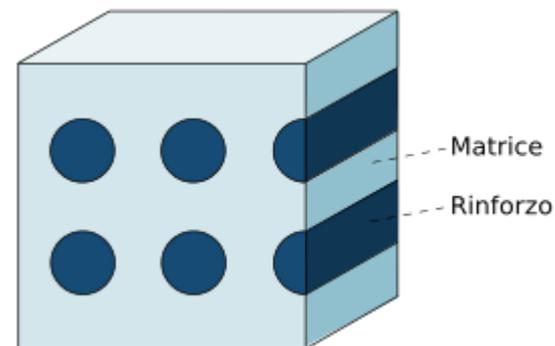




# Materiali compositi





# Interfacce

L'interfaccia tra fibre e matrice è una superficie di discontinuità delle caratteristiche chimico-fisiche del composito.

In realtà l'interfaccia ha uno spessore finito, non infinitesimo.

Le proprietà di un materiale composito dipendono da:

- Proprietà delle fibre.
- Proprietà della matrice.
- **Proprietà dell'interfaccia fibre-matrice.**

Un punto importante è che la superficie interna di contatto fibre-matrice in un materiale composito può essere anche molto elevata (ad es. migliaia di  $\text{cm}^2$  per  $\text{cm}^3$ ).



# Interfacce

Per visualizzare questo fatto:

$$V_f = V \times f_f$$

$$S/V_f = \frac{2\pi r l}{\pi r^2 l} = \frac{2}{r}$$

$$\frac{S}{V} = \frac{2f_f}{r}$$

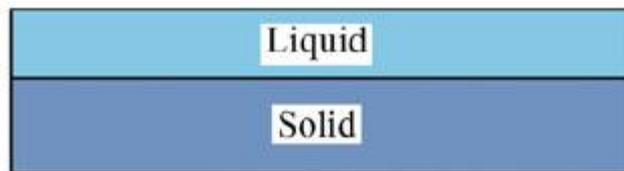
Provare con  $r = 1e-5$  m!

Punti importanti:

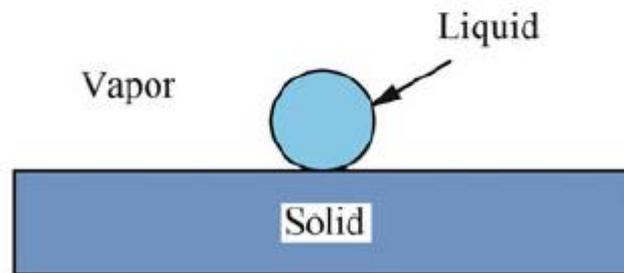
- Le fibre non devono essere indebolite dalla presenza di difetti superficiali indotti dal contatto con la matrice.
- I carichi devono essere trasferiti efficacemente dalla matrice alle fibre.

# Interfacce

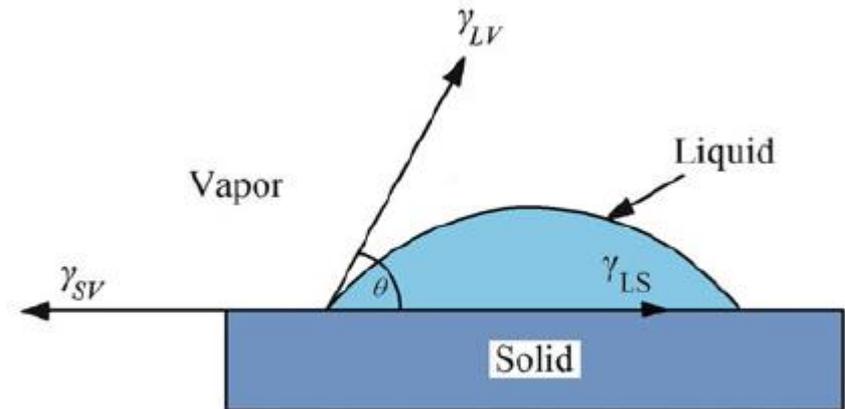
E' importante il concetto di bagnabilità fibre-matrice.



Complete Wetting  
 $\theta = 0^\circ$



No Wetting  
 $\theta = 180^\circ$



Partial Wetting



# Interfacce

Equazione di Young:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

Piccoli angoli di contatto implicano buona bagnabilità.

E' possibile che l'angolo di contatto abbia un'isteresi.

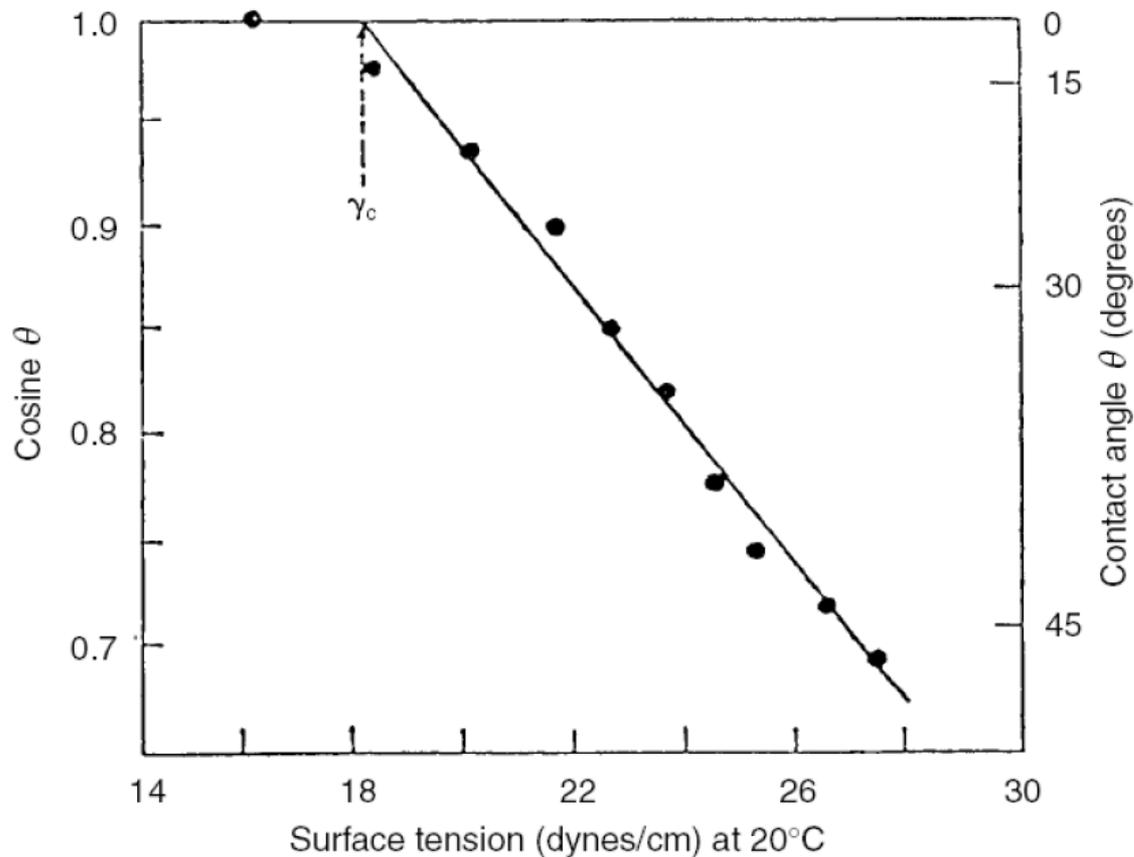
NOTA: un'elevata bagnabilità non implica forze di adesione elevate. Si tratta di una condizione necessaria, non sufficiente.

In altri termini, in caso di bagnabilità totale, il sistema sviluppa le massime forze di adesione possibili, sulla base dei legami disponibili (che possono essere deboli).

Nel caso dei PMC, la bagnabilità è molto importante anche per avere una corretta impregnazione delle fibre (spazi capillari).

# Interfacce

Valutazione dell'energia superficiale di un solido: grafico di Zisman





# Interfacce

Materials	Critical surface tension, dyne/cm
Acetal	47
Acrylonitrile-butadiene-styrene	35
Cellulose	45
Epoxy	47
Fluoroethylene propylene	16
Polyamide	46
Polycarbonate	46
Polyethylene	31
Polyethylene terephthalate	43
Polyimide	40
Polymethylmethacrylate	39
Polyphenylene sulfide	38
Polystyrene	33
Polysulfone	41
Polytetrafluoroethylene	18
Polyvinyl chloride	39
Silicone	24
Aluminum	≈ 500
Copper	≈ 1000

Material	Surface tension, dyne/cm
Epoxy resin	47
Fluorinated epoxy resin*	33
Glycerol	63
Petroleum lubricating oil	29
Silicone oils	21
Water	73



# Interfacce

Nel caso di rottura coesiva di un materiale:

$$W_c = 2\gamma$$

Nel caso di rottura adesiva, vale l'equazione di Dupre:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

Sostituendo i pedici con quelli utilizzati comunemente nell'equazione di Young (fibra = S, matrice = L):

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

NOTA: si suppone che le energie interfacciali varino in modo trascurabile in conseguenza della solidificazione della matrice.



## Interfacce

Sostituendo l'equazione di Young nell'equazione di Dupre, si ottiene l'equazione di Young-Dupre:

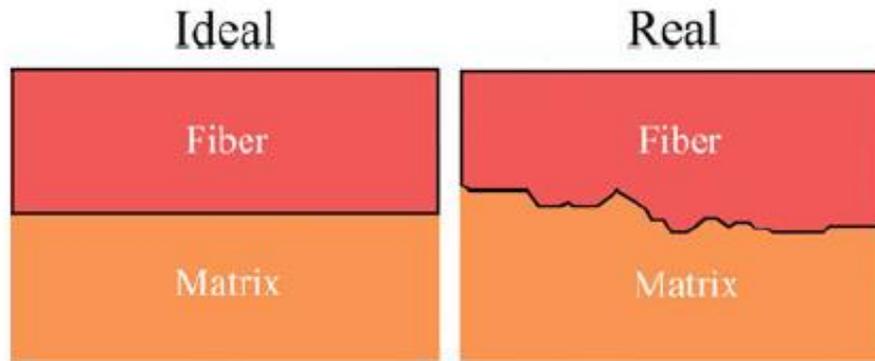
$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos(\theta))$$

L'energia di frattura (fragile) massima all'interfaccia fibra-matrice è quindi pari a due volte l'energia di rottura coesiva della matrice. Tale energia può essere bassa per alcuni materiali (che, in questo caso, bagneranno bene le fibre). Va quindi scelta possibilmente una matrice con energia superficiale elevata, ma non superiore a quella delle fibre, in modo tale che l'angolo di contatto sia pari a zero o più piccolo possibile.

NOTA: la rottura dell'interfaccia fibra-matrice comporta anche dei fenomeni di deformazione anelastica di cui non abbiamo tenuto conto. Tali fenomeni tendono a migliorare la tenacità dell'interfaccia.

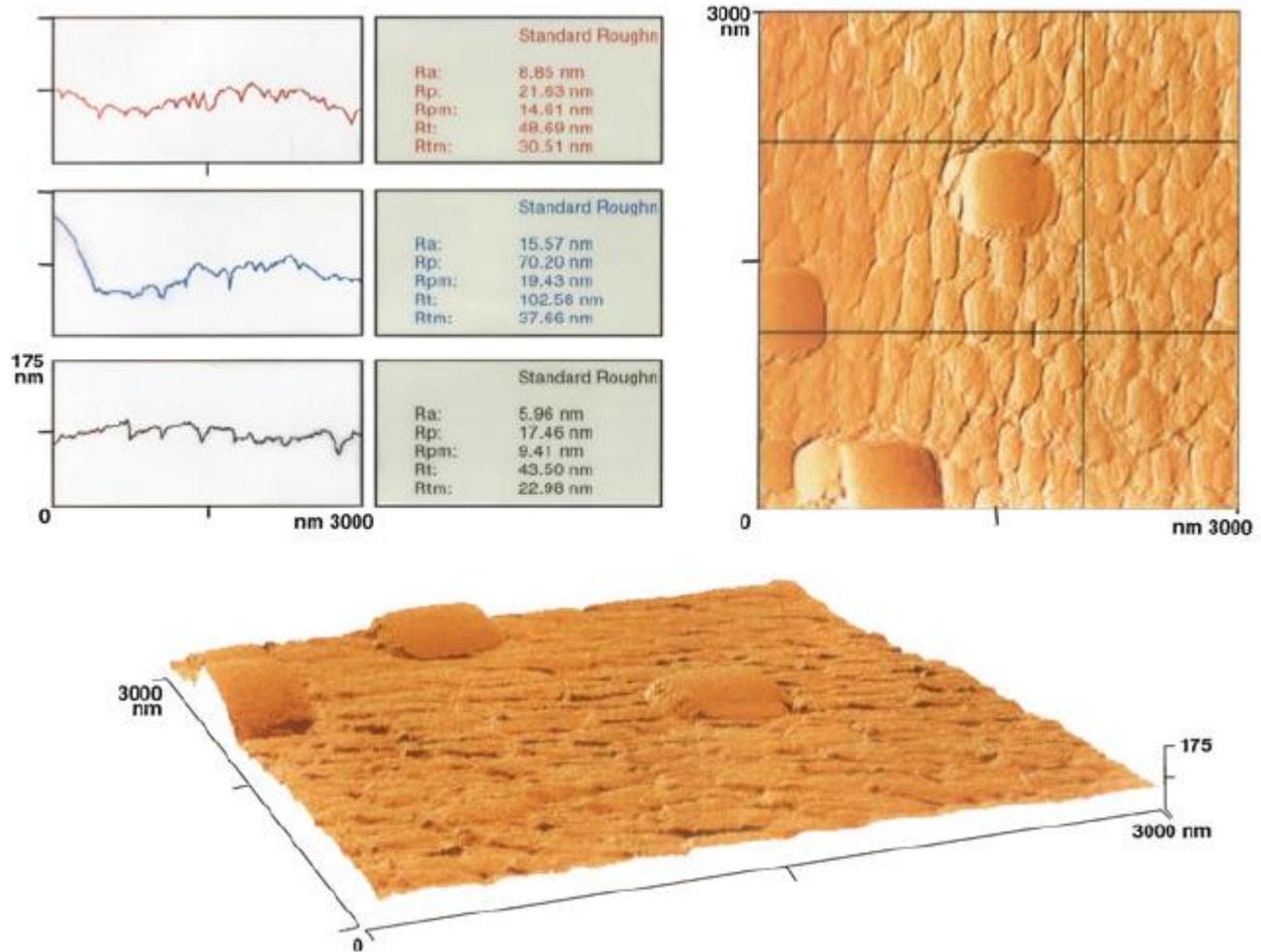
# Interfacce

Nella realtà, inoltre, l'interfaccia non sarà perfettamente planare.



E' possibile valutare quantitativamente lo stato geometrico della superficie di una fibra utilizzando tecniche di microscopia a sonda (ad es. AFM)

# Interfacce





# Interfacce

Oltre alla rugosità, altri fattori che possono influire sui fenomeni di adesione all'interfaccia fibre matrice sono:

- Impiego di adhesion promoters sulla superficie delle fibre.
- Impiego di adhesion promoters nella resina.
- Presenza di impurezze sulla superficie delle fibre.
- Temperatura.



# Interfacce

Energia superficiale o tensione superficiale?

L'energia superficiale rappresenta un eccesso di energia dovuto alla mancata formazione di legami chimici in corrispondenza della superficie di un corpo di dimensioni finite [J/m<sub>2</sub>].

La tensione superficiale è la tendenza di un corpo a minimizzare la propria superficie, per ridurre al minimo tale eccesso di energia libera [N/m].

Numericamente, queste grandezze sono identiche per materiali isotropi.

Tensione  
superficiale →  $d(A\gamma)/dA = \gamma + \partial\gamma/\partial A$

Per un liquido, il secondo termine è nullo, grazie alla mobilità atomica o molecolare presente in questo stato (vale per qualsiasi materiale che non sia capace di sostenere uno stress di taglio, se non in condizioni dinamiche).



# Interfacce

Per un solido, questo non è vero. Infatti, se «stiriamo» la superficie di un solido, gli atomi (o le molecole) si allontanano gli uni dagli altri e  $\gamma$  diminuisce. Pertanto, il secondo termine diventa negativo.

Per questo motivo, nei solidi, l'energia superficiale e la tensione superficiale non coincidono.



# Interfacce

Tipi di legami all'interfaccia:

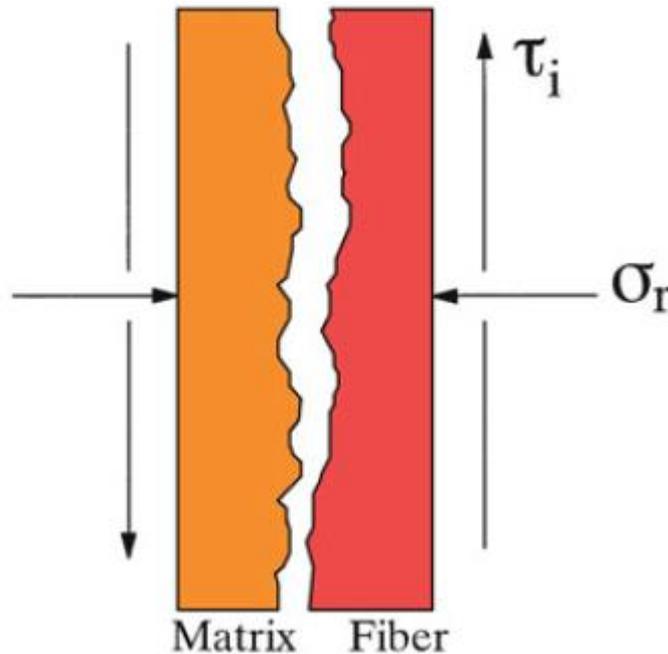
- Meccanico
- Fisico
- Chimico
  - Dissolution
  - Reaction

# Interfacce

Legame meccanico (attrito):  
È determinato dal ritiro della matrice.

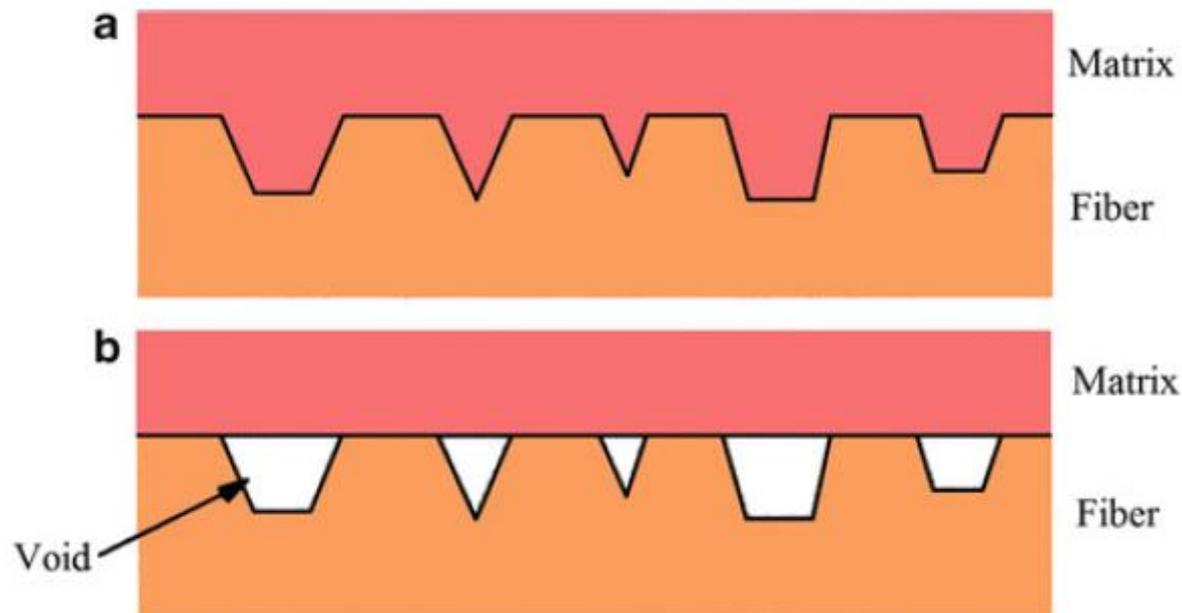
$$\tau_i = \mu \sigma_r$$

Il coefficiente di attrito  $\mu$  di solito  
varia tra 0.1 e 0.6.



# Interfacce

Il legame meccanico dipende anche dalla bagnabilità fibra-matrice.  
Può essere favorito da opportuni trattamenti delle fibre (es.: mordenzatura).





# Interfacce

Il legame definito come «fisico» è dovuto all'eventuale presenza di legami secondari (VdW, dipolo-dipolo, ecc.).

Il legame definito come «chimico» comprende la formazione di legami primari (covalenti, metallici, ionici).

- Dissolution bonding: l'interazione avviene su scala elettronica (le superfici devono essere perfettamente a contatto e prive di contaminanti).
- Reaction bonding: avviene un trasporto di specie chimiche (molecole, atomi, ioni) da un materiale all'interfaccia (ad es. silani, entanglement)



## Interfacce

- E' sempre preferibile avere l'adesione più «forte» possibile all'interfaccia fibre-matrice?
- Come si misura l'adesione fibre matrice?

La risposta alla prima domanda, in generale è: no. Ad esempio, in materiali compositi nei quali la matrice è fragile, un'eccessiva adesione all'interfaccia può portare all'infragilimento di tutto il composito.

Per quanto riguarda la seconda domanda: sono stati sviluppati molti metodi per la misura dell'adesione fibre-matrice, sia di tipo indiretto che diretto.

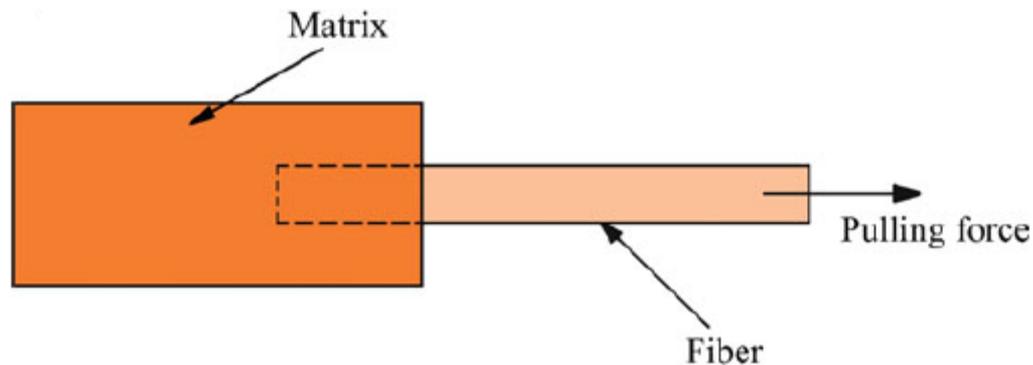
I test indiretti si basano essenzialmente su prove meccaniche effettuate su elementi ricavati dai materiali che devono essere testati, i quali vengono sottoposti tipicamente a prove di flessione.

Nota: dei tre «elementi» presenti in un PMC, normalmente il più «debole» è l'interfaccia.

# Interfacce

Tra i test diretti, uno molto usato nell'ambito della ricerca (ma non utilizzabili per la caratterizzazione di prodotti finiti) è l'estrazione diretta di una fibra. Si tratta di un test di non facile esecuzione, in particolare per quanto riguarda la preparazione dei campioni.

Inoltre, la meccanica di estrazione della fibra è abbastanza complessa e i dati risultanti devono essere correttamente interpretati.





# Interfacce

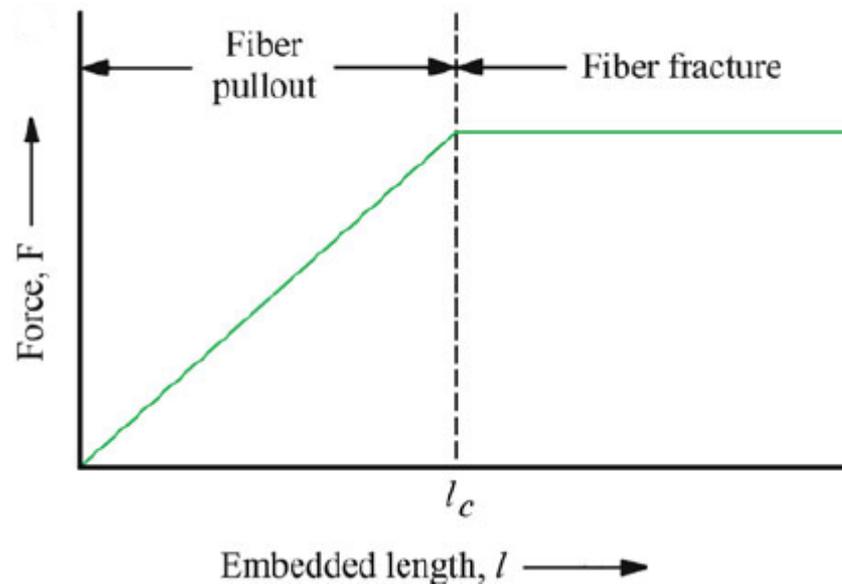
In particolare, va tenuto in considerazione il fatto che la fibra posta in tensione, avendo un coefficiente di Poisson diverso da quello della matrice, può sviluppare sforzi radiali di tensione all'interfaccia, che agevolano il fenomeno di debonding.

La prova di pullout fornisce in genere le seguenti informazioni:

- sforzo di primo distacco (forza di adesione)
- coefficiente di attrito tra fibra e matrice (è correlata alla tenacità del composito)

# Interfacce

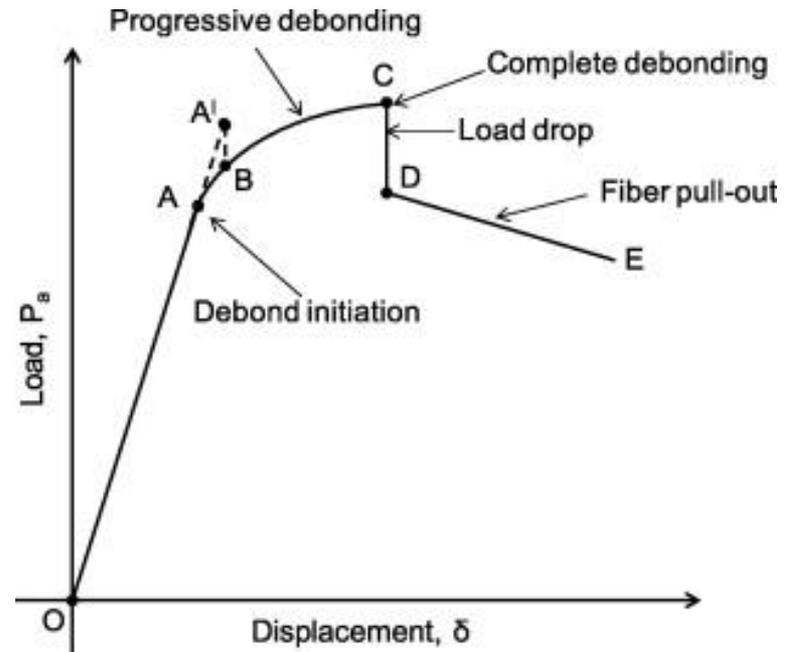
E' possibile effettuare una serie di prove di pullout variando la lunghezza della porzione di fibra inglobata nella matrice e calcolare la resistenza adesiva a taglio e il coefficiente di attrito fibra-matrice, assumendo che lo stress di taglio all'interfaccia sia uniforme.



# Interfacce

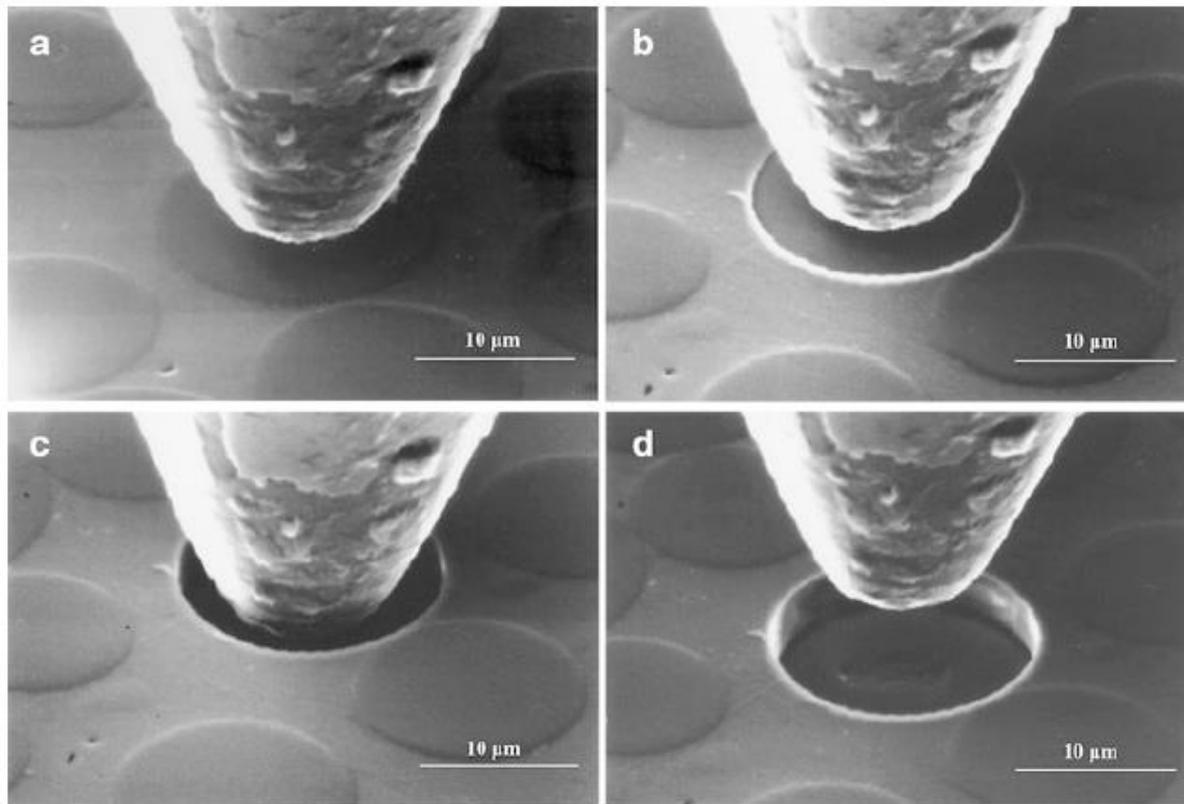
Le analisi FEA mostrano che, in realtà, lo sforzo di taglio all'interfaccia non è uniforme: è massimo sulla superficie libera e decade velocemente andando verso l'interno del materiale, sostanzialmente azzerandosi ad una distanza da tale superficie pari ad alcuni diametri della fibra.

Per questo motivo, il debonding avviene progressivamente, dall'esterno verso l'interno.



# Interfacce

## Prove di indentazione (pushin)



## I rinforzi

- Fibre di vetro
- Fibre di carbonio
- Fibre polimeriche

## Le matrici

- Matrici polimeriche
- Matrici metalliche (cenni)
- Matrici ceramiche (cenni)

## Interfacce

### I compositi a matrice polimerica (PMC)

- Processi
- Interfacce
- Struttura e proprietà
- Applicazioni
- Riciclo

### Micromeccanica dei materiali compositi

### Macromeccanica dei materiali compositi

### Resistenza, fatica e creep

