

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria chimica e dei materiali

## **Laurea magistrale in Ingegneria dei materiali**

Tesi di laurea magistrale

### **MONITORAGGIO DEL DEGRADO DI ADESIVI STRUTTURALI**



Relatore: Prof.ssa Milena Salvo

Correlatore: Prof. Marco Sangermano

Candidato:

Francesco Carcione s237867

Marzo 2019

## Sommario

Introduzione.....	2
1. Adesivi epossidici: degrado e monitoraggio in letteratura.....	3
1.1 Comportamento del materiale.....	3
1.2 Monitoraggio dell'invecchiamento.....	6
1.3 Modelli matematici per la diffusione di umidità.....	10
2. Sensori in fibra ottica per adesivi epossidici.....	24
3. Materiali e metodi.....	27
3.1 Preparazione dei sensori.....	28
3.2 Retta di calibrazione per il trattamento della fibra ottica.....	29
3.3 Preparazione dei sensori (seconda parte).....	31
3.4 Legge di Fick e test di diffusione.....	37
3.5 Bisfenolo-a diglicidil-etero.....	38
3.6 Embedding sensore con bisfenolo.....	39
3.7 Registrazione del segnale e verifica della reversibilità dell'assorbimento.....	40
3.8 Sezione substrato-adesivo-sensore.....	40
3.9 Caratterizzazione meccanica delle giunzioni.....	40
4. Risultati e discussione.....	42
4.1 Risultati del test di diffusione.....	42
4.2 Reticolazione dell'adesivo e proprietà.....	42
4.3 Monitoraggio tramite sensori.....	43
4.4 Sezioni, stima temporale e confronto coi tempi misurati.....	48
4.5 Caratterizzazione meccanica delle giunzioni.....	51
5. Conclusioni.....	52
6. Bibliografia.....	53

## Introduzione

Lo scopo di questo studio è indagare l'efficacia dei sensori in fibra ottica ad onda evanescente nel monitoraggio del degrado di adesivi in resina epossidica (per applicazioni in campo aeronautico) ad opera dell'acqua presente come umidità atmosferica. L'umidità atmosferica ha infatti effetti deleteri sulle resine

epossidiche, e dunque sugli adesivi epossidici, per esposizioni prolungate nel tempo. Tali effetti sono da imputare ad un meccanismo di flessibilizzazione ad opera dell'acqua, che instaura legami a idrogeno con i gruppi OH presenti nella matrice epossidica. Macroscopicamente ciò risulta in un peggioramento delle proprietà meccaniche e in alterazioni dimensionali tanto più consistenti quanto maggiore è la quantità di acqua assorbita (e dunque il tempo di esposizione).

L'utilizzo dei sensori a onda evanescente potrebbe costituire un'opzione economicamente competitiva (considerato lo stato dell'arte di tale branca della sensoristica) per il monitoraggio del degrado degli adesivi epossidici, consentendo interventi di manutenzione sulle giunzioni con funzione strutturali dopo un adeguato numero di ore in opera, segnalato appunto dai sensori.

Il seguente lavoro sperimentale è così strutturato: una prima parte bibliografica concernente l'invecchiamento degli adesivi epossidici e più in generale dei materiali polimerici, ad opera dell'acqua in diverse condizioni (in temperatura, in vuoto...). L'obiettivo è di fornire una panoramica sulla conoscenza di quello che, in letteratura, è un fenomeno già ampiamente studiato e discusso.

La seconda parte descrive invece come è stato svolto il lavoro sperimentale, dal punto di vista sia analitico (equazioni, modelli matematici utilizzati) che numerico (dati raccolti a livello dimensionale, gravimetricamente, elettronicamente ecc.) che qualitativo (reazioni chimiche, processi di fabbricazione e tecniche adottati).

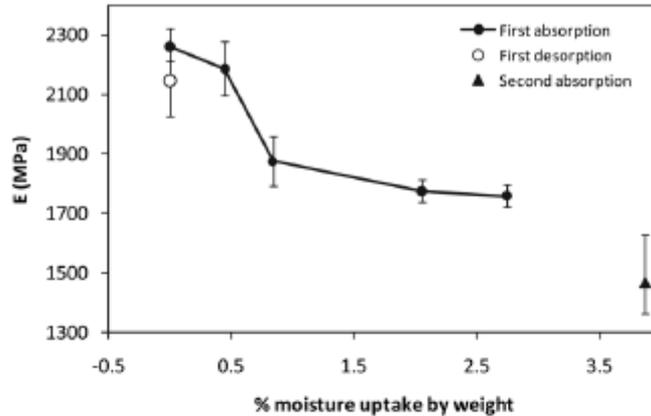
La terza parte del lavoro infine, consiste nella presentazione dei risultati numerici ottenuti dai test eseguiti sui sensori e sui materiali utilizzati. Ad essa fanno seguito le conclusioni tratte dal lavoro svolto, da vedersi anche come spunto per chi in futuro si debba cimentare con lo stesso lavoro di ricerca.

## **1. Adesivi epossidici: degrado e monitoraggio in letteratura**

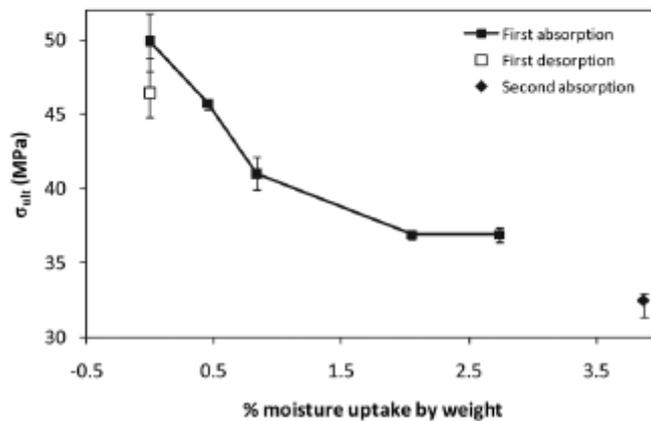
### **1.1 Comportamento del materiale**

Diversi studi sono stati condotti sulla sensibilità delle resine epossidiche all'azione dell'acqua e dell'alta temperatura<sup>[1]</sup>. Tali effetti negativi sono ancor più pronunciati laddove temperatura e umidità agiscano contemporaneamente. L'influenza dell'umidità sugli adesivi polimerici dipende da diversi parametri, ovvero la natura di adesivo e aderendo, il metodo di giunzione, il grado di reticolazione, la qualità superficiale, nonché condizioni e durata dell'esposizione.

L'adesivo può subire alterazioni per plasticizzazione, cricatura, swelling e idrolisi. Ciò può a sua volta ridurre la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  e anche il modulo elastico e la resistenza meccanica dell'adesivo, come mostrato in figura 1.1<sup>[2]</sup>. Nel caso di una giunzione, l'umidità può anche intaccare l'adesione interfacciale tra adesivo e aderendo. Tale parametro è molto importante per la durabilità a lungo termine della giunzione stessa, infatti il degrado dell'interfaccia è di solito più rilevante di quello subito dall'adesivo.



(a)



(b)

Figura 1.1<sup>[2]</sup>. Effetto del contenuto di umidità sulle proprietà meccaniche (modulo elastico, resistenza a trazione) di materiali polimerici (sistema adesivo-primer FM73 BR127)

L'insorgere o meno del fenomeno dello swelling è stato valutato da diversi autori<sup>[3]</sup>. Ciò dipende da come le molecole di acqua si legano alle catene polimeriche, il che può avvenire in due modi. Se non c'è la possibilità di formare legami a idrogeno con le catene polimeriche, le molecole di acqua rimarranno all'interno del volume libero, senza provocare swelling perché sostanzialmente le molecole occuperanno volume che era già disponibile prima, conservando una certa mobilità. In caso contrario, ed è il caso delle resine epossidiche, le molecole si legheranno alle catene polimeriche, perderanno la loro mobilità e provocheranno lo swelling osservato.

Inoltre, l'assorbimento di umidità può influenzare il modo di frattura della giunzione, che tipicamente tenderà a passare da coesivo (cedimento nel bulk del polimero) ad adesivo (all'interfaccia o in sua prossimità), portando a cambiamenti irreversibili (quali cricatura o idrolisi) come risultato dell'indebolimento delle forze intermolecolari. Tuttavia, alcuni meccanismi di degrado fisico che avvengono in presenza di umidità, come la plasticizzazione, risultano in qualche misura reversibili dopo il desorbimento di acqua.

Per quanto riguarda l'effetto della temperatura, quando le giunzioni fra polimeri o compositi a matrice polimerica sono soggetti ad un ampio intervallo di temperature, la loro rigidità e resistenza sono generalmente influenzate da contrazione per reticolazione (post-curing) di adesivo e aderendo, stress meccanico per dilatazione termica differenziale, variazione delle proprietà del materiale con la temperatura.

L'influenza della temperatura sulle proprietà fisiche e meccaniche dell'adesivo è solitamente il fattore più importante nel progettare una giunzione, dato che l'esposizione a temperature estreme ha generalmente effetti significativi sulle prestazioni della giunzione stessa: mentre le alte temperature (sopra  $T_g$ ) causano notevoli riduzioni delle proprietà dell'adesivo (modulo elastico e resistenza meccanica), le basse temperature causano infragilimento e alti stress termici.

Gli effetti combinati di temperatura e umidità sono sinergici. Per esempio, la diffusione di acqua ad alte temperature è significativamente accelerata, accelerando così l'invecchiamento delle giunzioni. In ogni caso, acqua e umidità possono essere considerati i fattori di degrado maggiormente critici data la polarità dell'acqua, che le conferisce alta capacità di permeazione verso molti polimeri<sup>[4]</sup>. Temperature alte accelerano il processo di diffusione nello strato adesivo, aumentando il grado di invecchiamento per tempi più brevi.

La resistenza all'umidità può essere aumentata rendendo l'interfaccia più resistente all'umidità (ad esempio tramite coating, utilizzando primers o trattamenti chimici del substrato ad aumentare la forza di adesione).

Gli ambienti corrosivi (come le località costiere) possono essere ancora più critici. La corrosione di interfacce metalliche (interfacce tra adesivo epossidico e substrato metallico) porta ad uno strato intermedio fragile con conseguente frattura adesiva. In ambiente salino, la preparazione della superficie da giuntare influisce molto di più, rispetto che in ambiente non salino, sulla resistenza della giunzione nel tempo. Nell'acqua salata, gli ioni  $Na^+$  e  $Cl^-$  possono aumentare la velocità di diffusione dell'acqua nell'adesivo rispetto al valore per acqua distillata alla stessa temperatura. Questo è stato provato con test meccanici, spettroscopia infrarossa (IR), e spettroscopia ai raggi X sulle giunzioni a base di resina epossidica.

Un occhio di riguardo va riservato anche ai coefficienti di dilatazione termica: se si giuntano substrati con differente dilatazione termica, lo strato adesivo deve sopportare la deformazione differenziale dei substrati. Quindi l'adesivo deve possedere, accanto alla resistenza meccanica, anche sufficiente deformabilità. Un'esposizione prolungata ad alta temperatura può ingenerare il deterioramento della forza coesiva nel polimero bulk. Anche l'evaporazione/solubilizzazione di eventuali plasticizzanti addizionati al polimero possono provocare fragilità.

Sahagun et al. hanno mostrato che per i sistemi ammina-resina epossidica la temperatura di reticolazione e la stechiometria determinano il grado di eterogeneità interna (disuniformità nella distribuzione spaziale delle unità di reticolazione)<sup>[5]</sup>. Fu avanzata l'ipotesi che la cinetica relativa delle reazioni primarie delle ammine (estensione di catena) e di quelle secondarie (legami intercatena) determinasse la dimensione dei "noduli" (regioni con elevato numero di unità di reticolazione per unità di volume). A supporto di ciò è stato dimostrato che formazioni nodulari nelle resine epossidiche sono collegate alla densità media complessiva delle unità di reticolazione, e possono essere eliminate usando additivo monofunzionale in proporzioni significative, come mostrato in figura 1.2. La reazione epossi-fenolica è più selettiva di quella ammino-epossidica, ed è quindi più adatta a studiare la possibilità di controllo nanostrutturale offerto dalla selettività della reazione.

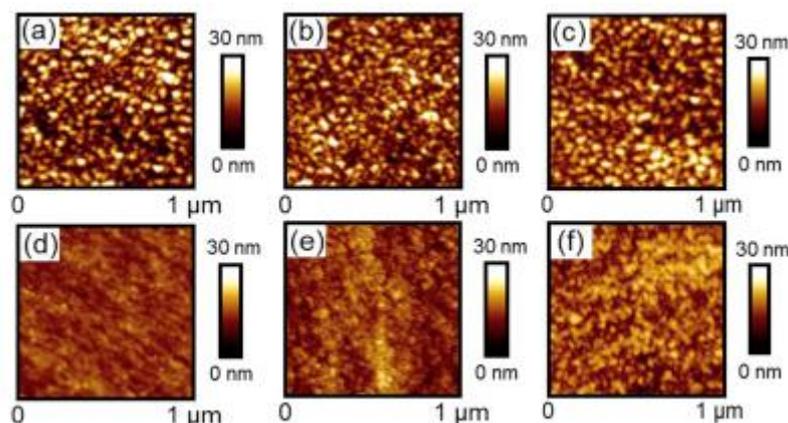


Figura 1.2<sup>[5]</sup>. Resine epossidiche stechiometriche, preparate usando (a) 1% di catalizzatore e reticolata per 1 h a 150°C; (b) 5% di catalizzatore e reticolata per 1 h a 150°C; (c) 1% di catalizzatore e reticolata per 15 h a 150°C; (d-f) resine reticolate per 15 h a 150°C con un eccesso di resina epossidica del 50% in presenza di (d) 1%; (e) 5%; (f) 10% di catalizzatore

In seguito ad analisi gravimetrica nell'arco di 10 giorni, il risultato ottenuto fu che l'assorbimento di acqua, a parità di temperatura, era più pronunciato per le microstrutture omogenee che per quelle eterogenee. Questo indica che le resine a microstruttura omogenea, preparate utilizzando un eccesso di gruppi epossidici, non sono più resistenti al trasporto di piccole molecole, contrariamente a quanto ci si potrebbe aspettare. Si è avanzata l'ipotesi che i nanodomini ad elevata densità di reticolazione procurino vie preferenziali di diffusione a bassa energia di attivazione, ma, data la difficoltà oggettiva nel produrre resine omogeneamente reticolate, questa ipotesi non è ancora stata validata in letteratura. In ogni caso, le resine "normali" hanno mostrato una maggiore resistenza al degrado proprio in virtù della maggiore resistenza alla penetrazione di acqua, come evidenzia la figura 1.3.

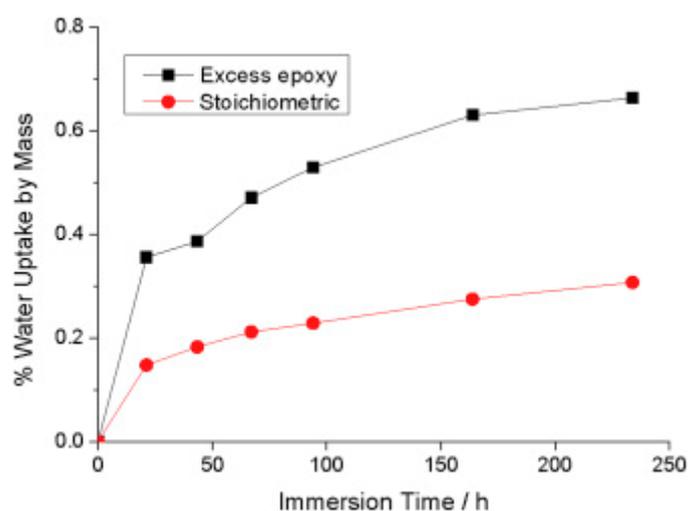


Figura 1.3<sup>[5]</sup>. Rilevazioni gravimetriche periodiche su resine epossidiche stechiometriche e non stechiometriche

## 1.2 Monitoraggio dell'invecchiamento

Il naturale processo di assorbimento di umidità nelle strutture adesive è normalmente molto lento, e questo rende molto difficile raggiungere un adeguato grado di degrado in un campione strutturale in tempi che risultino pratici<sup>[6]</sup>. Di conseguenza è necessario accelerare il processo di diffusione dell'umidità utilizzando tecniche di invecchiamento che possano produrre un livello rappresentativo di degrado in tempi sufficientemente ridotti.

L'approccio usato normalmente per aumentare l'assorbimento di umidità è quello di aumentare la diffusività dell'acqua nell'adesivo aumentando la temperatura dell'ambiente di invecchiamento. Un'ulteriore accelerazione si può ottenere aumentando l'umidità relativa. La valutazione viene quindi effettuata come resistenza meccanica residua in relazione a tempo di invecchiamento e grado di umidità, dei quali si cerca di valutare l'effetto sinergico. I campioni possono altresì essere *immersi* in acqua.

Broughton e Mera nel 1999 si sono serviti del TAST (Thick Adherend Shear Test) per calcolare modulo di taglio e resistenza meccanica a taglio. Il TAST è adatto all'uso in trazione e in compressione. Il provino di

compressione è una versione compatta di quello di trazione e può essere usato per testare substrati più sottili (5-6 mm di spessore totale), laddove lo spessore totale per il provino di trazione è di 12 mm. Il provino più piccolo è potenzialmente migliore per generare dati a lungo termine sulla resistenza al carico statico.

Le proprietà meccaniche a taglio di un adesivo possono essere determinate applicando una tensione uniassiale ad un campione consistente in due substrati spessi e rigidi con una breve lunghezza di sovrapposizione. La norma ISO 11003-2 (SLS, test di single lap shear) specifica un campione con una lunghezza complessiva di 110 mm, una larghezza di 25 mm e una lunghezza di sovrapposizione di 5 mm. Lo standard ISO raccomanda uno spessore dell'aderendo di 6 mm. Il carico è applicato attraverso due fori da 12.7 mm di diametro ricavati nel campione. I centri dei fori sono posti a 80 mm di distanza. E' inoltre necessaria una certa cura nell'assicurare il perfetto allineamento dei centri dei fori lungo l'asse del provino, altrimenti il carico asimmetrico sulla giunzione comprometterebbe i dati del test. Il provino secondo lo standard ISO è mostrato in figura 1.4.

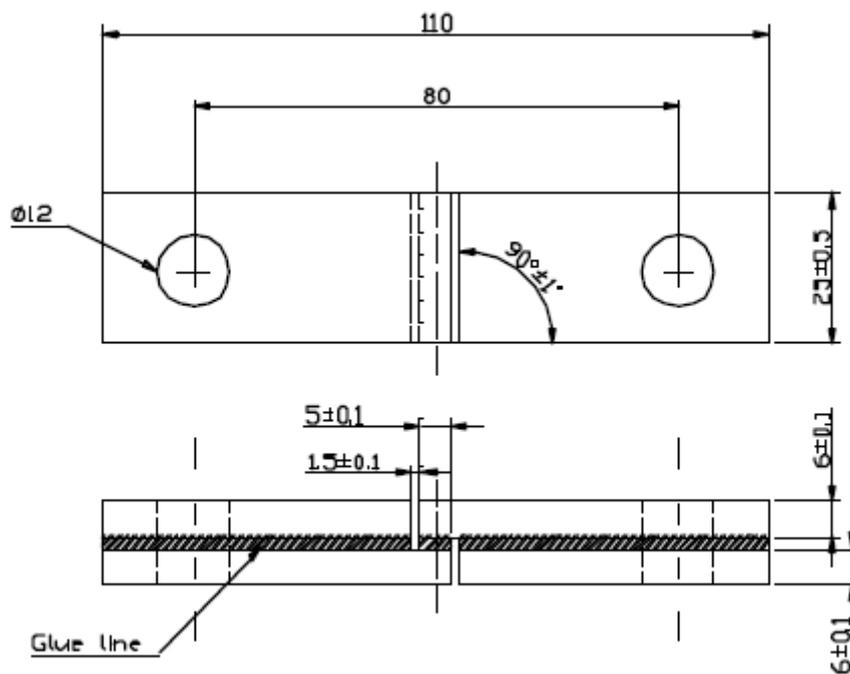


Figura 1.4<sup>[6]</sup>. Provini per prove di SLS (single lap shear)

La resistenza di taglio  $\tau$  sia in tensione che in compressione è data da:

$$\tau = \frac{P}{bL} \quad (1.1)$$

dove  $P$  è il carico massimo,  $b$  è la larghezza della giunzione e  $L$  la lunghezza di sovrapposizione. L'analisi assume che gli aderendi siano rigidi, e che l'adesivo si deformi solo con sforzo di taglio. Il modulo di taglio  $G$  si ottiene come:

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1.2)$$

Dove  $\tau$  (tensione media di taglio nell'adesivo) e  $\gamma$  (deformazione media di taglio nell'adesivo) sono ottenute dalla regione lineare della curva sforzo deformazione. Assumendo che gli aderendi non si flettano, la deformazione di taglio nell'adesivo è data da:

$$\gamma = \frac{d_s}{t} \quad (1.3)$$

dove  $d_s$  è lo spostamento di taglio dell'adesivo e  $t$  è lo spessore della linea di giunzione. L'uso di due estensimetri sulle facce opposte del provino è raccomandata per misurare lo spostamento di taglio.

Durante le prove meccaniche è necessario assicurare che le forze esercitate dagli afferraggi contro i movimenti laterali siano minime. E' possibile che durante il test l'effetto del modulo di Poisson introduca forze di attrito, aumentando il carico di rottura. In figura 1.5 e 1.6 si riportano vari risultati presenti in letteratura di prove meccaniche effettuate prima e dopo invecchiamento su giunzioni tra metallo (riportato in tabella) e adesivo Araldite 2007 (noto anche come AV119), un adesivo epossidico monocomponente, specifiche di reticolazione: 140°C per 75 minuti).

Material/Loading Configuration	Shear Strength (MPa)
<u>CR1 Mild Steel</u>	
Bonded 2.5 mm thick adherends (T)	47.6 ± 2.9
Bonded 2.5 mm thick adherends (C)	55.1 ± 0.7
<u>5251 Aluminium Alloy</u>	
Bonded 2.5mm thick adherends (T)	35.1 ± 2.3
Bonded 2.5 mm thick adherends (C)	43.6 ± 3.8
Pre-shaped 5 mm thick adherends (T)	42.0 ± 2.6
Pre-shaped 5 mm thick adherends (C)	42.3 ± 1.4
<u>Arcan Test Method [8]</u>	
AV119 bulk adhesive	46.0 ± 2.0
Aluminium alloy adherends	47.0

Figura 1.5<sup>[6]</sup>. Esempio dalla letteratura di risultati di prove meccaniche di resistenza a taglio su giunzioni metallo-adesivo (AV119), in trazione (T) e compressione (C), per differenti lunghezze della giunzione (indicate in mm)

Nel lavoro sopra citato si è anche operato un confronto, riportato nella tabella seguente, tra le resistenze meccaniche dopo tempi di invecchiamento diversi, nonché per differenti temperature di invecchiamento.

Exposure Time (days)	Immersion Conditioning Temperature (°C)		
	25	40	50
0	334 ± 11	334 ± 11	334 ± 11
3	291 ± 9	228 ± 9	206 ± 12
7	272 ± 5	232 ± 7	190 ± 8
14	235 ± 6	219 ± 8	181 ± 7
21	248 ± 8	197 ± 7	171 ± 11
42	244 ± 7	213 ± 7	162 ± 7

Figura 1.6<sup>[6]</sup>. Esempio dalla letteratura di monitoraggio di resistenza meccanica (espressa in forza per unità di lunghezza della giunzione, N/mm) a taglio (prove SLS in trazione) in funzione di tempo e temperatura di invecchiamento

In letteratura si è anche indagata la possibilità di utilizzare sughero come fase dispersa all'interno della resina, al fine di creare un materiale composito con resistenza maggiorata all'invecchiamento igrotermico<sup>[3]</sup>. Il sughero godrebbe infatti di una buona capacità di assorbire acqua. Almeno con tale materiale, e almeno in basse percentuali come nel lavoro di Barbosa<sup>[3]</sup>, però, non vi sono stati risultati in questa direzione.

Infatti, l'aggiunta dell'1% di sughero come fase dispersa all'interno della resina non modificava la quantità di acqua assorbita a qualunque temperatura (figura 1.7), se non in misura così ridotta da poter essere giustificata da deviazioni nella misura del peso. Considerazioni analoghe valgono per la variazione relativa di volume.

Stage	Temperature (°C)	Property	No cork	1% cork
Absorption	RT	$M_{\infty}$ (%)	6.05	5.93
		$D$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$1.03 \times 10^{-13}$	$1.01 \times 10^{-13}$
		$\Delta V/V_0$ (%)	$1.09 \pm 0.03$	$1.09 \pm 0.03$
	50	$M_{\infty}$ (%)	5.80	5.86
		$D$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$1.3 \times 10^{-12}$	$1.17 \times 10^{-12}$
		$\Delta V/V_0$ (%)	$1.10 \pm 0.05$	$1.10 \pm 0.02$
Desorption	50	$M_{\infty}$ (%)	5.48	5.53
		$D$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$1.03 \times 10^{-12}$	$1.01 \times 10^{-12}$
		$\Delta V/V_0$ (%)	$1.08 \pm 0.05$	$1.10 \pm 0.03$

Figura 1.7<sup>[3]</sup>. Risultati sperimentali sull'invecchiamento di resine epossidiche con fase dispersa in sughero, con  $M_{\infty}$  aumento percentuale di massa dei campioni dopo saturazione con acqua,  $D$  diffusività dell'acqua nella resina,  $\Delta V/V_0$  variazione relativa di volume

Analizzando la figura 1.8, in cui i tratti discontinui rappresentano le curve di trazione per i provini con fase dispersa, si vede anche come l'aggiunta di sughero (almeno, in proporzione dell'1%) non aumenti la resistenza all'invecchiamento nei diversi tipi di resina analizzata (as cast, dopo invecchiamento a temperatura ambiente e a 50 °C, essiccata). I tratti discontinui seguono infatti la stessa evoluzione, dopo invecchiamento e desorbimento, a temperatura ambiente e a 50°C, dei tratti continui (senza sughero).

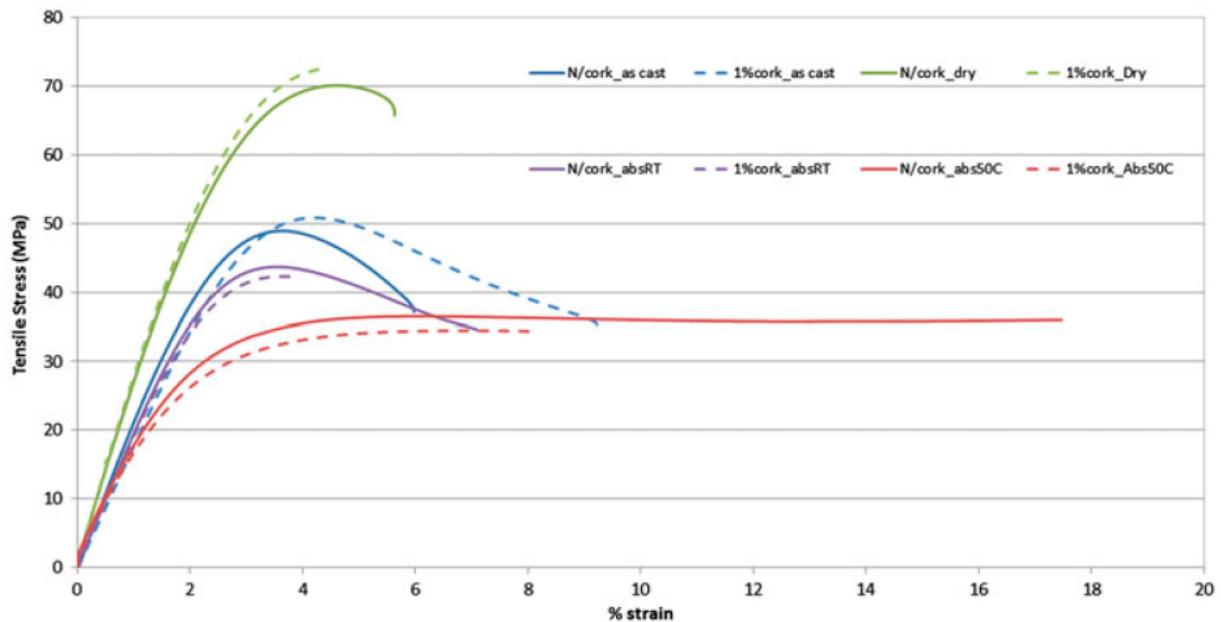


Figura 1.8<sup>[3]</sup>. Effetto combinato di invecchiamento e fase dispersa in sughero sulle proprietà meccaniche di provini in resina epossidica

Un utile strumento per monitorare l'invecchiamento delle resine epossidiche ad opera dell'acqua è fornito dalla spettroscopia infrarossa, che fornisce risultati come quello in figura 1.9.

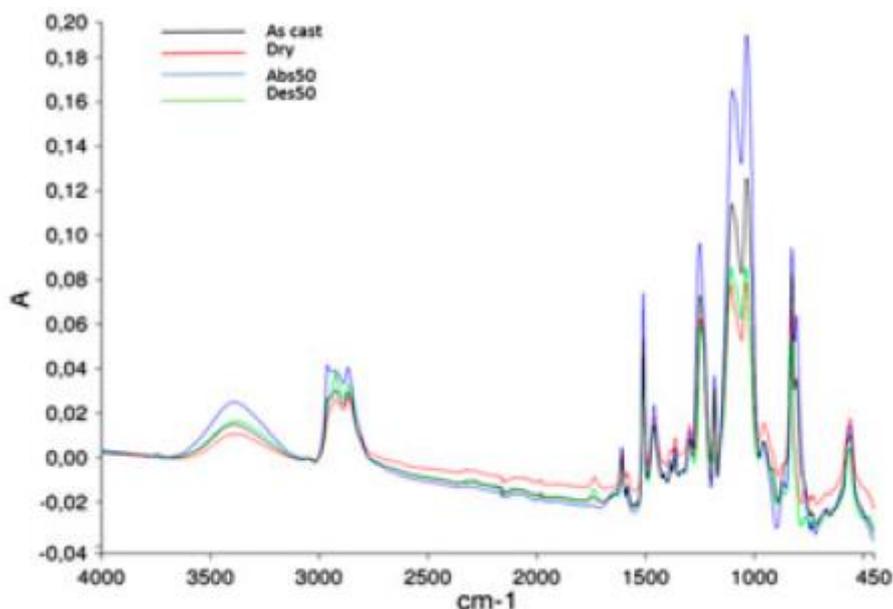


Figura 1.9<sup>[3]</sup>. Evoluzione dello spettro IR di una resina epossidica con l'assorbimento di acqua

In esso si notano le differenze più significative tra lo spettro "as cast" e dopo desorbimento: i gruppi -OH, -CH<sub>2</sub> e -CN diminuiscono in seguito al desorbimento, il gruppo etere aumenta probabilmente per effetto di post-reticolazione. Durante l'assorbimento si osserva invece un aumento del segnale allargato dovuto a -OH ed -NH. Aumenta anche il segnale di stretching di -CH (3100-2800 cm<sup>-1</sup>). Muta lo stretching C=C degli anelli benzenici (1509 cm<sup>-1</sup>), il bending degli stessi (830 cm<sup>-1</sup>) e muta soprattutto il picco principale a 1246 cm<sup>-1</sup> della banda aromatica.

### 1.3 Modelli matematici per la diffusione di umidità

Le strutture in alluminio sono molto interessanti per applicazioni strutturali, ma l'interfaccia tra adesivo e alluminio viene molto indebolita quando soggetta all'umidità<sup>[7]</sup>. Per contrastare questo effetto, trattamenti superficiali quali attacco acido e anodizzazione con acido fosforico sono obbligatori per giunti strutturali tra parti in alluminio. È interessante notare come le industrie pioniere nell'uso di strutture giuntate ad alta resistenza specifica sono proprio quelle che hanno sviluppato i trattamenti superficiali, in particolare Boeing, che brevettò il trattamento di anodizzazione con acido fosforico nel 1978. La caratterizzazione della diffusione dell'umidità su un adesivo si ottiene con la legge di Fick, che rappresenta il guadagno di massa di un campione come funzione del tempo di immersione, con la definizione di due parametri: il coefficiente di diffusione (relativo alla velocità di penetrazione dell'acqua) e la massa di equilibrio (la massa finale del campione, quando si è raggiunta la saturazione di acqua).

Gli adesivi possono esibire due differenti comportamenti “Fickiani”: singolo e doppio. Quello singolo è rappresentato da un iniziale comportamento lineare (la cui pendenza è il coefficiente di diffusione) che finisce per stabilizzarsi una volta raggiunta la saturazione, a differenza del comportamento degli adesivi “dual-Fick” che hanno due fasi lineari consecutive e distinte (e quindi due distinti coefficienti di diffusione) e mostrano saturazione solo dopo la seconda.

In teoria, lo spessore del campione non dovrebbe influenzare il comportamento dell’acqua o i parametri della legge di Fick, ciò è stato postulato da Fujita<sup>[7]</sup>, il quale suggerì che processi di impregnazione con spessori differenti dei film impregnati, sono riducibili ad un unico grafico laddove si diagrammi  $M_t/M_\infty$  in funzione di  $\sqrt{t}/h$  (dove  $M_t/M_\infty$  è il guadagno in massa,  $t$  è il tempo di immersione e  $h$  è lo spessore del film), ma studi recenti hanno trovato che adesivi che mostrano comportamento doppio passano a comportamento singolo all’aumentare dello spessore del film<sup>[7]</sup>.

Vari studi sono stati fatti sull’analisi della variazione della distribuzione degli sforzi su single lap joints, sulla diminuzione della resistenza della giunzione con l’esposizione all’acqua, e sull’effetto avuto dall’umidità sulle curve sforzo-deformazione e sulla tenacità a frattura di un adesivo. In ogni caso sono necessari ulteriori studi in questo ambito perché l’influenza dell’umidità riveste enorme importanza per le performance dell’adesivo e molti tipi di adesivo si comportano diversamente a contatto con l’acqua.

Lo studio condotto da Costa et al.<sup>[7]</sup> fu sulla lega di alluminio 6082-T6, usata comunemente nell’industria ferroviaria e automobilistica. La caratterizzazione sperimentale fu svolta con i provini mostrati in figura 1.7.

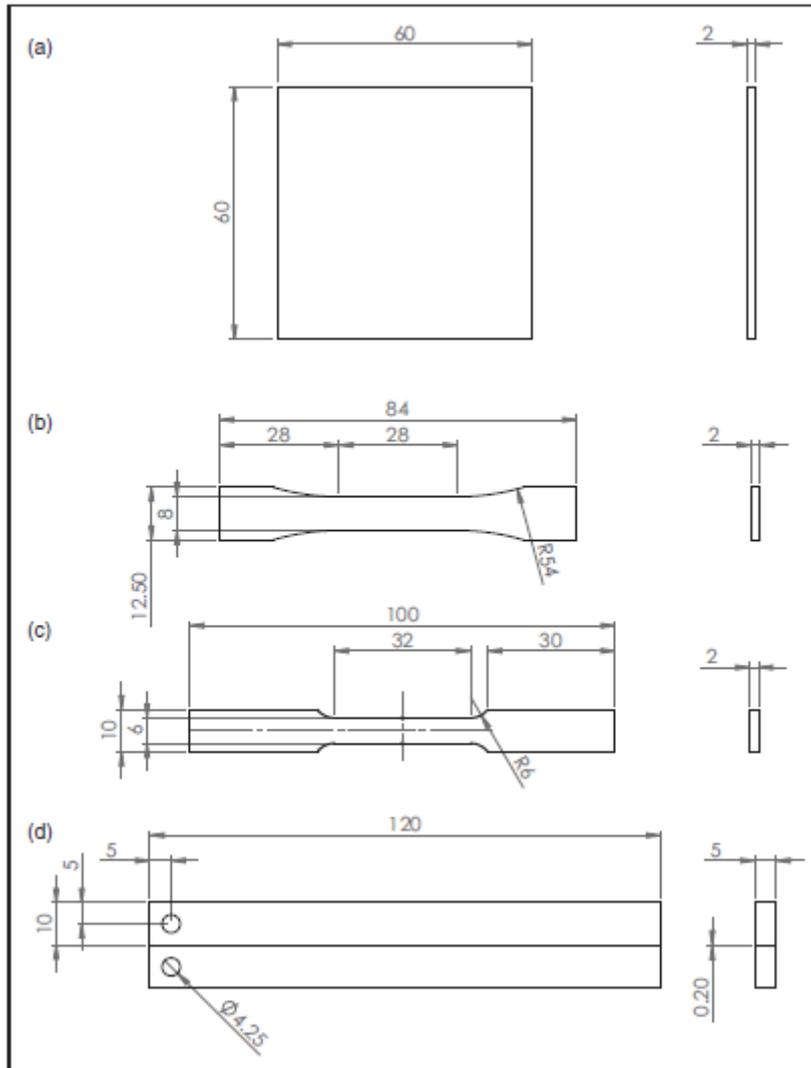


Figura 1.10<sup>[7]</sup>. Provini usati nello studio di Costa et al.: (a) piastrine quadrate da diffusione; (b) provini bulk di adesivo; (c) provini bulk di alluminio e (d) provini DCB (double cantilever beam)

La diffusione di acqua in adesivi e giunzioni adesive può essere modellata usando la legge di Fick che può quindi essere utilizzata per predire facilmente la quantità di acqua assorbita o persa in un certo periodo di tempo. La legge di Fick stabilisce che il flusso  $F_x$  in direzione  $x$  è proporzionale al gradiente di concentrazione  $dC/dx$  lungo  $x$ , e che la proporzionalità è definita da una costante  $D$  chiamata coefficiente di diffusione. La seconda legge di Fick descrive invece la diffusione in stato non stazionario, in cui la diffusione ha luogo isotropicamente, ed è comunemente espressa come:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (1.4)$$

Se si considera una pellicola di adesivo di spessore  $h$  immersa in un bagno infinito (a significare che c'è sempre disponibilità di acqua a penetrare nell'adesivo), l'equazione (1.4) ha la seguente soluzione:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{(2n-1)^2} \right) e^{\left( -\frac{(2n-1)^2 D \pi^2}{h^2} t \right)} \quad (1.5)$$

Dove  $M_t$  è la massa al tempo  $t$  e  $M_\infty$  è la massa all'equilibrio. Usando l'equazione (1.5) si può modellizzare l'aumento di massa di un adesivo dovuto all'acqua per ogni istante  $t$ , dovendo prima determinare i parametri  $M_\infty$  e  $D$  sperimentalmente.

Quando un adesivo è esposto all'acqua, il guadagno di massa è lineare (se diagrammato in funzione di  $\sqrt{t}$ ) fino al punto in cui  $M_t=0.6M_\infty$ , prima di questo punto è valida la seguente relazione:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi h}} \quad (1.6)$$

L'equazione (1.6) può essere usata per determinare  $D$  come funzione dei dati sperimentali  $M_\infty$ ,  $h$  e il tempo necessario ad avere  $M_t=0.6M_\infty$ .

Nello studio di Costa<sup>[7]</sup>, vennero fabbricati tre campioni per ogni adesivo testato, campioni che vennero quindi essiccati in forno ad eliminare l'umidità assorbita dall'atmosfera, pesati e immersi in acqua distillata, alla temperatura costante di 32 °C<sup>[7]</sup>. Il peso di ogni campione venne rilevato periodicamente, dando i risultati illustrati in figura 1.11.

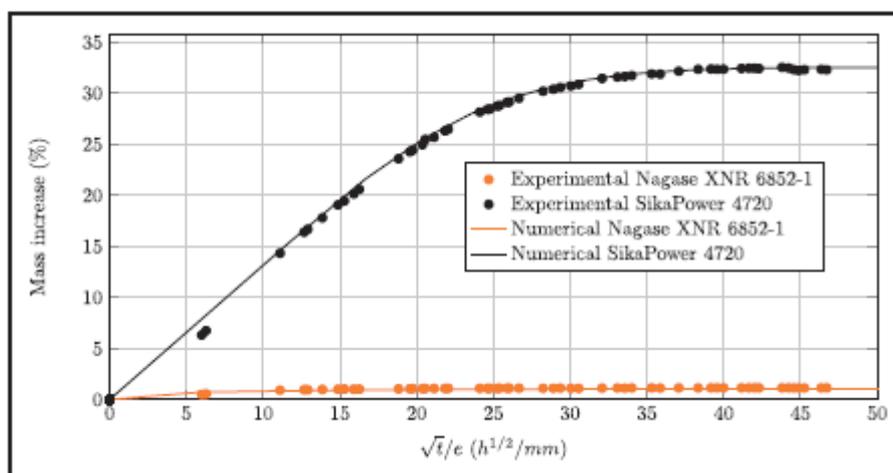


Figura 1.11<sup>[7]</sup>. Risultati test di diffusione di acqua distillata nelle resine Nagase XNR 6852-1 e Sika Power 4720

Notare la differenza tra i guadagni in massa per i due adesivi, 32,5% per Sika Power 4720 e appena 1,3% per Nagase.

La radice quadrata del tempo in ascissa rende più facile calcolare la pendenza del tratto iniziale lineare, che è il coefficiente di diffusione; inoltre, la divisione per lo spessore del campione assicura che il coefficiente di diffusione sia indipendente dallo spessore stesso, il quale inevitabilmente varia durante la produzione del pezzo, nonché a seguito dell'immersione in acqua.

Prove meccaniche di trazione (figura 1.12) vennero eseguite sia per gli adesivi non invecchiati che per quelli invecchiati, con l'obiettivo di determinare le variazioni di proprietà meccaniche con il contenuto di acqua.

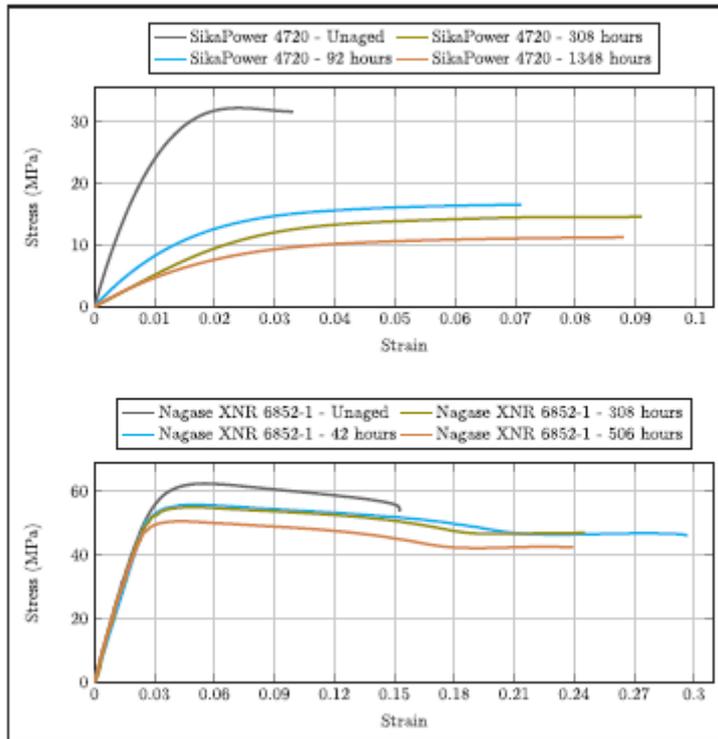


Figura 1.12<sup>[7]</sup>. Prove meccaniche di trazione semplice su provini bulk di adesivo (SikaPower 4720, in alto, e Nagase XNR 6852-1, in basso), preinvecchiamento e in tre stati post-invecchiamento

Dopo aver accumulato dati per diversi contenuti di acqua, è stato possibile estrapolare un'equazione, dal fitting dei dati ottenuti, per prevedere la riduzione di proprietà meccaniche per ciascun adesivo. L'equazione (1.7) illustra la soluzione proposta da Costa:

$$y(x) = (y_0 - y_f) * e^{-\frac{x}{c}} + y_f \quad (1.7)$$

Dove  $y$  è la proprietà che si vuole prevedere,  $y_0$  è la proprietà allo stato iniziale,  $y_f$  è la proprietà a saturazione,  $x$  è l'umidità relativa presente nella giunzione, e infine  $C$  è una costante empirica propria del singolo adesivo. La quale è stata a propria volta calcolata come :

$$C = \frac{10^{13}}{2} D * M_{\infty} \quad (1.8)$$

La figura 1.13 mostra il risultato ottenuto da Costa combinando le equazioni (1.7) e (1.8) e applicandole alla previsione delle proprietà meccaniche. Il risultato mostra una correlazione molto buona tra i valori sperimentali e i valori predetti dalle equazioni.

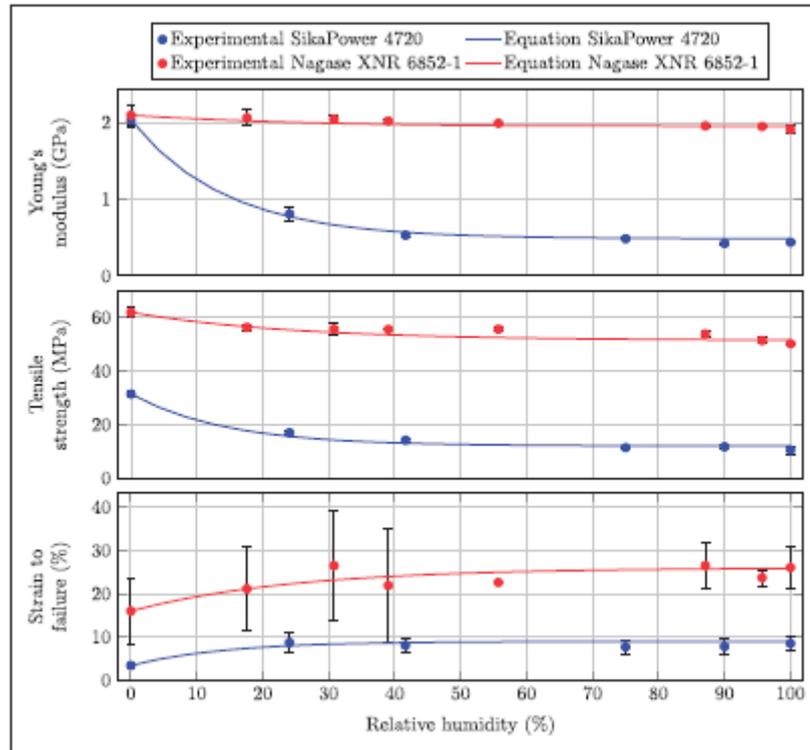


Figura 1.13<sup>[7]</sup>. Correlazione tra dati sperimentali e previsione matematica elaborata da Costa et al.

Sono anche stati condotti studi sull' invecchiamento di adesivi epossidici sottovuoto, caso per il quale non è accessibile, per la ricerca scientifica, un caso di invecchiamento avvenuto effettivamente in opera ( dato che i satelliti non ritornano sulla Terra, non è possibile studiare le variazioni di proprietà delle resine epossidiche presenti su di essi dopo l'esposizione prolungata al vuoto spaziale)<sup>[8]</sup>. I test accelerati sono spesso progettati per essere rappresentativi dell'ambiente spaziale.

L'influenza del vuoto è stata raramente studiata in letteratura, e non lo è stata per gli adesivi epossidici, bensì per materiali elastomerici usati come guarnizioni o resine termoindurenti usate come matrici di materiali compositi. Il vuoto è spesso considerato un'atmosfera neutra (né ossidante né riducente). Tuttavia, esso provoca fenomeni di degassaggio delle sostanze volatili come umidità, additivi a basso peso molecolare, specie chimiche non reagite. I gas espulsi possono essere di particolare nocimento per gli strumenti ottici e celle fotovoltaiche a bordo del velivolo spaziale. Le superfici possono essere oscurate dalla condensa del prodotto volatile. La natura e l'entità del degassaggio può modificare seriamente le proprietà di base del materiale.

Le proprietà al vuoto sono state sovente studiate grazie a metodi termogravimetrici. Mancano in letteratura studi sull'influenza di vuoto e degassaggio su proprietà altre dal grado di contaminazione del materiale in questione.

Causse et al. hanno studiato l'influenza combinata di temperatura (costante) e vuoto su un adesivo commerciale, in particolare un adesivo bicomponente ammino-epossidico. L'indurente (parte A) era una miscela di diversi componenti con preponderanza di ammina alifatica. La parte B era basata su diglicidil-etero di bisfenolo-A, mescolato con filler, catalizzatore ecc. L'adesivo era poi stato tenacizzato da una miscela di polibutadiene e copolimeri termoplastici. Le due parti A e B vennero mescolate a temperatura ambiente, in proporzione 2:1. Il processo di reticolazione avvenne in 7 giorni a  $21 \pm 2$  °C in camera pulita.

I campioni vennero posti in camera isoterma in atmosfera di azoto o sottovuoto (pressione inferiore a  $10^{-5}$  mbar) per 7 giorni. Le temperature costanti selezionate per l'invecchiamento coprivano l'intervallo operativo di questo tipo di adesivo, vale a dire da  $-100$  a  $150^{\circ}\text{C}$ . I test a cui furono sottoposti i campioni: test di single lap shear (SLS,  $1\text{ mm min}^{-1}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ) a misurare la resistenza meccanica, calorimetria differenziale a scansione (DSC,  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$  da  $-120$  a  $200^{\circ}\text{C}$ ) a misurare la  $T_g$ , spettroscopia dielettrica dinamica (DDS, da  $10^{-1}$  a  $10^6$  Hz, da  $-150$  a  $150^{\circ}\text{C}$  isotermicamente con step da  $5^{\circ}\text{C}$ ), a misurare la parte reale  $\epsilon'$  ed immaginaria  $\epsilon''$  della permittività  $\epsilon$ , e in definitiva il tempo di rilassamento delle catene polimeriche a una certa frequenza, pressione e temperatura. Nelle tre figure successive, 1.14, 1.15 e 1.16, si riportano i risultati ottenuti da tali test.

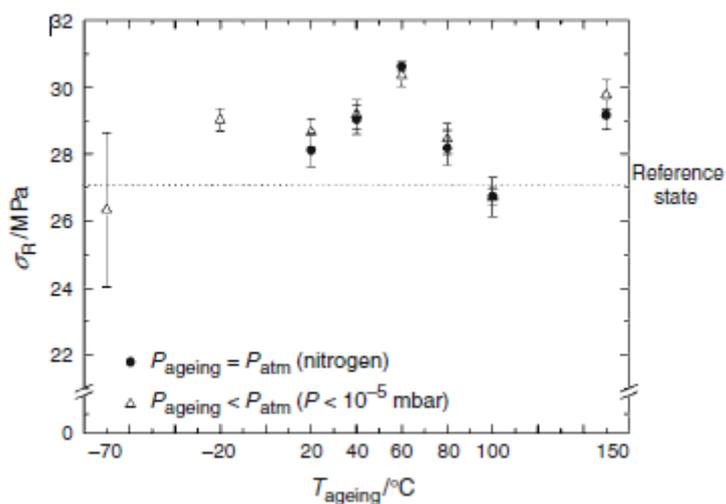


Figura 1.14<sup>[8]</sup>. Effetto di pressione e temperatura dell'invecchiamento isoteramico sulla resistenza meccanica a taglio di bisfenolo-a diglicidil etere tenacizzato con polibutadiene

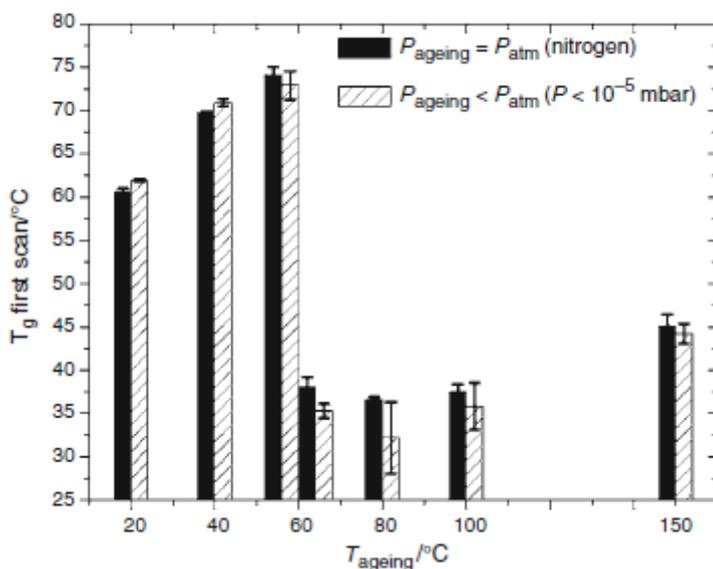


Figura 1.15<sup>[8]</sup>. Effetto della pressione di invecchiamento sulla  $T_g$  di bisfenolo-a diglicidil etere tenacizzato con polibutadiene

Il carico di rottura è lo stesso dopo invecchiamento a pressione atmosferica o sottovuoto. Per ogni isoterma, infatti, la differenza tra carichi di rottura è minore della dispersione calcolata su 5 campioni. Per ogni isoterma di invecchiamento, inoltre, la  $T_g$  misurata durante il primo scanning dopo invecchiamento a pressione atmosferica è la stessa di quella misurata dopo invecchiamento sottovuoto. Le variazioni dovute all'ambiente sono minori della dispersione su queste misure. La DDS, infine, dà informazioni sull'evoluzione delle dinamiche molecolari del materiale polimerico: il tempo di rilassamento associato con la manifestazione, a livello dielettrico, della transizione vetrosa, è riportato in figura 1. 13.

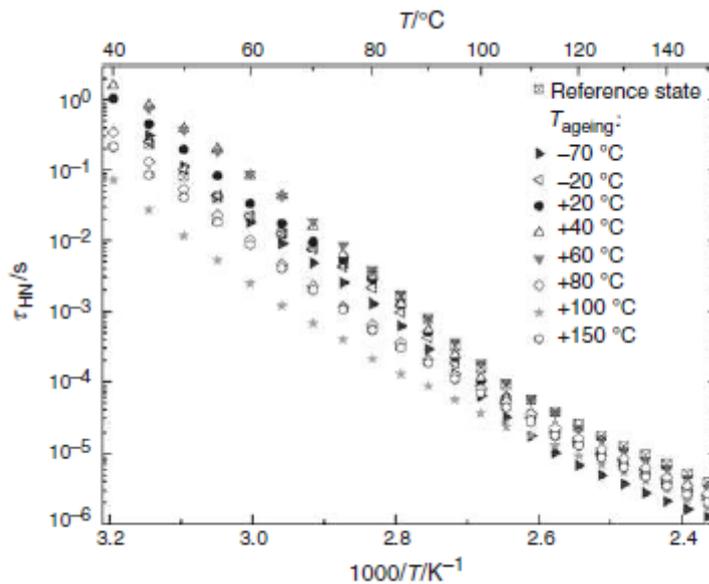


Figura 1.16<sup>[8]</sup>. Evoluzione del tempo di rilassamento delle catene polimeriche (in vuoto) di bisfenolo-a diglicidil etere tenacizzato con polibutadiene, ricavato dalle misure DDS di permittività

Di nuovo, non ci sono differenze significative tra il tempo di rilassamento dopo invecchiamento a pressione atmosferica (non riportato in figura) e sottovuoto. In definitiva, le proprietà del polimero non presentavano differenze significative dopo un invecchiamento sottovuoto o a pressione atmosferica, indipendentemente dalla temperatura. Di conseguenza, il vuoto non rappresenta, di fatto, un agente invecchiante significativo. Anche se il grado di vuoto non è lo stesso, è in accordo con gli studi precedenti, citati da Costa, che riportano lo stesso comportamento in temperatura delle resine epossidiche, qualunque sia l'atmosfera.

Una nuova metodologia basata sugli elementi finiti, che incorporava gli effetti della storia del contenuto di umidità, fu adottato per determinare gli stress nel singolo provino SLS dopo reticolazione (figura 1.17), invecchiamento e prova meccanica<sup>[2]</sup> (figura 1.18). Un significativo sforzo termico residuo era presente nell'adesivo dopo la reticolazione delle giunzioni, tuttavia, l'espansione igroscopica dopo l'assorbimento di umidità ebbe come effetto un parziale rilassamento di tale sforzo. Il modello a elementi finiti usava le proprietà meccaniche dipendenti dalla storia dell'umidità per prevedere gli stress dopo l'applicazione di uno sforzo di trazione sugli afferraggi del provino.

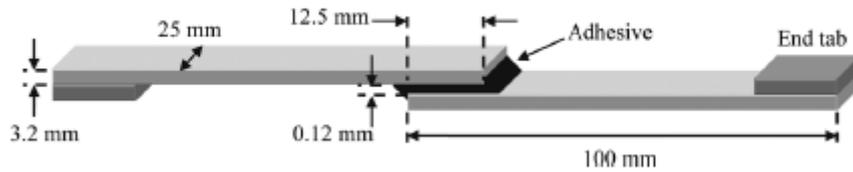


Figura 1.17<sup>[2]</sup>. Provino SLS<sup>[2]</sup>.

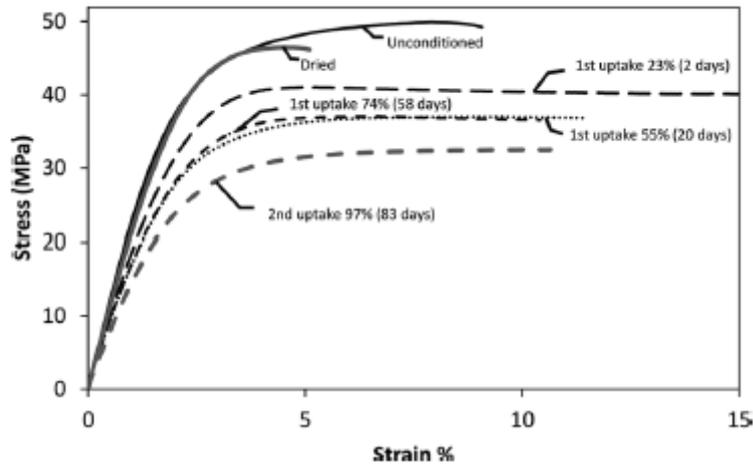


Figura 1.18<sup>[2]</sup>. Curve sforzo-deformazione per differenti contenuti di umidità. Notare l'accordo tra tali misure e quelle eseguite da Costa.

La metodologia fu implementata a partire dal programma a elementi finiti Abaqus disponibile commercialmente e sviluppato da Dassault Systemes. La storia dell'umidità dell'adesivo fu mantenuta con l'uso di variabili di stato scalari interne. Nel lavoro di Mubashar, la metodologia iterativa di previsione della diffusione di umidità è accoppiata con un metodo iterativo di previsione dello stress, per la previsione dello stress meccanico nella giunzione quando soggetta a condizioni ambientali variabili.

La deformazione o lo stress calcolati possono essere usati, unitamente a un meccanismo di frattura adeguato, per prevedere la resistenza della giunzione. Le proprietà elastiche e plastiche dell'adesivo furono considerate funzione di: concentrazione (normalizzata) di umidità; storia dell'umidità, in forma di numero di cicli di diffusione; processo di diffusione (assorbimento o desorbimento).

Questa dipendenza è espressa funzionalmente come  $E(C_t, FV1, FV2)$  e  $\epsilon^{pl}(C_t, FV1, FV2)$ , dove  $\epsilon^{pl}$  è lo stress in campo plastico dell'adesivo,  $C_t$  è la concentrazione normalizzata di umidità al tempo  $t$ , e  $FV1$  e  $FV2$  sono due variabili di campo.  $FV1$  rappresenta appunto la storia del contenuto di umidità come numero di cicli di assorbimento e desorbimento, ed  $FV2$  rappresenta la natura del processo di diffusione, cioè assorbimento o desorbimento. Storia e processo sono racchiusi in variabili di stato in forma di campo per lo strato adesivo. Ciascuna variabile di campo veniva definita, per ciascun punto del materiale, come funzione del tempo o di qualunque altra grandezza disponibile per il punto materiale stesso. Per l'analisi venne utilizzato un modello tridimensionale del tratto utile del campione, la cui simmetria permise di rappresentare solo un quarto della geometria complessiva (figura 1.19).

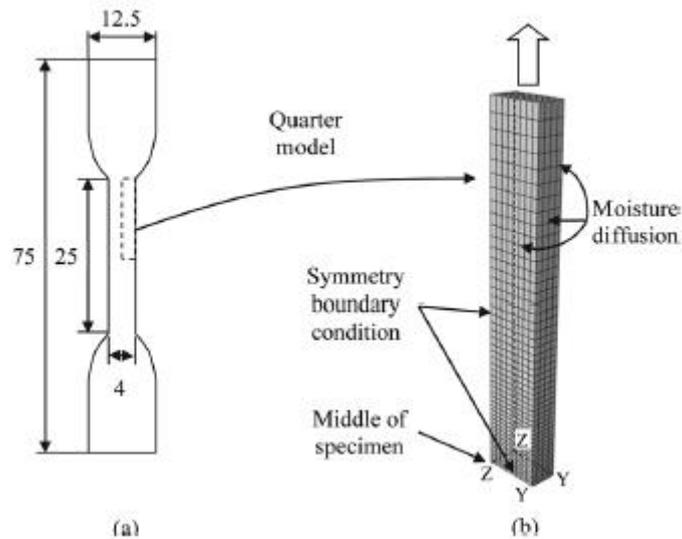
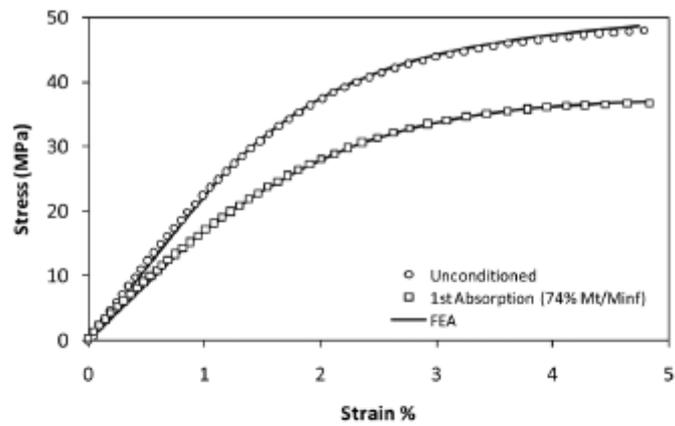
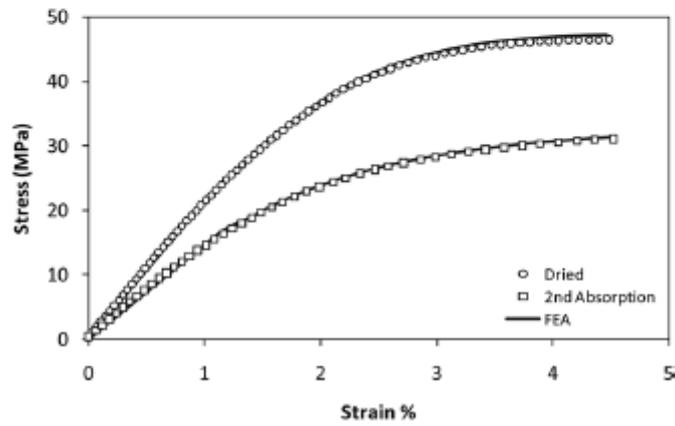


Figura 1.19 <sup>[2]</sup>. Provino bulk dell'adesivo e relativo modello a elementi finiti con condizioni al contorno

La griglia ("mesh", in figura 1.19 a destra) venne costruita con elementi continui ad otto nodi (parallelepipedi), che forniscono una buona risposta per grandi spostamenti. La risposta sforzo-deformazione (figura 1.20) del modello fu determinata per quattro differenti situazioni: preinvecchiamento, primo assorbimento per 58 giorni, asciugato dopo il primo assorbimento e secondo assorbimento per 83 giorni. La concentrazione di umidità nel provino da trazione, nelle condizioni selezionate (dopo 58 e 83 giorni) fu determinata da analisi di diffusione usando un modello dual-Fick per prevedere il contenuto di umidità dopo primo e secondo ciclo di assorbimento, mentre per il desorbimento fu usato un modello di diffusione Fickiano semplice.



(a)



(b)

Figura 1.20<sup>[2]</sup>. Curve sforzo deformazione da prova meccanica di single lap shear su FM73-BR127 su substrato di Al 2024 T3 (tratti discontinui) e da modello a elementi finiti (tratti continui)

Le curve sforzo deformazione e in particolare carichi di rottura dall'analisi iterativa e i valori sperimentali risultarono in ottimo accordo fra loro.

Il metodo di previsione dello stress fu quindi usato per prevedere lo stress in giunti single lap (figura 1.21), invecchiati con cicli di assorbimento e desorbimento. La colla in eccesso venne anche inclusa nella modellazione, alle estremità dello strato adesivo, basandosi sulla dimensioni medie misurate della giunzione finita. A tal fine venne usato un elemento prismatico a base triangolare con dimensioni di 0.12x0.4x0.4 mm, giustapposto allo strato adesivo, come mostrato in figura.

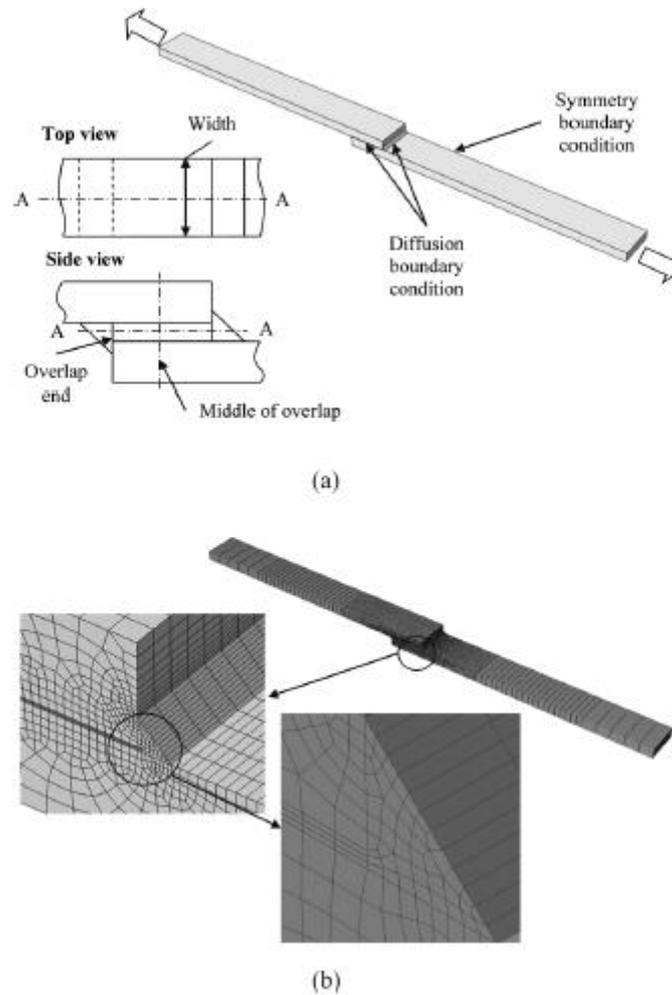


Figura 1.21<sup>[2]</sup>. Modello a elementi finiti del giunto single lap: (a) semimodello con condizioni al contorno, (b) mesh con raffinazione nello strato adesivo e nella zona di colla in eccesso

Durante la fabbricazione, l'invecchiamento e i test meccanici, nel giunto furono generati stress termici, igroscopici e meccanici, per cui venne eseguita un'analisi multi-step per determinare la distribuzione degli sforzi dopo ciascuna fase del processo (figura 1.22 e 1.23). Ciascuno stadio fu modellato usando una corrispondente procedura numerica. Nel primo step, una analisi termomeccanica fu usata per determinare gli stress termici residui in adesivo e aderenti dopo reticolazione. Nel secondo step, gli stress termici furono usati come condizione iniziale e una analisi igro-meccanica determinò la concentrazione di umidità e di sforzo igroscopico nella giunzione.

Inoltre venne eseguita una analisi strutturale e applicato un carico di 6 kN per determinare gli stress sotto carico di trazione. La storia dell'umidità, la concentrazione normalizzata di umidità, e gli stress dall'analisi igroscopica furono usati come condizione iniziale per la previsione dello stress.

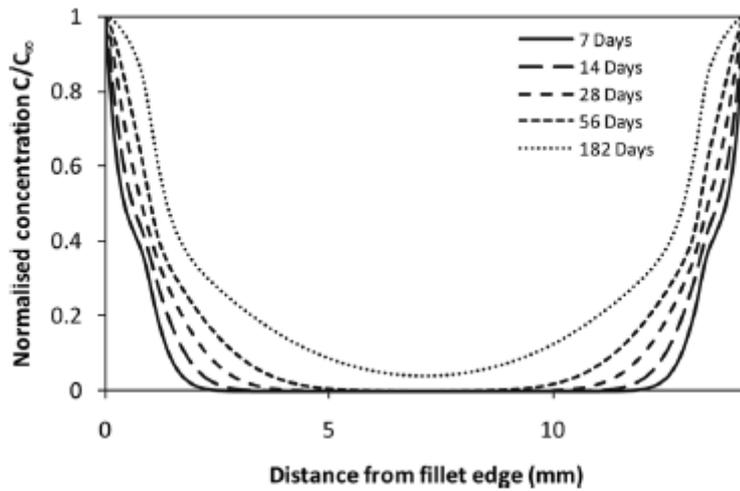


Figura 1.22<sup>[2]</sup>. Concentrazione di umidità normalizzata a metà della lunghezza dell'adesivo (FM73-BR127), al centro della giunzione, dopo invecchiamento per immersione in acqua a 50°C

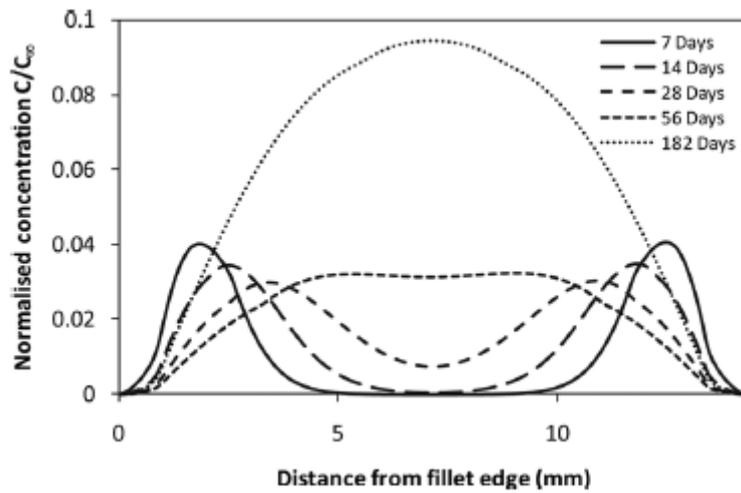
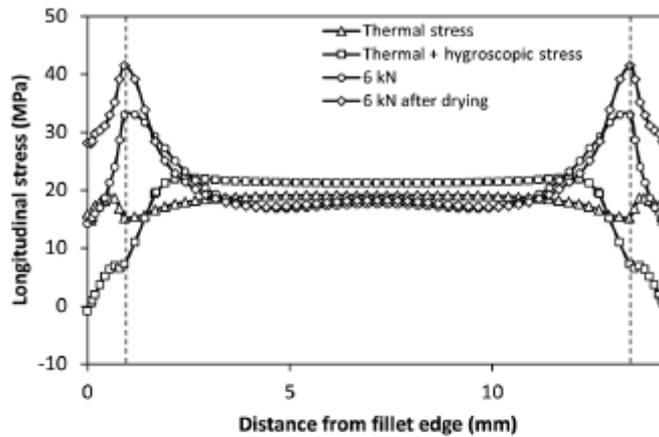
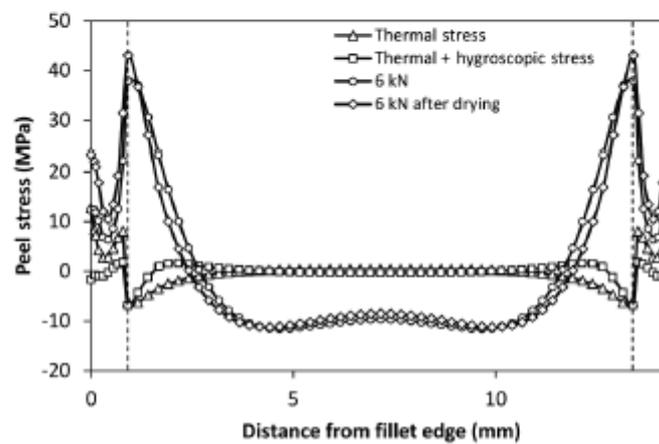


Figura 1.23<sup>[2]</sup>. Concentrazione di umidità al centro della giunzione dopo invecchiamento a 50°C e desorbimento



(a)



(b)

Figura 1.24<sup>[2]</sup>. Sviluppo dello sforzo nei giunti (substrato in Al 2024 T3, adesivo FM73-BR127) invecchiati 182 giorni a 50°C in acqua

Nella figura 1.24, le linee verticali tratteggiate rappresentano gli estremi di sovrapposizione degli aderendi. La differenza tra coefficienti di espansione termica di adesivo e aderendo causò significativi stress termici longitudinali nello strato adesivo, stress che sono praticamente uniformi nella regione centrale della giunzione, variando invece alle estremità. La presenza di picchi di stress nella regione “eccedente” indica che proprio queste zone sono quelle di nucleazione preferenziale della cricca di frattura.

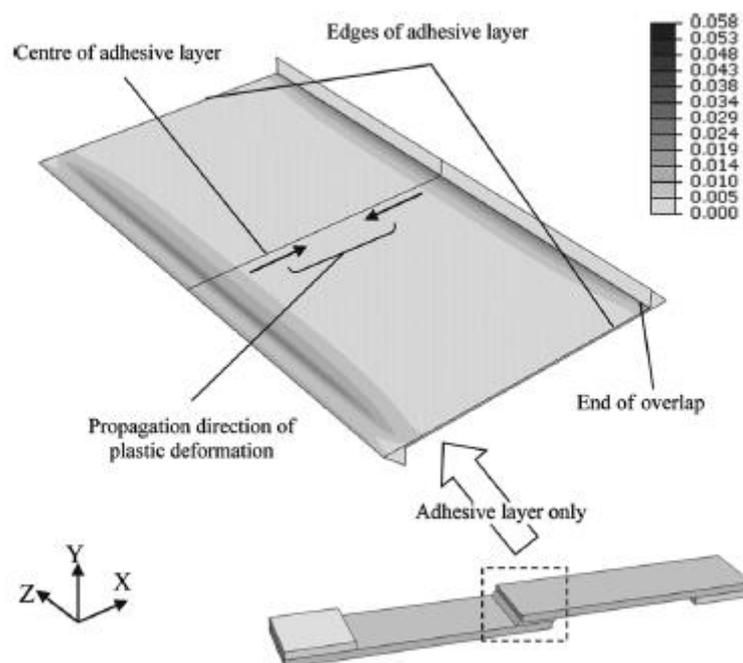


Figura 1.25<sup>[2]</sup>. Previsione FEM della deformazione plastica di uno strato adesivo su provino SLS

Gli stress termici e igrotermici non produssero alcuna deformazione plastica nello strato adesivo. Tuttavia il modello a elementi finiti prevede (figura 1.25) deformazione plastica dopo l'applicazione di un carico da 6 kN. La deformazione plastica ha inizio a metà larghezza dello strato adesivo e avanza progressivamente lungo la larghezza (direzione z come da figura) della giunzione. All'aumentare del carico durante la prova meccanica, la zona di deformazione plastica prende a crescere anche lungo la direzione x in ambo i versi. La zona plasticizzata è più estesa al centro della larghezza che alle estremità. Il risultato del metodo iterativo usato in questo studio non è quindi corretto, tuttavia andrebbe applicato uno sforzo termico ed igrotermico maggiore per verificare la correttezza di tale modello per stress più elevati, in corrispondenza dei quali è probabile che si verifichino effettivamente gli effetti previsti.

## 2. Sensori in fibra ottica per adesivi epossidici

I sensori FBG (acronimo di Fiber Bragg Grating) possono essere usati per la determinazione di concentrazioni di umidità in strati adesivi anche quando l'ammontare di umidità non è più alto del 2% in peso<sup>[9]</sup>.

Uno dei problemi con i polimeri come le resine epossidiche, come già diffusamente esposto sopra, è la loro tendenza ad assorbire dall'ambiente acqua che, in percentuale dell'1%, causa tipicamente, per qualsiasi combinazione resina-indurente, un abbassamento della temperatura  $T_g$  di transizione vetrosa di 10 °C, una perdita di circa il 10% nel modulo conservativo e del 15% nella resistenza meccanica a trazione.

Un reticolo di Bragg è una modulazione permanente e periodica dell'indice di rifrazione del core di una fibra ottica, di cui alcuni esempi sono illustrati in figura 2.1. Ciò si produce esponendo il core della fibra alla figura di diffrazione di una sorgente UV. La lunghezza di un sensore FBG è tipicamente compresa nel range

1-25 mm e dipende dall'applicazione. La perturbazione periodica dell'indice di rifrazione del core permette il verificarsi di scattering coerente per uno stretto intervallo di lunghezze d'onda della luce incidente.

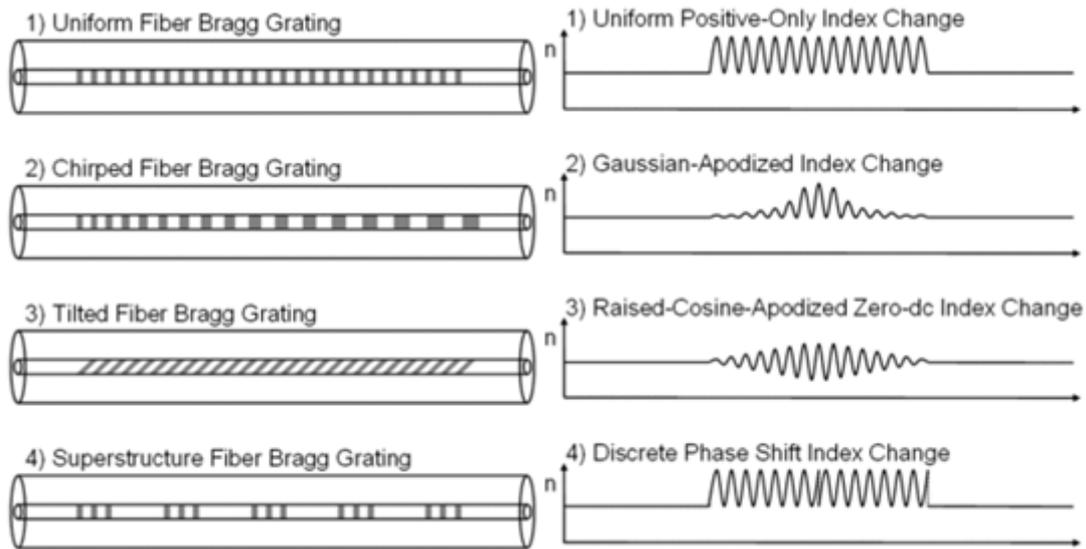


Figura 2.1<sup>[9]</sup>. Morfologie di sensori FBG e relativi andamenti dell'indice di rifrazione con la lunghezza

In questo modo si genera una forte riflessione all'indietro per quell'intervallo di lunghezze d'onda, centrato intorno alla lunghezza d'onda  $\lambda_b$  di massima riflessione (detta *di Bragg*), quando la condizione di risonanza seguente viene soddisfatta:

$$\lambda_b = 2 n_{eff} \Lambda \quad (2.1)$$

dove  $n_{eff}$  è l'indice di rifrazione delle zone perturbate e  $\Lambda$  è la periodicità della deformazione (si veda la figura 2.2).

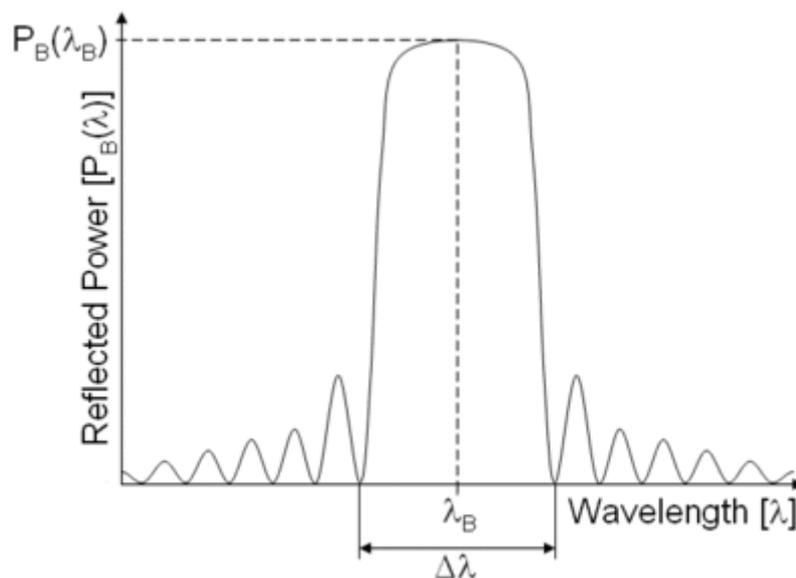


Figura 2.2<sup>[9]</sup>. Caratteristica sensore FBG in riflessione. L'interferenza costruttiva (picco centrale) si verifica solo per uno stretto intervallo di lunghezze d'onda della luce (infrarossa) riflessa all'interfaccia tra il core della fibra e i domini di Bragg

La figura 2.2 mostra un FBG lavorante in riflessione, ovvero il segnale, emesso da una sorgente "bianca" nell'infrarosso, attraversa il reticolo di Bragg e viene parzialmente riflesso all'indietro, per cui le lunghezze d'onda riflesse costituiscono un aumento dell'intensità luminosa vista dallo spettrometro, posto in corrispondenza della sorgente. I domini di Bragg che costituiscono l'FBG riflettono un certo numero di lunghezze d'onda, le quali però non danno luogo ad interferenza costruttiva se non in corrispondenza della lunghezza d'onda di Bragg, la quale è dunque la sola ad essere osservata come picco significativo.

Il cambio di lunghezza d'onda di Bragg dovuto a deformazione e variazioni di temperatura è descritto dalla seguente equazione:

$$\frac{\Delta\lambda_b}{\lambda_b} = (1 - \rho_e)\varepsilon + (\alpha + \varepsilon)\Delta T \quad (2.2)$$

essendo  $\alpha$  il coefficiente di espansione termica,  $\varepsilon$  il coefficiente termoottico,  $\rho$  il coefficiente elastoottico. E' facile verificare empiricamente come, sottoponendo l'FBG a uno sforzo di trazione o compressione (agendo quindi su  $\varepsilon$ ) si abbia uno spostamento del picco corrispondente alla lunghezza d'onda di Bragg. La sensibilità di questi oggetti è tipicamente di 1 pm/  $\mu$ strain.

I sensori FBG possono essere montati sulla superficie di una struttura o incorporati nel materiale di un elemento strutturale durante il processo di fabbricazione. Possono anche essere inclusi in strati adesivi durante il processo di giunzione. I sensori FBG possono essere usati per il monitoraggio dell'invecchiamento termomeccanico delle giunzioni.

Canal et al.<sup>[9]</sup> hanno valutato la possibilità di usare i sensori FBG per monitorare la distribuzione di stress sviluppata lungo la regione di giunzione in provini per single lap shear. I sensori FBG polimerici sono sensibili a umidità, temperatura e deformazione, a differenza dei sensori FBG in vetro di silice che non mostrano alcuna sensibilità all'umidità. Perfino un sensore FBG con coating polimerico mostrò una sensibilità all'umidità 125 volte inferiore a quella degli FBG polimerici.

In particolare, il primo tipo di sensori FBG sensibili all'umidità è basato su fibre ottiche in vetro di silice rivestite con un coating in poliimmide sensibile all'umidità; il tipo più efficace nella rilevazione di umidità è invece quello scritto su PMMA. Altri tipi di fibre ottiche ancora, sono fibre microstrutturate, con numerose cavità piene d'aria lungo il cladding.

Il processo di assorbimento di umidità provoca aumento del volume del materiale. Questo causa a propria volta deformazione che può essere misurata dagli FBG. Gli shift di lunghezza d'onda sono stati usati per misurare gradi di conversione delle resine, coefficienti di espansione termica e per monitorare la deformazione indotta dall'assorbimento di umidità. La risposta degli FBG indica anche la comparsa di

debonding progressivo dopo una sufficiente esposizione all'umidità. I sensori FBG, grazie alle piccole dimensioni, possono essere incorporati (come mostrato in figura 2.3) con modifiche trascurabili delle proprietà meccaniche dei materiali con funzione strutturale, a rilevare percentuali di umidità in campioni epossidici fino al 6% in peso.



Figura 2.3<sup>[9]</sup>. Modalità di inserimento sensori FBG

Nel paper di Cristian Marro Bellot si è invece indagata proprio la potenzialità dei sensori a onda evanescente, che proprio rispetto agli FBG comporterebbero significative riduzioni di costo<sup>[10]</sup>. In particolare, nel lavoro di Marro gli agenti invecchianti erano, a differenza che in questo lavoro, acido cloridrico e acqua di mare (presenza di ioni alcalini e alcalino-terrosi e relativi anioni). L'obiettivo era infatti indagare l'efficacia dei sensori a onda evanescente nel monitoraggio dell'integrità di condotte sommerse in ambiente marino e trasportanti prodotti idrocarburici. Ciò venne fatto attraverso la strumentazione mostrata in figura 2.4.

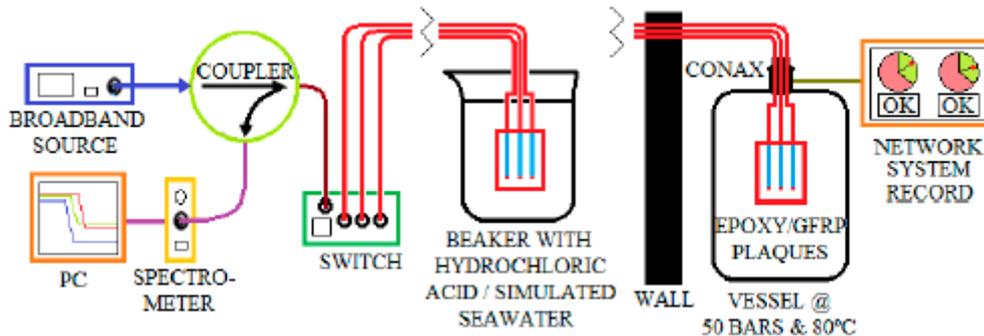


Figura 2.4<sup>[10]</sup>. Strumentazione utilizzata da Cristian Marro Bellot nella sua indagine sui sensori a onda evanescente

### 3. Materiali e metodi

Trattandosi come si è anticipato di sensori in fibra ottica, è opportuna una breve descrizione introduttiva di come una fibra ottica sia strutturata e composta.

Le fibre ottiche sono costituite, nella loro forma commerciale finale, da un filamento a sezione circolare (generalmente in vetro di silice) ottenuto per trafilatura del fuso, e presentante una discontinuità interna di raggio costante tra core (dominio interno, a sezione circolare, in cui è confinata la luce al cui trasporto tali oggetti sono adibiti) e cladding (dominio concentrico al core, a sezione di corona circolare), discontinuità

questa generata per drogaggio differenziale (ad esempio con atomi di Ge) del vetro. Eventualmente (è il caso di questo lavoro), il cladding può essere ulteriormente rivestito da un coating, ad esempio polimerico.

### 3.1 Preparazione dei sensori

A partire da una fibra ottica commerciale (GIF 625 silica multimode fiber, Thorlabs, diametro della fibra 250  $\mu\text{m}$ , diametro del cladding 125  $\mu\text{m}$ , diametro del core 62,5  $\mu\text{m}$ ), si esegue manualmente la prima operazione: quella di peeling, ovvero di rimozione del coating polimerico, per una lunghezza di circa 10 cm. Ciò avviene per mezzo di uno stripper dimensionato apposta per la fibra utilizzata. Tale parte della fibra privata del coating (coincidente, in questo lavoro, con la parte sottoposta ad attacco acido) verrà da qui in avanti denominata “parte sensibile” della fibra.

Dopo il peeling con lo stripper la parte sensibile avrà dunque un diametro di 125  $\mu\text{m}$ . E' altresì possibile immergere la parte terminale delle fibre in acetone prima di effettuare il peeling, ad aumentare la qualità superficiale della parte sensibile. Tale qualità superficiale è importante per la buona riuscita del successivo attacco acido.

A questo punto si lava la parte sensibile con isopropanolo. Si imbeve un panno di carta di isopropanolo e lo si usa per rimuovere manualmente, meccanicamente, i residui di coating polimerico ancora presenti, e ben visibili anche a occhio nudo, sulla parte sensibile. La pulizia della parte sensibile è imperativa, insieme alla sua qualità superficiale, prima dell'attacco acido, e non riguarda solo i residui del coating polimerico, ma anche le particelle di polvere. Contro queste ultime è necessario garantire la pulizia del piano di lavoro ed evitare il contatto tra parte sensibile e qualunque superficie, mantenendola invece “in aria”.

Le fibre sottoposte a peeling e lavate vengono disposte parallelamente su una striscia di nastro adesivo applicato a un supporto di plastica (vedasi la figura 3.1). Il supporto di plastica è conformato in modo da poter essere inserito sull'apertura di un contenitore di acido fluoridrico HF, che servirà per l'attacco acido alla parte sensibile delle fibre. Per fare in modo che la sola parte sensibile delle fibre sia immersa nell'acido, la zona di discontinuità tra fibra “intonsa” e parte sensibile dovrà sporgere di 3 cm oltre il bordo del supporto. A questo punto le fibre vengono immerse in HF perpendicolarmente alla superficie di HF, al fine di rimuovere il cladding e anche parte del core della fibra.



Figura 3.1. Fibre ottiche immerse in HF

### 3.2 Retta di calibrazione per il trattamento della fibra ottica

Come si motiverà in seguito, sarà necessario sottoporre fibre di vetro ad attacco acido, onde ottenere un diametro delle fibre che, nel migliore dei casi, dovrà essere di 55  $\mu\text{m}$ . A tal fine bisogna prima indagare la modalità di azione dell'acido fluoridrico HF sulle fibre.

Dopo aver tagliato la fibra di vetro e rimosso con lo stripper il coating polimerico, si effettua la pulizia del cladding con isopropanolo, per rimuovere i residui del coating polimerico. I passaggi descritti in questa sezione verranno meglio specificati più avanti. Si ripete ciò per 6 gruppi di fibre da 5 fibre ciascuno. La parte terminale, senza coating, di ogni gruppo di 5 fibre viene immersa in acido fluoridrico, estratta dopo un certo tempo ed immersa in acqua distillata.

Il tempo di immersione varia linearmente dal primo gruppo di fibre (5 minuti) al sesto (30 minuti), come da tabella 3.1 e figura 3.2. Viene inoltre eseguita una misurazione del diametro del cladding delle fibre prima dell'immersione in HF, ottenendo valori prossimi a 125  $\mu\text{m}$ , che è il valore "commerciale" per le fibre in questione. Ogni gruppo di fibre viene osservato al microscopio ottico per misurare il diametro residuo del core.

Di quest'ultimo si calcola valor medio e deviazione standard su ogni gruppo. Si effettua la regressione lineare (figura 3.3) sui valori di diametro residuo medio (variabile dipendente) e tempo di immersione (variabile indipendente), quindi l'interpolazione lineare (tabella 3.2) per un valore di diametro residuo pari a 55  $\mu\text{m}$ .

Tabella 3.1. Diametri dopo attacco acido, diametro medio e valori statistici

	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
<b>fibra 1</b>	125,41	117,36	106,99	97,95	88,14	78,76	69,83
<b>fibra 2</b>	125,29	117,65	107,85	97,40	89,19	77,34	68,48
<b>fibra 3</b>	125,33	117,43	107,27	97,12	88,47	78,60	68,55
<b>fibra 4</b>	124,54	116,35	107,89	96,30	89,11	78,45	69,36
<b>fibra 5</b>	125,12	116,83	106,90	98,57	87,12	77,95	68,48
<b>media</b>	125,14	117,12	107,38	97,47	88,41	78,22	68,94
<b>dev.st.</b>	0,35	0,53	0,47	0,86	0,84	0,58	0,62

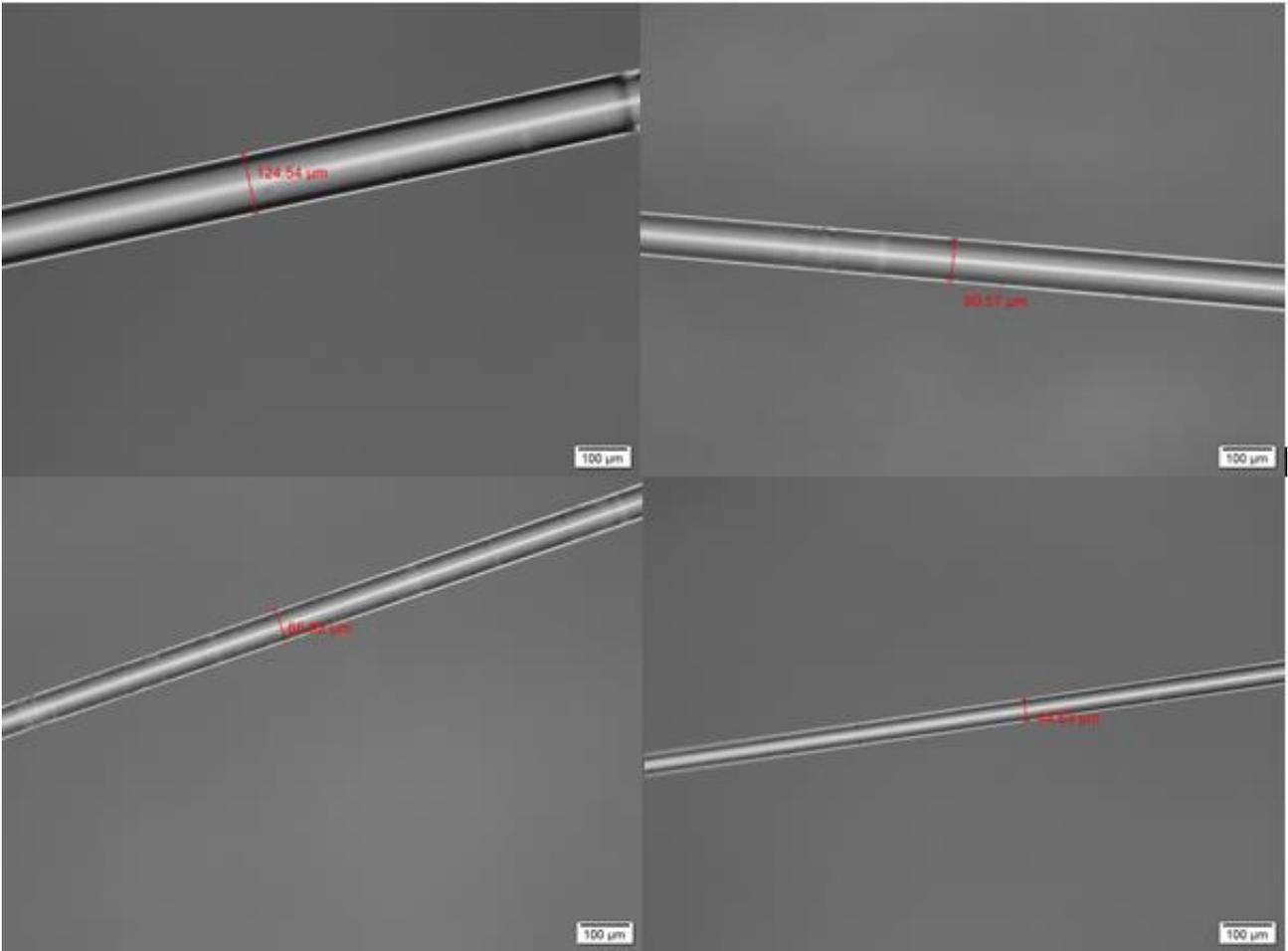


Figura 3.2. Diametro delle fibre dopo 0, 15, 25, 40 min di attacco acido

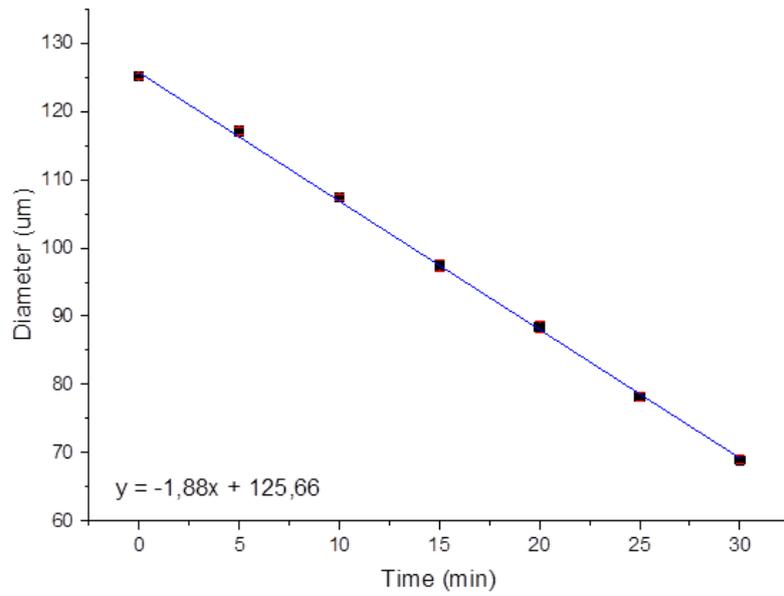


Figura 3.3. Curva di etching (retta di calibrazione), deviazione standard e coefficiente di determinazione

Tabella 3.2. Interpolazione lineare per il diametro ottimo

tempi di immersione (min)	diametro medio( $\mu\text{m}$ )
0	125,14
5	117,12
10	107,38
15	97,47
20	88,41
25	78,22
30	68,94
<b>37,42</b>	<b>55</b>

L'interpolazione ha fornito un tempo di immersione di circa 37 minuti per ottenere un diametro residuo del core di 55  $\mu\text{m}$ . Determinato il tempo di immersione necessario, è possibile procedere alla preparazione dei sensori.

Il diametro di 55  $\mu\text{m}$  è il miglior compromesso tra sensibilità e robustezza della fibra. La sensibilità della parte sensibile, dovuta al fenomeno di onda evanescente, decresce infatti all'aumentare del diametro della parte sensibile, per annullarsi in corrispondenza di un diametro di circa 60  $\mu\text{m}$ , di poco inferiore a quello del core della fibra. Tuttavia, la fragilità della parte sensibile decresce anch'essa col proprio diametro, e di fatto non è possibile tagliare la parte sensibile in maniera accettabile per diametri inferiori ai 50  $\mu\text{m}$ .

### 3.3 Preparazione dei sensori (seconda parte)

Si estraggono le fibre dall'acido e si immerge la parte sensibile in acqua distillata per interrompere l'attacco acido. Si esamina al microscopio ottico il diametro della parte sensibile (figura 3.4). Se il diametro è adeguato si procede al taglio della parte sensibile con taglierina a lama diamantata, perpendicolarmente all'asse della fibra. Il taglio deve essere effettuato ad una distanza, misurata dall'apice del coating polimerico, non inferiore a 60 mm (evanescenza insufficiente) e non superiore a 80 mm (evanescenza eccessiva).

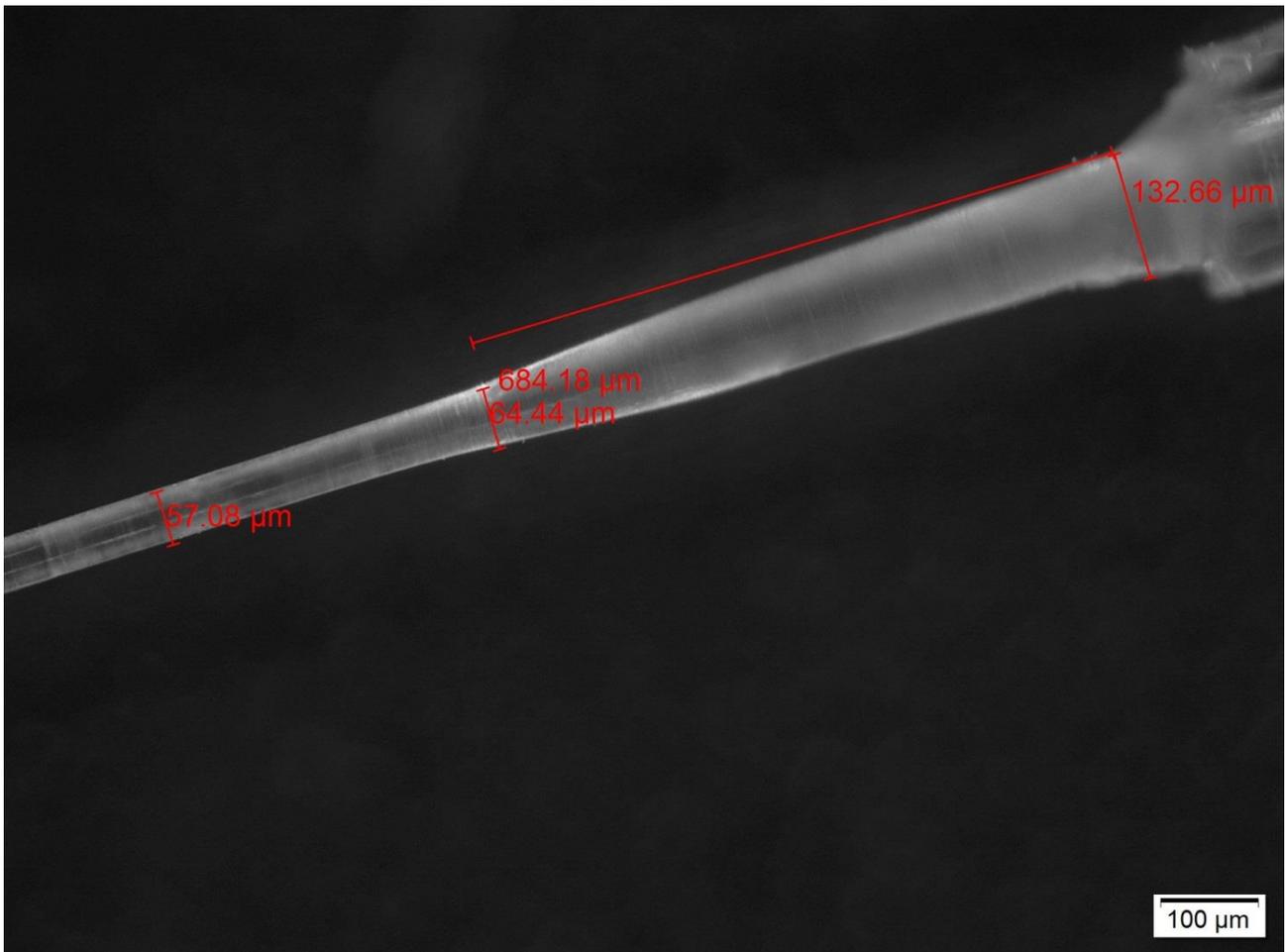


Figura 3.4. Quote al microscopio ottico. Il particolare illustra una fibra per la quale, erroneamente, non coincide la fine del tratto di 250  $\mu\text{m}$  (fibra vergine) e l'inizio del tratto sottoposto a etching (parte sensibile), a generare una zona di transizione a diametro decrescente.

Eseguito il taglio, si osserva la superficie di clivaggio al microscopio ottico (figura 3.5). Se tale superficie appare piana, perpendicolare all'asse della fibra e priva di difetti significativi, la fibra è pronta per la deposizione con reagente di Tollens. Altrimenti si esegue un nuovo tentativo di taglio (se la lunghezza della parte sensibile della fibra lo permette). La superficie di clivaggio dovrà infatti divenire una superficie riflettente per il segnale luminoso incidente perpendicolarmente a tale superficie.

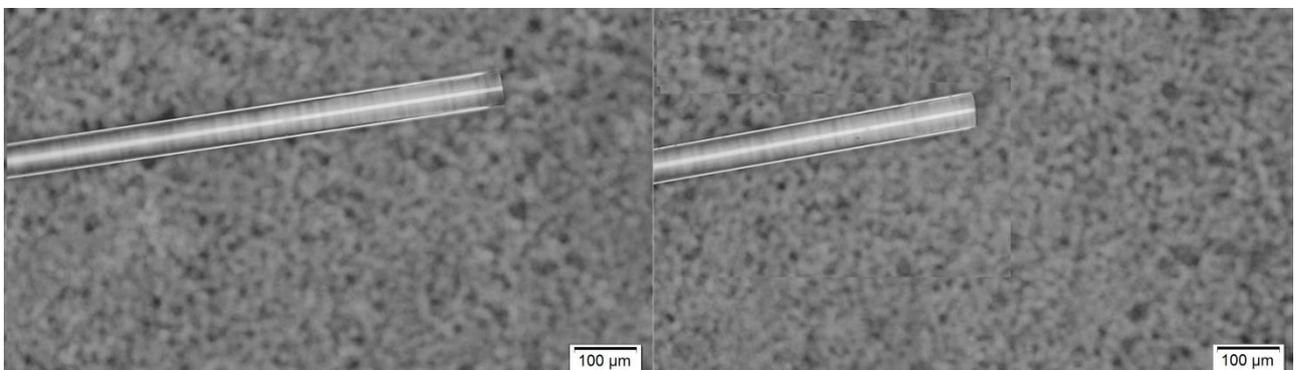


Figura 3.5. Due esempi di tagli eseguiti con successo. Notare la perpendicolarità del taglio rispetto all'asse della fibra, l'assenza di difetti significativi e la planarità del taglio

Si passa alla preparazione del reagente di Tollens (figura 3.6). Si preparano 4 soluzioni acquose: idrossido di potassio (KOH) 0,8 M, destrosio 0,05 M, cloruro di stagno diidrato ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) al 2% in peso, di nitrato di

argento ( $\text{AgNO}_3$ ) 0,1 M. La pesa dei reagenti avviene con bilancia elettronica (in grammi) a quattro cifre decimali. L'aggiunta di acqua avviene tramite cilindro graduato in ml montato su porcellino (propipetta).



Figura 3.6. Reazione di Tollens: materiale

Le operazioni descritte nel seguito avvengono sotto cappa. Si immerge nella soluzione di  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  la sezione delle fibre tagliata con la taglierina (figura 3.7), mantenendo in agitazione magnetica per 3-5 minuti. Ciò servirà a funzionalizzare il vetro di silice per l'adsorbimento di argento metallico, secondo il meccanismo mostrato in figura.

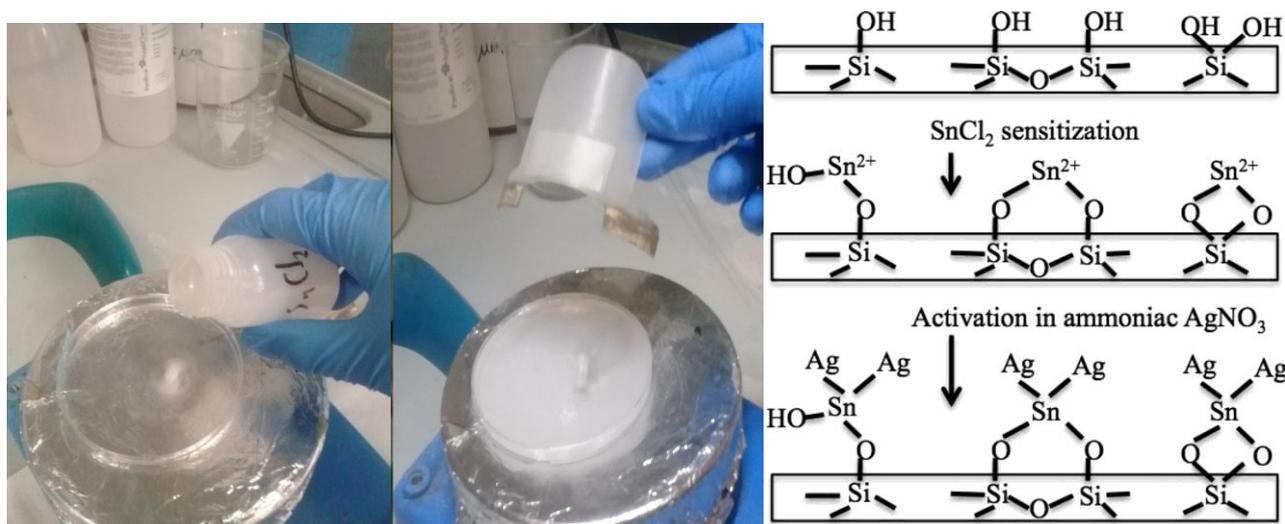


Figura 3.7. Agitatore magnetico e aggiunta di  $\text{SnCl}_2$ ; meccanismo di funzionalizzazione della silice e adsorbimento di Ag

Si aggiunge goccia a goccia, con una pipetta, una soluzione di idrossido di ammonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) alla soluzione di nitrato di argento, la quale assume dapprima colorazione scura, per poi tornare ad essere trasparente (figura 3.8). Ciò è dovuto all'iniziale precipitazione di idrossido d'argento  $\text{AgOH}$ , che viene poi ridissolto completamente con l'ulteriore aggiunta di  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{NH}_4^+$  sottrae  $\text{OH}^-$  dall'equilibrio  $\text{AgOH} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$ ).



Figura 3.8. Aggiunta goccia a goccia di  $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$  in  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$

Non appena ciò accade, si sospende l'aggiunta di  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Si versa quindi la soluzione di  $\text{KOH}$  in quella di  $\text{AgOH}$ . Il precipitato scuro  $\text{Ag}_2\text{O}$  si forma nuovamente (figura 3.9), e nuovamente viene solubilizzato aggiungendo soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  con la pipetta, fino a trasparenza.

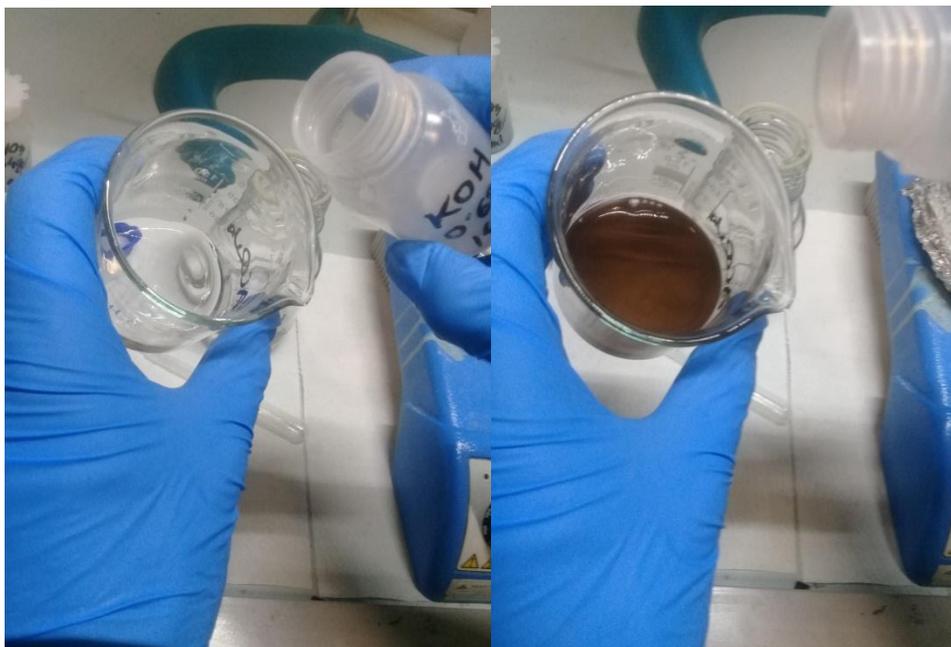


Figura 3.9. Aggiunta della soluzione di  $\text{KOH}$  e formazione del precipitato

Si rimuovono le fibre dalla soluzione di  $\text{SnCl}_2$  e le si pone in quella di  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{KOH}$ , mantenendo in agitazione magnetica. Si aggiunge la soluzione di destrosio, a ridurre l'argento (vedasi la figura 3.11). Si

osserva la deposizione di uno specchio di argento su ogni superficie a contatto con la soluzione, comprese le parti sensibili delle fibre (figura 3.10). Va considerato che la lunghezza della fibra coperta da Ag (da 1 a 5 millimetri) andrà “decurtata” dalla lunghezza della parte sensibile.

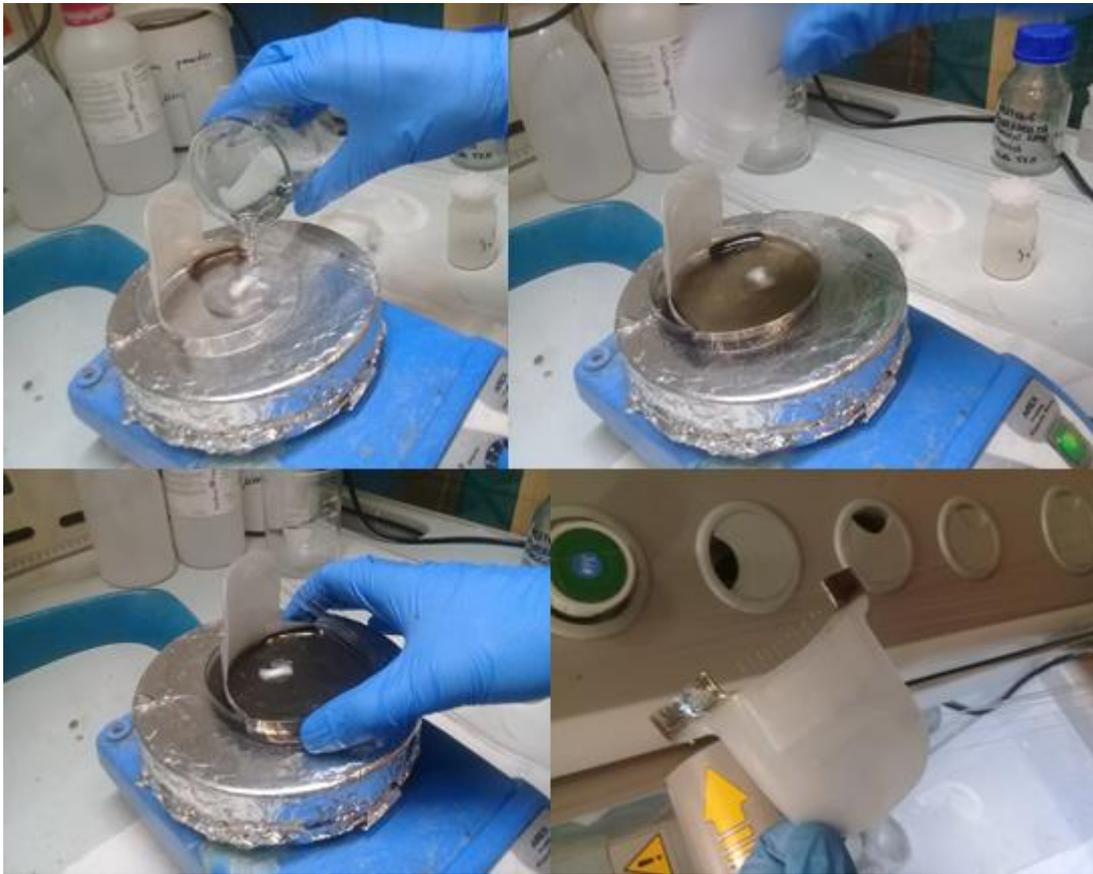


Figura 3.10. Reazione di Tollens

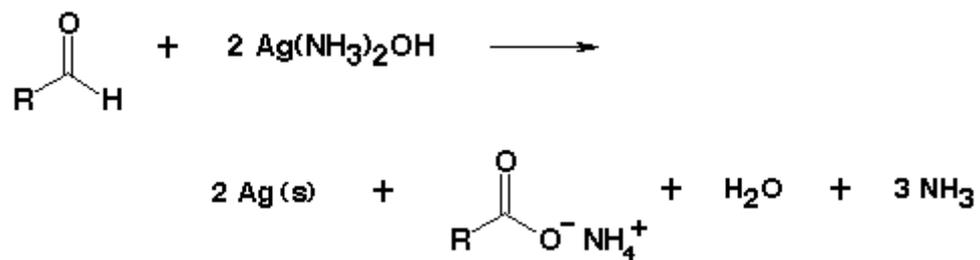


Figura 3.11. Reagente di Tollens. Reazione complessiva

Dopo 3-5 minuti, si rimuovono i sensori e si lasciano asciugare per 3-6 ore (figura 3.12).



Figura 3.12. Asciugatura dello specchio d'argento

Quindi, si procede alla misurazione del segnale. Per fare ciò si esegue il peeling con lo stripper e pulizia con isopropanolo dell'estremità della fibra non sensibile. Dopodiché, si inserisce l'estremità non sensibile nell'apposito afferraggio. Tale afferraggio viene connesso a una sorgente ottica (700-1800 nm di lunghezza d'onda) e ad uno spettrometro per la lettura del segnale rilevato dal sensore (tra i soli 1500 e 1600 nm di lunghezza d'onda), previa registrazione del segnale di un "reference mirror" (in rosso nella successiva figura 3.13) riflettente il 100% della radiazione luminosa ivi incidente.

Solo i sensori che presentano un segnale pari ad almeno il 90% del segnale del reference mirror potranno passare alla successiva fase di embedding (inserimento del sensore nella resina epossidica di cui si dovrà monitorare l'assorbimento di umidità). Infatti il segnale riflesso dal singolo sensore perderà il 20-30% di intensità in seguito all'immersione nella resina (a causa della flessione della fibra e al danneggiamento dello specchio d'argento), ma se l'intensità massima del segnale scende troppo non si registrerà, come invece ci si aspetta, alcuna variazione del segnale nel corso del test di immersione.

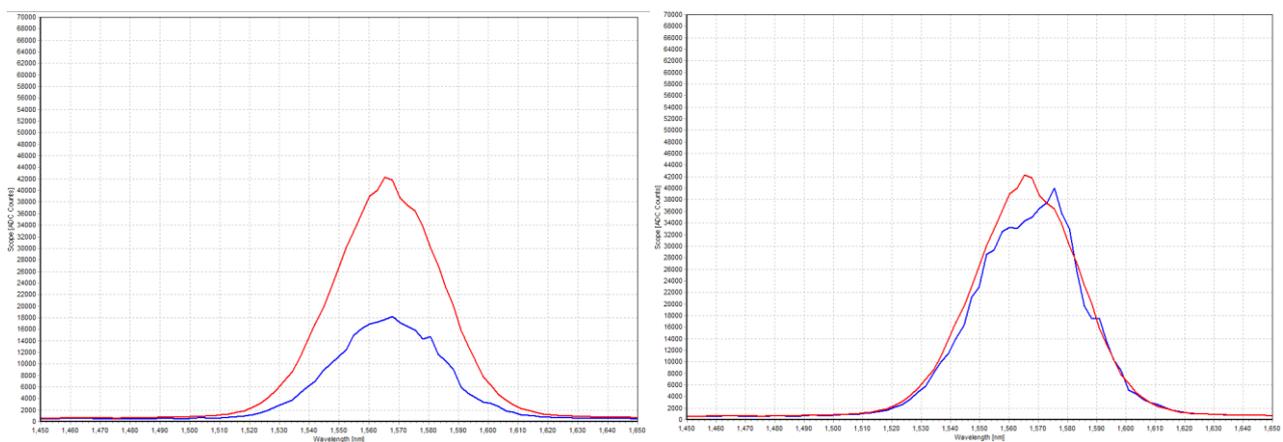


Figura 3.13. Segnale non sufficiente (a sinistra) e sufficiente (a destra)

### 3.4 Legge di Fick e test di diffusione

L'obiettivo è calcolare la costante di diffusione (unidimensionale lungo la direzione z parallela allo spessore) del materiale, e da essa il tempo necessario per la permeazione, da parte dell'acqua, di un certo spessore. Tale dato sarà poi confrontabile con il tempo necessario ai segnali registrati dai sensori in fibra ottica per diminuire, segnalando l'ingresso di acqua fino alla parte sensibile della fibra.

La costante di diffusione del materiale, in questo studio una resina epossidica, viene determinata come segue<sup>[11]</sup>:

$$D_z = \pi \left( \frac{h_t}{4M_{eq}} \right)^2 \left( \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (3.1)$$

dove  $h_t$  è lo spessore del campione,  $M_e$  il contenuto di acqua in condizioni di saturazione,  $M_1$  ed  $M_2$  i contenuti di acqua misurati dopo gli intervalli di tempo  $t_1$  e  $t_2$ , presi sul tratto lineare della curva. Il campione, di forma parallelepipedica, viene dimensionato con spessore molto ridotto rispetto alle altre dimensioni per rendere trascurabile il contributo della diffusione attraverso le facce laterali del campione (quelle con una dimensione pari allo spessore). Inoltre, i campioni devono avere una massa sufficientemente grande, per ridurre l'errore relativo sulla misurazione (gravimetrica) del contenuto di acqua assorbito.

I campioni preparati in questo studio, di dimensioni 60x60x1 mm, sono stati ottenuti colando bisfenolo-a diglicidil etero, mescolato al reticolante in rapporto 100:20, in stampi in gomma siliconica precedentemente preparati utilizzando un negativo metallico con le dimensioni sopra riportate incollato entro un contenitore in carta (si veda la figura 3.14). Rispetto al bisfenolo usato per eseguire l'embedding dei sensori, sottoposto a svuoto per soli 30 minuti, il bisfenolo per i campioni da diffusione ha dovuto essere sottoposto a svuoto per 2-3 ore durante la reticolazione.



Figura 3.14. Preforma e stampo finito (sinistra), due stampi a sezione quadrata con campioni estratti (al centro), i tre campioni usati per la prova di diffusione dopo lucidatura (a destra)

In particolare, dopo circa 30 minuti di svuoto prima della colata, gli stampi sono stati a loro volta posti sotto vuoto successivamente alla colata della resina per eliminare le inclusioni d'aria. Dopodiché gli stampi sono stati posti in forno a 80°C per completare la reticolazione della resina. In assenza dell'operazione di svuoto prolungato, i campioni da test di diffusione presentavano un contenuto troppo elevato di inclusioni di aria per non inficiare in modo importante la costante di diffusione dell'acqua.

Le condizioni (tempo, temperatura, modalità di esposizione) del test di diffusione sono state selezionate in base alla letteratura già esistente sull'argomento, in particolare il lavoro di B. Paige Blackburn et al. "Effects of hygrothermal conditioning on epoxy adhesives used in FRP composites" <sup>[12]</sup>.

### 3.5 Bisfenolo-a diglicidil-etere

La maggior parte delle resine epossidiche disponibili commercialmente sono oligomeri del diglicidil-etere di bisfenolo a (DGEBA) <sup>[13]</sup> (figura 3.15). Una resina epossidica diventa un polimero termoindurente insolubile quando reagisce con un agente reticolante, detto anche indurente. In questo studio si è utilizzato come agente reticolante la tetrapentilammina, essendo le ammine uno degli agenti reticolanti più comuni per le resine epossidiche.

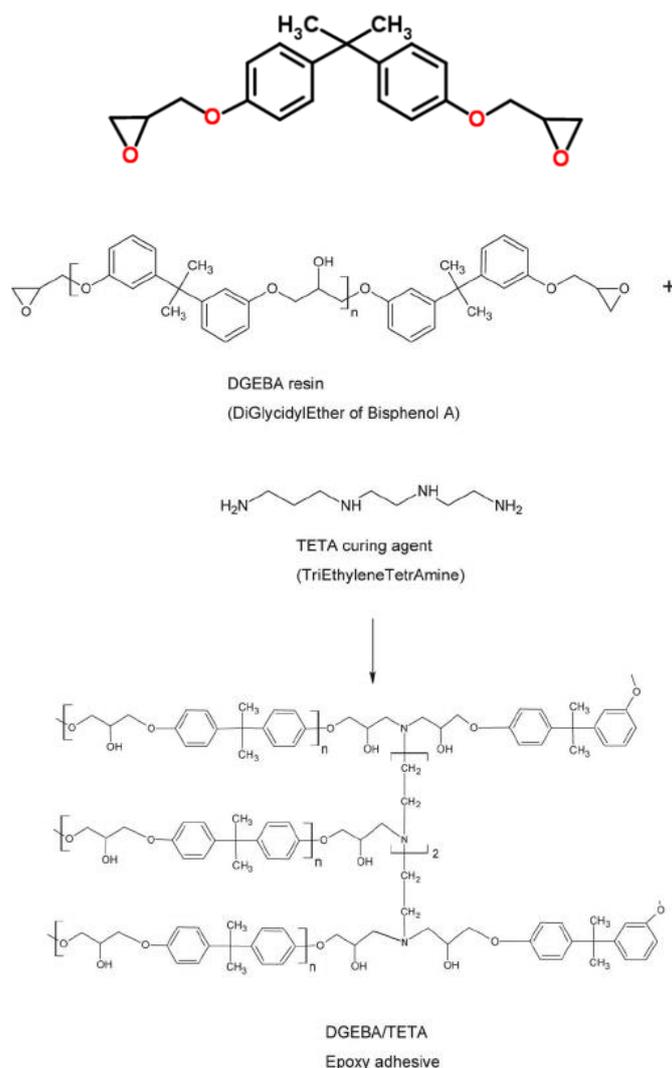


Figura 3.15 <sup>[14][15]</sup>. Bisfenolo a: monomero, polimero non reticolato, reazione di reticolazione

Le resine epossidiche sono i principali polimeri termoindurenti utilizzati come adesivi nell'industria aerospaziale. Esse combinano un gran numero di eccellenti proprietà, quali resistenza meccanica, alta

adesione e stabilità chimica. Di seguito alcune proprietà del bisfenolo a diglicidil etero, la resina utilizzata in questo studio<sup>[15]</sup>.

Tabella 3.3. Proprietà DGEBA

Densità	1.16-1.19 g ml <sup>-1</sup>
T <sub>g</sub>	371-373 K

### 3.6 Embedding sensore con bisfenolo

La resina epossidica viene mescolata con agente reticolante in proporzione 100:20. Per eliminare le bolle d'aria incluse durante il mescolamento, la miscela è sottoposta a svuoto in autoclave per circa 30 minuti.

A questo punto si esegue l'embedding del sensore in fibra ottica nel polimero in fase di reticolazione. Il polimero viene steso manualmente su un substrato in alluminio, la parte sensibile della fibra viene adagiata sul primo strato di polimero, quindi viene ricoperta con altro polimero, avendo cura di non creare uno strato troppo spesso per facilitare la diffusione di acqua. Un manicotto plastico viene infilato sulla fibra, in corrispondenza della transizione tra la fibra non attaccata e la parte sensibile, a proteggere meccanicamente tale zona (figura 3.16).



Figura 3.16. Substrati in alluminio prima e dopo embedding e reticolazione

Il substrato di alluminio viene posto su piatto riscaldante mantenuto alla temperatura di 80°C per tre ore per completare la reticolazione.

### 3.7 Registrazione del segnale e verifica della reversibilità dell'assorbimento

Una volta eseguito l'embedding si passa alla vera e propria messa in opera del sensore. A tal fine il substrato in alluminio su cui è posta la resina in cui è immersa la fibra viene a sua volta immerso in acqua distillata mantenuta alla temperatura di 80°C. La fibra viene connessa, con la stessa modalità descritta per la misurazione del segnale riflesso dai singoli sensori, allo strumento di misura (sorgente e spettrometro). Lo strumento effettua misurazioni con frequenza dell'ordine di 10 Hz.

Il programma Avasoft8 consente, oltre alla visualizzazione "in diretta" dello spettro registrato, anche la registrazione degli spettri rilevati durante l'esperimento. Tale registrazione avviene secondo i parametri immessi dall'utente: tempo di attesa tra la prima misurazione e la prima registrazione, tempo tra una registrazione e quella successiva (frequenza delle registrazioni), numero totale di registrazioni effettuate. Per tali tre parametri i valori scelti sono stati rispettivamente 5 minuti, 10 minuti e 2000 registrazioni.

Registrata la risposta del sensore si estraggono i sensori dall'acqua e li si lascia asciugare, a temperatura ambiente per circa 48 h o su piastra riscaldata a 80°C per 3-4 ore. Quindi si procede nuovamente alla misurazione del segnale.

### 3.8 Sezione substrato-adesivo-sensore

Una volta registrati caduta del segnale e (parziale) recupero dopo essiccazione, si è proceduto a sezionare con troncatrice raffreddata ad acqua (figura 3.17) substrati e sensori, al fine di valutare, con l'ausilio del microscopio ottico, la profondità di immersione della parte sensibile delle fibre all'interno della resina. La profondità, misurata, della parte sensibile delle fibre è stata successivamente confrontata con la distanza, calcolata, di penetrazione dell'acqua in seno alla resina epossidica dopo un tempo pari a quello, misurato, di caduta del segnale. Tale calcolo prende le mosse dalla costante di diffusione dell'acqua nella resina calcolata dal test di diffusione.



Figura 3.17. Troncatrice raffreddata ad acqua e risultato dei tagli per l'osservazione al microscopio ottico

### 3.9 Caratterizzazione meccanica delle giunzioni

La caratterizzazione meccanica delle giunzioni viene eseguita prima e dopo invecchiamento. Ad essere caratterizzate sono giunzioni quadrate alluminio-bisfenolo-alluminio (figura 3.18). Le placche di alluminio

(lega AW 707), di dimensione 25x25x3 mm sono state lucidate su entrambe le facce di base, con macchina lucidatrice rotante, avendo cura di lasciarvi una certa rugosità superficiale ad aumentare l'adesione della colla. Le placche vengono quindi sovrapposte a due a due per una certa lunghezza (10-15 mm) di un lato da 25 mm. Proprio in questa area di sovrapposizione viene interposta la resina epossidica, la quale ha subito le consuete operazioni di pesatura di monomero e reticolante, mescola e svuoto. Gli altri due lati di base vengono fatti corrispondere, anche con l'ausilio di un lingotto cui esse vengono giustapposte come mostrato in figura. Tra il lingotto e le giunzioni viene posto un foglio di carta per evitare che le giunzioni rimangano incollate al lingotto. Il tutto è posto su piastra riscaldante che, a 80°C, provocherà la reticolazione della resina.



Figura 3.18. Stesura del bisfenolo sulle placche di alluminio , reticolazione e giunzioni finite

La caratterizzazione meccanica avviene, con un adattamento alla normativa ASTM D5868, tramite un test denominato single lap offset (SLO, figura 3.19), qui svolto in compressione: le placche di alluminio vengono sovrapposte per metà della loro dimensione maggiore e parallelamente alla stessa, il polimero non reticolato viene interposto tra di esse.

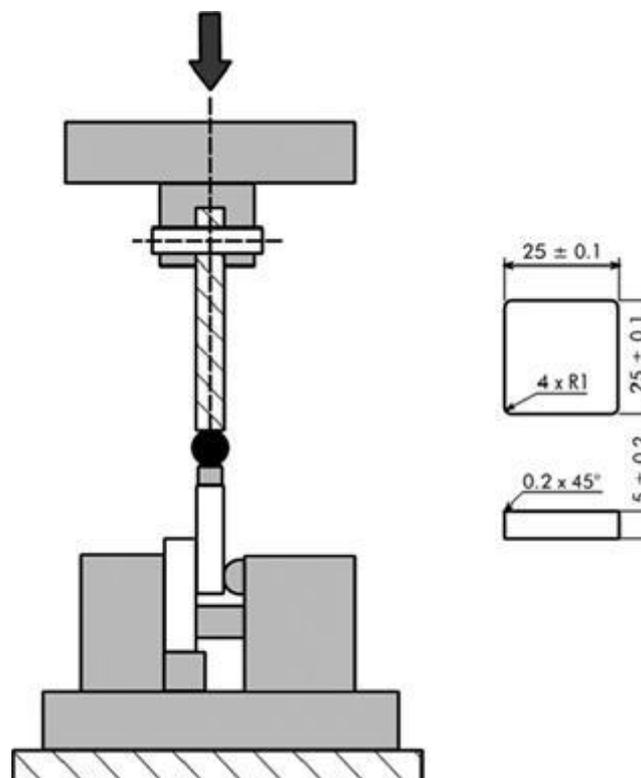


Figura 3.19<sup>[16]</sup>. Test meccanico di SLO effettuato al politecnico di Torino, geometria dei substrati costituenti la giunzione

## 4. Risultati e discussione

### 4.1 Risultati del test di diffusione

Si sono svolte misure di diffusione tramite metodo gravimetrico, descritto nella parte sperimentale, su campioni di resina epossidica reticolata. Le curve gravimetriche vengono riportate in Figura 4.1.

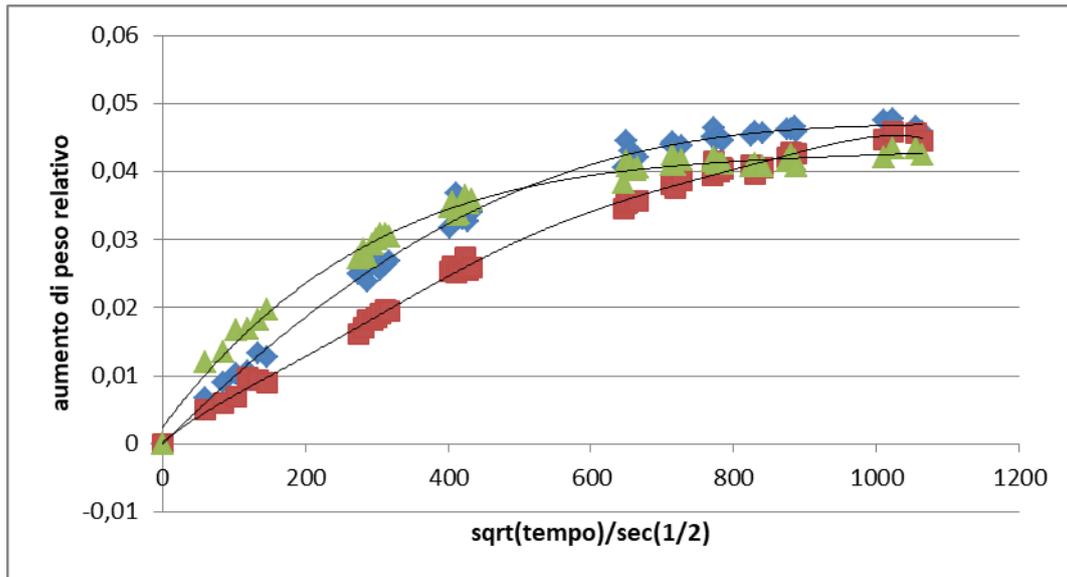


Figura 4.1. Rilevazione gravimetrica periodica sui tre campioni in resina epossidica

Il calcolo per la determinazione del coefficiente di diffusione (si veda l'equazione 3.1 a pag. 37) è stato effettuato con i valori di peso rilevati gravimetricamente, in particolare con i valori di aumento relativo di massa dopo 24 e 6 ore, i quali si situano (ove la variabile indipendente del grafico sia la radice del tempo) ampiamente entro il tratto lineare. Per il valore di  $M_{eq}$  si è preso non l'ultimo valore di peso misurato, bensì si è calcolata la media aritmetica degli ultimi 8 valori di peso rilevati (non tutti riportati in figura 3.21) per una maggiore accuratezza. Lo spessore  $h_t$  dei tre campioni è stato anch'esso calcolato come media aritmetica della misura dello spessore del singolo campione su quattro punti distinti, simmetrici rispetto al centro di ciascun campione.

Il valore medio della diffusività sui tre campioni (utilizzato nei calcoli di stima temporale sui sensori, riportati più avanti) è risultato  $1,32E-12 \text{ m}^2/\text{s}$  con un'incertezza di  $6,30E-13 \text{ m}^2/\text{s}$  (50%).

### 4.2 Reticolazione dell'adesivo e proprietà

Di seguito (figura 4.2) i risultati della DMTA su un campione di bisfenolo reticolato nelle condizioni sopra citate. La curva di  $\tan\delta$  mostra un massimo in prossimità di  $124 \text{ }^\circ\text{C}$ , che per convenzione definisce la  $T_g$  del materiale reticolato.

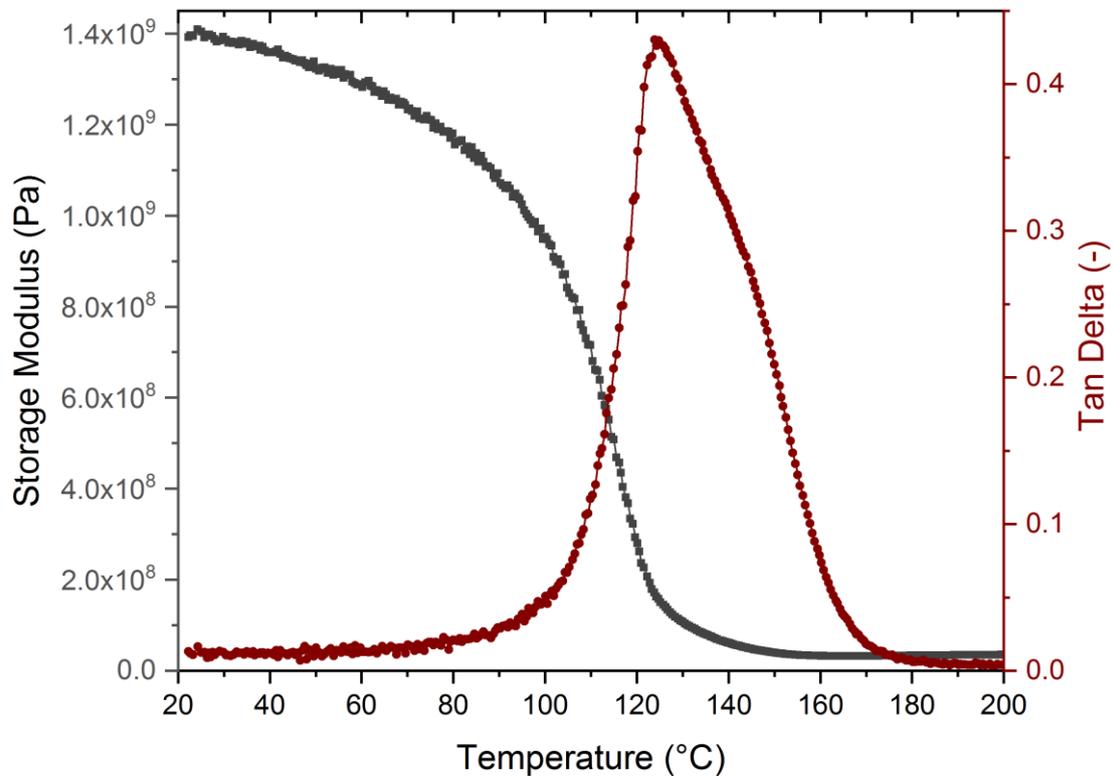


Figura 4.2. Risultato dell'analisi dinamo-meccanica su campione in bisfenolo-a diglicidilietere

### 4.3 Monitoraggio tramite sensori

Allo scopo di monitorare la diffusione dell'acqua all'interno della resina epossidica, i campioni reticolati contenenti il sensore ottico sono stati immersi in acqua e si è seguito, nel tempo, l'evoluzione dello spettro ottico del sensore. In Figura 4.3 e 4.4 è evidente come il segnale centrato a 1575 nm diminuisca nel tempo. Questa caduta del segnale è da attribuire alla presenza dell'acqua, secondo un fenomeno non del tutto chiarificato, ma dovuto probabilmente ad un cambiamento dell'indice di rifrazione nel dintorno della fibra o comunque ad un'interazione dell'acqua con la porzione sensibile della fibra ottica.

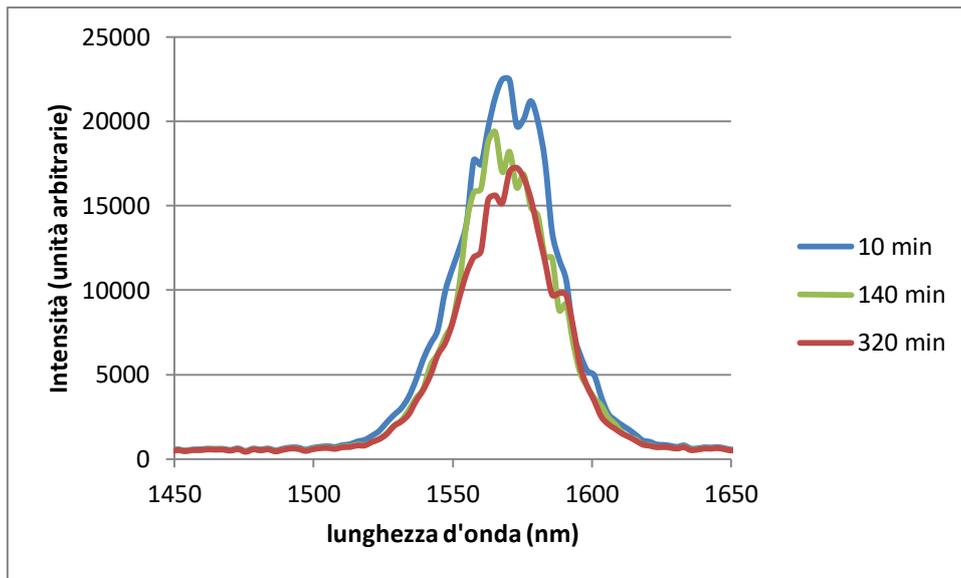


Figura 4.3. Spettri registrati per differenti tempi di immersione (primo sensore)

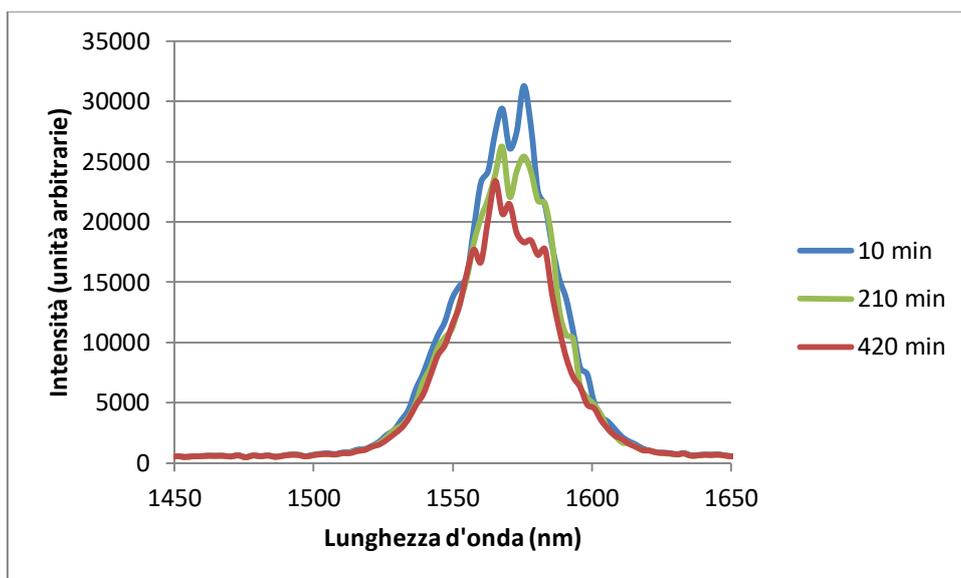
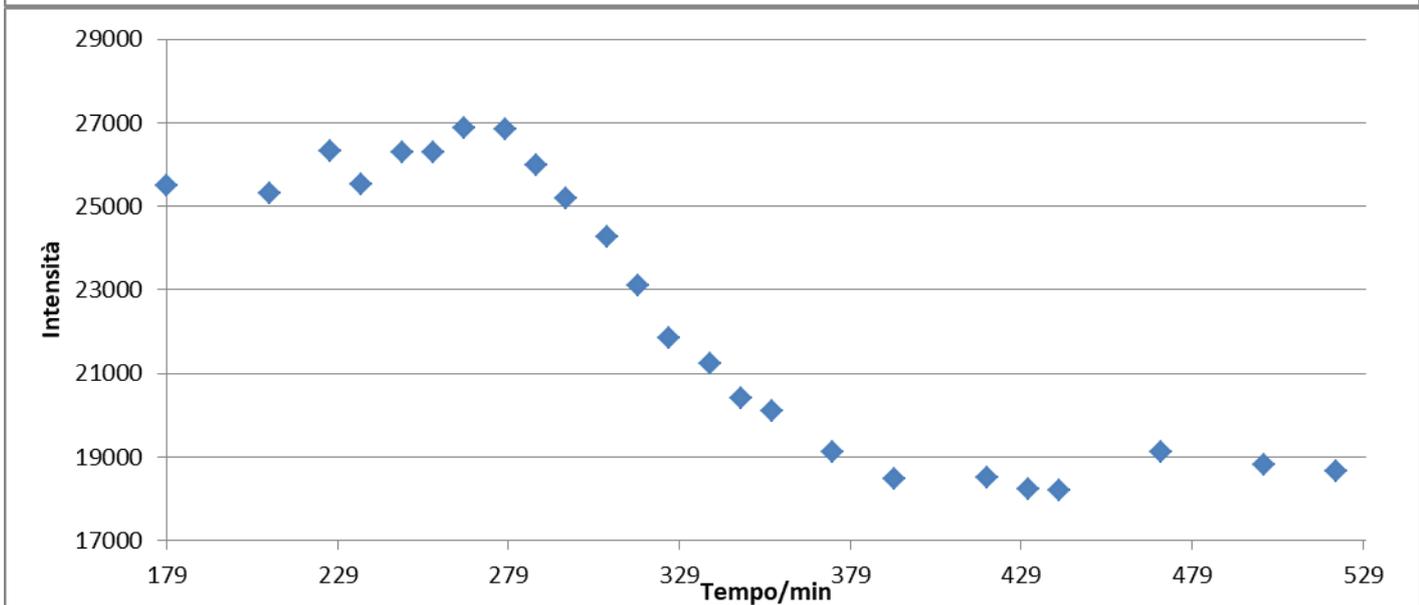
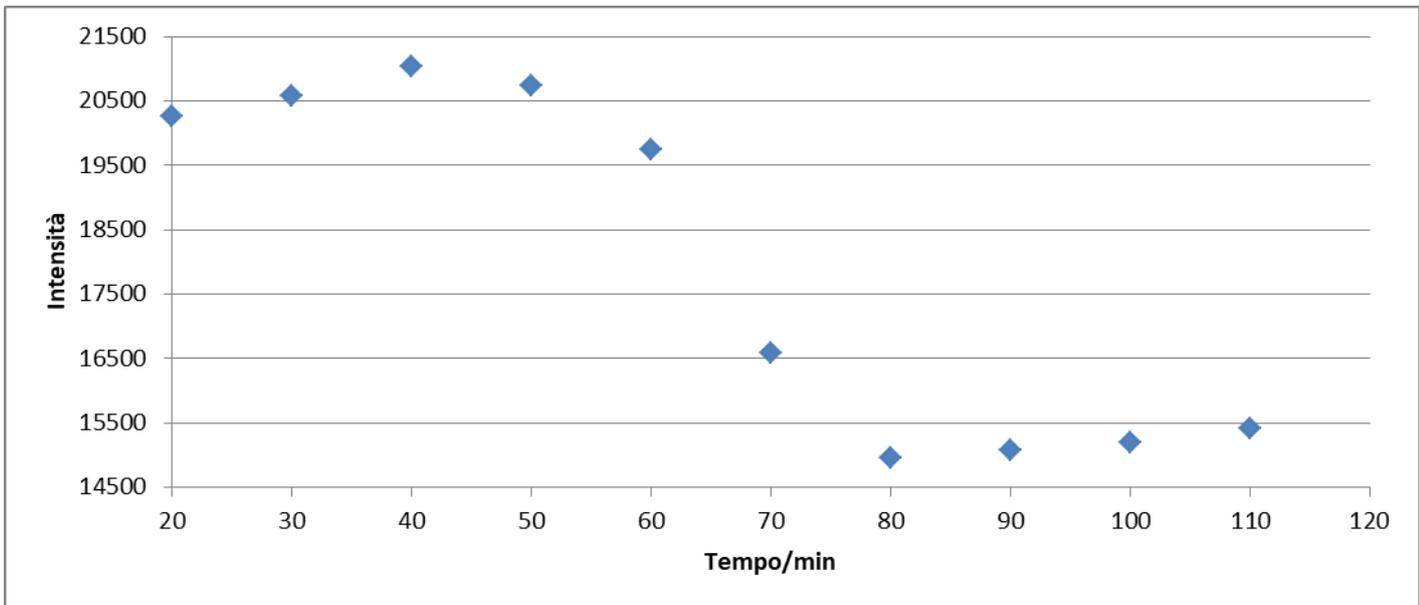
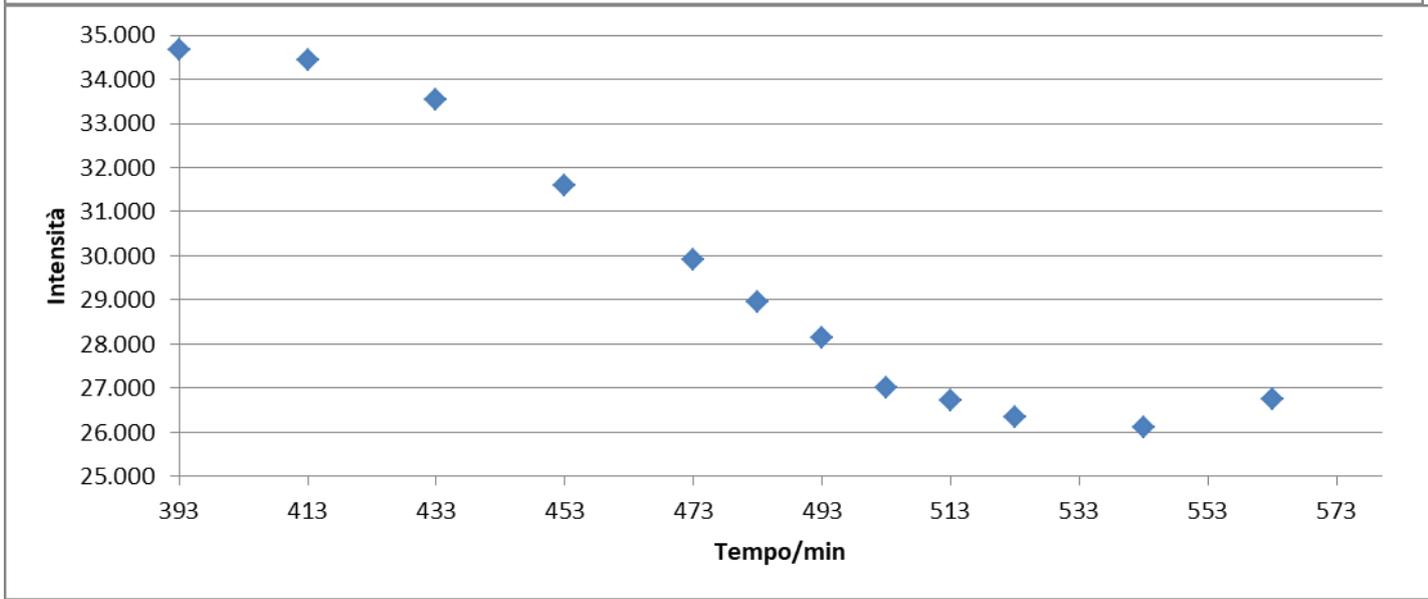
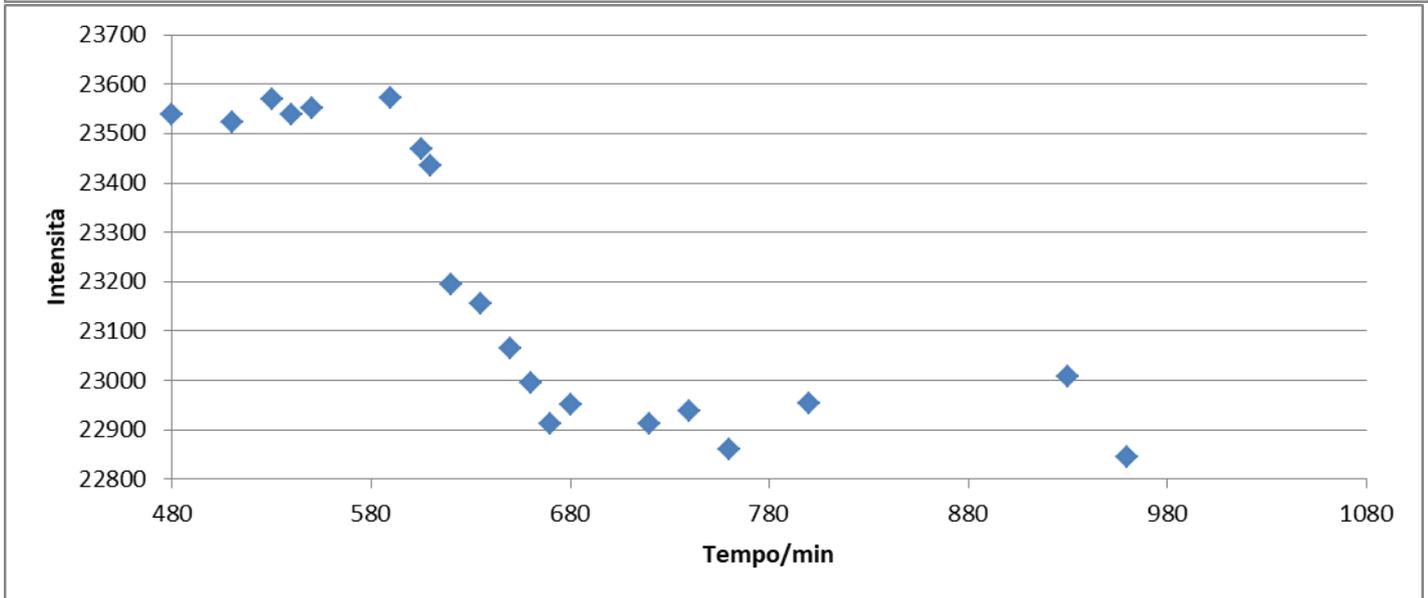
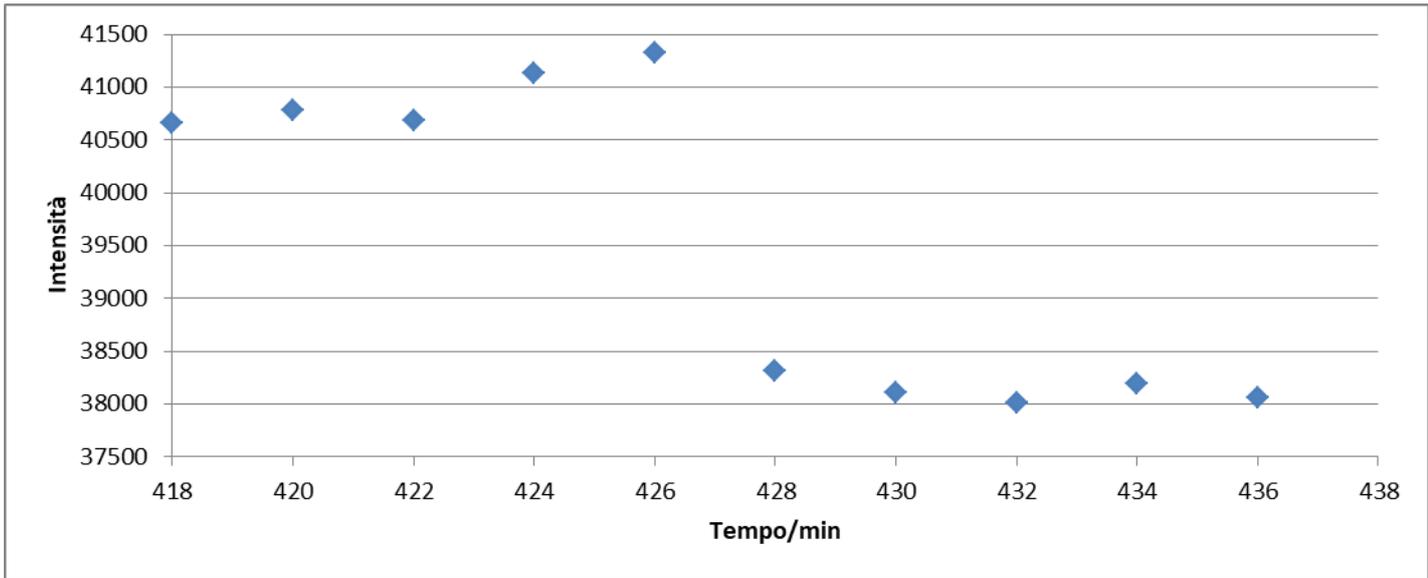


Figura 4.4. Spettri registrati per differenti tempi di immersione (secondo sensore)

Si è successivamente diagrammata l'intensità del segnale (figure da 4.5 a 4.11), per una data lunghezza d'onda (1575 nm, in prossimità della quale si attesta il massimo assoluto dello spettro in ogni istante), in funzione del tempo, per un intervallo temporale centrato intorno alla risposta del sensore, ad evidenziare la caduta del segnale in quel lasso di tempo.





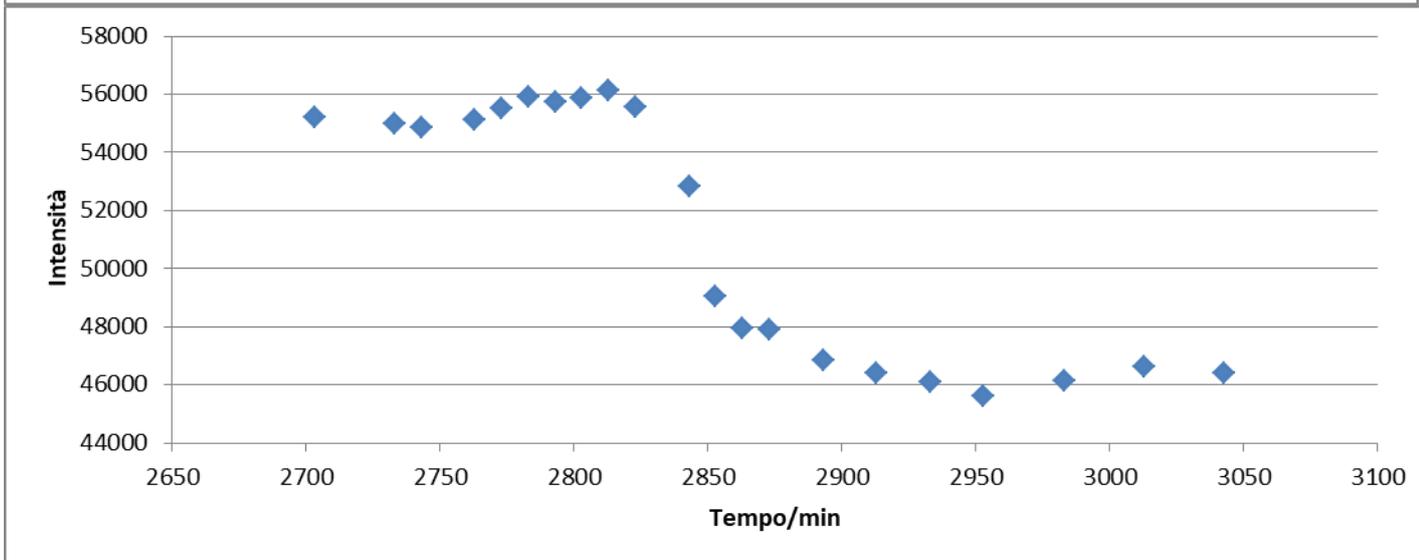
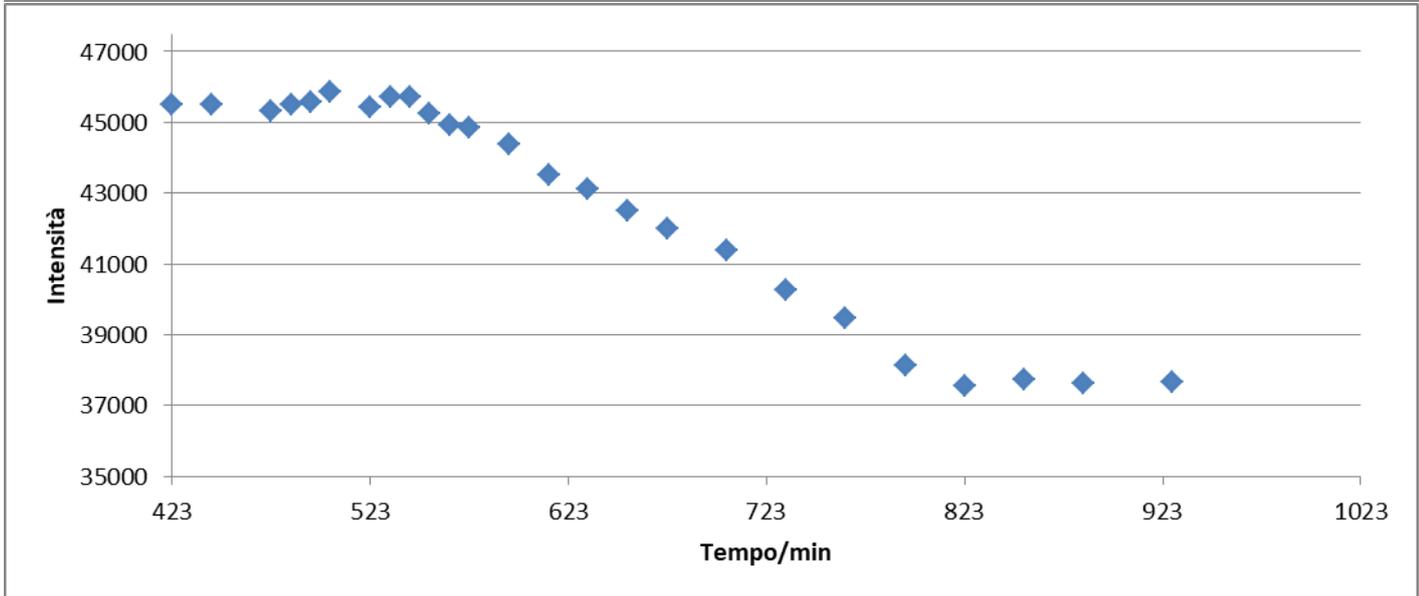
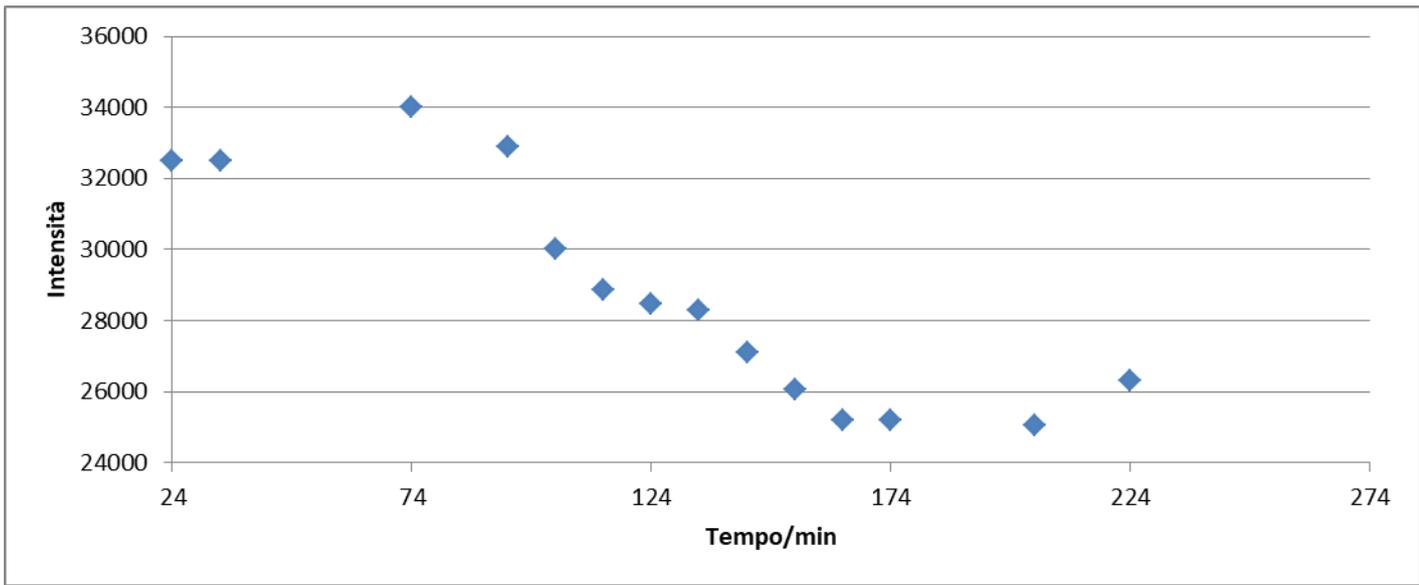


Figure 4.5-4.11. Grafici intensità-tempo per tutti i sensori testati. L'intensità è quella del segnale a 1575 nm di lunghezza d'onda della luce inviata dalla sorgente

L'esito del test è stato positivo allorché si è registrata una diminuzione del segnale (diminuzione di intensità massima e area del picco) in corrispondenza del raggiungimento della parte sensibile della fibra da parte dell'acqua. Il segnale non diminuisce a zero, ovvero al valore del rumore dello strumento di misurazione. Tale diminuzione (10-30% del segnale iniziale) è dovuta alla variazione di proprietà ottiche della resina in seguito alla permeazione, in seguito alla quale una parte della luce, per i numeri d'onda nell'infrarosso, passa dalla fibra ottica alla resina, invece che permanere all'interno della fibra per giungere allo spettrometro. L'ordine di grandezza del tempo di caduta del segnale è di 1-10 h per uno spessore di resina di 0.2-0.5 mm.

Una prova (seppur solo qualitativa) del fatto che la caduta del segnale avvenga proprio in virtù del sensore, e non per altri fattori contingenti, è il fatto che, come si può osservare nei grafici intensità-tempo sopra riportati, il sensore 8, l'ultimo ad essere stato testato per questo lavoro, ha impiegato un tempo (circa 48 ore) notevolmente superiore agli altri per comunicare allo spettrometro un'attenuazione del segnale. Infatti tale sensore è stato ricoperto con uno strato di bisfenolo molto più spesso degli altri sensori (1,4 mm), proprio per verificare che il tempo di caduta del segnale maggiorasse per il maggior tempo impiegato dall'acqua a raggiungere la parte sensibile della fibra.

#### **4.4 Sezioni, stima temporale e confronto coi tempi misurati**

Si riporta in figura 4.12 un esempio delle immagini ottenute al microscopio ottico della sezione di uno dei substrati di alluminio.

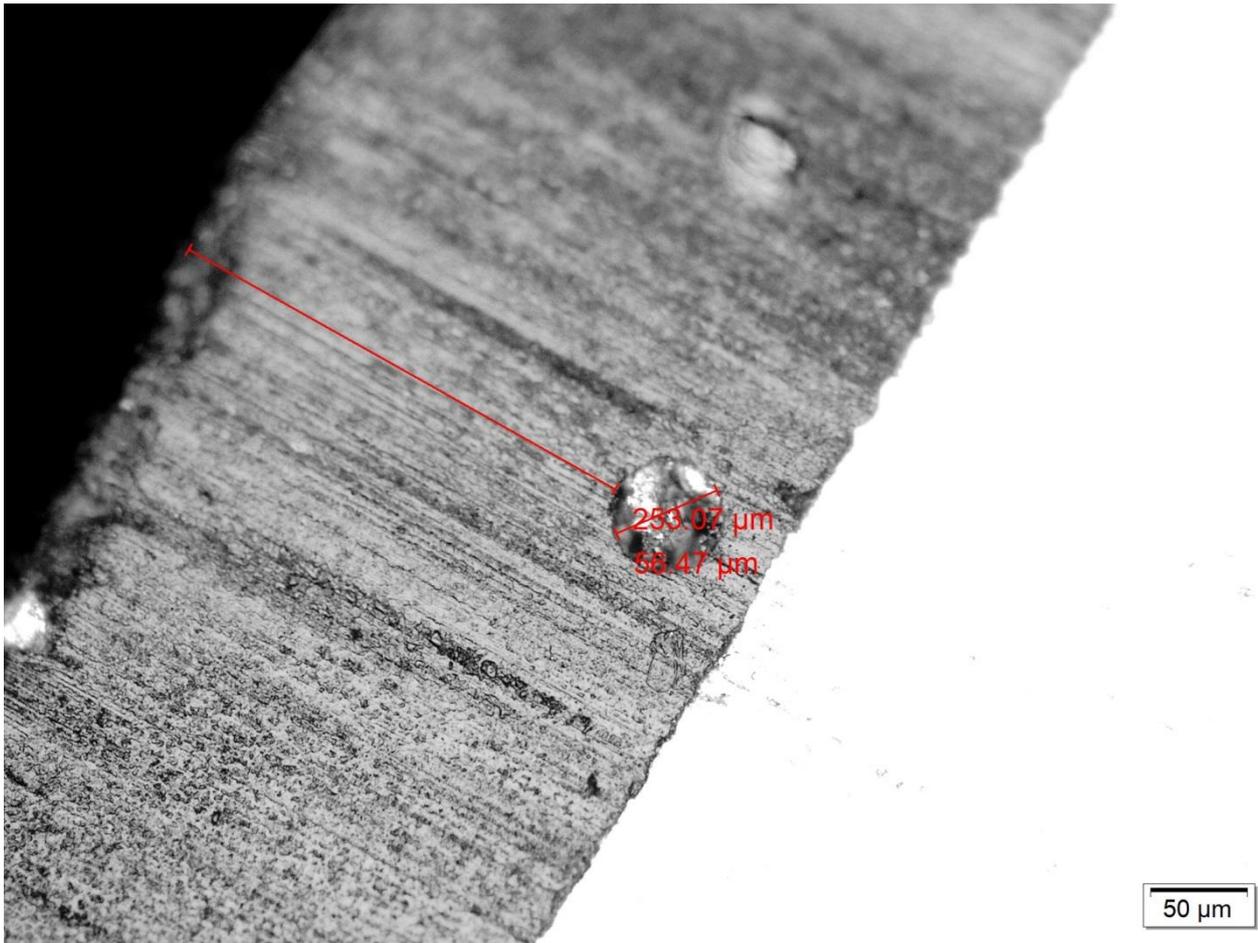


Figura 4.12. Sezione del sistema substrato in alluminio (in bianco)-resina epossidica (in grigio). La fibra è stata localizzata basandosi sulla misura del diametro.

Per calcolare la profondità della parte sensibile nella resina si sono effettuate tre sezioni per sensore (figura 4.13), e si è poi calcolata la media aritmetica delle tre misure ottenute. Chiaramente questo dà una grande incertezza di calcolo, non solo per il numero limitato di sezioni effettuate, ma anche per la mancanza (per alcuni sensori) di parallelismo tra la parte sensibile della fibra e substrato di alluminio, per cui la profondità della fibra varia tra testa e coda del sensore lungo tutta la lunghezza del sensore. A titolo di esempio, per il quarto sensore si sono ottenute le misure di profondità (per testa, mezzeria e radice rispettivamente) di 195, 346 e 225  $\mu\text{m}$ , con una profondità media di 255  $\mu\text{m}$  e una deviazione standard di circa 80  $\mu\text{m}$  (31%).

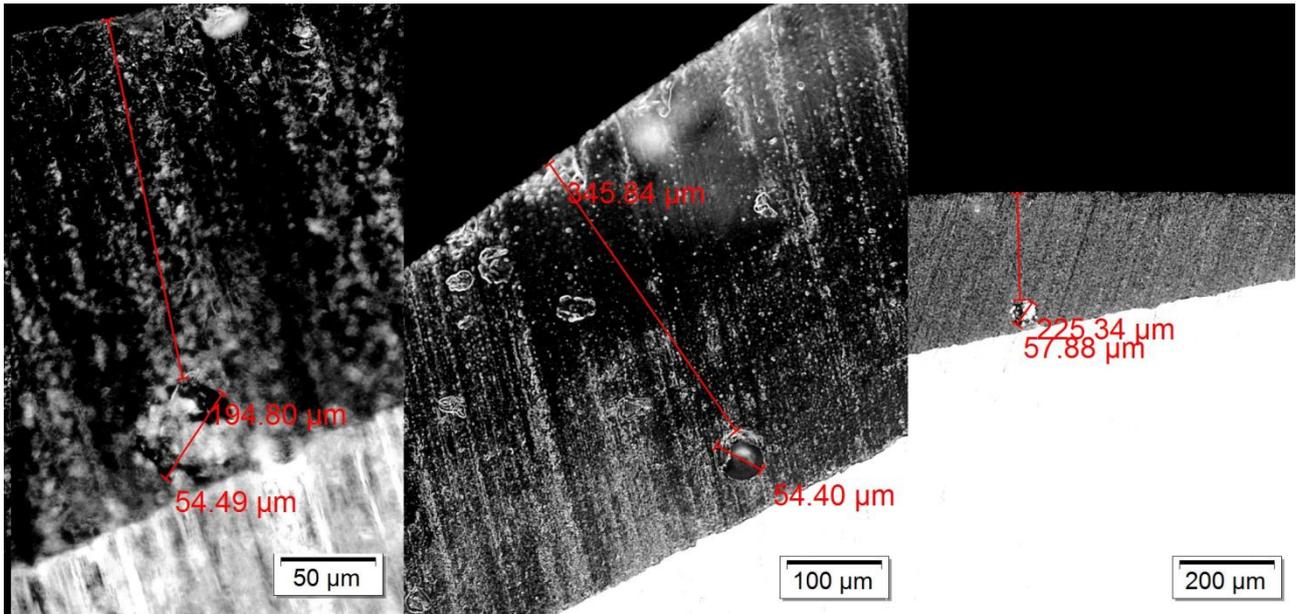


Figura 4.13. Sezioni effettuate sul sensore 4

A partire dall'equazione (approssimata):

$$d = 2\sqrt{Dt} \quad (4.1)$$

è stato possibile effettuare una stima del tempo necessario al sensore a rilevare per contatto l'ingresso di acqua nella resina, avendo misurato al microscopio la profondità di immersione  $d$  della parte sensibile nella resina, e avendo calcolato la diffusività  $D$  dell'acqua nel bisfenolo attraverso i test di diffusione<sup>[10]</sup>.

diffusività acqua in bisfenolo (media sui tre campioni) (m <sup>2</sup> /sec)	1,32E-1±6,30E-13
errore relativo sulla diffusività	4,78E-01

Quindi si è confrontato il tempo così calcolato con il tempo di risposta effettivamente misurato con Avasoft (tabella 4.1).

Tabella 4.1. Confronto temporale fra tempi calcolati e stimati per la risposta dei sensori. L'incertezza sul tempo stimato è molto alta a causa dell'incertezza sulla misura della diffusività dell'acqua nel bisfenolo (non si è invece tenuto conto dell'incertezza sulla misura della profondità della fibra nel bisfenolo)

profondità fibra	tempo stimato caduta	tempo misurato caduta	incertezza sul tempo
------------------	----------------------	-----------------------	----------------------

	misurata (mm)	segnale (h)	segnale (h)	stimato (h)
1	0,3	4,7	1,3	2,27E+00
2	0,2	2,1	4,8	1,01E+00
3	0,2	2,1	7,1	1,01E+00
4	0,3	4,7	10,3	2,27E+00
5	0,6	19,0	8,2	9,06E+00
6	0	?	2,1	-
7	0	?	9,2	-
8	1,4	103	48	4,93E+01

Come si vede, la correlazione tra tempi stimati e tempi misurati è estremamente blanda. Inoltre, a causa della grande incertezza (50%) sulla misura della diffusività  $D$ , vi è una grande incertezza pure sui tempi stimati. Le incertezze riportate non tengono conto dell'incertezza sulla misura della profondità della fibra, quindi l'incertezza sul tempo stimato è in realtà ancora più grande. A ciò si somma la variabilità della risposta del sensore (si confrontino le risposte dei sensori 1 e 4, situati alla stessa profondità ma aventi registrato tempi di risposta completamente diversi), dovuta probabilmente ai diversi lunghezza e diametro della parte sensibile, determinanti sensibilità diverse (si ricorda che la sensibilità, secondo lo studio di Marro et al., è massima per una lunghezza e un diametro, della parte sensibile, rispettivamente di 70 mm e 55  $\mu\text{m}$ ). In definitiva, il controllo effettuato sui sensori è puramente qualitativo. Per un controllo quantitativo è necessaria maggiore precisione sul calcolo della diffusività, sulla misura della profondità della fibra (nonché un maggior numero di sezioni per sensore), e sulla preparazione stessa dei sensori (idealmente sarebbe necessario ottenere sensori tutti con lo stesso diametro e lunghezza, così da eliminare la dipendenza della risposta del singolo sensore dai valori dimensionali).

#### 4.5 Caratterizzazione meccanica delle giunzioni

Come descritto nella parte bibliografica di questo lavoro, l'invecchiamento delle resine epossidiche (e, più in generale, dei materiali polimerici) procede per infiltrazione, da parte delle piccole e mobili molecole di acqua, negli spazi vuoti presenti tra le catene polimeriche (spazi che costituiscono il "volume libero"). Ciò indebolisce i legami intermolecolari riducendo le proprietà meccaniche, inoltre i fenomeni di swelling causeranno stress meccanici, per un pezzo polimerico non libero di espandersi. Questi stress meccanici potranno a loro volta introdurre nuovi difetti nel network polimerico, peggiorando ulteriormente le proprietà meccaniche.

Di seguito i risultati dei test meccanici di SLO (single-lap-offset, qui condotti in compressione) sulle giunzioni vergini e invecchiate. I valori di sforzo sono determinati misurando con un calibro elettronico la lunghezza della zona di sovrapposizione (a titolo di esempio, per le giunzioni invecchiate una settimana si sono ottenuti i valori di 16,07 mm, 14,17 mm, 14,32 mm, 15,11 mm, 11,1 mm) a determinare l'area della giunzione, per la quale va diviso il carico di picco misurato durante la prova meccanica (rispettivamente di 5778 N, 3069 N, 6590 N, 9078 N, 884 N).

Tabella 4.2. Resistenza a taglio apparente delle giunzioni alluminio-bisfenolo

Classe di giunzioni	Resistenza meccanica ( $\tau$ , MPa)
Pre-invecchiamento	41 $\pm$ 1,5
Post-invecchiamento (una settimana)	14 $\pm$ 8,1
Post-invecchiamento (due settimane)	19 $\pm$ 4,4

Dopo invecchiamento si osserva, come è normale, una maggiore dispersione dei valori di resistenza meccanica. Si nota che le resistenze meccaniche dopo due settimane non si discostano statisticamente da quelle dopo una settimana, poiché probabilmente il contenuto di acqua di saturazione è già stato raggiunto dopo una settimana e, quindi, tempi di immersione più lunghi non hanno ulteriori effetti sulla resistenza meccanica.

## 5. Conclusioni

E' stata indagata la possibilità di impiego di sensori in fibra ottica a onda evanescente ai fini del monitoraggio del grado di invecchiamento di adesivi epossidici, esposti all'umidità tramite test di immersione. A tal fine, i sensori sono stati preparati in laboratorio a partire da fibre ottiche telecom commerciali e messi in opera in resina epossidica. L'invecchiamento in acqua distillata è stato accelerato a tempi pratici aumentando la temperatura di invecchiamento da quella ambiente a 60°C.

Dal punto di vista qualitativo è sicuramente possibile affermare che i sensori siano in grado di rilevare la presenza di acqua allorché questa raggiunge il sensore. Le risposte registrate (diminuzione dell'intensità della luce infrarossa a largo spettro riflessa dai sensori allo spettrometro) sono in accordo coi risultati precedentemente ottenuti nel lavoro di Marro Bellot <sup>[10]</sup>, in termini sia di tempo necessario per avere una risposta da parte del sensore, che di durata della discesa del segnale. I tempi registrati in questo lavoro sono cioè più lunghi, in accordo col fatto che il bisfenolo-a diglicidil etere presenta una costante di diffusione, per l'acqua, che è circa 7 volte inferiore a quella di AMPREG 26 (la resina utilizzata da Marro Bellot). Sembra anche esserci proporzionalità tra profondità di immersione della fibra e tempo di caduta del segnale.

D'altra parte, si è evidenziato come la risposta dei sensori sembri dipendere anche dalla geometria del sensore stesso (lunghezza e diametro della parte sensibile influiscono sulla sensibilità del sensore), o magari dalla scarsa riproducibilità dei risultati dei test dovuta alla resina, che ha una costante di diffusione piuttosto bassa e quindi difficile da misurare con precisione, o ancora dalla difficile riproducibilità dell'embedding (che avviene a mano) e quindi dalla difficile misura della profondità media della fibra. Infatti a parità di profondità si sono registrati tempi di risposta diversi.

Questo lavoro non ha fornito dati sperimentali certi, ma una nuova campagna di misure verrà effettuata, tenendo conto dell'esperienza acquisita in questo studio, per verificare l'effettiva utilizzabilità dei sensori a onda evanescente nel monitoraggio dell'invecchiamento, ad opera dell'acqua, degli adesivi epossidici con funzione strutturale.

## 6. Bibliografia

- [1] J.M. Sousa, J.R. Correia, J. Gonilha, S. Cabral-Fonseca, J.P. Firmo, T. Keller, Durability of adhesively bonded joints between pultruded GFRP adherends under hygrothermal and natural ageing;
- [2] A. Mubashar , I. A. Ashcroft , G. W. Critchlow & A. D. Crocombe, A Method of Predicting the Stresses in Adhesive Joints after Cyclic Moisture Conditioning
- [3] A.Q. Barbosa, L.F.M. da Silva, A. Öchsner, Hygrothermal aging of an adhesive reinforced with microparticles of cork;
- [4] Klára Machalická, Miroslav Vokáča, Martina Eliášová, Influence of artificial aging on structural adhesive connections for façade applications;
- [5] Morsch, S., Kefallinou, Z., Liu, Y., Lyon, S.B., Gibbon, S.R., Controlling the nanostructure of epoxy resins: Reaction selectivity and stoichiometry, 2018;
- [6] W. R. Broughton, R.D. Mera, Environmental Degradation of Adhesive Joints Accelerated Testing, 1999;
- [7] M. Costa, G. Viana, L.F.M. da Silva and R.D.S.G. Campilho, Effect of humidity on the mechanical properties of adhesively bonded aluminium joints;
- [8] Nicolas Causse, Eric Dantras, Claire Tonon, Mathieu Chevalier, Hélène Combes, et al., Environmental ageing of aerospace epoxy adhesive in bonded assembly configuration. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, vol. 114 (n° 2), pp. 621-628;
- [9] Magdalena Mieloszyk, Wiesław Ostachowicz, moisture contamination detection in adhesive bond using embedded FBG sensors;
- [10] Cristian Marro Bellot, Marco Sangermano, Massimo Olivero, Milena Salvo, Optical Fiber Sensors for the Detection of Hydrochloric Acid and Sea Water in Epoxy and Glass Fiber-Reinforced Polymer Composites;
- [11] Sang Yoon Park , Won Jong Choi, Chi Hoon Choi, Heung Soap Choi, an experimental study into aging unidirectional carbon fiber epoxy composite under thermal cycling and moisture absorption;
- [12] B. Paige, Blackburn, Elliott P. Douglas, Jovan Tatar, H.R. Hamilton, Effects of Hygrothermal Conditioning on Epoxy Adhesives Used in FRP Composites;
- [13] López-Barajas, F.a, Ramos-DeValle, L.F., Sánchez-Valdes, S.a, Ramírez-Vargas, E.a, Martínez-Colunga, G., Espinoza-Martínez, A.B., Flores-Gallardo, S., Mendez-Nonell, J., Morales-Cepeda, A.B., Lozano-Ramirez, T., Beltrán-Ramírez, F.I. : Curing kinetics of diglycidyl ether of Bisphenol-A epoxy system using a tertiary amine, through the study of its rheometric characteristics;
- [14] [https://www.researchgate.net/figure/Curing-reaction-between-the-DGEBA-prepolymer-and-TETA-curing-agent-used-in-Epofix\\_fig2\\_230702001](https://www.researchgate.net/figure/Curing-reaction-between-the-DGEBA-prepolymer-and-TETA-curing-agent-used-in-Epofix_fig2_230702001);
- [15] <https://polymerdatabase.com/polymers/bisphenol-adiglycidyletherepoxyresin.html>;
- [16] Manuela Suess, Christian Wilhelmi, Milena Salvo, Valentina Casalegno, Peter Tatarko, Matthias Funke, Effect of pulsed laser irradiation on the SiC surface.