano per effetto della pressione (la parte metallica aderisce per def. plastica) e per effetto della temperatura (sinterizzazione → diffusione per riempire gli spazi vuoti).

Pressione: 15-150 MPa
 tempo: decine di minuti
 Temperature: 50-90% T_{fus}

parametri non indipendenti da ottimizzare

PeT determinano la def. plastica
 Tet determinano la diffusione

$$-T \Rightarrow +P \Rightarrow +t$$



● HOT PRESSING DIFFUSION BONDING → no fusione della matrice se non per focalizzare i fogli
 Esistono poi diverse varianti [fig pg 60]

- compattazione per step
- passaggio tra rulli → laminazione a caldo
- plasma spray
- compattazione tra due lamierini
- taglio dei singoli fogli e chiusi in uno stampo per non ottenere solo oggetti piani.
- superplastic forming

⇒ spesso si ottengono componenti di forma semplice.

Problematiche: - applicazioni ad alta T (fibre (+ matrice Mg))
 ↳ problema della stabilità dell'interfaccia
 ↓
 si ricoprono le fibre con determinati coatings

- passaggio di corrente: riscaldamento locale \rightarrow si sviluppa energia a seguito della reazione che viene assorbita dalle zone circostanti che a loro volta reagiscono sviluppando energia
- \downarrow
- processo a catena.
- Il materiale deve essere conduttivo per sfruttare l'effetto joule.
- Si può usare le laser.

Non è necessario che tutti i componenti reagiscano tra loro. Si può consumare solo il reagente limitante, per cui si ottiene un composto.

Se la reazione è sufficiente esotermica si può arrivare alla fusione di uno dei componenti, per questo il processo è utilizzato anche per creare compositi CERAMICO-CERAMICO.

\downarrow
Apparentemente questo metodo è estremamente versatile.

- Inconvenienti:
- durante il processo si possono formare fasi liquide \rightarrow l'oggetto tende a perdere la sua forma originaria. Per questo si potrebbe mettere l'oggetto in uno stampo
 - si possono fabbricare solo oggetti di dimensioni relativamente piccole e di forma relativamente semplice.
 - variazione di volume

Per questo, queste tecniche sono utilizzate principalmente in laboratorio.

Una parte dei reagenti può essere anche allo stato poroso: l'oggetto compatto di polvere è inserito in un'atmosfera "controllata".
Questo processo è ancora più complicato

Processo LIQUIDO-SOLIDO: RMP reactive Metal Penetration

Si fa reagire una preforma ceramica (non porosa) o vetrosa di composizione tale per cui reagisce con un metallo fuso.
La preforma ^{deve} riprodurre la forma dell'oggetto che voglio ottenere.

Quasi sempre i ceramici contengono silicio, ossigeno e alluminio.

L'oggetto è messo a contatto con un bagno di alluminio, avviene una reazione in superficie con la produzione di ossido di alluminio.
Praticamente non si hanno variazioni dimensionali (tolleranza dell'1%) e quindi l'oggetto può anche avere forma complessa e particolare.

Vantaggi: basso costo

Me silicio si scioglie nell'alluminio: la parte metallica è una lega Al-Si.

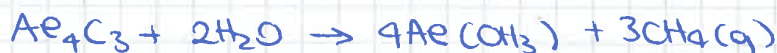
Otteniamo un materiale moltadire, con modulo elastico elevato ma con resistenza a trazione non buona. Buona resistenza all'usura, al creep e alla compressione. Me coefficiente di dilatazione termica è basso perché la struttura è continua in tutte le direzioni.

COMPOSITI CON MATRICE DI ALLUMINIO

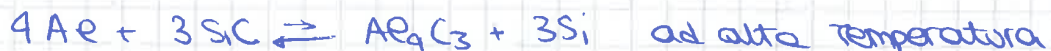
[Tab. pag 63]

questi compositi presentano modulo e resistenza specifica più elevati, migliori proprietà meccaniche a caldo, maggior durezza e resistenza all'usura rispetto ai comuni materiali metallici.

Me più delle volte si utilizza una seconda fase discontinua sotto forma di particelle o whiskers (Al_2O_3 e SiC). Meno frequente è l'uso di fibre lunghe (carbonio e Boro) perché l'Al reagisce con facilità con il C e il SiC formando Al_4C_3 e con il Boro formando boruri. Il carburo di Al è pericoloso perché si decompone a contatto con l'umidità dell'aria con formazione di allumina idrata e gas metano che danneggia le componenti.



Si può modificare la composizione della lega metallica per non far avvenire questa reazione, spostando l'equilibrio a sinistra:



Si contrasta la reazione utilizzando una lega di Al che contiene più silicio spostando la reazione verso sinistra fino a bloccarla (principio di Le Chatelier).

L'uso delle FIBRE CONTINUE impedisce la T di lavoro, ma la reattività delle fibre limita l'uso del composito ad alta temperatura. questi materiali conservano buona resistenza meccanica ad alta temperatura.

Per questo si preferisce l'uso di RINFORZANTI DISCONTINUI: particelle o whiskers di SiC, Al_2O_3 , B₄C e fibre corte di Al_2O_3

Processi produttivi: - dispersione rinforzante nella matrice fusa
- infiltrazione di preforme
- sinterizzazione di preforme
- in situ

Nel caso di leghe Al-Mg + fibre/particelle di Al_2O_3 , il Mg reagisce formando lo spinello $MgO \cdot Al_2O_3$ per reazione all'interfaccia

L'introduzione del rinforzante consente di migliorare il modulo elastico, la durezza, il comportamento all'usura e la resistenza. La deformazione a rottura tuttavia è scarsa, ma la duttilità aumenta con l'aumentare della temperatura consentendo la deformazione plastica.

resistenza. ↓

minor resistenza alla fatica termica.

in un sistema elettronico abbiamo surriscaldamento quindi è necessario dissipare calore

LEGHE DI MAGNESIO [Tab pg 65] → Trattabili tecnicamente

- Compositi con fibres lunghe di C per alta stabilità in T. Difficoltà di produzione di hot pressing perché si formano composti intermedi. → per applicazioni aerospace (diffusion bonding)
- Compositi con particelle whiskers (Al_2O_3 , SiC , carburo di Boro) a caldo si hanno reazioni con le rinforzanti → sinterizzazione e non fusione della matrice

Spesso si utilizza la metallurgia delle polveri per unire la reattività del magnesio ad alta temperatura (molto reattivo con tutte le fibre)

servono quantitativi elevati di rinforzante.

Rigidità e resistenza non aumentano molto. Sono perciò compositi molto leggeri. Le rinforzanti aumentano il modulo e la durezza ed estende il campo di T in cui può essere utilizzato il composito.

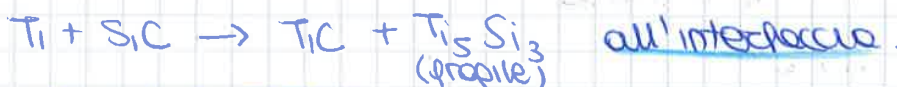
LEGHE DI TITANIO

- con particelle ceramiche di carburo di Titanio: è difficile la dispersione delle particelle perché non è facile manovrare il Titanio allo stato fuso, quindi se ne introducono meno del 20%. Le proprietà non migliorano molto → poco usati x il peso aumentato → sinterizzazione
- con fibres lunghe di carburo di silicio: miglioramento delle proprietà meccaniche a caldo e a freddo. (+ rigidità, + resistenza) [Tab pg 66] valori riferiti alla direzione delle fibre.

Lo stato di ossido del titanio non è passivante: la reazione di ossidazione si propaga su tutto il materiale. Nel caso di utilizzo a caldo servono quindi dei coating ceramici per evitare questo comportamento. Si ovvia ad usarle fino a 500°C.

La percentuale di fibre varia dal 30 al 40%.

A lungo andare, a temperature elevate, si modifica l'interfaccia matrice - fibra, si ha una reazione chimica:



Per questo si utilizzano coating superficiali, per unire e rallentare le reazioni.

Dopo la fabbricazione, otteniamo una fibra di SiC con anelli di tungsteno, ricoperta da ~~due~~ coating di TiB_2

