POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea
in Ingegneria Aerospaziale

Tesi di Laurea

Analisi 3D statiche e dinamiche di piastre e gusci nanorinforzati

Relatori
prof. Salvatore Brischetto
firma del relatore

. . . . . .

Candidato
Lucio Gianlibero Accogli
firma del candidato

. . . . . .

Anno Accademico 2021-2022

Indice

Elenco delle tabelle 5

Elenco delle figure 8

1 I nanocompositi 15
1.1 I materiali compositi . . . 15
1.2 Classificazione dei materiali compositi . . . 16
1.3 I nanocompositi . . . 17
1.4 Nanocompositi a matrice ceramica . . . 20
1.5 Nanocompositi a matrice metallica . . . 21
1.5.1 Tecniche di produzione dei nanocompositi a matrice metallica . . . 23
1.6 Le nanocariche . . . 25
1.6.1 Nanofibre di carbonio . . . 25
1.6.2 Fullereni . . . 26
1.6.3 Nanotubi di carbonio . . . 26
1.6.4 POSS: Silsesquiossani oligomerici a gabbia . . . 29
1.6.5 Nanosilice . . . 30
1.6.6 Nanoossido di titanio . . . 30
1.6.7 Nanoossido di alluminio . . . 31
1.6.8 Sepioliti . . . 31
1.7 Preparazione dei nanocompositi polimerici . . . 32
1.7.1 Intercalazione del polimero da soluzione . . . 32
1.7.2 Polimerizzazione in situ . . . 33
1.7.3 Intercalazione diretta del polimero fuso . . . 33
1.7.4 Intercalazione diretta per sintesi . . . 34
1.8 Proprietà dei nanocompositi . . . 34
1.8.1 Proprietà funzionali . . . 35
1.8.2 Proprietà ottiche . . . 35
1.8.3 Proprietà termiche . . . 35
1.9 Applicazioni dei nanocompositi . . . 36
1.9.1 Applicazioni in campo automobilistico . . . 36
1.9.2 Applicazioni in campo farmaceutico . . . 37
1.9.3 Applicazioni nel campo dell'ingegneria medica e dei dispositivi biomedicali . . . 37
1.9.4 Applicazioni nel campo dell'industria elettronica . . . 37
1.9.5 Applicazioni nel settore edilizio . . . 38
1.9.6 Applicazioni nel campo dei prodotti per lo sport . . . 38
1.9.7 Applicazioni nel campo tessile . . . 39
1.9.8 Applicazioni nel campo dei cosmetici . . . 39

1.9.9 Applicazioni nel settore energetico . . . 39
1.9.10 Applicazioni nel settore aerospaziale . . . 39
1.10 Strutture sandwich . . . 41
1.10.1 I pannelli sandwich . . . 41
1.10.2 Funzione strutturale del core . . . 42
1.10.3 Tipologie del core . . . 42
1.11 Modelli utilizzati . . . 46

2 Modelli 2D 47
2.1 Piastre bidimensionali . . . 47
2.1.1 Teorie delle piastre bidimensionali . . . 47
2.1.2 Geometria della piastra . . . 49
2.2 Gusci bidimensionali . . . 50
2.2.1 Relazioni geometriche . . . 50
2.2.2 Teorie del guscio bidimensionale . . . 51
2.3 Equazioni costitutive . . . 54
2.4 Equazioni di governo . . . 54

3 Modelli 3D 57
3.1 Soluzioni esatte 3D . . . 57
3.2 Relazioni geometriche . . . 57
3.3 Equazioni di equilibrio . . . 60
3.4 Soluzione per strutture multistrato . . . 61

4 Preliminary assessment 65
4.1 Benchmark considerati . . . 65
4.1.1 Primo benchmark . . . 66
4.1.2 Secondo benchmark . . . 67
4.1.3 Terzo benchmark . . . 68
4.1.4 Quarto benchmark . . . 69
4.2 Analisi statica . . . 70
4.2.1 Piastre . . . 70
4.2.2 Gusci . . . 76
4.3 Analisi dinamica . . . 81

5 Nanocompositi considerati 95
5.1 Descrizione dei nanocompositi considerati . . . 95
5.1.1 Matrice polimerica in PMMA rinforzata con CNT . . . 95
5.1.2 Matrice polimerica in HDPE rinforzata con CNT . . . 99
5.1.3 Matrice polimerica in PC-ABS rinforzata con CNT . . . 101
5.1.4 Matrice polimerica in resina epossidica rinforzata con CNT . . . 104
5.1.5 Matrice metallica in lega di Alluminio AA1199 rinforzata con CNT 108
5.1.6 Matrice metallica in lega di Alluminio AA5049 rinforzata con CNT 109
5.1.7 Matrice metallica in lega di Alluminio rinforzata con nanofogli di C_3N . . . 112

5.1.8 Matrice polimerica rinforzata con nanoargilla 113
5.1.9 Matrice polimerica in Polipropilene rinforzata con nanoargilla . . . 115
5.1.10 Matrice polimerica rinforzata con nanocellulosa 118
5.1.11 Matrice polimerica in HDPE rinforzata con CNF 124

6 Risultati e discussione 127
6.1 Analisi statica e dinamica 127
6.1.1 Piastra quadrata 130
6.1.2 Guscio cilindrico 130
6.1.3 Guscio sferico 131
6.1.4 Piastra quadrata sandwich 133
6.1.5 Guscio cilindrico sandwich 134
6.1.6 Guscio sferico sandwich 135

7 Conclusioni 163

A Piastra monostrato quadrata 165

B Guscio cilindrico 175

C Guscio sferico 185

D Piastra quadrata sandwich 193

E Guscio cilindrico sandwich 203

F Guscio sferico sandwich 213

Bibliografia 221

Elenco delle tabelle

1.1 Confronto tra le proprietà del nylon 6 e quelle del nanocomposito con matrice in nylon 6 e rinforzato con il 4% in peso di silicato 35

4.1 Polimero termoplastico con rinforzi CNT 67
4.2 Polimero elastomerico con rinforzi CNT 67
4.3 Matrice polimerica che incorpora fibre di carbonio con rinforzi CNT 69
4.4 Schiuma di silicio rinforzata con CNT 69
4.5 Matrice polimerica con rinforzo in argilla 70
4.6 Piastra monostrato in polimero termoplastico rinforzata con CNT 71
4.7 Piastra monostrato in polimero elastomerico rinforzata con CNT 72
4.8 Piastra monostrato in polimero termoplastico rinforzata con fibre di carbonio e CNT 73
4.9 Piastra sandwich con anima in schiuma di silicio con CNT e pelli esterne in alluminio 2024 74
4.10 Piastra monostrato in polimero con nanorinforzi in argilla 75
4.11 Guscio monostrato in polimero termoplastico rinforzato con CNT 77
4.12 Guscio monostrato in polimero elastomerico rinforzato con CNT 78
4.13 Guscio monostrato in polimero termoplastico con fibre di carbonio e CNT . 79
4.14 Guscio sandwich con anima in schiuma di silicio con CNT e pelli esterne in alluminio 2024 80
4.15 Guscio monostrato in polimero con nanorinforzi in argilla 81
4.16 Piastra quadrata sandwich con pelli isotrope 84
4.17 Piastra quadrata sandwich con pelli composite 85
4.18 Piastra rettangolare sandwich con pelli isotrope 86
4.19 Piastra rettangolare sandwich con pelli composite 87
4.20 Pannello sandwich a guscio cilindrico con pelli isotrope 88
4.21 Pannello sandwich a guscio cilindrico con pelli composite 89
4.22 Cilindro sandwich con pelli isotrope 90
4.23 Cilindro sandwich con pelli composite 91
4.24 Pannello sandwich a guscio sferico con pelli isotrope 92
4.25 Pannello sandwich a guscio sferico con pelli composite 93

5.1 Matrice polimerica in PMMA rinforzata con CNT 97
5.2 Matrice polimerica in PMMA rinforzata con CNT di varia lunghezza . . . 98

5.3 Matrice polimerica in PMMA rinforzata con CNT con diverso aspect ratio (lunghezza/diametro) . . . 98
5.4 Matrice polimerica in HDPE rinforzata con CNT . . . 101
5.5 Matrice polimerica in PC/ABS rinforzata con CNT . . . 104
5.6 Matrice polimerica in resina epossidica rinforzata con CNT . . . 105
5.7 Matrice polimerica in resina epossidica EPON 862 rinforzata con CNT . . . 106
5.8 Matrice polimerica in resina epossidica EPON 828 rinforzata con CNT . . . 107
5.9 Matrice metallica in lega di Alluminio AA1199 rinforzata con CNT . . . 109
5.10 Matrice metallica in lega di Alluminio AA5049 rinforzata con CNT . . . 111
5.11 Matrice metallica in lega di Alluminio rinforzata con nanofogli di C_3N . . . 112
5.12 Confrontro tra lega di Alluminio + C_3N e lega di Alluminio + grafene (Gr) 113
5.13 Caratteristiche meccaniche della matrice in polimero puro . . . 115
5.14 Matrice polimerica rinforzata con nanoargilla . . . 116
5.15 Matrice polimerica in Polipropilene rinforzata con nanoargilla . . . 119
5.16 Confronto delle proprietà dei materiali di cellulosa . . . 120
5.17 Confronto delle proprietà meccaniche delle fibre naturali . . . 121
5.18 Matrice polimerica rinforzata con nanocellulosa. MCC = cellulosa microcristallina; CNF = nanofibre di cellulosa; CNC = nanocristalli di cellulosa 123
5.19 Matrice polimerica in HDPE rinforzata con CNF. CNF(Ac) = acetil anhydride + pyridine; CNF(Myr) = myristoyl chloride + pyridine; CNF(Ste)= steroyl chloride + pyridine; CNF(Cyc) = cyclohexanecarbonyl chloride + pyridine; CNF(Piv) = pivaloyl chloride + pyridine; CNF(t-BuC) = t-butylcyclohexanecarbonyl chloride + pyridine . . . 126

6.1 Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con CNT . . . 131
6.2 Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 10% di CNT . . . 133
6.3 Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 13.38% di CNT . 134
6.4 Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 16.73% di CNT . 135
6.5 Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 20% di CNT . . . 136
6.6 Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con CNT . . . 137
6.7 Guscio cilindrico in HDPE . . . 139
6.8 Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 50% di CNT . . . 140
6.9 Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 60% di CNT . . . 141
6.10 Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 70% di CNT . . . 142
6.11 Guscio sferico in lega di Alluminio rinforzato con CNT . . . 143
6.12 Guscio sferico in lega di Alluminio rinforzato con CNT . . . 145
6.13 Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforato con CNT . . . 146
6.14 Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE puro . . . 147
6.15 Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 50% di CNT 148
6.16 Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 60% di CNT 149

6.17 Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 70% di CNT 150
6.18 Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforato con CNT 151
6.19 Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata e core in HDPE 153
6.20 Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata e core in HDPE rinforzato con il 50% di CNT 154
6.21 Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata e core in HDPE rinforzato con il 60% di CNT 155
6.22 Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata e core in HDPE rinforzato con il 70% di CNT 156
6.23 Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio rinforzata con CNT e core in HDPE puro 157
6.24 Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio e core in HDPE . . . 159
6.25 Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e core in HDPE 160
6.26 Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE 161

Elenco delle figure

1.1 Fibre di cellulosa (A) e di collagene (B) 15
1.2 Rappresentazione schematica di diverse caratteristiche geometriche e spaziali del rinforzo: (a) concentrazione, (b) dimensione, (c) forma, (d) distribuzione, (e) orientazione 16
1.3 Classificazione dei compositi 17
1.4 Struttura dei nanocompositi 18
1.5 Geometrie comuni per la fase di rinforzo e rispettivo rapporto di forma . . 19
1.6 Schema dei differenti tipi di compositi ottenuti dall'interazione tra silicati stratificati e polimero: (a) fasi separate danno origine ad un microcomposito, (b) morfologie intercalata e (c) esfoliata danno origine a nanocompositi 21
1.7 Rappresentazione di quattro microstrutture di nanocompositi ceramici . . . 22
1.8 Impianto schematico di gas bubbling 24
1.9 Schema del processo di stir casting 25
1.10 Nanofibre di carbonio 26
1.11 Rappresentazione schematica dei nanotubi di carbonio 27
1.12 SWNT ideale, chiuso alle estremità da due semi-fullereni 28
1.13 Configurazioni dei silsesquiossani: Polisilsesquiossani a ponte: a) struttura random, b) struttura a scalini; Polisilsesquiossani a gabbia chiusa: c), d), e) POSS 30
1.14 Cristalli di sepiolite 31
1.15 Schema della preparazione di un nanocomposito mediante intercalazione del polimero da soluzione 32
1.16 Schema della preparazione di un nanocomposito mediante polimerizzazione in situ 33
1.17 Schema della preparazione di un nanocomposito tramite intercalazione diretta del polimero fuso 34
1.18 Riduzione della velocità di diffusione di gas attraverso un nanocomposito . 36
1.19 Van General Motors con pedana in nanocomposito 37
1.20 Esempi di dispositivi biomedicali prodotti a partire da nanocompositi . . . 38
1.21 Pannello sandwich 41
1.22 Pannello sandwich comparato a trave doppia T 42
1.23 Pannello sandwich soggetto a flessione 43

1.24 Ritagli di un pannello a base di schiuma metallica 43
1.25 Differenti tipi di core non omogenei a supporto bidirezionale 44
1.26 Differenti tipi di core non omogenei a supporto monodirezionale 45

2.1 Geometria e notazione per una piastra quadrata 47
2.2 Esempio di CLT per una piastra a tre strati 48
2.3 Esempio di FSDT per una piastra a tre strati 49
2.4 Geometria e notazione per il pannello a guscio cilindrico analizzato 52
2.5 FSDT per un guscio a tre strati: sforzi di spostamento e di taglio trasversali attraverso la direzione dello spessore z 53
2.6 CLT per un guscio a tre strati: sforzi di spostamento e di taglio trasversali attraverso la direzione dello spessore z 53

3.1 Geometria, notazione e sistema di riferimento per i gusci 58

4.1 Polimeri termoplastici ed elastomerici con rinforzi CNT 66
4.2 Matrice polimerica che incorpora fibre di carbonio con rinforzi CNT 68
4.3 Geometrie considerate per le valutazioni e i benchmark: (a) piastra quadrata, (b) piastra rettangolare, (c) pannello a guscio cilindrico, (d) cilindro, (e) pannello a guscio sferico 83
4.4 Sequenze di laminazione considerate per le valutazioni e i benchmark . . . 83

5.1 Illustrazione schematica dell'interfaccia CNT/polimero 95
5.2 Esempio di applicazione del polimetilmetacrilato 97
5.3 Esempio di applicazione del polietilene ad alta densità 100
5.4 Struttura della miscela PC/ABS 102
5.5 Curve di trazione dell'alluminio puro e dei compositi Al/CNT 110
5.6 Rappresentazione schematica dei tipi di rinforzo 111
5.7 Illustrazione di varie strutture di argille organiche (C) con polimeri (P) . . 114
5.8 Stereostrutture del polipropilene 117
5.9 Struttura gerarchica della cellulosa 119
5.10 Effetto dell'orientamento delle CNF sulla resistenza a trazione e sul modulo di Young 122
5.11 Strutture chimiche delle sostanze chimiche incorporate 125
5.12 Strutture chimiche delle sostanze chimiche incorporate 125

6.1 Geometrie considerate per le valutazioni e i benchmark: (a) piastra quadrata, (b) pannello a guscio cilindrico, (c) pannello a guscio sferico, (d) piastra sandwich quadrata, (e) pannello sandwich a guscio cilindrico, (f) pannello sandwich a guscio sferico 128
6.2 Andamento dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore del guscio sferico al variare della percentuale di rinforzo $[*10^{-7}]$ 132
6.3 Andamento dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore del guscio sferico al variare della percentuale di rinforzo $[*10^{-7}]$ 138
6.4 Andamento dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore del guscio sferico al variare della percentuale di rinforzo $[*10^{-8}]$ 144

6.5 Andamento dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore della piastra quadrata sandwich al variare della percentuale di rinforzo [$*10^{-7}$] . 145
6.6 Andamento dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore del pannello sandwich a guscio cilindrico al variare della percentuale di rinforzo [$*10^{-7}$] 152
6.7 Andamento dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore del pannello sandwich a guscio sferico al variare della percentuale di rinforzo [$*10^{-7}$] 158

A.1 Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 10% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 166
A.2 Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 10% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 167
A.3 Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 13.38% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 168
A.4 Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 13.38% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 169
A.5 Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 16.73% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 170
A.6 Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 16.73% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 171
A.7 Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 20% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 172
A.8 Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 20% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 173

B.1 Guscio cilindrico in HDPE semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 176

B.2 Guscio cilindrico in HDPE semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda . . . 177
B.3 Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 50% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda . . . 178
B.4 Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 50% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda . . . 179
B.5 Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 60% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda . . . 180
B.6 Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 60% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda . . . 181
B.7 Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 70% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda . . . 182
B.8 Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 70% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda . . . 183

C.1 Guscio sferico in lega di alluminio semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda . . . 186
C.2 Guscio sferico in lega di alluminio semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda . . . 187
C.3 Guscio sferico in lega di alluminio rinforzato con lo 0.05% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda . . . 188
C.4 Guscio sferico in lega di alluminio rinforzato con lo 0.05% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda . . . 189

C.5 Guscio sferico in lega di alluminio rinforzato con lo 0.05% di CNT e TiC semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 190
C.6 Guscio sferico in lega di alluminio rinforzato con lo 0.05% di CNT e TiC semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 191

D.1 Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE puro semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 194
D.2 Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE puro semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 195
D.3 Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 50% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 196
D.4 Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 50% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 197
D.5 Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 60% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 198
D.6 Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 60% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 199
D.7 Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 70% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 200

D.8 Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 70% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 201

E.1 Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 204

E.2 Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 205

E.3 Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 50% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 206

E.4 Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 50% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 207

E.5 Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 60% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 208

E.6 Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 60% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 209

E.7 Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 70% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 210

E.8 Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 70% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 211

F.1 Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 214

F.2 Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 215

F.3 Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 216

F.4 Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 217

F.5 Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 218

F.6 Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda 219

Capitolo 1

I nanocompositi

1.1 I materiali compositi

Molte tecnologie moderne richiedono l'utilizzo di materiali capaci di offrire proprietà che difficilmente sono presenti contemporaneamente nei materiali tradizionali, come le leghe metalliche convenzionali, i ceramici e i polimeri. La possibilità di combinare proprietà diverse, quali la rigidità, la tenacità e la resistenza meccanica a temperatura ambiente ed alle alte temperature, in unico materiale ha portato a sviluppare i materiali compositi.

Un composito è un materiale multifasico progettato affinchè possegga un conveniente equilibrio delle fasi che lo compongono, in modo da esaltare determinate proprietà che sono richieste al materiale stesso nell'applicazione futura. Oltre ai conosciuti compositi artificiali, ne esistono in natura numerosi esempi quali il legno, costituito da fibre di cellulosa, resistenti e flessibili, immerse nella lignina, un mezzo più rigido; e le ossa, una combinazione di fibre di collagene, una proteina resistente ma tenera, e d'idrossiapatite, un minerale a base di fosfato di calcio duro e fragile (Figura 1.1).

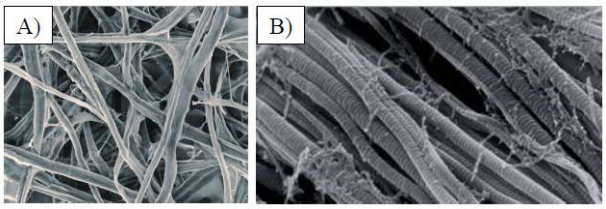

Figura 1.1. Fibre di cellulosa (A) e di collagene (B)

Facendo riferimento al principio delle azioni combinate, l'unione di due o più materiali diversi implica l'ottimizzazione di una proprietà, a costo, talvolta, del peggioramento di altre. Le fasi che compongono il materiale composito devono essere chimicamente differenti e separate da un'interfaccia ben distinta. Solitamente, i materiali compositi includono solo due fasi: la matrice, che è il componente principale e continuo, nella quale è dispersa la

seconda fase, che conferisce il rinforzo alla matrice. Le proprietà finali del materiale sono strettamente dipendenti dalle proprietà delle fasi costituenti, dalle loro quantità relative, dalla geometria, dalla distribuzione ed orientazione della fase dispersa e dalle proprietà dell'interfaccia che si sviluppa tra di esse (Figura 1.2).

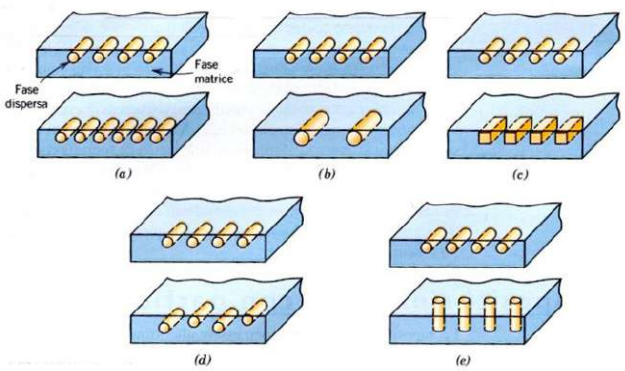

Figura 1.2. Rappresentazione schematica di diverse caratteristiche geometriche e spaziali del rinforzo: (a) concentrazione, (b) dimensione, (c) forma, (d) distribuzione, (e) orientazione

1.2 Classificazione dei materiali compositi

I materiali compositi sono classificati in base alla natura chimica della matrice:

- Compositi a matrice polimerica (PMC);
- Compositi a matrice metallica (MMC);
- Compositi a matrice ceramica (CMC),

ed in base alla tipologia di rinforzo:

- Discontinuo o particelle;
- Fibre.

Per ognuna delle classi appena menzionate, esistono ulteriori suddivisioni dipendenti dalle caratteristiche della fase dispersa (Figura 1.3). Nel caso di compositi rinforzati con particelle, la fase dispersa è equiassica, vale a dire che le dimensioni delle particelle sono circa uguali lungo tutte le direzioni. Per quanto riguarda i compositi rinforzati con fibre, queste ultime, che ne rappresentano ovviamente in rinforzo, sono caratterizzate da un elevato rapporto lunghezza/diametro.

In generale, le matrici metalliche e polimeriche vengono utilizzate per la loro duttilità; nelle matrici ceramiche, invece, il rinforzo ha lo scopo di migliorare la tenacità alla frattura.

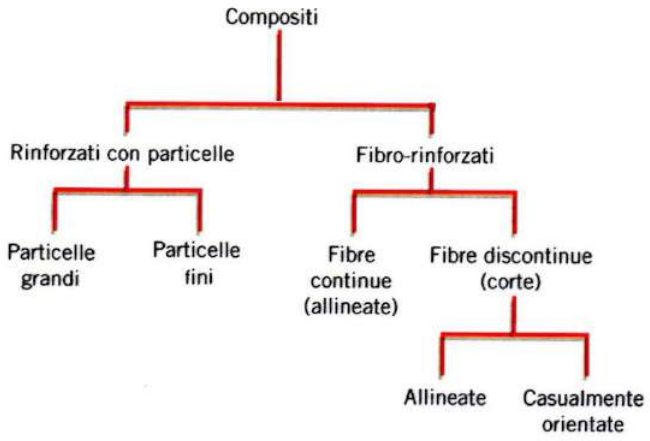

Figura 1.3. Classificazione dei compositi

La matrice svolge numerose funzioni: in primis deve mantenere coerenza con il rinforzo, poichè lo sforzo viene trasferito a quest'ultimo proprio attraverso la matrice; in aggiunta deve sostenere parte del carico a cui è sottoposto il componente. Un altro indispensabile compito è quello di protezione nei confronti del rinforzo da eventuali danneggiamenti superficiali, come abrasioni meccaniche o reazioni chimiche con l'ambiente esterno, i quali potrebbero causare difetti superficiali capaci di generare cricche che porterebbero alla rottura del componente anche per bassi valori di carico. Inoltre, la matrice deve tenere distanziati tra loro le fibre o le particelle del rinforzo per evitare la propagazione tra di essi di cricche che potrebbero comportare una frattura fragile, fungendo da barriera alla propagazione della frattura. Infine, nella scelta dei due materiali da dover accoppiare per realizzare il composito, un fattore determinante è rappresentato dalla qualità dell'adesione tra matrice e rinforzo.

1.3 I nanocompositi

Un nanocomposito è un materiale solido costituito da più fasi, delle quali almeno una è presente come particelle di dimensione nanometrica (1÷100 nm), a stretto contatto tra loro e caratterizzato da proprietà meccaniche, ottiche, elettriche, ecc., migliori rispetto a quelle dei singoli componenti. In questa definizione sono compresi materiali molto diversi tra loro per composizione chimica, tipo di struttura nano- e microscopica, e natura delle interazioni tra le diverse fasi. Sono rappresentanti di questa categoria di materiali i compositi costituiti da una matrice estesa, non nanometrica, in cui sono disperse nanoparticelle di un materiale differente: la matrice può essere costituita da un materiale ceramico, metallico o polimerico, ed il rinforzo in essa disperso come fase nanometrica può essere un metallo, un ceramico, un silicato, un nanomateriale (nanotubi di carbonio), ecc. (Figura 1.4).

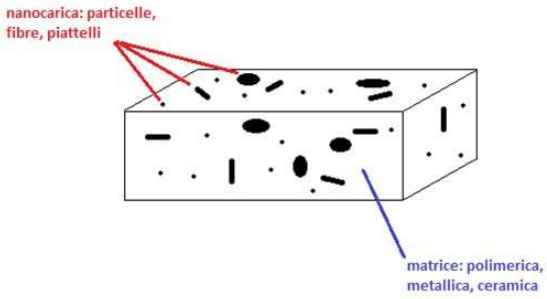

Figura 1.4. Struttura dei nanocompositi

Altri esempi sono i materiali composti da due fasi costituite entrambe da entità nanometriche; oppure i materiali ibridi organico-inorganici. L'elemento caratteristico di un materiale nanocomposito, che lo distingue dai compositi tradizionali, è rappresentato dall'elevato sviluppo superficiale della fase o delle fasi nanometriche, e quindi dalla elevata superficie di contatto tra le due fasi: l'interazione tra i diversi componenti si gioca sulla scala del nanometro e le proprietà macroscopiche del materiale ne risultano significativamente alterate.

Osservando il materiale di cui è formata la matrice, i nanocompositi possono essere divisi in tre differenti categorie:

- Ceramic Matrix Nanocomposites (CMNC): i ceramici sono caratterizzati da una buona stabilità termica e chimica ed una buona resistenza all'usura, inoltre l'utilizzo di nanorinforzi consente l'aumento delle proprietà meccaniche in parallelo ad un incremento della tenacità.

- Metal Matrix Nanocomposites (MMNC): sono materiali costituiti da una matrice metallica duttile in cui sono dispersi i rinforzi nanodimensionali, di solito rappresentati da filler ceramici, per ottenere duttilità e tenacità accoppiate ad alta resistenza e alto modulo elastico.

- Polymer Matrix Nanocomposites (PMNC): i polimeri sono largamente utilizzati in quanto caratterizzati da una facilità di produzione, una bassa densità ed una duttilità, ma possiedono un basso modulo elastico ed una resistenza minore rispetto alle altre due categorie di materiali. L'aggiunta di nanofasi ceramiche e metalliche in basse concentrazioni, vista l'elevata efficienza dei rinforzi, nella matrice polimerica consente un evidente miglioramento delle caratteristiche rispetto alla matrice plastica pura e, allo stesso tempo, la preservazione delle proprietà tipiche dei polimeri, quali il basso peso e la duttilità.

Escludendo gli elastomeri, è poi possibile suddividere le matrici polimeriche in due categorie principali:

- polimeri termoplastici: si distinguono per essere fusibili e solubili e, quindi, le macromolecole possono ridiventare indipendenti;
- polimeri termoindurenti: detti anche resine, sono caratterizzati da una struttura reticolata rigida che li rende infusibili e insolubili.

Come ampiamente riportato in letteratura, la dispersione di piccole quantità, generalmente inferiori al 5-10% in peso, di nanoparticelle inorganiche e/o organiche in una matrice polimerica può, a seconda del tipo di particella:

- incrementare le proprietà meccaniche;
- migliorare le capacità di barriera a gas e solventi;
- garantire una maggiore performance in degradazione termica;
- migliorare la resistenza alla fiamma;
- migliorare la resistenza chimica;
- migliorare la resistenza all'usura e all'abrasione;
- portare a sostanziali modifiche delle proprietà ottiche, magnetiche ed elettriche.

E' possibile ottenere questi miglioramenti nel caso in cui vi sia una miscelazione ottimale tra polimero e nanoparticelle, scongiurando, inoltre, gli aspetti negativi dei fillers micrometrici tradizionali, quali l'infragilimento, l'aumento della densità, la diminuzione della processabilità e l'opacità. Le peculiarità finali del nanocomposito dipendono dalla morfologia ma anche dalle proprietà dell'interfaccia, le quali sono determinate dalla chimica della matrice polimerica, dalla natura e dalla tipologia delle nanoparticelle e dal processo di produzione del nanocomposito.

I nanorinforzi vengono generalmente classificati in tre tipologie distinte, in base al numero di dimensioni su scala nanometrica. Le geometrie dei rinforzi più comuni e i rispettivi rapporti superficie volume, sono riportati in Figura 1.5.

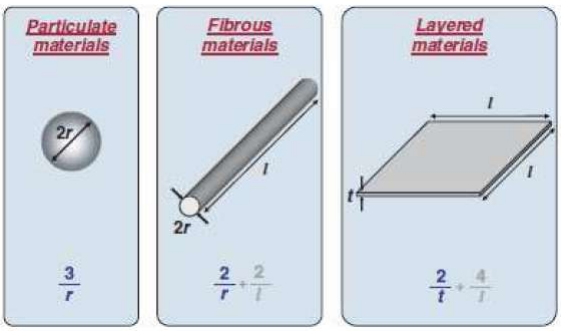

Figura 1.5. Geometrie comuni per la fase di rinforzo e rispettivo rapporto di forma

Si parla di nanoparticelle isodimensionali qualora tutte e tre le dimensioni siano dell'ordine di grandezza del nanometro; nel caso in cui sono nanometrice solo due dimensione, ed invece la terza è più estesa, i rinforzi vengono chiamati nanofibre o nanotubi. L'ultima tipologia si compone di una sola dimensione nanometrica ed è rappresentata dai fillers lamellari: tipicamente si presentano come cristalliti inorganici stratificati in cui ogni strato (lamella) possiede uno spessore di alcuni nanometri, mentre le altre due dimensioni possono raggiungere anche le migliaia di nanometri. La categoria appena citata può originare i nanocompositi polimero-filler stratificati, i quali si ricavano dall'intercalazione del polimero, o di monomeri successivamente polimerizzati, nelle gallerie dei cristalli stratificati. Vi sono numerosi esempi di nanocariche cristalline sintetiche o naturali che evienziano la possibilità di essere intercalate da un polimero (grafite, metallo calcogenuri, ossidi di carbonio, metallo fosfati, minerali argillosi, etc), ma le più diffuse sono quelle derivanti dai minerali argillosi, ovvero le nanoargille, le quali rappresentano un efficace rinforzo grazie alla facile reperibilità, all'elevata superficie specifica delle singole lamelle, al basso costo ed alla chimica di intercalazione che permette una facile modifica chimica e le rende compatibili con i polimeri.

Le nanoargille si presentano come finissimi agglomerati a strati di silicati lamellari e, affinchè si raggiunga la più elevata superficie di contatto con la matrice polimerica ed il conseguente netto miglioramento delle proprietà, le singole lamelle devono essere disperse in modo omogeneo nella matrice stessa. Si ottiene un buon contatto tra i due elementi costitutivi appena le catene del polimero vengono intercalate alla struttura a lamelle delle nanoargille. Inoltre, le catene polimeriche possono infiltrarsi in profindità negli interstrati generando un allontamanemto di diverse entità delle lamelle, le quali mantengono comunque un certo grado di parallelismo reciproco (Figura 1.5 - (b)). Questa morfologia fa sì che, a lungo raggio, si abbiano zone contraddistinte da un'alta concentrazione di lamelle di silicati ordinate e zone in cui si nota una scarsa o addirittura una totale assenza di esse, e questo fenomeno di disomogeneità, limitando il trasferimento delle tensioni attraverso il nanocomposito o diminuendo la capacità di dissipare energia d'impatto delle catene bloccate tra gli stati silicati, ed inficiando quindi anche altre caratteristiche meccaniche, non permette l'acquisizione del massimo miglioramento delle proprietà del materiale finale. Convenzionalmente, quando la distanza tra le lamelle è pari ad almeno 6 nm, si parla di morfologia esfoliata (Figura 1.5 - (c)), la cui, a lungo raggio, può generare una struttura con un elevato grado di periodicità o una dispersione delle lamelle del tutto randomica, situazione in cui si ha sia il massimo contatto tra nanorinforzo e polimero, che il massimo miglioramento possibile di tutte le proprietà. Infine, nel caso in cui si abbia una scarsa compatibilità tra filler e matrice polimerica, le catene di polimero non riescono a penetrare nelle gallerie presenti tra le lamelle, e si ottiene così la tipica morfologia di un microcomposito (Figura 1.5 - (a)).

1.4 Nanocompositi a matrice ceramica

In questa categoria rientrano i compositi di cui la parte principale del volume è rappresentata da un materiale ceramico, ovvero da un composto chimico del gruppo degli ossidi,

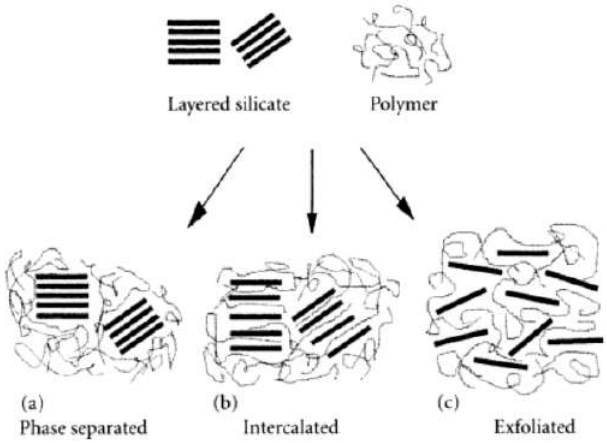

Figura 1.6. Schema dei differenti tipi di compositi ottenuti dall'interazione tra silicati stratificati e polimero: (a) fasi separate danno origine ad un micro-composito, (b) morfologie intercalata e (c) esfoliata danno origine a nanocompositi

nitruri, boruri, siliciuri, ecc; i quali sono realizzati per compensare alle proprietà meccaniche dei materiali ceramici tradizionali che sono fragili a causa dei legami chimici fortemente direzionali di natura ionico/covalente. Per ovviare a questa problematica, è stata sperimentata la dispersione di una fase di metallo duttile, di un altro ceramico o di forme allotropiche di carbonio, come nanotubi o nanofogli di grafene, all'interno della matrice iniziale, ottenendo valori superiori di durezza e tenacità. Lo sviluppo dei nanocompositi ceramici/metallici consente la coesistenza di proprietà spesso dissimili dei componenti ceramici e matallici in un singolo materiale, garantendo la possibilità di realizzare una vasta molteplicità di materiali innovativi, visto il gran numero di possibili combinazioni, ed i nanocompositi con queste combinazioni, in cui i componenti sono finemente dispersi l'un l'altro, evidenziano un miglioramento delle loro proprietà ottiche, elettriche, magnetiche, tribologiche e di resistenza alla corrosione.

In Figura 1.7 vengono riportate le tipiche strutture nanocristalline dei compositi ceramici, le più comuni delle quali sono caratterizzate da una matrice, con grani dell'ordine di grandezza del micron, in cui sono disperse le nanoparticelle. Inoltre, le nanodispersioni possono collocarsi all'interno dei grani della matrice, porsi nei bordi di grano o occupare le posizioni inter- ed intra-granulari. Osservando ancora la Figura 1.7, è possibile vedere le strutture con la presenza di nanostrutture a grano allungato, quali nanotubi o nanopiattelli.

1.5 Nanocompositi a matrice metallica

Di recente sviluppo e di rilevante interesse applicativo sono i compositi nanorinforzati a matrice metallica, i quali rappresentano un segmento di mercato ancora di nicchia ma di

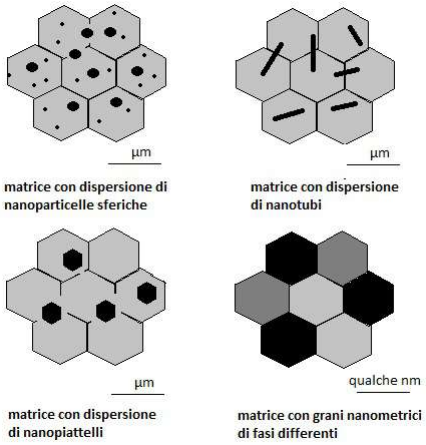

Figura 1.7. Rappresentazione di quattro microstrutture di nanocompositi ceramici

grandi prospettive, soprattutto nel settore dei trasporti. L'idea su cui si base l'unione tra matrice metallica e nanodispersione, è quella di ottenere un nanocomposito che abbia sia le caratteristiche meccaniche dei metalli, quali plasticità, duttilità, tenacità, ma anche un'elevata resistenza e modulo elastico. Le matrici metalliche maggiormente impiegate sono a base di alluminio, magnesio e rame, ovvero leghe leggere atte a sostituire materiali strutturali pesanti, nelle quali vengono disperse nanoparticelle di natura ceramica, come nitruri, carburi e ossidi, oppure forme allotropiche di carbonio, quali i nanotubi, o, ancora, altre nanoparticelle metalliche. Idealmente, la nanoparticella di rinforzo, oltre ad essere chimicamente inerte rispetto alla matrice per scongiurare la formazione di precipitati che inficerebbero l'adesione tra le due fasi alterando le proprietà del materiale, deve avere forma e dimensione il più uniformi possibile, in modo da evitare comportamenti anisotropici nel materiale.

E' possibile suddividere i nanocompositi a matrice metallica in due categorie:

- la prima è rappresentata da quelli in cui anche il rinforzo è un metallo: i compositi facenti parte di questa classe presentano notevoli proprietà meccaniche, di natura catalitica ed un ottimo comportamento ottico/elettrico;
- la seconda è caratterizzata da un elemento di rinforzo in materiale ceramico: in questi tipi di nanocompositi le proprietà elettriche, magnetiche, chimiche, ottiche e meccaniche sono influenzate dalla combinazione di entrambe le fasi.

Questa classe di nanomateriali consente, tra le altre proprietà, il miglioramento della resistenza all'usura, della resistenza al creep, della durezza e e del modulo di Young, e ciò è legato all'incremento, a parità di massa, del rapporto superficie-volume del rinforzo, difatti, ad una superiore area superficiale del rinforzo corrisponde una maggiore interazione tra la matrice ed il rinforzio stesso, che comporta una migliore adesione tra le fasi costituenti del materiale.

Il magnesio è più leggero rispetto all'acciaio del 77%, è molto abbondante sulla crosta terrestre ed è facilmente lavorabile, più delle leghe di alluminio. E' però contraddistinto da bassa duttilità e modulo elastico, bassa resistenza al creep e all'erosione superficiale, e per risolvere queste carenze sono state disperderse all'interno del magnesio particelle micrometriche, ottenendo un effetto negativo sulla duttilità della matrice, dovuto alla rottura delle particelle e alla formazione di vuoti all'interfaccia matrice-particelle, i quali favorivano l'accrescimento della frattura. Tale problema è stato risolto con l'utilizzo di particelle dell'ordine di grandezza del nanometro.

Per quanto riguarda i nanocompositi a matrice in alluminio, sono stati adoperati numerosi tipi di rinforzo, come l'ossido di alluminio (Al_2O_3), il carburo di silicio (SiC) e la silice (SiO_2), ovvero i ceramici utilizzati nei tradizionali compositi a matrice metallica, i quali risultano anche essere quelli meno costosi e quindi più diffusi nell'utilizzo, ma anche ossidi di tungsteno (WO_3) e di zirconio (ZrO_2), o ancora i boruri quali il boruro di titanio (TiB_2).

1.5.1 Tecniche di produzione dei nanocompositi a matrice metallica

Attualmente le tecniche ritenute più promettenti a livello di scalabilità industriale, ed in parte già utilizzate per la produzione dei tradizionali compositi a matrice metallica, sono:

- il gas bubbling per le tecniche in-situ;
- lo stir casting per le tecniche ex-situ.

Gas bubbling (in-situ)

Il gas bubbling è una tecnica relativamente economica sia per le apparecchiature che per i materiali reagenti utilizzati, e permette di ricavare nanocompositi con una buona adesione tra le fasi costituenti. Attraverso l'insufflaggio di opportune correnti gassose all'interno della massa fusa del metallo, è possibile provocare reazioni chimiche tra il gas ed il metallo al fine di ottenere particelle di rinforzo disperse all'interno della matrice liquida, comportando importanti vantaggi quali l'assenza di contaminazioni esterne che implica migliori proprietà resistenziali del composito ma, soprattutto, l'eliminazione di tutte le fasi estremamente complesse di manipolazione delle nanopolveri. E' possibile adoperare questa tecnica di produzione su una vasta molteplicità di metalli, tra cui vi sono le leghe di alluminio, rame, magnesio e titanio, ed essa permette, inoltre, di ottenere rinforzi di natura differente, come ossidi e nitruri. Un altro privilegio di questa tecnica è correlato all'opportunità di essere inserita in processi produttivi che prevedono colate in continuo o per la produzione di componenti "near net shape", ovvero componenti distinti da una forma quasi definitiva che non richiede lavorazioni aggiuntive.

Lo schema di un impianto di gas bubbling (Figura 1.8) si presenta in modo semplice in quanto è costituito da poche unità funzionali. Il centro dell'impianto è un forno da fusione, a combustibile o elettrico, nel quale viene inserito un crogiolo che contiene il metallo; dopo che è avvenuta la fusione, si procede con l'insufflaggio del gas tramite una lancia, collegata alla sorgente del gas stesso, che viene calata all'interno della massa fusa.

Contemporaneamente, in base alle richieste della procedura, viene effettuata l'agitazione del bagno per mezzo di uno stirrer o, se le proprietà magnetiche delle leghe lo permettono, applicando un campo magnetico esterno. Terminata questa operazione, la lancia viene rimossa e il metallo viene lasciato raffreddare, oppure, in caso di processi in continuo, viene colato.

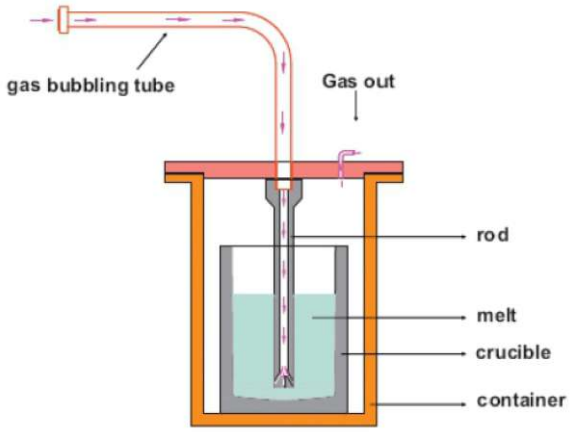

Figura 1.8. Impianto schematico di gas bubbling

La quantità di rinforzo che si riesce a realizzare tramite questa tecnica è piuttosto limitata, quindi i miglioramenti delle proprietà sono ridotti ed addirittura inferiori rispetto a quelli ottenibili con tecniche ex-situ, con le quali è possibile inserire quantità di rinforzo maggiori.

Ad essere maggiormente studiate per questo tipo di applicazione sono la lega alluminio-silicio e quella alluminio-titanio, le quali vengono fatte reagire con correnti gassose contenenti carbonio, in modo da ottenere carburo di silicio (SiC) o carburo di titanio (TiC) come fase di rinforzo, oppure con correnti di ammoniaca o azoto, per generare i nitruri come rinforzi: nitruro di alluminio (AlN) o nitruro di titanio (TiN).

La versatilità e la relativa semplicità dell'impianto fanno del gas bubbling una delle tecniche più indagate per la produzione su scala industriale dei nanocompositi a matrice metallica.

Stir casting (ex-situ)

La tecnica di stir casting è un processo facilmente scalabile a livello industriale poichè è composto da un numero limitato di apparecchiature e operazioni. Un tipico impianto di stir casting (Figura 1.9), infatti, è costituito da un crogiolo che contiene il metallo da fondere, un forno da fusione in cui viene inserito il crogiolo ed un agitatore necessario per la movimentazione del bagno fuso e per la dispersione uniforme delle particelle, le quali, in genere, vengono aggiunte esternamente a fusione compiuta, ma è anche possibile avere un

sistema che permetta la presenza delle particelle già all'interno del crogiolo, prima della fusione.

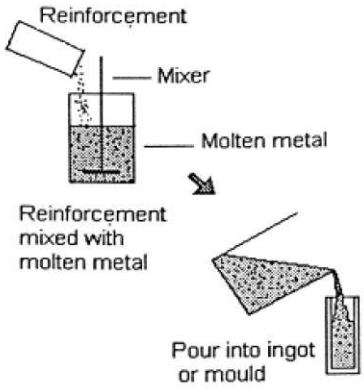

Figura 1.9. Schema del processo di stir casting

La difficoltà principale di questa tecnica è rappresentata dalla dispersione uniforme delle particelle all'interno della matrice, che è ancora più complicata nel caso di rinforzi nanometrici. Per la risoluzione di questa problematica è stata attuata una tecnica che prevede l'utilizzo di un mezzo nel quale vengono disperse le particelle, e questo viene poi dislocato all'interno del crogiolo prima di introdurre la lega da fondere. In tal modo si scongiura la presenza di aria fra le nanopolveri, si riduce la tendenza delle particelle a formare aggregati e si facilitano la manipolazione e il trasferimento delle polveri. Un altro aspetto negativo che caratterizza lo stir casting è legato alla connessione tra matrice e rinforzo che, a causa di eventuali impurezze presenti sulla superficie delle particelle, può risultare insufficiente e causare, quindi, inadeguate proprietà meccaniche del componente finito.

1.6 Le nanocariche

In commercio esiste una molteplice varietà di nanoparticelle da poter incorporare all'interno della matrice polimerica al fine di produrre un nanocomposito, le quali vengono scelte per ottenere l'effetto desiderato in base al tipo di applicazione. Ora verranno brevemente descritti i nanorinforzi abitualmente più utilizzati.

1.6.1 Nanofibre di carbonio

Le nanofibre, o nanofilamenti, sono delle strutture fibrose con un diametro compreso tra 50 e 200 nm ed una lunghezza compresa tra 50 e 100 μm (Figura 1.10).

Le fibre di carbonio possono essere contraddistinte da diverse tipologie strutturali, come i "graphite wiskers", formati da uno strato di grafite arrotolato più volte su se stesso, o le fibre "platelet", costituite da strati di grafite perpendicolari all'asse della fibra. I

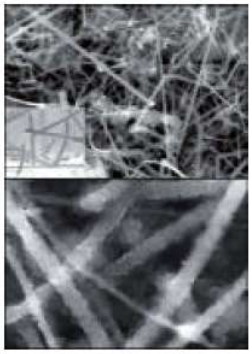

Figura 1.10. Nanofibre di carbonio

nanofilamenti si dividono in tre grandi famiglie, in base all'angolo α tra l'asse del filamento ed il piano degli strati di grafite:

- fibre "platelet" ($\alpha = 0°$, grafite perpendicolare all'asse);
- fibre "herringbone" o a "spina di pesce" ($\alpha = 0°$ o $90°$);
- fibre tubolari ($\alpha = 90°$).

Le nanofibre di carbonio sono ottenibili dall'evaporazione di un filamento di grafite o dalla pirolisi di idrocarburi e sono caratterizzate da elevate proprietà meccaniche e di trasporto, le quali sono migliorabili modificando la superficie in modo da poter stabilire legami fisici o chimici con la matrice polimerica, generando un incremento della resistenza e del modulo di Young di 4-6 volte rispetto al valore del polimero puro. Un aspetto negativo di questa categoria di nanorinforzi è il costo, il quale, pur essendo minore di quello dei nanotubi, è superiore rispetto a quello, ad esempio, dei silicati.

1.6.2 Fullereni

I fullereni (C_{60}) sono una delle forme allotropiche del carbonio, nonchè dei nanofiller isodimensionali in quanto il diametro della molecola è pari a qualche nanometro. Questo tipo di rinforzo possiede notevoli proprietà elettriche e la capacità di formare legami con taluni metalli. Con l'introduzione dei fullereni all'interno della matrice polimerica è possibile migliorare la conducibilità e le caratteristiche meccaniche del composito.

1.6.3 Nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio (CNT) sono stati scoperti per caso nel 1991 dal ricercatore giapponese Sumio Iijima, che ne ha osservato la presenza tra i prodotti secondari della produzione di fullereni. Essi rappresentano alcuni dei materiali più resistenti e duri e, grazke all'ibridazione sp_2 del legame carbonio-carbonio, possiedono proprietà meccaniche uniche, quali

la resistenza a trazione ed il modulo di Young, per cui, tra i rinforzi, sono i candidati ideali per la produzione dei compositi con elevate prestazioni. Non essendo possibile conferire con precisione una definizione ai nanotubi di carbonio a causa della molteplice varietà di dimensioni e conformazioni, vebgono divisi generalmente in (Figura 1.11):

- nanotubi a parete singola (single-walled nanotubes, SWNT), caratterizzati da un diametro compreso tra 0.7 nm, ovvero il doppio della distanza interplanare della grafite, e 10 nm, e da una lunghezza dell'ordine dei micrometri. A causa dell'enorme rapporto di forma (10^4˘10^5) tra lunghezza e diametro di questi nanotubi, è possibile prenderli in considerazione come nanostrutture monodimensionali;
- nanotubi a parete multipla (multi-walled nanotubes, MWNT), composti da più nanotubi a parete singola concentrici, tra i quali possono essere presenti dei legami che ne stabilizzano la crescita. Il diametro di questa famiglia di nanotubi aumenta con il numero di pareti, arrivando ad un massimo di qualche decina di nanometri, ed è superiore rispetto a quello dei nanotubi a parete singola.

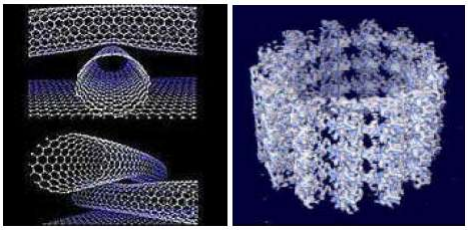

Figura 1.11. Rappresentazione schematica dei nanotubi di carbonio

I primi nanotubi a parete singola furono realizzati nel 1993 tramite un sistema ad arco elettrico con elettrodi formati da una miscela di carbone e cobalto, ed è possibile rappresentarne uno ideale mediante un tubo di carbonio formato da uno strato di grafite arrotolato su se stesso cilindricamente, costituito soltanto da esagoni, chiuso alle estremità da due calotte semisferiche, composte da esagoni e pentagoni (Figura 1.12), come i normali fullereni, ragione per cui i nanotubi a parete singola possono essere visti come dei "fullereni giganti" e sono quindi anche denominati "buckytubes". Essi presentano elevatissime proprietà, difatti sono 100 volte più resistenti dell'acciaio, la conducibilità elettrica è paragonabile a quella del rame, la conducibilità termica è 3 volte superiore rispetto a quella del diamante e possiedono una vastissima area di superficie.

I nanotubi a parete multipla vengono realizzati attraverso il metodo della scarica ad arco e presentano strutture quasi perfette formate da cilindri di grafene, sui quali possono essere presenti difetti puntuali, rimovibili mediante trattamento ad elevata temperatura. Le proprietà meccaniche sono superiori rispetto a quelle dei nanotubi a parete singola, in particolare il modulo elastico è in media pari ad 1-2 TPa, o si raggiungono le decine di TPa in caso di strutture totalmente prive di difetti. I nanotubi a parete singola, invece, risultano avere un modulo di Young paragonabile a quello del diamante, ovvero circa

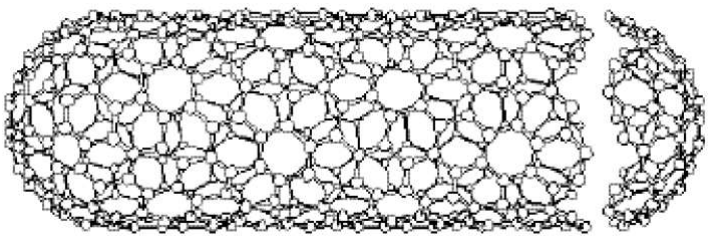

Figura 1.12. SWNT ideale, chiuso alle estremità da due semi-fullereni

pari ad 1 TPa. Inoltre, tramite diverse sperimentazioni è stato dimostrato che il modulo di Young non è influenzato dalle dimensioni e dall'elicità del nanotubo. I CNT, oltre ad essere molto resistenti alla trazione, sono anche assai flessibili ed è quindi possibile piegarli più volte, fino a circa 90°, senza farli giungere alla rottura o al danneggiamento, di conseguenza queste eccellenti proprietà li rende ideali per la sostituzione delle fibre di carbonio, del kevlar o delle fibre di vetro come rinforzo nei materiali compositi a cui sono richieste alte prestazioni.

L'impiego dei nanotubi di carbonio come fase di rinforzo in un materiale polimerico o di altra natura, potrebbe teoricamente incrementarne la sua resistenza, ma affinché ciò si realizzi è necessaria un'uniforme dispersione dei nanotubi all'interno della matrice ed un'ottima adesione tra CNT e matrice tale da trasmettere efficacemente lo sforzo ed evitare lo scorrimento dei nanotubi concentrici che costituiscono i MWNT ed i fasci di SWNT.

I CNT risultano essere particolarmente sensibili agli intensi campi elettrici, pur essendo loro in grado di piegarsi, anche fino a 90°, per ritornare alla forma iniziale (in assenza del campo elettrico) senza presentare danni. In aggiunta, al cospetto di un campo elettrico oscillante i nanotubi vibrano ed è possibile portarli a risonanza controllando la frequenza di oscillazione, e ciò risulta molto vantaggioso per varie applicazioni nanotecnologiche, quali la realizzazione di nanobilance. I test hanno messo in risalto che ogni singolo tubo nanometrico possiede una propria frequenza di risonanza che è condizionata dal diametro, dalla lunghezza e dalla morfologia.

In base alla gemoetria, i nanotubi a parete singola possono assumere un comportamento metallico o quello tipico di un semiconduttore, con il quale hanno una somiglianza strutturale in quanto sono simili ad un foglio di grafite. E' possibile modificare le proprietà conduttive dei CNT "drogandoli", ossia introducendo alcuni atomi di azoto e di boro all'interno della loro struttura, grazie alla quale il trasporto elettronico avviene nel senso della lunghezza del tubo, perciò hanno la capacità di condurre correnti elevate senza surriscaldarsi. Disperdendo una bassa concentrazione di nanotubi a parete multipla all'interno di una matrice polimerica, si ottiene un notevole decremento della resistività elettrica superficiale, accompagnato da un miglioramento della conducibilità. Ciò è molto utile se si fa riferimento ai polimeri impiegati per la fabbricazione di componenti elettronici, i quali, essendo isolanti, possono essere danneggiati in caso di accumulo al loro interno di

carica elettrica. Dunque, l'inserimento di nanotubi di carbonio consente di avere polimeri altamente conduttivi senza la modifica di altre proprietà, quale la viscosità allo stato fuso.

Un'altra opportunità di impiego di questa classe di rinforzi, grazie all'elevato rapporto tra superficie e peso da cui è caratterizzata, è rappresentata dall'adsorbimento dei liquidi e dei gas, per la quale è d'obbligo eliminare le chiusure semisferiche presenti alle estremità dei tubi per consentire il passaggio al fluido. Tale apertura può essere realizzata tramite ossidazione con ossigeno, monossido di carbonio (CO) o acidi ossidanti come acido nitrico (HNO_3) o acido solforico (H_2SO_4). I nanotubi di carbonio vengono ulteriormente impiegati nei supercondensatori, ovvero accumulatori capaci di immagazzinare elevate quantità di energia, fornirla e ricaricarsi in brevissimo tempo.

L'aspetto negativo più preoccupante di cui è affetto l'uso dei CNT è senza dubbio il loro costo esorbitante, giustificato, però, dalle complesse condizioni in cui devono essere sintetizzati.

1.6.4 POSS: Silsesquiossani oligomerici a gabbia

I silsesquiossani ($(RSiO_{1,5})_n$, dove n: numero pari, R: sostituente organico) sono una classe di ibridi organo-silicici in cui ogni atomo di silicio è legato in media ad 1.5 atomi di ossigeno (sesqui-) e ad un gruppo idrocarburico (-ano). Sono chimicamente ibridi tra silice e silicone, pur essendo termicamente e chimicamente più stabili di questi ultimi, e le loro molecole hanno dimensioni dell'ordine di grandezza di pochi nanometri (1-3 nm). E' possibile avere dei silsesquiossani con due diverse configurazioni (Figura 1.13):

- polisilsesquiossani a ponte, dove le parti organiche svolgono la funzione di ponte tra due gruppi consecutivi di silice;

- Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS), composti da strutture poliedriche con differente grado di simmetria, in cui il silicio si posiziona sui vertici della gabbia poliedrica e l'ossigeno è intercalato tra gli atomi di silicio in geometria tetraedrica.

I suddetti materiali si possono presentare in forma liquida, cerosa, o come solidi cristallini. E' possibile creare un'ampia selezione di monomeri POSS funzionalizzando le strutture dei POSS stessi con una vasta molteplicità di gruppi funzionali, i quali determinano la compatibilità con la matrice in polimero e si identificano in un gruppo alchilico, cicloalchilico o arilico, o in gruppi polimerizzabili e, a loro volta, possono essere copolimerizzati o inseriti nella macromolecola per innesto, generando i "macromeri", ossia sistemi ibridi con interazioni chimiche; oppure assimilati col polimero fuso tramite miscelazione grazie alla presenza di strutture organofile sulla superficie della fase inorganica. L'eventualità di legare agli atomi di silicio dei gruppi non reattivi capaci di migliorare la compatibilità e la solubilità delle molecole all'interno della matrice organica costituisce una distintiva proprietà di questa categoria molto utile per la produzione dei nuovi nanocompositi, i cui presentano come vantaggio principale una riduzione della viscosità in fase fusa, uno spiccato incremento della temperatura di transizione vetrosa (Tg), ed una diminuzione dell'infiammabilità della matrice polimerica.

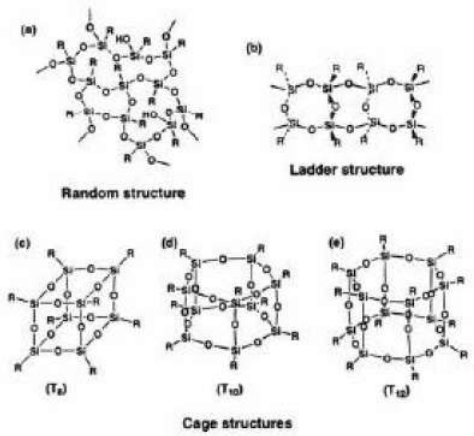

Figura 1.13. Configurazioni dei silsesquiossani: Polisilsesquiossani a ponte: a) struttura random, b) struttura a scalini; Polisilsesquiossani a gabbia chiusa: c), d), e) POSS

1.6.5 Nanosilice

La nanosilice, una polvere bianca e soffice, si presenta sottoforma di particelle dell'ordine di grandezza del nanometro (7-40 nm) e con una superficie specifica compresa tra 380 e 50 m^2/g (ossia le dimensioni delle particelle sono inversamente proporzionali all'area specifica), composte da ossido di silicio e ottenibili attraverso l'idrolisi del tetracloruro di silicio ad elevate temperature. Per azione del calore queste particelle si sviluppano in aggregati. Esse sono insolubili in acqua e negli acidi, ma si dissolvono in mezzi alcalini ad elevata concentrazione per formare silicati. Inoltre, grazie alla presenza di gruppi silanolici sulla superficie delle particelle, la nanosilice è idrofila, ma facendo reagire questi gruppi con silani e silazani, si da vita ad un sistema idrofobo.

Generalmente la nanosilice viene impiegata come rinforzo, come agente addensante e tixotropico, come agente di antisedimentazione e come regolatore delle proprietà reologiche. La dispersione di queste nanoparticelle perfeziona la resistenza al graffio e all'abrasione, non inficia la trasparenza, attutisce gli effetti di ingiallimento e decrementa l'espansione termica del materiale.

1.6.6 Nanoossido di titanio

Il biossido di titanio (TiO_2) è una polvere cristallina incolore, tendente al bianco, presente in natura in tre differenti forme cristalline: il rutilo, nonchè il più comune, in cui ogni atomo di titanio è circondato ottaedricamente da sei atomi di ossigeno; l'anatasio e la brookite, caratterizzati da arrangiamenti ottaedrici distorti. Queste particelle possiedono dimensioni pari a circa 21 nm, con una superficie specifica di 50 m^2/g. Esso è sostanzialmente impiegato come pigmento bianco nelle materie plastiche, nei cementi e nei suoi derivati, così come nelle vernici, le quali sono in grado di riflettere la radiazione infrarossa.

Un'importante proprietà di questo tipo di rinforzo è l'elevata reattività quando entra in contatto con i raggi ultravioletti, i quali fanno diventare nettamente idrofila la superficie dell'ossido stesso. Questo meccanismo denominato fotocatalisi, ha reso il biossido di titanio oggetto di studio per la realizzazione di sostanze autopulenti e antibatteriche.

Le nanoparticelle di biossido di titanio apportano una miglioria alla stabilità termica del materiale e agiscono anche da ritardante di fiamma. I teorici utilizzi riguardano gli isolanti a voltaggi elevati, le schede di circuiti integrati ed i rivestimenti.

1.6.7 Nanoossido di alluminio

Le nanoparticelle di ossido di alluminio, o anche detto allumina, di dimensioni pari a circa 13 nm e con una superficie specifica di circa 100 m^2/g, si acquisiscono attraverso l'idrolisi del cloruro di alluminio ad elevate temperature, e vengono impiegate nei cosmetici e per la produzione lozioni solari in difesa dai raggi UV. In combinazione con la nanosilice, l'allumina diviene un ottimo addensante e agente tixotropico di liquidi polari.

1.6.8 Sepioliti

La sepiolite è un'argilla raramente disponibile e con specifiche peculiarità. Differenziandosi dalle altre argille, non è un fillosilicato stratificato, bensì un silicato idratato di magnesio. La sua struttura a pseudo-catena, inoltre, impone che la disposizione delle sepioliti non sia a piatti piani, ricorrente nelle comuni argille, ma sia del tipo ad aghi.

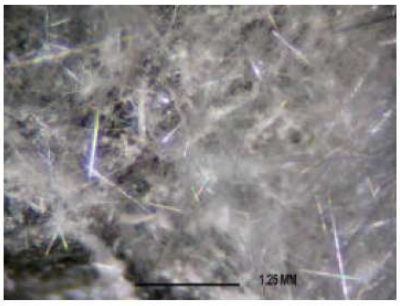

Figura 1.14. Cristalli di sepiolite

La sepiolite è caratterizzata dalla maggior area superficiale (300 m^2/g) tra tutte le argille minerali, da una lunghezza media delle particelle compresa tra 1 μm e 2 μm, e da una larghezza pari a 0.01 μm. Queste particelle sono disposte in modo da generare aggregati altamente porosi e fitti di spazi vuoti che provocano la bassa densità della sepiolite stessa. Queste qualità fanno sì che la sepiolite si contraddistingua per le ottime proprietà di assorbimento e desorbimento. Questa particolare tipologia di argilla è in grado di assorbire odori, vapori ed una quantità di liquido pari al suo stesso peso.

Un'applicazione degna di nota è l'utilizzo della sepiolite nel settore degli elastomeri, in cui viene impegnata come filler di rinforzo per la produzione di nanocompositi, inculcando

al prodotto finale un consistente beneficio nella stabilità dimensionale, nella resistenza meccanica e termica e migliorando le proprietà di effetto barriera nei confronti dei gas.

1.7 Preparazione dei nanocompositi polimerici

Di seguito vengono descritte brevemente le varie metodologie per la realizzazione dei nanocompositi polimerici, che rispecchiano quelle che ad oggi sono maggiormente utilizzate:

- Intercalazione del polimero da soluzione;
- Polimerizzazione in situ;
- Intercalazione diretta del polimero fuso (per polimeri termoplastici);
- Intercalazione diretta per sintesi.

1.7.1 Intercalazione del polimero da soluzione

L'intercalazione del polimero da soluzione (Figura 1.15) è un processo in cui il materiale plastico viene scambiato con un adeguato solvente antecedentemente intercalato. Dal momento che le lamine del silicato sono debolmente tenute unite dalle forze di Van der Waals, esso può essere frantumato in singoli strati tramite un solvente in cui il polimero viene solubilizzato altrove separatamente. Bisogna perciò optare per un solvente capace di sciogliere il polimero, ma anche di diffondere all'interno dell'argilla. A questo punto, entrambe le soluzioni vengono mescolate ed il polimero si adsorbe sulle lamelle del silicato. In seguito all'evaporazione o alla precipitazione del solvente, le lamine si ricompattano imprigionando il polimero all'interno e dando vita ad una struttura multistrato ordinata.

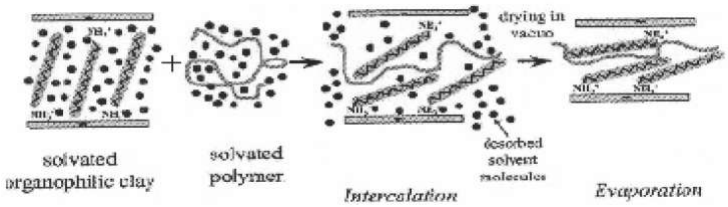

Figura 1.15. Schema della preparazione di un nanocomposito mediante intercalazione del polimero da soluzione

Questa tecnica è particolarmente adeguata per i materiali polimerici solubili in acqua o in solventi organici, ma evidenzia aspetti negativi correlati all'identificazione di sistemi nanorinforzo-polimero-solvente adatti e all'estrazione del solvente.

1.7.2 Polimerizzazione in situ

La polimerizzazione in situ (Figura 1.16) consiste nel miscelare il fillosilicato ed il monomero affinchè quest'ultimo, con l'aiuto di un modificante organico, filtri all'interno degli spazi vuoti presenti tra gli strati del rinforzo, fungendo anche da ditanziatore delle lamelle del silicato, e dia il via alla reazione di polimerizzazione, in modo che il polimero, sviluppandosi, sia già posizionato nelle gallerie. E' possibile avviare la polimerizzazione attraverso il calore, le radiazioni, la diffusione di un inziatore organico adeguato o di un catalizzatore. Risulta essere importante la conoscenza del rapporto tra le velocità di polimerizzazione rispettivamente extra e intralamellare poichè ciò consente di presumere la tipologia di struttura che si otterà nel prodotto finale. Precisamente, nel caso in cui la velocità di reticolazione intralamellare è notevolmente maggiore rispetto a quella extralamellare, nel momento in cui il sistema inizia a reticolare, si ottiene un decremento della quantità di monomero presente negli interstrati tra le lamelle, implicando che altro se ne diffonda tra le lamine. Continuando con la polimerizzazione la distanza tra le lamine accresce e si genera un sistema totalmente delaminato. E' quindi fondamentale catalizzare la reticolazione nell'interstrato dell'argilla.

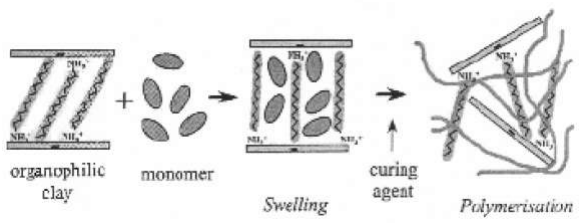

Figura 1.16. Schema della preparazione di un nanocomposito mediante polimerizzazione in situ

1.7.3 Intercalazione diretta del polimero fuso

Questo metodo innovativo, maggiormente diffuso per polimeri termoplastici, consiste nell'intercalazione diretta del polimero allo stato fuso (Figura 1.17) e non esige l'impiego di solventi.

Dopo aver condotto il polimero ad una temperatura maggiore rispetto a quella di transizione vetrosa, vengono disperse le particelle di argilla, mescolando il silicato lamellare con la matrice polimerica fusa. In base alla compatibilità tra rinforzo e polimero allo stato fuso, è possibile ottenere un nanocomposito esfoliato o un nanocomposito intercalato. Per i nanocompositi termoplastici realizzati tramite questa metodologia è possibile svolgere le successive operazioni di lavorazione mediante le classiche tecniche di lavorazione: estrusione ed iniezione. Ciò risulta essere un grosso vantaggio, ma un aspetto negativo è rappresentato dal difficile ritrovamento di sistemi cristallo-compatibilizzante-polimero realmente efficaci.

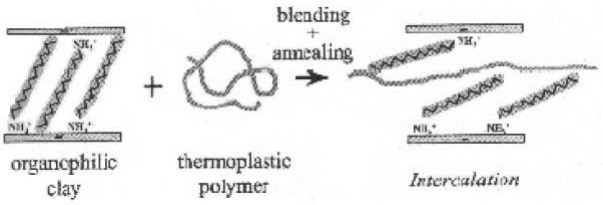

Figura 1.17. Schema della preparazione di un nanocomposito tramite intercalazione diretta del polimero fuso

1.7.4 Intercalazione diretta per sintesi

In questa metodologia di produzione, che si fonda sulle forze di auto-unione, il polimero favorisce la nucleazione e l'accrescimento dei cristalli inorganici e li imprigiona in seguito alla crescita. I silicati sono realizzati in situ in una soluzione acquosa all'interno della quale vi è il polimero. Viene adoperata questa tecnica per le argille anioniche dalle quali si ottiene un composito con una struttura totalmente delaminata.

1.8 Proprietà dei nanocompositi

I nanocompositi si contraddistinguono rispetto ai classici compositi per le loro superiori proprietà meccaniche e funzionali, quali, ad esempio, quelle ottiche e di barriera. I vantaggi di questa innovativa classe di materiali, rispetto ad un tradizionale polimero rinforzato, furono accertati per la prima volta in Giappone dai ricercatori del Toyota Research Center, i quali realizzarono un nanocomposito con matrice in nylon 6 in cui venne dispersa della montmarillonite, rilevando un notevole perfezionamento di tutte le proprietà, nonostante la bassa percentuale di filler utilizzata: incremento del modulo e della resistenza a trazione, diminuzione del coefficiente d'espansione termica, calo della permeabilità e accrescimento della resistenza all'impatto. Tramite la tabella 1.1 è possibile effettuare un paragone tra le proprietà del nylon 6 puro e quelle del nanocomposito composto da una matrice in nylon 6 e rinforzato con il 4% in peso di silicato, le quali mettono in luce come la crescita della resistenza e del modulo a trazione non sia direttamente proporzionale alla diminuzione della resistenza all'impatto, come solitamente avviene nei tradizionali polimeri rinforzati. Inoltre, il fatto che la temperatura di distorsione termica sia passata da 65 °C a 145 °C ha permesso alla casa automobilistica di impiegare questo nanocomposito per la produzione della cinghia di trasmissione del motore. Di rilevanza appare essere, anche, la diminuzione della permeabilità all'acqua, la cui proprietà rende il materiale un candidato ottimo per la realizzazione di pellicole per il packaging.

Ciò che sorprende non risulta essere il miglioramento del modulo di Young, poichè ciò avviene con la presenza di una qualsiasi fibra inorganica all'interno di una matrice polimerica, bensì il fatto che questo accade in quantità notevole per concentrazioni molto piccole di nanorinforzi: con solo il 5% di carica rinforzante si ottiene un incremento del

PROPRIETA'	NYLON 6	NANOCOMPOSITO	Δ%
Modulo tensile [GPa]	1.1	2.1	+91%
Resistenza a trazione [MPa]	69	107	+55%
Temperatura di distorsione [°C]	65	145	+123%
Forza d'impatto $[KJ/m^2]$	2.3	2.8	+22%
Assorbimento d'acqua [%]	0.87	0.51	-41%
Coefficiente d'espansione termica	$13 * 10^{-5}$	$6.2 * 10^{-5}$	-51%

Tabella 1.1. Confronto tra le proprietà del nylon 6 e quelle del nanocomposito con matrice in nylon 6 e rinforzato con il 4% in peso di silicato

100% del modulo elastico. In aggiunta, si conseguono proprietà eccellenti accompagnate da densità minori, migliore lavorabilità grazie all'incremento della viscosità, e qualità superficiali di grado superiore visto che le piccole percentuali di rinforzo permettono di mantenere le proprietà superficiali del polimero iniziale. Non è però conveniente spingersi verso elevate concentrazioni di nanorinforzi, in quanto si ottiene la nascita di agglomerati di particelle che provocano un brusco peggioramento delle propietà meccaniche.

Nel caso in cui si utilizzi una matrice in materiale elastomerico, bisogna tener presente che si potrebbe ottenere un miglioramento totale delle proprietà meccaniche, in quanto, dopo aver applicato il carico e prima di arrivare alla rottura, nell'elastomero le lamine d'argilla hanno il tempo di orientarsi nella direzione del carico stesso.

E', invece, di recente scoperta la questione inerente al ritardo di fiamma, la quale pare essere una caratteristica dei nanocompositi in assenza di additivi.

1.8.1 Proprietà funzionali

L'impermeabilità delle argille che vengono disperse all'interno della matrice del nanocomposito conferiscono un'ottima proprietà di barriera al materiale finale, a causa della tortuosità del cammino che una molecola di gas permeante deve percorrere per attraversarlo (Figura 1.18). Questa proprietà viene meno con l'aumentare della dimensione planare del nanocomposito, poichè incrementa il percorso della molecola.

1.8.2 Proprietà ottiche

In seguito alla delaminazione dell'argilla, la lunghezza d'onda della luce è superiore rispetto allo spessore delle lamine stesse e, di conseguenza, un'eventuale pellicola prodotta in nanocomposito risulterebbe trasparente. Questa proprietà rende interessanti questi materiali per il loro impiego nella fabbricazione di bottiglie e di componenti per l'imballaggio.

1.8.3 Proprietà termiche

In questa famiglia di materiali è evidente il miglioramento della stabilità termica e della resistenza alla fiamma, e proprio quest'ultima è legata alla bassa velocità di rilascio del

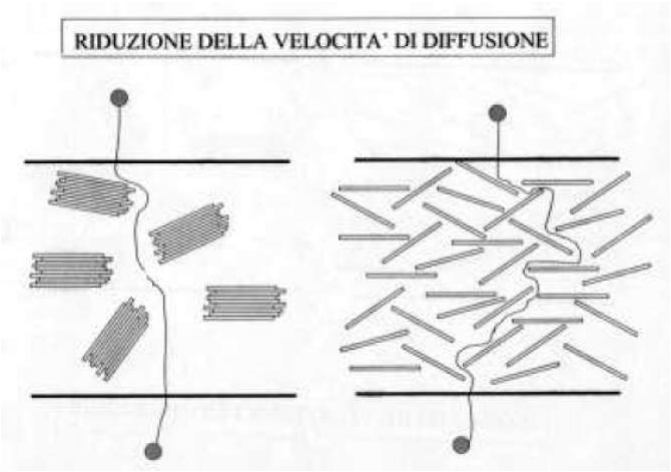

Figura 1.18. Riduzione della velocità di diffusione di gas attraverso un nanocomposito

calore che caratterizza i nanocompositi durante la combustione ed alla decrescita della temperatura d'innesco incendio, ovvero alla ridotta velocità di propagazione dell'incendio. Inoltre, tale proprietà è accentuata dalla formazione sulla superficie del materiale di un tessuto carbonioso denominato "char", il quale, essendo estremamente compatto, fa sì che vengano limitati gli scambi gassosi tra comburente (ossigeno) e combustibile.

1.9 Applicazioni dei nanocompositi

1.9.1 Applicazioni in campo automobilistico

Fin dalla loro scoperta, come già accennato, i nanocompositi sono stati impiegati nel settore automobilistico, grazie al peso ridotto ed alle altre proprietà superiori rispetto a quele dei materiali tradizional, difatti già nel 1988 la Toyota utilizzò il nylon 6 nanorinforzato per la copertura della cinghia di distribuzione del motore ed anche, dopo qualche anno, per la copertura del motore stesso. Le odierne innovazioni tecnologiche hanno consentito l'abbattimento dei costi di produzione e ciò ha spinto la General Motors a mettere sul mercato auto in cui si vi è la presenza di una pedana laterale di appoggio realizzata con un nanocomposito a matrice polipropilenica.

Questo materiale innovativo è contraddistinto da un peso inferiore del 20% rispetto ai tradizionali materiali impiegati, da una rigidità e da un costo comparabili a quelli del polipropilene puro, non esige, inoltre, lavorazioni peculiari sia per la produzione che per lo smaltimento, dal momento che è possibile realizzarlo tramite stampaggio ed è riciclabile. Nanocompositi con matrice in policarbonato vengono impiegati nella copertura esterna della carrozzeria delle automobili, al fine di migliorarne la resistenza all'abrasione e agli agenti atmosferici senza, tuttavia, inficiarne la brillantezza.

Figura 1.19. Van General Motors con pedana in nanocomposito

1.9.2 Applicazioni in campo farmaceutico

I nanocompositi trovano un vasto impiego anche nel ramo farmaceutico grazie alle loro ottime proprietà di effetto barriera, non confrontabili con quelle dei tradizionali materiali polimerici. Per di più, le buone capacità di assorbimento della radiazione ultravioletta e infrarossa concede la possibilità di impiegare questa tipologia di compositi nella realizzazione di imballaggi in blister, rendendo il prodotto conservabile più a lungo. Ugualmente degna di nota è la loro collocazione nella produzione di farmaci che richiedono un rilascio regolato nell'organismo, i quali, col contributo dei nanocompositi, risultano divenire più efficaci grazie ad un livello di dosaggio meno variabile nel tempo e meno dannosi per il corpo umano.

1.9.3 Applicazioni nel campo dell'ingegneria medica e dei dispositivi biomedicali

In questo settore, in quanto capaci di aumentare le prestazioni del prodotto conseguito diminuendone le dimensioni dello stesso, i nanocompositi vengono studiati come possibili materiali di partenza per la realizzazione di attrezzature in grado di consentire ai medici di eseguire procedure non invasive con superiore manovrabilità e una preferibile sensibilità. L'impiego di compositi con all'interno nanopolveri di argento apporta un cambiamento favorevole nella branca biomedicale (Figura 1.20), in particolar modo nei processi di sterilizzazione di dispositivi polimerici, i cui sono vettori infettivi.

1.9.4 Applicazioni nel campo dell'industria elettronica

Il fine principale dell'utilizzo della nanotecnologia nell'elettronica è la miniaturizzazione di elementi come i transistor o i diodi, i quali oggi raggiungono una larghezza minima pari a circa 100 nm, scalabile fino alle dimensioni di diversi atomi proprio grazie all'impiego dei comositi nanorinforzati. Tale operazione potrebbe portare alla produzione di sensori e

Figura 1.20. Esempi di dispositivi biomedicali prodotti a partire da nanocompositi

nanorobot in grado di adoperare nei controlli ambientali o nel settore medico per monitorare o affrontare malattie. Una dimostrazione dell'efficacia di questa innovativa famiglia di compositi all'interno del settore elettronico è il sensore ottenuto tramite l'impiego di nanotubi di carbonio, il quale ha la capacità di identificare la presenza di gas inquinanti, quali ad esempio l'ammoniaca ed il biossido di azoto, disciolti all'interno di liquidi organici e inorganici.

1.9.5 Applicazioni nel settore edilizio

Un valido esempio dell'applicazione di nanocompositi nel campo dell'edilizia è la miscelazione del biossido di titanio nanometrico all'interno di vernici e solventi per il trattamento delle superfici degli edifici al fine che esse diventino autopulenti e per combattere il problema creato dallo smog quanto entra in contatto con le facciate degli immobili. Un altro importante aspetto da tenere in considerazione è la superiore resistenza alla fiamma provocata dalla dispersione di nanofiller (silicati, POSS, fullereni, ecc) all'interno di matrici polimeriche, il quale le rende adatte, contrariamente ai materiali classici, a soddisfare i requisiti riguardanti gli incendi e l'infiammabilità imposti dalle normative.

1.9.6 Applicazioni nel campo dei prodotti per lo sport

E' possibile individuare la presenza di nanocompositi in parecchi articoli sportivi all'avanguardia, dei quali si riportano alcuni noti esempi: è stata realizzata dalla Head una racchetta tennistica in cui i tradizionali compositi rinforzati con le fibre di carbonio sono affiancati da altri dove sono dispersi i nanotubi di carbonio, e ciò ha permesso un netto incremento della rigidità del prodotto commerciabile; un nuovo tipo di pallina da tennis caratterizzata da una durata superiore della vita ottenuta attraverso uno strato di rivestimento in nanocompositi che permette di mantenere la pressione interna per più tempo rispetto alle palline tradizionali, è fruibile grazie alla Wilson; questa medesima tecnologia è in corso di sperimentazione nei palloni da calcio e nei pneumatici da bicicletta.

1.9.7 Applicazioni nel campo tessile

Nel settore della tessitura, i compositi nanometrici vengono disposti sulla superficie della stoffa in modo da ottenere un prodotto finale caratterizzato da proprietà anti-infeltrenti, idrorepellenti, antistatiche, antimacchia e antipiega, antibatteriche e con peculiarità meccaniche superiori.

1.9.8 Applicazioni nel campo dei cosmetici

Per ciò che rigurda il ramo dell'attività produttiva cosmetica, si evidenzia che il principio attivo di numerose creme è situato all'interno di una nanoparticella, in modo da ottenere un'infiltrazione dello stesso ad una profondità più elevata ed una conseguente migliore efficacia del prodotto. Un esempio di questo tipo di impiego è rappresentato dalle nanoparticelle di ossido di zinco che sono in grado di accrescere l'effetto di schermo nei confronti dei raggi ultravioletti e l'impermeabilità all'acqua. E' doveroso avvertire che, a causa della probabile minaccia che qualche tipo di nanorinforzo rappresenta in caso di diretto contatto col corpo umano, le nanoparticelle utilizzabili in questo settore sono abbastanza ridotte.

1.9.9 Applicazioni nel settore energetico

Le nanotecnologie trovano impiego anche nel campo dell'energia, in particolare vengono adoperate in applicazioni correlate alla produzione, all'immagazzinamento ed al risparmio dell'energia. Inerente alla prima categoria è l'utilizzo di fullereni e nanotubi di carbonio nella realizzazione di celle fotovoltaiche, i quali concorrono ad aumentare il rendimento e la durata della vita della cella stessa. Nel secondo tipo di utilizzo rientrano la fabbricazione di microbatterie, in cui si fa uso delle nanotecnolgie sia nei rivestimenti che nei materiali attivi, in modo da aumentare la capacità di immagazzinamento, e la presenza di nanotubi di carbonio e nanotubi metallici con elevato grado di porosità all'interno di una cella a combustibile, la quale concede la possibilità di accumulare l'idrogeno indispesabile per il funzionamento della cella. Infine, vengono adoperati i nanocompositi per la realizzazione di dispositivi per l'illuminazione a basso consumo energetico ed intralcio dimensionale, in particolare per la costruzione dei LED si utilizzano strati nanometrici ad alta efficienza che mutano l'elettricità in luce.

1.9.10 Applicazioni nel settore aerospaziale

Le prevalenti finalità dell'industria aeronautica sono:

- riduzione delle tariffe di viaggio lavorando sull'abbattimento dei costi inerenti a:
  - acquisto dei velivoli;
  - manutenzione;
  - consumo del carburante.
- miglioramento delle prestazioni dei motori per ridurre:

- le emissioni di CO_2;
- le emissioni di NO_x;
- il rumore nei velivoli.

E' possibile teorizzare che l'impiego dei materiali nano-ingegnerizzati multifunzionali e distinti da proprietà termiche e meccaniche migliori rispetto a quelle dei tradizionali materiali possa comportare, in primis, una diminuzione dei costi affiancata altresì da un inferiore bisogno di manutenzione, ma anche un calo del peso dei velivoli che, se in parallelo all'introduzione di motori più efficienti e con meno emissioni di NO_x grazie all'utilizzo di nanocompositi in matrice organica o ceramica in grado di lavorare a temperature più elevate di 100 - 200 °C, implicherebbe una discesa della quantità di carburante consumato.

L'ostacolo più alto alla diffusione di questi materiali innovativi è riconducibile alla lunghezza eccessiva dei tempi necessari per portare a termine le prove di affidabilità e validazione richieste dalle normative del settore aerospaziale, ma un altro capo di imputazione è senza dubbio l'assenza di tecniche di produzione di massa di nanomateriali, così come la possibile tossicità dei prodotti proprio in fase di realizzazione e lavorazione, o il poco sapere dell'eventuale impatto sull'ambiente provocato dalla fase di riciclo dei nanomateriali, ragioni per cui, ad oggi, la quantità di applicazioni a livello industriale in questo settore è ancora limitata ed è maggiormente collegata alla realizzazione dei rivestimenti (coatings), i quali possono presentarsi come:

- nanocoatings anti-corrosione a base di allumina, zirconia, carburo di tungsteno o di leghe di magnesio;
- nanocoatings anti-usura del tipo diamond-like;
- barriere termiche basate su materiali ceramici rinforzati con nanotubi di carbonio;
- nanocoatings anti-corrosione ed anti-usura a base di nanoparticelle ceramiche;
- nano-pigmenti ceramici dispersi nelle vernici per diminuire la degradabilità durante l'esposizione a radiazioni ultraviolette.

Nell'ambito dell'implementazione di nuovi materiali "leggeri" al fine di ridurre i consumi senza compromettere la sicurezza e la prestazioni, risultano essere ottimi candidati i compositi polimerici rinforzati con nanotubi di carbonio e nitruro di boro, o le resine epossidiche in cui vengono disperse le nanoargille (nanoclays), in quanto possiedono un elevato rapporto fra tenacità e peso, resistenza all'impatto e protezione dalle radiazioni. Vengono invece impiegati i metalli nanostrutturati per la realizzazione di componenti maggiormente sottoposti ad usura e corrosione, come il carrello di atterraggio, i freni, ecc. Ancora, pellicole sottili che vedono al loro interno la dispersione di nanopolveri possono essere impiegate come strati auto-pulenti o anti-abbaglianti per i finestrini. Infine, è concreta l'opportunità di adoperare i compositi nanometrici nei rivestimenti dei sedili e degli interni del velivolo poichè l'introduzione di nanoargille fa decrescere l'infiammabilità del composito stesso, oltre al fatto che, essendo antimicrobiche, risultano essere più igienici.

1.10 Strutture sandwich

Il fine delle strutture a sandwich è quello di unificare su più strati (da cui deriva la denominazione "sandwich", letteralmente “a panino”) materiali uguali o differenti, organizzati in strutture, anch’esse uguali o distinte, per realizzare un prodotto finale caratterizzato, almeno parzialmente, dalla coesistenza delle proprietà più vantaggiose dei materiali e/o delle strutture da cui è costituito.

1.10.1 I pannelli sandwich

I pannelli sandwich sono strutture in composito formate da tre parti diverse (Figura 1.21):

- le pelli, o lamine superficiali, costituite da laminati con buone caratteristiche di resistenza meccanica, le cui svolgono la funzione strutturale di resistere alle sollecitazioni di trazione e flessione;

- il core, o anima, costituito da materiale leggero e strutturalmente debole, con uno spessore maggiore ed a bassa densità, che collega le due facce mantenendo i piani delle stesse a distanza inalterata, e garantisce il trasferimento dello sforzo di taglio tra queste ultime;

- l’adesivo, il cui compito viene adempiuto dalla resina presente nel tessuto preimpregnato nei pannelli sandwich all’avanguardia, che ha il ruolo fondamentale di resistere alle sollecitazioni tangenziali che intercorrono tra core e pelli.

In tal modo si ottiene una struttura che si distingue per il basso peso e per l’utilizzo efficiente dei materiali che la compongono. Questa famiglia di pannelli è molto diffusa nei settori dell’ingegneria aerospaziale e del veicolo, ma sono in netto sviluppo anche nell’architettura e nell’ingegneria civile.

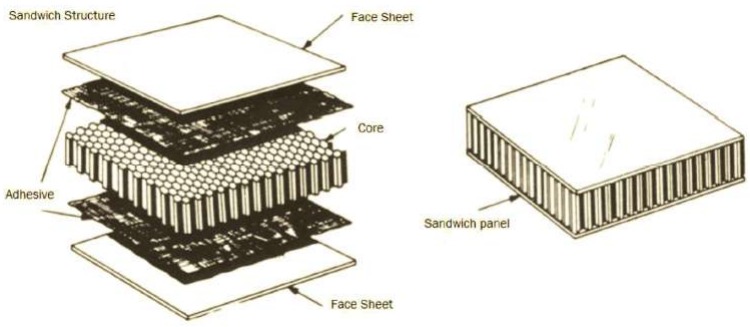

Figura 1.21. Pannello sandwich

1.10.2 Funzione strutturale del core

Una trave realizzata tramite un pannello sandwich può essere paragonata ad una trave a doppia T in cui le pelli fungono da flange della trave (Figura 1.22).

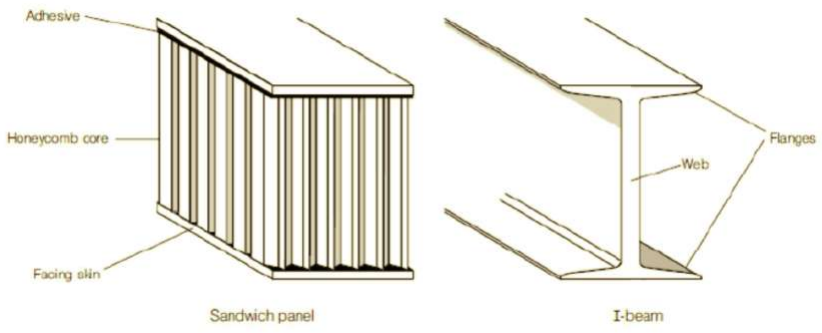

Figura 1.22. Pannello sandwich comparato a trave doppia T

Nel caso in cui la trave venisse sottoposta ad un carico di flessione, la lamina superiore si troverebbere ad essere sollecitata a compressione, invece quella inferiore a trazione. Il core trasferisce gli sforzi di taglio che scaturiscono dall'azione delle due facce superficiali, le quali modificano la loro lunghezza per l'azione-reazione dei vincoli e dei carichi applicati sul pannello, rendendo il pannello stesso una struttura omogenea, ed, ancora, assorbe gran parte dei carichi in direzione perpendicolare (Figura 1.23). E' obbligatoria la presenza di una perfetta adesione tra le tre distinte componenti del sandwich, altrimenti non si avrebbero le tensioni tangenziali e l'aumento il momento d'inerzia, il quale è direttamente proporzionale al cubo della distanza tra le facce e si verifica solo nel caso di una buona resistenza agli sforzi di taglio che si sviluppano nell'interfaccia, altrimenti le pelli sottoposte a sollecitazione non si comporterebbero in modo solidale, ma come due lamine separate. Quindi il core ha anche il compito di accrescere il momento d'inerzia del pannello incrementandone lo spessore. Infine, lo strato adesivo svolge la funzione di resistenza alle sollecitazioni tangenziali, senza subire nessuno scorrimento, e quella di sopportare gli sforzi normali che possono generarsi in conseguenza alla presenza di un carico esterno, in modo da non arrivare al distacco del core dalle pelli.

1.10.3 Tipologie del core

Il core del pannello sandwich può assumere diverse forme con i rispettivi vantaggi e svantaggi, delle quali risulta, di conseguenza, necessario fornire una classificazione esaustiva. Un'iniziale divisione esegue una distinzione tra core omogenei e non omogenei, e questi ultimi possono essere ulteriormente suddivisi in base alla tipologia di connessione presente tra core e facce esterne ed al tipo di supporto che il core fornisce alle pelli.

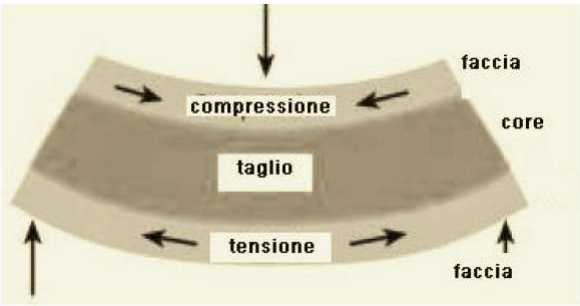

Figura 1.23. Pannello sandwich soggetto a flessione

Core omogenei

Sono compresi in questa categoria i foam cores, ovvero le schiume, generalmente costituiti in materiale metallico (solitamente alluminio) o polimerico (ad esempio il poliuretano).

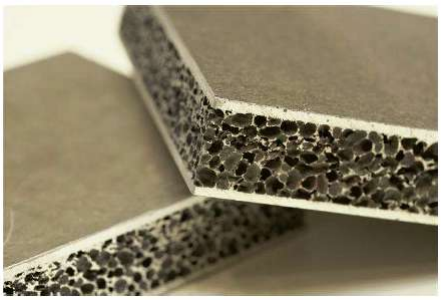

Figura 1.24. Ritagli di un pannello a base di schiuma metallica

Questo genere di core, pur presentando caratteristiche meccaniche inferiori, è l'unico capace di fornire un supporto omogeneo alle pelli ed una connessione inter-strati continua ed estesa a tutto il pannello, scongiurando la presenza di picchi nello sforzo di taglio che agisce sul core e sull'adesivo.

Si definiscono schiume quei materiali cellulari prodotti tramite la dispersione di un gas in un materiale plastico solido. La schiuma può essere:

- a celle aperte, nel caso di fase gassosa continua;
- a celle chiuse, se la fase gassosa non è interconnessa;
- flessibile, semi-rigida o rigida;
- di materiale termoplastico o termoindurente.

La schiuma può presentarsi allo stato liquido o in blocchi solidi semilavorati che vengono opportunamente tagliati e lavorati, sono lavorabili con facilità ed hanno basso costo, ragioni per le quali sono in genere impiegate per la realizzazione di pannelli sandwich, malgrado le loro caratteristiche meccaniche siano inferiori a quelle del nido d'ape. Presentano, inoltre, buonissime proprietà di isolamento termico e acustico, un'eccellente capacità di smorzamento delle vibrazioni ed una buona resistenza agli urti.

Core non omogenei

- Supporto bidirezionale

  Nella fornitura di questa tipologia di supporto rientrano in genere le configurazioni a nido d'ape: le celle possono avere sezione esagonale, rettangolare o triangolare, con un'apertura solo nel senso dello spessore del pannello (Figura 1.25). Dalla forma delle celle e dal processo di realizzazione possono derivare prodotti contraddistinti da proprietà isotrope o anisotrope, ma restano comunque core che aumentano notevolmente, con una minima quantità di materiale, la rigidità totale del pannello, soprattutto quella a taglio. Un aspetto negativo è ritrovabile nel fatto che, per il ridotto spessore delle pareti, bisogna effettuare un'attenta progettazione delle celle in modo da sfuggire ai fenomeni di buckling.

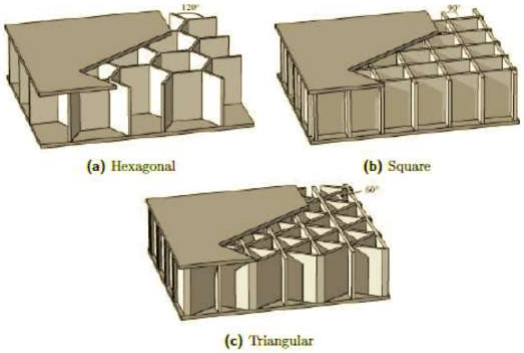

Figura 1.25. Differenti tipi di core non omogenei a supporto bidirezionale

- Supporto monodirezionale

  Fanno parte di questa categoria i core corrugati, i quali, pur essendo semplici da produrre, evidenziano un comportamento fortemente anisotropo con proprietà meccaniche limitate nella direzione trasversale a quella di piega. Una risoluzione di tale problema consiste nell'impilare il core con corrugamenti in direzioni perpendicolari, ma ciò comporterebbe un aumento delle dimensioni e del peso, oltre alla richiesta di un ulteriore strato di interfaccia tra i core a contatto. E' possibile servirsi delle cavità per la creazione di canali utili nello scambio di calore a flussi incrociati, motivo per il quale questi tipi di pannelli sono impiegati per la costruzione di edifici. Nella

Figura 1.26 vengono riportate le forme più comuni, con topologia triangolare, a diamante e la navtruss, largamente utilizzata in applicazioni edili e marine, composta da ampie superfici al top e al bottom che rendono più facile l'incollaggio.

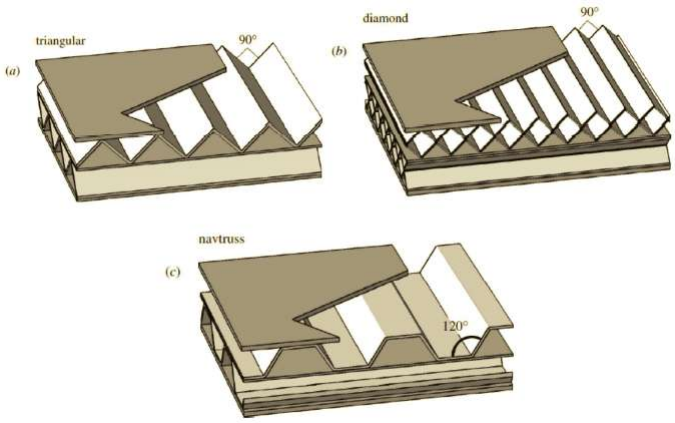

Figura 1.26. Differenti tipi di core non omogenei a supporto monodirezionale

- Supporto "a zona"

  Disponendo degli elementi di forme e materiali differenti tra le due facce esterne, è possibile ottenere questo tipo di soluzione, ovvero un pannello aperto su ambo i lati, con buone superfici di appoggio. L'assenza di collegamento tra gli elementi del core e la tipologia di supporto possono però provocare picchi di tensione e mettere in condizioni critiche sia le facce esterne sia il core.

- Supporto puntuale

  Questa rappresenta la topologia più moderna, in cui il core è composto da una travatura i cui elementi si uniscono, solitamente, nei punti di supporto. Gli elementi sono possibilmente snelli, con sezioni di forme e dimensioni diverse, anche nello stesso elemento.

- Altre tipologie

  Fanno parte di quest'ultima categoria tutte le tipologie che non possono essere classificate secondo i criteri sopra esposti, come quelle che si presentano con forme irregolari o ottenibili dall'ottimizzazione della topologia, ovvero apportando (o togliendo) materiale nei punti in cui si ha necessità al fine di sopportare gli sforzi, in base alle condizioni al contorno e di carico.

1.11 Modelli utilizzati

Quando si vuole analizzare il comportamento dinamico di un elemento strutturale, il problema si riconduce alla risoluzione di equazioni differenziali alle derivate parziali, in particolar modo equazioni indefinite di equilibrio, equazioni di equilibrio ai limiti, relazioni geometriche ed equazioni di compatibilità o congruenza.

Nell'analisi di un corpo tridimensionale queste equazioni possono essere risolte in *forma forte* o in *forma debole*. La prima prevede la risoluzione in forma analitica delle equazioni differenziali, definendo il valore delle funzioni incognite in ogni punto del corpo. Ciò equivale a definire il campo degli spostamenti come una funzione vettoriale continua della posizione dei punti del corpo: un generico spostamento lungo l'asse x sarà, dunque, espresso come:

$$\boldsymbol{u} = \boldsymbol{u}(x, y, z) \tag{1.1}$$

Questo però è possibile solo per geometrie semplici e condizioni di carico non troppo complesse, introducendo, in opportuni modelli, delle semplificazioni attraverso delle ipotesi, le quali contentano di arrivare ad equazioni analiticamente risolvibili. La seconda, al contrario, prevede la risoluzione in forma numerica delle equazioni differenziali, ridotte, tramite appropriate tecniche numeriche, ad equazioni algebriche.

Considerato che i gusci, come le piastre, sono elementi bidimensionali poichè presentano la dimensione dello spessore (h) inferione alle altre due (α ,β) di almeno un ordine di grandezza, cioè risulta:

$$h << \alpha, \beta \tag{1.2}$$

è possibile ridurre il problema da 3D a 2D.

Anche in questo caso il problema si riconduce alla risoluzione di equazioni differenziali alle derivate parziali e, come per il 3D, queste equazioni possono essere risolte in *forma forte* o in *forma debole*. La forma forte prevede la risoluzione in forma chiusa delle funzioni incognite, non più definite come in 1.1, ma come il prodotto di una funzione dello spessore e di un vettore definito sulla superficie di riferimento Ω_0.

$$\boldsymbol{u} = F(z)\boldsymbol{u}(x, y) \tag{1.3}$$

Anche in questo caso però è necessario usare geometrie e condizioni di carico semplici. La forma debole, come nel 3D, permette, attraverso opportune tecniche numeriche, di ridurre le equazioni differenziali in equazioni algebriche.

Capitolo 2

Modelli 2D

2.1 Piastre bidimensionali

2.1.1 Teorie delle piastre bidimensionali

Le piastre sono, per definizione, strutture bidimensionali perché in esse una dimensione, in generale lo spessore h, è di almeno un ordine di grandezza inferiore alle dimensioni a e b rappresentative nel piano misurate sulla superficie della piastra di riferimento Ω (Figura 2.1). Ciò permette di ridurre il problema tridimensionale ad uno bidimensionale.

Le teorie classiche sono state originariamente sviluppate per piastre isotrope ad uno strato e poi estese a casi multistrato, tuttavia presentano alcune difficoltà per strutture con anisotropia trasversale e nel piano più elevata e spessore moderato. Per questi motivi, lo sviluppo di teorie bidimensionali raffinate e avanzate per le piastre è un punto cruciale nell'analisi strutturale.

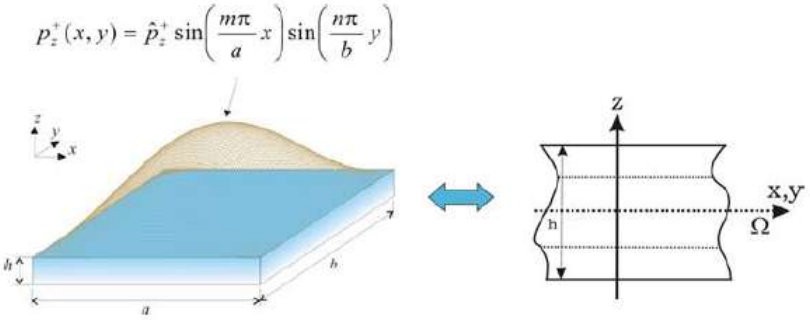

Figura 2.1. Geometria e notazione per una piastra quadrata

Teoria della laminazione classica (CLT)

La Classical Lamination Theory è l'estensione del modello di Kirchhoff (1850) alle strutture multistrato. L'approssimazione bidimensionale si basa su tre ipotesi principali:

- le linee rette perpendicolari alla superficie media (cioè le normali trasversali) prima della deformazione rimangono rette anche dopo la deformazione;
- le normali trasversali non subiscono allungamento (cioè sono inestensibili);
- le normali trasversali ruotano in modo da rimanere perpendicolari alla superficie media dopo la deformazione.

Le prime due ipotesi implicano che lo spostamento trasversale è indipendente dalla coordinata trasversale (o spessore) e la deformazione normale trasversale ϵ è zero. Dalla terza ipotesi ne consegue che le deformazioni di taglio trasversali sono nulle: $\gamma_{xz} = \gamma_{yz} = 0$. Il campo di spostamento per una piastra è:

$$u(x, y, z) = u_0(x, y) - z\frac{\partial w_0}{\partial x} \tag{2.1a}$$

$$v(x, y, z) = v_0(x, y) - z\frac{\partial w_0}{\partial y} \tag{2.1b}$$

$$w(x, y, z) = w_0(x, y) \tag{2.1c}$$

Per questa teoria 2D vengono utilizzati solo tre gradi di libertà: gli spostamenti nelle tre direzioni riferiti alla superficie media Ω. La Figura 2.2 mostra il comportamento tipico delle componenti di spostamento u, v, w (lineari e costanti nella forma dello strato singolo equivalente (ESL)) e sforzi di taglio trasversali σ_{xz}, σ_{yz} (zero per l'intero multistrato) nella direzione dello spessore z.

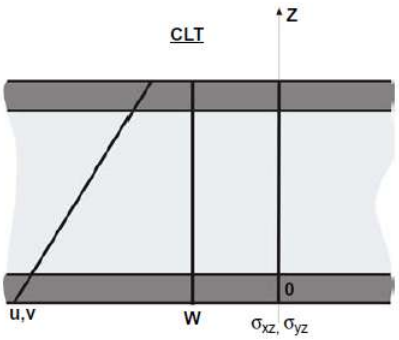

Figura 2.2. Esempio di CLT per una piastra a tre strati

Teoria della deformazione a taglio del primo ordine (FSDT)

La First Order Shear Deformation Theory è l'estensione del cosiddetto modello di Reissner-Mindlin alle strutture multistrato (Reissner, 1945; Mindlin, 1951). La terza parte delle ipotesi di Kirchhoff viene rimossa, quindi le normali trasversali non rimangono perpendicolari alla superficie media dopo la deformazione. In questo modo, le deformazioni di taglio trasversali γ_{xz}, γ_{yz} sono incluse nella teoria. Tuttavia, l'inestensibilità della normale trasversale rimane, quindi lo spostamento w è costante nella direzione dello spessore z. Il modello di spostamento nel caso della FSDT è:

$$u(x, y, z) = u_0(x, y) + z\phi_x(x, y) \tag{2.2a}$$

$$v(x, y, z) = v_0(x, y) + z\phi_y(x, y) \tag{2.2b}$$

$$w(x, y, z) = w_0(x, y) \tag{2.2c}$$

Il campo di spostamento della FSDT ha cinque incognite, mentre per la CLT erano tre, e sono: gli spostamenti della superficie media (u_0, v_0, w_0) e le rotazioni di una normale trasversale attorno agli assi x e y (ϕ_y, ϕ_x). Nel caso della CLT, le rotazioni coincidono con le derivate: $\phi_x = -(\partial w_0/\partial x)$ e $\phi_y = -(\partial w_0/\partial y)$. Solo la deformazione ϵ_{zz} è zero, quindi le sollecitazioni σ_{xz} e σ_{yz} sono diverse da zero. La Figura 2.3 mostra il comportamento tipico delle componenti di spostamento u, v, w (lineare e costante in forma ESL) e delle sollecitazioni di taglio trasversali σ_{xz}, σ_{yz} (costanti in ogni strato) nella direzione dello spessore z.

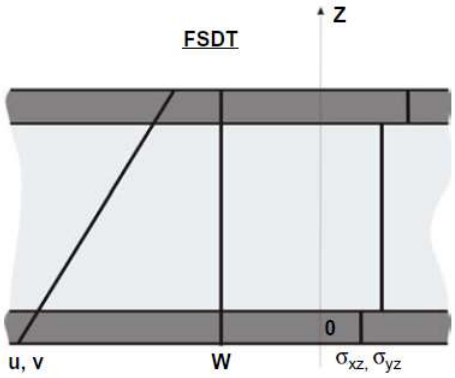

Figura 2.3. Esempio di FSDT per una piastra a tre strati

2.1.2 Geometria della piastra

Definiamo piastra sottile un corpo tridimensionale delimitato da due superfici ravvicinate, la distanza tra le due superfici deve essere piccola rispetto alle altre dimensioni. La superficie media della piastra è il luogo dei punti che si trovano a metà strada tra queste superfici. La distanza tra le superfici misurate lungo la normale alla superficie media è

lo spessore della piastra in quel punto. La geometria e le notazioni sono fornite nella Figura 2.1. Le relazioni geometriche collegano le deformazioni nel piano $\boldsymbol{\epsilon}_p^k$ e le deformazioni fuori dal piano ϵ_n^k con le tre componenti di spostamento nelle direzioni x, y, z ($\boldsymbol{u}^k = (u^k, v^k, w^k)$ dove k è l'indicativo dello strato):

$$\boldsymbol{\epsilon}_p^k = [\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \gamma_{xy}]^{kT} = \boldsymbol{D}_p \boldsymbol{u}^k, \tag{2.3a}$$

$$\boldsymbol{\epsilon}_n^k = [\gamma_{xz}, \gamma_{yz}, \epsilon_{zz}]^{kT} = (\boldsymbol{D}_{np} + \boldsymbol{D}_{nz})\boldsymbol{u}^k. \tag{2.3b}$$

Le matrici degli operatori differenziali non dipendono dallo strato k:

$$\boldsymbol{D}_p = \begin{bmatrix} \partial_x & 0 & 0 \\ 0 & \partial_y & 0 \\ \partial_y & \partial_x & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.4}$$

$$\boldsymbol{D}_{np} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \partial_x \\ 0 & 0 & \partial_y \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.5}$$

$$\boldsymbol{D}_{nz} = \begin{bmatrix} \partial_z & 0 & 0 \\ 0 & \partial_z & 0 \\ 0 & 0 & \partial_z \end{bmatrix}. \tag{2.6}$$

I simboli nelle matrici degli operatori differenziali indicano le derivate parziali: $\partial_x = \partial/\partial x$, $\partial_y = \partial/\partial y$ e $\partial_z = \partial/\partial z$.

2.2 Gusci bidimensionali

2.2.1 Relazioni geometriche

Un guscio sottile è un corpo tridimensionale delimitato da due superfici curve ravvicinate, la distanza tra le due superfici è piccola se confrontata con le altre dimensioni. La superficie media del guscio è il luogo dei punti che si trovano a metà strada tra queste superfici. La distanza tra le superfici misurate lungo la normale alla superficie centrale è lo spessore del guscio in quel punto. La Figura 2.4 fornisce dettagli sulla geometria e sul sistema di riferimento di un pannello a guscio cilindrico. Il quadrato di un segmento lineare infinitesimale nello strato, l'area ed il volume infinitesimali associati sono:

$$ds_k^2 = H_\alpha^{k^2} d\alpha_k^2 + H_\beta^{k^2} d\beta_k^2 + H_z^{k^2} dz_k^2, \tag{2.7a}$$

$$d\Omega_k = H_\alpha^k H_\beta^k d\alpha_k d\beta_k, \tag{2.7b}$$

$$dV_k = H_\alpha^k H_\beta^k H_z^k d\alpha_k d\beta_k dz_k, \tag{2.7c}$$

dove i coefficienti metrici, dipendenti dallo strato k e dalla coordinata dello spessore z, sono:

$$H_\alpha^k = A^k(1 + z_k/R_\alpha^k), \quad H_\beta^k = B^k(1 + z_k/R_\beta^k), \quad H_z^k = 1. \tag{2.8}$$

R_α^k e R_β^k sono i principali raggi di curvatura lungo le coordinate α_k e β_k, rispettivamente. A^k e B^k sono i coefficienti della prima forma fondamentale di Ω_k (Γ_k è il bordo di Ω_k).

Se l'attenzione è ristretta ai gusci con raggi di curvatura costanti (geometrie cilindriche, sferiche, toroidali), i coefficienti A^k e B^k sono uguali ad 1. Le relazioni geometriche per i gusci collegano le deformazioni con il vettore di spostamento. Le relazioni suddivise nelle componenti nel piano (p) e fuori dal piano (n) sono:

$$\boldsymbol{\epsilon}_{pG}^k = [\epsilon_{\alpha\alpha}, \epsilon_{\beta\beta}, \gamma_{\alpha\beta}]^{kT} = (\boldsymbol{D}_p^k + \boldsymbol{A}_p^k)\boldsymbol{u}^k, \tag{2.9a}$$

$$\boldsymbol{\epsilon}_{nG}^k = [\gamma_{\alpha z}, \gamma_{\beta z}, \epsilon_{zz}]^{kT} = (\boldsymbol{D}_{np}^k + \boldsymbol{A}_{nz}^k - \boldsymbol{A}_n^k)\boldsymbol{u}^k, \tag{2.9b}$$

$\boldsymbol{\epsilon}_{pG}^k$ e $\boldsymbol{\epsilon}_{nG}^k$ sono rispettivamente le deformazioni nel piano e trasversali. $\boldsymbol{u}^k = (u, v, w)^k$ è il vettore spostamento. T indica la trasposta di un vettore. La forma esplicita dei vettori introdotti è:

$$\boldsymbol{D}_p^k = \begin{bmatrix} \frac{\partial_{\alpha_k}}{H_\alpha^k} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial_{\beta_k}}{H_\beta^k} & 0 \\ \frac{\partial_{\beta_k}}{H_\beta^k} & \frac{\partial_{\alpha_k}}{H_\alpha^k} & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.10}$$

$$\boldsymbol{D}_{np}^k = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{\partial_{\alpha_k}}{H_\alpha^k} \\ 0 & 0 & \frac{\partial_{\beta_k}}{H_\beta^k} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.11}$$

$$\boldsymbol{D}_{nz}^k = \begin{bmatrix} \partial_{z_k} & 0 & 0 \\ 0 & \partial_{z_k} & 0 \\ 0 & 0 & \partial_{z_k} \end{bmatrix}, \tag{2.12}$$

$$\boldsymbol{A}_p^k = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{H_\alpha^k R_\alpha^k} \\ 0 & 0 & \frac{1}{H_\beta^k R_\beta^k} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.13}$$

$$\boldsymbol{A}_n^k = \begin{bmatrix} \frac{1}{H_\alpha^k R_\alpha^k} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{H_\beta^k R_\beta^k} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \tag{2.14}$$

I simboli nelle matrici di operatori differenziali indicano le derivate parziali $\partial_{\alpha_k} = \partial/\partial\alpha_k$, $\partial_{\beta_k} = \partial/\partial\beta_k$ e $\partial_{z_k} = \partial/\partial z_k$). I parametri H_α^k e H_β^k sono uguali ad 1 in caso di piastre perché i raggi di curvatura R_α^k e R_α^k sono infiniti, quindi le matrici $\boldsymbol{A}_p^k$ e $\boldsymbol{A}_n^k$ sono pari a zero per le geometrie della piastra.

2.2.2 Teorie del guscio bidimensionale

Il problema tridimensionale può essere ridotto in bidimensionale nel caso di strutture a guscio. Le teorie classiche sono state originariamente sviluppate per gusci isotropi ad uno strato e poi estese a casi multistrato. Presentano alcune difficoltà per strutture con maggiore anisotropia trasversale e nel piano e di spessore moderato, per queste ragioni lo sviluppo di teorie bidimensionali raffinate e avanzate per i gusci è un punto cruciale nell'analisi strutturale.

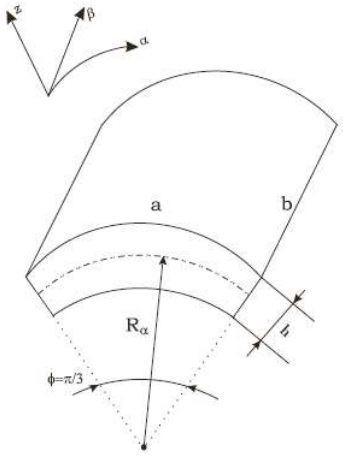

Figura 2.4. Geometria e notazione per il pannello a guscio cilindrico analizzato

Teoria della deformazione a taglio del primo ordine (FSDT)

La First Order Shear Deformation Theory per strutture multistrato si basa sulle ipotesi di Reissner-Mindlin: le linee rette perpendicolari alla superficie media, ovvero le normali trasversali, prima della deformazione, rimangono rette anche dopo la deformazione e le normali trasversali non subiscono allungamento, cioè, sono inestensibili. Queste due ipotesi implicano che lo spostamento trasversale è indipendente dalla coordinata trasversale (o spessore) e la deformazione normale trasversale ϵ_{zz} è pari a zero. Le deformazioni di taglio trasversali $\gamma_{\alpha z}$ e $\gamma_{\beta z}$ sono incluse in questa teoria perché le normali trasversali non rimangono perpendicolari alla superficie media dopo la deformazione. L'inestensibilità della normale trasversale consente uno spostamento normale trasversale w costante nella direzione dello spessore z. Il modello di spostamento nel caso della FSDT è:

$$u(\alpha, \beta, z) = u_0(\alpha, \beta) + z\phi_\alpha(\alpha, \beta), \tag{2.15a}$$
$$v(\alpha, \beta, z) = v_0(\alpha, \beta) + z\phi_\beta(\alpha, \beta), \tag{2.15b}$$
$$w(\alpha, \beta, z) = w_0(\alpha, \beta). \tag{2.15c}$$

Il campo di spostamento della FSDT ha cinque incognite che sono gli spostamenti della superficie media (u_0, v_0, w_0) e le rotazioni $(\phi_\alpha, \phi_\beta)$. La Figura 2.5 indica il comportamento tipico delle componenti di spostamento u,v,w (lineari e costanti nella forma a strato singolo equivalente) e delle sollecitazioni di taglio trasversali $\sigma_{\alpha z}, \sigma_{\beta z}$ (costanti in ogni strato) nella direzione dello spessore z di un guscio multistrato.

Teoria della laminazione classica (CLT)

La Classical Lamination Theory è l'estensione del modello di Kirchhoff alle strutture multistrato. L'ipotesi aggiuntiva, rispetto a quelle fatte per la FSDT, è che le normali

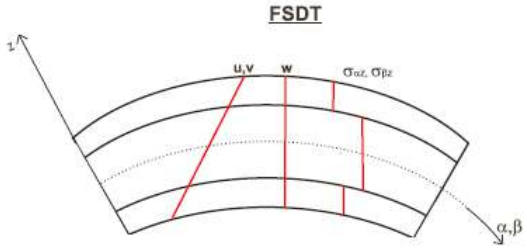

Figura 2.5. FSDT per un guscio a tre strati: sforzi di spostamento e di taglio trasversali attraverso la direzione dello spessore z

trasversali ruotino in modo tale da rimanere perpendicolari alla superficie media anche dopo la deformazione. Questa ipotesi porta a zero le deformazioni di taglio trasversali $\gamma_{\alpha z} = \gamma_{\beta z} = 0$. Dalle relazioni geometriche nell'Eq. 2.9b:

$$\gamma_{\alpha z} = \frac{1}{H_\alpha^k}\frac{\partial w}{\partial \alpha_k} + \frac{\partial u}{\partial z_k} - \frac{u}{H_\alpha^k R_\alpha^k} = 0, \tag{2.16}$$

$$\gamma_{\beta z} = \frac{1}{H_\beta^k}\frac{\partial w}{\partial \beta_k} + \frac{\partial v}{\partial z_k} - \frac{v}{H_\beta^k R_\beta^k} = 0. \tag{2.17}$$

Sostituendo il modello cinematico dell'equazione 2.15 nelle equazioni 2.16 e 2.17, è possibile esprimere le rotazioni (ϕ_α e ϕ_β) come funzioni delle altre tre variabili u_0, v_0 e w_0. Pertanto, per questa teoria 2D vengono utilizzati solo tre gradi di libertà, ovvero gli spostamenti nelle tre direzioni riferiti alla superficie media. La Figura 2.6 mostra il comportamento tipico delle componenti di spostamento u,v,w (lineari e costanti in forma del singolo strato equivalente) e delle sollecitazioni di taglio trasversali $\sigma_{\alpha z}, \sigma_{\beta z}$ (zero per l'intero multistrato) nella direzione dello spessore z.

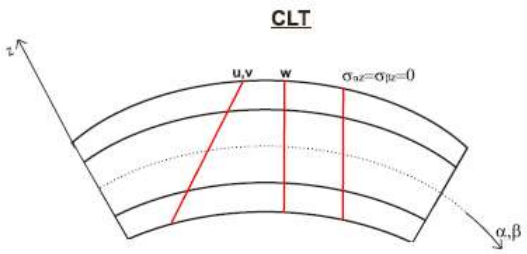

Figura 2.6. CLT per un guscio a tre strati: sforzi di spostamento e di taglio trasversali attraverso la direzione dello spessore z

2.3 Equazioni costitutive

Le equazioni costitutive caratterizzano il singolo materiale e la sua reazione ai carichi applicati. La legge di Hooke generalizzata viene considerata impiegando un modello costitutivo lineare per le deformazioni infinitesimali. Queste equazioni sono ottenute in coordinate materiali e poi modificate in un sistema di riferimento generale a seconda del problema. Per ogni strato k, le componenti di sollecitazione nel piano e fuori dal piano sono collegate con le componenti di deformazione nel piano e fuori dal piano mediante le matrici dei coefficienti elastici $\boldsymbol{Q}^k$. Nel sistema di riferimento del problema la legge di Hooke è:

$$\boldsymbol{\sigma}_p^k = \boldsymbol{Q}_{pp}^k \boldsymbol{\epsilon}_p^k + \boldsymbol{Q}_{pn}^k \boldsymbol{\epsilon}_n^k, \tag{2.18}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_p^k = \boldsymbol{Q}_{np}^k \boldsymbol{\epsilon}_p^k + \boldsymbol{Q}_{nn}^k \boldsymbol{\epsilon}_n^k, \tag{2.19}$$

dove:

$$\boldsymbol{Q}_{pp}^k = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{16} \\ Q_{12} & Q_{22} & Q_{26} \\ Q_{16} & Q_{26} & Q_{66} \end{bmatrix}^k, \tag{2.20}$$

$$\boldsymbol{Q}_{pn}^k = \begin{bmatrix} 0 & 0 & Q_{13} \\ 0 & 0 & Q_{23} \\ 0 & 0 & Q_{36} \end{bmatrix}^k, \tag{2.21}$$

$$\boldsymbol{Q}_{np}^k = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ Q_{13} & Q_{23} & Q_{36} \end{bmatrix}^k, \tag{2.22}$$

$$\boldsymbol{Q}_{nn}^k = \begin{bmatrix} Q_{55} & Q_{45} & 0 \\ Q_{45} & Q_{44} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{33} \end{bmatrix}^k. \tag{2.23}$$

I coefficienti Q_{ij}^k (in forma esplicita) dipendono dai moduli di Young, dai moduli di taglio e dai rapporti di Poisson. Nel caso delle teorie CLT e FSDT il meccanismo del thickness locking (TL), noto anche come fenomeno del Poisson's locking, appare a causa dell'uso di ipotesi cinematiche semplificate nell'analisi di piastre e gusci: l'assunzione della deformazione normale trasversale pari a zero non è coerente con le equazioni costitutive. Per superare questo fenomeno si utilizzano coefficienti elastici ridotti che si ottengono imponendo la condizione $\sigma_{zz} = 0$ nelle equazioni 2.18 e 2.19.

2.4 Equazioni di governo

Per ottenere le equazioni di governo per l'analisi statica di piastre nanocomposite sono necessari i seguenti passaggi:

- scelta dell'enunciato variazionale opportuno, principio degli spostamenti virtuali (PVD) per le teorie classiche;

- introduzione di opportune equazioni costitutive: equazioni 2.18 e 2.19 per il PVD;
- uso delle relazioni geometriche per le piastre come descritto nella sezione "Geometria della piastra";
- scelta dell'opportuno modello cinematico: equazioni 2.1 per la CLT, equazioni 2.2 per la FSDT.

Il sistema di equazioni di governo per le teorie classiche ha solo gli spostamenti come variabili primarie:

$$\boldsymbol{K}\boldsymbol{u} = \boldsymbol{p}, \tag{2.24}$$

dove $\boldsymbol{K}$ è la matrice di rigidezza, $\boldsymbol{u}$ è il vettore dei gradi di libertà per gli spostamenti, $\boldsymbol{p}$ è il vettore dei carichi applicati sulla struttura.

La soluzione in forma chiusa di tipo Navier delle equazioni di governo del PVD si ottiene sostituendo le espressioni armoniche per gli spostamenti e le sollecitazioni trasversali e considerando i seguenti coefficienti del materiale uguali a zero: $Q_{16} = Q_{26} = Q_{36} = Q_{45} = 0$. Le seguenti ipotesi armoniche possono essere fatte per le variabili, che corrispondono a condizioni al contorno semplicemente supportato:

$$(u_\tau^k, \sigma_{xz\tau}^k) = \sum_{m,n} (\hat{U}_\tau^k, \hat{\sigma}_{xz\tau}^k) \cos(\frac{m\pi x_k}{a_k}) \sin(\frac{n\pi y_k}{b_k}), \quad k = 1, N_l, \tag{2.25a}$$

$$(v_\tau^k, \sigma_{yz\tau}^k) = \sum_{m,n} (\hat{V}_\tau^k, \hat{\sigma}_{yz\tau}^k) \sin(\frac{m\pi x_k}{a_k}) \cos(\frac{n\pi y_k}{b_k}), \quad \tau = t, b, r, \tag{2.25b}$$

$$(w_\tau^k, \sigma_{zz\tau}^k) = \sum_{m,n} (\hat{W}_\tau^k, \hat{\sigma}_{zz\tau}^k) \sin(\frac{m\pi x_k}{a_k}) \sin(\frac{n\pi y_k}{b_k}), \quad r = 2, N, \tag{2.25c}$$

dove $\hat{U}_\tau^k$ $\hat{V}_\tau^k$, $\hat{W}_\tau^k$, $\hat{\sigma}_{xz\tau}^k$, $\hat{\sigma}_{yz\tau}^k$, $\hat{\sigma}_{zz\tau}^k$ sono le ampiezze. m e n sono il numero d'onda imposto, x e y sono le coordinate nel piano, a e b sono le dimensioni della piastra nel piano, il pedice k indica lo strato. N_l è il numero totale di strati, t e b indicano rispettivamente la parte superiore ed inferiore del k-esimo strato; r indica l'ordine di espansione più alto con valore massimo pari a $N = 4$.

Capitolo 3

Modelli 3D

3.1 Soluzioni esatte 3D

I modelli tridimensionali esatti sono tali in quanto risolvono in forma forte le equazioni differenziali dell'equilibrio. Ciò è possibile solo con geometrie semplici e condizioni di carico non troppo complesse, in modo da creare un modello che renda possibile risolvere in maniera analitica tali equazioni. In letteratura sono presenti numerose trattazioni sulle soluzioni esatte 3D e in questa tesi le equazioni indefinite di equilibrio sono risolte tramite l'utilizzo del metodo della matrice esponenziale. Un tipico esempio di tale applicazione è la soluzione 3D proposta per le piastre in coordinate rettilinee ortogonali da Messina in [1]. Lo stesso metodo era già stato utilizzato da Soldatos e Ye [2] nel caso di equazioni indefinite di equilibrio in coordinate cilindriche per fornire soluzioni 3D nel caso di cilindri. Tali metodi sono stati ripresi da Brischetto nei lavori [3]-[4] per fornire una soluzione generale in coordinate generiche curvilinee ortogonali valida per piastre e gusci sferici e cilindrici.

3.2 Relazioni geometriche

Il primo passo consiste nel definire dei coefficienti parametrici per gusci dotati di raggi di curvatura costanti R_α e R_β nelle direzioni α e β.

La geometria ed il sistema di riferimento sono indicati in Figura 3.1, dove sono mostrate le coordinate ortogonali curvilinee (α, β, z). Le componenti dello spostamento sono u, v, w rispettivamente nelle direzioni α, β, z.

$$H_\alpha = A(1 + z/R_\alpha) \quad , \quad H_\beta = B(1 + z/R_\beta) \quad , \quad H_z = 1 \tag{3.1}$$

Le quantità A, B, R_α, R_β sono collegate dalle equazioni di Lamb perché lo spazio 3D in cui variano le tre variabili indipendenti α, β, z è uno spazio euclideo. R_α e R_β sono i principali raggi di curvatura lungo le coordinate α e β, rispettivamente. A e B sono i parametri di Lamè ($A = B = 1$ per coordinate curvilinee), z è la coordinata dello spessore che varia da $-h/2$ a $+h/2$ (dove h è lo spessore della struttura come mostrato in Figura3.1). $H_z = 1$ perché z è una coordinata rettilinea.

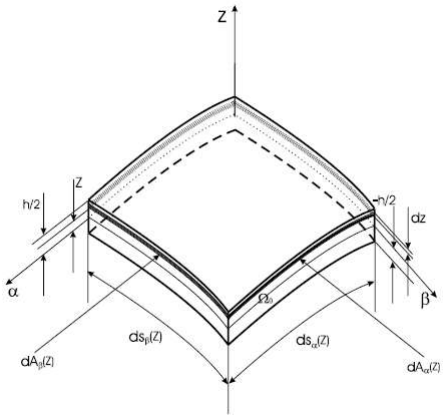

Figura 3.1. Geometria, notazione e sistema di riferimento per i gusci

L'utilizzo di questi coefficienti consentirà alle relazioni scritte per gusci sferici di degenerare in relazioni per gusci cilindrici (quando $R_\alpha = \infty$ o $R_\beta = \infty$) e in relazioni per piastre (quando $R_\alpha = R_\beta = \infty$) (vedi [3]-[4]).

La legge di Hooke in forma compatta si scrive:

$$\boldsymbol{\sigma} = [C]\boldsymbol{\epsilon} \tag{3.2}$$

dove

$$\boldsymbol{\sigma}^T = \{\sigma_{\alpha\alpha}\ ,\ \sigma_{\beta\beta}\ ,\ \sigma_{zz}\ ,\ \sigma_{\beta z}\ ,\ \sigma_{\alpha z}\ ,\ \sigma_{\alpha\beta}\} \tag{3.3}$$

è il vettore contenente le componenti di tensione;

$$\boldsymbol{\epsilon}^T = \{\epsilon_{\alpha\alpha}\ ,\ \epsilon_{\beta\beta}\ ,\ \epsilon_{zz}\ ,\ \gamma_{\beta z}\ ,\ \gamma_{\alpha z}\ ,\ \gamma_{\alpha\beta}\} \tag{3.4}$$

è il vettore contenente le componenti di deformazione e

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \tag{3.5}$$

è una matrice 6x6 contenente le costanti elastiche (o coefficienti di rigidezza) del materiale. Delle 36 costanti della matrice [C] soltanto 21 sono indipendenti in quanto considerazioni sull'energia elastica garantiscono che questa sia simmetrica. Un materiale è detto isotropo se caratterizzato da proprietà meccaniche uniche e indipendenti in tutte le direzioni, ortotropo se caratterizzato da proprietà meccaniche uniche e indipendenti in tre direzioni

reciprocamente perpendicolari. Per un materiale isotropo o ortotropo, con angolo di ortotropia pari a 0° o 90°, il numero di costanti C_{ij} scende da 21 a 9 e, rispetto alla scrittura generale, la matrice [C] assume la forma:

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \tag{3.6}$$

per cui, nei casi in esame, i legami esistenti tra tensioni e deformazioni per il k-esimo strato possono essere scritti come:

$$\sigma_{\alpha\alpha k} = C_{11k}\epsilon_{\alpha\alpha k} + C_{12k}\epsilon_{\beta\beta k} + C_{13k}\epsilon_{zzk} \tag{3.7a}$$
$$\sigma_{\beta\beta k} = C_{12k}\epsilon_{\alpha\alpha k} + C_{22k}\epsilon_{\beta\beta k} + C_{23k}\epsilon_{zzk} \tag{3.7b}$$
$$\sigma_{zzk} = C_{13k}\epsilon_{\alpha\alpha k} + C_{23k}\epsilon_{\beta\beta k} + C_{33k}\epsilon_{zzk} \tag{3.7c}$$
$$\sigma_{\beta zk} = C_{44k}\gamma_{\beta zk} \tag{3.7d}$$
$$\sigma_{\alpha zk} = C_{55k}\gamma_{\alpha zk} \tag{3.7e}$$
$$\sigma_{\alpha\beta k} = C_{66k}\gamma_{\alpha\beta k} \tag{3.7f}$$

Le sei componenti speciali di deformazione del vettore ϵ possono essere espresse in funzione dello spostamento *(u, v, w)*:

$$\epsilon_{\alpha\alpha k} = \frac{1}{H_\alpha}\frac{\partial u_k}{\partial \alpha} + \frac{w_k}{H_\alpha R_\alpha} \tag{3.8a}$$
$$\epsilon_{\beta\beta k} = \frac{1}{H_\beta}\frac{\partial v_k}{\partial \beta} + \frac{w_k}{H_\beta R_\beta} \tag{3.8b}$$
$$\epsilon_{zzk} = \frac{\partial w_k}{\partial z} \tag{3.8c}$$
$$\gamma_{\beta zk} = \frac{1}{H_\beta}\frac{\partial w_k}{\partial \beta} + \frac{\partial v_k}{\partial z} - \frac{v_k}{H_\beta R_\beta} \tag{3.8d}$$
$$\gamma_{\alpha zk} = \frac{1}{H_\alpha}\frac{\partial w_k}{\partial \alpha} + \frac{\partial u_k}{\partial z} - \frac{u_k}{H_\alpha R_\alpha} \tag{3.8e}$$
$$\gamma_{\alpha\beta k} = \frac{1}{H_\alpha}\frac{\partial v_k}{\partial \alpha} + \frac{1}{H_\beta}\frac{\partial u_k}{\partial \beta} \tag{3.8f}$$

Sostituendo le relazioni geometriche 3.8 nelle equazioni costitutive 3.7 ed indicando le derivate parziali $\frac{\partial}{\partial\alpha}$, $\frac{\partial}{\partial\beta}$ e $\frac{\partial}{\partial z}$ con $_{,\alpha}$, $_{,\beta}$ e $_{,z}$:

$$\sigma_{\alpha\alpha k} = \frac{C_{11k}}{H_\alpha} u_{k,\alpha} + \frac{C_{11k}}{H_\alpha R_\alpha} w_k + \frac{C_{12k}}{H_\beta} v_{k,\beta} + \frac{C_{12k}}{H_\beta R_\beta} w_k + C_{13k} w_{k,z} \tag{3.9a}$$

$$\sigma_{\beta\beta k} = \frac{C_{12k}}{H_\alpha} u_{k,\alpha} + \frac{C_{12k}}{H_\alpha R_\alpha} w_k + \frac{C_{22k}}{H_\beta} v_{k,\beta} + \frac{C_{22k}}{H_\beta R_\beta} w_k + C_{23k} w_{k,z} \tag{3.9b}$$

$$\sigma_{zzk} = \frac{C_{13k}}{H_\alpha} u_{k,\alpha} + \frac{C_{13k}}{H_\alpha R_\alpha} w_k + \frac{C_{23k}}{H_\beta} v_{k,\beta} + \frac{C_{23k}}{H_\beta R_\beta} w_k + C_{33k} w_{k,z} \tag{3.9c}$$

$$\sigma_{\beta zk} = \frac{C_{44k}}{H_\beta} w_{k,\beta} + C_{44k} v_{k,z} - \frac{C_{44k}}{H_\beta R_\beta} v_k \tag{3.9d}$$

$$\sigma_{\alpha zk} = \frac{C_{55k}}{H_\alpha} w_{k,\alpha} + C_{55k} u_{k,z} - \frac{C_{55k}}{H_\alpha R_\alpha} u_k \tag{3.9e}$$

$$\sigma_{\alpha\beta k} = \frac{C_{66k}}{H_\alpha} v_{k,\alpha} + \frac{C_{66k}}{H_\beta} u_{k,\beta} \tag{3.9f}$$

3.3 Equazioni di equilibrio

A questo punto è necessario introdurre le tre equazioni differenziali di equilibrio: nelle relazioni che seguono *(ü, v̈, ẅ)* rappresentano le derivate seconde, rispetto al tempo, degli spostamenti *(u, v, w)*, $(\sigma_{\alpha\alpha k}, \sigma_{\beta\beta k}, \sigma_{zzk}, \sigma_{\beta zk}, \sigma_{\alpha zk}, \sigma_{\alpha\beta k})$ sono le sei componenti di sollecitazione, e ρ la densità; tutte le quantità in gioco, ad esclusione dei raggi di curvatura, dipendono dal k-esimo strato considerato (vedi [3] - [4]). R_α e R_β sono riferiti alla superficie media Ω_0 dell'intero guscio multistrato. H_α e H_β variano continuamente attraverso lo spessore del guscio multistrato e dipendono dalla coordinata dello spessore.

$$H_\beta \frac{\partial \sigma_{\alpha\alpha k}}{\partial \alpha} + H_\alpha \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta k}}{\partial \beta} + H_\alpha H_\beta \frac{\partial \sigma_{\alpha zk}}{\partial z} + (\frac{2H_\beta}{R_\alpha} + \frac{H_\alpha}{R_\beta})\sigma_{\alpha zk} = \rho H_\alpha H_\beta \ddot{u}_k \tag{3.10a}$$

$$H_\beta \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta k}}{\partial \alpha} + H_\alpha \frac{\partial \sigma_{\beta\beta k}}{\partial \beta} + H_\alpha H_\beta \frac{\partial \sigma_{\beta zk}}{\partial z} + (\frac{2H_\alpha}{R_\beta} + \frac{H_\beta}{R_\alpha})\sigma_{\beta zk} = \rho H_\alpha H_\beta \ddot{v}_k \tag{3.10b}$$

$$H_\beta \frac{\partial \sigma_{\alpha zk}}{\partial \alpha} + H_\alpha \frac{\partial \sigma_{\beta zk}}{\partial \beta} + H_\alpha H_\beta \frac{\partial \sigma_{zzk}}{\partial z} - \frac{H_\beta}{R_\alpha}\sigma_{\alpha\alpha k} - \frac{H_\alpha}{R_\beta}\sigma_{\beta\beta k} + (\frac{H_\alpha}{R_\beta} + \frac{H_\beta}{R_\alpha})\sigma_{zzk} = \rho H_\alpha H_\beta \ddot{w}_k \tag{3.10c}$$

Se scritte per strutture semplicemente appoggiate, le equazioni 3.10 possono essere risolte in forma chiusa. Assumiamo a tal fine che gli spostamenti *(u, v, w)* abbiano la seguente forma armonica:

$$u_k = U_k(z) e^{i\omega t} \cos(\tilde{\alpha}\alpha) \sin(\tilde{\beta}\beta) \tag{3.11a}$$

$$v_k = V_k(z) e^{i\omega t} \sin(\tilde{\alpha}\alpha) \cos(\tilde{\beta}\beta) \tag{3.11b}$$

$$w_k = W_k(z) e^{i\omega t} \sin(\tilde{\alpha}\alpha) \sin(\tilde{\beta}\beta) \tag{3.11c}$$

dove *(U_k, V_k, W_k)* rappresentano l'ampiezza degli spostamenti nelle direzioni *(α, β, z)*, $\omega = 2\pi$f é la frequenza angolare (con f il valore della frequenza espresso in Hertz) e t il tempo. Nei coefficienti $\tilde{\alpha} = \frac{m\pi}{a}$ e $\tilde{\beta} = \frac{n\pi}{b}$, m ed n rappresentano il numero di

semionde ed a e b le dimensioni della struttura nelle direzioni α e β, calcolate sulla superficie media di riferimento Ω_0. Sostituendo le equazioni costitutive 3.9 e le espressioni degli spostamenti 3.11 nelle equazioni di equilibrio 3.10 otteniamo il seguente sistema di equazioni per ciascuno dei k strati:

$$A_{1k}U_k + A_{2k}V_k + A_{3k}W_k + A_{4k}U_{k,z} + A_{5k}W_{k,z} + A_{6k}U_{k,zz} = 0 \tag{3.12a}$$
$$A_{7k}U_k + A_{8k}V_k + A_{9k}W_k + A_{10k}V_{k,z} + A_{11k}W_{k,z} + A_{12k}V_{k,zz} = 0 \tag{3.12b}$$
$$A_{13k}U_k + A_{14k}V_k + A_{15k}W_k + A_{16k}U_{k,z} + A_{17k}V_{k,z} + A_{18k}W_{k,zz} + A_{19k}W_{k,zz} = 0 \tag{3.12c}$$

Le 3.12 sono state scritte per gusci sferici, introducendo i coefficienti $\mathrm{A_{sk}}$, dipendenti da z. Se R_α, R_β o entrambi sono pari ad infinito, sono costanti e pari ad 1, rispettivamente, H_α, H_β o entrambi e queste relazioni degenerano in equazioni per pannelli cilindrici o per piastre. In quest'ultimo caso tutti i coefficienti $\mathrm{A_{sk}}$ risulteranno costanti (vedi [3]-[4]).

3.4 Soluzione per strutture multistrato

Le equazioni 3.12 costituiscono un sistema di equazioni differenziali di secondo ordine: questo puó essere ridotto ad un sistema di equazioni differenziali di primo ordine seguendo la metodologia illustrata nel seguente esempio. Supponiamo di avere due equazioni differenziali del secondo ordine definite come segue:

$$a_1 u_1^{''} + b_1 u_1^{'} + c_1 u_1 = f_1 \tag{3.13a}$$
$$a_2 u_2^{''} + b_2 u_2^{'} + c_2 u_2 = f_2 \tag{3.13b}$$

dove $u_r^{''} = u_{r,zz} = \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2}$ e $u_r^{'} = u_{r,z} = \frac{\partial u_r}{\partial z}$ mentre f_1 e f_2 rappresentano i carichi esterni. Imponendo le seguenti identitá:

$$a_1 u_1^{'} = a_1 u_1^{'} \tag{3.14a}$$
$$a_2 u_2^{'} = a_2 u_2^{'} \tag{3.14b}$$

il sistema di equazioni 3.13-3.14 puó essere scritto come:

$$\begin{bmatrix} a_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_1^{'} \\ u_2 \\ u_2^{'} \end{bmatrix}^{'} = \begin{bmatrix} 0 & a_1 & 0 & 0 \\ -c_1 & -b_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_2 \\ 0 & 0 & -c_2 & -b_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_1^{'} \\ u_2 \\ u_2^{'} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ f_1 \\ 0 \\ f_2 \end{bmatrix} \tag{3.15}$$

Questa metodologia puó essere applicata al sistema di equazioni 3.12:

$$\begin{bmatrix} A_{6k} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_{12k} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_{19k} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A_{6k} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_{12k} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{19k} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_k \\ V_k \\ W_k \\ U_k^{'} \\ V_k^{'} \\ W_k^{'} \end{bmatrix}^{'} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & A_{6k} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_{12k} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{19k} \\ -A_{1k} & -A_{2k} & -A_{3k} & -A_{4k} & 0 & -A_{5k} \\ -A_{7k} & -A_{8k} & -A_{9k} & 0 & -A_{10k} & -A_{11k} \\ -A_{13k} & -A_{14k} & -A_{15k} & -A_{16k} & -A_{17k} & -A_{18k} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_k \\ V_k \\ W_k \\ U_k^{'} \\ V_k^{'} \\ W_k^{'} \end{bmatrix} \tag{3.16}$$

Definendo, quindi, per il generico strato k le matrici:

$$\boldsymbol{D}_k = \begin{bmatrix} A_{6k} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_{12k} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_{19k} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A_{6k} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_{12k} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{19k} \end{bmatrix} \tag{3.17}$$

$$\boldsymbol{A}_k = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & A_{6k} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_{12k} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{19k} \\ -A_{1k} & -A_{2k} & -A_{3k} & -A_{4k} & 0 & -A_{5k} \\ -A_{7k} & -A_{8k} & -A_{9k} & 0 & -A_{10k} & -A_{11k} \\ -A_{13k} & -A_{14k} & -A_{15k} & -A_{16k} & -A_{17k} & -A_{18k} \end{bmatrix} \tag{3.18}$$

ed i vettori:

$$\boldsymbol{U}_k^T = \begin{bmatrix} U_k & V_k & W_k & U_k' & V_k' & W_k' \end{bmatrix} \tag{3.19}$$

$$\boldsymbol{U}_k^{'} = \frac{\partial \boldsymbol{U}_k}{\partial z} \tag{3.20}$$

l'equazione 3.16 puó essere scritta nelle seguenti tre forme compatte ed equivalenti:

$$\boldsymbol{D}_k \boldsymbol{U}_k^{'} = \boldsymbol{A}_k \boldsymbol{U}_k \tag{3.21}$$

$$\boldsymbol{U}_k^{'} = \boldsymbol{D}_k^{-1} \boldsymbol{A}_k \boldsymbol{U}_k \tag{3.22}$$

$$\boldsymbol{U}_k^{'} = \boldsymbol{A}_k^{*} \boldsymbol{U}_k \tag{3.23}$$

dove $\boldsymbol{A}_k^* = \boldsymbol{D}_k^{-1}\boldsymbol{A}_k$. Nel caso di una piastra la costanza degli elementi A_{sk} porta alla costanza delle matrici $\boldsymbol{D}_k$, $\boldsymbol{A}_k$ ed $\boldsymbol{A}_k^*$ e la soluzione della 3.23 può essere scritta come:

$$\boldsymbol{U}_k(\tilde{z}_k) = exp(\boldsymbol{A}_k^* h_k)\boldsymbol{U}_k(0) \quad con \;\; \tilde{z}_k \in [0, h_k] \tag{3.24}$$

In questa relazione, $\tilde{z}_k$ è una coordinata lungo lo spessore che varia, per ciascuno dei k strati, da 0 (alla base) a h_k (al top) mentre la matrice esponenziale è calcolata, imponendo $\tilde{z}_k = h_k$ per ciascuno strato k, come:

$$\boldsymbol{A}_k^{**} = exp(\boldsymbol{A}_k^* h_k) = \boldsymbol{I} + \boldsymbol{A}_k^* h_k + \frac{\boldsymbol{A}_k^{*2}}{2!} h_k^2 + \frac{\boldsymbol{A}_k^{*3}}{3!} h_k^3 + ... + \frac{\boldsymbol{A}_k^{*N}}{N!} h_k^N \tag{3.25}$$

Nel caso in cui la geometria considerata sia quella del guscio cilindrico o sferico, il problema da affrontare risiede nel fatto che gli elementi delle matrici $\boldsymbol{D}_k$, $\boldsymbol{A}_k$, $\boldsymbol{A}_k^{**}$, non sono costanti a causa dei coefficienti parametrici H_α e H_β, funzioni della coordinata $\tilde{z}$. Per poter calcolare esattamente queste matrici si introducono, per ognuno dei k strati , j

= P strati fittizi: calcolando i valori di R_α, R_β, $\bar{\alpha}$ e $\bar{\beta}$ sulla superficie media Ω_0 del guscio e i valori di H_α e H_β nel mezzo del j-esimo strato fittizio, le matrici $\boldsymbol{A}_j^{**}$ saranno costanti in ciascuno degli j strati. Introduciamo adesso l'indice q, in grado di considerare tutti gli strati, fittizi e fisici, di cui la struttura é costituita: gli estremi di q saranno 1 e N_L, con $N_L = P * M$ e lo spessore di ciascuno strato sará h_q. Il primo passo consiste nell'imporre la continuitá delle funzioni spostamento e tensione a cavallo di ciascuna interfaccia:

$$u_q^b = u_{q-1}^t \ , \ v_q^b = v_{q-1}^t \ , \ w_q^b = w_{q-1}^t \ , \tag{3.26a}$$

$$\sigma_{zzq}^b = \sigma_{zzq-1}^t \ , \ \sigma_{\alpha zq}^b = \sigma_{\alpha zq-1}^t \ , \ \sigma_{\beta zq}^b = \sigma_{\beta zq-1}^t \ , \tag{3.26b}$$

$$U_q^b = U_{q-1}^t \ , \ V_q^b = V_{q-1}^t \ , \ W_q^b = W_{q-1}^t \tag{3.26c}$$

Sostituendo nelle 3.26b le equazioni costitutive 3.9 e l'espressione degli spostamenti 3.11 ed introducendo dei coefficienti parametrici $T_q = f(R_\alpha, R_\beta)$ per semplificare le equazioni, definiamo la matrice di trasferimento, tra i generici strati $q-1$ e q come:

$$\boldsymbol{T}_{q-1,q} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ T_1 & 0 & T_2 & T_3 & 0 & 0 \\ 0 & T_4 & T_5 & 0 & T_6 & 0 \\ T_7 & T_8 & T_9 & 0 & 0 & T_{10} \end{bmatrix}_{q-1,q} \tag{3.27}$$

Il sistema di equazioni 3.26b e 3.26c puó cosí essere scritto:

$$\begin{bmatrix} U_q \\ V_q \\ W_q \\ U_q' \\ V_q' \\ W_q' \end{bmatrix}_q^b = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ T_1 & 0 & T_2 & T_3 & 0 & 0 \\ 0 & T_4 & T_5 & 0 & T_6 & 0 \\ T_7 & T_8 & T_9 & 0 & 0 & T_{10} \end{bmatrix}_{q-1,q} \begin{bmatrix} U_q \\ V_q \\ W_q \\ U_k' \\ V_k' \\ W_k' \end{bmatrix}_{j-1}^t \tag{3.28}$$

e, in forma compatta, nelle seguenti due forme equivalenti:

$$\boldsymbol{U}_q^b = \boldsymbol{T}_{q-1,q} \boldsymbol{U}_{q-1}^t \tag{3.29}$$

$$\boldsymbol{U}_q(0) = \boldsymbol{T}_{q-1,q} \boldsymbol{U}_{q-1}(h_{q-1}) \tag{3.30}$$

Queste equazioni consentono di legare fra loro il vettore $\boldsymbol{U}$ calcolato alla base (b) del q-esimo strato (per $\tilde{z}_q = 0$) col vettore $\boldsymbol{U}$ calcolato al top del (q-1)esimo strato (per $\tilde{z}_{q-1} = h_{q-1}$). L'equazione 3.24 consente, invece, di legare fra loro il vettore $\boldsymbol{U}$ calcolato al top (t) del q-esimo strato (per $\tilde{z}_q = h_q$) col vettore $\boldsymbol{U}$ calcolato alla base dello stesso q-esimo strato (per $\tilde{z}_q = 0$). Introducendo in modo ricorsivo l'equazione 3.24 nella 3.30 possiamo legare fra loro il vettore $\boldsymbol{U}$ calcolato al top dell'ultimo strato, N_L, (per $\tilde{z}_{N_L} = h_{N_L}$) col vettore $\boldsymbol{U}$ calcolato alla base del primo strato (per $\tilde{z}_1 = 0$):

$$\boldsymbol{U}_{N_L}(h_{N_L}) = \boldsymbol{H}_m \boldsymbol{U}_1(0) \tag{3.31}$$

Le condizioni di struttura semplicemente appoggiata possono essere scritte come:

$$\sigma_{zz} = \sigma_{\alpha z} = \sigma_{\beta z} = 0, \qquad se \;\; z = -h/2; \tag{3.32a}$$
$$\sigma_{zz} = \sigma_{\alpha z} = \sigma_{\beta z} = 0, \qquad se \;\; z = +h/2; \tag{3.32b}$$
$$w = u = 0, \;\; \sigma_{\alpha\alpha} = 0, \qquad se \;\; \alpha = 0, \; a; \tag{3.32c}$$
$$w = u = 0, \;\; \sigma_{\beta\beta} = 0, \qquad se \;\; \beta = 0, \; b. \tag{3.32d}$$

Le tensioni normali e trasversali possono essere scritte, per un generico valore di $\tilde{z}$ dello strato q come:

$$\begin{aligned}\sigma_{zzq}(\tilde{z}) &= \frac{C_{13q}}{H_\alpha(\tilde{z})}u_{q,\alpha} + \frac{C_{13q}}{H_\alpha(\tilde{z})R_\alpha}w_q + \frac{C_{23q}}{H_\beta(\tilde{z})}v_{q,\beta} + \frac{C_{23q}}{H_\beta(\tilde{z})R_\beta}w_q + C_{33q}w_{q,z} \\ &= -\bar{\alpha}\frac{C_{13q}}{H_\alpha(\tilde{z})}U_q + \frac{C_{13q}}{H_\alpha(\tilde{z})R_\alpha}W_q - \bar{\beta}\frac{C_{23q}}{H_\beta(\tilde{z})}V_q + \frac{C_{23q}}{H_\beta(\tilde{z})R_\beta}W_q + C_{33q}W_{q,z}\end{aligned} \tag{3.33a}$$

$$\sigma_{\beta zq}(\tilde{z}) = \frac{C_{44q}}{H_\beta(\tilde{z})}w_{q,\beta} + C_{44q}v_{q,z} - \frac{C_{44q}}{H_\beta(\tilde{z})R_\beta}v_q = \bar{\beta}\frac{C_{44q}}{H_\beta(\tilde{z})}W_q + C_{44q}V_{q,z} - \frac{C_{44q}}{H_\beta(\tilde{z})R_\beta}V_q \tag{3.33b}$$

$$\sigma_{\alpha zq}(\tilde{z}) = \frac{C_{55q}}{H_\alpha(\tilde{z})}w_{q,\alpha} + C_{55q}u_{q,z} - \frac{C_{55q}}{H_\alpha(\tilde{z})R_\alpha}u_q = \bar{\alpha}\frac{C_{55q}}{H_\alpha(\tilde{z})}W_q + C_{55q}U_{q,z} - \frac{C_{55q}}{H_\alpha(\tilde{z})R_\alpha}U_q \tag{3.33c}$$

Imponendo le condizioni espresse dalla 3.32a e dalla 3.32b prima al top dell'ultimo strato (P) e poi alla base del primo strato, possiamo riscrivere il sistema di equazioni 3.33 come:

$$\boldsymbol{B}_P(h_P)\boldsymbol{U}_P(h_P) = 0 \tag{3.34}$$

$$\boldsymbol{B}_1(0)\boldsymbol{U}_1(0) = 0 \tag{3.35}$$

Sostituendo l'equazione 3.31 nella 3.34, possiamo scrivere il sistema risolutore come:

$$[\boldsymbol{E}]\,[\boldsymbol{U}_1(0)] = [0] \tag{3.36}$$

dove $[E] = \begin{bmatrix}\boldsymbol{B}_P(h_P)\boldsymbol{H}_m \\ \boldsymbol{B}_1(0)\end{bmatrix}$ è sempre una matrice 6x6, indipendentemente dal numero di strati P anche se stiamo utilizzando un metodo layer wise.

Risolvere il problema delle vibrazioni libere significa determinare sotto quali condizioni l'equilibrio espresso dall'equazione 3.36 è soddisfatto: le soluzioni non banali al problema sono possibili solo quando:

$$det\,[\boldsymbol{E}] = 0 \tag{3.37}$$

Ciò consiste nella ricerca delle radici di equazioni polinomiali in $\lambda = \omega^2$. Per ciascuna coppia di valori di semionde (m,n), si otterranno un certo numero di frequenze circolari, in funzione dell'ordine N scelto per ciascuna matrice esponenziale $\boldsymbol{A}_q^{**}$ (vedi [3]-[4]).

Capitolo 4

Preliminary assessment

In questo capitolo vengono proposti e studiati benchmark per dimostrare l'efficacia del modello 3D proposto rispetto alle teorie classiche delle piastre e dei gusci, per discutere i possibili benefici dovuti all'introduzione di rinforzi come nanotubi di carbonio (CNT), i quali, oltre alla possibilità di fungere da conduttori, mostrano elevate rigidità e resistenza, e nanoargille.

Di seguito sono riportati alcuni confronti tra risultati già presenti in letteratuara e quelli ottenuti con il metodo descritto in questo lavoro.

4.1 Benchmark considerati

Si considera inizialmente una piastra quadrata (a = b) semplicemente appoggiata con spessore totale h = 0.1 m. Sulla sommità (top) della piastra viene applicato un carico sinusoidale trasversale con ampiezza $\hat{p_z} = 1\ Pa$ e numero di onde m = n = 1. Si analizzano due rapporti di spessore: a/h = 10 e a/h = 100. I dettagli sulla geometria, le condizioni al contorno e di carico sono forniti nella Figura 2.1.

In seguito, si prende in considerazione un guscio semplicemente appoggiato, il quale, alla sommità (top), è soggetto ad un carico sinusoidale trasversale con ampiezza $\hat{p_z} = 1\ Pa$ e numero di onde m = 1 e n = 0. Vengono analizzati due rapporti di spessore: un guscio spesso ($R_\alpha/h = 10$) con spessore totale h = 1 m, ed un guscio moderatamente sottile ($R_\alpha/h = 500$) con spessore totale h = 0.02 m. I dettagli sulla geometria, le condizioni al contorno e di carico sono forniti nella Figura 2.4.

Il primo benchmark proposto considera l'introduzione di CNT come rinforzi in polimeri elastomerici e termoplastici, il secondo caso delinea i benefici dell'introduzione di CNT in una matrice polimerica rinforzata con fibra di carbonio, il terzo caso considera un'anima in schiuma di silicio riempita con CNT, infine l'ultimo benchmark riguarda i rinforzi in argilla in matrice polimerica.

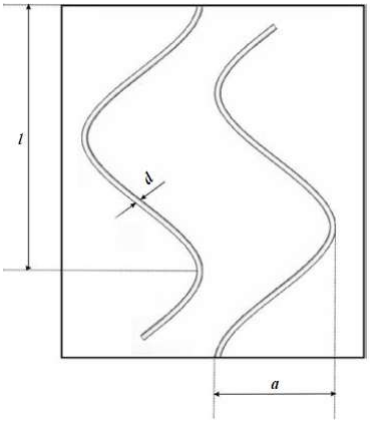

Figura 4.1. Polimeri termoplastici ed elastomerici con rinforzi CNT

4.1.1 Primo benchmark

I CNT sono stati simulati con un modello strutturale non lineare che permette di considerarli rettilinei o sinusoidali dove d è il diametro dei CNT, l è la lunghezza d'onda ed a è la sua ampiezza (Figura 1.17). Sia i CNT a parete singola (SWCNT) che i CNT a parete doppia (DWCNT) (diametro esterno 1.356 nm e diametro interno 0.676 nm) sono stati introdotti in matrici polimeriche con frazione volumetrica $V_f = 3\%$. La matrice polimerica è stata modellata come un continuum elastico isotropo e lineare, sono stati considerati due casi: un polimero termoplastico con modulo di Young 3.11 GPa e coefficiente di Poisson $\nu = 0.3$, ed un polimero elastomerico con modulo di Young 3.11 MPa e coefficiente di Poisson $\nu = 0.499$.

Nella tabella 4.1 viene mostrato l'effetto dei CNT in una matrice polimerica termoplastica, in particolare la variazione del modulo di Young. Vengono esaminati sia i casi di aderenza che di non aderenza tra CNT e matrice, e, per queste due condizioni, sono proposti alcuni confronti tra CNT rettilinei e CNT sinusoidali. Dalla tabella 4.1 si evince come sia fondamentale l'ipotesi di aderenza al fine di ottenere un miglioramento del modulo di Young per i materiali nanocompositi, invece, tale miglioria non si ottiene quando non si considera l'aderenza (sia per CNT rettilinei che sinusoidali). In caso di aderenza, i nanocompositi con CNT rettilinei presentano alcuni vantaggi grazie alla ottima rigidità assiale dei CNT rettilinei stessi.

Pantano e Capello [10] hanno concluso che per una matrice più rigida i miglioramenti ottenuti dall'inclusione di CNT in un nanocomposito con lo stesso elemento di volume rappresentativo (RVE) sono meno pronunciati. Ciò è chiaramente osservabile nella 4.2: quando si aggiungono SWCNT con $a/d = 20$, $a/l = 0.43$, $V_f = 3\%$ e condizione di aderenza in un polimero elastomerico l'incremento ottenuto è $E_{composito}/E_{polimero} = 12.61$, il miglioramento è solo $E_{composito}/E_{polimero} = 1.65$ per il polimero termoplastico (matrice più rigida) in tabella 4.1. La tabella 4.2 mostra chiaramente che l'inclusione di DWCNT è più conveniente rispetto all'uso di SWCNT.

$V_f = 3\%$	$E_{composito}/E_{polimero}[-]$	$E_{composito}[GPa]$
Senza aderenza		
SWCNTs rettilinei	0.996	3.0976
SWCNTs a/d = 20 a/l = 0.173	0.994	3.0913
DWCNTs a/d = 20 a/l = 0.173	1.000	3.1100
SWCNTs a/d = 10 a/l = 0.43	1.039	3.2313
SWCNTs a/d = 20 a/l = 0.43	1.043	3.2437
DWCNTs a/d = 20 a/l = 0.43	1.060	3.2966
Con aderenza		
SWCNTs rettilinei	7.136	22.193
SWCNTs a/d = 20 a/l = 0.173	5.230	16.265
SWCNTs a/d = 10 a/l = 0.43	3.450	10.729
SWCNTs a/d = 20 a/l = 0.43	1.650	5.1315

Tabella 4.1. Polimero termoplastico con rinforzi CNT

	$E_{composito}/E_{polimero}$ $[-]$	$E_{composito}$ $[MPa]$
Con aderenza		
SWCNTs a/d = 20 a/l = 0.43 ($V_f = 1.5\%$)	7.173	22.308
SWCNTs a/d = 20 a/l = 0.43 ($V_f = 3.0\%$)	12.61	39.231
SWCNTs a/d = 20 a/l = 0.43 ($V_f = 5.0\%$)	20.78	64.615
DWCNTs a/d = 20 a/l = 0.43 ($V_f = 1.5\%$)	8.410	26.154
DWCNTs a/d = 20 a/l = 0.43 ($V_f = 3.0\%$)	15.09	46.923
DWCNTs a/d = 20 a/l = 0.43 ($V_f = 5.0\%$)	26.71	83.077

Tabella 4.2. Polimero elastomerico con rinforzi CNT

4.1.2 Secondo benchmark

I CNT possono anche essere usati come rinforzo in una matrice polimerica in cui sono incorporate fibre di carbonio. In Figura 4.2 sono considerati quattro tipici rinforzi con CNT. I casi A e B di Figura 4.2 considerano che i nanotubi si sviluppano perpendicolarmente alle superfici delle fibre di carbonio; nei casi C e D, invece, i nanotubi si posizionano verticalmente. Per i casi B e D, la lunghezza dei nanotubi è considerata costante ed è pari a 0.01 mm, mentre per i casi A e C, i CNT si sviluppano dalla superficie della fibra di carbonio alla superficie della cella elementare. Per tutti e quattro i casi analizzati in Figura 4.2, si ipotizza che le foreste di nanotubi siano distribuite uniformemente e siano perfettamente legate alla matrice polimerica.

Nel metodo analitico proposto, i nanotubi sono rappresentati da un tubo continuo

equivalente. Per le matrici polimeriche rinforzate con nanotubi di carbonio che si ottengono combinando le foreste di nanotubi e la matrice polimerica pura, le loro corrispondenti proprietà meccaniche possono essere ottenute utilizzando una regola di miscelazione modificata. In tabella 4.3 sono presentate le proprietà effettive dei quattro compositi mostrati in Figura 4.2, e le proprietà del composito senza CNT sono state ricavate utilizzando lo stesso approccio analitico.

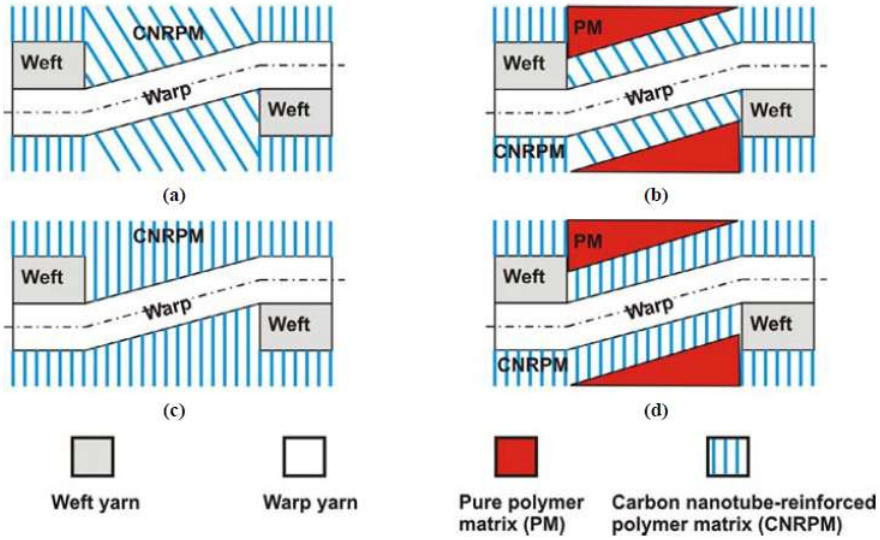

Figura 4.2. Matrice polimerica che incorpora fibre di carbonio con rinforzi CNT

La frazione di volume dei nanotubi per il composito nanorinforzato è pari al 3%. Per i casi considerati in questa indagine, gli effetti dell'orientamento dei nanotubi, dei coefficienti di Poisson fuori dal piano e del modulo di taglio nel piano sulle proprietà effettive del composito rinforzato con i nanotubi sono minori. L'esistenza dei nanotubi non influisce in modo significativo sulle proprietà nel piano dei compositi. Un aumento della frazione di volume dei CNT provoca una diminuzione dei coefficienti di Poisson fuori dal piano, un aumento del modulo elastico fuori dal piano e del modulo di taglio. Lo studio numerico rivela anche che il modulo di Young fuori dal piano può essere notevolmente migliorato quando un composito è rinforzato solo da una quantità molto piccola di nanotubi.

4.1.3 Terzo benchmark

Nella struttura a sandwich considerata, l'anima incorporata è una schiuma di silicio rinforzata con CNT. Le schiume di silicio analizzate sono a crescita libera con frazioni in peso di CNT fino all'1,0%, utilizzando l'idrogeno come agente schiumogeno. Il modulo di Young della schiuma è riportato in tabella 4.4 per le varie frazioni volumetriche di nanotubi, mentre il coefficiente di Poisson è $\nu = 0.25$.

	Senza CNTs	Caso A	Caso B	Caso C	Caso D
$E_1 = E_2$ $[GPa]$	69.23	69.34	69.24	69.25	69.35
E_3 $[GPa]$	9.070	14.61	10.55	14.90	10.56
ν_{12}	0.025	0.025	0.025	0.027	0.026
$\nu_{13} = \nu_{23}$	0.307	0.140	0.260	0.155	0.260
$G_{12} = G_{23}$ $[GPa]$	4.410	4.415	4.410	4.410	4.410
G_{13} $[GPa]$	2.840	3.270	2.910	2.880	2.850

Tabella 4.3. Matrice polimerica che incorpora fibre di carbonio con rinforzi CNT

	wt% CNT			
	0%	0.1%	0.5%	1%
$E_{schiuma}$ $[MPa]$	47.580	190.88	215.21	235.37
$\nu_{schiuma}$	0.25	0.25	0.25	0.25
E_{Al} $[GPa]$	73.00	73.00	73.00	73.00
ν_{Al}	0.34	0.34	0.34	0.34

Tabella 4.4. Schiuma di silicio rinforzata con CNT

4.1.4 Quarto benchmark

Un altro possibile oggetto di studio è rappresentato dai nanocompositi polimero/argilla: fanno parte della famiglia dei nanocompositi organico-inorganici e presentano interessanti proprietà fisiche e meccaniche ibride derivanti da effetti sinergici tra i loro componenti. Questi nanocompositi, inoltre, mostrano proprietà meccaniche migliorate rispetto ai microcompositi con strutture simili.

I classici modelli di micromeccanica a due fasi non riescono a prevedere la rigidità meccanica dei nanocompositi, ed una possibile ragione è che il classico modello MT a due fasi non include il contributo dell'interfase (una zona finita di materiale che circonda le inclusioni). Dal punto di vista della meccanica del continuo, l'interfase è una regione che può essere caratterizzata come costituita da catene polimeriche vincolate attorno alle nanoparticelle che producono la presenza di grandi gradienti di deformazione attorno alle particelle. In un vero nanocomposito, sia la presenza di un'interfase che l'esistenza di gradienti di deformazione possono contribuire simultaneamente al meccanismo di miglioramento della rigidità e all'effetto della dimensione delle particelle. Per queste ragioni Li et al. [25] hanno proposto il modello Strain Gradient Mori–Tanaka (SGMT) introducendo la teoria dell'elasticità del gradiente di deformazione al classico modello composito MT. La conclusione più importante di questa teoria è che l'effetto del gradiente di deformazione e/o l'effetto interfase sono fondamentali per comprendere e valutare la corretta efficienza di miglioramento della rigidità dei nanocompositi, dal punto di vista della modellazione della meccanica del continuo. I risultati sono riportati in tabella 4.5 per le frazioni di

volume delle argille considerate.

	V_f% **clay**			
	0%	4%	8%	16%
$E\ [MPa]$	25.000	373.33	840.00	2320.0
ν	0.4800	0.4773	0.4773	0.4773

Tabella 4.5. Matrice polimerica con rinforzo in argilla

4.2 Analisi statica

Per la validazione del modello 3D utilizzato in questo articolo di tesi per l'analisi statica di piastre e gusci in nanocompositi, vengono presi in considerazione i benchmark introdotti nella sezione precedente.

4.2.1 Piastre

Primo benchmark

Il primo benchmark proposto è una piastra monostrato in polimero termoplastico rinforzato con nanotubi di carbonio. Se si introducono SWCNT o DWCNT senza condizioni di aderenza non si ottengono miglioramenti significativi nel modulo di Young, mentre i miglioramenti sono significativi quando c'è aderenza tra i CNT e la matrice. Nella tabella 4.6 sono riportati gli spostamenti e le sollecitazioni per piastre spesse (a/h = 10) e sottili (a/h = 100) utilizzando le teorie classiche (CLT e FSDT), una teoria 2D avanzata (2D refined) ed il modello 3D.

Per le piastre sottili le teorie sono molto vicine, anche se la FSDT e la 2D avanzata, così come il modello 3D, funzionano meglio rispetto alla CLT, ma si notano alcune differenze per il caso di piastra spessa, quando l'uso della teoria 2D avanzata o del modello 3D appare obbligatorio. Le teorie CLT e FSDT presentano valori soddisfacenti degli sforzi di taglio trasversali solo quando sono calcolati dalle equazioni di equilibrio 3D, in quanto sono nulli come ipotesi in queste teorie. La teoria 2D avanzata ed il modello 3D forniscono valori corretti delle sollecitazioni di taglio trasversali direttamente dalle equazioni di governo, e per le sollecitazioni nel piano valgono le stesse considerazioni fatte per quelle trasversali.

Nello stesso benchmark si può considerare la matrice in polimero elastomerico con CNT. I dati dei materiali sono riportati nella tabella 4.2 dove vengono proposti solo i casi di aderenza. Quando la stessa quantità di CNT viene introdotta in una matrice meno rigida, si possono ottenere miglioramenti maggiori. Ad esempio, un'introduzione del 3% in frazione di volume di SWCNT sinusoidali (a/d = 20 e a/l = 0.43) in un polimero termoplastico dà un modulo di Young 1.65 volte maggiore del caso iniziale, mentre gli stessi SWCNT introdotti in un polimero elastomerico danno un modulo di Young 12.61 volte maggiore del polimero iniziale. Gli effetti di questi rinforzi sono mostrati in tabella

	a/h = 10				a/h = 100			
	CLT [6]	FSDT [6]	Refined 2D [6]	3D	CLT [6]	FSDT [6]	Refined 2D [6]	3D
	Polimero termolpastico							
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	0.9012	0.9435	0.9461	0.9461	9011.6	9015.8	9016.1	9016.13
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	19.758	19.758	20.044	20.044	1975.8	1975.8	1976.0	1976.04
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	2.3873	2.3873	2.3845	2.3834	23.873	23.873	23.873	23.873
	SWCNTs rettilinei senza aderenza							
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	0.9048	0.9474	0.9499	0.9499	9047.8	9052.1	9052.3	9052.22
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	19.758	19.758	20.044	20.044	1975.8	1975.8	1976.0	1976.04
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	2.3873	2.3873	2.3845	2.3834	23.873	23.873	23.873	23.873
	SWCNTs rettilinei con aderenza							
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	0.1263	0.1322	0.1326	0.1326	1262.8	1263.4	1263.5	1263.5
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	19.758	19.758	20.044	20.044	1975.8	1975.8	1976.0	1976.0
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	2.3873	2.3873	2.3845	2.3834	23.873	23.873	23.873	23.873
	SWCNTs a/d=20 a/l=0.173 con aderenza							
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	0.1723	0.1804	0.1809	0.1809	1723.1	1723.9	1723.9	1723.9
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	19.758	19.758	20.044	20.044	1975.8	1975.9	1976.0	1976.0
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	2.3873	2.3873	2.3845	2.3834	23.873	23.873	23.873	23.873
	SWCNTs a/d=10 a/l=0.43 con aderenza							
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	0.2612	0.2735	0.2742	0.2742	2612.1	2613.3	2613.4	2613.5
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	19.758	19.758	20.044	20.044	1975.8	1975.8	1976.0	1976.0
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	2.3873	2.3873	2.3845	2.3834	23.873	23.873	23.873	23.873
	SWCNTs a/d=20 a/l=0.43 con aderenza							
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	0.5462	0.5718	0.5734	0.5734	5461.6	5464.1	5464.3	5464.3
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	19.758	19.758	20.044	20.044	1975.8	1975.8	1976.0	1976.0
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	2.3873	2.3873	2.3845	2.3834	23.873	23.873	23.873	23.873

Tabella 4.6. Piastra monostrato in polimero termoplastico rinforzata con CNT

4.7 in termini di spostamenti e sollecitazioni. Le caratteristiche meccaniche delle piastre migliorano all'aumentare delle frazioni volumetriche dei CNT e, in particolare, i DWCNT sono migliori rispetto ai SWCNT per il rinforzo di questo tipo di matrice. Le considerazioni sull'importanza dell'uso di una teoria 2D avanzata o del modello 3D per studiare un tale nanocomposito sono le stesse fatte in precedenza per il polimero termoplastico.

Secondo benchmark

Il secondo benchmark considera una piastra monostrato in polimero, incorporante fibre di carbonio, rinforzata con CNT. I tre costituenti sono la matrice polimerica, le fibre di

	a/h = 10				**a/h = 100**			
	CLT [6]	FSDT [6]	Refined 2D [6]	3D	CLT [6]	FSDT [6]	Refined 2D [6]	3D
	Polimero elastomerico							
$w(0)$ $[10^{-5}m]$	0.7437	0.7925	0.7912	0.7912	7437.0	7441.9	7441.8	7741.2
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	22.782	22.782	23.192	23.189	2278.2	2278.2	2278.6	2278.6
$\sigma_{zz}(0)$ $[Pa]$	0.5000	0.5000	0.5011	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
	SWCNTs a/d=20 a/l=0.43 con aderenza $V_f = 1.5\%$							
$w(0)$ $[10^{-5}m]$	0.1037	0.1105	0.1103	0.9461	1036.8	1037.5	1037.5	1037.6
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	22.782	22.782	23.192	23.189	2278.2	2278.2	2278.6	2278.6
$\sigma_{zz}(0)$ $[Pa]$	0.5000	0.5000	0.5011	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
	DWCNTs a/d=20 a/l=0.43 con aderenza $V_f = 1.5\%$							
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.8843	0.9424	0.9408	0.9461	8843.5	8849.3	8849.1	8849.1
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	22.782	22.782	23.192	23.189	2278.2	2278.2	2278.6	2278.6
$\sigma_{zz}(0)$ $[Pa]$	0.5000	0.5000	0.5011	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
	SWCNTs a/d=20 a/l=0.43 con aderenza $V_f = 3.0\%$							
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.5896	0.6283	0.6272	0.9461	5895.6	5899.5	5899.4	5899.4
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	22.782	22.782	23.192	23.189	2278.2	2278.2	2278.6	2278.6
$\sigma_{zz}(0)$ $[Pa]$	0.5000	0.5000	0.5011	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
	DWCNTs a/d=20 a/l=0.43 con aderenza $V_f = 3.0\%$							
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.4929	0.5253	0.5254	0.9461	4929.2	4932.4	4932.3	4932.3
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	22.782	22.782	23.192	23.189	2278.2	2278.2	2278.6	2278.6
$\sigma_{zz}(0)$ $[Pa]$	0.5000	0.5000	0.5011	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
	SWCNTs a/d=20 a/l=0.43 con aderenza $V_f = 5.0\%$							
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.3579	0.3815	0.3808	0.9461	3759.5	3581.9	3581.8	3581.8
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	22.782	22.782	23.192	23.189	2278.2	2278.2	2278.6	2278.6
$\sigma_{zz}(0)$ $[Pa]$	0.5000	0.5000	0.5011	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
	DWCNTs a/d=20 a/l=0.43 con aderenza $V_f = 5.0\%$							
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.2784	0.2967	0.2962	0.9461	2784.1	2785.9	2786.8	2785.8
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	22.782	22.782	23.192	23.189	2278.2	2278.2	2278.6	2278.6
$\sigma_{zz}(0)$ $[Pa]$	0.5000	0.5000	0.5011	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000

Tabella 4.7. Piastra monostrato in polimero elastomerico rinforzata con CNT

carbonio e i CNT che si sviluppano perpendicolarmente alle fibre di carbonio o lungo la direzione dello spessore. In tabella 4.8 sono riportati spostamenti, sollecitazioni e deformazioni per piastre spesse e per quelle sottili. I casi analizzati sono il polimero rinforzato con fibra di carbonio senza CNT (caso A), e i due polimeri contententi fibre di carbonio rinforzati con CNT (caso C). I valori dello spostamento trasversale suggeriscono

che l'accoppiamento tra deformazioni assiali e nel piano non consente di prevedere "a priori" il comportamento di queste piastre nanocomposite. A causa dell'anisotropia di questo benchmark, è obbligatorio l'uso del modello 3D o della teoria 2D avanzata per entrambi i valori di spessore della piastra considerati. La CLT e la FSDT non danno alcun valore di stress normale trasversale perché è considerato pari a zero come ipotesi in queste teorie. Tuttavia, potrebbe essere ottenuto dall'integrazione delle equazioni costitutive 3D, come detto per il primo benchmark. Allo stesso modo, i valori corretti della deformazione normale trasversale si ottengono solo con la teoria 2D avanzata e col modello, in CLT e FSDT sono nulli perché si ipotizza che lo spostamento trasversale sia costante nella direzione dello spessore.

	a/h = 10				**a/h = 100**			
	CLT [6]	FSDT [6]	Refined 2D [6]	3D	CLT [6]	FSDT [6]	Refined 2D [6]	3D
	Senza CNT							
$u(h/2)$ $[10^{-9}m]$	-0.1212	-0.1169	-0.1202	-0.1286	-121.20	-121.16	-121.19	-121.29
$w(0)$ $[10^{-9}m]$	0.7716	0.9173	0.9418	0.9418	7716.3	7731.0	7733.6	7733.6
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	27.038	26.126	27.172	28.948	2703.8	2702.7	2703.7	2705.8
$\sigma_{zz}(0)$ $[Pa]$	/	/	0.4998	0.4998	/	/	0.5000	0.5000
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-9}]$	0.3808	0.3673	0.3776	0.4039	38.079	38.063	38.073	38.104
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-10}]$	0.0000	0.0000	0.5509	0.5508	0.0000	0.0000	0.5497	0.5497
	Caso A							
$u(h/2)$ $[10^{-9}m]$	-0.1210	-0.1183	-0.1219	-0.1273	-121.02	-120.99	-121.03	-121.09
$w(0)$ $[10^{-9}m]$	0.7704	0.9049	0.9295	0.9294	7716.3	7731.0	7733.6	7720.5
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	27.039	26.455	27.414	28.554	2703.8	2702.7	2703.7	2705.5
$\sigma_{zz}(0)$ $[Pa]$	/	/	0.4999	0.5000	/	/	0.5000	0.5000
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-9}]$	0.3802	0.3716	0.3830	0.3999	38.079	38.063	38.073	38.041
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-10}]$	0.0000	0.0000	0.3422	0.3422	0.0000	0.0000	0.5497	0.3419
	Caso C							
$u(h/2)$ $[10^{-9}m]$	-0.1210	-0.1168	-0.1207	-0.1288	-120.96	-120.91	-120.95	-121.04
$w(0)$ $[10^{-9}m]$	0.7700	0.9145	0.9407	0.9407	7700.3	7714.8	7717.6	7717.5
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	27.045	26.169	27.203	28.910	2704.5	2703.5	2704.5	2706.5
$\sigma_{zz}(0)$ $[Pa]$	/	/	0.4999	0.5000	/	/	0.5000	0.5000
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-9}]$	0.3808	0.3670	0.3793	0.4046	37.999	37.984	37.996	38.026
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-10}]$	0.0000	0.0000	0.3355	0.3355	0.0000	0.0000	0.3352	0.3352

Tabella 4.8. Piastra monostrato in polimero termoplastico rinforzata con fibre di carbonio e CNT

Terzo benchmark

Il terzo benchmark è una piastra sandwich con due pelli esterne in lega di alluminio Al2024 (spessore $h_1 = h_3 = 0.1h_{tot}$) ed un'anima interna in schiuma di silicio rinforzata con diverse frazioni di volume di CNT (spessore $h_2 = 0.8h_{tot}$). La lega Al2024 ha un modulo elastico pari a 73 GPa ed un coefficiente di Poisson uguale a 0.34. Le proprietà elastiche della schiuma di silicio con diverse percentuali di CNT sono riportate nella tabella 4.4.

La tabella 4.9 conferma come il rinforzo dell'anima dia uno spostamento trasversale minore sia per piastre sandwich spesse che per quelle sottili, ed un aumento della percentuale di CNT migliora le caratteristiche del core in schiuma è chiaramente visibile osservando i risultati della teoria 2D avanzata o del modello 3D. Per una struttura sandwich che ha un'anima meno rigida delle facce, l'anisotropia trasversale è molto pronunciata e appare l'effetto zigzag degli spostamenti. Per questo motivo l'uso di teorie classiche come la CLT e l'FSDT è del tutto inappropriato sia per le piastre spesse che per quelle sottili.

	a/h = 10				**a/h = 100**			
	CLT [6]	FSDT [6]	Refined 2D [6]	3D	CLT [6]	FSDT [6]	Refined 2D [6]	3D
	wt% CNT 0%							
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	0.0764	0.0857	2.3563	2.3563	764.10	765.02	1024.5	1024.6
$\sigma_{yy}(h/2)$ $[Pa]$	41.706	41.706	163.91	163.91	4170.6	4170.6	4307.1	4307.1
	wt% CNT 0.1%							
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	0.0763	0.0855	0.7028	0.7027	762.61	763.53	827.61	827.61
$\sigma_{yy}(h/2)$ $[Pa]$	41.625	41.625	74.933	74.932	4162.5	4162.5	4196.3	4196.3
	wt% CNT 0.5%							
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	0.0762	0.0854	0.6341	0.6341	762.36	763.28	820.01	820.01
$\sigma_{yy}(h/2)$ $[Pa]$	41.611	41.611	71.233	71.233	4191.1	4161.1	4191.1	4191.1
	wt% CNT 1%							
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	0.0762	0.0854	0.5876	0.5876	762.16	763.07	814.87	814.87
$\sigma_{yy}(h/2)$ $[Pa]$	41.600	41.600	68.729	68.729	4160.0	4160.0	4187.4	4187.4

Tabella 4.9. Piastra sandwich con anima in schiuma di silicio con CNT e pelli esterne in alluminio 2024

Quarto benchmark

L'ultimo benchmark è caratterizzato da una piastra monostrato in cui il polimero è rinforzato con nanoargille. Le proprietà elastiche sono riportate nella tabella 4.5. I risultati dell'analisi statica sono proposti in tabella 4.10, dove gli spostamenti e le sollecitazioni vengono calcolati partendo dalle proprietà elastiche ottenute con lo schema SGMT. La piastra è monostrato e non presenta anisotropia trasversale, per questo motivo i valori di

spostamento ottenuti con le tre teorie considerate e col modello 3D utilizzato sono abbastanza simili per le piastre sottili. Per le piastre spesse, invece, l'uso è d'obbligo della teoria 2D avanzata o del modello 3D, perché l'ipotesi di spostamento trasversale costante non è vera.

	a/h = 10				**a/h = 100**			
	CLT [6]	FSDT [6]	Refined 2D [6]	3D	CLT [6]	FSDT [6]	Refined 2D [6]	3D
	wt% clay 0%							
$w(-h/2)$ $[10^{-6}m]$	0.9481	1.0081	0.9851	0.9851	9480.8	9486.8	9484.6	9484.6
$w(+h/2)$ $[10^{-6}m]$	0.9481	1.0081	0.9866	0.9866	9480.8	9486.8	9484.6	9484.6
$\sigma_{yy}(h/2)$ $[Pa]$	22.493	22.493	22.889	22.888	2249.3	2249.3	2249.7	2245.6
	wt% clay 4%							
$w(-h/2)$ $[10^{-7}m]$	0.6370	0.6771	0.6619	0.6619	6370.1	6374.2	6372.7	6372.7
$w(+h/2)$ $[10^{-7}m]$	0.6370	0.6771	0.6629	0.6629	6370.1	6374.2	6372.7	6372.7
$\sigma_{yy}(h/2)$ $[Pa]$	22.452	22.452	22.846	22.846	2245.2	2245.2	2245.6	2245.6
	wt% clay 8%							
$w(-h/2)$ $[10^{-7}m]$	0.2831	0.3009	0.2942	0.2942	2831.1	2832.9	2832.3	2832.3
$w(+h/2)$ $[10^{-7}m]$	0.2831	0.3009	0.2946	0.2945	2831.1	2832.9	2832.3	2832.3
$\sigma_{yy}(h/2)$ $[Pa]$	22.452	22.452	22.846	22.846	2245.2	2245.2	2245.6	2245.6
	wt% clay 16%							
$w(-h/2)$ $[10^{-7}m]$	0.1025	0.1090	0.1065	0.1065	1025.7	1025.7	1025.5	1025.5
$w(+h/2)$ $[10^{-7}m]$	0.1025	0.1090	0.1067	0.1067	1025.7	1025.7	1025.5	1025.5
$\sigma_{yy}(h/2)$ $[Pa]$	22.452	22.452	22.846	22.846	2245.2	2245.2	2245.6	2245.6

Tabella 4.10. Piastra monostrato in polimero con nanorinforzi in argilla

In conclusione, l'uso del modello 3D è obbligatorio per studiare la risposta statica di piastre in nanocomposito. Per strutture spesse e moderatamente spesse e/o per valori più elevati di anisotropia trasversale e nel piano l'uso di teorie bidimensionali classiche, come la CLT e la FSDT, potrebbe essere inappropriato. Il modello convalidato consente l'analisi del comportamento delle piastre nanocomposite per diverse condizioni, tipi di nanorinforzo, la loro dislocazione e posizione nella matrice, diverse frazioni volumetriche di riempitivi e diverse condizioni alle interfacce tra i nanorinforzi e la matrice. La descrizione 3D delle piastre nanocomposite, ottenuta dal modello proposto, ha consentito anche di quantificare gli effetti dei nanorinforzi in termini di spostamenti e sollecitazioni, e non solo in termini di proprietà elastiche del materiale.

4.2.2 Gusci

Primo benchmark

Il primo benchmark è un guscio monostrato in materiale termoplastico o elastomerico rinforzato con CNT. In tabella 4.11 è considerata l'analisi statica dei gusci termoplastici monostrato con CNT (sia casi spessi che sottili). Quando vengono aggiunti i nanotubi di carbonio, il guscio è più rigido e lo spostamento trasversale è minore. L'introduzione di CNT è vantaggiosa se si include l'aderenza tra CNT e matrice, altrimenti, in caso di mancanza di quest'ultima, introdurre i CNT non comporta alcun miglioramento. Inoltre, l'utilizzo di CNT rettilinei è migliore rispetto a quello di CNT sinusoidali. In questo primo esempio sono stati considerati solo i CNT a parete singola (SWCNT), il confronto tra i rinforzi SWCNT e DWCNT è invece riportato nel caso del polimero elastomerico. Il confronto viene fatto tra le teorie classiche CLT ed FSDT, la teoria 2D avanzata ed il modello 3D: quando il guscio è sottile ($R_\alpha/h = 500$) le teorie propongono valori corretti di spostamento trasversale e sollecitazione nel piano perché si tratta di un materiale isotropo; maggiori difficoltà sono mostrate per lo sforzo di taglio trasversale, in questo caso l'uso del modello 3D o della teoria 2D avanzata è obbligatorio, e la CLT non fornisce alcun risultato perché $\sigma_{\alpha z}$ è zero come ipotesi in tale modello. L'uso del modello (o della teoria 2D avanzata) è invece d'obbligo nel caso di guscio spesso ($R_\alpha/h = 10$) per tutte e tre le variabili, anche se il guscio è isotropo.

I CNT possono anche essere incorporati in una matrice polimerica elastomerica, ricordando che l'introduzione di rinforzi è più efficace in matrici meno rigide. In tabella 4.12 vengono mostrate gli stessi risultati calcolati per il caso precedente, considerando ora un composito con matrice in polimero elastomerico, e sono mostrati sia i casi di gusci spessi che quelli sottili. Se si considerano il modello 3D o la teoria bidimensionale avanzata, è chiaro che all'aumentare della frazione di volume dei CNT aumenta anche la rigidezza del guscio, notando i valori minori degli spostamenti trasversali; e, a parità di frazione di volume, l'utilizzo dei DWCNT è migliore rispetto al caso dei SWCNT. Le considerazioni sulle teorie proposte sono le stesse già fatte per il caso del polimero termoplastico: la CLT è inadeguata per la valutazione degli sforzi di taglio trasversali perché sono nulli come ipotesi in tale modello. Il guscio è isotropo, quindi per le strutture sottili tutte e tre le teorie ed il modello 3D considerati forniscono valori corretti di spostamento trasversale e sollecitazioni nel piano; per il caso spesso, invece, l'uso della teoria 2D avanzata o del modello 3D è obbligatorio.

Secondo benchmark

Il secondo benchmark è un guscio monostrato realizzato in matrice polimerica con inclusione di fibre di carbonio, e rinforzato con CNT. Il materiale è ortotropo con una data anisotropia, in tabella 4.13 sono presentati gli spostamenti nel piano e trasversali, le sollecitazioni e le deformazioni per i gusci spessi e per quelli sottili a metà dello spessore (z = 0) o al top (z = h/2). I casi a confronto sono: il composito con fibre di carbonio e senza CNT, il composito con fibre di carbonio e con i CNT perpendicolari alle fibre (caso A), il composito con fibre di carbonio e con i CNT posizionati verticalmente (caso C).

	$R_\alpha/h = 10$				$R_\alpha/h = 500$			
	CLT [7]	FSDT [7]	Refined 2D [7]	3D	CLT [7]	FSDT [7]	Refined 2D [7]	3D
	Polimero termoplastico							
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.5752	0.5875	0.5885	0.5885	6.8648	6.8648	6.8648	6.9325
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	75.119	75.129	1875.0	1875.0	1875.0	1875.1
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8964	5.893	/	18.769	28.153	28.404
	SWCNTs rettilinei senza aderenza							
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.5775	0.5899	0.5908	0.5908	6.8924	6.8924	6.8924	6.9603
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	75.119	75.129	1875.0	1875.0	1875.0	1875.1
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8964	5.8930	/	18.769	28.153	28.404
	SWCNTs rettilinei con aderenza							
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.0806	0.0823	0.0825	0.0825	0.9620	0.9620	0.9620	0.9715
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	75.119	75.129	1875.0	1875.0	1875.0	1875.1
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8964	5.893	/	18.769	28.153	28.404
	SWCNTs a/d=20 a/l=0.173 con aderenza							
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.1100	0.1123	0.1125	0.1125	1.3126	1.3126	1.3126	1.3255
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	75.119	75.129	1875.00	1875.00	1875.00	1875.12
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8964	5.8930	/	18.769	28.153	28.404
	SWCNTs a/d=10 a/l=0.43 con aderenza							
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.1667	0.1703	0.1706	0.1706	1.9898	1.9898	1.9898	2.0095
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	75.119	75.129	1875.0	1875.0	1875.0	1875.1
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8964	5.8930	/	18.769	28.153	28.404
	SWCNTs a/d=20 a/l=0.43 con aderenza							
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.3486	0.3561	0.3566	0.3566	4.1605	4.1605	4.1605	4.2015
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	75.119	75.129	1875.0	1875.0	1875.0	1875.1
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8964	5.8930	/	18.769	28.153	28.404

Tabella 4.11. Guscio monostrato in polimero termoplastico rinforzato con CNT

Dalla tabella 4.13 si capisce come la soluzione migliore sia caratterizzata dal caso A, in cui i CNT migliorano le proprietà elastiche trasversali del composito. Per i gusci spessi è richiesto l'uso della teoria bidimensionale avanzata o del modello 3D, la CLT è invece inadeguata per gli sforzi di taglio e le deformazioni trasversali perché, in questa teoria, sono ipotizzati nulli. Vale lo stesso per i gusci sottili, poiché il guscio non è isotropo.

Terzo benchmark

Questo benchmark propone un guscio sandwich a tre strati dove l'anima è una schiuma di silicio rinforzata con CNT (spessore h_2 pari a 0.8 dello spessore totale h) e le due pelli

	$R_\alpha/h = 10$				$R_\alpha/h = 500$			
	CLT [7]	FSDT [7]	Refined 2D [7]	3D	CLT [7]	FSDT [7]	Refined 2D [7]	3D
	Polimero elastomerico							
$w(0)$ $[10^{-3}m]$	0.4747	0.4889	0.4884	0.4883	6.8648	6.8648	6.8648	5.7205
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	72.034	75.099	1875.0	1875.0	1875.0	1874.5
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8964	5.8907	/	18.769	28.153	28.394
	SWCNTs a/d=20 a/l=0.43 con aderenza $V_f = 1.5\%$							
$w(0)$ $[10^{-3}m]$	0.0662	0.0682	0.0681	0.0681	0.7898	0.7898	0.7898	0.7975
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	72.034	75.099	1875.0	1875.0	1875.0	1874.5
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8964	5.8907	/	18.769	28.153	28.394
	DWCNTs a/d=20 a/l=0.43 con aderenza $V_f = 1.5\%$							
$w(0)$ $[10^{-3}m]$	0.0564	0.0581	0.0581	0.0581	0.6737	0.6737	0.6737	0.6802
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	72.034	75.099	1875.0	1875.0	1875.0	1874.5
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8964	5.8907	/	18.769	28.153	28.394
	SWCNTs a/d=20 a/l=0.43 con aderenza $V_f = 3.0\%$							
$w(0)$ $[10^{-3}m]$	0.0376	0.0388	0.0387	0.0387	0.4491	0.4491	0.4491	0.4535
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	72.034	75.099	1875.0	1875.0	1875.0	1874.5
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8964	5.8907	/	18.769	28.153	28.394
	DWCNTs a/d=20 a/l=0.43 con aderenza $V_f = 3.0\%$							
$w(0)$ $[10^{-3}m]$	0.0315	0.0324	0.0324	0.0324	0.3755	0.3755	0.3756	0.3791
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	72.034	75.099	1875.0	1875.0	1875.0	1874.5
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8964	5.8907	/	18.769	28.153	28.394
	SWCNTs a/d=20 a/l=0.43 con aderenza $V_f = 5.0\%$							
$w(0)$ $[10^{-3}m]$	0.0228	0.0235	0.0235	0.0235	2726.8	2726.8	2727.9	0.2753
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	72.034	75.099	1875.0	1875.0	1875.0	1874.5
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8964	5.8907	/	187.69	281.53	28.394
	DWCNTs a/d=20 a/l=0.43 con aderenza $V_f = 5.0\%$							
$w(0)$ $[10^{-3}m]$	0.0178	0.0183	0.0183	0.0183	2120.8	2120.8	2121.3	0.2141
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	72.034	75.099	1875.0	1875.0	1875.0	1874.5
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8964	5.8907	/	18.769	28.153	28.394

Tabella 4.12. Guscio monostrato in polimero elastomerico rinforzato con CNT

esterne sono in lega di alluminio Al2024 (lo spessore di ciascuna pelle h_1 e h_3 è pari a 0.1 dello spessore totale h). Il guscio è composto da tre strati con una data anisotropia trasversale, per questo motivo in tabella 4.14 appare obbligatorio l'uso del modello 3D o della teoria 2D avanzata (in particolare per gusci spessi dove lo spostamento trasversale attraverso lo spessore non è costante come ipotizzato nelle teorie CLT e FSDT). Per

	$R_\alpha/h = 10$				$R_\alpha/h = 500$			
	CLT [7]	FSDT [7]	Refined 2D [7]	3D	CLT [7]	FSDT [7]	Refined 2D [7]	3D
	Senza CNTs							
$u(h/2)$ $[10^{-7}m]$	0.0567	0.0741	0.0761	0.0761	1.1199	1.1200	1.1200	1.0578
$w(0)$ $[10^{-7}m]$	0.2838	0.3357	0.3466	0.3466	3.3867	3.3870	3.3870	3.4476
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	77.631	77.642	1875.0	1875.0	1875.0	1877.65
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8687	5.8445	/	18.769	28.153	28.394
$\epsilon_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[10^{-8}]$	0.1081	0.1081	0.1116	0.1116	2.7067	2.7067	2.7067	2.7100
$\gamma_{\alpha z}(0)$ $[10^{-8}]$	/	0.1385	0.2066	0.2058	/	0.66087	0.99130	0.9998
	Caso A							
$u(h/2)$ $[10^{-7}m]$	0.0567	0.0717	0.0761	0.0735	1.1181	1.1182	1.1182	1.0548
$w(0)$ $[10^{-7}m]$	0.2833	0.3284	0.3379	0.3379	3.3813	3.3816	3.3816	3.4380
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	77.283	77.288	1875.0	1875.0	1875.0	1877.3
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8729	5.8511	/	18.769	28.153	28.395
$\epsilon_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[10^{-8}]$	0.1079	0.1079	0.1112	0.1112	2.7024	2.7024	2.7024	2.7055
$\gamma_{\alpha z}(0)$ $[10^{-8}]$	/	0.1203	0.1796	0.1789	/	0.57397	0.8609	0.8684
	Caso C							
$u(h/2)$ $[10^{-7}m]$	0.0567	0.0738	0.0758	0.0758	11194	11195	11195	1.0572
$w(0)$ $[10^{-7}m]$	0.2837	0.3349	0.3455	0.3455	33854	33856	33857	3.4456
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	77.587	77.593	1875.0	1875.0	1875.0	1877.6
$\sigma_{\alpha z}(0)$ $[Pa]$	/	3.9342	5.8695	5.8453	/	18.769	28.153	28.394
$\epsilon_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[10^{-8}]$	0.1081	0.1081	0.1117	0.1117	2.7056	2.7056	2.7056	2.7091
$\gamma_{\alpha z}(0)$ $[10^{-8}]$	/	0.1366	0.2038	0.2030	/	0.6517	0.9775	0.9859

Tabella 4.13. Guscio monostrato in polimero termoplastico con fibre di carbonio e CNT

il guscio spesso gli errori che caratterizzano la CLT e la FSDT sono grandi sia per lo spostamento trasversale che per la sollecitazione normale nel piano, queste differenze sono minori per il guscio sottile anche se la descrizione corretta del guscio è data dal modello 3D utilizzato. Dall'osservazione della tabella 4.14, in particolare nel caso di guscio spesso, è evidente come un core più rigido, ottenuto con l'introduzione di CNT, dia uno spostamento minore ed il suo effetto a zigzag diminuisca perché l'anisotropia trasversale è minore nel caso di anime rinforzate con CNT.

La CLT e la FSDT sono teorie monostrato equivalenti e non colgono l'effetto zigzag degli spostamenti, tipico delle strutture sandwich; questo effetto è minore per gusci sottili ($R_\alpha/h = 500$).

	$R_\alpha/h = 10$				$R_\alpha/h = 500$			
	CLT [7]	FSDT [7]	Refined 2D [7]	3D	CLT [7]	FSDT [7]	Refined 2D [7]	3D
	wt% CNT 0%							
$w(+h/2)$ $[10^{-6}m]$	0.0488	0.0516	0.7719	0.7719	0.5821	0.5821	0.5857	0.9633
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.0488	0.0516	0.7758	0.7758	0.5820	0.5820	0.5857	0.9643
$w(-h/2)$ $[10^{-6}m]$	0.0488	0.0516	0.7834	0.7834	0.5821	0.5821	0.5857	0.9652
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	153.62	153.62	363.29	363.28	3839.7	3839.7	3842.3	4082.5
	wt% CNT 0.1%							
$w(+h/2)$ $[10^{-6}m]$	0.0488	0.0514	0.2377	0.2377	0.5809	0.5809	0.5818	0.6800
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.0488	0.0514	0.2389	0.2389	0.5809	0.5809	0.5818	0.6803
$w(-h/2)$ $[10^{-6}m]$	0.0488	0.0514	0.2408	0.2408	0.5809	0.5809	0.5818	0.6804
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	153.32	153.32	208.74	363.28	3832.3	3832.3	3833.1	3898.9
	wt% CNT 0.5%							
$w(+h/2)$ $[10^{-6}m]$	0.0487	0.0514	0.2166	0.2166	0.5821	0.5821	0.5857	0.6692
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.0487	0.0514	0.2177	0.2177	0.5821	0.5821	0.5857	0.6695
$w(-h/2)$ $[10^{-6}m]$	0.0487	0.0514	0.2194	0.2194	0.5821	0.5821	0.5857	0.6696
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	153.27	153.27	202.60	202.60	3831.0	3831.0	3832.7	3891.0
	wt% CNT 1%							
$w(+h/2)$ $[10^{-6}m]$	0.0487	0.0514	0.2024	0.2024	0.5806	0.5806	0.5814	0.6619
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	0.0487	0.0514	0.2034	0.2034	0.5806	0.5806	0.5814	0.6622
$w(-h/2)$ $[10^{-6}m]$	0.0487	0.0514	0.2049	0.2049	0.5806	0.5806	0.5814	0.6623
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	153.23	153.23	198.46	198.46	3830.0	3830.0	3831.5	3885.5

Tabella 4.14. Guscio sandwich con anima in schiuma di silicio con CNT e pelli esterne in alluminio 2024

Quarto benchmark

L'ultimo benchmark considera un guscio a singolo strato costituito da una matrice polimerica rinforzata con nanoargille, e le proprietà elastiche (modulo di Young e coefficiente di Poisson) sono riportate in tabella 4.5. I risultati dell'analisi statica sono riportati in 4.15, dove le proprietà elastiche sono state calcolate dallo schema SGMT. In particolare vengono mostrati lo spostamento trasversale al centro dello spessore e lo sforzo normale nel piano sulla faccia superiore (top) per la matrice in polimero puro e per frazioni volumetriche di argille pari al 4%, 8% e 16%, delle quali si nota il beneficio dalla riduzione dello spostamento trasversale. Per i gusci spessi l'uso della CLT è inadeguato, la FSDT, invece, fornisce un'analisi soddisfacente, anche se il modello 3D o la teoria bidimensionale avanzata sono più efficaci. Per i gusci sottili, invece, la CLT funziona bene, come le altre teorie, perché il guscio è isotropo.

In sintesi, l'uso del modello 3D è obbligatorio per studiare la risposta statica dei gusci

	$R_\alpha/h = 10$				$R_\alpha/h = 500$			
	CLT [7]	FSDT [7]	Refined 2D [7]	3D	CLT [7]	FSDT [7]	Refined 2D [7]	3D
	wt% clay 0%							
$w(0)$ $[10^{-4}m]$	0.6051	0.6226	0.6222	0.6222	7.2222	7.2223	7.2224	7.2948
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	74.956	75.127	1875.0	1875.0	1875.0	1875.1
	wt% clay 4%							
$w(0)$ $[10^{-4}m]$	0.0407	0.0418	0.0417	0.0418	0.4853	0.4853	0.4853	0.4901
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	74.956	75.127	1875.0	1875.0	1875.0	1875.1
	wt% clay 8%							
$w(0)$ $[10^{-4}m]$	0.0181	0.0186	0.0186	0.0186	0.2157	0.2157	0.2157	0.2178
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	74.956	75.127	1875.0	1875.0	1875.0	1875.09
	wt% clay 16%							
$w(0)$ $[10^{-4}m]$	0.0654	0.0673	0.0673	0.0673	0.7809	0.7809	0.7809	0.7887
$\sigma_{\alpha\alpha}(h/2)$ $[Pa]$	74.887	74.887	74.956	75.127	1875.0	1875.0	1875.0	1875.1

Tabella 4.15. Guscio monostrato in polimero con nanorinforzi in argilla

nanocompositi. L'uso di teorie bidimensionali classiche, come CLT e FSDT, potrebbe essere inappropriato per strutture spesse e moderatamente spesse e/o per valori più elevati di anisotropia trasversale e nel piano. Il modello 3D convalidato consente l'analisi del comportamento dei gusci nanocompositi per diverse condizioni: tipi di nanorinforzo, loro dislocazione e posizione nella matrice, diverse frazioni volumetriche di riempitivi e diverse condizioni alle interfacce tra i nanorinforzi e la matrice. La descrizione 3D dei gusci nanocompositi, data nel modello, ha anche permesso di quantificare gli effetti dei nanorinforzi in termini di spostamenti e sollecitazioni. Lo studio della geometria del guscio non introduce ulteriori effetti, dovuti alla curvatura, rispetto al caso della piastra, già analizzato.

4.3 Analisi dinamica

Per la validazione del suddetto modello per l'analisi dinamica di piastre e gusci, vengono invece analizzate cinque diverse geometrie come mostrato in Figura 4.3. La piastra quadrata ha dimensioni a = b = 1 m e rapporti di spessore a/h = 100, 50, 10, 5. La piastra rettangolare ha dimensioni a = 1 m e b = 3a ed i rapporti di spessore sono a/h = 100, 50, 10, 5. Il pannello a guscio cilindrico ha raggio di curvatura $R_\alpha = 10\ m$ e raggio di curvatura R_β in direzione β infinito. Le dimensioni sono $a = \pi/3R_\alpha$ e b = 20 m, e i rapporti di spessore sono $R_\alpha/h = 1000,\ 100,\ 10,\ 5$. Il cilindro ha gli stessi raggi di curvatura del pannello a guscio cilindrico, ma è chiuso in senso circonferenziale, che significa $a = 2\pi R_\alpha$. L'altra dimensione è b = 100 m e i rapporti di spessore sono $R_\alpha/h = 1000,\ 100,\ 10,\ 5$.

L'ultima geometria è il pannello a guscio sferico con raggi di curvatura $R_\alpha = R_\beta = 10\ m$, dimensioni $a = b = \pi/3R_\alpha$, e rapporti di spessore $R_\alpha/h = 1000,\ 100,\ 10,\ 5$. Tutte queste strutture sono semplicemente supportate. Ogni geometria include due diverse configurazioni a sandwich. La struttura sandwich con pelli isotrope ha un'anima in schiuma in PVC con spessore $h_c = 0.7h$ (dove h_c è lo spessore dell'anima e h è lo spessore totale) e due pelli esterne in lega di alluminio Al2024 isotropa con spessore $h_s = 0.7h$ (dove h_s indica lo spessore di ciascuna pelle). La struttura sandwich con facce composite multistrato ha un'anima in schiuma in PVC con spessore $h_c = 0.7h$, ogni pelle esterna è composta da due strati compositi con sequenza di laminazione (0°/90°) e spessore $h_l = 0.075h$ (dove h_l è lo spessore di ogni strato composito che significa $h_s = 0.15h$ per ogni pelle). Ulteriori dettagli sulle due configurazioni a sandwich sono forniti in Figura 4.4. Il materiale in PVC utilizzato come anima in schiuma ha modulo di Young E = 180 MPa, coefficiente di Poisson $\nu = 0.37$ e densità $\rho = 50kg/m^3$. La lega di alluminio Al2024 isotropa utilizzata nelle pelli ha modulo di Young E = 73 GPa, coefficiente di Poisson $\nu = 0.3$ e densità $\rho = 2800kg/m^3$. Gli strati ortotropi in Gr/Ep utilizzati per costruire le pelli composite hanno moduli di Young $E_1 = 132.38\ GPa$ e $E_2 = E_3 = 10.756\ GPa$, moduli di taglio $G_{12} = G_{13} = 5.6537\ GPa$ e $G_{23} = 3.603\ GPa$, coefficienti di Poisson $\nu_{12} = \nu_{13} = 0.24$ e $\nu_{23} = 0.49$, la densità è $\rho = 1600\ kg/m^3$.

Vengono proposti dieci diversi benchmark per mostrare una validazione completa del modello sulle analisi delle vibrazioni libere di piastre e gusci compositi e sandwich multistrato: piastra sandwich quadrata con facce isotrope (vedi tabella 4.16), piastra sandwich quadrata con facce composite (vedi tabella 4.17), sandwich rettangolare piastra con facce isotrope (vedi tabella 4.18), piastra rettangolare sandwich con facce composte (vedi tabella 4.19), pannello sandwich a guscio cilindrico con facce isotrope (vedi tabella 4.20), pannello sandwich a guscio cilindrico con facce composte (vedi tabella 4.21), cilindro sandwich con facce isotrope (vedi tabella 4.22), cilindro sandwich con facce composite (vedi tabella 4.23), pannello sandwich a guscio sferico con facce isotrope (vedi tabella 4.24), pannello sandwich a guscio sferico con facce composte (vedi tabella 4.25).

Nelle tabelle sono riportati i primi tre modi di vibrazione in termini di frequenza circolare non dimensionale $\bar{\omega} = \omega a^2/h\sqrt{\rho/E_0}$ per differenti numeri di semionda (m, n).

La formulazione 3D generale proposta utilizza una geometria esatta per i gusci e le piastre ed un approccio a strati per le strutture multistrato. Questo metodo consente di ottenere risultati per pannelli sferici, cilindrici aperti, cilindrici chiusi e piatti. Le equazioni differenziali di equilibrio in coordinate curvilinee ortogonali per le vibrazioni libere di piastre e gusci compositi e sandwich multistrato semplicemente supportati sono state risolte esattamente in forma 3D. I primi tre modi di vibrazione sono stati studiati per diverse geometrie, configurazioni sandwich con facce isotrope o composite, vari rapporti di spessore e numeri di semionda imposti. I modi di vibrazione attraverso lo spessore consentono di riconoscere i casi più complicati. L'approccio layer-wise proposto è ottenuto imponendo la continuità degli spostamenti e delle sollecitazioni trasversali di taglio/normali alle interfacce tra gli strati delle piastre e dei gusci. Questo approccio consente di mostrare la forma a zigzag degli spostamenti. Questa forma è tipica delle strutture multistrato con alti valori di anisotropia trasversale. Questa soluzione esatta offre una panoramica 3D globale del problema delle vibrazioni libere di piastre e gusci multistrato.

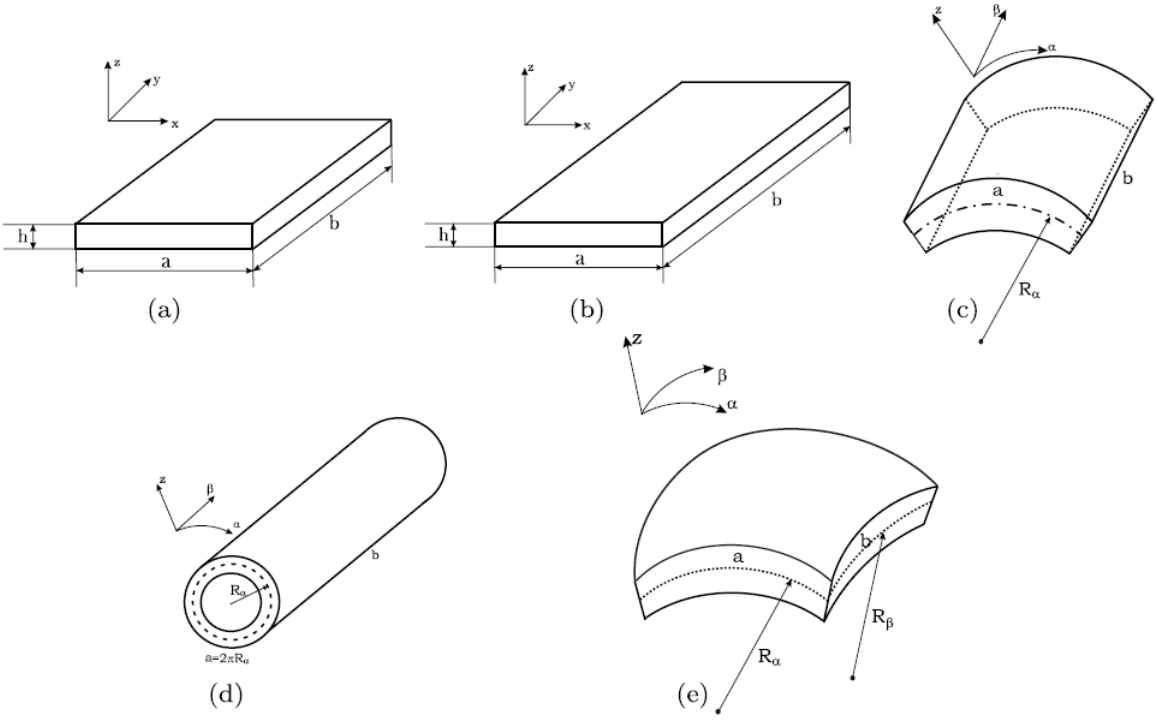

Figura 4.3. Geometrie considerate per le valutazioni e i benchmark: (a) piastra quadrata, (b) piastra rettangolare, (c) pannello a guscio cilindrico, (d) cilindro, (e) pannello a guscio sferico

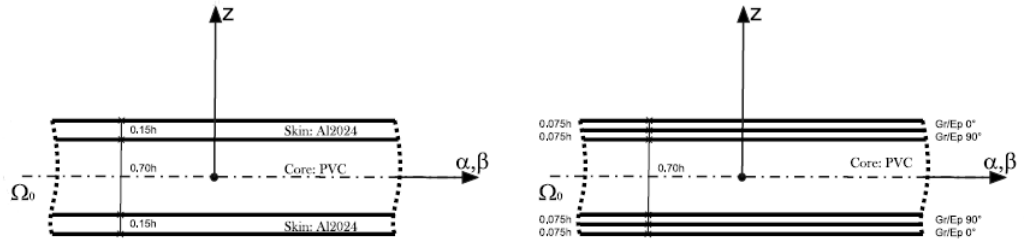

Figura 4.4. Sequenze di laminazione considerate per le valutazioni e i benchmark

Dopo questa valutazione preliminare, il modello viene convalidato e può essere utilizzato in modo affidabile per le analisi statica e dinamiche di piastre e gusci nanocompositi.

a/h	**100**		**50**		**10**		**5**	
	h = 0.01 m		**h = 0.02 m**		**h = 0.1 m**		**h = 0.2 m**	
	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D
	m = 0, n = 1							
I modo	4.2035	4.2035	3.8748	3.8748	1.6497	1.6497	0.9451	0.9451
II modo	191.42	191.42	95.707	95.707	19.133	19.133	6.9370	6.9370
III modo	323.64	323.64	161.80	161.80	23.325	23.325	9.5516	9.5517
	m = 1, n = 0							
I modo	4.2035	4.2035	3.8748	3.8748	1.6497	1.6497	0.9451	0.9451
II modo	191.42	191.42	95.707	95.707	19.133	19.133	6.9370	6.9370
III modo	323.64	323.64	161.80	161.80	23.325	23.325	9.5516	9.5517
	m = 1, n = 1							
I modo	8.1693	8.1693	7.0764	7.0764	2.4879	2.4879	1.4786	1.4787
II modo	270.70	270.70	135.35	135.35	27.045	27.045	6.8059	6.8059
III modo	457.67	457.67	228.77	228.77	28.081	28.081	13.473	13.473
	m = 1, n = 2							
I modo	18.908	18.908	14.477	14.477	4.3479	4.3480	2.8767	2.8767
II modo	428.01	428.01	213.99	213.99	27.596	27.596	6.7271	6.7271
III modo	723.55	723.55	361.48	361.48	42.691	42.691	20.972	20.972
	m = 2, n = 1							
I modo	18.908	18.908	14.477	14.477	4.3479	4.3480	2.8767	2.8767
II modo	428.01	428.01	213.99	213.99	27.596	27.596	6.7271	6.7271
III modo	723.55	723.55	361.48	361.48	42.691	42.691	20.972	20.972
	m = 2, n = 2							
I modo	28.306	28.306	20.121	20.121	5.9146	5.9146	4.1973	4.1974
II modo	541.39	541.39	270.67	270.67	27.223	27.223	7.0358	7.0358
III modo	915.10	915.10	425.01	425.01	53.891	53.891	25.225	25.226

Tabella 4.16. Piastra quadrata sandwich con pelli isotrope

a/h	**100**		**50**		**10**		**5**	
	h = 0.01 m		**h = 0.02 m**		**h = 0.1 m**		**h = 0.2 m**	
	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D
	m = 0, n = 1							
I modo	9.4566	9.4566	8.7778	8.7779	3.8148	3.8148	2.1100	2.1100
II modo	222.85	222.85	111.42	111.42	22.282	22.282	11.136	11.136
III modo	786.78	786.78	393.31	393.31	40.545	40.545	14.091	14.091
	m = 1, n = 0							
I modo	10.978	10.978	10.186	10.184	4.4056	4.4056	2.4091	2.4091
II modo	222.85	222.85	111.42	111.42	22.282	22.282	11.136	11.136
III modo	786.77	786.77	393.28	393.28	40.555	40.555	14.092	14.092
	m = 1, n = 1							
I modo	15.754	15.754	14.440	14.440	5.9275	5.9275	3.2639	3.2640
II modo	771.58	771.58	385.73	385.73	71.631	71.631	17.398	17.398
III modo	861.39	861.39	430.56	430.56	76.817	76.817	37.351	37.351
	m = 1, n = 2							
I modo	38.540	38.540	31.191	31.191	9.6637	9.6638	5.5954	5.5955
II modo	897.28	897.28	448.53	448.53	70.874	70.874	16.773	16.773
III modo	1592.9	1592.9	795.70	795.70	89.723	89.723	43.039	43.039
	m = 2, n = 1							
I modo	43.343	43.343	34.853	34.854	10.471	10.471	5.9335	5.9336
II modo	897.30	897.30	448.57	448.57	70.630	70.630	16.538	16.538
III modo	1592.7	1592.7	795.38	795.38	89.454	89.454	43.079	43.079
	m = 2, n = 2							
I modo	57.761	57.761	45.175	45.175	13.056	13.056	7.6556	7.6552
II modo	1542.9	1542.9	771.00	771.00	69.593	69.593	16.392	16.392
III modo	1722.2	1722.2	859.78	859.78	149.40	149.40	52.297	52.298

Tabella 4.17. Piastra quadrata sandwich con pelli composite

a/h	**100**		**50**		**10**		**5**	
	h = 0.01 m		**h = 0.02 m**		**h = 0.1 m**		**h = 0.2 m**	
	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D
	m = 0, n = 1							
I modo	0.4798	0.4798	0.4749	0.4749	0.3700	0.3701	0.2499	0.2499
II modo	63.806	63.806	31.903	31.903	6.3803	6.3803	3.1896	3.1897
III modo	107.88	107.88	53.941	53.941	10.783	10.783	4.5804	4.5805
	m = 1, n = 0							
I modo	4.2035	4.2035	3.8748	3.8748	1.6497	1.6497	0.9451	0.9451
II modo	191.42	191.42	95.707	95.707	19.133	19.133	6.9370	6.9370
III modo	323.64	323.64	161.80	161.80	23.325	23.325	9.5516	9.5517
	m = 1, n = 1							
I modo	4.6553	4.6553	4.2583	4.2584	1.7567	1.7568	1.0092	1.0092
II modo	201.77	201.77	100.88	100.88	20.167	20.167	6.9197	6.9197
III modo	341.14	341.14	170.55	170.55	24.201	24.201	10.066	10.066
	m = 1, n = 2							
I modo	5.9935	5.9935	5.3640	5.3641	2.0524	2.0524	1.1925	1.1925
II modo	230.05	230.05	115.02	115.02	22.990	22.990	6.8719	6.8719
III modo	388.96	388.96	194.44	194.44	26.659	26.659	11.467	11.467
	m = 2, n = 1							
I modo	15.886	15.886	12.529	12.529	3.8450	3.8451	2.4756	2.4757
II modo	388.11	388.11	194.04	194.04	27.731	27.731	6.7050	6.7050
III modo	656.12	656.12	327.85	327.85	38.731	38.731	19.141	19.141
	m = 2, n = 2							
I modo	17.033	17.033	13.278	13.278	4.0367	4.0367	2.6268	2.6268
II modo	403.53	403.53	201.75	201.76	27.679	27.679	6.7091	6.7091
III modo	682.19	682.19	340.85	340.85	40.263	40.263	19.859	19.859

Tabella 4.18. Piastra rettangolare sandwich con pelli isotrope

a/h	**100**		**50**		**10**		**5**	
	h = 0.01 m		**h = 0.02 m**		**h = 0.1 m**		**h = 0.2 m**	
	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D
	m = 0, n = 1							
I modo	1.0767	1.0767	1.0667	1.0667	0.8467	0.8467	0.5788	0.5788
II modo	74.284	74.284	37.142	37.142	7.4283	7.4283	3.7140	3.7140
III modo	262.28	262.28	131.13	131.13	26.207	26.207	9.2196	9.2197
	m = 1, n = 0							
I modo	10.978	10.978	10.186	10.186	4.4056	4.4056	2.4091	2.4091
II modo	222.85	222.85	111.42	111.42	22.282	22.282	22.136	22.136
III modo	786.77	786.77	393.28	393.28	40.555	40.555	14.092	14.092
	m = 1, n = 1							
I modo	11.231	11.231	10.421	10.421	4.5385	4.5385	2.4968	2.4968
II modo	342.45	342.45	171.22	171.22	34.219	34.219	19.965	19.965
III modo	791.01	791.01	395.40	395.40	48.469	48.469	17.876	17.876
	m = 1, n = 2							
I modo	12.500	12.500	11.596	11.596	5.0608	5.0608	2.7888	2.7888
II modo	563.40	563.40	281.68	281.68	56.150	56.150	17.593	17.593
III modo	805.27	805.27	402.52	402.52	66.581	66.581	27.916	27.916
	m = 2, n = 1							
I modo	40.944	40.944	32.851	32.851	9.7156	9.7157	5.4768	5.4769
II modo	516.10	516.10	258.04	258.04	51.546	51.546	16.689	16.689
III modo	1575.2	1575.2	786.66	786.66	62.312	62.312	25.699	25.699
	m = 2, n = 2							
I modo	41.684	41.684	33.470	33.470	9.9872	9.9873	5.6419	5.6420
II modo	684.88	684.88	342.41	342.41	67.861	67.861	16.624	16.625
III modo	1581.6	1581.6	789.84	789.84	71.505	71.505	33.814	33.814

Tabella 4.19. Piastra rettangolare sandwich con pelli composite

R_α/h	**1000**		**100**		**10**		**5**	
	h = 0.01 m		**h = 0.1 m**		**h = 1 m**		**h = 2 m**	
	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D
	m = 0, n = 1							
I modo	1048.5	1048.5	104.85	104.85	10.495	10.495	5.2469	5.2469
II modo	1049.6	1049.6	104.96	104.96	10.513	10.513	5.2612	5.2612
III modo	1823.8	1823.8	182.35	182.38	17.822	17.822	6.4256	6.4256
	m = 1, n = 0							
I modo	3.4655	3.6533	3.5522	3.5519	1.4329	1.4329	0.8259	0.8259
II modo	2004.5	2004.5	200.45	200.45	19.922	19.923	7.2736	7.2736
III modo	3572.6	3572.6	357.23	357.23	24.975	24.975	9.5143	9.5143
	m = 1, n = 1							
I modo	218.88	218.88	22.345	22.344	2.7559	2.7560	1.4630	1.4630
II modo	2323.0	2323.0	232.30	232.30	23.080	23.080	7.2572	7.2572
III modo	3948.2	3948.2	394.78	394.78	26.028	26.028	11.201	11.201
	m = 1, n = 2							
I modo	543.31	543.31	54.875	54.875	5.9407	5.9407	3.0639	3.0639
II modo	2978.4	2978.4	297.84	297.84	28.837	28.837	7.7248	7.7248
III modo	4961.8	4961.8	496.13	496.13	29.800	29.800	14.505	14.505
	m = 2, n = 1							
I modo	70.375	70.374	17.298	17.298	3.9690	3.9691	2.5498	2.5498
II modo	4156.6	4156.6	415.66	415.66	30.015	30.015	7.2912	7.2912
III modo	7089.8	7089.9	708.82	708.82	40.829	40.829	19.404	19.404
	m = 2, n = 2							
I modo	229.38	229.38	29.488	29.488	4.9357	4.9358	3.1081	3.1082
II modo	4557.8	4557.8	455.78	455.78	29.953	29.953	7.3789	7.3789
III modo	7712.0	7712.0	771.00	771.00	44.892	44.892	21.465	21.465

Tabella 4.20. Pannello sandwich a guscio cilindrico con pelli isotrope

R_α/h	**1000**		**100**		**10**		**5**	
	h = 0.01 m		**h = 0.1 m**		**h = 1 m**		**h = 2 m**	
	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3Do	3D [8]	3D
	m = 0, n = 1							
I modo	1221.9	1221.9	122.19	122.19	12.220	12.220	6.1109	6.1109
II modo	2743.2	2743.2	274.33	274.33	27.534	27.534	11.237	11.237
III modo	4316.5	4316.5	431.64	431.64	39.076	39.076	13.803	13.803
	m = 1, n = 0							
I modo	9.4940	9.5146	9.2744	9.2744	3.8297	3.8297	2.1105	2.1105
II modo	2333.7	2333.7	233.37	233.37	23.322	23.322	11.470	11.470
III modo	8685.4	8685.4	868.42	868.42	43.955	43.955	15.367	15.367
	m = 1, n = 1							
I modo	338.13	338.13	35.247	35.247	5.4162	5.4163	2.9011	2.9011
II modo	4875.2	4875.2	487.52	487.52	48.665	48.665	18.627	18.627
III modo	8781.1	8781.1	877.98	877.98	61.782	61.782	24.208	24.208
	m = 1, n = 2							
I modo	723.96	723.96	73.860	73.860	9.1701	9.1701	4.7742	4.7742
II modo	8488.9	8488.9	848.83	848.83	73.279	73.279	18.752	18.752
III modo	9419.3	9419.3	941.81	941.81	84.391	84.391	40.481	40.480
	m = 2, n = 1							
I modo	143.15	143.15	42.140	633.45	9.9226	9.9226	5.6055	5.6057
II modo	6334.6	6334.6	633.45	633.45	63.059	63.059	18.281	18.281
III modo	16759	16759	1675.2	1675.2	74.258	74.258	30.815	30.815
	m = 2, n = 2							
I modo	354.29	354.30	54.967	54.967	11.148	11.148	6.2612	6.2613
II modo	9736.1	9736.1	973.56	973.56	76.774	76.774	18.147	18.147
III modo	16924	16924	1691.7	1691.7	96.967	96.967	46.652	46.653

Tabella 4.21. Pannello sandwich a guscio cilindrico con pelli composite

R_α/h	**1000**		**100**		**10**		**5**	
	h = 0.01 m		**h = 0.1 m**		**h = 1 m**		**h = 2 m**	
	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D
	m = 0, n = 1							
I modo	7556.8	7556.9	755.69	755.69	75.574	75.574	37.795	37.795
II modo	12128	12128	1212.8	1212.8	121.27	121.27	60.629	60.629
III modo	40870	40870	4087.1	4087.1	409.55	409.55	135.88	135.88
	m = 2, n = 1							
I modo	2403.4	2403.4	240.34	240.34	24.098	24.098	12.125	12.125
II modo	26792	26792	2679.3	2679.3	267.96	267.96	132.95	132.95
III modo	58169	58169	5816.8	5816.8	564.63	564.63	176.45	176.45
	m = 2, n = 2							
I modo	7577.9	7577.9	757.81	757.81	75.989	75.989	38.143	38.143
II modo	32790	32790	3279.0	3279.0	327.93	327.93	162.44	162.44
III modo	60297	60297	6029.5	6029.6	577.50	577.50	181.27	181.27
	m = 2, n = 3							
I modo	13301	13301	1330.1	1330.1	133.43	133.43	66.873	66.873
II modo	39378	39378	3937.8	3937.9	393.70	393.70	189.93	189.93
III modo	64363	64363	6436.2	6436.2	602.43	602.43	199.82	199.82

Tabella 4.22. Cilindro sandwich con pelli isotrope

R_α/h	**1000**		**100**		**10**		**5**	
	h = 0.01 m		**h = 0.1 m**		**h = 1 m**		**h = 2 m**	
	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D
	m = 0, n = 1							
I modo	8797.8	8797.8	879.79	879.79	87.986	87.986	44.004	44.004
II modo	31038	31038	3103.8	3103.8	310.42	310.42	155.25	155.25
III modo	98885	98885	9888.8	9888.8	991.38	991.38	340.44	340.45
	m = 2, n = 1							
I modo	4597.4	4597.4	459.76	459.76	46.133	46.133	23.238	23.238
II modo	41954	41954	4195.4	4195.4	419.69	419.69	209.84	209.84
III modo	139995	139995	13999	13999	1376.7	1376.7	395.64	395.64
	m = 2, n = 2							
I modo	11287	11287	1128.7	1128.7	113.47	113.47	57.169	57.169
II modo	68111	68111	6811.1	6811.1	681.10	681.10	340.25	340.25
III modo	140500	140500	14049	14050	1382.3	1382.3	473.05	473.05
	m = 2, n = 3							
I modo	17724	17724	1772.6	1772.6	178.60	178.60	89.936	89.936
II modo	96930	96930	9693.0	9693.0	968.91	968.91	481.89	481.89
III modo	141452	141452	14145	14145	1392.4	1392.4	500.05	500.06

Tabella 4.23. Cilindro sandwich con pelli composite

R_α/h	**1000**		**100**		**10**		**5**	
	h = 0.01 m		**h = 0.1 m**		**h = 1 m**		**h = 2 m**	
	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D
	m = 0, n = 1							
I modo	981.60	981.60	98.206	98.206	9.8978	9.8978	4.9418	4.9419
II modo	2004.5	2004.5	200.44	200.44	19.832	19.832	8.6325	8.6325
III modo	3720.6	3720.7	372.02	372.02	25.094	25.094	9.4554	9.4554
	m = 1, n = 0							
I modo	981.60	981.60	98.206	98.206	9.8978	9.8978	4.9418	4.9419
II modo	2004.5	2004.5	200.44	200.44	19.832	19.832	8.6325	8.6325
III modo	3720.6	3720.7	372.02	372.02	25.094	25.094	9.4554	9.4554
	m = 1, n = 1							
I modo	1028.2	1028.2	103.05	103.05	10.522	10.522	5.2854	5.2855
II modo	2834.8	2834.8	283.47	283.47	27.909	27.909	8.9414	8.9414
III modo	5023.6	5023.6	502.27	502.27	31.006	31.006	13.256	13.256
	m = 1, n = 2							
I modo	1057.7	1057.7	107.25	107.25	11.397	11.397	5.9281	5.9281
II modo	4482.2	4482.2	448.19	448.19	31.688	31.689	9.1047	9.1045
III modo	7722.5	7722.5	772.01	772.01	43.743	43.743	20.734	20.734
	m = 2, n = 1							
I modo	1057.7	1057.7	107.25	107.25	11.397	11.397	5.9281	5.9281
II modo	4482.2	4482.2	448.19	448.19	31.688	31.689	9.1047	9.1045
III modo	7722.5	7722.5	772.01	772.01	43.743	43.743	20.734	20.734
	m = 2, n = 2							
I modo	1065.5	1065.5	110.00	110.00	12.169	12.169	6.6340	6.6340
II modo	5669.6	5669.6	566.92	566.92	31.542	31.542	9.4322	9.4322
III modo	9699.6	9699.6	969.53	969.53	55.069	55.069	25.826	25.826

Tabella 4.24. Pannello sandwich a guscio sferico con pelli isotrope

R_α/h	**1000**		**100**		**10**		**5**	
	h = 0.01 m		**h = 0.1 m**		**h = 1 m**		**h = 2 m**	
	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D	3D [8]	3D
	m = 0, n = 1							
I modo	2333.5	2333.5	233.36	233.36	23.205	23.205	11.290	11.290
II modo	2578.7	2578.7	257.96	257.96	25.978	25.978	12.974	12.974
III modo	8769.8	8769.8	876.85	876.85	44.188	44.188	15.622	15.622
	m = 1, n = 0							
I modo	2333.7	2333.7	233.36	233.36	23.205	23.205	11.290	11.290
II modo	2578.7	2578.7	258.00	258.00	26.045	26.045	12.994	12.994
III modo	8769.8	8769.8	876.84	876.84	44.199	44.199	15.624	15.624
	m = 1, n = 1							
I modo	1338.4	1338.4	134.45	134.45	14.290	14.290	7.2379	7.2380
II modo	8080.3	8080.3	807.96	807.96	72.088	72.088	19.204	19.204
III modo	9760.1	9760.2	975.81	975.81	79.253	79.253	37.348	37.348
	m = 1, n = 2							
I modo	1619.3	1619.3	165.77	165.77	18.611	18.611	9.6555	9.6556
II modo	9618.2	9618.2	961.70	961.70	75.850	75.850	19.742	19.742
III modo	16948	16948	1694.2	1694.2	95.578	95.578	44.582	44.582
	m = 2, n = 1							
I modo	1619.4	1619.4	166.83	166.83	19.045	19.045	9.8596	9.8596
II modo	9618.2	9618.2	961.73	961.73	75.709	75.709	19.558	19.558
III modo	16948	16948	1694.1	1694.1	94.776	94.776	44.019	44.019
	m = 2, n = 2							
I modo	1419.9	1419.9	152.27	152.27	19.172	19.172	10.310	10.311
II modo	16161	16161	1615.7	1615.7	76.611	76.611	19.207	19.207
III modo	18417	18417	1840.8	1840.8	154.39	154.39	56.868	56.868

Tabella 4.25. Pannello sandwich a guscio sferico con pelli composite

Capitolo 5

Nanocompositi considerati

5.1 Descrizione dei nanocompositi considerati

5.1.1 Matrice polimerica in PMMA rinforzata con CNT

Fin da quando furono scoperti, i nanotubi di carbonio (CNT) hanno suscitato un rilevante interesse grazie alle loro ottime proprietà elettriche, meccaniche e termiche, le quali hanno reso questo tipo di rinforzo un candidato per l'impiego in svariate applicazioni, quali ad esempio la produzione di nanosensori ed il trasporto atomico. In aggiunta, le già citate peculiarità meccaniche dei CNT (modulo elastico pari a circa 1 TPa e resistenza a trazione compresa tra 11 e 63 GPa) garantiscono un elevato incremento della resistenza nei compositi a matrice polimerica. In modo da rendere più facile lo sviluppo di quest'ultima famiglia di nanocompositi, negli ultimi dieci anni sono stati effettuate numerose indagini teoriche e sperimentali sulle proprietà meccaniche, arrivando alla conclusione di poter affermare che esse vengano influenzate in modo significativo dalle interazioni interfacciali tra i nanotubi e le matrici polimeriche (Figura 5.1).

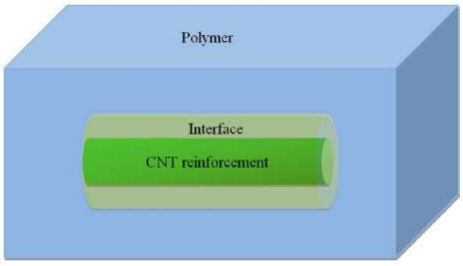

Figura 5.1. Illustrazione schematica dell'interfaccia CNT/polimero

Di seguito vengono analizzati gli effetti sulle proprietà elastiche (modulo di Young) dovuti alla variazione della percentuale volumetrica dei nanotubi di carbonio dispersa

casualmente all'interno della matrice plastica. In particolare, si valuta l'effetto dei rinforzi CNT sulla matrice polimerica in polimetilmetacrilato (PMMA).

Il polimetilmetacrilato è una resina termoplastica appartenente alla famiglia dei tecnopolimeri (engineering thermoplastics), prodotta tramite la polimerizzazione del metilmetacrilato (MMA), e rappresenta il polimero principaple tra quelli dell'acido acrilico (poliacrilati). Grazie alla sua peculiare trasparenza, che ha portato ad eseere utilizzato come sostituto del vetro tradizionale, viene anche definito "vetro acrilico". Inoltre, il PMMA presenta la possibilità di essere utilizzato come sostituto del policarbonato (PC), nel caso in cui venga richiesta un'elevata trasparenza, una buona resistenza ai raggi ultravioletti ed una resistenza ai graffi, a scapito però di buone proprietà antiurto.

Il PMMA è disponibile sotto forma di pellet termoplastici, progettati per lo stampaggio a iniezione, estrusione e soffiatura. Le principali caratteristiche del PMMA sono:

- rigidità, resistenza meccanica e durezza elevate, con particolare resistenza all'impatto. Una certa sensibilità ai graffi e alle abrasioni può essere minimizzata tramite opportuno rivestimento: eventuali graffi presenti su lastre ottenute per colata possono essere rimossi con l'uso di appositi polish;

- buona resistenza a trazione, compressione e flessione;

- ottima resistenza all'invecchiamento ed agli agenti atmosferici;

- elevata stabilità ai raggi ultravioletti;

- ottime proprietà ottiche, di chiarezza e di trasparenza;

- ottime proprietà elettriche;

- buona resistenza termica ed agli sbalzi termici;

- resistenza chimica a sali, idrocarburi alifatici, basi, acidi inorganici diluiti, soluzioni alcaline acquose, oli, grassi, alcoli fino a concentrazioni massime di circa il 30%. Non resiste, però, a idrocarburi clorurati, alcoli a concentrazioni superiori al 30%, acidi concentrati, nitro – vernici;

- densità: $1.17 - 1.19\ g/cm^3$;

- è difficilmente riciclabile.

Per quanto riguarda la lavorazione del polimetilmetacrilato, le lastre di PMMA possono essere ottenute per estrusione o per colatura. Può essere modellato per termoformatura a temperature relativamente basse, avendo una temperatura di transizione vetrosa di circa 110 °C. Questo polimero è versatile a numerosi settori d'impiego, tra i quali:

- trasporti: fanali per automobili, catarifrangenti, dischi per tachimetri, triangoli di segnalazione, fanali di lampeggiamento, parabrezza per aerei e impieghi spaziali;

Figura 5.2. Esempio di applicazione del polimetilmetacrilato

- edilizia: lastre per serramenti, vetrate infrangibili, lucernari, vasche da bagno, piatti per doccia, cabine per doccia, cabine per impieghi sanitari in genere, elementi di piscine, lavandini, lastre alveolari per serre, ecc. Un noto esempio di questa tipologia di applicazione è rappresentato dalla copertura dell'astro-cupola Houston, prodotta con centinaia di pannelli a doppio isolamento di plastica acrilica;

- illuminazione: insegne luminose per esterni, insegne per il traffico, targhe pubblicitarie, lettere luminose, targhe luminose per istruzioni, ecc;

- arredamento e articoli casalinghi: mobili e parti di mobili, articoli decorativi, carcasse, ciotole, bicchieri, stoviglie, ecc;

- componenti per industria elettrica, elettronica e per industria ottica: interruttori, pulsanti di comando, memorizzatori ottici, CD e DVD, displays per cellulari, elementi in fibra ottica, lenti in PMMA per occhiali (più leggere ed infrangibili rispetto al vetro), elementi per prismi, lenti di ingrandimento;

- altri: articoli medicali (filtri, parti di apparecchi per dialisi, contenitori per il sangue), impieghi ortopedici, protesi dentarie, imballaggio di cosmetici, articoli da disegno, penne stilografiche, ecc.

La densità di massa del PMMA è pari a 1.17 g/cm^3, mentre il suo modulo di Young è di 2.87 GPa, con un coefficiente di Poisson uguale a 0.36. La lunghezza dei nanotubi di carbonio considerati è pari a 5 nm e la loro frazione in volume varia dal 10 al 20%.

wt% CNT	E [GPa]	ρ [g/cm^3]	ν	G [GPa]
10	73.39	1.228	0.343	27.32
13.38	97.13	1.248	0.337	36.32
16.73	122.05	1.267	0.332	45.81
20	145.49	1.286	0.326	54.86

Tabella 5.1. Matrice polimerica in PMMA rinforzata con CNT

In tabella 5.1 è presentato l'effetto della variazione della percentuale volumetrica dei nanotubi di carbonio sulle proprietà meccaniche del composito con matrice in PMMA. Si evince che il modulo di Young del prodotto finale aumenta da 73.39 GPa a 97.13 e 122.05 GPa in modo parallelo all'incremento dell'aggiunta di CNT, rispettivamente in percentuale pari al 10%, 13.38% e 16.73%, presentando, inoltre, un accrescimento percentuale del 32 e 67% nella rigidezza del nanocomposito. Infine, il composito complessivo con una percentuale volumetrica di CNT pari al 20% presenta un modulo di Young di 145.49 GPa, risultando essere più di 50 volte più rigido rispetto ad un materiale realizzato in PMMA puro.

Ora vengono presi in considerazione due tipi di nanotubi di carbonio, che si differenziano tra loro per la lunghezza, rispettivamente pari a 5 e 10 nm. La matrice, sempre in PMMA, viene rinforzata con la stessa percentuale di CNT per entrambe le lunghezze, in modo da poter meglio confrontare i risultati.

	wt% CNT	E [GPa]	ρ $[g/cm^3]$	ν	G [GPa]
PMMA	0	2.87	1.170	0.360	1.05
5 nm	10	3.70	1.228	0.343	1.38
10 nm	10	4.47	1.228	0.343	1.66

Tabella 5.2. Matrice polimerica in PMMA rinforzata con CNT di varia lunghezza

Dai risultati presentati in tabella 5.2, il modulo di Young medio del composito polimerico in PMMA rinforzato da CNT con lunghezza di 5 nm aumenta fino a 3.70 GPa, rivelando un aumento percentuale del 29% nella rigidità del polimero puro. I risultati mostrano, inoltre, un aumento percentuale del 56% della rigidità del nanocomposito rispetto al polimero puro, in caso di rinforzi CNT con lunghezza di 10 nm.

Al fine di indagare meglio la condotta meccanica dei compositi PMMA + CNT, viene valutato l'effetto delle proporzioni dei nanotubi di carbonio sulle proprietà elastiche dei nanocompositi. Il diametro dei CNT è pari a 0.68 nm ed il loro rapporto lunghezza/diametro (L/d) varia da 5 a 22.01.

Aspect ratio $\lambda = L/d$	wt% CNT	E [GPa]	ρ $[g/cm^3]$	ν	G [GPa]
7.23	0.23	3.90	1.171	0.360	1.43
14.71	0.41	4.73	1.172	0.359	1.74
22.01	0.18	6.85	1.171	0.360	2.52

Tabella 5.3. Matrice polimerica in PMMA rinforzata con CNT con diverso aspect ratio (lunghezza/diametro)

Dalla tabella 5.3, in cui è presentato l'effetto del cambiamento delle proporzioni dei CNT, si vede che il modulo di Young della matrice polimerica in PMMA nanorinforzata migliora da 3.9 GPa a 4.73 GPa e 6.85 GPa con un aumento dell'aspect ratio dei CNT,

rispettivamente, da 7.23 a 14.71 e 22.01, a cui corrisponde un incremento percentuale del 21% e del 75% della rigidezza del composito completo. E' doveroso sottolineare che l'estensione delle proporzioni dei CNT implicano il rafforzamento del legame di interfaccia tra il polimero della matrice e i nanotubi di carbonio, generando un più efficace trasferimento di stress tra CNT e polimero, comportando, infine, una maggiore rigidezza e resistenza del nanocomposito.

5.1.2 Matrice polimerica in HDPE rinforzata con CNT

In questa sezione viene preso in considerazione il potenziale impatto sulle prestazioni dell'impiego di compositi polimerici in HDPE rinforzati con nanotubi di carbonio. Come conseguenza della diminuzione della massa strutturale, in media del 14.05%, dovuta al passaggio dalle leghe in alluminio ai materiali innovativi appena citati, si ottiene una diminuzione del consumo di carburante in media del 9.8% ed un aumento dell'autonomia di volo in media del 13.2%. La progettazione dell'aeromobile richiede materiali con elevate resistenze specifiche (resistenza/densità), i quali riducono la massa del velivolo conservando l'integrità della struttura. Attualmente, numerose strutture aeronautiche sfruttano i vantaggi di resistenza che caratterizzano le leghe di alluminio, come la 2024-T3, per la fusoliera, e i compositi epossidici con grafite per gli impennaggi e le superfici di controllo, come avviene nel Boeing 747-400. Sebbene gli aerei commerciali "pesanti" siano principalmente strutturati con leghe di alluminio, il Boeing 787 Dreamliner include compositi epossidici di grafite come materiale strutturale principale. Un nuovo composito, rinforzato da fibre nanoscopiche, potrebbe fornire ai progettisti di aeromobili un'altra opzione di materiale strutturale per le strutture dei velivoli. Le fibre nanoscopiche, conosciute come molecole di nanotubi di carbonio, sono un'innovativa forma di carbonio elementare con proprietà intriganti: risultano essere rispetto all'acciaio ad alto tenore di carbonio più resistenti di circa 80 volte, più tenaci di 6 volte ed 1/6 meno densi. L'impiego di questa tipologia di rinforzi all'interno di un polimero fornisce un materiale potenzialmente favorevole per le applicazioni aerospaziali, ed i vantaggi possono essere visti immediatamente, in termini di prestazioni, efficienza e riduzione del peso.

Il polietilene ad alta densità (HDPE) è un polimero termoplastico facente parte della famiglia delle Poliolefine. Viene ottenuto dalla polimerizzazione dell'etilene ed è uno dei polimeri più lavorati ed utilizzati costituendo la frazione più grande di consumo mondiale di polimeri. Le caratteristiche tecniche dipendono fortemente dal suo peso molecolare, dal tasso di cristallinità e dalla distribuzione dei pesi molecolari. Il polietilene è impiegato in diverse densità: LDPE a bassa densità, MDPE a media densità ed HDPE ad alta densità. L'HDPE è un polimero insapore, inodore e atossico e quindi ideale per il contatto con gli alimenti. Rispetto all'LDPE, è caratterizzato da una migliore resistenza a trazione, una superiore temperatura di fusione ed una più favorevole resistenza chimica.

Le tecnologie di trasformazione dell'HDPE sono lo stampaggio a iniezione, l'estrusione ed il soffiaggio. I mercati di applicazione di questo polimero sono:

- componenti per industria chimica;
- contenitori;

- cavi per le telecomunicazioni;
- tubazioni interrate e non per il trasporto di fluidi in pressione;
- barche;
- flaconi detersivo;
- taniche carburante;
- edilizia;
- geomembrane per applicazioni idrauliche (canali, rinforzi di banchine...) e il contenimento di certi composti chimici;
- tappi bottiglie;
- borse di plastica;
- isolatori interni di cavi coassiali;
- mortai per fuochi d'artificio resistenti al calore;
- bottiglie di latte.

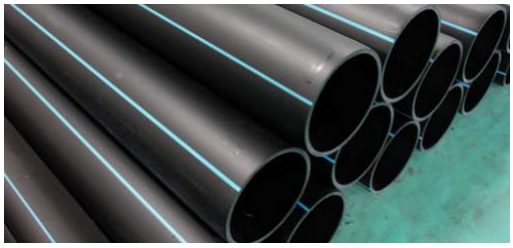

Figura 5.3. Esempio di applicazione del polietilene ad alta densità

L'HDPE è usato anche in vastissimi fogli, resistenti alle sostanze chimiche, per isolare le discariche e impedire l'inquinamento del suolo e delle falde acquifere da parte dei rifiuti liquidi. Viene anche diffusamente impiegato nel commercio di materiali pirotecnici: i mortai di HDPE si preferiscono rispetto a quelli d'acciaio o di PVC perché sono più durevoli e più sicuri, in quanto l?HDPE tende a strapparsi piuttosto che a frantumarsi in detriti. Il più importante ramo d'impiego di questo materiale è, però, rappresentato dalla realizzazione di bottiglie di latte e di altri oggetti cavi. Infine, viene adoperato nel settore dell'aerospazio per la sua ottima capacità di schermare le radiazioni cosmiche.

Classicamente, i compositi sono costituiti da una fibra ad alto modulo in una matrice a basso modulo, dove la fibra si indurisce e rafforza il materiale legante, o matrice. Grazie alle loro eccezionali proprietà meccaniche, i nanotubi di carbonio a parete singola (SWNT) sono comunemente usati come rinforzo nei compositi. Viene studiato, in questo caso, un

materiale composito che include polietilene ad alta densità (HDPE) come materiale della matrice polimerica, rinforzata con diverse percentuali volumiche di nantoubi di carbonio. In particolare, si considera una densità per l'HDPE di 955 kg/m^3, con modulo elastico pari a 2.87 GPa e coefficiente di Poisson uguale a 0.36. Per i CNT, invece, si utilizza una densità di 1300 kg/m^3 e modulo di Young pari a 640 GPa. Esistono diversi metodi per calcolare le proprietà meccaniche dei compositi, incluso il metodo delle miscele (MOM). La MOM viene utilizzata come approssimazione del primo ordine in questa ricerca per stimare la densità, il coefficiente di Poisson ed il modulo di Young. L'analisi delle proprietà meccaniche del nanocomposito include tre differenti frazioni di volume dei SWNT disperse uniformemente all'interno della matrice in HDPE: 50, 60 e 70%.

wt% SWCNT	E [MPa]	ρ $[kg/m^3]$	ν	G [MPa]
0 (HDPE)	0.021	955	0.360	0.007
50	1740	1130	0.325	656.6
60	3470	1160	0.298	1336.7
70	6620	1200	0.271	2604.2

Tabella 5.4. Matrice polimerica in HDPE rinforzata con CNT

Come evidenziato dalla tabella 5.4, gli incrementi delle caratteristiche elastiche dei nanocompositi, migliori rispetto a quelle dei tradizonali materiali strutturali, potrebbero comportare la sostituzione delle leghe e dei compositi esistenti senza compromettere il peso ed aumentando la resistenza e la tenacità, portando a miglioramenti nelle prestazioni dei veicoli. Tra questi vantaggi ritroviamo una considerevole riduzione della massa al decollo (MAT) con una diminuzione del peso del 17.32% in media nella categoria di massa iniziale al decollo bassa, e con un decremento di massa minima nella categoria di massa iniziale al decollo alta di oltre il 10%. Come conseguenza di ciò, si ottiene l'aumento dell'autonomia di volo dell'aeromobile e dell'altitudine di crociera ed una diminuzione del consumo di carburante, che è direttamente correlato a voli più economici.

5.1.3 Matrice polimerica in PC-ABS rinforzata con CNT

Una proprietà che caratterizza i polimeri è quella di essere dei buoni isolanti elettrici. Potrebbe essere utile però, per alcune applicazioni, coniugare le caratteristiche di leggerezza, resistenza alla corrosione e lavorabilità di questi materiali, con la possibilità di condurre la corrente elettrica. I polimeri conduttori sono materiali che possono essere utilizzati al posto dei metalli quando sono richieste proprietà come leggerezza, resistenza a corrosione e migliore processabilità. Un modo per rendere conduttore un polimero è quello di costruire un composito in cui vengono aggiunte delle particelle conduttive, le quali, nel caso in cui siano presenti in percentuale sufficiente ed opportunamente disperse, permetterebbero il passaggio di corrente attraverso il polimero. Per utilizzare un materiale come filler conduttivo è necessario capire i meccanismi e le interazioni che avvengono a livello micro e nanometrico con la matrice costituente il composito. I principali fattori

che regolano queste interazioni dipendono dalle caratteristiche dell'additivo scelto, quali la sua conducibilità, la dimensione, la forma, la morfologia della superficie, l'orientazione e la dispersione all'interno della matrice. Un'interessante classe di compositi polimerici conduttivi è quella basata sulla dispersione di nanoparticelle derivanti dal carbonio, come i nanotubi di carbonio, che, presentando un'elevata conducibilità elettrica, migliorano le proprietà elettriche del polimero in cui vengono aggiunti.

Le applicazioni di questi materiali sono molteplici e includono il settore automotive, in cui vengono impiegati come supporti per elettrodeposizione di metalli, sistemi di iniezione del carburante, per scocche e carter dei motori grazie alle loro proprietà antistatiche; quello elettronico, dove, grazie all'elevata conducibilità elettrica, alta mobilità dei portatori e buona trasmittanza ottica nel range del visibile, sono utilizzati come elettrodi per celle solari, dispositivi a cristalli liquidi, diodi ad emissione di luce (OLED), dispositivi ad emissione di campo, componenti di batterie, membrane nelle celle a combustibile. Nell'ambito della conservazione dell'energia, sono stati sviluppati compositi rinforzati con carbonio per l'applicazione nelle batterie a litio al fine di incrementare le capacità di ricarica. Un'importante applicazione consiste nella schermatura della radiazione elettromagnetica prodotta dai dispositivi elettronici, dai sistemi di telecomunicazione come i cellulari, le reti internet. Sono considerati interessanti anche per l'utilizzo nel ramo dell'industria biomedicale, poichè, presentando un'eccellente tossicità batterica ed una bassa citotossicità per le cellule umane, sono ottimi per le applicazioni in questo ambito.

Di questa descrizione fanno parte i compositi polimerici conduttivi composti da una matrice termoplastica, in PC-ABS, e da cariche i nanotubi di carbonio.

Il PC/ABS (Policarbonato/Acrilonitrile-butadiene-stirene) è una miscela di PC e ABS che combina unicamente ed in modo ottimale l'elevata lavorabilità dell'ABS e le eccellenti proprietà meccaniche e di resistenza agli urti e al calore del PC.

Figura 5.4. Struttura della miscela PC/ABS

Il bilanciamento delle proprietà del PC/ABS è dato dalle proporzioni dei due componenti della miscela, dal peso molecolare del policarbonato e dal pacchetto di additivazione. La proporzione tra policarbonato e acrilonitrile-butadiene-stirene influenza principalmente la resistenza al calore del prodotto finale. Le miscele di PC/ABS producono effetti sinergici, che si traducono in un'eccellente resistenza agli urti a basse temperature, che

è decisamente migliore di quella dei soli ABS o PC. Le principali proprietà del PC/ABS sono:

- l'elevata resistenza agli urti, anche a basse temperature;
- la resistenza al calore;
- l'elevata rigidità;
- la facile lavorabilità;
- il basso ritiro complessivo e l'elevata accuratezza dimensionale;
- la colorabilità e la stampabilità.

Le resine PC/ABS sono adatte ad applicazioni che richiedono un'elevata resistenza alla distorsione dovuta al calore (temperature comprese tra 95 e 125 °C) ed una buona tenacità anche alle basse temperature che li rende adatti per i prodotti esposti alle condizioni climatiche più disparate. Tipici impieghi del PC/ABS sono:

- industria automobilistica:
  - console centrali;
  - vani portaoggetti;
  - pannelli degli strumenti inferiori;
  - montanti;
  - rivestimenti di protezione delle gambe;
  - plafoniere / console alte;
  - schienali realizzati tramite stampaggio a soffiatura;
  - componenti strutturali;
- elettronica:
  - cornici di televisori;
  - alloggiamenti di monitor di laptop;
  - dispositivi portatili mobili;
  - pannelli LCD;
  - tastierini numerici;
  - adattatori e commutatori;
  - corpi di telefoni cellulari.

Il PC/ABS considerato è caratterizzato da una densità pari a 1.0989 g/cm^3, modulo elastico di 1.9 MPa e coefficiente di poisson uguale a 0.353. I nanotubi utilizzati sono i Nanocyl™ NC 7000 Multiwall Carbon Nanotubes. Hanno un aspect ratio maggiore di 150 e sono prodotti tramite il processo chemical vapor deposition (CVD).

In tabella 5.5 sono mostrati i risultati ottenuti dall'inserimento dei CNT nella matrice in PC/ABS. Si nota un elevato aumento del modulo elastico in modo lineare con l'aumento della percentuale di CNT dispera all'interno della matrice plastica.

wt% CNT	E [MPa]	ρ $[g/cm^3]$	ν	G [MPa]
0.25	1900	1.100	0.353	702.14
0.5	1940	1.102	0.352	717.46
1	1955	1.105	0.351	723.54
1.5	2270	1.109	0.351	840.12
2	2230	1.112	0.350	825.93

Tabella 5.5. Matrice polimerica in PC/ABS rinforzata con CNT

5.1.4 Matrice polimerica in resina epossidica rinforzata con CNT

La resina epossidica è la matrice polimerica maggiormente impiegata con le fibre di rinforzo per applicazioni avanzate di compositi di svariati settori, e ciò si deve al fatto che sia contraddistinta da leggerezza, modellabilità, proprietà meccaniche, resistenza chimica e al calore. Questa tipologia di resina presenta buona rigidezza, resistenza specifica, stabilità dimensionale, resistenza chimica e ottima adesione alla fibra che viene al suo interno incorporata. Di contro, le resine epossidiche pure potrebbero essere affette da carenze di tenacità, delaminazione degli strati e, a causa dell'elevata interazione di reticolazione che le rende rigide e fragili, da una bassa resistenza alla cricca. Quindi è d'obbligo l'aggiunta di particelle leggere, come i nanorinforzi, in modo da conservare la leggerezza e incrementare le caratteristiche meccaniche, termiche ed elettriche. Nel corso degli anni, sono stati fatti molti tentativi per modificare la resina epossidica inserendo al suo interno particelle di gomma o riempitivi al fine di accrescere le proprietà del composito: la dispersione di particelle di gomma migliora la resistenza alla frattura della resina epossidica, ma ne inficia il modulo e la resistenza; l'immissione di riempitivi accresce il modulo elastico e la resistenza della resina, ma fa decrescere la resistenza alla frattura. Recentemente sono stati utilizzati riempitivi nanometrici quali nanoparticelle, nanotubi, argilla e nanofibre. Le matrici nanofase basate su polimeri e nanotubi di carbonio hanno scaturito una notevole attenzione perché sono contraddistinte da proprietà meccaniche, elettroniche e ignifughe eccellenti, non presentando effetti negativi riguardo al peso o alla lavorabilità del composito. Diversi nanocompositi polimero/CNT sono stati sintetizzati incorporando CNT in varie matrici polimeriche, come poliammidi, poliimmidi, resina epossidica, poliuretano e polipropilene. L'aggiunta di nanotubi di carbonio come rinforzo per la resina pura comporta potenziamenti elettrici, termici e meccanici, e permette al composito di svolgere impieghi srutturali. Ne sono esempi gli aerei moderni come il Boeing 787 e l'Airbus A380, i quali utilizzano oltre il 50% in peso di compositi epossidici rinforzati con fibra di carbonio nella fusoliera dell'aeromobile, nelle ali e negli impennaggi.

In tabella 5.6 vengono mostrate le caratteristiche meccaniche di un composito con matrice in resina epossidica (densità di 1.1814 g/cm^3, un modulo elastico pari a 118 MPa ed un coefficente di Poisson uguale a 0.389) nanorinforzato con nanotubi di carbonio.

Dai risultati ottenuti tramite l'aggiunta di nanorinforzi all'interno della matrice, è evidente che le caratteristiche meccaniche del composito migliorano rispetto al polimeto puro, in particolare si nota un aumento percentuale del 100% del modulo di Young per

wt% CNT	E [MPa]	ρ $[g/cm^3]$	ν	G [MPa]
0 (Epoxy)	118	1.1814	0.389	42.48
1	236	1.1871	0.387	85.08
4	456	1.2041	0.381	165.1

Tabella 5.6. Matrice polimerica in resina epossidica rinforzata con CNT

una frazione volumetrica di CNT pari a solo l'1%. Addirittura il modulo elastico aumenta del 289% rispetto al polimero puro, rinforzando la resina epossidica con una frazione volumetrice di CNT del 4%.

Tali compositi possono essere realizzati su larga scala ed essere utilizzati come materiali multifunzionali per applicazioni pratiche come la dissipazione elettrostatica (ESD) e la schermatura delle interferenze elettromagnetiche (EMI).

Ora vengono riportati i dati, ottenuti tramite analisi meccaniche, di compositi con matrice in resina epossidica di due diverse tipologie, rinforzata con CNT, presenti in diverse frazioni volumetrice. In particolare, le resine epossidiche considerate sono:

- resina EPON 862 - DGEBF;
- resina EPON 828 - T - 403.

Matrice polimerica in resina EPON 862 rinforzata con CNT

La resina EPON 862 - DGEBF (Diglicidil Etere di Bisfenolo - F) è una resina epossidica liquida a bassa viscosità prodotta con epicloridrina e bisfenolo-F. Questa resina non contiene diluenti o modificatori, e può essere utilizzata come unica resina epossidica o combinata con altre resine come la EPON 828. Quando viene miscelata con quest'ultima, la EPON 862 fornisce una tecnica per ridurre la viscosità senza sacrificare le proprietà chimiche e di resistenza ai solventi e la resina miscelata mostrerà proprietà di resistenza alla cristallizzazione migliorate rispetto alle resine pure, liquide, di tipo Bisfenolo-A o Bisfenolo-F. Quando la resina EPON 862 è reticolata con agenti indurenti appropriati, si possono ottenere proprietà di resistenza meccanica, adesiva, elettrica e chimica superiori. Le aree di applicazione o gli usi consigliati per la resina EPON 862 sono:

- manutenzione e rivestimenti marini senza solventi o ad alto contenuto di solidi/basso VOC (basso VOC si riferisce a composti organici volatili che non sono dannosi per l'ambiente e per l'uomo);
- rivestimenti di serbatoi, pavimenti e malte resistenti agli agenti chimici;
- tubi, serbatoi e compositi rinforzati con fibre;
- composti per utensili, colata e stampaggio;
- adesivi per l'edilizia, elettrici e aerospaziali.

I vantaggi includono:

- bassa viscosità;
- basso colore;
- reagisce con una gamma completa di curativi epossidici;
- buon equilibrio tra proprietà meccaniche, adesive ed elettriche;
- buona resistenza chimica;
- proprietà fisiche superiori rispetto alle resine diluite;
- livelli di diluente ridotti per raggiungere specifici target di viscosità;
- solidi più elevati o livelli di solvente ridotti per i rivestimenti;
- gestione e flusso migliorati negli ambienti applicativi più freddi;
- miglioramento della bagnatura di fibre e riempitivi.

La resina epossidica considerata ha densità pari a 1.17 g/cm^3, coefficiente di Poisson di 0.353 ed, infine, modulo di Young uguale a 2.67 GPa.

wt% MWCNT	E [GPa]	ρ $[g/cm^3]$	ν	G [GPa]
0 (Epoxy)	2.67	1.170	0.353	0.99
0.02	2.72	1.1701	0.353	1.00
0.05	2.77	1.1703	0.353	1.02
0.2	2.83	1.1713	0.353	1.05
0.3	3.09	1.1719	0.353	1.14
1	3.11	1.1763	0.354	1.15
2	3.13	1.1826	0.355	1.15

Tabella 5.7. Matrice polimerica in resina epossidica EPON 862 rinforzata con CNT

I risultati dei test meccanici presenti in tabella 5.7 mostrano che il modulo elastico aumenta con percentuali di carico di CNT più elevate.

Matrice polimerica in resina EPON 828 rinforzata con CNT

La resina EPON 828 è una resina epossidica liquida trasparente non diluita difunzionale derivata da bisfenolo A ed epicloridrina. Questa è una resina epossidica liquida standard ed è disponibile un'ampia varietà di agenti indurenti per polimerizzare questa resina epossidica liquida in condizioni ambientali e anche a temperatura elevata. Se reticolata o indurita con opportuni indurenti si ottengono ottime proprietà di resistenza meccanica, adesiva, dielettrica e chimica. Grazie a questa versatilità, la resina EPON 828 è diventata una resina epossidica standard utilizzata nella tecnologia di formulazione, fabbricazione e fusione. I vantaggi della suddetta resina includono:

- manutenzione e rivestimenti marini senza solventi o ad alto contenuto di solidi/basso VOC (basso VOC si riferisce a composti organici volatili che non sono dannosi per l'ambiente e per l'uomo);
- rivestimenti di serbatoi, pavimenti e malte resistenti agli agenti chimici;
- incapsulamenti elettrici e laminati;
- tubi, serbatoi e compositi rinforzati con fibre;
- composti per utensili, colata e stampaggio;
- adesivi per l'edilizia, elettrici e aerospaziali;
- resina di base per tecnologia di fusione epossidica.

Le peculiarità della resina studiata sono le seguenti:

- $\rho_{epoxy} = 1.16\ g/cm^3$;
- $E_{epoxy} = 2599\ MPa$;
- $\nu_{epoxy} = 0.33$.

wt% CNT	E [MPa]	$\rho\ [g/cm^3]$	ν	G [MPa]
Epoxy				
0	2599	1.160	0.330	977.07
Epoxy/SWCNT				
0.05	2681	1.1598	0.330	1007.9
0.1	2691	1.1596	0.330	1011.6
0.3	2812	1.1589	0.330	1057.1
Epoxy/MWCNT				
0.1	2780	1.1606	0.330	1045.1
0.3	2765	1.1619	0.330	1039.5
0.5	2609	1.1632	0.329	981.56
1	2166.8	1.1664	0.329	815.20

Tabella 5.8. Matrice polimerica in resina epossidica EPON 828 rinforzata con CNT

In tabella 5.8 vengono presentate le caratteristiche meccaniche inerenti al rinforzo della resina epossidica con nanotubi di carbonio a parete singola ed a parete multipla.

5.1.5 Matrice metallica in lega di Alluminio AA1199 rinforzata con CNT

Il composito alluminio/CNT è un interessante materiale adatto alle applicazioni aerospaziali grazie al suo elevato rapporto resistenza/peso. A causa della bassa densità dei nanotubi di carbonio, la loro dispersione è difficile nel metallo fuso, ed un metodo per la fabbricazione di questi nanocompositi risulta essere la fusione a induzione, soprattutto viste le sue possibilità di scalabilità: l'azione di agitazione innata della fusione ad induzione viene utilizzata per disperdere i CNT nell'alluminio fuso, riducendo così la degradazione dei nanotubi durante il processo di dispersione, grazie alla rapida velocità di riscaldamento del processo. Uno dei principali ostacoli nell'utilizzo della fusione a induzione per l'alluminio è la sua ridotta efficienza termica dovuta all'elevata conduttività elettrica e termica. Nella pratica abituale si utilizzano suscettori di grafite per aumentare l'efficienza termica del processo, ma ciò limita l'azione di agitazione della fusione ad induzione.

La lega di alluminio considerata è la lega AA1199, appartenente alla serie 1000, ovvero leghe composte da alluminio allo stato puro (99%). Le caratteristiche principali di questa serie sono l'eccellente resistenza alla corrosione, l'elevata conducibilità termica ed elettrica e la buona lavorabilità, ma a causa delle sue basse caratteristiche meccaniche non viene impiegato per componenti strutturali atti a sopportare grandi sollecitazioni e sforzi. Le caratteristiche meccaniche possono essere aumentate, entro certi limiti, mediante incrudimento. Vengono solitamente utilizzate per impianti chimici, corpi riflettenti, scambiatori di calori, conduttori e condensatori elettrici, applicazioni architettoniche e decorative. Come detto, possono essere usate come conduttore per la loro elevata conducibilità elettrica, ma il loro impiego principale è la placcatura delle leghe leggere, come quelle Al/Cu, che sono particolarmente sensibili ai fenomeni di corrosione. La placcatura costituisce infatti il sistema più efficace per proteggere dalla corrosione le leghe leggere: essa consiste nel rivestire i semilavorati con alluminio ad elevato grado di purezza il quale, oltre ad avere una buona resistenza alla corrosione, esercita anche una azione elettrochimica difensiva. Infatti, in caso di attacco chimico, il rivestimento, che ha comportamento anodico, passa in soluzione, mentre la parte interna resistente viene protetta.

Le caratteristiche meccaniche della lega AA1199, utilizzata per la matrice del composito, sono:

- $\rho_{Al} = 2.7\ g/cm^3$;
- $E_{Al} = 64\ GPa$;
- $\nu_{Al} = 0.33$;
- $G_{Al} = 24\ GPa$.

I nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) utilizzati sono stati sintetizzati utilizzando la deposizione chimica da vapore ed hanno un diametro esterno di 10 nm ed una lunghezza di 1.5 μm.

Il miglioramento delle proprietà meccaniche è un effetto sinergico del raffinamento nella dimensione dei cristalliti, dell'aumento della deformazione reticolare e del rafforzamento solitario dei nanotubi. I risultati delle prove meccaniche sono riportati in tabella 5.9.

wt% CNT	E [GPa]	ρ $[g/cm^3]$	ν	G [GPa]
0 (AA1199)	64	2.700	0.33	24.06
0.1	65	2.699	0.33	24.44
0.2	67	2.698	0.33	25.19

Tabella 5.9. Matrice metallica in lega di Alluminio AA1199 rinforzata con CNT

Per questi compositi, il rafforzamento è influenzato dai nanotubi, sia in regime elastico che in regime plastico. La forza di trazione applicata sviluppa un gradiente di sollecitazione lungo l'interfaccia della matrice (alluminio) e del materiale di rinforzo (CNT) a causa della differenza nelle loro proprietà meccaniche. Il valore massimo dello sforzo di trazione dipende dalla lunghezza del materiale di rinforzo (CNT). Sotto il carico, la matrice trasferisce il carico stesso ai CNT: questo trasferimento risulta essre complesso a causa di fattori quali la geometria e l'orientamento dei nanotubi, la differenza tra i moduli elastici della matrice e dei CNT. In Figura 5.5 sono mostrate le curve di trazione di alluminio puro e dei compositi Al/CNT, dove le curve dei compositi mostrano quattro stadi di deformazione. Nella fase I, sia l'alluminio che i CNT subiscono una deformazione elastica, poiché il limite di sollecitazione è inferiore al carico di snervamento dell'alluminio (cioè < 65 MPa). Tuttavia, quando il limite di sollecitazione supera il carico di snervamento dell'alluminio, la matrice subisce una deformazione plastica mentre i CNT sono ancora in campo elastico. È la fase II ed inizia ovunque oltre il livello di stress applicato di 65 MPa. In questa fase il composito si comporta in modo quasi elastico; pertanto, la rimozione dello stress di trazione applicato causerà la ritenzione elastica dei CNT e la deformazione da compressione della matrice. Allo stadio III, sia la matrice che i CNT si deformano plasticamente e/o si verifica la delimitazione/frattura dell'interfase tra matrice e CNT. Infine (fase IV), si verifica la crescita iniziale della cricca all'interno del composito, che continua fino alla frattura.

5.1.6 Matrice metallica in lega di Alluminio AA5049 rinforzata con CNT

I compositi a matrice di alluminio rinforzati con nanotubi di carbonio (CNT) hanno un potenziale significativo per le applicazioni nell'industria automobilistica, aerospaziale ed in altri settori: ciò è guidato dalla possibilità di ottenere elevate proprietà fisiche e meccaniche dei prodotti, anche con un basso contenuto di rinforzo, dovute alla superficie specifica estesa del rinforzo ed agli effetti associati alla nanostrutturazione. Fino al giorno d'oggi sono stati effettuati numerosi esperimenti riguardanti i metodi tecnologici per ottenere i compositi Al/CNT, come vari metodi di metallurgia delle polveri, elaborazione di deformazione e deformazione termica e deposizione elettrochimica e laser. L'effetto positivo dei nanotubi di carbonio sulle proprietà meccaniche dei nanocompositi a matrice di alluminio è già ampiamnete noto, ma i rusltati ottenuti sono inferiori rispetto a quelli teoricamente previsti, a causa della distribuzione non uniforme del rinforzo nella matrice, dello stato

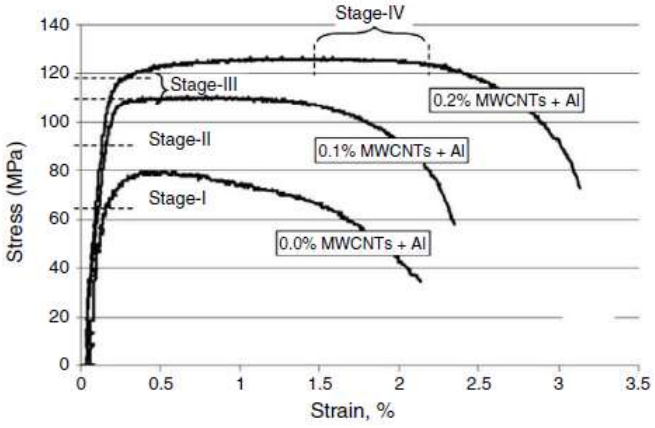

Figura 5.5. Curve di trazione dell'alluminio puro e dei compositi Al/CNT

insoddisfacente dei confini dell'interfase e di altri fattori. Uno dei principali problemi che accompagna la preparazione di compositi a matrice di alluminio con nanotubi di carbonio e ne limita la diffusione applicativa è la difficoltà di ottenere un forte legame interfacciale tra i nanotubi e la matrice di alluminio.

Vengono ora valutati gli effetti dell'introduzione dei CNT e del successivo rivestimento dei nanotubi di carbonio a parete multipla con nanoparticelle di carburo di titanio sulle proprietà meccaniche del composito a matrice in lega di alluminio AA5049, realizzato tramite la fresatura a sfere ad alta energia e la pressatura a caldo uniassiale.

La lega di alluminio AA5049 rientra nella serie 5000, le cui leghe sono dette anche Peraluman. Il principale elemento di lega è il magnesio che conferisce duttilità. Si tratta di leghe da incrudimento, le cui caratteristiche meccaniche vengono aumentate mediante lavorazioni a freddo, mentre non si possono aumentare tramite trattamento termico. Le leghe Al/Mg ebbero un grande sviluppo durante la seconda guerra mondiale nel tentativo di ottenere un materiale che sostituisse il duralluminio (serie 2000), la cui produzione assorbiva notevoli quantità di rame. Continuano tuttora a mantenere una discreta posizione per alcune ottime caratteristiche ed in particolare per la resistenza alla corrosione, per la facile lucidabilità, per la saldabilità e lavorabilità. Il tenore di magnesio, compreso tra l'1 ed il 10%, aumenta la resistenza, tuttavia si è rinunciato a produrre le leghe con tenori di Mg superiori al 5% poichè la loro fabbricazione presenta notevoli difficoltà. Inoltre le leghe con alte percentuali di magnesio danno luogo facilmente a fenomeni di corrosione e di tensocorrosione. Data la loro elevata resistenza alla corrosione e alla fusione, vengono utilizzate in particolar modo per le lavorazioni in ambiente marino e nell'industria automobilistica per la costruzione di carrozzerie con basse sollecitazioni, dove la saldabilità è una caratteristica fondamentale. Questa classe di leghe è spesso usata sotto forma di lamiere o di profilati, anche placcati, specialmente nel settore aeronautico, pur avendo caratteristiche generalmente inferiori a quelle del Duralluminio. La densità della lega considerata è pari a 2.7 g/cm^3, il suo coefficiente di Poisson è 0.33, ed i moduli elastico e di

taglio sono rispettivamente 71 GPa e 27 GPa.

Come rinforzi sono stati utilizzati due tipi di nanostrutture di carbonio per il confronto: nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) e nanotubi di carbonio a parete multipla rivestiti con nanoparticelle di carburo di titanio (TiC/MWCNT) (Figura 5.6).

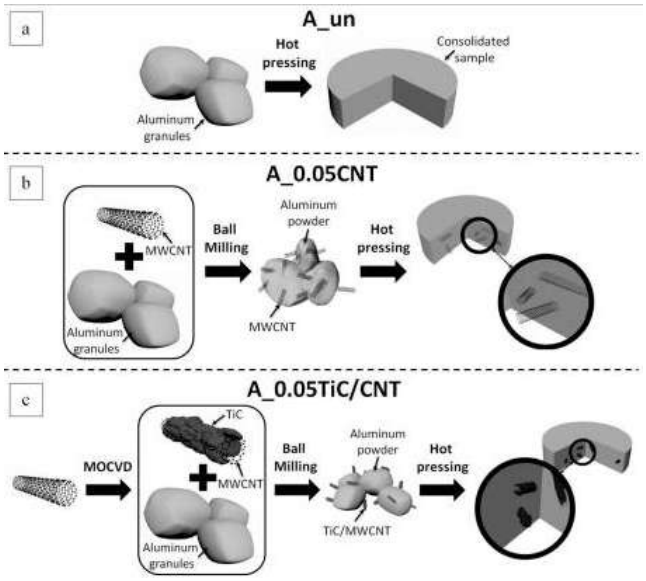

Figura 5.6. Rappresentazione schematica dei tipi di rinforzo

La tabella 5.10 mostra il modulo di elasticità dei materiali compatti. I risultati ottenuti indicano che l'uso di additivi di rinforzo di nanotubi di carbonio in microconcentrazioni è efficace per aumentare il modulo elastico e quindi la rigidità dei materiali compositi.

	wt%	E [GPa]	ρ [g/cm^3]	ν	G [GPa]
Al	0	72.3	2.700	0.33	27.18
Al + CNT	0.05	86.8	2.699	0.33	32.63
Al + CNT + Ti	0.05	96.7	2.700	0.33	36.35

Tabella 5.10. Matrice metallica in lega di Alluminio AA5049 rinforzata con CNT

Lo studio sulle proprietà meccaniche dei nanocompositi sintetizzati ha mostrato che l'uso del rinforzo sotto forma di MWCNT rivestiti con nanoparticelle di TiC fornisce un aumento della resistenza allo snervamento del 21% rispetto alla lega iniziale. Inoltre, la resistenza allo snervamento dei nanocompositi, anche con microadditivi dello 0.05% in peso del rinforzo, è 4-5 volte superiore (a seconda del tipo di rinforzo) rispetto a quella della lega AA5049 della matrice. Si nota anche un aumento del modulo elastico, che indica

un aumento della rigidità dei materiali nanocompositi rispetto alla lega della matrice del 17% e del 25% con l'aggiunta rispettivamente di MWCNT e TiC/MWCNT.

5.1.7 Matrice metallica in lega di Alluminio rinforzata con nanofogli di C_3N

Negli ultimi anni, i materiali monostrato bidimensionali costituiti da vari atomi come carbonio, azoto e boro in una struttura a nido d'ape sono stati utilizzati, grazie alle loro eccezionali proprietà meccaniche e termiche, come elementi costitutivi nell'industria dei compositi, nanorobot, attuatori meccanici, sistemi nanoelettromeccanici, industrie automobilistiche e aerospaziali, fattore di miglioramento del trasferimento di calore nei sistemi ad alta temperatura. I nanocompositi di alluminio e rame rinforzati con materiali 2D sono due dei compositi più utilizzati. Questa ricerca pone l'attenzione sul C_3N, un materiale innovativo in grado di migliorare le proprietà meccaniche dell'alluminio in cui viene disperso come rinforzo. Le caratteristiche del C_3N, oltre alle ottime proprietà elettroniche e ottiche, comprendono l'elevata stabilità termica, la più alta conduttività termica dopo il grafene ed un modulo di Young pari a 1090 GPa.

Inoltre, vista la somiglianza strutturale del C_3N con il grafene e il nitruro di boro, questo materiale può rappresentare un ottimo sostituto del grafene stesso. Inoltre, è importante evidenziare come il C_3N modifica le peculiarità meccaniche dei nanocompositi di alluminio rinforzato. Report sperimentali mostrano che l'aggiunta ideale di grafene alla matrice in alluminio al fine di ottenere nuove e migliorate proprietà è dell'1 - 2% in peso.

wt% C_3N	E [GPa]	ρ $[g/cm^3]$	ν	G [GPa]
0 (Al)	62.00	2.700	0.330	23.31
0.5	66.25	2.693	0.329	24.92
0.8	70.50	2.689	0.329	26.52
1	71.31	2.686	0.328	26.85
1.3	75.11	2.682	0.328	28.28
1.8	80.00	2.675	0.327	30.14
2.3	84.21	2.668	0.326	31.75

Tabella 5.11. Matrice metallica in lega di Alluminio rinforzata con nanofogli di C_3N

In tabella 5.11 vengono presentati i valori delle caratteristiche meccaniche dei compositi a base di alluminio rinforzati con crescenti percentuali in peso di nanofogli di C_3N. I risultati mostrano che i nanofogli di C_3N migliorano notevolmente le proprietà meccaniche dei nanocompositi a base di alluminio. Con solo l'1.3% in peso di C_3N, il modulo di Young aumenta del 27%.

In termini di proprietà meccaniche, il composito grafene-alluminio è più debole del composito C_3N-alluminio nei test di trazione, ma leggermente più forte nei test di impatto e di assorbimento di energia (tabella 5.12). Sono stati studiati gli effetti della frazione

C_3N sulla matrice di alluminio. L'uso di C_3N risulta essere particolarmente adatto per le applicazioni ad alta temperatura dell'alluminio.

	wt%	E [GPa]
Al		61
C_3N		930
Gr		2400
Al + Gr	1.3	76.55
Al + C_3N	1.3	75.75

Tabella 5.12. Confrontro tra lega di Alluminio + C_3N e lega di Alluminio + grafene (Gr)

5.1.8 Matrice polimerica rinforzata con nanoargilla

I polimeri rinforzati con nanoargilla hanno attirato una notevole attenzione universale nella ricerca accademica e industriale grazie alle loro eccezionali proprietà e al loro utilizzo in continua espansione in applicazioni diversificate. I nanocompositi polimerici sono una classe significativa di nanocompositi inorganici-organici, in cui i materiali nanometrici inorganici sono distribuiti nella matrice in polimero organico. L'interfaccia tra il riempitivo e la matrice polimerica nei nanocompositi costituisce un'area più ampia rispetto ai comuni compositi basati su riempitivi di dimensioni micrometriche e quindi influisce sulle proprietà dei nanocompositi in misura molto maggiore, anche con riempitivo minimo. I materiali in nanoscala hanno una varietà di forme e dimensioni: nanopiastrine unidimensionali (1D), come la nanoargilla e il nanografene, sono particelle stratificate aventi un diametro di circa 1 nm e una lunghezza da centinaia a migliaia di nanometri; fibre o tubi, che hanno uno spessore di almeno 100 nm ed un aspect ratio inferiore a 100, come nanofibre di carbonio e nanotubi; nanoriempitivi tridimensionali (3D), come silice sferica, nanoallumina e ossido di nanotitanio, sono particelle approssimativamente equiassiali con la dimensione massima inferiore a 100 nm. Molti nanofiller (nanotubi di carbonio, nanosilice, nanocellulosa e grafene) sono stati esaminati per la loro capacità di rinforzo; tuttavia, argille facilmente disponibili ed a basso costo sono state considerevolmente esaminate come nanoriempitivi per i diversi polimeri, il che porta a un grande miglioramento delle loro proprietà con un carico di riempitivo molto basso. Questi nanocompositi polimero-argilla presentano numerosi vantaggi economici, tra cui un peso inferiore dovuto al contenuto di argilla inferiore (2–5% in peso), che è attraente dal punto di vista industriale. Queste peculiarità rendono i nanocompositi polimero-argilla materiali interessanti per numerosi impieghi, dagli imballaggi per alimenti e componenti elettronici alle parti di veicoli durevoli e resistenti al calore.

L'argilla è composta da silicati stratificati (fillosilicati di alluminio) che contengono ossidi metallici inclusi metalli alcalino terrosi, metalli alcalini, calcio e altri ossidi metallici, oltre a elementi organici nella minor quantità possibile. Gli ingredienti dell'argilla sono suddivisi in due tipi in base a come sono disposti i fogli alternati di unità SiO_2 e AlO_6:

argilla 2:1 (smectite e vermiculite) e argilla 1:1 (caolinite). Il livello di intercalazione ed esfoliazione della particella di argilla è fortemente influenzato dal tipo di argilla, dal polimero, dal modificatore organico e dal metodo di polimerizzazione. Sono possibili tre forme di configurazioni del composito polimero/argilla in base al livello di variazione nella reazione tra i silicati stratificati e il polimero: struttura a fasi separate, struttura intercalata e struttura esfoliata (Figura 5.7).

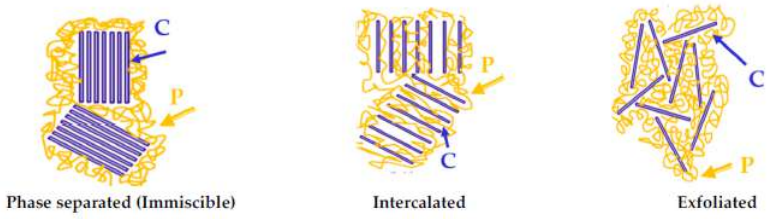

Figura 5.7. Illustrazione di varie strutture di argille organiche (C) con polimeri (P)

Struttura a fasi separate: un composito a fasi separate si forma quando è improbabile che la matrice polimerica entri e si disperda nello spazio tra gli strati di argilla; ciò è dovuto all'incompatibilità delle particelle di argilla e dei polimeri, che si traduce in una debole interazione tra le due fasi. Di conseguenza, la distanza tra gli strati di argilla è trascurabile, perché gli strati di argilla sono ancora accatastati tra loro e si aggregano attorno alla matrice polimerica. Di conseguenza, funziona in modo simile a un microcomposito convenzionale, richiedendo una frazione di volume di argilla elevato per ottenere notevoli miglioramenti nelle proprietà fisiche.

Struttura intercalata: quando la matrice polimerica è intercalata negli spazi tra gli strati di argilla durante la sintesi di un composito argilla/polimero, si forma una struttura intercalata che provoca un aumento di questa spaziatura tra gli strati. Va sottolineato che la disposizione periodica degli strati di argilla persiste in una pila ben ordinata tra gli strati di argilla e la matrice polimerica. Quando viene aggiunta la stessa quantità di argilla, questa struttura presenta caratteristiche migliori rispetto al composito a fasi separate.

Struttura esfoliata: la completa disintegrazione degli strati di argilla come fogli singoli si traduce in una struttura delaminata-esfoliata, che è ben distribuita nella matrice polimerica. Si prevede che la maggior parte delle proprietà (ad es. termiche, meccaniche e di barriera) del composito polimerico con nanoargilla aumenteranno a causa della distribuzione omogenea degli strati di argilla completamente esfoliati nel polimero. Nelle condizioni reali, invece, ottenere un'esfoliazione totale è un'impresa difficile. Questa struttura, rispetto a una struttura intercalata, fornisce il miglioramento più vantaggioso nelle caratteristiche risultanti dei nanocompositi polimerici a causa dell'elevato aspect ratio e dell'intensa reazione superficiale delle particelle di argilla con le catene polimeriche. La disposizione di esfoliazione è di importanza specifica poiché fornisce la massima interazione tra il polimero e l'argilla modificata consentendo al polimero di accedere all'intera

superficie degli strati di silicato, determinando quindi le maggiori variazioni nelle diverse proprietà fisiche.

L'obiettivo di incorporare silicati stratificati in diversi polimeri è quello di migliorare le proprietà del polimero e creare PCN con qualità desiderabili per applicazioni specifiche. Le nanoclays possono fornire significative e modificabili proprietà migliorate con una frazione di volume piuttosto bassa, il che aiuta a preservare una maggior parte delle proprietà benefiche incontaminate del polimero. Le proprietà finali del nanocomposito polimero-argilla sono influenzate dal tipo e dalle proprietà dei costituenti, nonché dal metodo e dalle condizioni di lavorazione.

In generale, lo scopo principale dell'incorporazione di nanoparticelle inorganiche nella matrice polimerica è il miglioramento delle proprietà meccaniche; pertanto, le nanoparticelle inorganiche sono indicate come rinforzi. La procedura di miglioramento si basa su un'elevata rigidità, una maggiore deformazione e un modulo elastico più elevato delle nanoparticelle inorganiche. La maggior parte degli studi mostra che il modulo di Young dei nanocompositi polimerici realizzati utilizzando argilla organica modificata è notevolmente migliorato, in particolare con l'aumento della percentuale di argilla organica. Tuttavia, in alcuni casi, il modulo di Young diminuisce, perché le strutture completamente esfoliate vengono modificate in strutture parzialmente esfoliate-intercalate quando la frazione di volume dell'argilla organica supera il valore limite di soglia. La tabella 5.14 mostra una panoramica del modulo di Young dei nanocompositi polimero-argilla per diverse matrici polimeriche, delle quali vengono mostrate le caratteristiche meccaniche in tabella 5.13.

Tipo di polimero	E_m $[GPa]$	ρ_m $[g/cm^3]$	ν_m	G_m $[GPa]$
Poliestere	2.870	1.370	0.400	1.025
Poliammide (PA)	2.450	1.150	0.390	0.881
Nylon 6	1.200	1.140	0.390	0.432
Epossidica	2.050	1.181	0.389	0.738
Polipropilene	1.760	0.910	0.430	0.615
Poliuretano	0.025	0.080	0.410	0.009
Policarbonato (PC)	2.300	1.200	0.360	0.846
Acido polilattico (PLA)	3.600	1.240	0.330	1.353
Cloruro di polivinile (PLV)	0.209	1.500	0.380	0.076
LDPE	1.050	0.928	0.340	0.392

Tabella 5.13. Caratteristiche meccaniche della matrice in polimero puro

5.1.9 Matrice polimerica in Polipropilene rinforzata con nanoargilla

In questa sezione viene studiato il polipropilene (PP) con diversi carichi di rinforzi in nanoargilla organicamente modificata, importante per il suo effetto fonoisolante. L'efficienza di isolamento acustico dei compositi in PP rinforzati con nanoclay incrementa con

Tipo di polimero	wt% clay	E [GPa]	ρ $[g/cm^3]$	ν	G [GPa]
Poliestere	5	3.79	1.400	0.403	1.351
Poliammide (PA)	7	3.46	1.208	0.394	1.241
Nylon 6	5	2.43	1.182	0.393	0.872
Epossidica	5	3.00	1.221	0.392	1.078
Polipropilene	7	2.70	0.985	0.432	0.943
Poliuretano	13	0.45	0.327	0.416	0.159
Policarbonato (PC)	4	3.00	1.231	0.364	1.100
Acido polilattico (PLA)	5	4.80	1.277	0.336	1.796
Cloruro di polivinile (PLV)	4	0.54	1.519	0.383	0.195
Polietilene a bassa densità (LDPE)	5	1.09	0.981	0.346	0.405

Tabella 5.14. Matrice polimerica rinforzata con nanoargilla

l'aumento della quantità percentuale di nanoclay fino al 7% in peso, ma diminuisce con l'aggiunta del 15% in peso di argilla. Tali risultati dimostrano che una quantità percentuale maggiore di argilla all'interno della matrice in polipropilene può formare agglomerati che riducono notevolmente l'efficienza fonoassorbente. Allo stesso tempo, vengono valutate anche le proprietà meccaniche di questo nanocomposito.

Il polipropilene (PP) è uno dei materiali più utilizzati nel mondo delle materie plastiche. Secondo solo al polietilene, questo materiale termoplastico semicristallino che appartiene alla famiglia delle poliolefine, si ottiene tramite polimerizzazione del propilene e si presenta come polvere incolore, inodore, insapore e molto leggera. Ha la particolarità di avere delle proprietà meccaniche differenti a seconda della tatticità chimica. Questo materiale è caratterizzato da un elevato carico a rottura, elevata duttilità, bassa densità, ottima resistenza termica e all'abrasione ed un basso costo.

A seconda della disposizione dei gruppi metile CH_3, il PP può essere (Figura 5.8):

- isotattico (PP-I);
- sindiotattico (PP-S, catene in parte cristalline);
- atattico (PP-A/PP-R, stessa consistenza della gomma non vulcanizzata, scarso interesse commerciale, usato prevalentemente come additivo).

Tra le principali composizioni chimiche sussistono differenze di natura termica e meccanica. Infatti, il polipropilene omopolimero presenta una densità leggermente superiore alla variante copolimero (rispettivamente 0.905 g/cm^3 *e* 0.897 g/cm^3). Inoltre risulta avere modulo elastico, durezza e sforzo massimo più elevati. Il più interessante dal punto di vista commerciale e pratico è il PP isotattico. Presenta una densità di 900 kg/m^3 ed il punto di fusione è oltre i 165 °C. Possiede inoltre ottime proprietà fisiche, chimiche e meccaniche.

A seconda della sua natura chimica, il polipropilene si suddivide in:

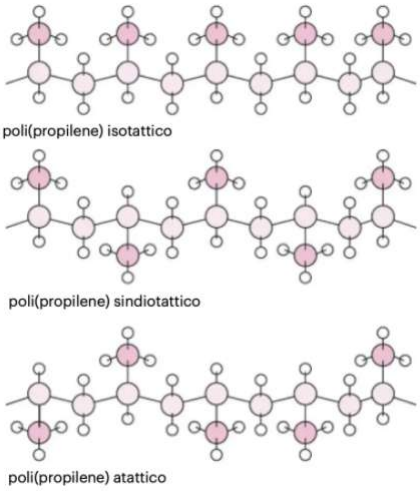

Figura 5.8. Stereostrutture del polipropilene

- polipropilene omopolimero (PP-H) – unità ripetitive del propilene. Buon rapporto prestazioni/costo, elevata fragilità nelle applicazioni a basse temperature (gradi ad elevata rigidità);
- polipropilene copolimero (PP-C) – unità di propilene + unità di etilene; materiale più resistente a basse temperature, più flessibile (gradi meno rigidi dell'omopolimero);
- polipropilene copolimero random o statistico (racoPP) – più resistente del PP-H, buona trasparenza soprattutto a bassi spessori (gradi trasparenti);

Il polipropilene ha diverse proprietà che lo rendono adatto a sostituire vetro, metalli, cartoni e altri polimeri. Sviluppi tecnici più recenti hanno creato gradi più rigidi, chiari e trasparenti. Grazie a ciò, si possono sostituire materiali più costosi, come ABS, PS, PET, PC e TPE, col polipropilene. Queste proprietà includono:

- bassa densità (risparmio di peso);
- elevata rigidità;
- resistenza al calore;
- inerzia chimica;
- proprietà barriera al vapore (protezione degli alimenti);
- buona trasparenza;
- buon equilibrio impatto / rigidità;

- elasticità (applicazioni di film e fibre);
- buona proprietà della cerniera (ad esempio quando un coperchio e una scatola sono realizzati insieme, per le scatole di DVD);
- alta lucentezza (aspetto);
- facile da saldare;
- riciclabilità.

Grazie alle caratteristiche sopra riportate, il polipropilene viene trasformato in film per imballaggi e in fibre per tappeti e abbigliamento. Inoltre, è utilizzato per articoli stampati a iniezione che vanno dai paraurti delle auto alle ciotole per i piatti e può essere estruso in tubi. Questo polimero presenta un'eccellente resistenza all'umidità e una buona resistenza chimica agli acidi, agli alcali e ai solventi, ma non resiste agli idrocarburi aromatici, quali il benzene, e agli idrocarburi clorurati, come il tetracloruro di carbonio. Rispetto al PE, il PP non resiste all'ossidazione ad elevate temperature. Il PP non assorbe umidità ma risulta permeabile alla CO_2, per questo motivo non viene impiegato nel beverage.

Il PP si può trasformare tramite additive manufacturing, estrusione, filatura, soffiaggio, stampaggio ad iniezione e rotazionale, termoformatura, e può essere modificato sia per incrementarne le proprietà sia al fine di conferirgliene altre. In genere si impiegano gli additivi funzionali, le cariche, i mezzi coloranti e i rinforzi.

La tabella 5.15 mostra i risultati della prova di trazione. Le proprietà meccaniche di questi compositi in PP e rinforzati con nanoclays non subiscono una netta variazione paragonabile all'aumento della concentrazione di argilla ($\rho_{clay} = 1.9\ g/cm^3$). Si ricorda che le caratteristiche meccaniche del polipropilene preso in considerazione sono:

- densità: $\rho_{PP} = 1.145\ g/cm^3$;
- modulo di Young: $E_{PP} = 1.56\ GPa$;
- coefficiente di Poisson: $\nu_{PP} = 0.35$.

5.1.10 Matrice polimerica rinforzata con nanocellulosa

I materiali rinnovabili sono quei materiali che possono essere fabbricati o generati abbastanza rapidamente da tenere il passo con la velocità con cui vengono utilizzati. Essi possono essere realizzati con prodotti naturali o prodotti sintetici e spesso includono prodotti riciclati. Sono, inoltre, materiali sostenibili, come ad esempio la cellulosa, il chitosano, l'amido, il collagene, le proteine di soia e la caseina. Queste materie prime sono abbondanti e biodegradabili e vengono utilizzate per realizzare prodotti diversi come adesivi e cartone. L'uso di materiali rinnovabili è molto importante per impedire il rilascio di grandi quantità di anidride carbonica nell'atmosfera in modo da ridurre il riscaldamento globale.

Come componente scheletrico più importante nelle piante, la cellulosa è una materia prima polimerica quasi inesauribile con struttura e proprietà affascinanti. Formato dalla

wt% clay	E [GPa]	ρ $[g/cm^3]$	ν	G [GPa]
0 (PP)	1.56	1.145	0.350	0.578
1	1.70	1.153	0.336	0.636
3	1.72	1.168	0.277	0.673
5	1.81	1.183	0.281	0.706
7	1.92	1.198	0.289	0.745
9	1.96	1.213	0.313	0.746
11	1.83	1.228	0.359	0.673
13	2.26	1.243	0.357	0.833
15	2.27	1.258	0.333	0.851

Tabella 5.15. Matrice polimerica in Polipropilene rinforzata con nanoargilla

connessione ripetuta di blocchi costitutivi di D-glucosio, l'omopolimero lineare a catena rigida altamente funzionalizzato è caratterizzato dalla sua idrofilia, chiralità, biodegradabilità, ampia capacità di modificazione chimica e formazione di versatili morfologie di fibre semicristalline. La cellulosa è il polimero organico più diffuso ed è considerata una fonte quasi inesauribile di materia prima per la crescente domanda di prodotti ecocompatibili e biocompatibili. Il potenziale della cellulosa è enorme e c'è ancora molto da scoprire su di essa.

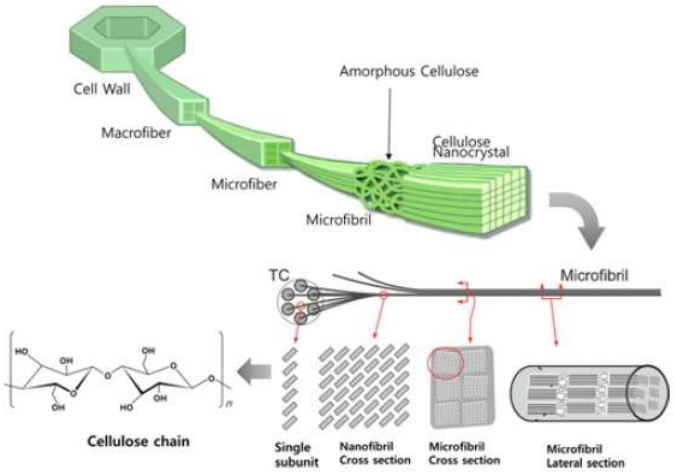

Figura 5.9. Struttura gerarchica della cellulosa

La cellulosa può essere estratta da legno, piante, batteri e alghe. La Figura 5.9 mostra una struttura gerarchica di cellulosa propria del legno. Le pareti cellulari del legno sono realizzate con macrofibre di cellulosa, emicellulosa e lignina, che formano un composito di fibre di cellulosa. Le macrofibre sono composte da microfibrille, che sono formate con

nanofibrille di cellulosa che hanno una dimensione della sezione trasversale di 20-100 nm con una lunghezza della fibra pari a 100-200 nm. È interessante notare che le nanofibrille di cellulosa hanno una parte cristallina e una parte amorfa in sequenza. La parte cristallina della cellulosa è quasi impossibile da rompere a causa del forte legame idrogeno dei gruppi idrossilici nella cellulosa. Piuttosto il cristallino di cellulosa ha diversi polimorfi: cellulosa I, II, III, IV. La cellulosa I è la cellulosa cristallina prodotta naturalmente da una varietà di organismi, a volte indicata come cellulosa naturale. La sua struttura è termodinamicamente metastabile e può essere convertita in cellulosa II o III. La cellulosa II è la struttura cristallina più stabile e può essere prodotta mediante rigenerazione e mercerizzazione. D'altra parte, le parti amorfe della cellulosa sono relativamente facili da rompere. Pertanto, l'estrazione della nanocellulosa dalle risorse naturali include il pretrattamento delle risorse naturali e la rottura di parti amorfe di cellulosa in modo da estrarre la nanocellulosa sottoforma di nanofibra di cellulosa (CNF) e nanocristalli di cellulosa (CNC). CNC e CNF hanno proprietà uniche tra cui alto modulo elastico, stabilità dimensionale, basso coefficiente di dilatazione termica, eccezionale potenziale di rinforzo e trasparenza. La nanocellulosa è altamente cristallina con un modulo di Young molto alto (150 GPa), che può mostrare proprietà meccaniche molto forti rispetto ad altri materiali. La tabella 5.16 mostra il confronto delle proprietà dei materiali della cellulosa con altri materiali.

Materiale	Resistenza a trazione [GPa]	Modulo di Young [GPa]	Densità $[g/cm^3]$	Resistenza a trazione/Densità	Modulo di Young/Densità
CNC	7.5	145	1.6	4.7	90.6
Fibra di vetro	4.8	86	2.5	1.9	34.4
Filo di acciaio	4.1	207	7.8	0.5	26.5
Kevlar	3.8	130	1.4	2.7	92.9
Grafite	21	410	2.2	9.5	186
CNT	11-73	270 - 970	1.0	11 - 73	270 - 970

Tabella 5.16. Confronto delle proprietà dei materiali di cellulosa

Tuttavia, l'estrazione di CNF e CNC dalle risorse naturali non è facile perché ci sono varie risorse e composizioni, così come la formazione di cellulosa è diversa. L'estrazione dei prodotti della nanocellulosa richiede un processo a più stadi che coinvolge vigorose operazioni chimiche e/o meccaniche. Ad esempio sono stati sperimentati trattamenti chimici, raffinamenti meccanici, omogeneizzazione e frantumazione della polpa imbevuta d'acqua in presenza di azoto liquido.

Le proprietà meccaniche delle cellulose variano in base alle loro fonti naturali, come mostrato nella tabella 5.17. Le fibre di cellulosa provenienti dalle stesse fonti presentano anche differenti proprietà causate da un ambiente di crescita diverso per le piante e dal rapporto compositivo tra cellulosa, emicellulosa e lignina. Inoltre, le tecniche di disintegrazione alterano le proporzioni e la rigidità meccanica anche dalle stesse fonti naturali. Un aspect ratio più elevato dei materiali di rinforzo di solito aumenta sia la rigidità che il trasferimento delle sollecitazioni dei compositi, mentre l'uniformità della dispersione nella

matrice diventa più scarsa. La rigidità delle fibre naturali come la cellulosa è gravemente influenzata dalla cristallinità e dall'ordinamento molecolare, mentre la forza della fibra migliora aumentando il contenuto di cellulosa. La forza delle fibre non dipende fortemente dall'ordinamento strutturale ma dai difetti interni delle strutture.

Fibra	Resistenza a trazione [MPa]	Allungamento a rottura [%]	Modulo di Young [MPa]
Cotone	264 - 654	3.0 - 7.0	4980-10920
Lana	120 - 174	25 - 35	2340-3420
Seta	252 - 528	20 - 25	7320-11220
Flex	300 - 900	2.7 - 3.2	24000
Juta	342 - 672	1.7 - 1.8	43800
Sisal	444 - 552	2.0 - 2.5	-
Ramia	348 - 816	3.6 - 3.8	53400

Tabella 5.17. Confronto delle proprietà meccaniche delle fibre naturali

Le tecniche di elaborazione per i nanocompositi di cellulosa includono la colata in soluzione, che rappresenta una delle tecniche più comuni per la fabbricazione del biopolimero in quanto economica e semplice, l'estrusione allo stato fuso, l'electron-spinning ed altro ancora. Ogni metodo ha vantaggi e svantaggi unici come l'interazione tra matrice e fibre, allineamento delle fibre lunghe, efficacia di trasferimento dello stress e dispersione delle nanofibre nella matrice. Inoltre, parametri di lavorazione come temperatura, velocità di colata, tensione molecolare alle interfacce, rapporto di carico dei nanorinforzi di cellulosa e trattamenti di ricottura influenzano fortemente le prestazioni meccaniche complessive dei compositi di cellulosa. Pertanto, la scelta di metodi e condizioni di lavorazione appropriate per l'ampia gamma di cellulose e i materiali di matrice è importante per ottenere la qualità del composito desiderata.

L'orientamento delle CNF gioca un ruolo critico nelle prestazioni meccaniche. Come mostrato in Figura 5.10, se le nanofibre di cellulosa sono situate nella direzione trasversale con le sollecitazioni esterne, le sollecitazioni di esercizio non vengono effettivamente trasferite o distribuite verso le CNF, e questo squilibrio genera prestazioni meccaniche anche degradanti aggiungendo i rinforzi CNF.

Intrinsecamente le cellulose sono idrofile, e ciò ostacola la compatibilità interfacciale con la maggior parte delle matrici polimeriche idrofobiche. Pertanto, per anni sono stati impiegati trattamenti superficiali con vari agenti di accoppiamento per abbassare le tensioni associative interfacciali. Riformando le superfici idrofobiche sulle nanocellulose, la bagnatura interfacciale e le interazioni con le matrici polimeriche vengono migliorate per ottenere prestazioni meccaniche più elevate. Per elaborare i compositi PP/CNF è stato utilizzato l'agente di accoppiamento innestato di anidride maleica (MAPP), ed i compositi risultati mostrano un incremento della resistenza meccanica di oltre il 50%.

I biopolimeri come il chitosano, il PLA, l'amido sono ampiamente utilizzati per produrre compositi di cellulosa perché essi possono rendere l'intero composito biodegradabile

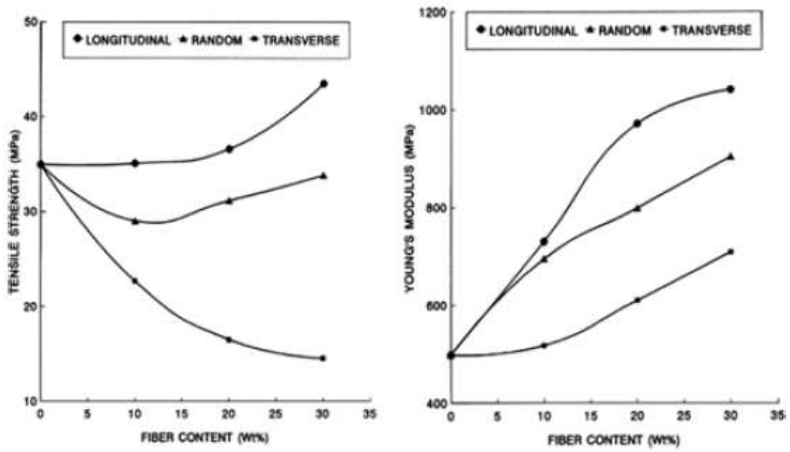

Figura 5.10. Effetto dell'orientamento delle CNF sulla resistenza a trazione e sul modulo di Young

ed ecologico evitando le risorse dai combustibili fossili. Il biopolimero stesso di solito ha scarse proprietà meccaniche rispetto a quelle dei polimeri sintetici, quindi le loro applicazioni erano limitate ai prodotti di base. Pertanto, si è cercato di rafforzare i nanomateriali senza sacrificare i vantaggi ambientali dei biopolimeri per migliorare la versatilità meccanica. Le CNF sono uno dei materiali di rinforzo migliori per i biopolimeri grazie alla loro intrinseca biocompatibilità, rinnovabilità, biodegradabilità ed universalità. A differenza dei materiali carboniosi tra cui nanotubi di carbonio, grafite e grafene, le CNF possono essere funzionalizzate senza rompere le strutture della spina dorsale molecolare, che facilitano la dispersione uniforme o il forte legame alla matrice nei compositi polimerici. Gli attributi principali delle CNF come rinforzi includono una rigidità specifica estremamente elevata ed un elevato aspect ratio (diametro/lunghezza), che promuovono un trasferimento efficiente del carico dalla matrice ai rinforzo CNF. Pertanto, combinate con elevate proprietà meccaniche, le CNF vengono evidenziate come materiali di rinforzo ecologici per la trasformazione da biopolimeri deboli a biocompositi ingegneristici forti per circa 20 anni dopo che le CNF sono state estratte dai tunicati. La tabella 5.18 presenta esempi di nanocompositi polimero-CNF biodegradabili e le loro proprietà meccaniche con variabile contenuto di CNF ($\rho_{cellulosa} = 1.6\ g/cm^3$, $\nu_{cellulosa} = 0.377$).

Compositi alcool polivinilico-CNF: l'alcol polivinilico (PVA) è un polimero sintetico biodegradabile le cui proprietà uniche includono la termoplasticità, la solubilità in acqua, la semicristallinità, la non tossicità, la trasparenza e la biocompatibilità. I gruppi funzionali idrossilici, sia sul PVA che sulle CNF, rendono il PVA un popolare candidato a matrice nei compositi polimero-CNF. L'aggiunta del solo 5% di CNF al PVA raddoppia il modulo di Young del composito rispetto al polimero puro. Nel complesso, esiste una grande variazione nell'efficacia dei rinforzi CNF nella matrice PVA. Possibili fattori per

Cellulosa (risorsa)	wt%	E [GPa]	ρ $[g/cm^3]$	ν	G [GPa]
Alcol polivinilico (PVA): $\rho = 1.19\ g/cm^3$ $\nu = 0.44$					
CNF (curava)	5	1.600	1.210	0.437	0.557
CNF (MCC)	5	4.000	1.210	0.437	1.392
CNF (pulp)	60	1.022	1.436	0.402	0.364
CNF (banana)	3	2.940	1.202	0.438	1.022
CNF (aloe vera)	10	7.990	1.231	0.434	2.786
CNF (flax)	5	0.536	1.210	0.437	0.186
CNF (cotton)	5	42.00	1.210	0.437	14.61
Acido polilattico (PLA): $\rho = 1.24\ g/cm^3$ $\nu = 0.33$					
CNF (flax)	2.5	1.480	1.249	0.331	0.556
CNF (flax)	5	2.170	1.258	0.332	0.815
CNF (pulp)	5	3.600	1.258	0.332	1.351
CNF (bamboo)	2	2.200	1.247	0.331	0.826
CNF (pulp)	10	4.700	1.276	0.335	1.760
Ossido di polietilene (PEO): $\rho = 1.125\ g/cm^3$ $\nu = 0.41$					
CNC (MCC)	20	0.060	1.220	0.403	0.021
CNC	1	0.072	1.130	0.410	0.025
CNF	4	0.051	1.144	0.409	0.018
CNC	7	0.937	1.158	0.408	0.333
CNF	7	1.727	1.158	0.408	0.613
Chitosano: $\rho = 1\ g/cm^3$ $\nu = 0.3$					
CNF	10	1.627	1.060	0.308	0.622
CNC	5	2.971	1.030	0.303	1.140

Tabella 5.18. Matrice polimerica rinforzata con nanocellulosa. MCC = cellulosa microcristallina; CNF = nanofibre di cellulosa; CNC = nanocristalli di cellulosa

questa variazione includono il pretrattamento, gli allineamenti, l'isolamento e la funzionalizzazione chimica delle CNF, nonché le condizioni di produzione del composito e le fonti naturali delle CNF.

Compositi acido polilattico-CNF: l'acido polilattico (PLA) è un biopolimero termoplastico rinnovabile ottenuto da materiali agricoli, come il mais, tramite fermentazione dell'acido lattico. La versatilità del PLA è semplificata da un'ampia gamma di applicazioni in imballaggi, beni di consumo, parti automobilistiche, stampa 3D e impianti biomedici. Le principali carenze delle proprietà del PLA sono la debole tenacità e la bassa stabilità termica. Pertanto, sono in corso ricerche attive per migliorare le carenze del PLA incorporando riempitivi rinforzanti come la nanocellulosa. Il modulo di Young dei compositi con il 5% di CNF aumenta del 47% rispetto al PLA puro. Sebbene tutti abbiano aumentato la rigidità dei compositi PLA, il composito rinforzato con le CNF ottenute dalla cellulosa microcristallina mostra l'incremento maggiore, grazie al trasferimento efficiente del carico.

Compositi chitosano-CNF: il chitosano è uno dei polisaccaridi derivati dalla deacetilazione della chitina, tra le cui proprietà vi è la non tossicità, la biodegradabilità e la biocompatibilità. Gli effetti delle diverse concentrazioni delle CNF e glicerolo (plastificante) nel chitosano indicano che le proprietà meccaniche sono più alte con un contenuto di CNF pari al 5%.

5.1.11 Matrice polimerica in HDPE rinforzata con CNF

Grazie alle loro eccellenti prestazioni meccaniche, nonché alla loro elevata area superficiale specifica e all'elevato aspect ratio, una notevole attenzione è rivolta alle nanofibre di cellulosa (CNF) come materiale di rinforzo per la plastica. Inoltre, la temperatura di lavorazione di questi polimeri è inferiore a 200 °C, che è inferiore alla temperatura di deterioramento termico delle CNF. Pertanto, le CNF sono un buon candidato come rinforzo per queste materie plastiche e hanno attirato un grande interesse da parte dell'industria automobilistica, degli elettrodomestici, dei materiali da costruzione e dell'imballaggio. Tuttavia, tutte queste plastiche sono idrofobe e apolari o debolmente polari, mentre le CNF sono fortemente idrofile e polari perché contengono tre gruppi idrossilici per unità ripetitiva (anidroglucosio). Pertanto, è necessario migliorare l'interazione tra CNF e polimeri per realizzare elevate prestazioni meccaniche di CNF nei compositi polimerici. In generale, ci sono due approcci per migliorare l'interazione tra CNF e polimeri: uno è usare compatibilizzanti che collegano CNF e polimeri, l'altro approccio è la modifica chimica della superficie delle CNF. Si è fatto uso del metodo di rinforzo della resina termoplastica mediante CNF modificati chimicamente e nanocristalli di cellulosa (CNC).

In questa sezione sono stati incorporati sei gruppi di esteri alifatici progettati sistematicamente con strutture lineari, cicliche e ramificate sulla superficie delle CNF (Figura 5.11). Le CNF esterificate sono state estruse allo stato fuso con l'HDPE (contenuto di CNF del 10% in peso) e stampati a iniezione, studiando poi la dispersibilità delle CNF nell'HDPE e l'efficienza del rinforzo CNF nei campioni di HDPE stampati a iniezione.

Le immagini della tomografia computerizzata a raggi X dell'HDPE rinforzato con CNF esterificate sono mostrate in Figura 5.12 insieme alle immagini dell'HDPE rinforzato con CNF non modificato e dell'HDPE puro ($\rho_{HDPE} = 0.92\ g/cm^3$, $E_{HDPE} = 1.2\ GPa$, $\nu_{HDPE} = 0.46$).

Il modulo di Young e la resistenza a trazione dei campioni stampati a iniezione sono confrontati in tabella 5.19. Il contenuto di cellulosa è fissato al 10% in peso per confrontare l'effetto della modifica superficiale delle CNF. L'aggiunta delle CNF acetilate aumenta il modulo di Young dell'HDPE da 1.20 a 2.25 GPa. L'effetto dell'acetilazione non è significativo se confrontato con l'HDPE rinforzato con CNF non trattate. Come mostrato in Figura 5.12, le CNF(Ac) non si disperdono bene nell'HDPE. Questa scarsa affinità delle CNF(Ac) per l'HDPE è la ragione principale della bassa efficienza di rinforzo. L'aumento della lunghezza della catena alchilica migliora l'efficienza del rinforzo meccanico delle CNF. Le CNF(Myr) raggiungono un modulo di Young di 2.60 GPa, che è circa 2 volte quello dell'HDPE puro. L'aumento dell'affinità con l'aumento della lunghezza della catena alchilica si traduce in una buona dispersione delle CNF e quindi aumenta l'area di interfase tra le CNF e l'HDPE, contribuendo all'elevata efficienza di rinforzo dell'HDPE. Tuttavia,

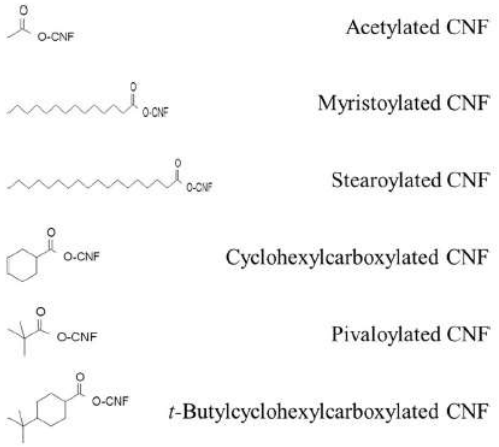

Figura 5.11. Strutture chimiche delle sostanze chimiche incorporate

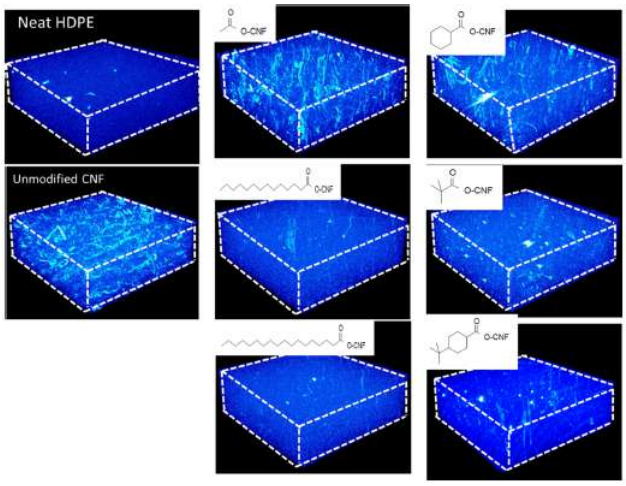

Figura 5.12. Strutture chimiche delle sostanze chimiche incorporate

aumentando ulteriormente la lunghezza della catena alchilica, come con le CNF(Ste), diminuisce il modulo di Young del composito, sebbene si abbia la migliore dispersibilità delle CNF. È possibile che la maggiore lunghezza della catena plastifica l'HDPE a causa dei gruppi funzionali flessibili e ingombranti. L'introduzione di gruppi funzionali rigidi è stata quindi valutata utilizzando acidi grassi ciclici da confrontare con acidi grassi lineari. Le CNF(Cyc) aumentano il modulo di Young dell'HDPE a 2.78 GPa e, in modo interessante, superiore a quello dell'HDPE rinforzato con CNF(Myr). Come mostrato in Figura 5.12,

	wt%	E [GPa]	ρ $[g/cm^3]$	ν	G [GPa]
HDPE	0	1.20	1.200	0.460	0.411
CNF(Ac)/HDPE	9.5	2.25	0.985	0.452	0.775
CNF(Myr)/HDPE	11.2	2.60	0.996	0.451	0.896
CNF(Ste)/HDPE	10.3	2.42	0.990	0.451	0.834
CNF(Cyc)/HDPE	10.6	2.78	0.992	0.451	0.958
CNF(Piv)/HDPE	11.2	3.32	0.996	0.451	1.144
CNF(t-BuC)/HDPE	10.4	2.96	0.991	0.451	1.020
CNF non modificate/HDPE	10.7	2.08	0.993	0.451	0.717

Tabella 5.19. Matrice polimerica in HDPE rinforzata con CNF. CNF(Ac) = acetil anhydride + pyridine; CNF(Myr) = myristoyl chloride + pyridine; CNF(Ste)= steroyl chloride + pyridine; CNF(Cyc) = cyclohexanecarbonyl chloride + pyridine; CNF(Piv) = pivaloyl chloride + pyridine; CNF(t-BuC) = t-butylcyclohexanecarbonyl chloride + pyridine

le CNF(Cyc) mostrano una scarsa disperdibilità in HDPE. Pertanto, le strutture di acidi grassi ciclici rigidi inibiscono efficacemente la deformazione delle molecole di HDPE e ottengono una maggiore efficienza di rinforzo rispetto alle strutture di acidi grassi lineari indipendentemente dalla loro scarsa disperdibilità. È stato quindi studiato l'effetto dell'aggiunta di un gruppo butilico terziario alla struttura degli acidi grassi ciclici. Sebbene l'introduzione di un gruppo butilico terziario nel cicloesano migliori la dispersibilità delle CNF nell'HDPE, il grado di miglioramento delle proprietà meccaniche è relativamente piccolo. Un'interessante efficienza di rinforzo è stata ottenuta con le CNF(Piv). L'HDPE rinforzato con le CNF(Piv) mostra il modulo di Young più alto, pari a 3.32 GPa. Tenendo conto che il modulo di Young dell'HDPE puro è 1.20 GPa, l'efficienza di rinforzo delle CNF(Piv) è due volte superiore a quella delle CNF(Ste), che mostra la migliore dispersibilità in HDPE. La dispersibilità delle CNF(Piv) non corrisponde alle CNF(Myr) ed alle CNF(Ste). Tuttavia, le CNF(Piv) forniscono il modulo di Young più alto tra le CNF modificate.

Capitolo 6

Risultati e discussione

6.1 Analisi statica e dinamica

In questo capitolo vengono svolte le analisi statica e dinamica di sei differenti geometrie, come mostrato in Figura 6.1, per indagare i possibili benefici dell'introduzione di CNT come rinforzi. La piastra quadrata ha dimensioni a = b = 1 m, con una pressione trasversale bisinusoidale (m = n = 1) applicata alla sommità con ampiezza $P_z = 10000\ N = 10000\ Pa$, e si considerano i rapporti di spessore $a/h = 5,\ 10,\ 20,\ 50,\ 100$; Il pannello a guscio cilindrico ha raggio di curvatura $R_\alpha = 10\ m$ e raggio di curvatura R_β infinito in direzione β, è soggetto alla sommità ad un carico sinusoidale trasversale (ampiezza $P_z = 10000\ N = 191.08\ Pa$ e numero di semionde m = n = 1). Le dimensioni sono $a = \pi/3 * R_\alpha$ e $b = 20\ m$, vengono analizzati i seguenti rapporti di spessore: $R_\alpha/h = 5,\ 10,\ 20,\ 50,\ 100$; Il pannello a guscio sferico possiede raggi di curvatura $R_\alpha = R_\beta = 10\ m$ ed è soggetto alla sommità ad un carico sinusoidale trasversale (ampiezza $P_z = 10000\ N = 91.28\ Pa$ e numero di semionde m = n = 1). Le dimensioni sono $a = b = \pi/3 * R_\alpha$, e si considerano i rapporti di spessore $R_\alpha/h = 5,\ 10,\ 20,\ 50,\ 100$. Si considerano le stesse configurazioni geometriche rispettivamente anche per le strutture sandwich. Infine, tutte le strutture prese in esame sono semplicemente appoggiate, e nel codice di calcolo si fa uso di un numero di strati matematici pari ad N = 100 per le strutture monostrato ed N = 300 per le strutture sandwich.

Ogni geometria include differenti percentuali volumetriche di nanorinforzi dispersi uniformemente all'interno della matrice polimerica (polimetilmetacrilato e polietilene ad alta densità) o metallica (lega di alluminio). La piastra quadrata monostrato è prodotta in PMMA rinforzato rispettivamente con il 10%, 13.38%, 16.73% e 20% di nanotubi di carbonio, come mostrato in tabella 5.1. Il pannello a guscio cilindrico viene testato nel caso in cui sia composto da un unico strato in HDPE puro, successivamente rinforzato con una percentuale di CNT crescente: 50%, 60%, 70% (vedi tabella 5.4). Il pannello a guscio sferico viene invece realizzato in lega di alluminio AA5049 rinforzata con l'addizione dello 0.05% di nanotubi di carbonio a parete multipla e della medesima quantità di MWCNT rivestiti con nanoparticelle di TiC (tabella 5.10). La piastra quadrata sandwich ha un'anima in HDPE con spessore $h_c = 0.6h$ (dove h_c è lo spessore dell'anima ed h è lo spessore

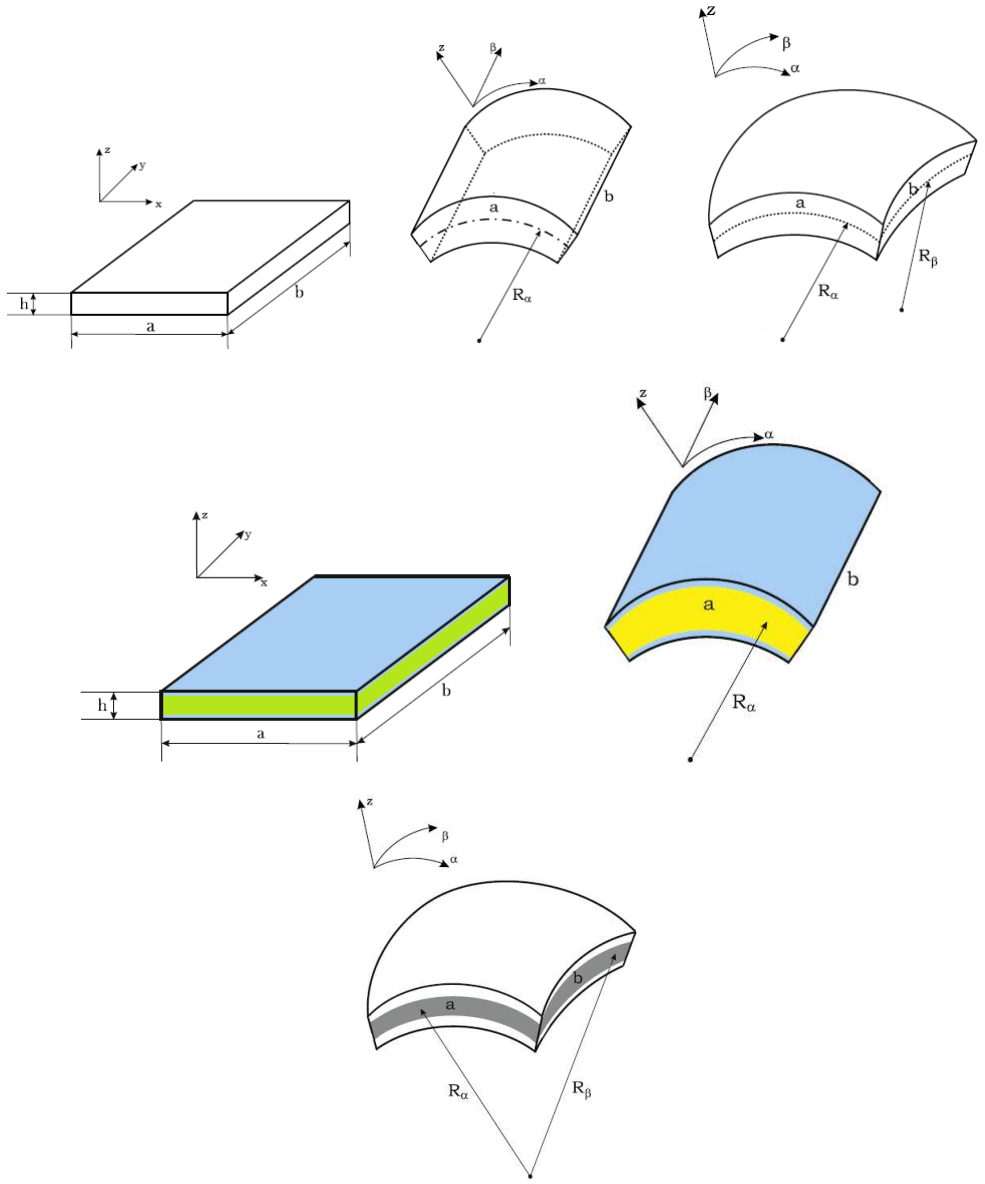

Figura 6.1. Geometrie considerate per le valutazioni e i benchmark: (a) piastra quadrata, (b) pannello a guscio cilindrico, (c) pannello a guscio sferico, (d) piastra sandwich quadrata, (e) pannello sandwich a guscio cilindrico, (f) pannello sandwich a guscio sferico

totale) e due pelli esterne in lega di alluminio isotropa AA5049 rinforzata con lo 0.05% di nanotubi di carbonio a parete multipla rivestiti con nanoparticelle di TiC (vedi tabella 5.10) con spessore $h_s = 0.2h$ (dove h_s indica lo spessore di ciascuna pelle). Durante gli esperimenti viene mantenuto fisso il materiale che caratterizza le facce esterne, mentre si

procede con la variazione del core, disperdendo all'interno del polimero le seguenti percentuali in volume di nanotubi di carbonio: 50%, 60%, 70% (vedi tabella 5.4). Si procede identicamente con il pannello sandwich a guscio cilindrico, in modo da mettere in evidenza l'effetto della variazione del materiale, e quindi della differente rigidezza, del core sulla rigidezza del composito totale. Nello specifico, il pannello sandwich a guscio cilindrico ha un'anima in HDPE (vedi tabella 5.4) con spessore $h_c = 0.6h$ (dove h_c è lo spessore dell'anima ed h è lo spessore totale) e due pelli esterne in lega di alluminio isotropa AA5049 rinforzata con lo 0.05% di nanotubi di carbonio a parete multipla rivestiti con nanoparticelle di TiC (vedi tabella 5.10) con spessore $h_s = 0.2h$ (dove h_s indica lo spessore di ciascuna pelle). Infine, si analizza un pannello sandwich a guscio sferico, il quale presenta un'anima in HDPE puro (vedi tabella 5.4) con spessore $h_c = 0.6h$ (dove h_c è lo spessore dell'anima ed h è lo spessore totale) e due pelli esterne in lega di alluminio isotropa AA5049 con spessore $h_s = 0.2h$ (dove h_s indica lo spessore di ciascuna pelle). In questo caso si è deciso di modificare il materiale delle facce del sandwich, considerando l'aggiunta dello 0.05% di nanotubi di carbonio a parete multipla e dello 0.05% di MWCNT rivestiti con nanoparticelle di TiC (vedi tabella 5.10). Così facendo, si è studiata l'influenza della variazione delle proprietà meccaniche delle pelli, attraverso il cambiamento del materiale caratteristico, sulla rigidezza del composito.

Per quanto riguarda l'analisi dinamica, vengono proposti 22 diversi benchmark per mostrare un'esaustiva panoramica dell'analisi delle vibrazioni libere di piastre e gusci compositi nanorinforzati: piastra quadrata in PMMA + 10% di CNT (vedi tabella 6.2), piastra quadrata in PMMA + 13.38% di CNT (vedi tabella 6.3), piastra quadrata in PMMA + 16.73% di CNT (vedi tabella 6.4), piastra quadrata in PMMA + 20% di CNT (vedi tabella 6.5), pannello a guscio cilindrico in HDPE puro (vedi tabella 6.6), pannello a guscio cilindrico in HDPE + 50% di CNT (vedi tabella 6.7), pannello a guscio cilindrico in HDPE + 60% di CNT (vedi tabella 6.8), pannello a guscio cilindrico in HDPE + 70% di CNT (vedi tabella 6.9), pannello a guscio sferico in lega di alluminio (vedi tabella 6.10), pannello a guscio sferico in lega di alluminio + 0.05% di CNT (vedi tabella 6.11), pannello a guscio sferico in lega di alluminio + 0.05% di CNT e TiC (vedi tabella 6.12), piastra quadrata sandwich con core in HDPE puro (vedi tabella 6.14), piastra quadrata sandwich con core in HDPE + 50% di CNT (vedi tabella 6.14), piastra quadrata sandwich con core in HDPE + 60% di CNT (vedi tabella 6.14), piastra quadrata sandwich con core in HDPE + 70% di CNT (vedi tabella 6.14), pannello sandwich a guscio cilindrico con core in HDPE puro (vedi tabella 6.6), pannello sandwich a guscio cilindrico con core in HDPE + 50% di CNT (vedi tabella 6.6), pannello sandwich a guscio cilindrico con core in HDPE + 60% di CNT (vedi tabella 6.6), pannello sandwich a guscio cilindrico con core in HDPE + 70% di CNT (vedi tabella 6.6), pannello sandwich a guscio sferico con pelli in lega di alluminio (vedi tabella 6.6), pannello sandwich a guscio sferico con pelli in lega di alluminio + 0.05% di CNT (vedi tabella 6.6), pannello sandwich a guscio sferico con pelli in lega di alluminio + 0.05% di CNT e TiC (vedi tabella 6.6). Le prime tre frequenze circolari in forma adimensionale $\bar{\omega} = \omega a^2/h\sqrt{\rho/E_0}$ sono calcolati nelle tabelle 6.2 - 6.26 per varie coppie di numeri di semionda (m, n) e diversi rapporti di spessore: per i casi monostrato l'adimensionalizzazione è fatta rispetto alla densità e al modulo elastico dei rispettivi materiali isotropi stessi; per le configurazioni a sandwich di piastra e panello a guscio cilindrico si è utilizzata l'adimensionalizzazione rispetto ai valori di densità e modulo di

Young del materiale delle pelli esterne (lega di alluminio rinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC); per il pannello sandwich a guscio sferico è stata effettuta l'adimensionalizzazione rispetto al modulo elastico e alla densità del materiale delle facce di partenza (lega di alluminio). I modi di vibrazione riportati nelle figure presenti nelle appendici sono dati in termini di valori adimensionali come $u^* = U_k / |U_{max}|$, $v^* = V_k / |V_{max}|$, $w^* = W_k / |W_{max}|$.

6.1.1 Piastra quadrata

Nella tabella 6.1 sono riportati gli spostamenti e le sollecitazioni per piastre spesse e sottili calcolati adoperando il modello 3D. Si nota facilmente, osservando in particolar modo i valori degli spostamenti, che l'incremento della rigidezza avviene quando i filler di rinforzo vengono introdotti in percentuale maggiore, portando l'aggiunta del 20% di CNT a rappresentare la situazione più vantaggiosa.

La Figura 6.2 mostra l'andamento dello spostamento trasversale attraverso lo spessore della piastra, mettendo in risalto il miglioramento delle prestazioni meccaniche dovuto all'introduzione in percentuale crescente dei nanotubi di carbonio. Ciò è valido sia per le piastre spesse (a/h = 5) che per quelle sottili (a/h = 100).

Dalle tabelle 6.2 - 6.5 è possibile osservare i risultati delle analisi dinamiche ottenuti per piastre monostrato quadrate isotrope spesse e sottili (benchmark 1-4), attraverso il calcolo dei primi tre modi di vibrazione per diverse combinazioni di numeri di semionda (m, n) e differenti rapporti di spessore. La piastra è quadrata ed isotropa, perciò le frequenze circolari adimensionali per i numeri di semionda (1, 2) sono uguali a quelle per (2, 1). Ogni modalità di vibrazione aumenta con l'incrementare del numero di semionde, difatti il valore di frequenza minore si ottiene per il primo modo nel caso di numeri di semionda pari a m = n = 1.

6.1.2 Guscio cilindrico

I valori degli spostamenti e delle sollecitazioni per pannelli a guscio cilindrico spessi e sottili presenti in tabella 6.6 mettono in luce, anche in questo caso, che la dispersione di nanofiller all'interno della matrice in polietilene ad alta densità provoca un netto miglioramento della rigidezza, in particolare l'aumento della percentuale di CNT è direttamente proporzionale all'incremento delle proprietà meccaniche di questo materiale.

La Figura 6.3 mostra l'andamento dello spostamento trasversale attraverso lo spessore del guscio cilindrico, evidenziandone il cambiamento positivo, sia nel caso di gusci cilindrici spessi ($R_\alpha/h = 5$) che gusci cilindrici sottili ($R_\alpha/h = 100$), delle prestazioni meccaniche causato dall'aggiunta di CNT.

Nelle tabelle 6.7 - 6.10 vengono forniti i primi tre modi di vibrazione del pannello a guscio cilindrico per diverse combinazioni di numeri di semionda (m, n) e diversi rapporti di spessore (benchmark 5-8). Il guscio è isotropo ma i valori delle frequenze sono sempre differenti per ogni coppia di (m, n) a causa della geometria caratterizzata da diverse dimensioni a e b e raggio di curvatura in direzione α. I modi di vibrare di questa tipologia geometrica hanno un comportamento diverso rispetto a quello delle piastre, e ciò è dovuto alla curvatura del guscio cilindrico.

a/h	5	10	20	50	100
	PMMA + 10% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-7}m]$	-1.3997	-5.7565	-23.204	-145.35	-581.57
$w(0)$ $[10^{-7}m]$	5.5865	38.961	300.10	4638.1	37047
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[MPa]$	0.0543	0.2072	0.8195	5.1058	20.414
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	10000	10000	10000	10000	10000
$\sigma_{xz}(0)$ $[MPa]$	0.0119	0.0238	0.0477	0.1194	0.2387
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-7}]$	4.3974	18.085	72.897	456.62	1827.0
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-7}]$	0.6100	0.6036	0.6018	0.6012	0.6012
	PMMA + 13.38% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-7}m]$	-1.0645	-4.3717	-17.616	-110.33	-441.46
$w(0)$ $[10^{-7}m]$	4.2358	29.565	227.78	3520.7	28121
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[MPa]$	0.0541	0.2063	0.8158	5.0830	20.323
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	10000	10000	10000	10000	10000
$\sigma_{xz}(0)$ $[MPa]$	0.0119	0.0238	0.0477	0.1194	0.2387
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-7}]$	3.3443	13.734	55.341	346.61	1386.9
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-7}]$	0.4629	0.4581	0.4568	0.4564	0.4563
	PMMA + 16.73% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-7}m]$	-0.85167	-3.4935	-14.073	-88.136	-352.65
$w(0)$ $[10^{-7}m]$	3.3806	23.611	181.94	2812.4	22464
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[MPa]$	0.0539	0.2055	0.8128	5.0640	20.247
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	10000	10000	10000	10000	10000
$\sigma_{xz}(0)$ $[MPa]$	0.0119	0.0238	0.0477	0.1194	0.2387
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-7}]$	2.6756	10.975	44.212	276.89	1107.9
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-7}]$	0.3696	0.3660	0.3649	0.3646	0.3645
	PMMA + 20% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-7}m]$	-0.7189	-2.9450	-11.859	-74.266	-297.15
$w(0)$ $[10^{-7}m]$	2.8454	19.888	153.29	2369.7	18928
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[MPa]$	0.0536	0.2045	0.8091	5.0411	20.156
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	10000	10000	10000	10000	10000
$\sigma_{xz}(0)$ $[MPa]$	0.0119	0.0238	0.0477	0.1194	0.2387
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-7}]$	2.2586	9.2519	37.258	233.31	933.51
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-7}]$	0.3113	0.3083	0.3074	0.3072	0.3071

Tabella 6.1. Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con CNT

6.1.3 Guscio sferico

Come accaduto nei casi precedentemente presi in esame, anche il pannello a guscio sferico in lega di alluminio vede migliorata la propria rigidezza con l'aggiunta, seppur minima, di nanorinforzi quali i CNT e le nanoparticelle di carburo di titanio. Ciò è visibile in tabella

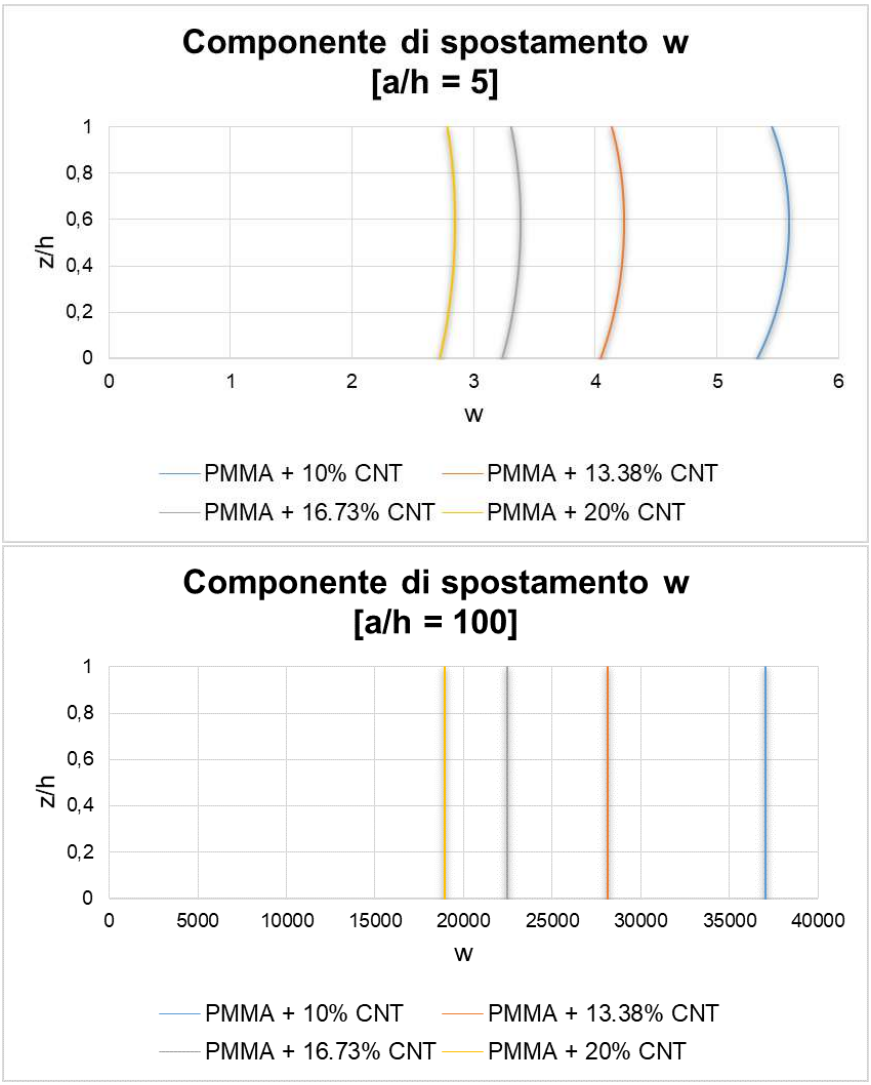

Figura 6.2. Andamento dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore del guscio sferico al variare della percentuale di rinforzo [$*10^{-7}$]

6.11, grazie allo studio dei valori degli spostamenti e delle sollecitazioni.

Osservando la Figura 6.4, in particolar modo la tendenza dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore del guscio sferico, si nota chiaramente come l'addizione di nanorinrzi all'interno della lega metallica migliori il comportamento meccanico del composito, sia che esso sia caratterizzato da una geometria sottile ($R_\alpha/h = 100$), che da una geometria spessa ($R_\alpha/h = 5$).

In tabella 6.12 vengono riportati i risultati delle analisi dinamiche per tutte e tre i gusci sferici studiati (benchmark 9-11), al variare dello spessore e per diverse combinazioni di

a/h	5	10	20	50	100
PMMA + 10% CNT					
	m = 1, n = 1				
I modo	5.3614	5.8584	6.0117	6.0574	6.0640
II modo	13.554	27.109	54.218	135.54	271.09
III modo	23.424	47.191	94.543	236.47	472.97
	m = 1, n = 2				
I modo	11.726	13.975	14.833	15.110	15.152
II modo	21.431	42.863	85.726	214.31	428.63
III modo	36.421	74.350	149.36	373.84	747.81
	m = 2, n = 1				
I modo	11.726	13.975	14.833	15.110	15.152
II modo	21.431	42.863	85.726	214.31	428.63
III modo	36.421	74.350	149.36	373.84	747.81
	m = 2, n = 2				
I modo	16.956	21.445	23.438	24.124	24.229
II modo	27.109	54.218	108.44	271.09	542.18
III modo	45.150	93.697	188.76	472.81	945.88

Tabella 6.2. Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 10% di CNT

numeri di semionda (m, n). La geometria del guscio qui considerata ha gli stessi raggi di curvatura nelle direzioni α e β e le stesse dimensioni a e b. Per questo motivo le considerazioni fatte per la piastra quadrata sono valide anche in questi tre ultimi benchmark: le frequenze per (1, 2) e (2, 1) sono le stesse in quanto il guscio, oltre che simmetrico, è anche isotropo. Ogni modo di vibrare aumenta parallelamente all'incrementare dei numeri di semionda e la frequenza minore risulta corrispondere al primo modo nel caso m = n = 1 . In ogni caso, i raggi di curvatura hanno un ruolo fondamentale nell'analisi dei modi di vibrazione, i quali sono resi complicati dall'accoppiamento dei raggi di curvatura stessi.

Osservando ancora la tabella 6.12, appare chiaro che i valori delle frequenze circolari adimensionali siano uguali per tutti e tre i benchmark realizzati con una matrice in lega di alluminio, ciò è dovuto al fatto che l'adimensionalizzazione delle frequenze circolari fa riferimento al modulo elastico e alla densità del materiale, i quali risultano essere molto simili tra loro (vedi tabella 5.10).

6.1.4 Piastra quadrata sandwich

Nella tabella 6.13 vengono mostrati i valori, ottenuti tramite modello 3D, degli spostamenti e delle sollecitazioni per piastre sandwich spesse e sottili. Soffermandosi attentamente sui moduli degli spostamenti, si deduce che il miglioramento della rigidezza del composito complessivo è tanto maggiore quanto lo è la rigidezza del core del sandwich.

a/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
PMMA + 13.38% CNT					
	m = 1, n = 1				
I modo	5.3526	5.8462	5.9982	6.0435	6.0501
II modo	13.585	27.170	54.339	135.85	271.70
III modo	23.382	47.087	94.328	235.93	471.88
	m = 1, n = 2				
I modo	11.713	13.950	14.801	15.076	15.117
II modo	21.479	42.959	85.918	214.79	429.59
III modo	36.383	74.201	149.02	372.98	746.09
	m = 2, n = 1				
I modo	11.713	13.950	14.801	15.076	15.117
II modo	21.479	42.959	85.918	214.79	429.59
III modo	36.383	74.201	149.02	372.98	746.09
	m = 2, n = 2				
I modo	16.944	21.410	23.385	24.070	24.174
II modo	27.170	54.339	108.68	271.70	543.39
III modo	45.140	93.526	188.35	471.73	943.70

Tabella 6.3. Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 13.38% di CNT

Dalla Figura 6.5 è più chiaro l'effetto del core sulla rigidezza del composito, in particolar modo come la dispersione uniforme di nanotubi di carbonio all'interno della matrice polimerica dell'anima migliori il comportamento meccanico del composito, sia che esso sia caratterizzato da una geometria sottile (a/h = 100), che da una geometria spessa (a/h = 5).

Le tabelle 6.14 - 6.17 contengono i risultati conseguiti tramite le analisi dinamiche di piastre sandwich quadrate spesse e sottili (benchmark 12-15), attraverso il calcolo dei primi tre modi di vibrazione per diverse combinazioni di numeri di semionda (m, n) e differenti rapporti di spessore. La piastra è quadrata ed i tre strati (il core e le due facce esterne) sono isotropi, perciò le frequenze circolari adimensionali per i numeri di semionda (1, 2) corrispondono a quelle per (2, 1). Ciascun modo di vibrare risulta incrementare di pari passo all'aumento del numero di semionde, portando il valore di frequenza minore al caso del primo modo per numeri di semionda pari a m = n = 1.

6.1.5 Guscio cilindrico sandwich

I risultati degli spostamenti e delle sollecitazioni per pannelli sandwich a guscio cilindrico con spessori limitati ed elevati visibili in tabella 6.18 sottolineano, altresì nel caso in esame, che il crescente inserimento di particelle di rinforzo all'interno della matrice del materiale del core influisce positivamente sulla modifica della rigidezza del pannello composito.

a/h	5	10	20	50	100
PMMA + 16.73% CNT					
	m = 1, n = 1				
I modo	5.3455	5.8362	5.9872	6.0322	6.0387
II modo	13.610	27.221	54.441	136.10	272.21
III modo	23.347	47.003	94.153	235.48	470.99
	m = 1, n = 2				
I modo	11.703	13.929	14.775	15.048	15.088
II modo	21.520	43.040	86.079	215.20	430.40
III modo	36.352	74.079	148.75	372.29	744.68
	m = 2, n = 1				
I modo	11.703	13.929	14.775	15.048	15.088
II modo	21.520	43.040	86.079	215.20	430.40
III modo	36.352	74.079	148.75	372.29	744.68
	m = 2, n = 2				
I modo	16.935	21.382	23.345	24.025	24.129
II modo	27.221	54.441	108.88	272.21	544.41
III modo	45.132	93.387	188.01	470.85	941.93

Tabella 6.4. Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 16.73% di CNT

Da un'esamina della Figura 6.6, che illustra la tendenza dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore del pannello sandwich a guscio cilindrico, è possibile concludere che, come nel caso della piastra sandwich, l'effetto dell'aumento della rigidezza del core del sandwich sulla rigidezza del prodotto finale è quello di aumentarne le caratteristiche meccaniche. Ciò si verifica per entrambi i casi: geometria sottile ($R_\alpha/h = 100$) e geometria spessa ($R_\alpha/h = 5$).

Nelle tabelle 6.19 - 6.22 sono riportati i primi tre modi di vibrare del pannello sandwich a guscio cilindrico per differenti combinazioni di numeri di semionda (m, n) e vari rapporti di spessore (benchmark 16-19). Il guscio è composto da 3 strati isotropi, ma i valori delle frequenze sono sempre differenti per ognuna delle coppie di semionde considerate (m, n) a causa della geometria caratterizzata da diverse dimensioni a e b e raggio di curvatura in direzione α. I modi di vibrare di questa tipologia geometrica assumono un comportamento diverso rispetto a quello delle piastre, e ciò è causato dalla curvatura che contraddistingue il guscio cilindrico.

6.1.6 Guscio sferico sandwich

In tabella 6.23 si mostrano i valori dei risultati ottenuti dalle analisi statiche effettuate sui pannelli sandwich a guscio sferico, in particolare vengono sottolineati gli spostamenti e le sollecitazioni in modo da mettere in evidenza l'andamento della rigidezza del pannello in

a/h	5	10	20	50	100
PMMA + 20% CNT					
	m = 1, n = 1				
I modo	5.3372	5.8244	5.9743	6.0189	6.0253
II modo	13.641	27.282	54.564	136.41	272.82
III modo	23.306	46.904	93.947	234.96	469.95
	m = 1, n = 2				
I modo	11.692	13.904	14.744	15.015	15.055
II modo	21.568	43.137	86.274	215.68	431.37
III modo	36.315	73.936	148.43	371.47	743.04
	m = 2, n = 1				
I modo	11.692	13.904	14.744	15.015	15.055
II modo	21.568	43.137	86.274	215.68	431.37
III modo	36.315	73.936	148.43	371.47	743.04
	m = 2, n = 2				
I modo	16.924	21.349	23.298	23.973	24.075
II modo	27.282	54.564	109.13	272.82	545.64
III modo	45.122	93.222	187.62	469.82	939.85

Tabella 6.5. Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 20% di CNT

funzione della variazione del materiale delle pelli esterne, rendondole via via maggiormente prestazionali meccanicamente. E' dunque possibile notare come essa aumenti con l'effetto del rinforzo sulle facce, mantenendo invariato il core.

L'andamento dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore del pannello sandwich a guscio sferico, mostrato in Figura 6.7, evidenzia l'effetto delle pelli sulla rigidezza del sandwich completo, ovvero aumentando la rigidezza delle facce esterne, seppur con una minima percentuale di nanorinforzo, ne consegue un miglioramento della rigidezza complessiva del materiale, che esso sia caratterizzato sia da uno spessore sottile ($R_\alpha/h = 100$), sia da uno spessore elevato ($R_\alpha/h = 5$).

Un report dei risultati delle analisi dinamiche per tutte e tre le configurazioni di pannello sandwich a guscio sferico studiati (benchmark 20-22), al variare dello spessore e per diverse combinazioni di numeri di semionda (m, n), è visibile nelle tabelle 6.24 - 6.26. La geometria del guscio è costituita dagli stessi valori di raggi di curvatura nelle direzioni α e β e le stesse dimensioni nel piano a e b. Per questo motivo, essendo il guscio sferico, e quindi simmetrico, e composto da 3 strati isotropi, le frequenze per numeri di semionde (1, 2) e (2, 1) corrispondono tra loro. Ogni modo di vibrare è caratterizzato da un valore che cresce in concomitanza all'aumentare dei numeri di semionda e la frequenza minore risulta corrispondere al primo modo nel caso m = n = 1 . Come già detto, nell'analisi dei modi di vibrazione un ruolo basilare è ricoperto dai raggi di curvatura, l'accoppiamento dei quali complica proprio le modalità di vibrare.

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
	HDPE				
$u(h/2)$ $[m]$	-0.0023	0.0038	0.0972	0.6243	1.5493
$w(0)$ $[m]$	0.0753	0.3626	1.5534	6.1080	13.330
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	428.80	1383.6	4171.5	11762	22145
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	88.779	77.976	72.480	80.167	87.083
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	81.721	133.84	157.64	102.03	55.900
$\epsilon_{xx}(h/2)$	0.0072	0.0322	0.1209	0.4168	0.8616
$\epsilon_{zz}(0)$	-0.0081	-0.0450	-0.1369	-0.3325	-0.5602
	HDPE + 50% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-8}m]$	-3.5851	3.3210	114.95	742.55	1842.9
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	92.167	445.35	1896.7	7395.7	16104
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	409.07	1332.0	4043.5	11514	21852
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	191.08	191.08	191.08	191.08	191.08
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	81.700	132.98	155.21	99.521	54.392
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-8}]$	9.2464	40.217	149.10	508.99	1049.7
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-8}]$	2.6914	7.1276	-45.757	-191.16	-421.48
	HDPE + 60% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-8}m]$	-2.1158	1.1569	56.629	367.98	913.59
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	46.669	225.99	958.65	3716.6	8080.5
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	393.71	1292.2	3947.3	11333	21640
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	191.08	191.08	191.08	191.08	191.08
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	81.703	132.39	153.56	97.828	53.378
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-8}]$	4.8101	20.645	75.911	257.46	530.15
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-8}]$	1.4789	-3.1057	-20.993	-87.851	-193.68
	HDPE + 70% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-8}m]$	-1.2712	0.3390	29.119	190.54	473.33
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	24.673	119.73	506.05	1952.0	4238.0
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	378.21	1252.4	3853.0	11160	21440
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	191.08	191.08	191.08	191.08	191.08
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	81.723	131.87	152.07	96.328	52.483
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-8}]$	2.6081	11.059	40.362	136.09	279.85
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-8}]$	0.8431	-1.3745	-9.9554	-41.827	-92.239

Tabella 6.6. Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con CNT

Appare chiaro come l'utilizzo di un materiale più resistente, tramite l'aggiunta dei nanotubi di carbonio all'interno della matrice in lega di alluminio, per la realizzazione delle facce superficiali, renda il sandwich meno rigido, come dimostrato dalla diminuzione dei valori della frequenza di vibrazione, la quale è direttamente proporzionale proprio alla

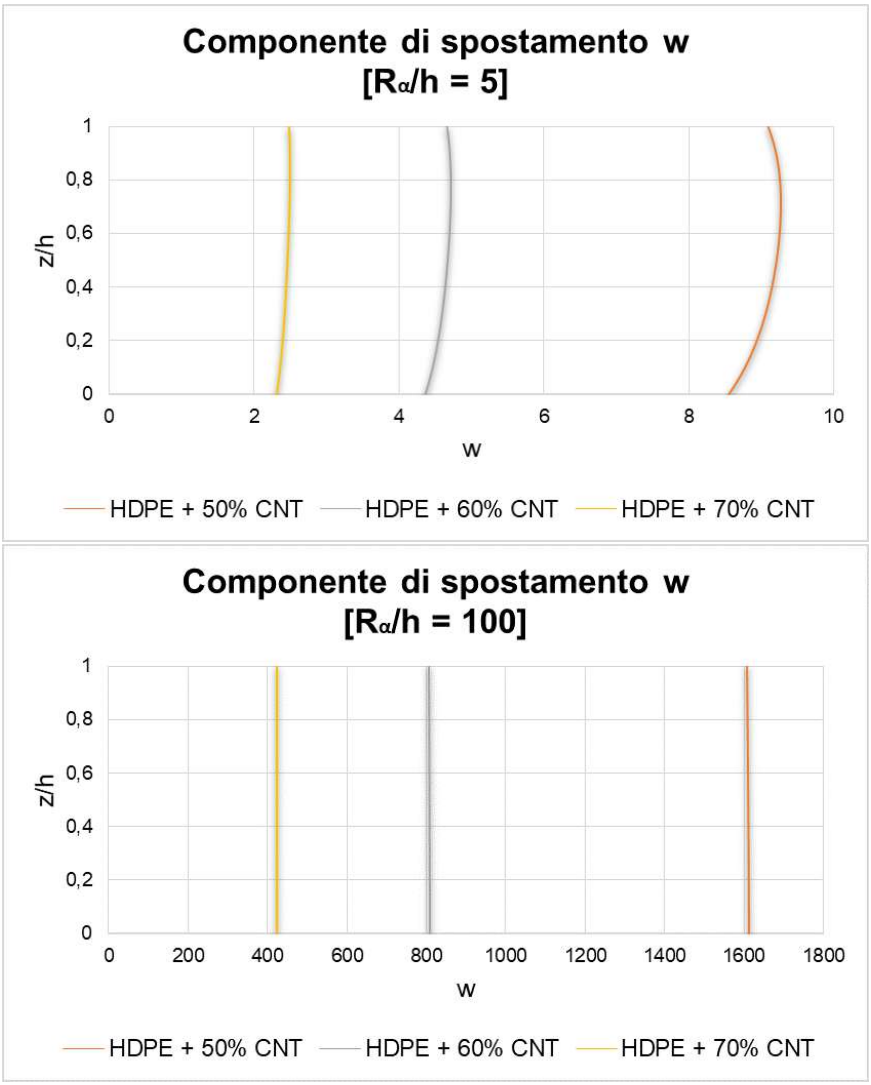

Figura 6.3. Andamento dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore del guscio sferico al variare della percentuale di rinforzo [$*10^{-7}$]

rigidezza.

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
HDPE					
	m = 1, n = 1				
I modo	13.095	17.154	23.591	47.024	89.943
II modo	23.326	46.609	93.194	232.97	465.93
III modo	39.766	81.481	163.80	410.08	820.33
	m = 1, n = 2				
I modo	32.088	45.887	56.330	75.969	117.83
II modo	42.995	85.968	171.92	429.79	859.58
III modo	65.953	148.19	302.15	758.99	1519.0
	m = 2, n = 1				
I modo	17.768	22.842	26.668	37.721	62.040
II modo	29.126	58.182	116.31	290.75	581.49
III modo	48.365	101.24	204.28	511.88	1024.1
	m = 2, n = 2				
I modo	35.234	51.247	62.748	78.275	110.33
II modo	46.413	92.768	185.49	463.70	927.38
III modo	68.361	158.95	325.38	818.05	1637.4

Tabella 6.7. Guscio cilindrico in HDPE

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
HDPE + 50% CNT					
	m = 1, n = 1				
I modo	13.034	17.030	23.474	46.969	89.932
II modo	23.628	47.218	94.416	236.02	472.04
III modo	39.513	80.499	161.62	404.46	809.05
	m = 1, n = 2				
I modo	32.085	45.600	55.803	75.456	117.49
II modo	43.557	87.095	174.18	435.43	870.86
III modo	66.658	147.11	298.49	748.86	1498.5
	m = 2, n = 1				
I modo	17.701	22.641	26.407	37.513	61.918
II modo	29.502	58.942	117.84	294.56	589.12
III modo	48.293	100.13	201.63	504.95	1010.2
	m = 2, n = 2				
I modo	35.254	50.947	62.137	77.602	109.83
II modo	47.016	93.982	187.92	469.78	939.55
III modo	69.212	157.96	321.53	807.18	1615.3

Tabella 6.8. Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 50% di CNT

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
HDPE + 60% CNT					
	m = 1, n = 1				
I modo	12.994	16.948	23.395	46.933	89.926
II modo	23.870	47.706	95.392	238.47	476.93
III modo	39.325	79.822	160.13	400.65	801.39
	m = 1, n = 2				
I modo	32.095	45.410	55.449	75.110	117.26
II modo	44.007	87.995	175.98	439.94	879.87
III modo	67.198	146.32	295.98	741.99	1484.5
	m = 2, n = 1				
I modo	17.660	22.507	26.231	37.374	61.836
II modo	29.802	59.549	119.06	297.61	595.21
III modo	48.225	99.366	199.82	500.24	1000.7
	m = 2, n = 2				
I modo	35.283	50.751	61.725	77.149	109.50
II modo	47.498	94.952	189.87	474.64	949.27
III modo	69.884	157.23	318.87	799.79	1600.3

Tabella 6.9. Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 60% di CNT

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
HDPE + 70% CNT					
	m = 1, n = 1				
I modo	12.961	16.876	23.326	46.902	89.922
II modo	24.120	48.208	96.399	240.98	481.97
III modo	39.146	79.212	158.80	397.25	794.58
	m = 1, n = 2				
I modo	32.116	45.252	55.137	74.805	117.06
II modo	44.470	88.924	177.84	444.59	889.17
III modo	67.731	145.57	293.72	735.86	1472.2
	m = 2, n = 1				
I modo	17.627	22.389	26.076	37.251	61.765
II modo	30.113	60.176	120.31	300.76	601.50
III modo	48.147	98.667	198.20	496.05	992.25
	m = 2, n = 2				
I modo	35.322	50.586	61.363	76.748	109.20
II modo	47.995	95.953	191.87	479.65	959.30
III modo	70.570	156.53	316.48	793.20	1586.9

Tabella 6.10. Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 70% di CNT

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
	Al				
$u(h/2)$ $[10^{-8}m]$	0.0226	1.0463	3.8469	12.374	26.434
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	4.0029	11.049	24.779	63.548	126.99
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	414.18	833.06	1413.1	2844.2	5141.9
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	91.280	91.280	91.280	91.280	91.280
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	67.907	53.441	31.051	12.870	6.4385
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-8}]$	0.3422	0.7303	1.2678	2.5940	4.7233
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-8}]$	-0.0912	-0.3252	-0.7719	-2.0452	-4.1366
	Al + 0.05% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-8}m]$	0.0188	0.8715	3.2043	10.307	22.018
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	3.3342	9.2034	20.640	52.932	105.78
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	414.18	833.06	1413.1	2844.2	5141.9
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	91.280	91.280	91.280	91.280	91.280
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	67.907	53.441	31.051	12.870	6.4385
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-8}]$	0.2850	0.6083	1.0560	2.1607	3.9343
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-8}]$	-0.0759	-0.2709	-0.6430	-1.7036	-3.4456
	Al + 0.05% (CNT + Ti)				
$u(h/2)$ $[10^{-8}m]$	0.0169	0.7823	2.8762	9.2518	19.764
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	2.9929	8.2612	18.526	47.513	94.947
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	2.9929	8.2612	18.526	47.513	94.947
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	91.280	91.280	91.280	91.280	91.280
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	67.907	53.441	31.051	12.870	6.438
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-8}]$	0.2558	0.5460	0.9479	1.9395	3.5315
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-8}]$	-0.0682	-0.2432	-0.5771	-1.5292	-3.0928

Tabella 6.11. Guscio sferico in lega di Alluminio rinforzato con CNT

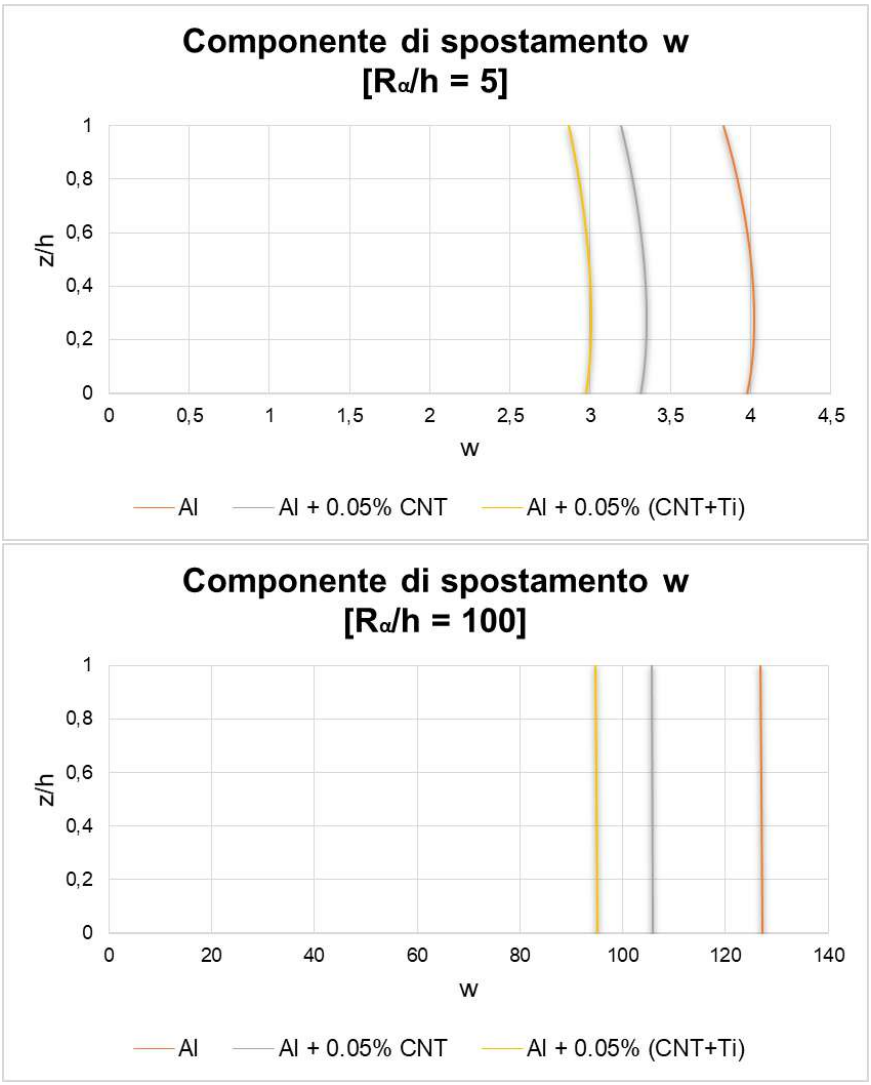

Figura 6.4. Andamento dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore del guscio sferico al variare della percentuale di rinforzo [$*10^{-8}$]

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
Al, Al + 0.05% CNT, Al + 0.05% (CNT + Ti)					
	m = 1, n = 1				
I modo	6.9549	11.553	21.486	52.457	104.54
II modo	14.140	28.467	57.024	142.62	285.26
III modo	25.190	51.434	103.36	258.74	517.57
	m = 1, n = 2				
I modo	12.430	16.965	25.564	55.568	108.45
II modo	22.342	45.008	90.162	225.50	451.04
III modo	38.064	78.723	158.59	397.23	794.68
	m = 2, n = 1				
I modo	12.430	16.965	25.564	55.568	108.45
II modo	22.342	45.008	90.162	225.50	451.04
III modo	38.064	78.723	158.59	397.23	794.68
	m = 2, n = 2				
I modo	17.547	23.385	31.186	58.847	110.76
II modo	28.241	56.928	114.05	285.24	570.52
III modo	46.969	98.530	198.98	498.72	997.80

Tabella 6.12. Guscio sferico in lega di Alluminio rinforzato con CNT

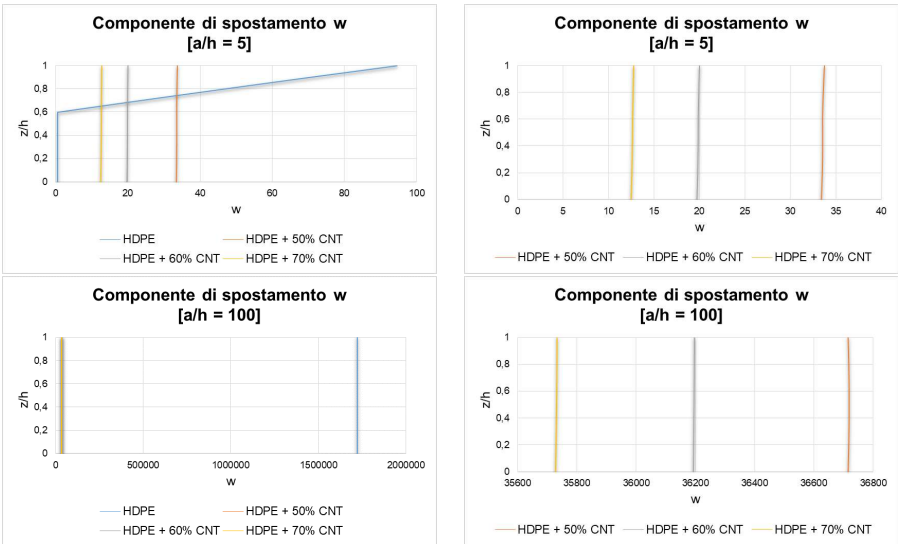

Figura 6.5. Andamento dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore della piastra quadrata sandwich al variare della percentuale di rinforzo $[*10^{-7}]$

a/h	5	10	20	50	100
	Core in HDPE				
$u(h/2)$ $[10^{-5}m]$	-0.2779	-1.0920	-3.5652	-14.354	-54.511
$w(0)$ $[10^{-5}m]$	2.1934	17.685	141.64	2201.3	17267
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[MPa]$	1.2648	4.9564	16.170	65.091	247.17
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	9998.8	9998.8	9999.2	10000	10015
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	0.7126	5.7259	45.819	711.81	5581.0
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-5}]$	0.8729	3.4307	11.200	45.096	171.25
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-5}]$	38.055	573.07	5696.7	13660	14159
	Core in HDPE + 50% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-6}m]$	-0.3103	-0.7473	-2.4487	-14.332	-56.770
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	3.4315	10.295	42.620	485.08	3671.9
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[MPa]$	0.1456	0.3438	1.1152	6.5035	25.745
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	10000	10000	10000	10000	10000
$\sigma_{xz}(0)$ $[10^3Pa]$	8.4142	18.821	38.782	97.782	195.80
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-6}]$	0.9750	2.3477	7.6927	45.026	178.35
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-6}]$	2.1450	2.0414	2.0110	2.0022	2.0009
	Core in HDPE + 60% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-6}m]$	-0.2252	-0.6486	-2.3385	-14.165	-56.404
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	2.0296	6.9530	35.527	465.35	3619.7
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[MPa]$	0.1070	0.2990	1.0652	6.4278	25.580
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	10000	10000	10000	10000	10000
$\sigma_{xz}(0)$ $[10^3Pa]$	9.0899	19.287	39.165	98.333	196.79
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-6}]$	0.7075	2.0377	7.3466	44.502	177.20
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-6}]$	1.1604	1.1150	1.1019	1.0981	1.0975
	Core in HDPE + 70% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-6}m]$	-0.1802	-0.5979	-2.2731	-14.001	-55.888
$w(0)$ $[10^{-6}m]$	1.2923	5.3139	31.993	453.33	3573.3
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[MPa]$	0.0866	0.2760	1.0356	6.3535	25.346
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	10000	10000	10000	10000	10000
$\sigma_{xz}(0)$ $[10^3Pa]$	9.5007	19.633	39.591	99.206	198.48
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-6}]$	0.5661	1.8784	7.1412	43.987	175.58
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-6}]$	0.6467	0.6271	0.6214	0.6198	0.6196

Tabella 6.13. Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforato con CNT

a/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
Core in HDPE					
	m = 1, n = 1				
I modo	49.818	52.937	53.659	53.859	53.887
II modo	109.05	326.72	751.95	1954.3	3929.2
III modo	118.89	423.33	1203.1	3401.1	6918.9
	m = 1, n = 2				
I modo	103.00	128.59	133.25	134.50	134.68
II modo	117.30	408.46	1107.7	3056.0	6195.8
III modo	121.51	462.68	1560.8	5193.6	10848
	m = 2, n = 1				
I modo	103.00	128.59	133.25	134.50	134.68
II modo	117.30	408.46	1107.7	3056.0	6195.8
III modo	121.51	462.68	1560.8	5193.6	10848
	m = 2, n = 2				
I modo	120.24	199.27	211.75	214.98	215.44
II modo	121.65	436.22	1306.9	3823.2	7816.0
III modo	122.68	474.94	1692.6	6341.5	13604

Tabella 6.14. Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE puro

a/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
Core in HDPE + 50% CNT					
	m = 1, n = 1				
I modo	2.3880	3.9178	5.4521	6.3948	6.5761
II modo	10.087	21.308	43.117	108.13	216.35
III modo	12.684	35.190	73.812	186.54	373.64
	m = 1, n = 2				
I modo	4.2762	7.1248	11.222	15.187	16.209
II modo	12.658	32.833	67.784	170.82	342.01
III modo	13.985	47.983	114.18	294.07	590.34
	m = 2, n = 1				
I modo	4.2762	7.1248	11.222	15.187	16.209
II modo	12.658	32.833	67.784	170.82	342.01
III modo	13.985	47.983	114.18	294.07	590.34
	m = 2, n = 2				
I modo	5.8807	9.5521	15.671	23.200	25.579
II modo	12.651	40.349	85.233	215.88	432.52
III modo	15.632	50.738	140.76	370.83	746.18

Tabella 6.15. Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 50% di CNT

a/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
Core in HDPE + 60% CNT					
	m = 1, n = 1				
I modo	3.0865	4.7362	5.9380	6.4956	6.5896
II modo	10.596	21.672	43.568	109.07	218.19
III modo	15.822	36.630	74.842	188.09	376.47
	m = 1, n = 2				
I modo	5.4648	9.0938	13.078	15.799	16.355
II modo	15.904	33.897	68.711	172.39	344.96
III modo	17.115	54.612	117.14	296.96	595.03
	m = 2, n = 1				
I modo	5.4648	9.0938	13.078	15.799	16.355
II modo	15.904	33.897	68.711	172.39	344.96
III modo	17.115	54.612	117.14	296.96	595.03
	m = 2, n = 2				
I modo	7.3429	12.346	18.945	24.632	25.982
II modo	17.136	42.385	86.688	217.97	436.30
III modo	18.984	63.289	146.52	375.07	752.38

Tabella 6.16. Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 60% di CNT

a/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
Core in HDPE + 70% CNT					
	m = 1, n = 1				
I modo	3.8327	5.3711	6.2132	6.5370	6.5879
II modo	10.968	22.140	44.379	111.01	222.05
III modo	17.757	37.702	76.187	190.98	382.10
	m = 1, n = 2				
I modo	6.9384	11.002	14.359	16.097	16.409
II modo	16.997	34.847	70.091	175.50	351.08
III modo	22.258	58.116	119.86	301.73	604.04
	m = 2, n = 1				
I modo	6.9384	11.002	14.359	16.097	16.409
II modo	16.997	34.847	70.091	175.50	351.08
III modo	22.258	58.116	119.86	301.73	604.04
	m = 2, n = 2				
I modo	9.2709	15.331	21.484	25.382	26.148
II modo	21.033	43.872	88.559	221.95	444.06
III modo	22.761	71.027	160.81	381.38	763.91

Tabella 6.17. Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 70% di CNT

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
	Core in HDPE				
$u(h/2)$ $[10^{-7}m]$	0.3466	1.3175	3.2998	9.0258	17.958
$w(0)$ $[10^{-7}m]$	2.6734	6.9792	14.896	37.551	74.883
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	5712.0	11913	22249	50818	95117
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	191.08	191.08	191.08	191.08	191.08
$\sigma_{xz}(0)$ $[10^{-3}Pa]$	1.0899	4.0809	13.758	70.985	247.73
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-7}]$	0.3961	0.9461	1.9217	4.6535	8.8967
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-7}]$	4.7810	23.652	99.193	611.47	2285.0
	Core in HDPE + 50% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-8}m]$	0.9966	2.8774	7.7333	31.566	79.222
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	14.045	34.549	86.088	302.65	687.60
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	1896.7	3555.3	8184.0	25291	51549
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	191.08	191.08	191.08	191.08	191.08
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	34.028	70.559	116.60	122.78	79.598
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-8}]$	1.2422	2.5466	6.1149	20.503	44.671
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-8}]$	3.9339	2.8478	1.0220	-4.8003	-14.688
	Core in HDPE + 60% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-8}m]$	0.6147	1.8051	5.9189	29.911	76.970
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	9.9186	25.467	73.651	291.75	670.02
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	1385.9	2878.2	7567.1	24801	50420
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	191.08	191.08	191.08	191.08	191.08
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	46.071	90.472	139.95	130.40	80.242
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-8}]$	0.8652	1.9387	5.4128	19.913	43.599
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-8}]$	2.0998	1.3948	0.0185	-5.0627	-13.700
	Core in HDPE + 70% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-8}m]$	0.3317	1.0600	4.7260	28.247	73.444
$w(0)$ $[10^{-8}m]$	6.7281	19.130	65.086	278.53	641.11
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	1017.9	2411.0	7097.3	23932	48417
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	191.08	191.08	191.08	191.08	191.08
$\sigma_{xz}(0)$ $[Pa]$	55.844	104.85	153.89	132.32	79.027
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-8}]$	0.5927	1.5228	4.9186	19.102	41.782
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-8}]$	1.1446	0.6986	-0.3765	-4.7267	-12.054

Tabella 6.18. Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforato con CNT

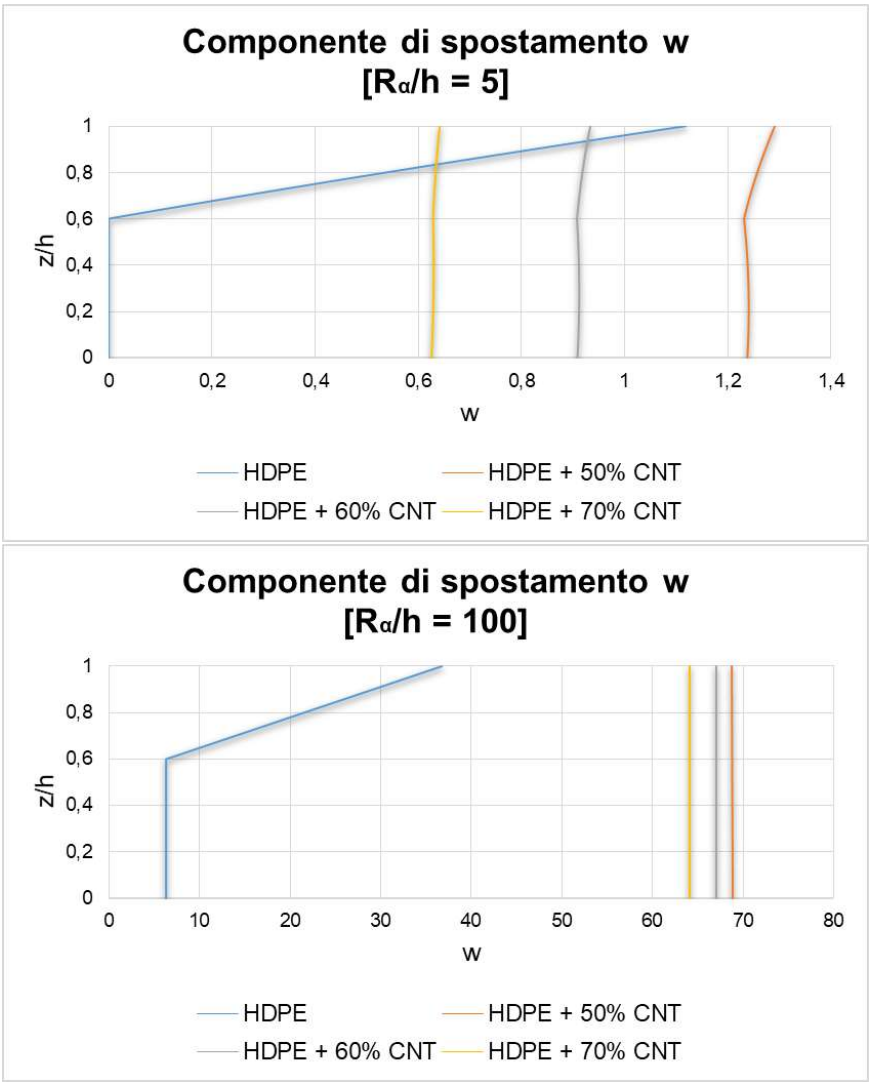

Figura 6.6. Andamento dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore del pannello sandwich a guscio cilindrico al variare della percentuale di rinforzo $[*10^{-7}]$

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
Core in HDPE					
	m = 1, n = 1				
I modo	117.35	183.21	290.75	656.68	1291.5
II modo	127.28	447.18	1207.8	3321.3	6730.0
III modo	134.70	506.36	1705.2	5631.6	11741
	m = 1, n = 2				
I modo	134.78	419.71	558.69	896.11	1581.3
II modo	141.14	507.54	1735.2	5866.7	1228.6
III modo	149.39	533.87	2005.8	9095.3	21024
	m = 2, n = 1				
I modo	129.68	218.18	270.41	465.98	852.51
II modo	132.38	476.49	1415.4	4104.5	8379.0
III modo	135.88	518.36	1845.8	6812.2	14547
	m = 2, n = 2				
I modo	136.07	452.51	602.45	859.52	1412.6
II modo	142.15	512.27	1785.4	6265.6	13222
III modo	152.19	534.78	2026.8	9516.1	22487

Tabella 6.19. Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nano-rinforzata e core in HDPE

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
Core in HDPE + 50% CNT					
	m = 1, n = 1				
I modo	5.7318	10.305	18.372	38.598	72.346
II modo	14.212	35.958	74.175	186.87	374.13
III modo	15.368	51.986	124.44	320.35	643.06
	m = 1, n = 2				
I modo	11.840	18.661	32.469	62.967	99.964
II modo	15.812	56.220	133.46	343.50	689.61
III modo	19.479	58.437	202.26	585.84	1187.6
	m = 2, n = 1				
I modo	6.5212	10.919	18.589	32.826	52.181
II modo	13.979	43.692	92.064	233.02	466.82
III modo	17.075	55.155	151.69	398.84	802.37
	m = 2, n = 2				
I modo	12.918	19.746	33.816	64.255	96.145
II modo	16.417	55.888	143.10	370.29	743.85
III modo	19.958	61.136	209.14	629.56	1279.3

Tabella 6.20. Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata e core in HDPE rinforzato con il 50% di CNT

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
Core in HDPE + 60% CNT					
	m = 1, n = 1				
I modo	6.7839	70.037	19.745	39.113	72.920
II modo	17.442	374.62	75.186	188.59	377.35
III modo	18.963	641.03	127.63	323.48	648.15
	m = 1, n = 2				
I modo	13.803	23.057	39.137	67.276	101.61
II modo	20.318	65.131	137.22	347.35	695.88
III modo	25.806	75.297	224.31	595.53	1198.8
	m = 2, n = 1				
I modo	7.9848	13.619	21.587	33.987	52.686
II modo	18.825	45.818	93.609	235.28	470.90
III modo	20.625	68.016	157.69	403.33	808.99
	m = 2, n = 2				
I modo	15.008	24.621	41.678	70.037	98.311
II modo	20.833	69.390	147.68	374.62	750.70
III modo	26.741	75.266	237.94	641.03	1291.9

Tabella 6.21. Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata e core in HDPE rinforzato con il 60% di CNT

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
Core in HDPE + 70% CNT					
	m = 1, n = 1				
I modo	8.1710	13.645	20.846	39.764	74.052
II modo	18.638	38.153	76.694	191.98	384.04
III modo	24.340	63.333	130.57	328.66	657.94
	m = 1, n = 2				
I modo	16.647	28.551	45.632	70.218	103.24
II modo	26.408	69.003	140.84	353.93	708.38
III modo	31.282	96.017	236.24	606.93	1217.8
	m = 2, n = 1				
I modo	9.9354	16.558	23.982	34.784	53.506
II modo	22.759	47.402	95.620	239.56	479.27
III modo	24.850	76.445	162.20	410.07	821.36
	m = 2, n = 2				
I modo	18.047	30.774	49.485	73.894	100.01
II modo	26.873	74.094	151.79	381.79	764.22
III modo	33.028	97.446	253.00	653.78	1312.6

Tabella 6.22. Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata e core in HDPE rinforzato con il 70% di CNT

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
	Facce in Al				
$u(h/2)$ $[10^{-7}m]$	0.6317	1.3450	2.7488	6.8850	13.412
$w(0)$ $[10^{-7}m]$	1.8792	3.4854	6.6570	16.133	31.910
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	1761.4	2935.5	5224.8	11965	22612
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	91.280	91.280	91.280	91.280	91.280
$\sigma_{xz}(0)$ $[10^{-3}Pa]$	0.9548	2.8526	9.3206	49.464	176.74
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-7}]$	0.1591	0.2679	0.4800	1.1047	2.0913
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-7}]$	3.1507	11.558	44.033	262.80	980.92
	Facce in Al + 0.05% CNT				
$u(h/2)$ $[10^{-7}m]$	0.5262	1.1204	2.2903	5.7447	11.242
$w(0)$ $[10^{-7}m]$	1.5653	2.9032	5.5450	13.438	26.581
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	1761.4	2935.7	5226.2	11985	22750
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	91.280	91.280	91.280	91.280	91.280
$\sigma_{xz}(0)$ $[10^{-3}Pa]$	0.7953	2.3763	7.7671	41.331	149.05
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-7}]$	0.1325	0.2231	0.3999	0.9217	1.7526
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-7}]$	2.6244	9.6283	36.697	219.64	827.69
	Facce in Al + 0.05% (CNT + Ti)				
$u(h/2)$ $[10^{-7}m]$	0.4723	1.0058	2.0561	5.1611	10.125
$w(0)$ $[10^{-7}m]$	1.4050	2.6060	4.9773	12.063	23.860
$\sigma_{xx}(h/2)$ $[Pa]$	1761.4	2935.8	5227.0	11996	22823
$\sigma_{zz}(h/2)$ $[Pa]$	91.280	91.280	91.280	91.280	91.280
$\sigma_{xz}(0)$ $[10^{-3}Pa]$	0.7139	2.1331	6.9735	37.159	134.65
$\epsilon_{xx}(h/2)$ $[10^{-7}]$	0.1189	0.2003	0.3590	0.8280	1.5782
$\epsilon_{zz}(0)$ $[10^{-7}]$	2.3558	8.6432	32.950	197.50	747.92

Tabella 6.23. Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio rinforzata con CNT e core in HDPE puro

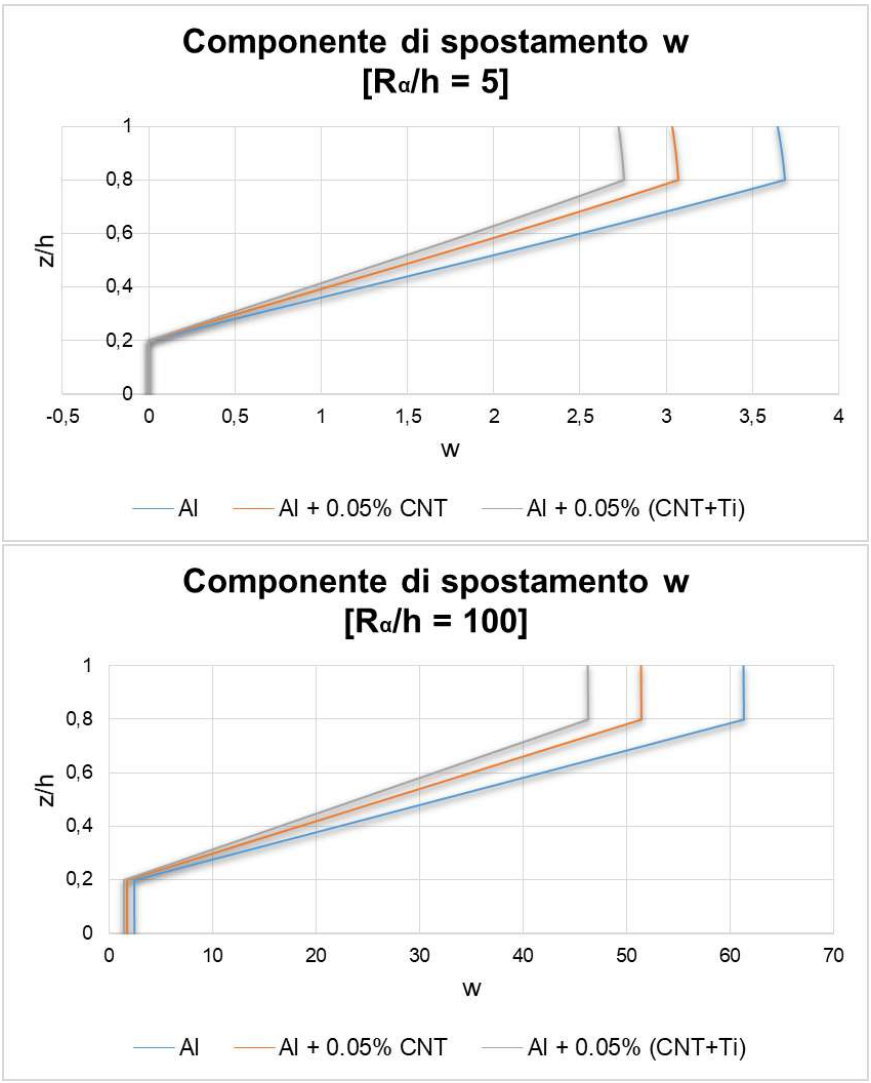

Figura 6.7. Andamento dello spostamento trasversale w attraverso lo spessore del panello sandwich a guscio sferico al variare della percentuale di rinforzo $[*10^{-7}]$

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
Facce in Al					
	m = 1, n = 1				
I modo	94.224	179.98	352.35	874.93	1748.1
II modo	119.63	377.93	895.09	2345.1	4720.8
III modo	127.66	484.44	1467.3	4279.0	8740.2
	m = 1, n = 2				
I modo	126.06	223.28	386.00	911.67	1807.1
II modo	126.27	459.26	1300.5	3660.1	7440.4
III modo	133.74	508.51	1795.7	6293.7	13269
	m = 2, n = 1				
I modo	126.06	223.28	386.00	911.67	1807.1
II modo	126.27	459.26	1300.5	3660.1	7440.4
III modo	133.74	508.51	1795.7	6293.7	13269
	m = 2, n = 2				
I modo	128.51	279.56	429.19	937.14	1830.5
II modo	133.56	484.72	1515.8	4569.1	9381.2
III modo	138.94	518.07	1910.0	7572.5	16487

Tabella 6.24. Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio e core in HDPE

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
Facce in Al + 0.05% CNT					
	m = 1, n = 1				
I modo	95.426	180.40	352.62	875.30	1748.8
II modo	128.90	391.90	903.80	2349.3	4724.1
III modo	139.31	520.36	1512.9	4300.7	8753.2
	m = 1, n = 2				
I modo	132.73	224.06	386.36	912.06	1807.8
II modo	137.54	489.51	1332.0	3674.7	7449.6
III modo	145.61	553.09	1902.3	6371.3	13312
	m = 2, n = 1				
I modo	132.73	224.06	386.36	912.06	1807.8
II modo	137.54	489.51	1332.0	3674.7	7449.6
III modo	145.61	553.09	1902.3	6371.3	13312
	m = 2, n = 2				
I modo	140.32	281.19	429.69	937.59	1831.2
II modo	145.35	522.05	1571.8	4597.7	9398.0
III modo	152.00	565.09	2047.8	7721.1	16569

Tabella 6.25. Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e core in HDPE

R_α/h	**5**	**10**	**20**	**50**	**100**
Facce in Al + 0.05% (CNT + Ti)					
	m = 1, n = 1				
I modo	96.003	180.58	352.72	875.36	1748.9
II modo	134.45	399.31	908.11	2351.1	4725.2
III modo	146.59	541.58	1536.6	4311.1	8758.6
	m = 1, n = 2				
I modo	135.93	224.44	386.50	912.14	1807.9
II modo	144.54	506.99	1348.1	3681.6	7453.3
III modo	153.22	580.61	1962.7	6410.0	13332
	m = 2, n = 1				
I modo	135.93	224.44	386.50	912.14	1807.9
II modo	144.54	506.99	1348.1	3681.6	7453.3
III modo	153.22	580.61	1962.7	6410.0	13332
	m = 2, n = 2				
I modo	147.70	281.99	429.91	937.69	1831.3
II modo	152.44	544.39	1601.5	4611.7	9405.2
III modo	160.22	594.40	2129.0	7796.7	16608

Tabella 6.26. Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE

Capitolo 7

Conclusioni

Questo documento di tesi ha proposto un esaustivo insieme di analisi statiche e dinamiche di piastre e gusci realizzati in materiali compositi nanorinforzati. La formulazione 3D generale proposta utilizza una geometria esatta per piastre e gusci ed un approccio a strati per le strutture multistrato. L'approccio layer-wise proposto è ottenuto imponendo la continuità degli spostamenti e delle sollecitazioni trasversali di taglio/normali alle interfacce tra gli strati delle piastre e dei gusci, permettendo di giungere ai risultati per pannelli sferici, pannelli cilindrici e piastre. Le equazioni differenziali di equilibrio in coordinate curvilinee ortogonali per le vibrazioni libere di piastre e gusci in nanocompositi e sandwich multistrato semplicemente supportati sono state risolte esattamente in forma 3D. I primi tre modi di vibrazione sono stati studiati per diverse geometrie, configurazioni sandwich con facce isotrope, vari rapporti di spessore e numeri di semionda imposti. Gli stessi benchmark semplicemente appoggiati sono stati utilizzati per ottenere i valori delle sollecitazioni, degli sforzi e degli spostamenti tramite analisi statiche per numeri di semionde m = n = 1 e sottoposti ad un carico pari a 10000 N alla sommità della struttura.

Dopo aver introdotto e descritto i materiali più interessanti e innovativi per le varie applicazioni dipendenti dalle loro caratteristiche meccaniche, sono state mostrate le proprietà elastiche di ognuno di questi, ottenute da un'accurata ricerca nella letteratura, le quali hanno evidenziato un notevole miglioramento delle stesse, anche attraverso la dispersione omogenea di piccole percentuali di nanoparticelle rinforzanti. Infatti, quello che sorprende, non è il fatto che ciò accada, in quanto anche i tradizionali compositi fibrorinforzati presentano l'incremento delle peculiarità elastiche, ma che questo avvenga in maniera così netta con l'aggiunta di minime percentuali volumetriche di nanorinforzi.

In seguito sono state considerate tre differenti tipologie di nanocompositi, contraddistinti da una matrice polimerica, come nel caso del polimetilmetacrilato (PMMA) e del polietilene ad alta densità (HDPE), o da una matrice metallica (lega di alluminio), rinforzati da varie e crescenti percentuali volumetriche di nanotubi di carbonio (CNT). I risultati di queste analisi hanno dimostrato un netto incremento delle caratteristiche meccaniche dei materiali, visibili osservando in particolar modo la componente w dello spostamento attraverso lo spessore della piastra o del guscio ottenuta attraverso l'analisi statica. Quest'ultima ha confermato che l'aggiunta di nanorinforzi tende a far decrescere i

valori di spostamento, facendo dedurre l'amplificazione della rigidezza del prodotto finale. Le analisi dinamiche, invece, mettono in risalto il miglioramento della rigidezza del materiale attraverso l'innalzamento del valore della frequenza dei modi di vibrare, la quale è direttamente proporzionale alla costante di rigidezza K ed inversamente proporzionale alla massa m. Tutto questo è accompagnato dal fatto che la densità del materiale, e dunque la massa, ha un andamento crescente nettamente inferiore rispetto a quello che caratterizza il modulo elastico, vale a dire che ad una determinata quantità percentuale volumetrica di nanofiller corrisponde un'elevata crescita percentuale delle proprietà elastiche ed un minimo aumento percentuale della densità.

Appendice A

Piastra monostrato quadrata

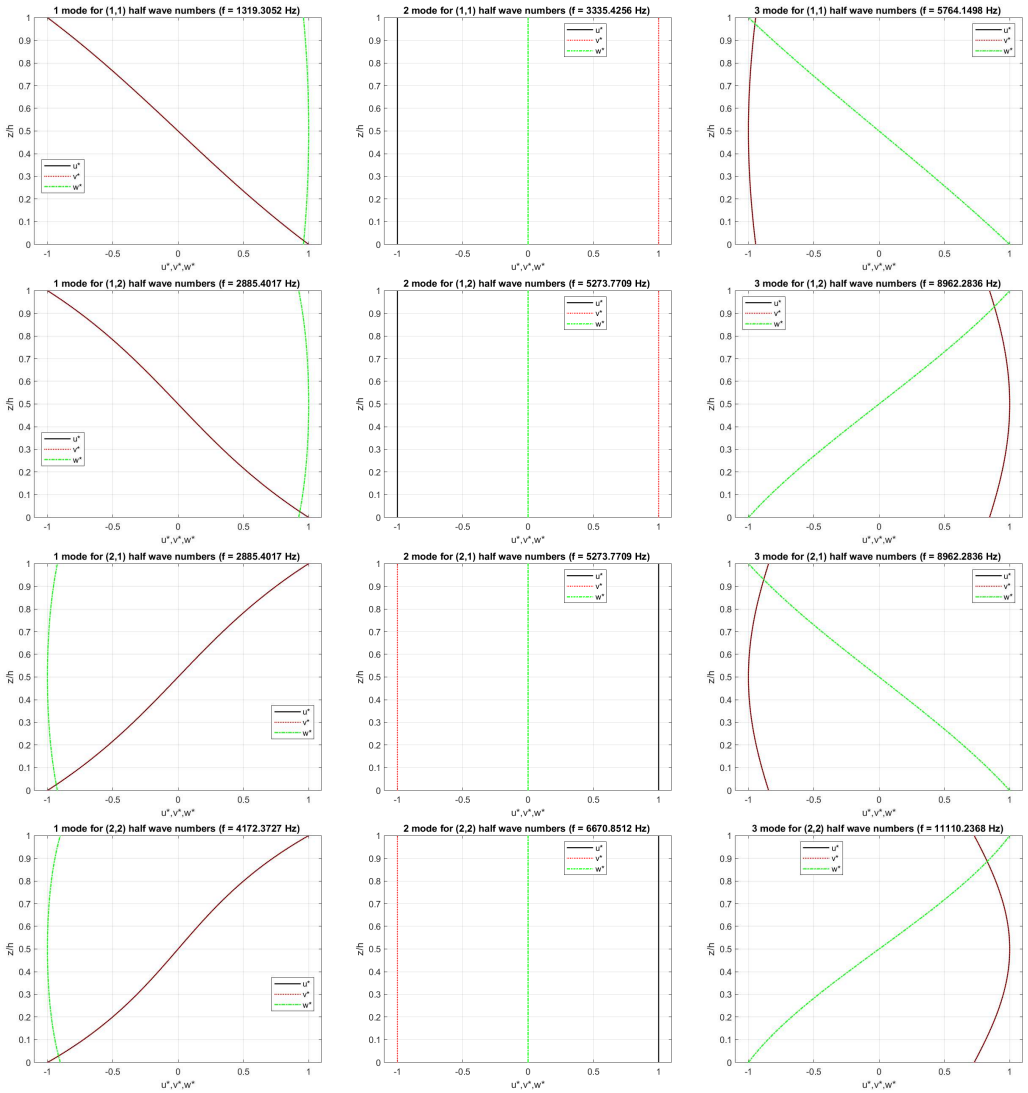

Figura A.1. Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 10% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

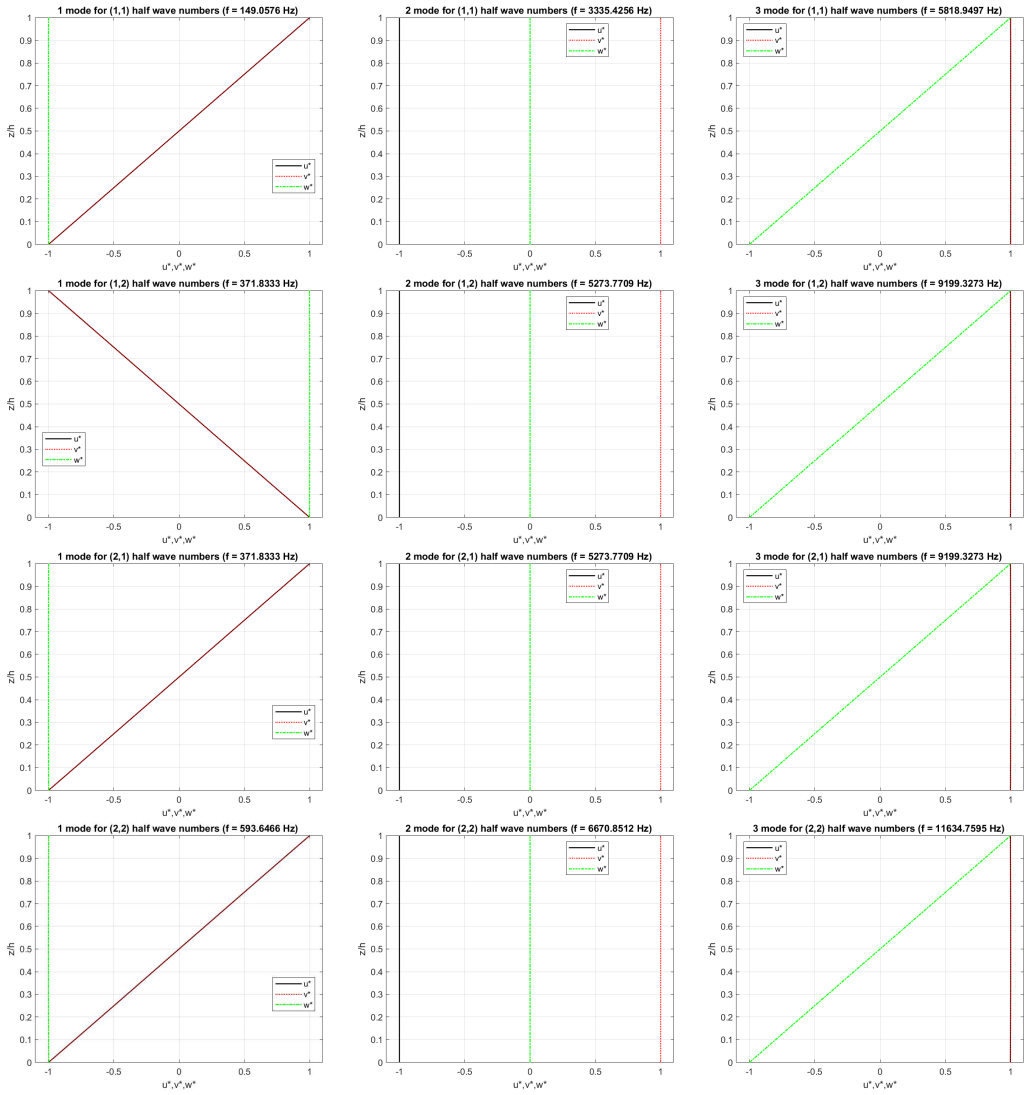

Figura A.2. Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 10% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

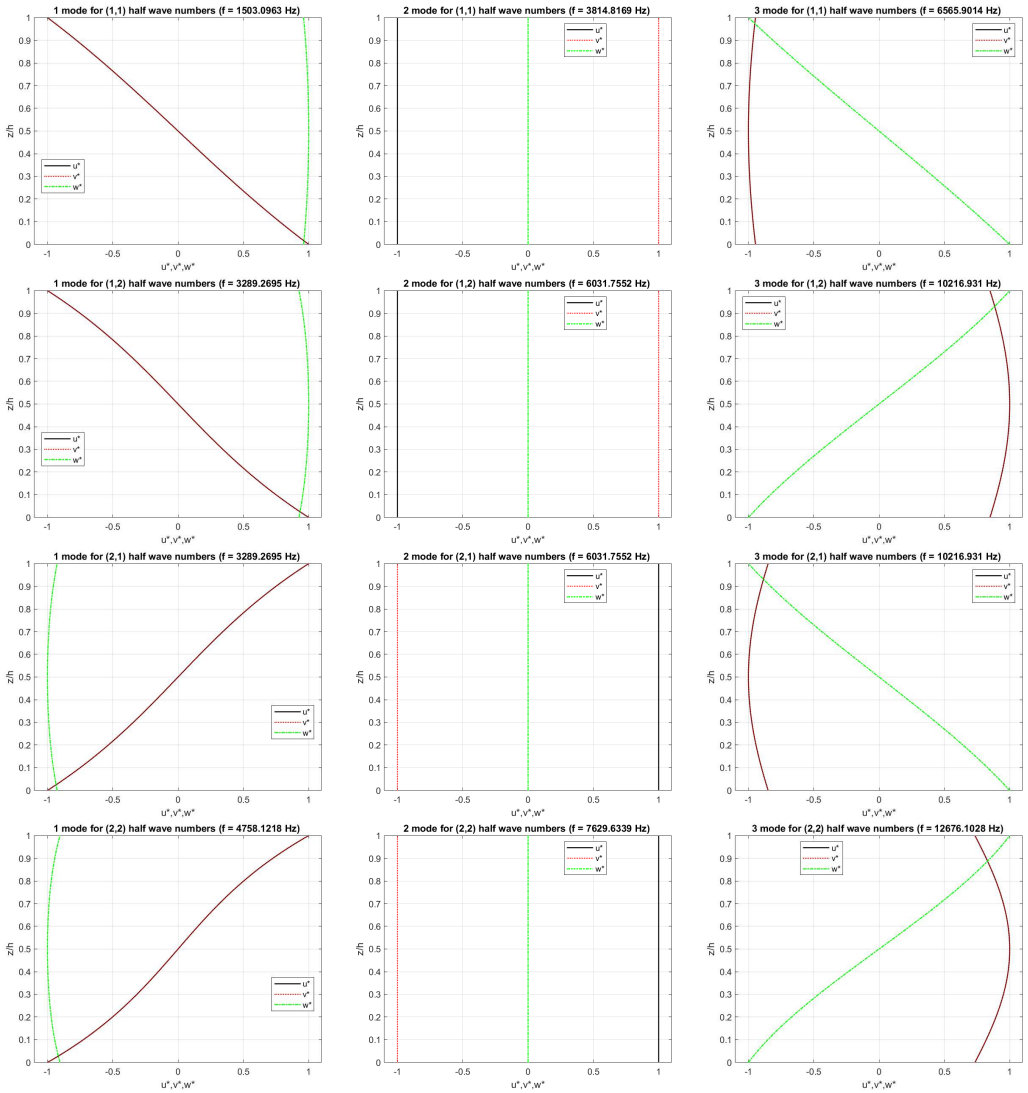

Figura A.3. Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 13.38% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

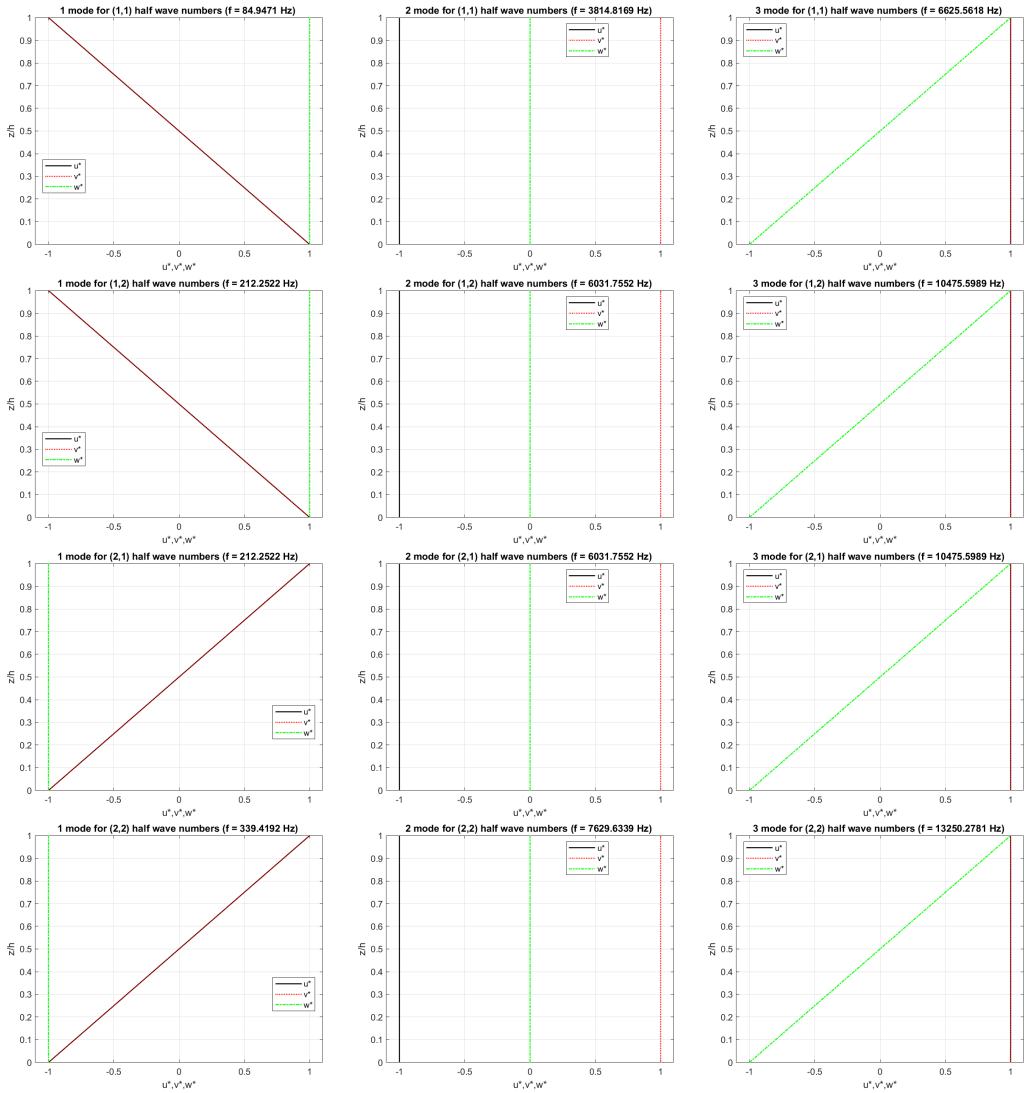

Figura A.4. Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 13.38% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

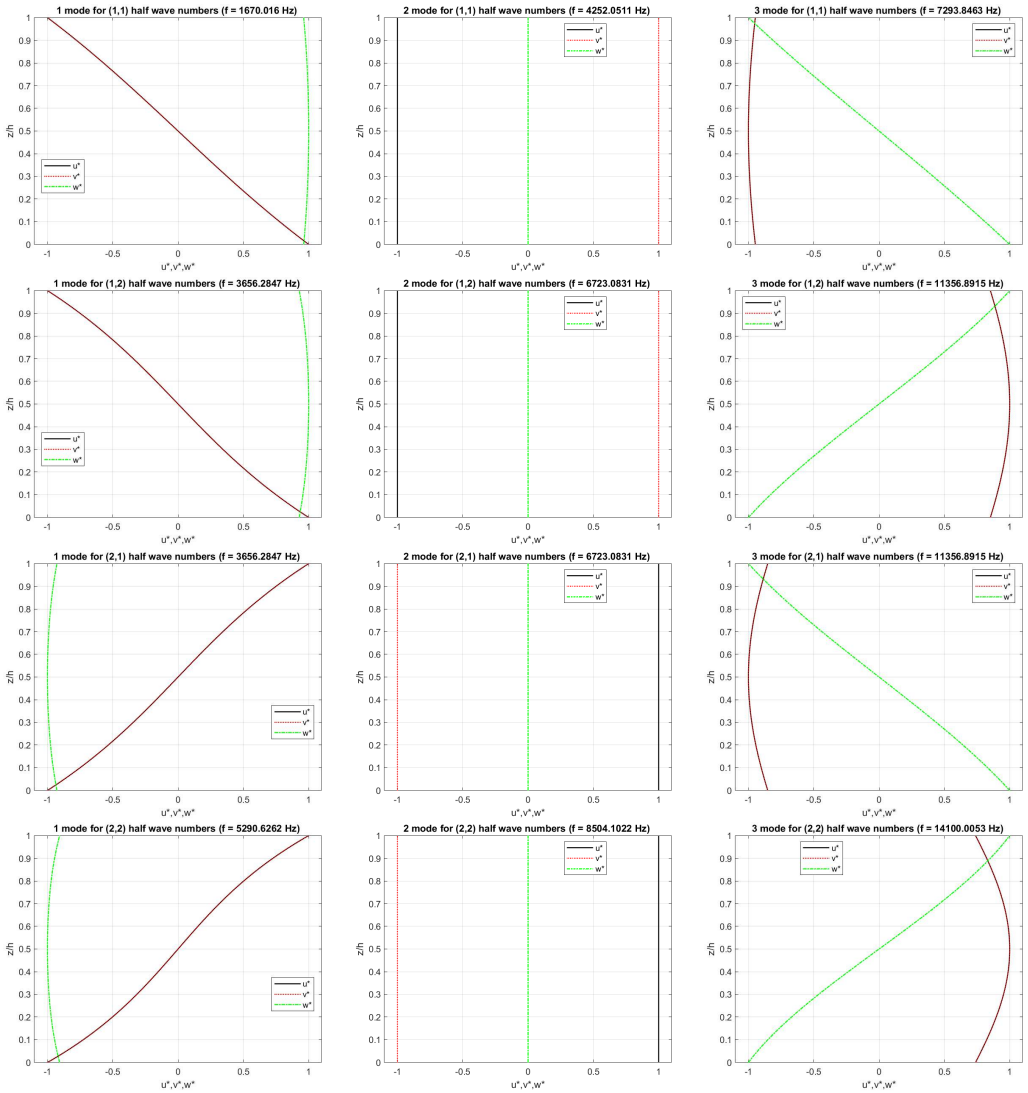

Figura A.5. Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 16.73% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

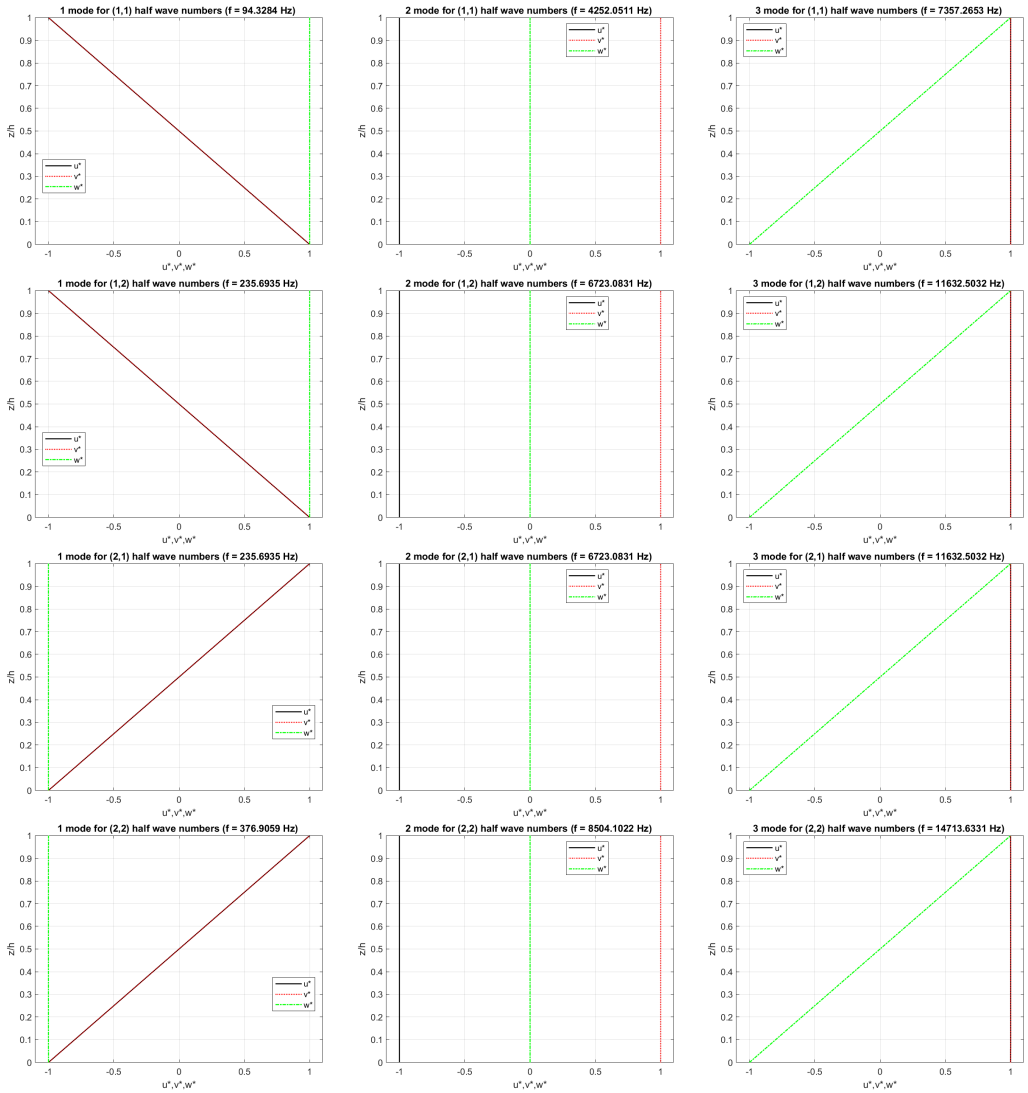

Figura A.6. Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 16.73% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

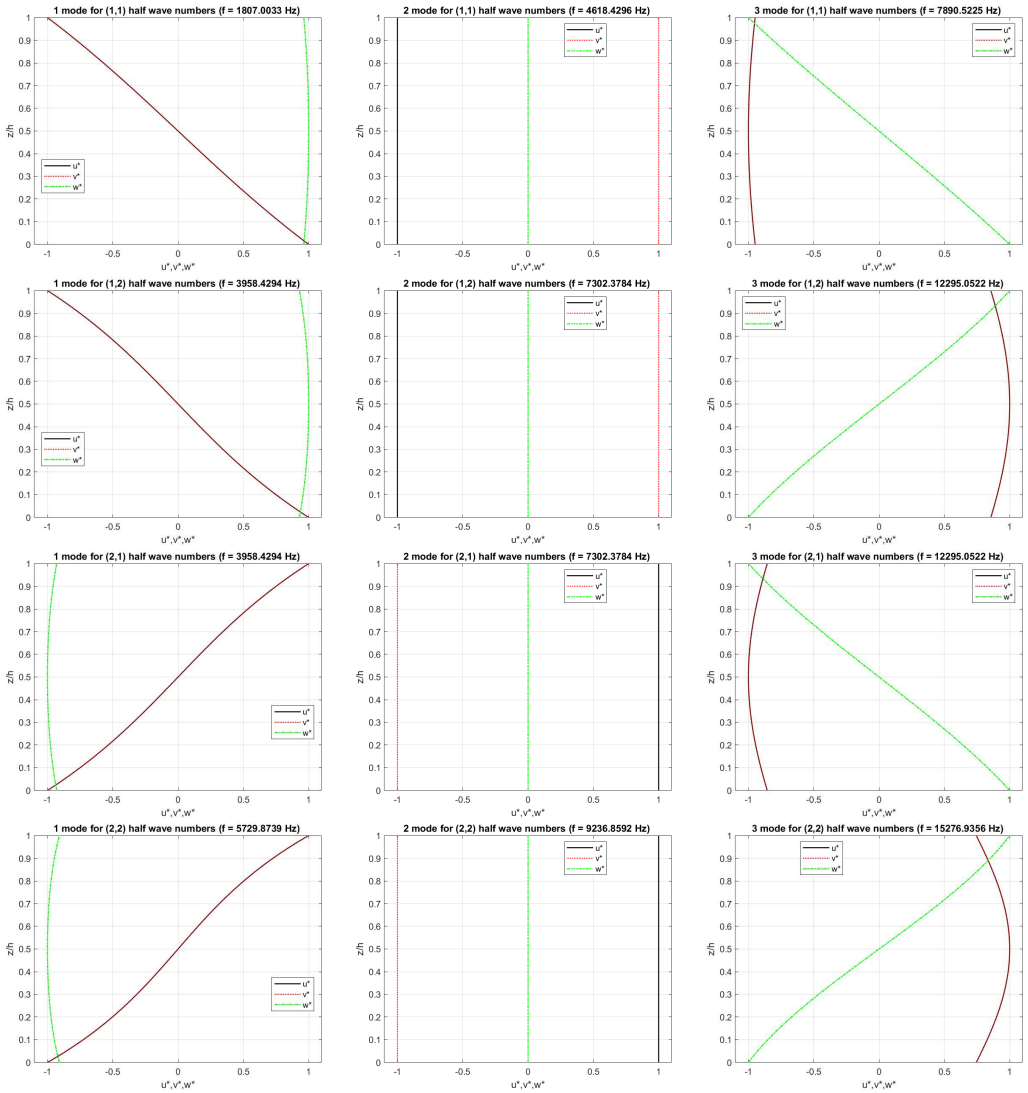

Figura A.7. Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 20% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

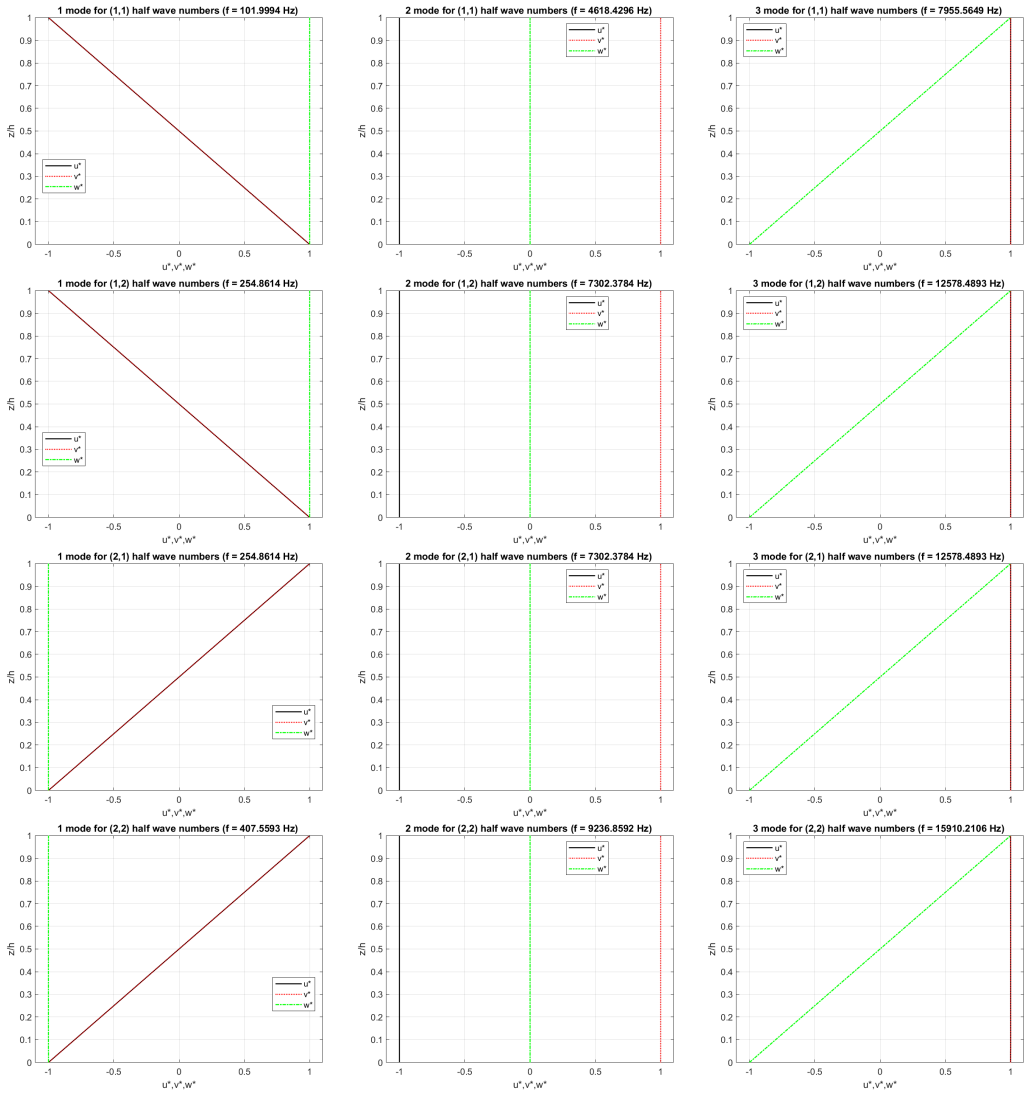

Figura A.8. Piastra monostrato quadrata in PMMA rinforzata con il 20% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

Appendice B

Guscio cilindrico

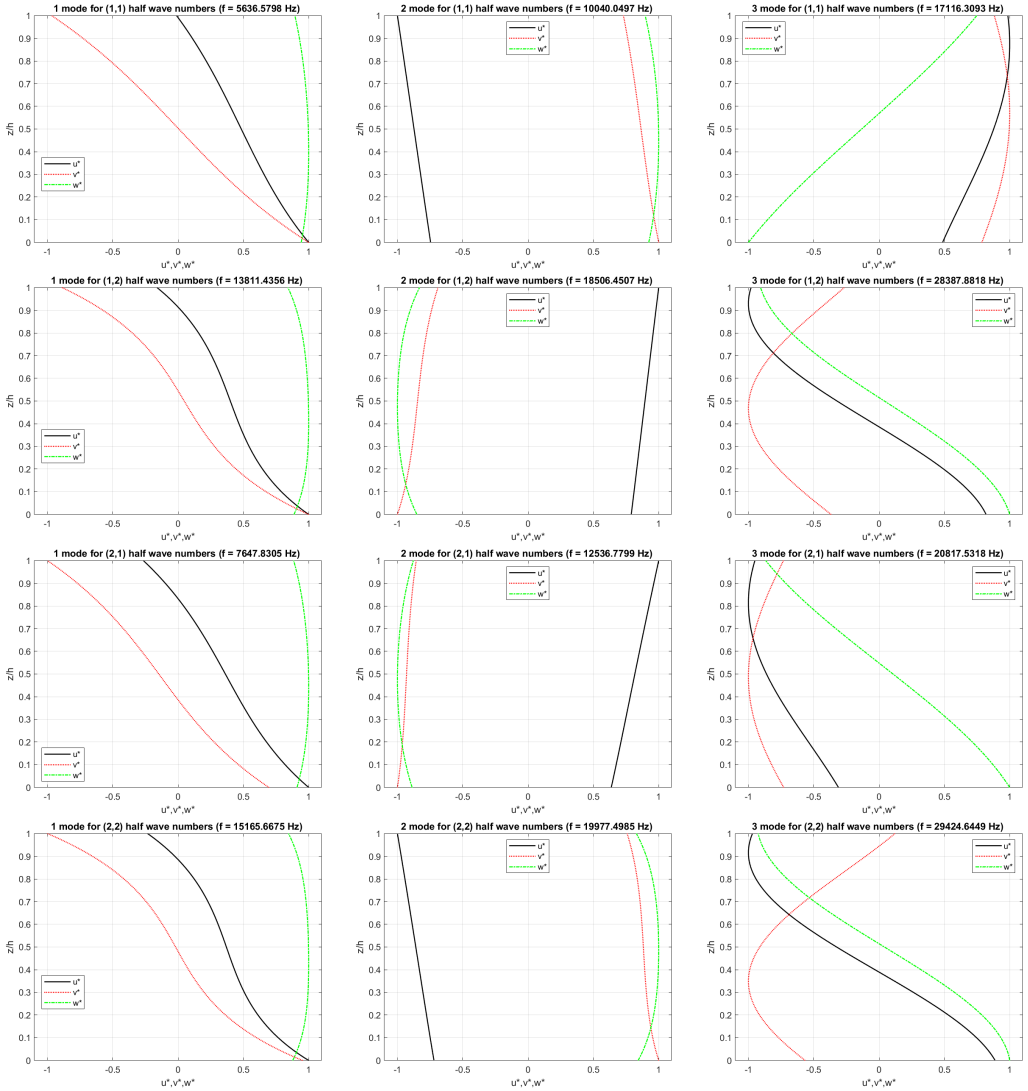

Figura B.1. Guscio cilindrico in HDPE semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

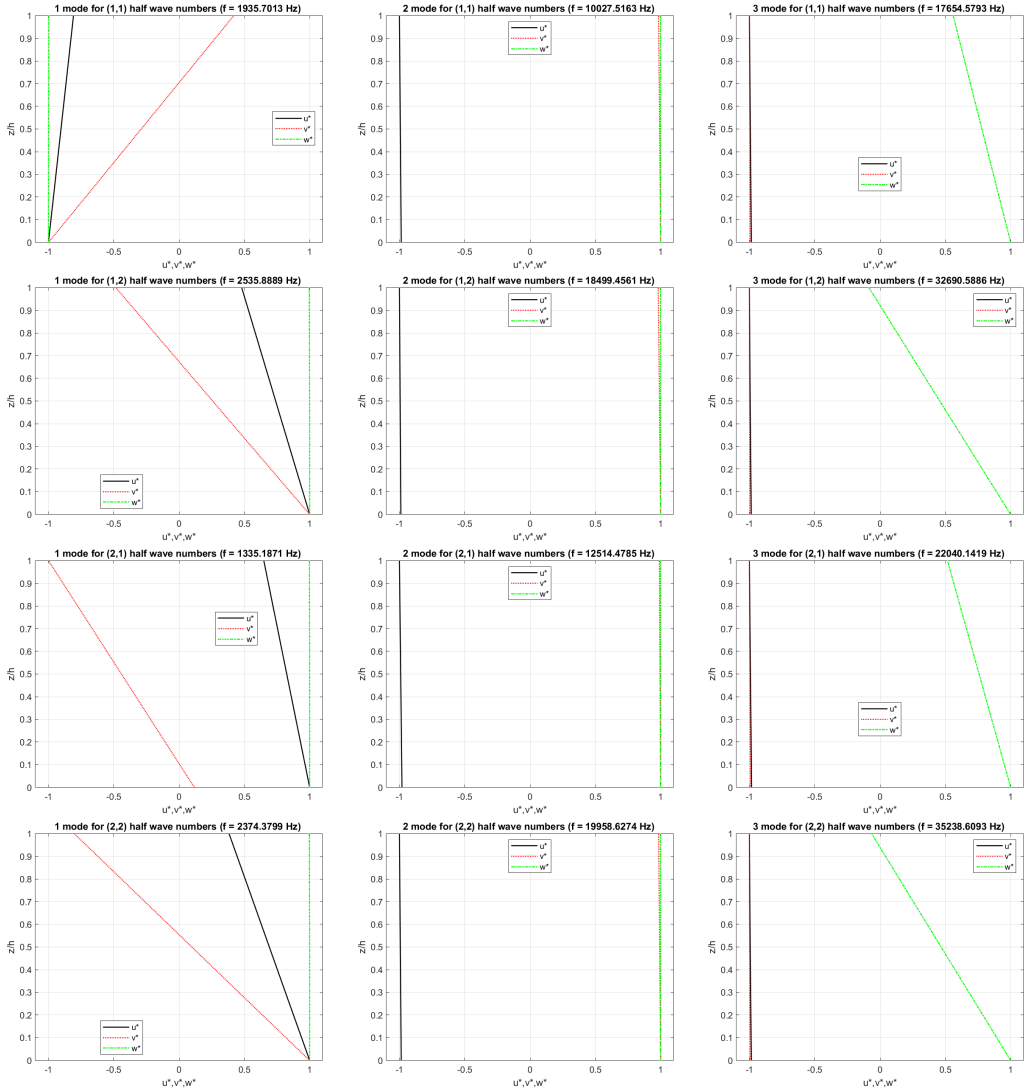

Figura B.2. Guscio cilindrico in HDPE semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

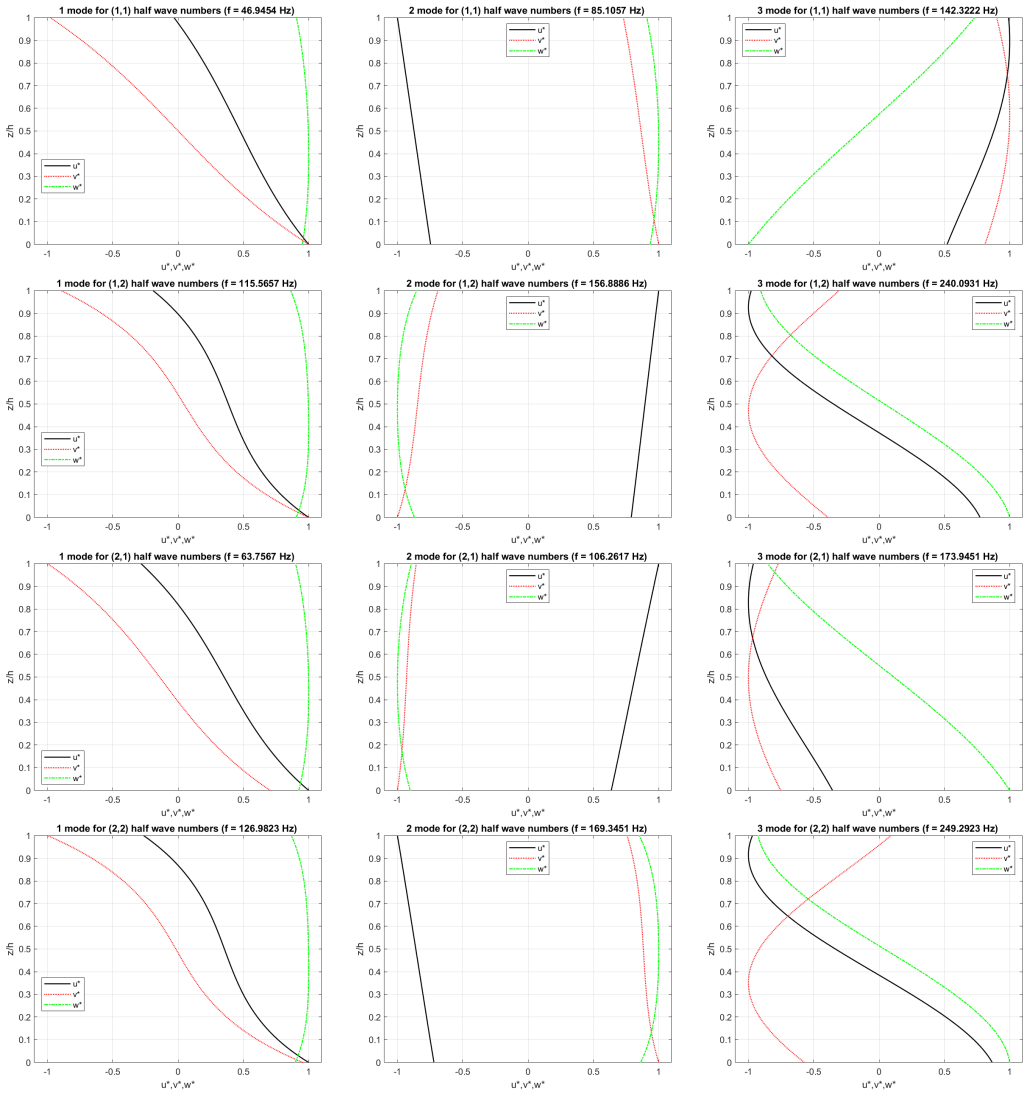

Figura B.3. Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 50% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

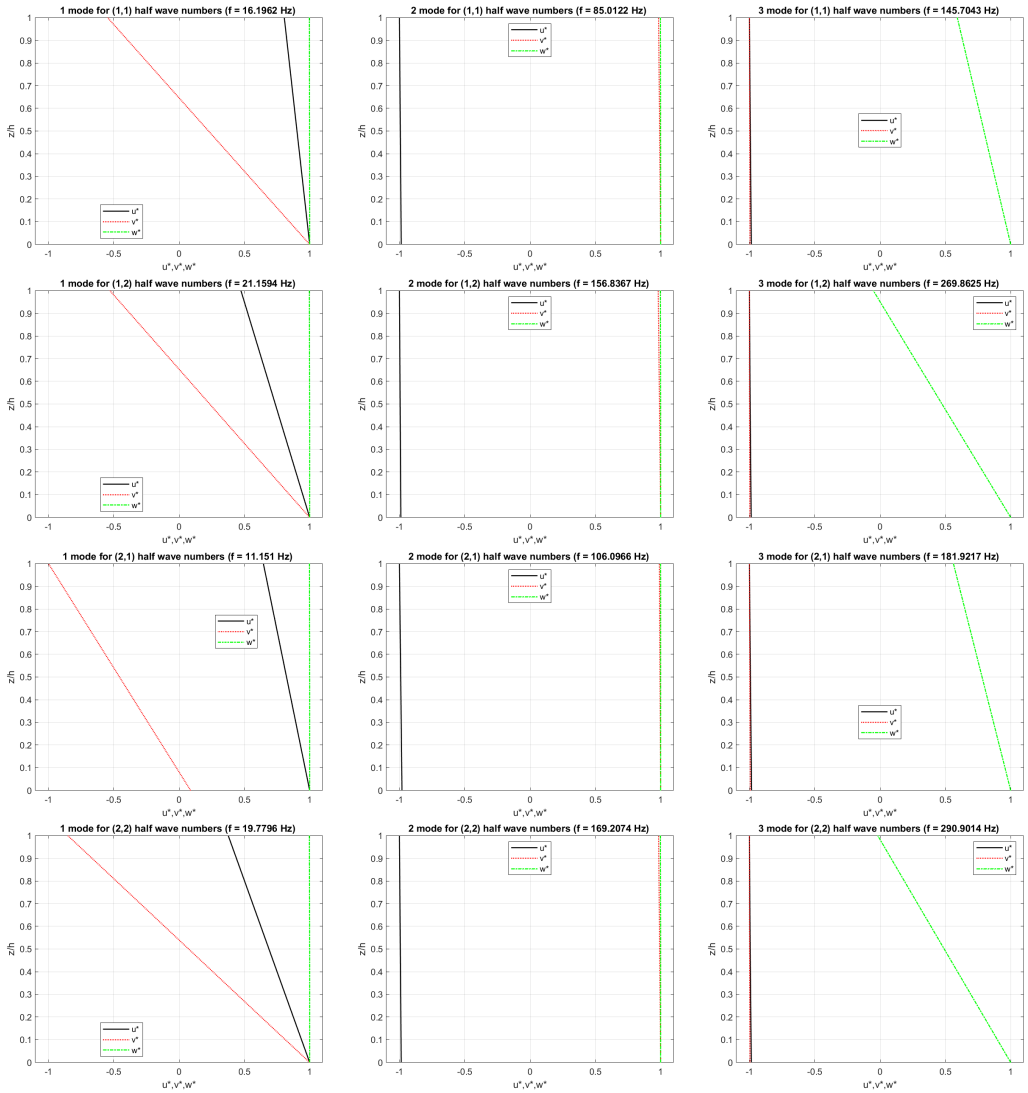

Figura B.4. Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 50% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

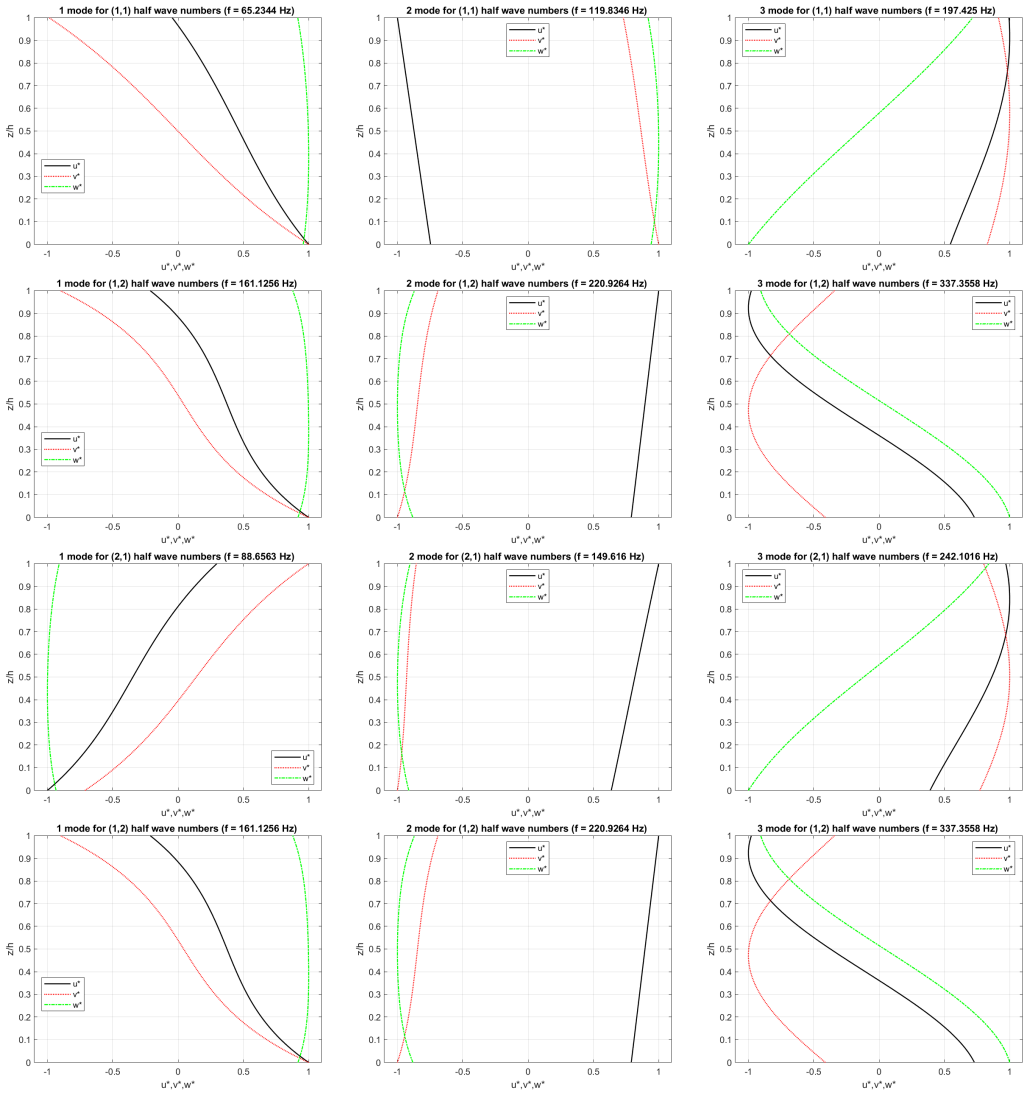

Figura B.5. Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 60% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

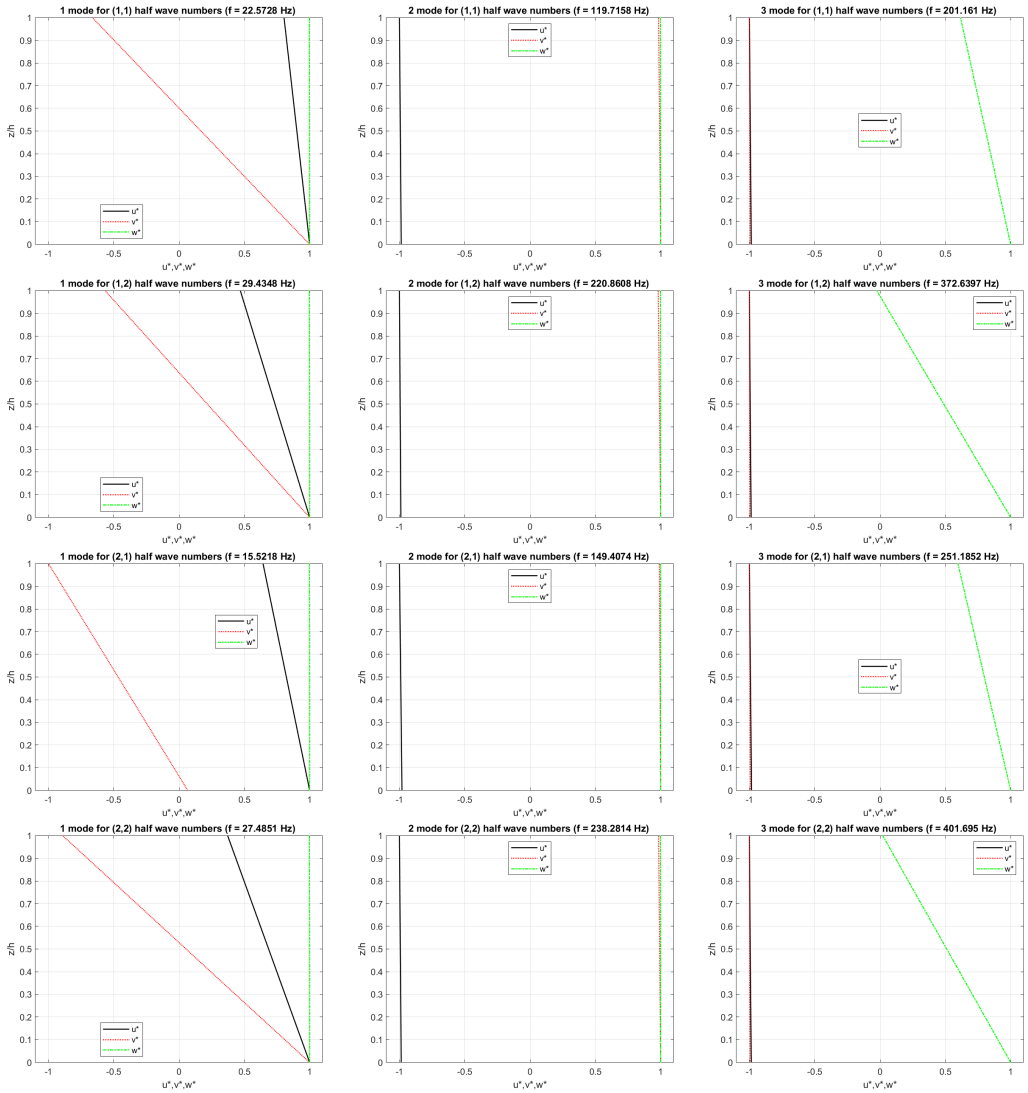

Figura B.6. Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 60% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

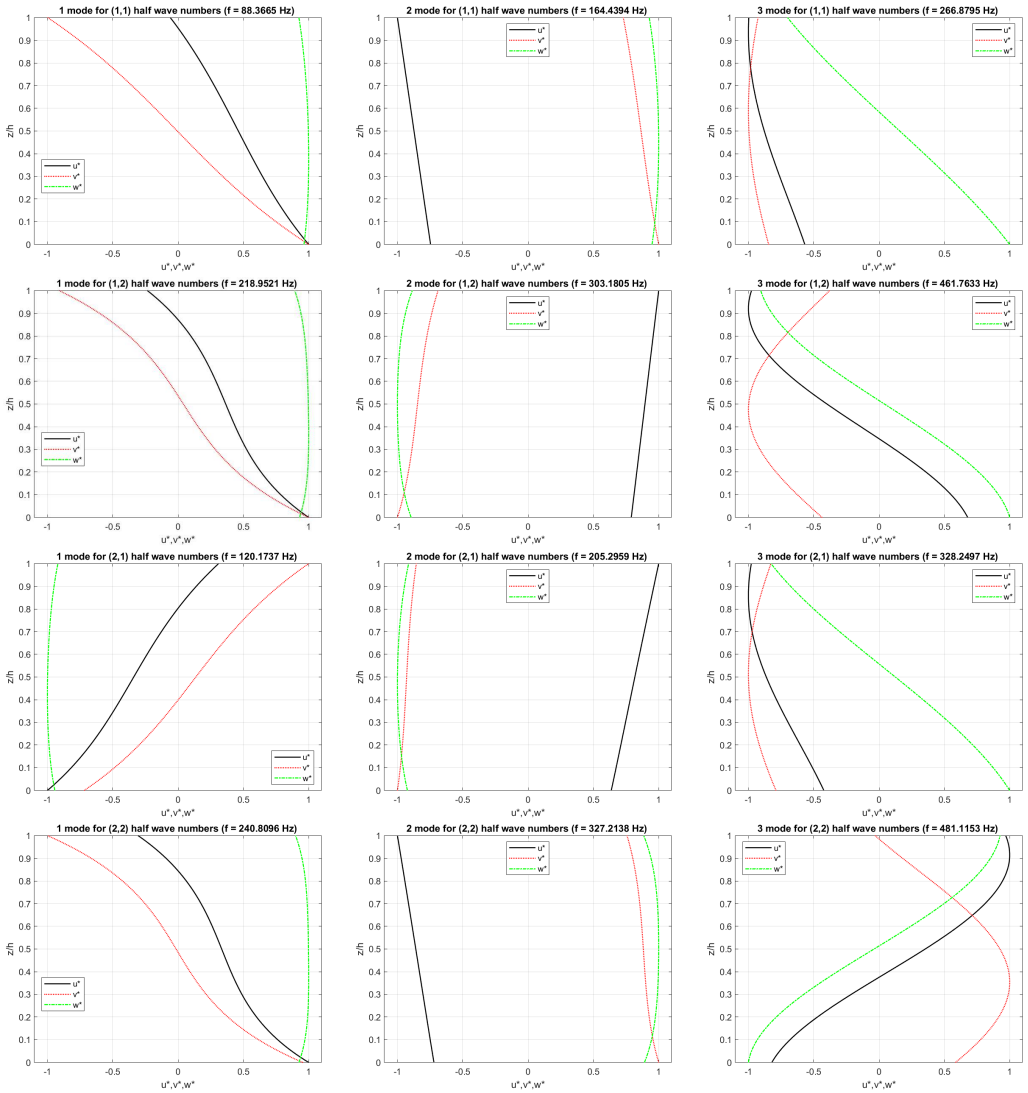

Figura B.7. Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 70% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

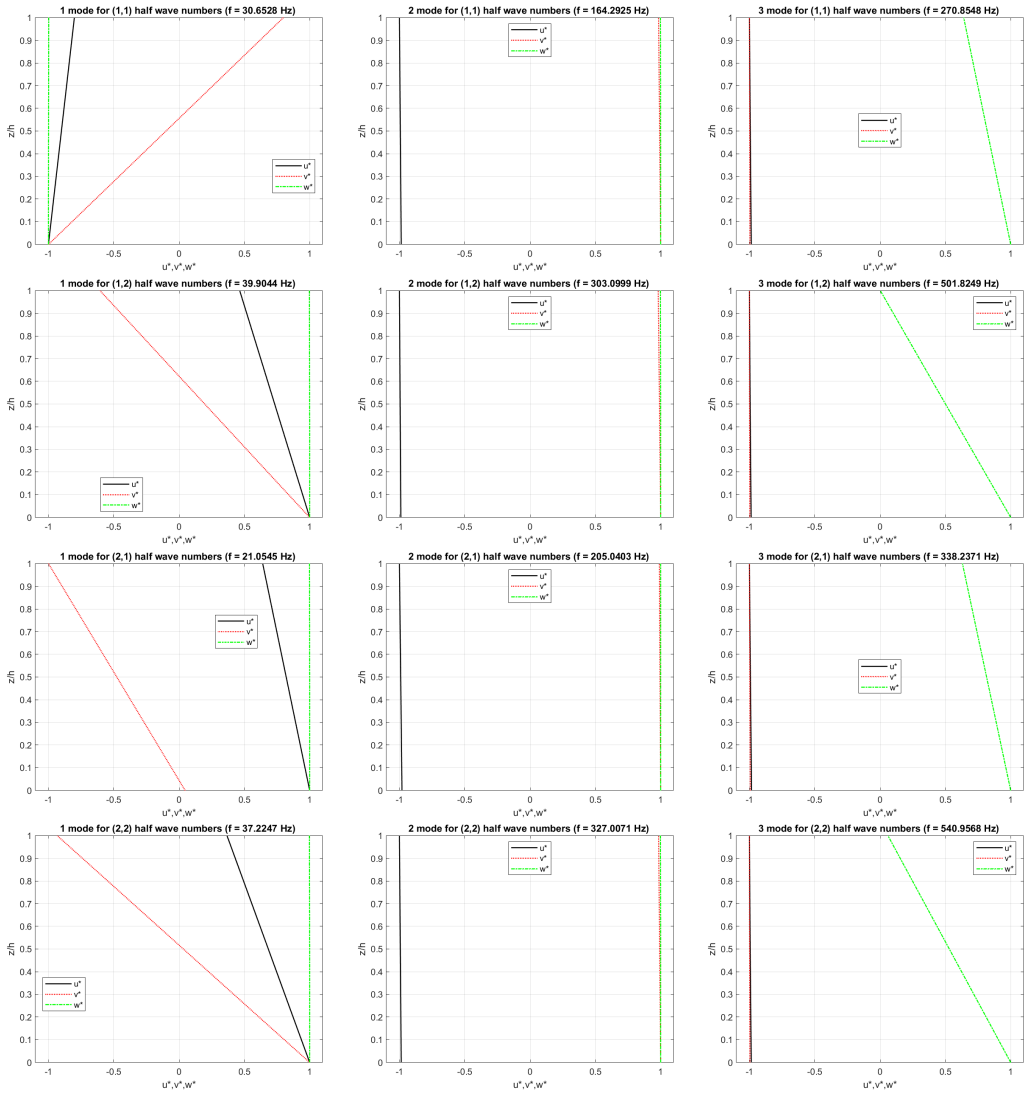

Figura B.8. Guscio cilindrico in HDPE rinforzato con il 70% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

Appendice C

Guscio sferico

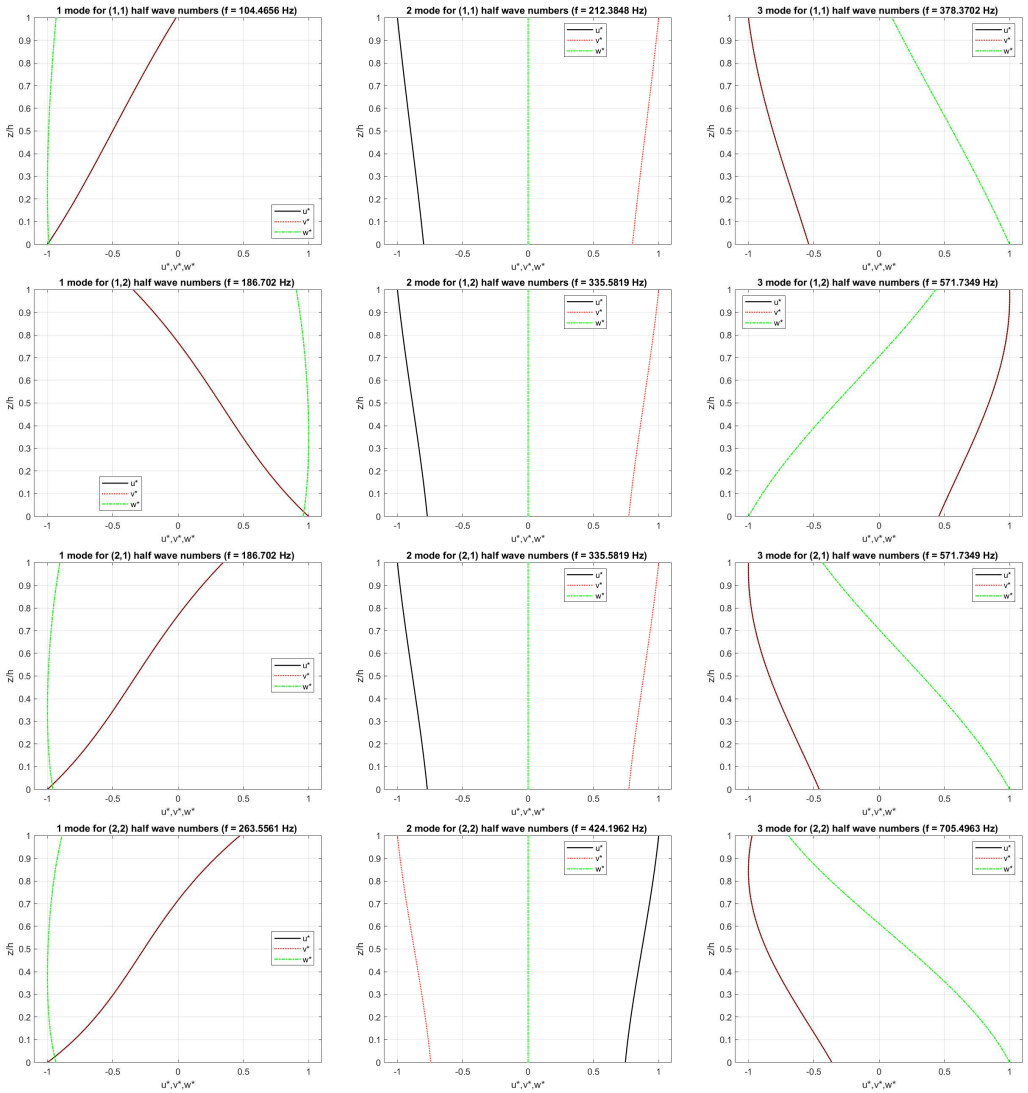

Figura C.1. Guscio sferico in lega di alluminio semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

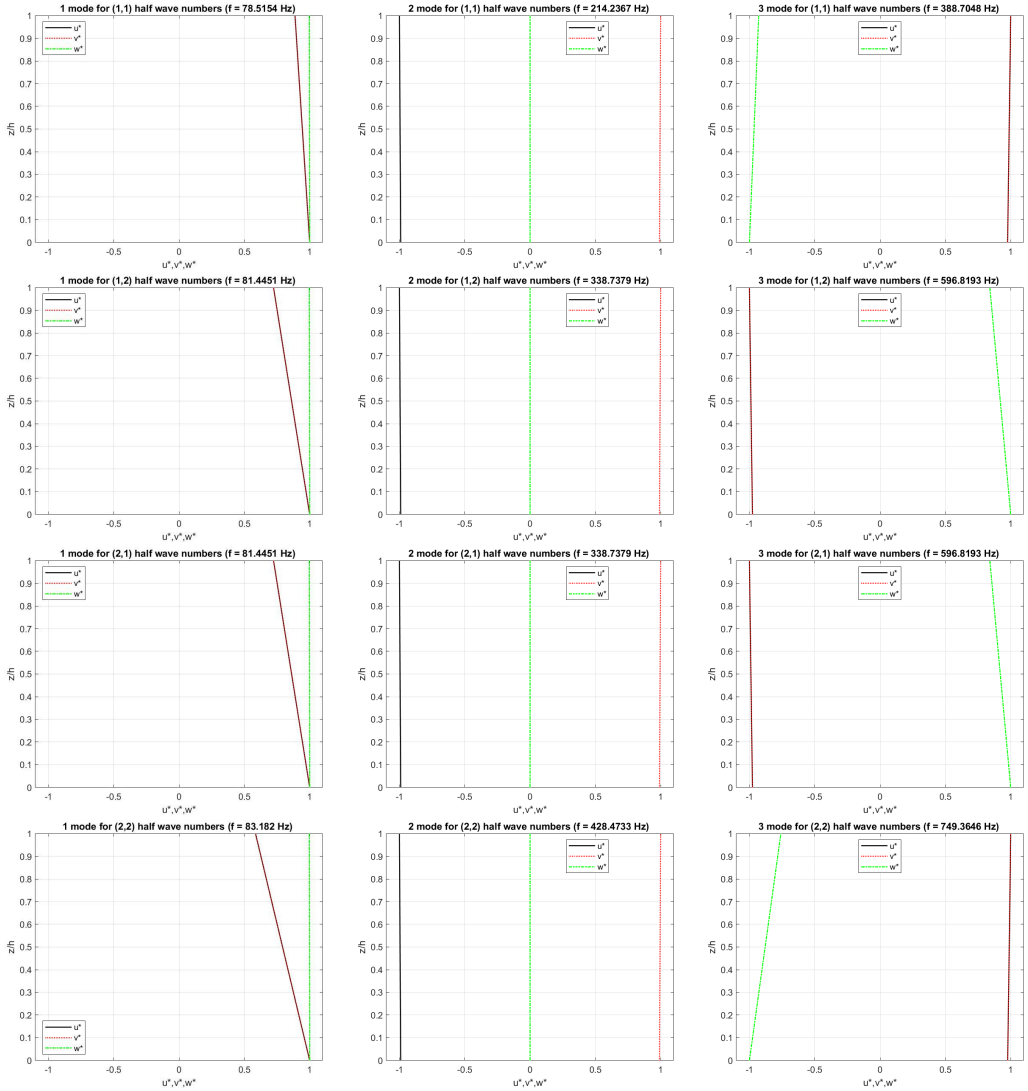

Figura C.2. Guscio sferico in lega di alluminio semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

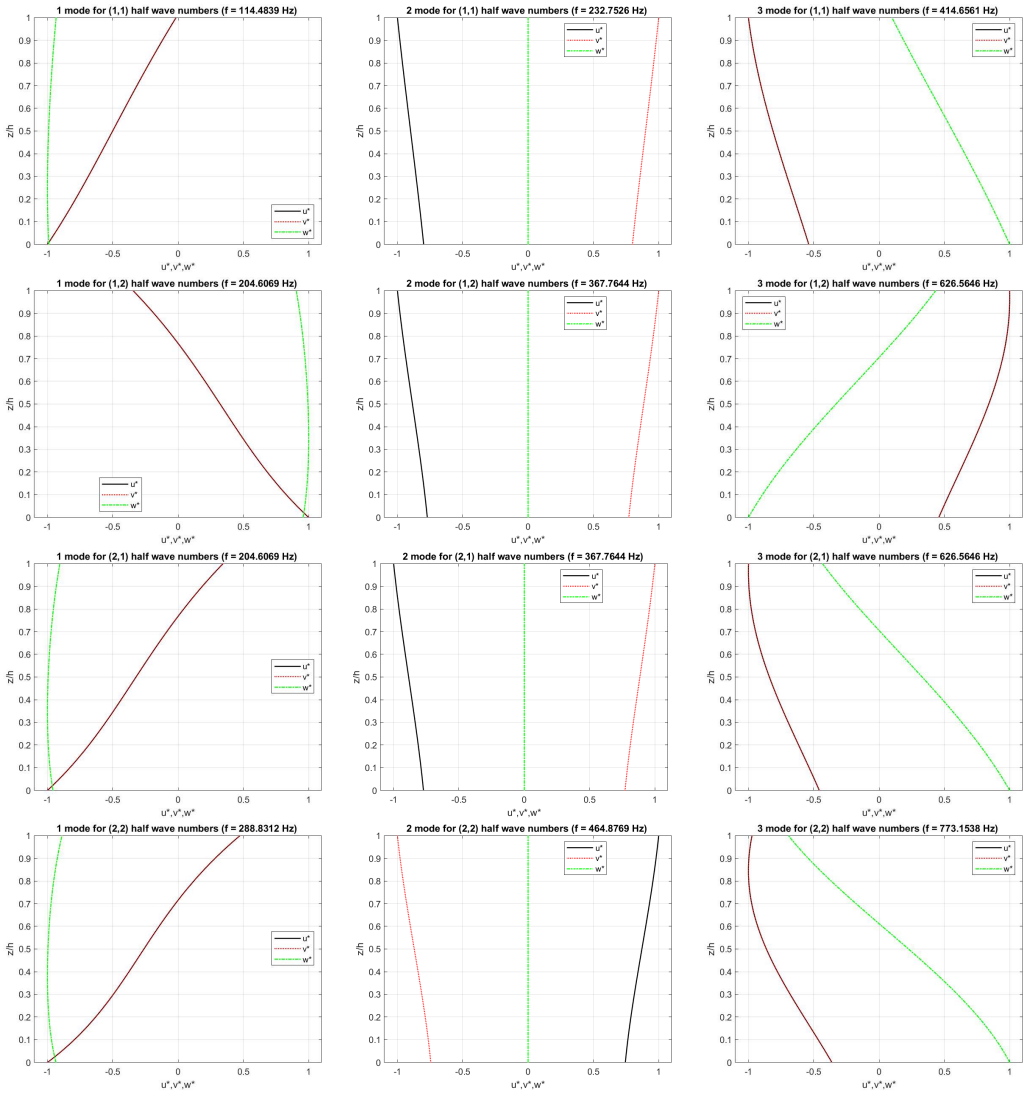

Figura C.3. Guscio sferico in lega di alluminio rinforzato con lo 0.05% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

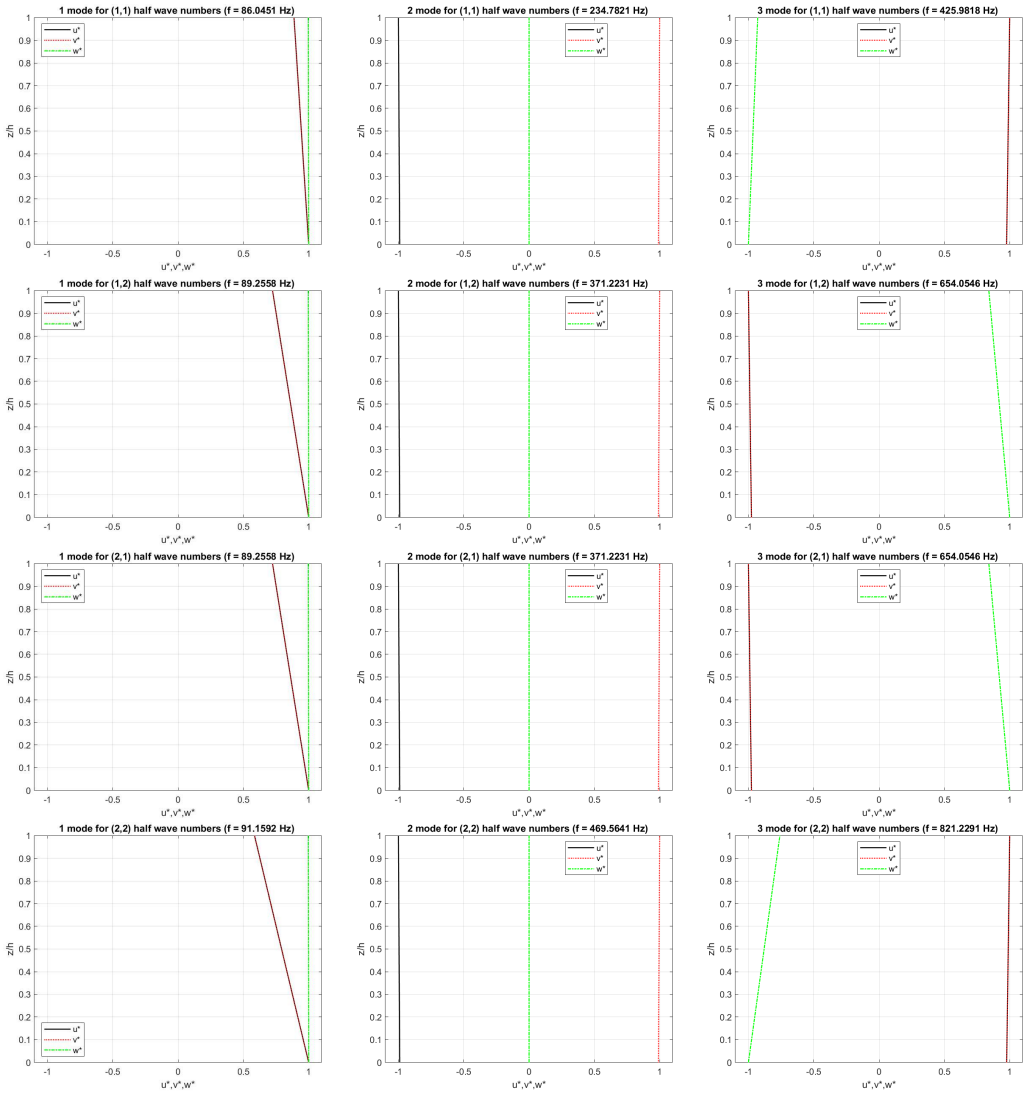

Figura C.4. Guscio sferico in lega di alluminio rinforzato con lo 0.05% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

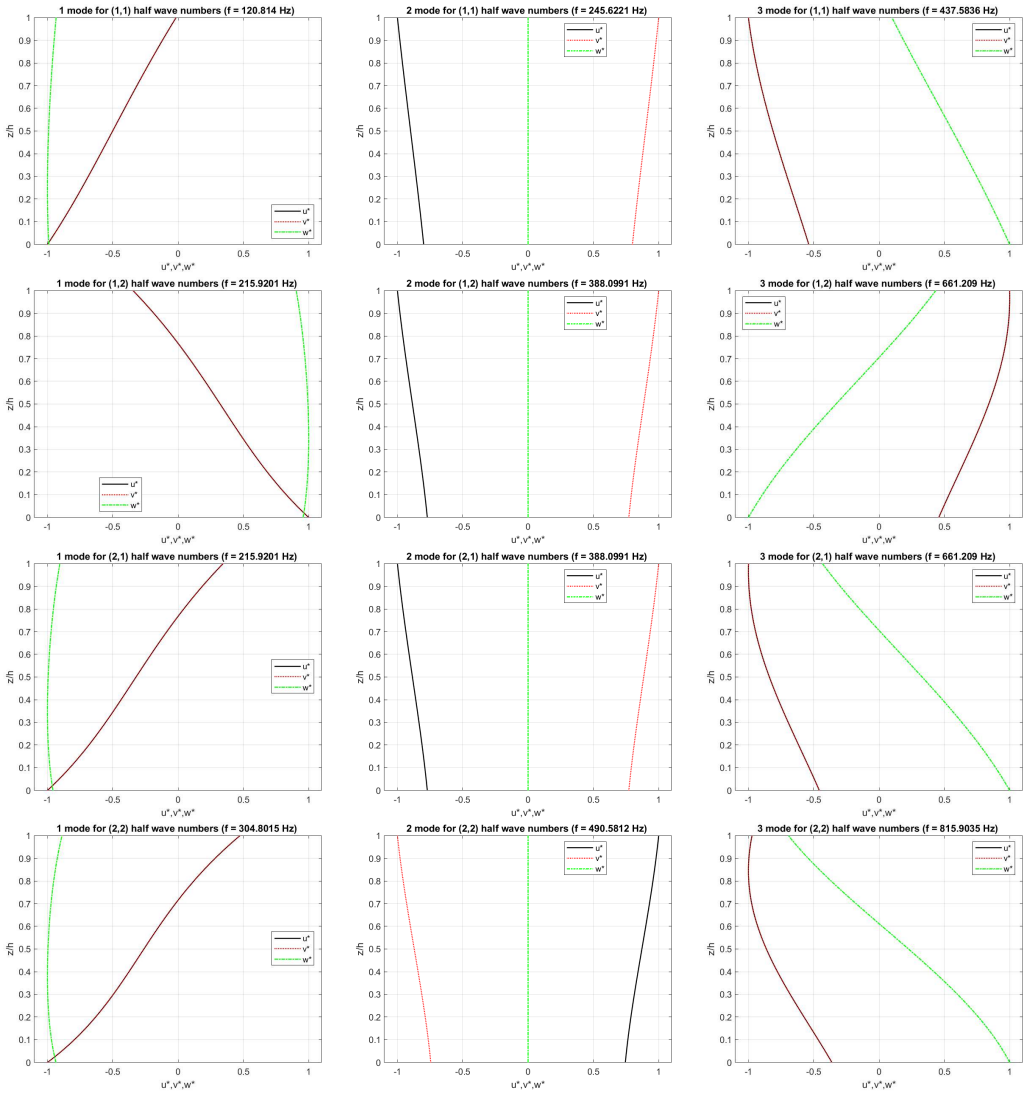

Figura C.5. Guscio sferico in lega di alluminio rinforzato con lo 0.05% di CNT e TiC semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

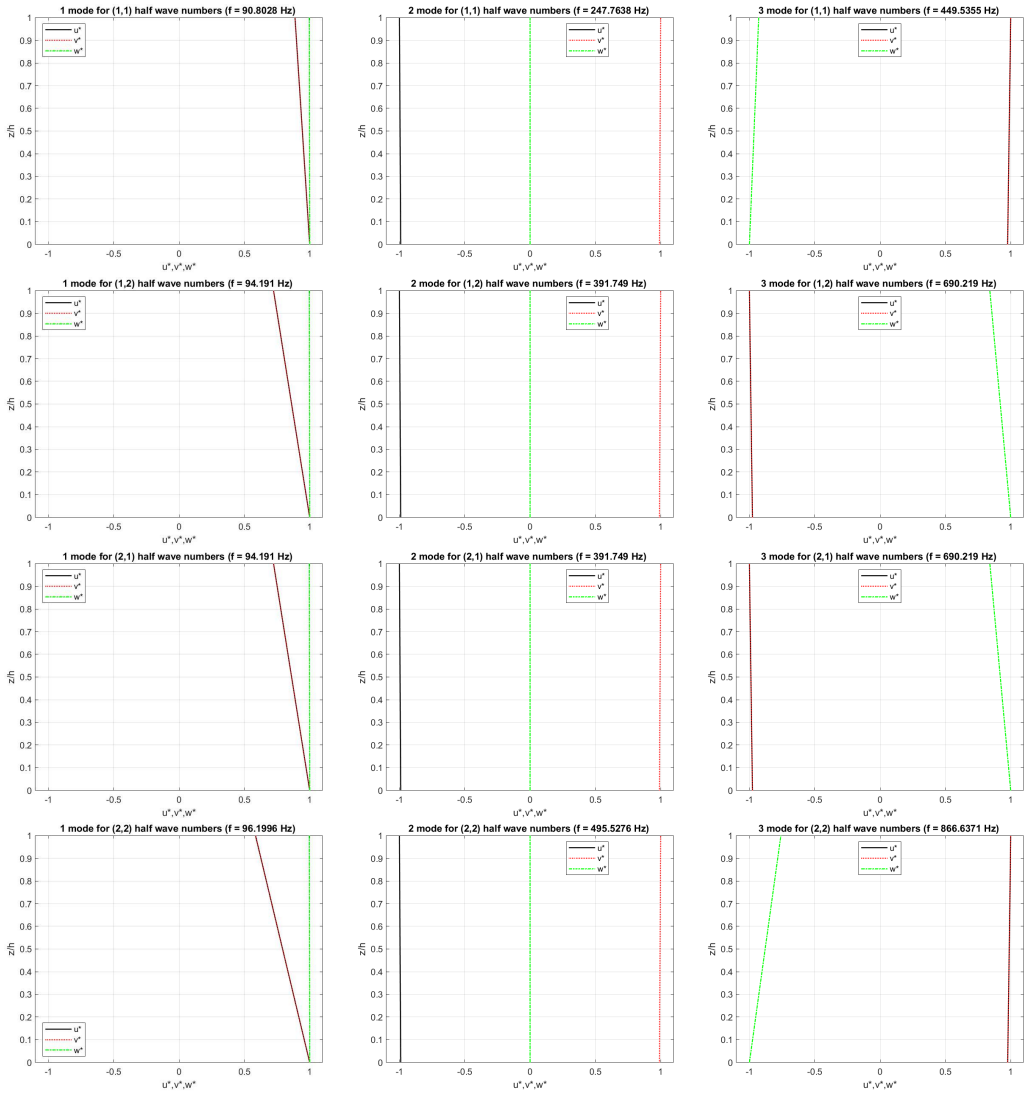

Figura C.6. Guscio sferico in lega di alluminio rinforzato con lo 0.05% di CNT e TiC semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

Appendice D

Piastra quadrata sandwich

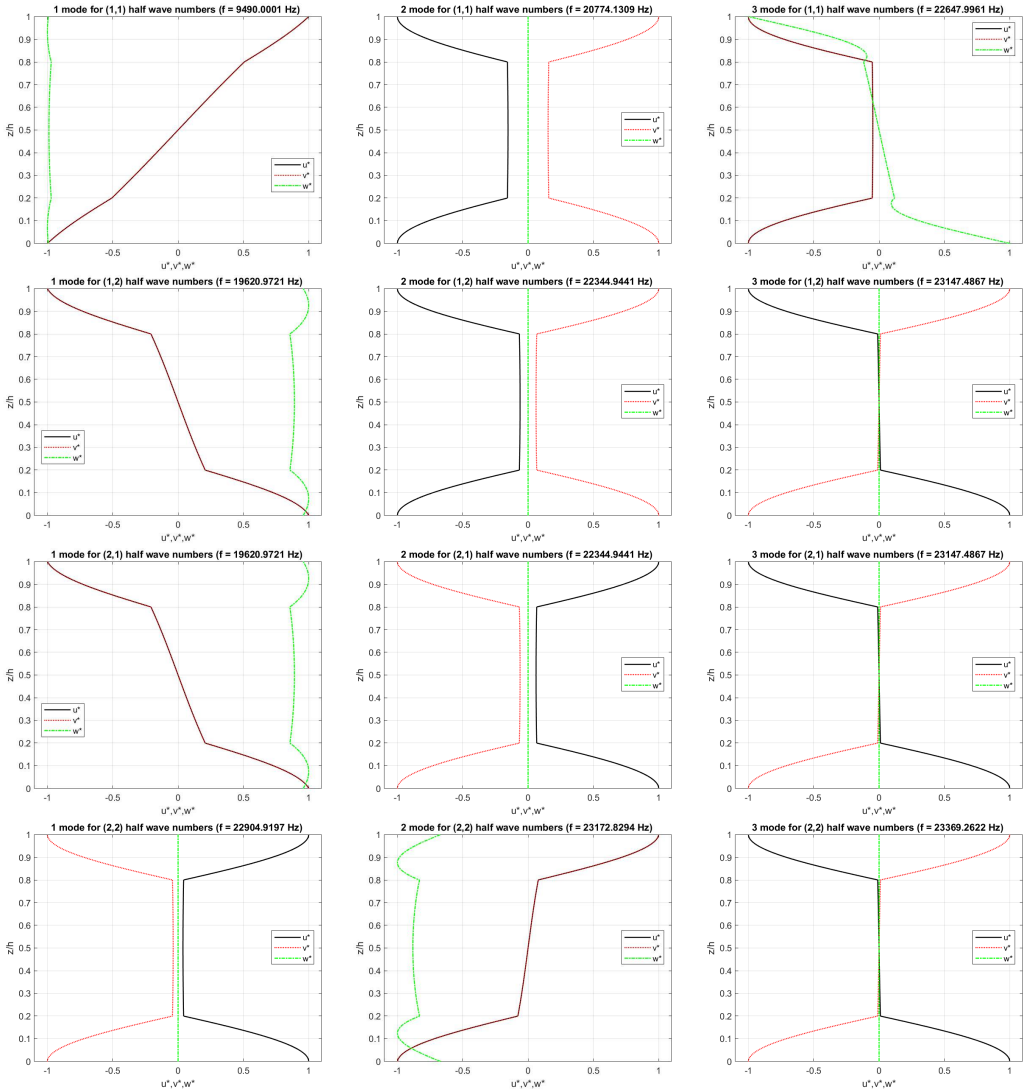

Figura D.1. Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE puro semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

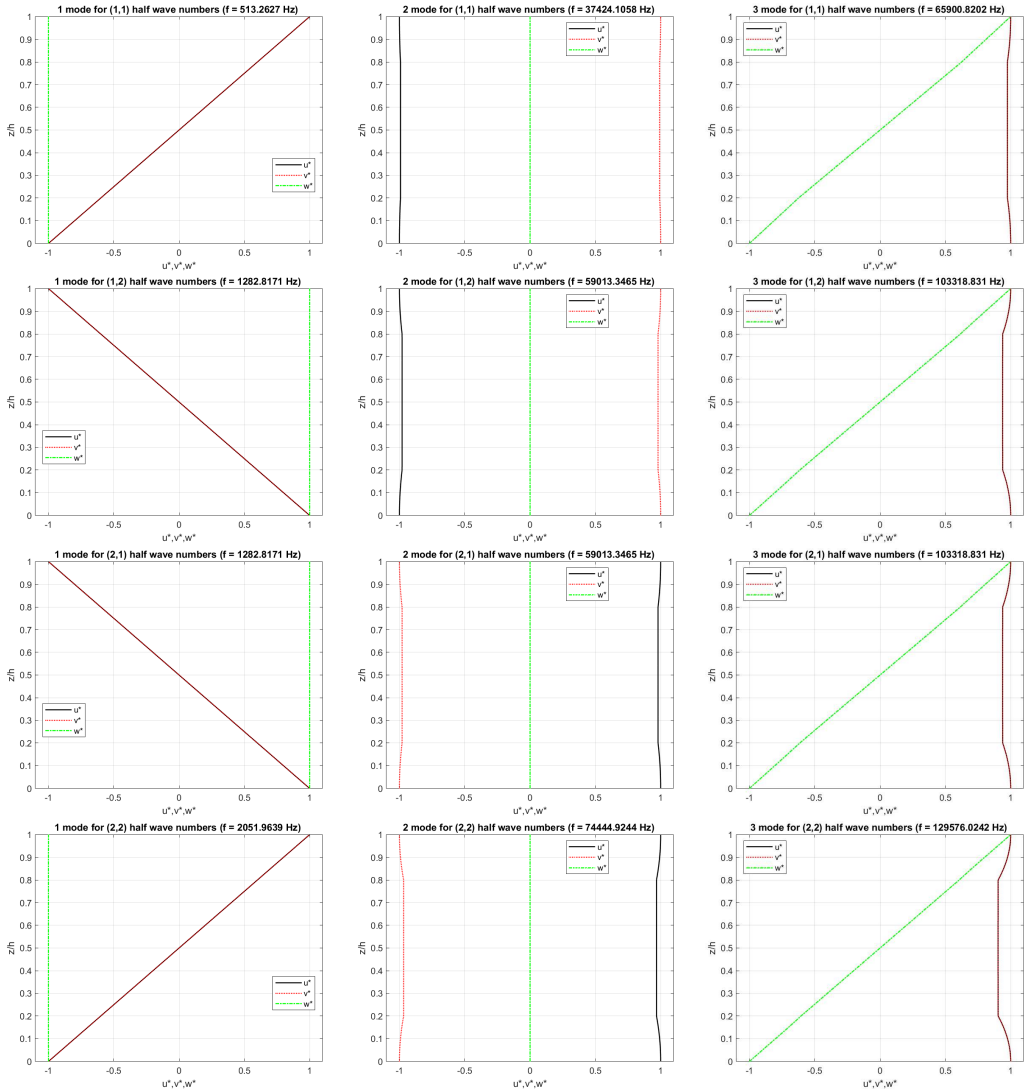

Figura D.2. Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE puro semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

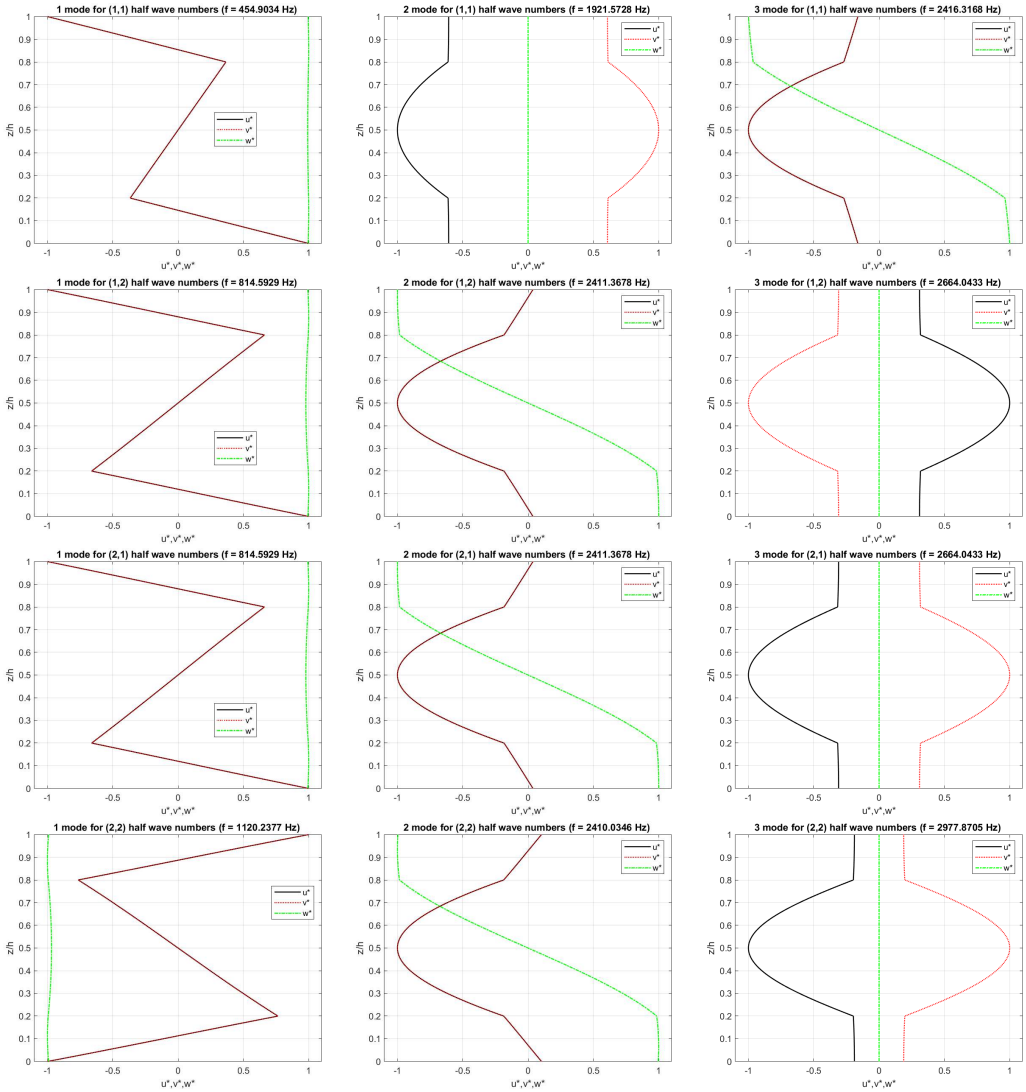

Figura D.3. Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 50% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

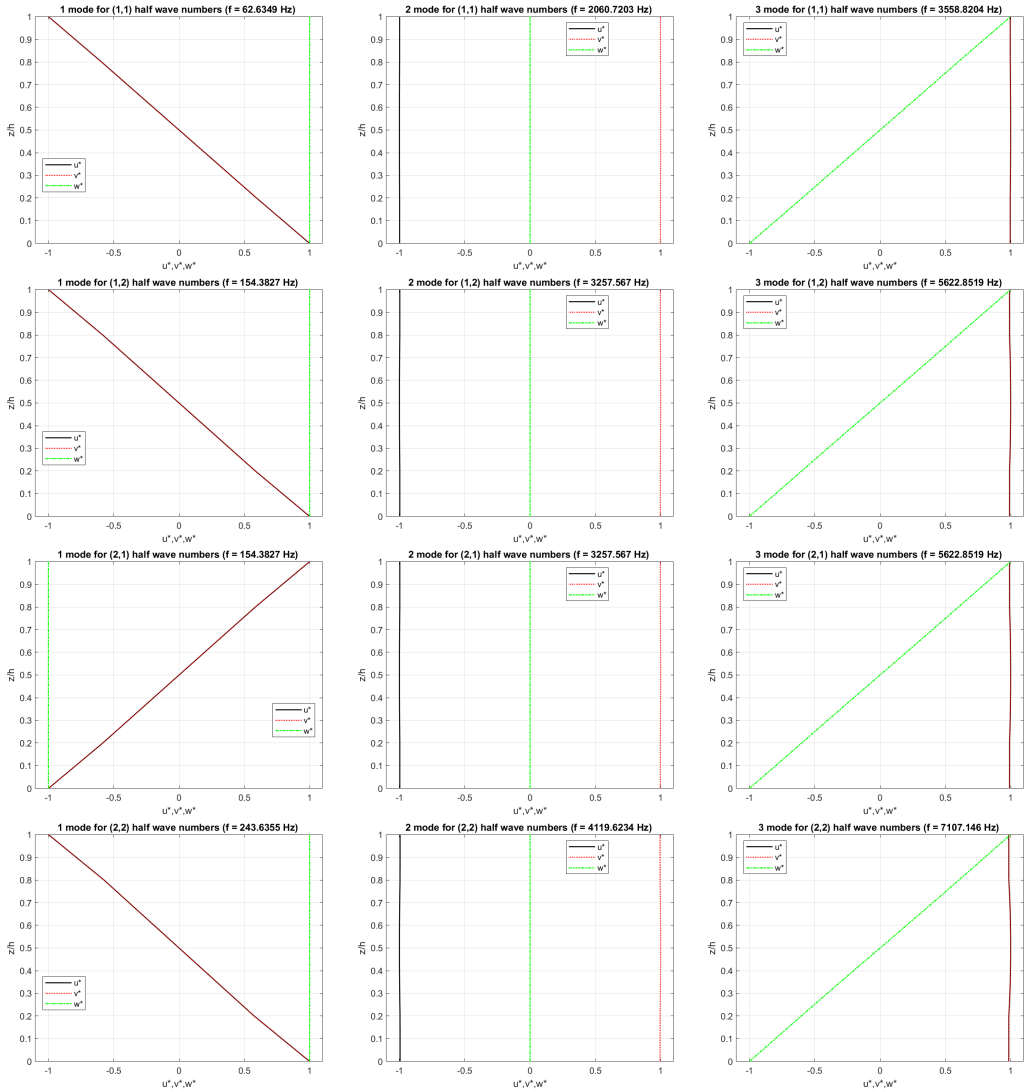

Figura D.4. Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 50% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

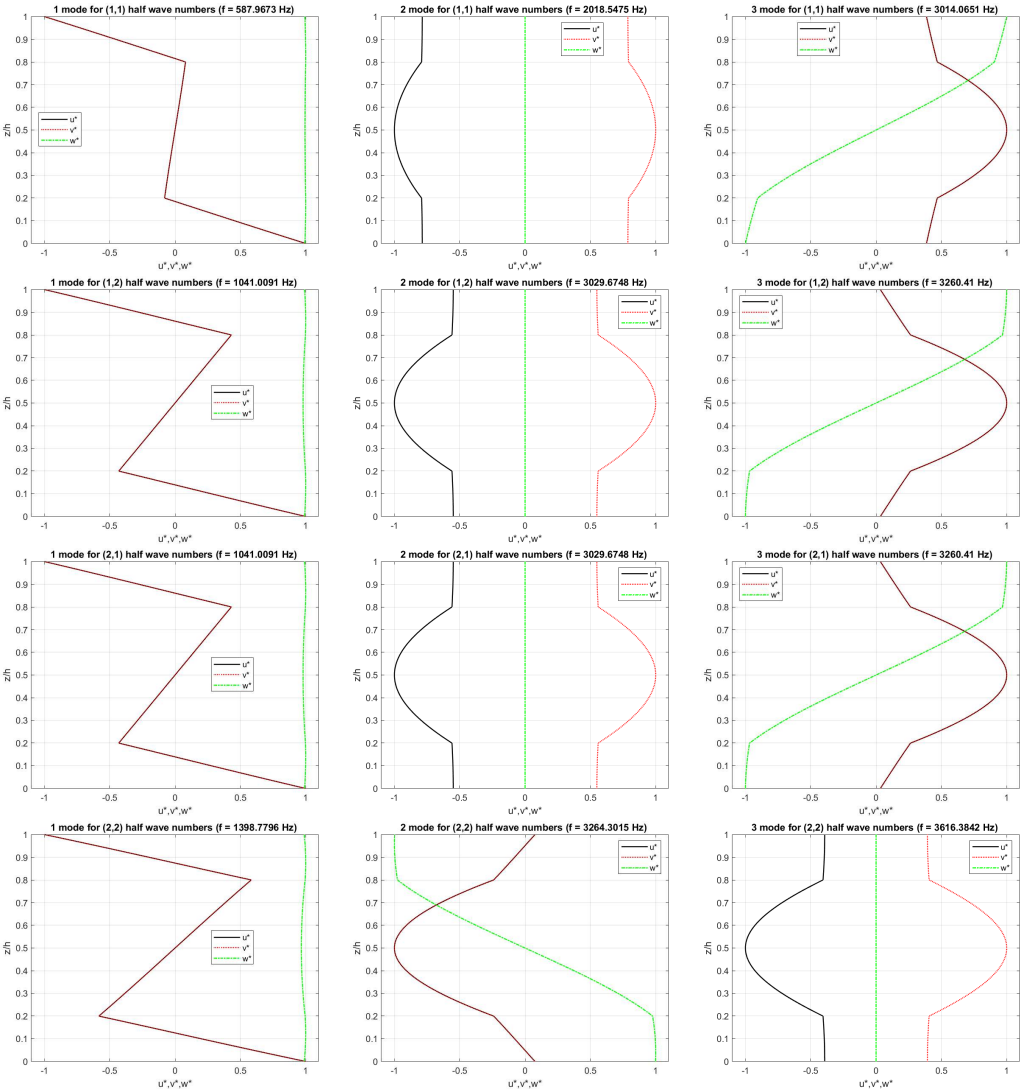

Figura D.5. Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 60% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

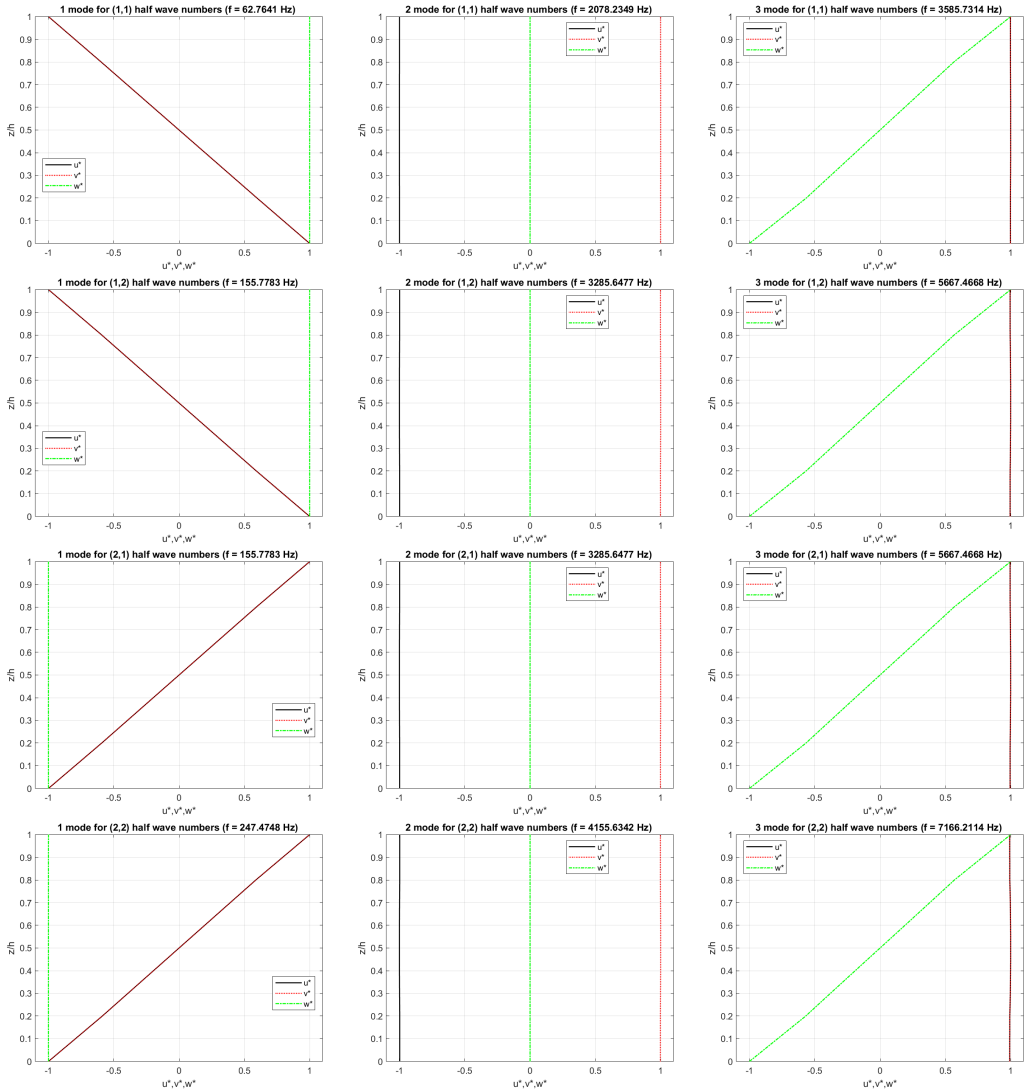

Figura D.6. Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 60% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

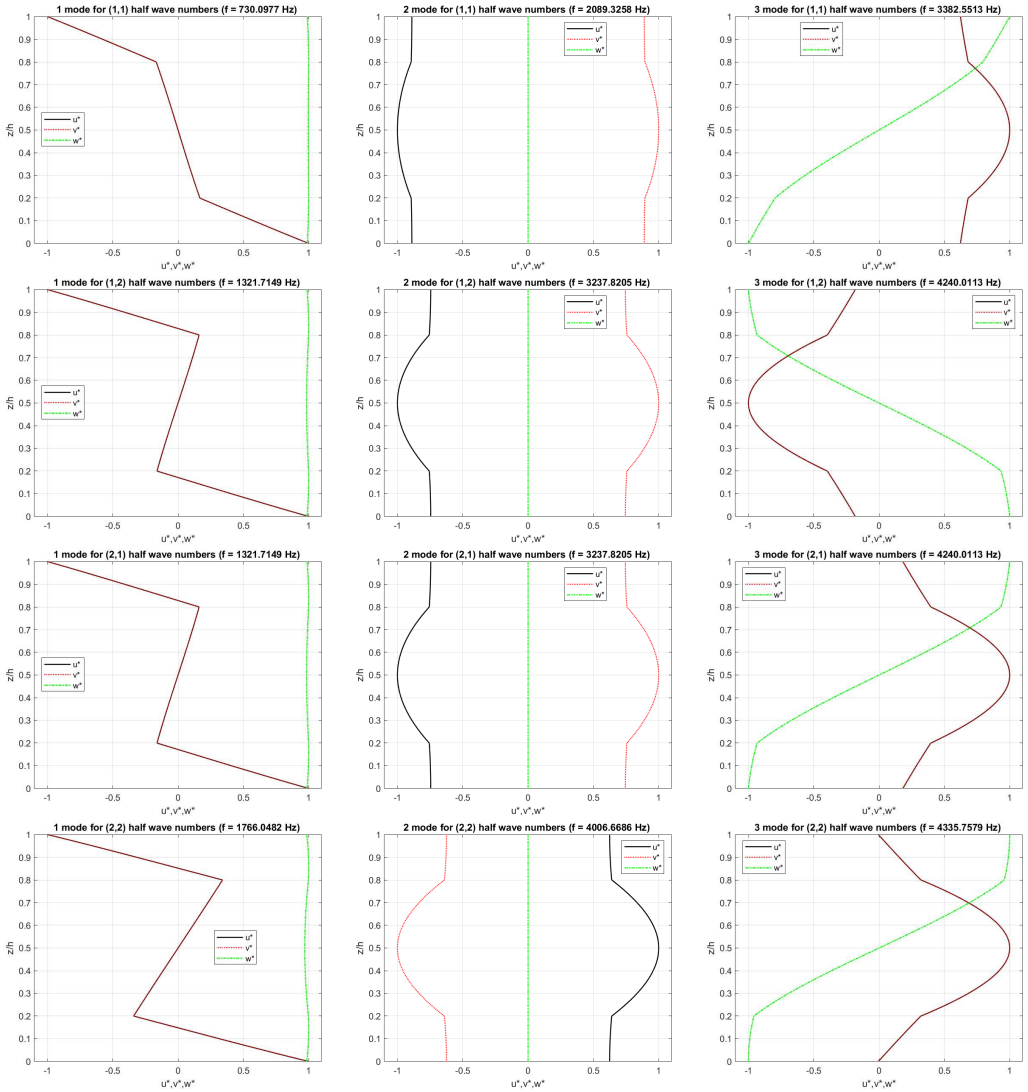

Figura D.7. Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 70% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 5. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

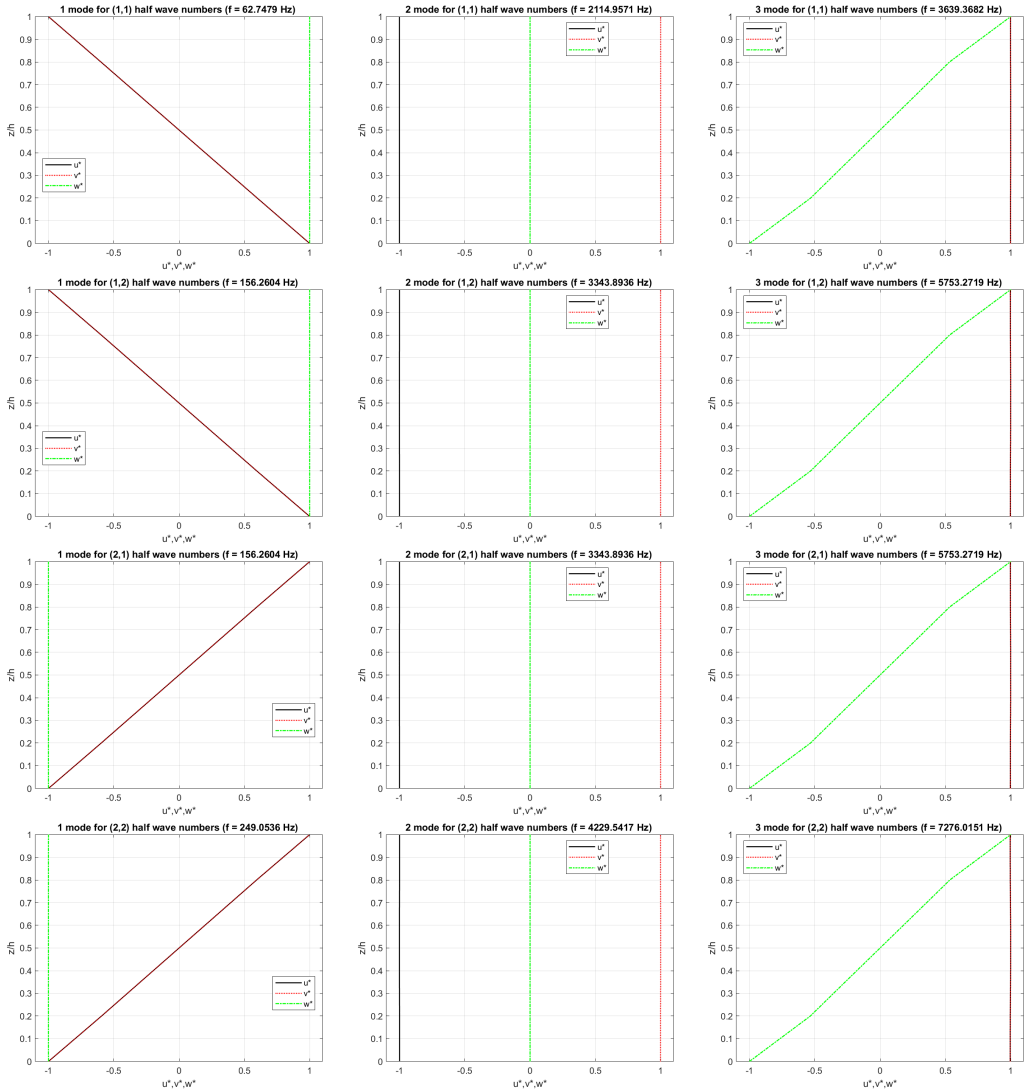

Figura D.8. Piastra quadrata sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 70% di CNT semplicemente appoggiata e rapporto di spessore a/h = 100. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

Appendice E

Guscio cilindrico sandwich

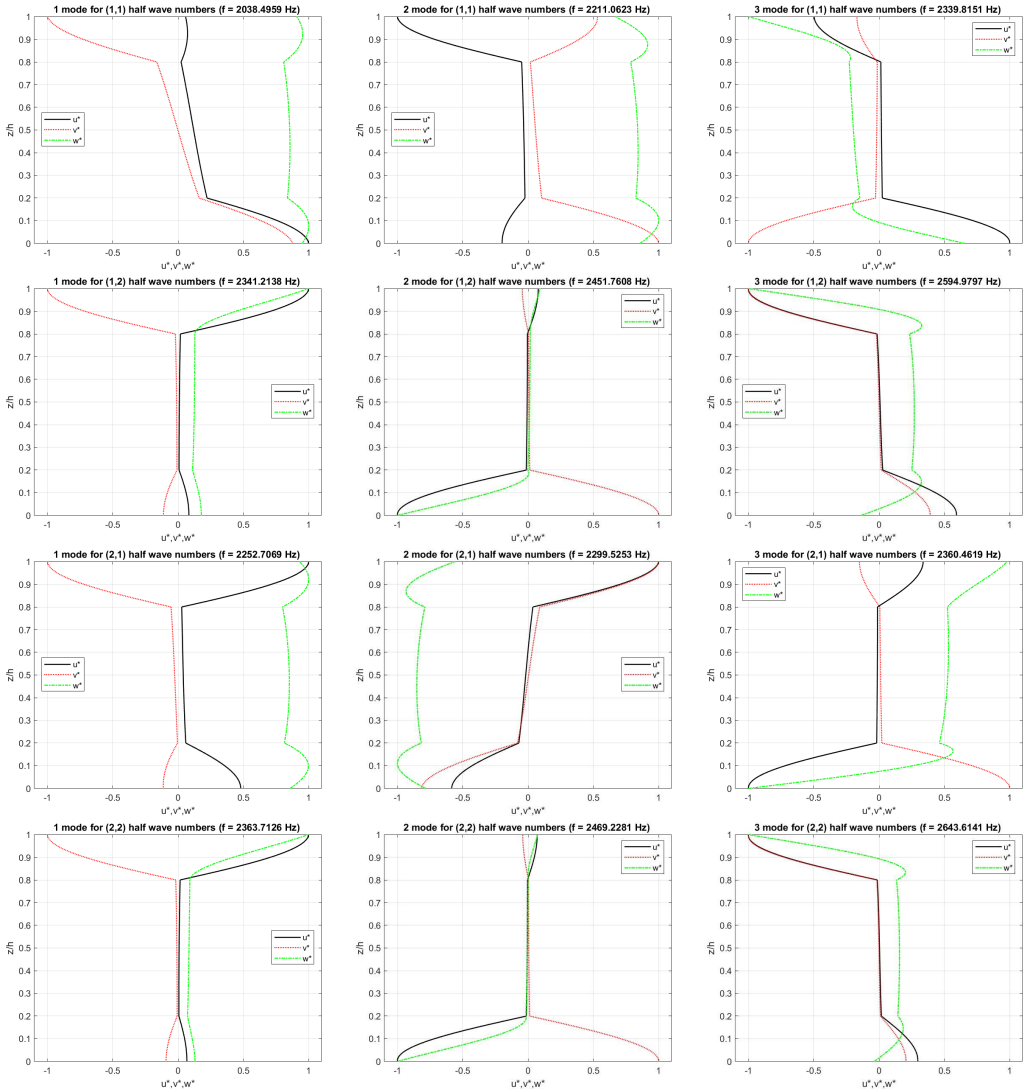

Figura E.1. Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

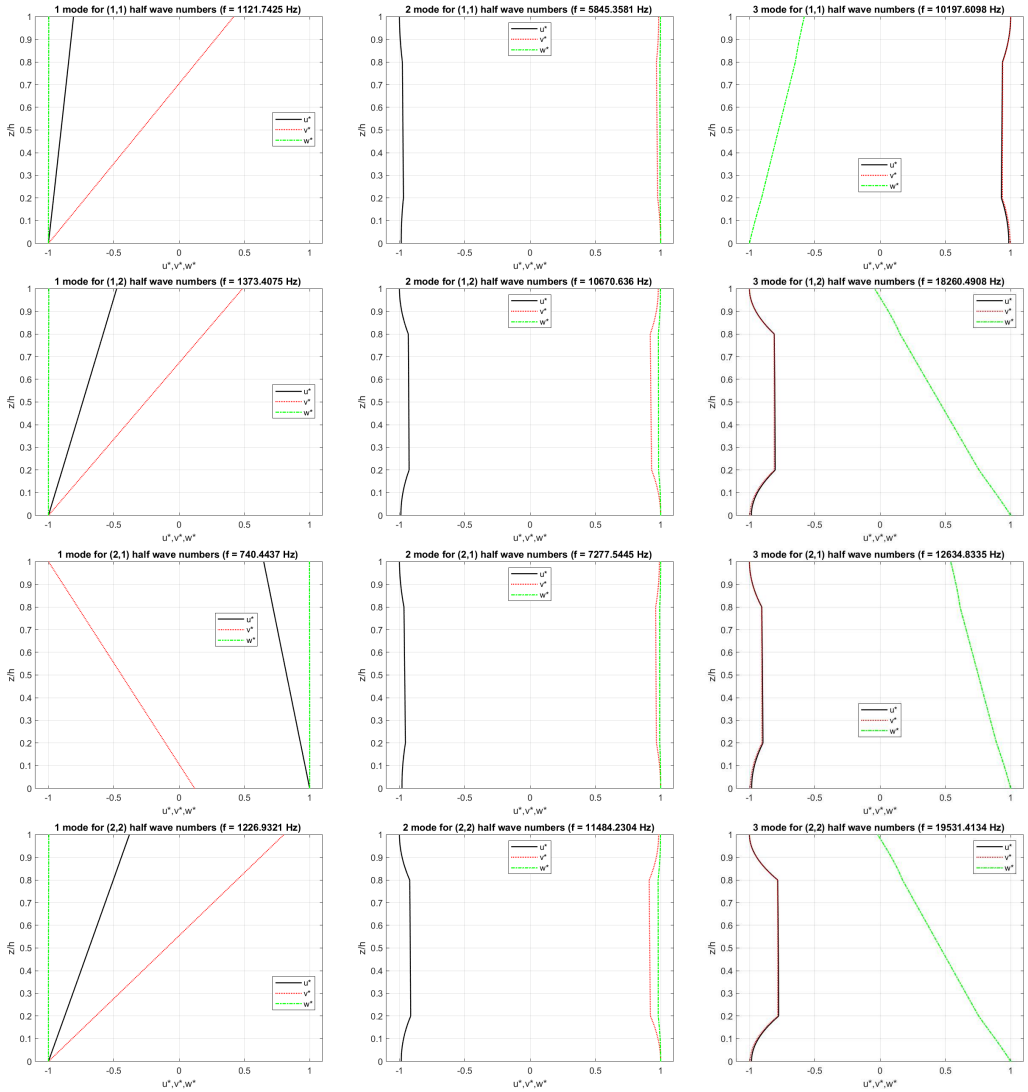

Figura E.2. Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

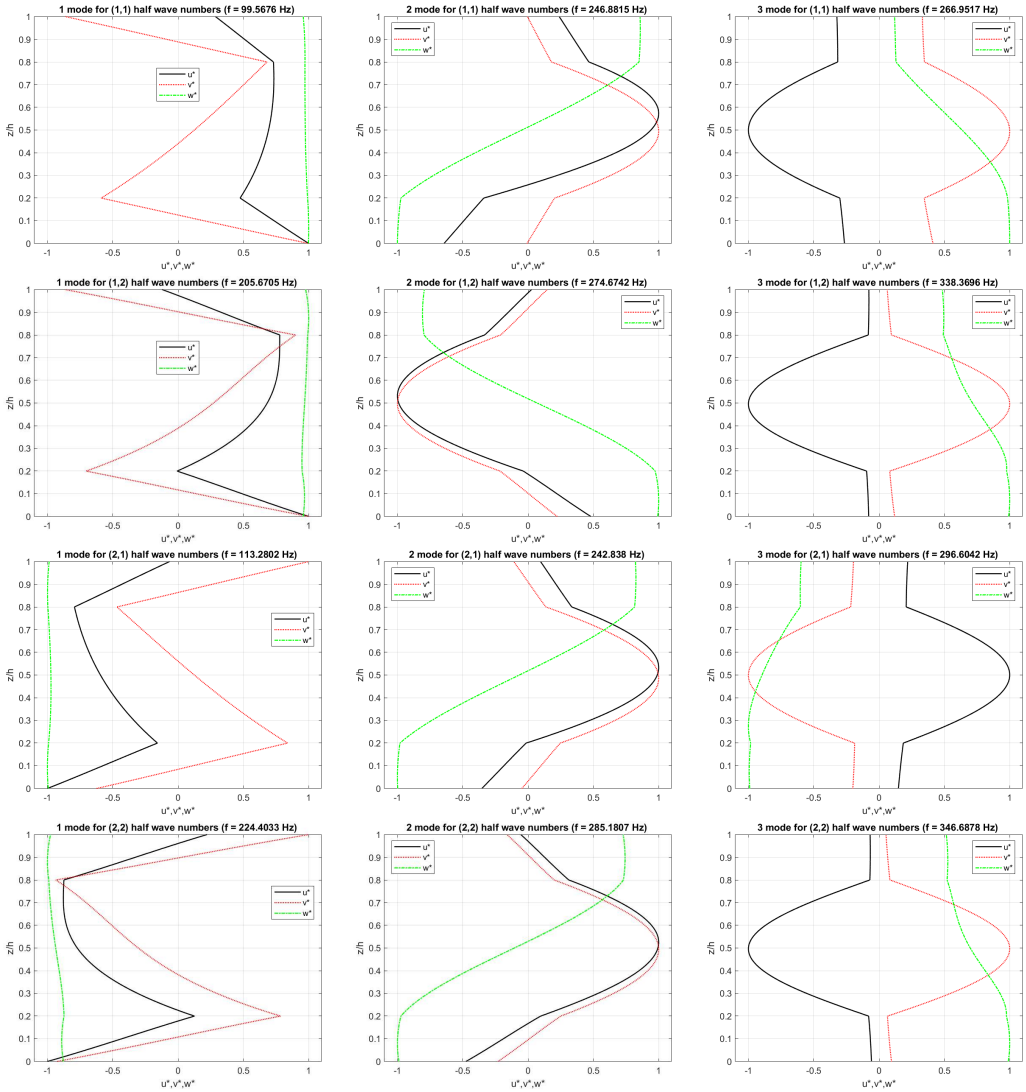

Figura E.3. Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 50% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

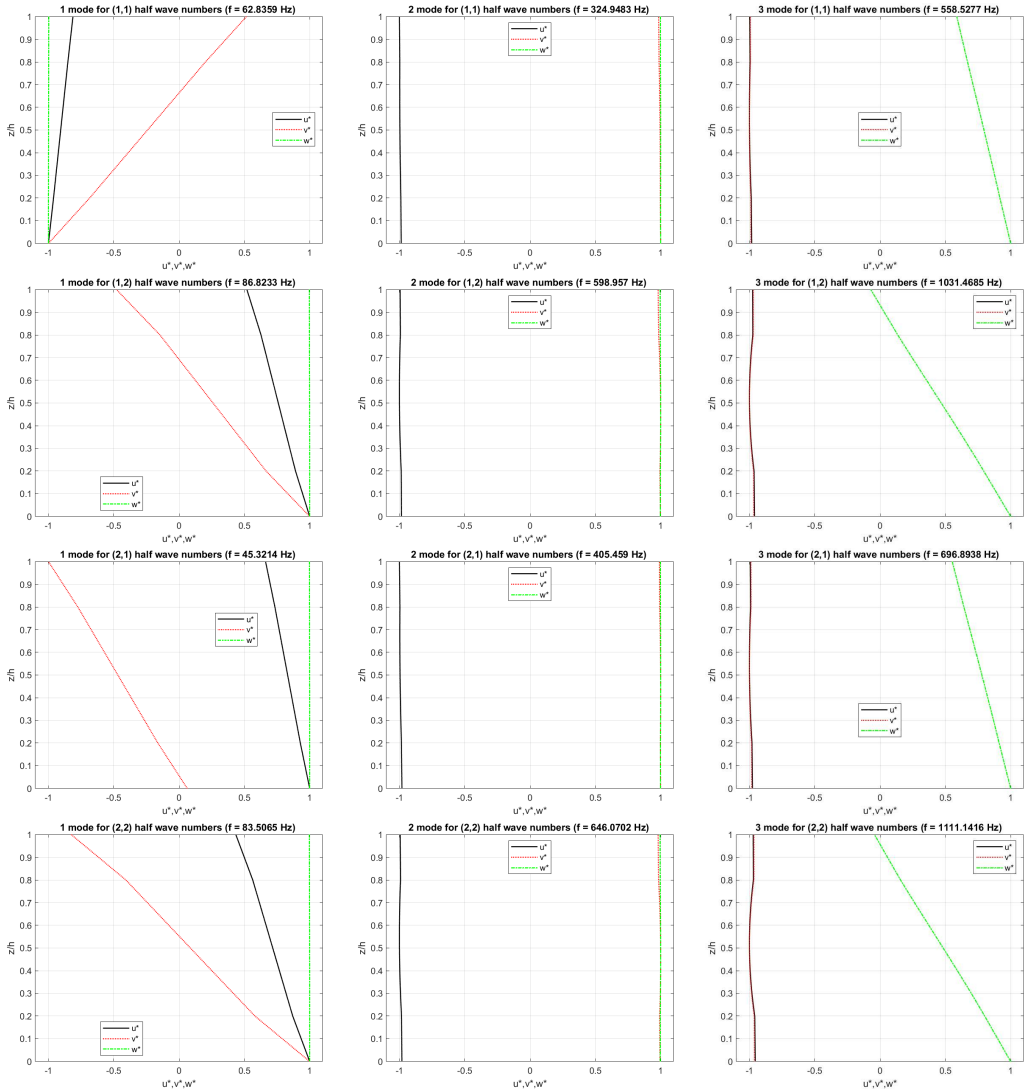

Figura E.4. Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 50% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

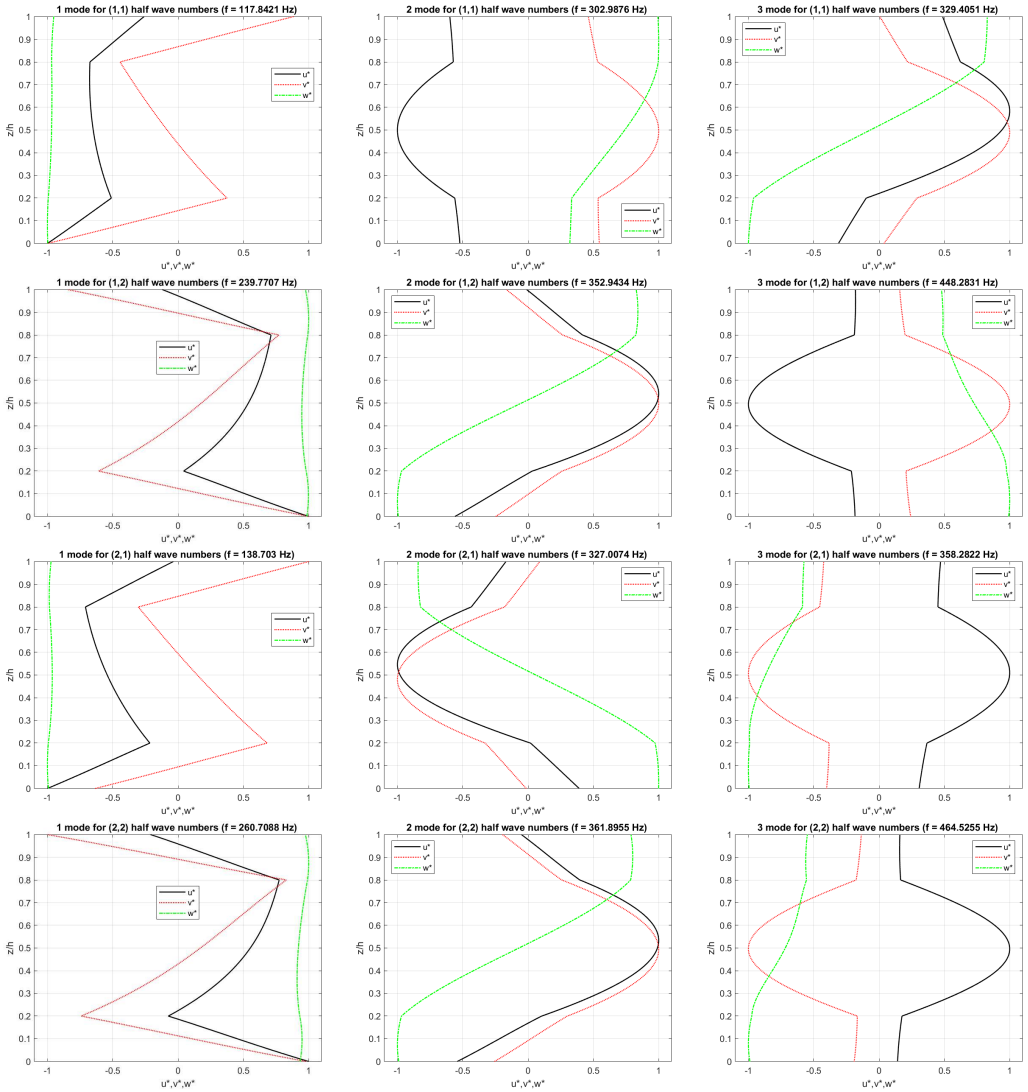

Figura E.5. Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 60% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

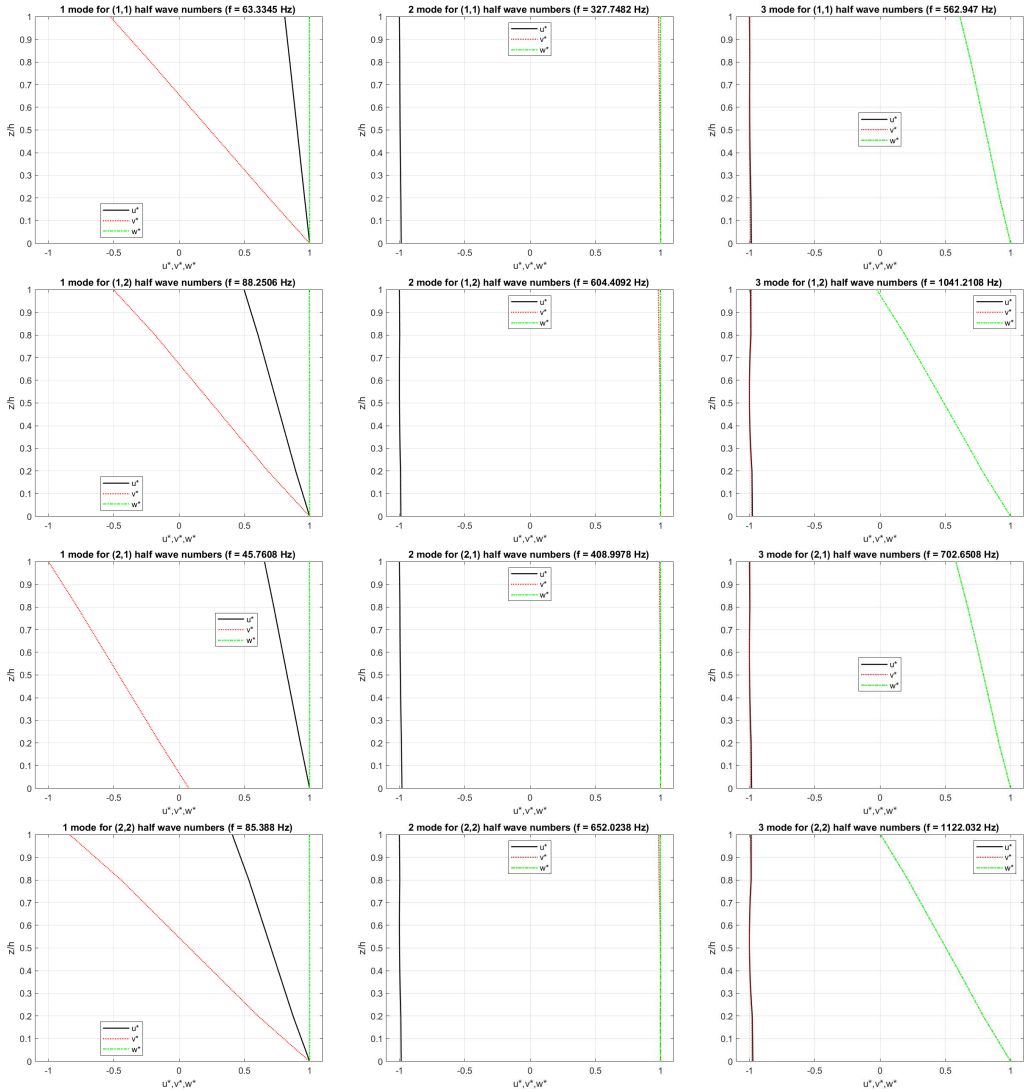

Figura E.6. Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 60% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

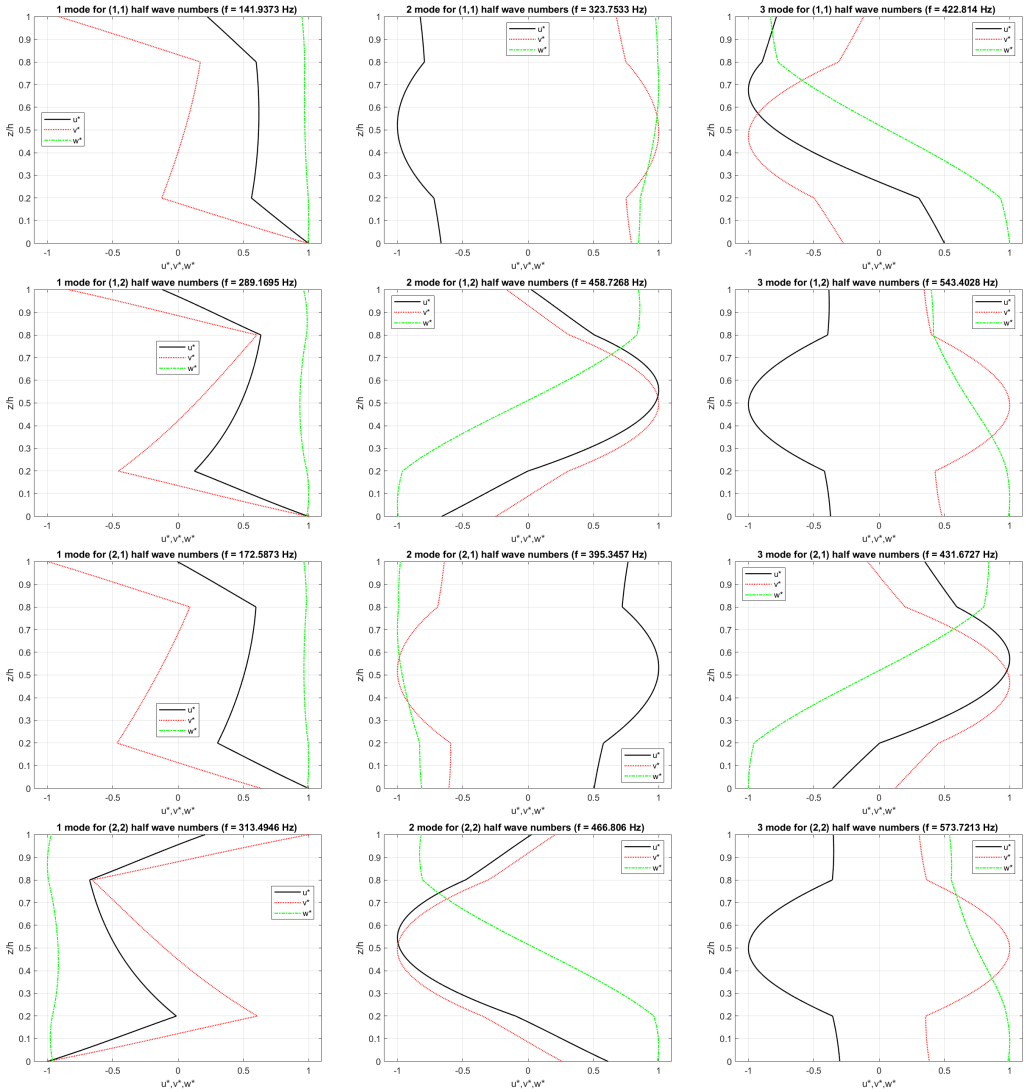

Figura E.7. Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 70% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

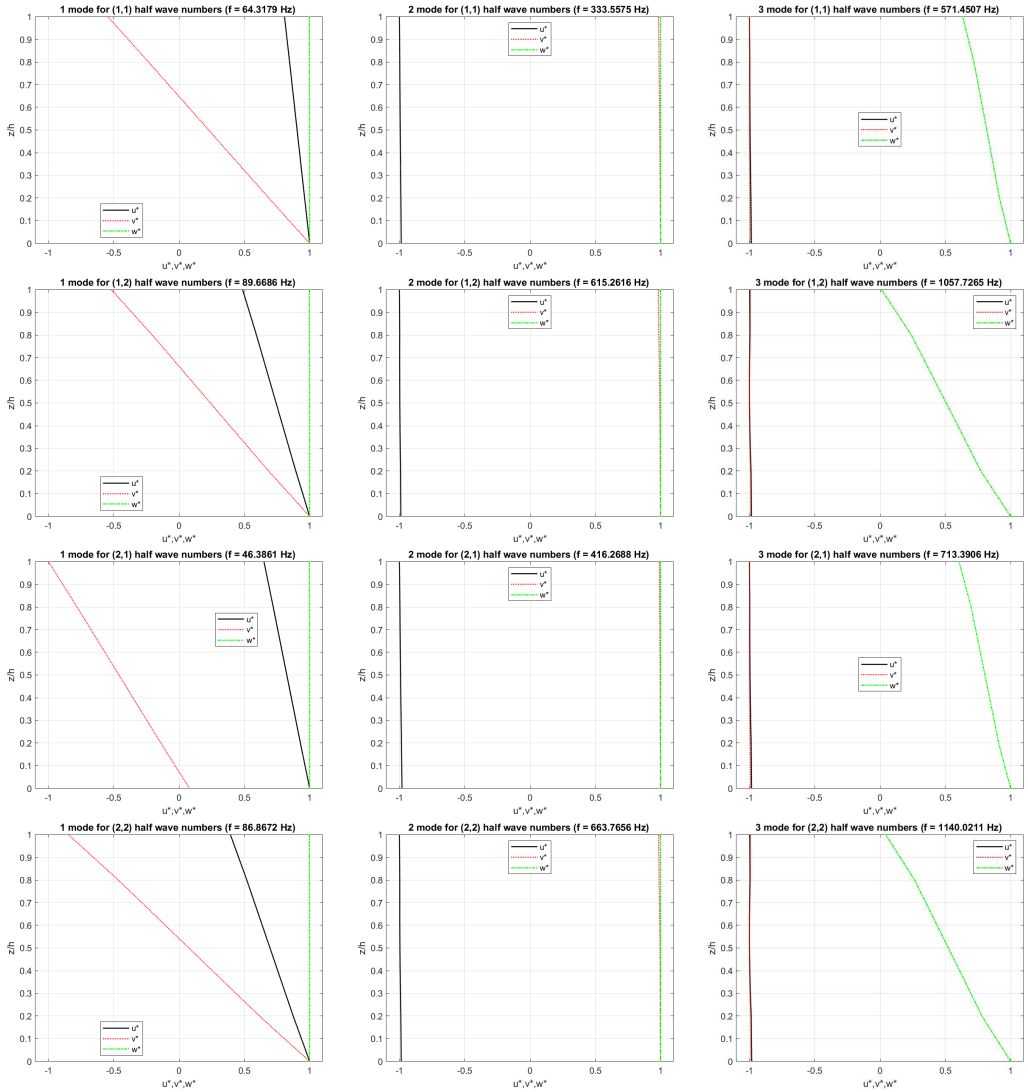

Figura E.8. Guscio cilindrico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE rinforzato con il 70% di CNT semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

Appendice F

Guscio sferico sandwich

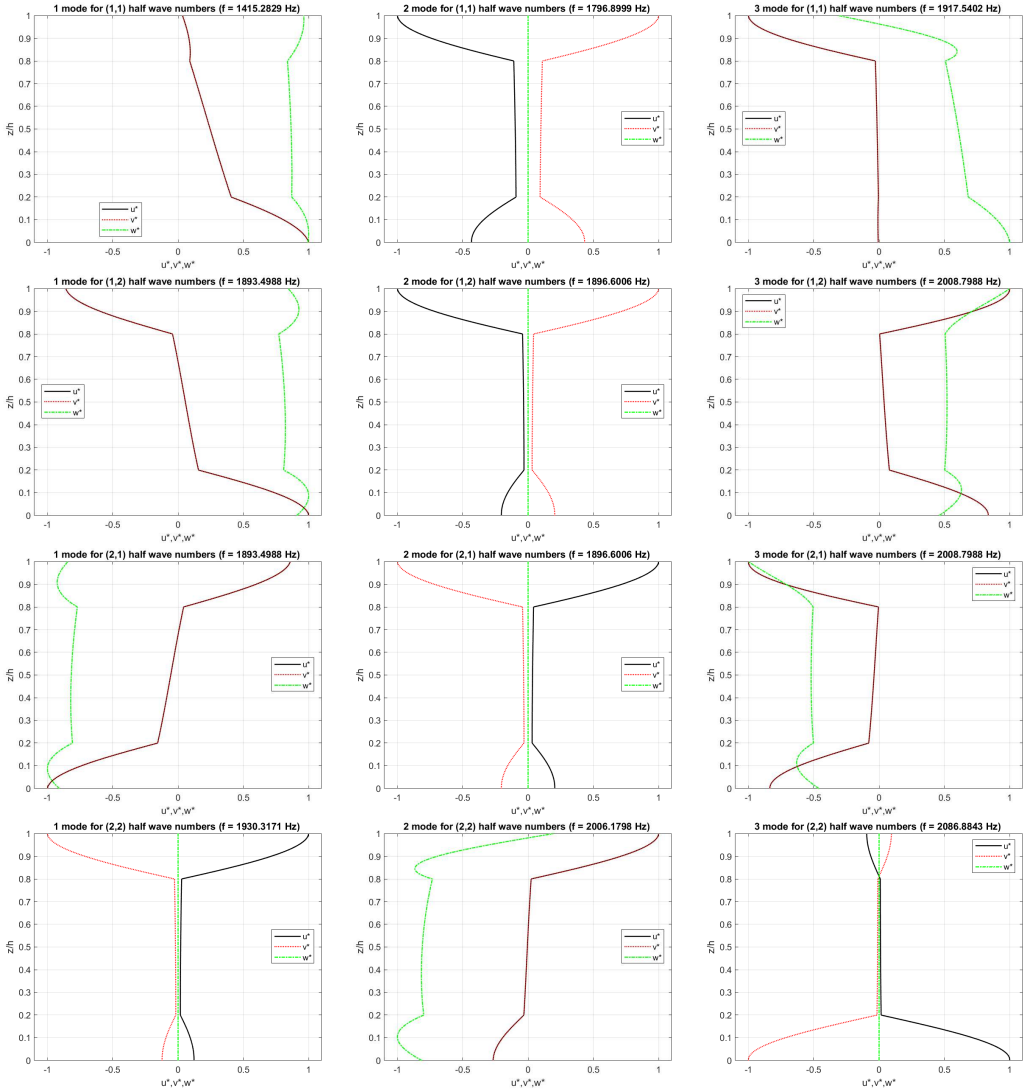

Figura F.1. Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

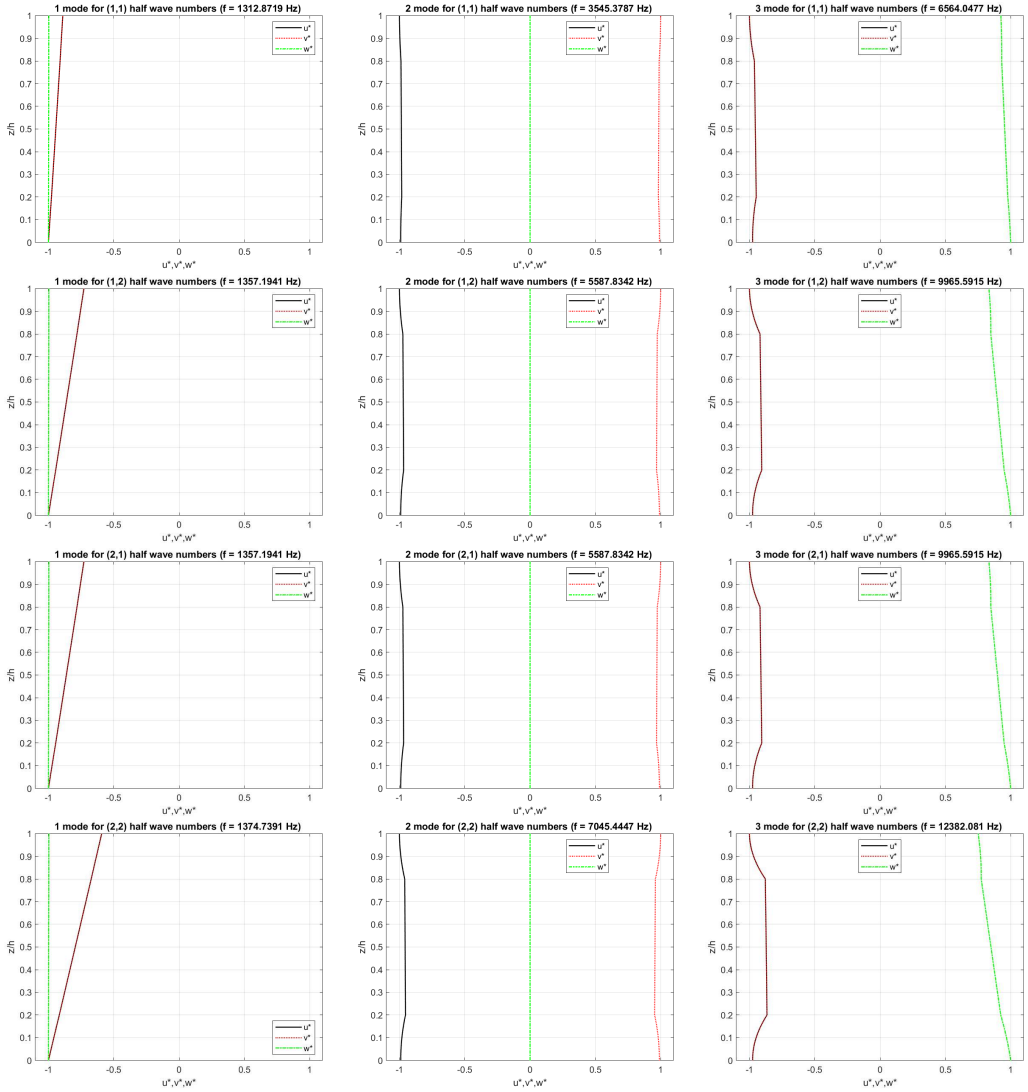

Figura F.2. Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

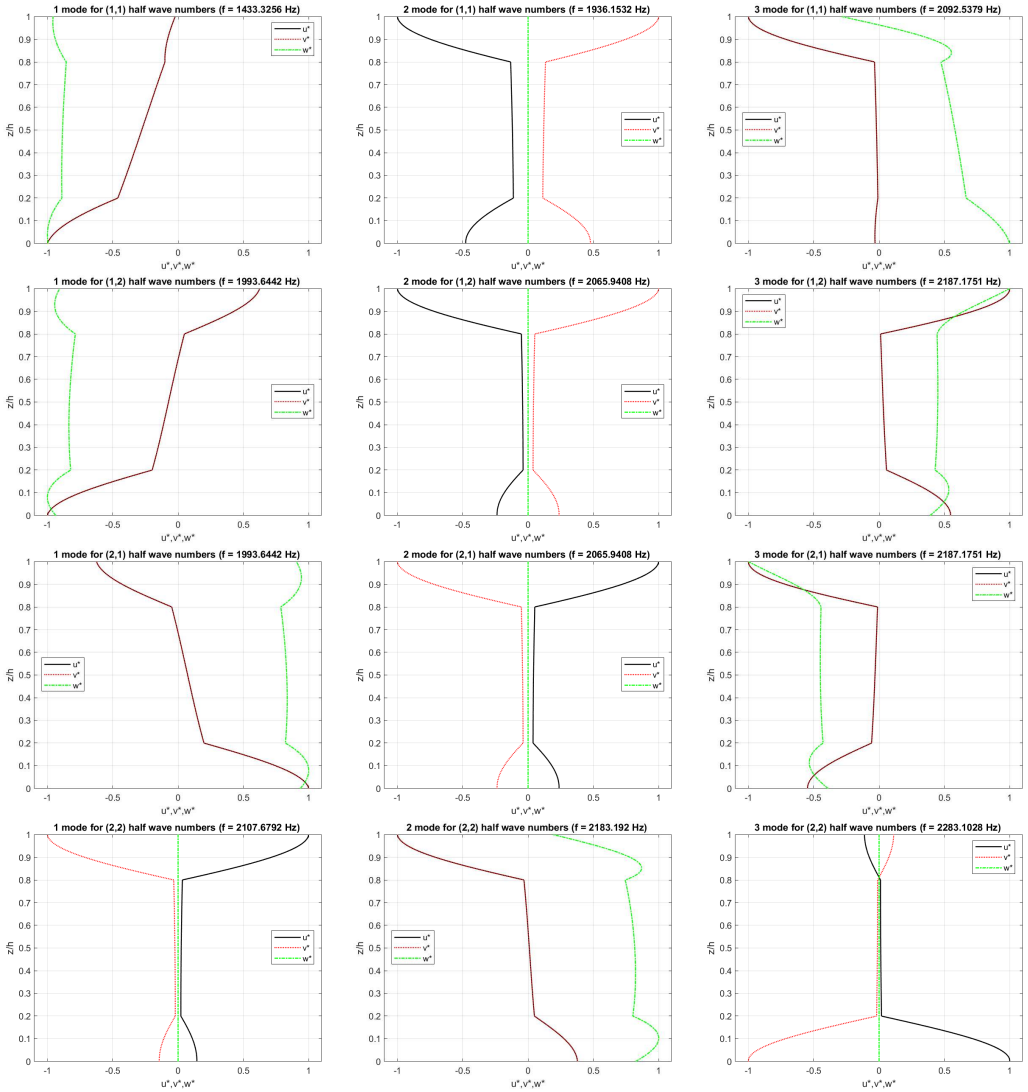

Figura F.3. Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

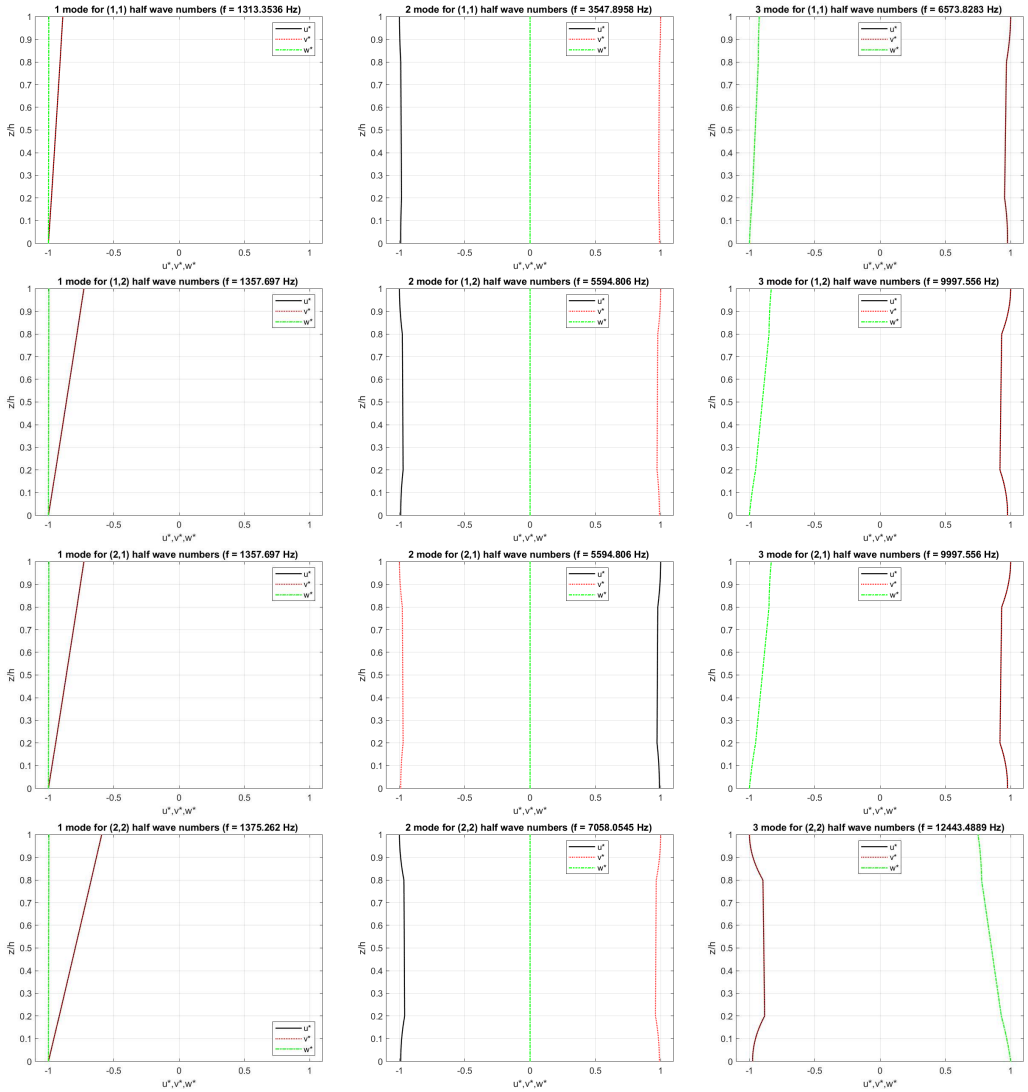

Figura F.4. Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

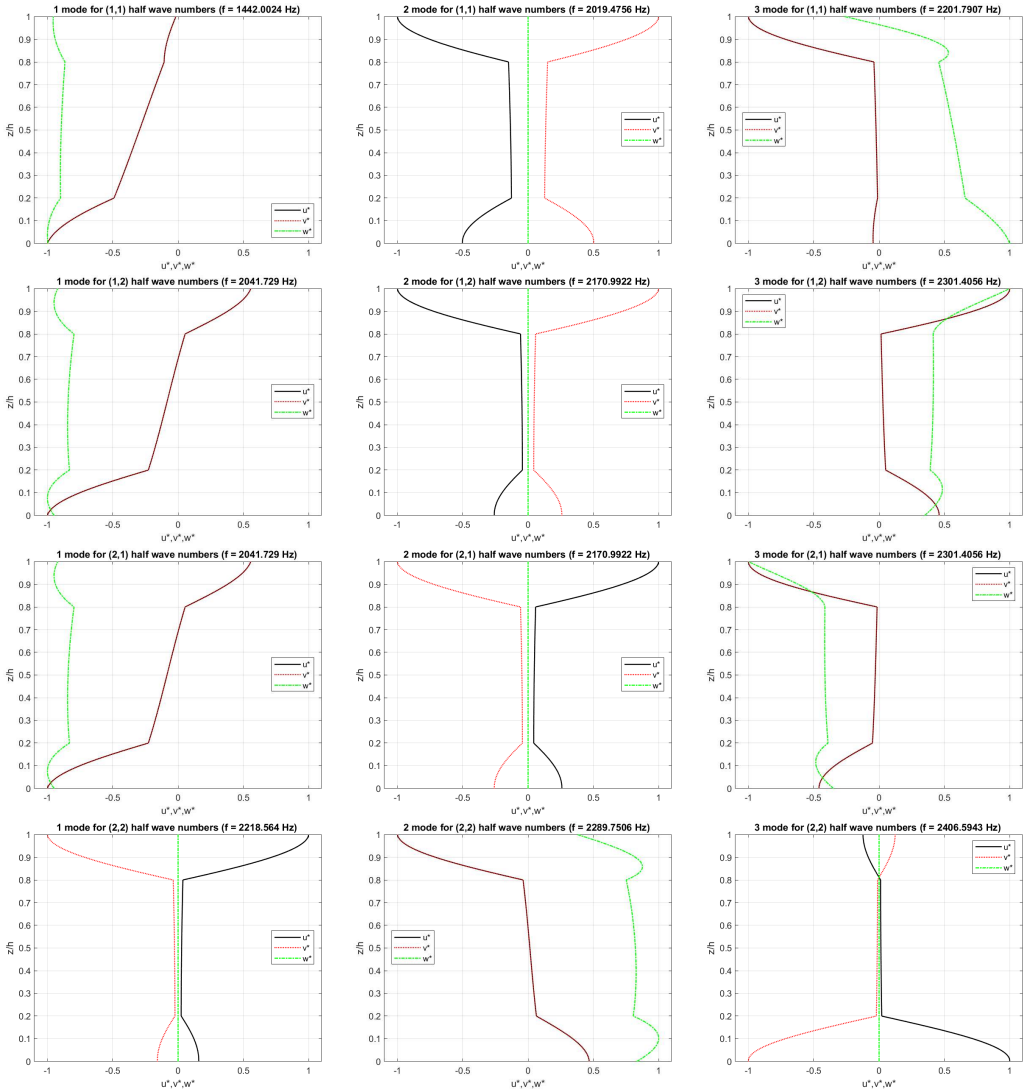

Figura F.5. Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 5$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

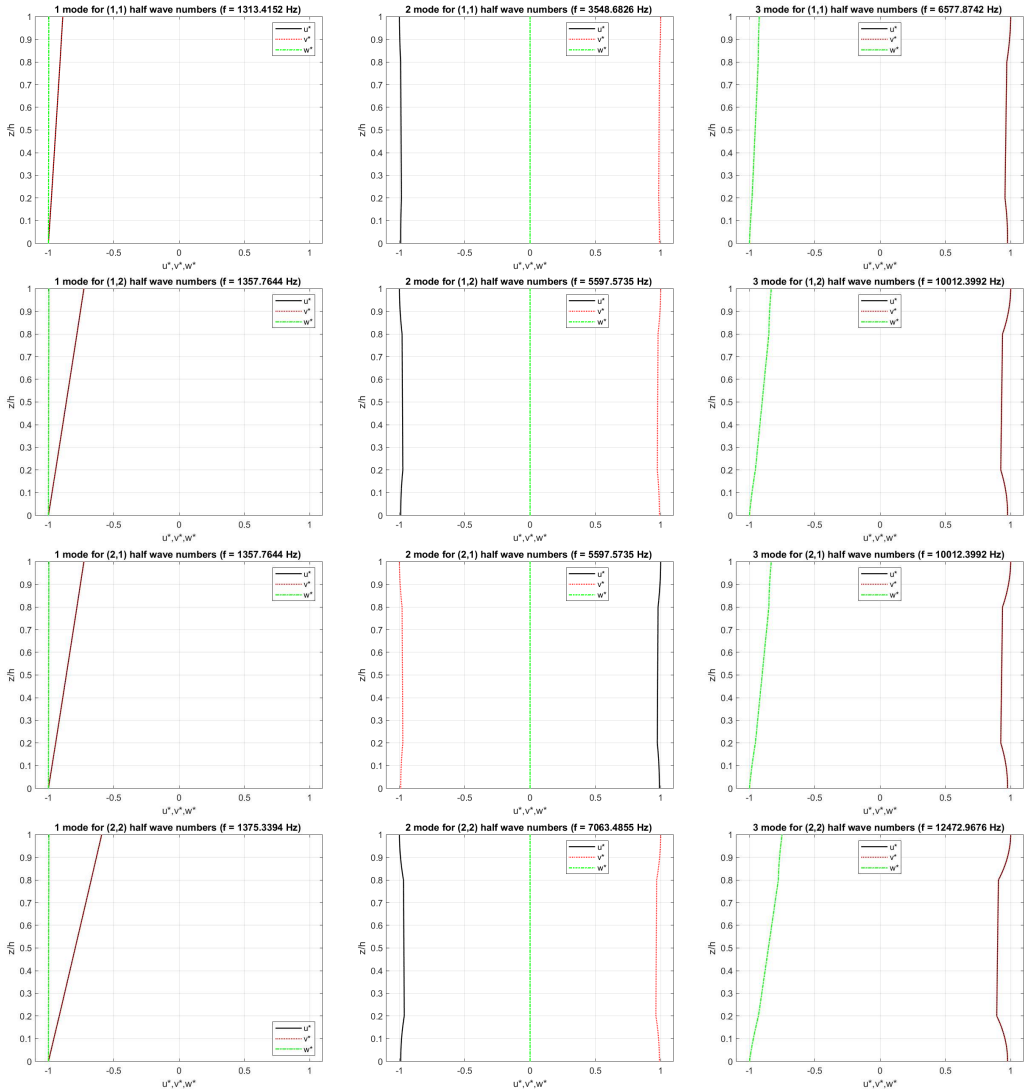

Figura F.6. Guscio sferico sandwich con facce in lega di alluminio nanorinforzata con lo 0.05% di CNT e TiC e core in HDPE puro semplicemente appoggiato e rapporto di spessore $R_\alpha/h = 100$. Primi tre modi di vibrazione in termini di componenti di spostamento attraverso lo spessore per diverse combinazioni di numeri di semionda

Bibliografia

[1] A. Messina, *Three dimensional free vibration analysis of cross-ply laminated plates through 2D and exact models*, 3rd International Conference in Integrity, Reliability and Failure, Porto (Portogallo), 20-24 Luglio 2009.

[2] K.P. Soldatos, J. Ye, *Axisymmetric static and dynamic analysis of laminated hollow cylinders composed of monoclinic elastic layers*, Journal of Sound and Vibration, 184, 245-259, 1995.

[3] S. Brischetto, *Three-dimensional exact free vibration analysis of spherical, cylindrical and flat one-layered panels*, Shock and vibration, **2014**, 1-29, 2014.

[4] S. Brischetto, *Exact elasticity solution for natural frequencies of functionally graded simply-supported structures*, Computer modelling in engineering & sciences, **95**, 391-430, 2013.

[5] N.N. Huang, *Exact analisys for three-dimensional free vibrations of cross-ply cylindrical and doubly-curved laminates*, Acta Mechanica, **108**, 23-34, 1995.

[6] S. Brischetto, E. Carrera, *Analysis of nano-reinforced layered plates via classical and refined two-dimensional theories*, Multidiscipline Modeling in Materials and Structures, vol. 8, 4-31, 2012

[7] S. Brischetto, E. Carrera, *Classical and refined shell models for the analysis of nano-reinforcedstructures*, International Journal of Mechanical Sciences, 2012

[8] S. Brischetto, *An exact 3D solution for free vibrations of multilayered cross-ply composite and sandwich plates and shells*, International Journal of Applied Mechanics, 2014

[9] R. W. Clough, J. Penzien, *Dynamics of Structures*, Computers & Structures Inc, Berkeley (USA), 2003.

[10] A. Pantano, F. Capello, *Modello numerico per la caratterizzazione di materiali compositi a matrice polimerica rinforzati da nanotubi di carbonio*, Proceedings of the 35th National Symposium of Associazione Italiana per l'Analisi delle Sollecitazioni (AIAS), 2006

[11] F. Tornabene, S. Brischetto, N. Fantuzzi, E. Viola, *Numerical and exact models for free vibration analysis of cylindrical and spherical shell panels*, Composites Part B: Engineering, 2015

[12] S. Brischetto, R. Torre, *Exact 3D solutions and finite element 2D models for free vibration analysis of plates and cylinders*, Curved and layered structures, vol. 1, 59-92, 2014

[13] G. Nasillo, *Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi strutturali costituiti da poliammide e carbonio nanostrutturato*, 2013

[14] A. Licciulli, F. Palano, *Nanocompositi: polimero/silicato lamellare*,

[15] N. Grizzuti, G. Mensitieri, G. Sico, *Sistemi nanocompositi a matrice polimerica: le proprietà reologiche e di trasporto di massa come caratteristiche funzionali e strumento di valutazione morfologica*, 2006

[16] D. Scarano, *Materiali nanocompositi e nanotecnologie*, 2008

[17] M. Negroni, A. Morri, *Studio e sviluppo di tecniche per la produzione di nanocompositi a matrice di alluminio*, 2012

[18] G. Marigo, G. Brusatin, *Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi a base di LDPE riciclato, farina di legno e nanoargille*, 2012

[19] V. Tagliaferri, R. Montanari, C. Lucignano, *Tecnologie dei nanocompositi a matrice polimerica*, 2009

[20] A. Pollicino, F. Bottino, P. Mertoli, *Studio della fotodegradazione in nanocompositi polimero/argilla*, 2011

[21] E. Borsella, *Nanoscienze e nanotecnologie: dalla ricerca alle applicazioni*, Focus tecnologie, 2008

[22] E. Bernanrdo, N. Andriolo, *Nanocompositi a matrice polimerica con fillers quasi-zero dimensionali e mono-dimensionali*, 2015

[23] P. Forneris, M. Corrado, *Progettazione di pannelli compositi vetro-polimero per applicazioni strutturali*, 2020

[24] M. Ionni, E. Troiani, V. Massarelli *Caratterizzazione meccanica di un pannello sandwich per l'interno di un aeromobile*, 2013

[25] Y. Li, A.M. Waas, E.M. Arruda, *Strain gradient modification of the MT model to predict the elastic properties of layer by layer (LBL) manufactured polymer/clay nanocomposites*, Proceedings of the 51st AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, 2010

[26] A. Cataldo, E. Caponetti, *Preparazione e caratterizzazione di compositi polimerici funzionali a base di nanostrutture carboniose*, Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche, 2014

[27] E. Cagnin, M. Modesti, *Sviluppo e caratterizzazione di nanocompositi polimerici elettricamente conduttivi a base PC-ABS additivati con grafene, nanotubi di carbonio e nerofumo*, 2014

[28] R. H. Alasfar, S. Ahzi, N. Barth, V. Kochkodan, M. Khraisheh, M. Koç, *A review on the modeling of the elastic modulus and yield stress of polymers and polymer nanocomposites: effect of temperature, loading rate and porosity*, Polymers, 2022

[29] Y. Zarea, K. Y. Rheeb, *Simulation of Young's modulus for clay-reinforced nanocomposites assuming mechanical percolation, clay-interphase networks and interfacial linkage*, Journal of materials research and technology, 2020

[30] B. Arash, Q. Wang, V. K. Varadan, *Mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites*, Scientific reports, 2014

[31] B. Arash, H. S. Park, T. Rabczuk, *Mechanical properties of carbon nanotube reinforced polymer nanocomposites: a coarse-grained model*, 2015

[32] S. E. O'Donnell, K. R. Sprong, B. M. Haltli, *Potential impact of carbon nanotube reinforced polymer composite on commercial aircraft performance and economics*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2004

[33] B. Ribeiro, B. Cocchieri, L. C. Edson, F. B. C. Michelle, *Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review*, Polímeros: Cincia e Tecnologia, 2017

[34] F. Bensadoun, N. Kchit, C. Billotte, S. Bickerton, F. Trochu, E. Ruiz, *A study of nanoclay reinforcement of biocomposites made by liquid composite molding*, Research article, 2011

[35] D. E. Abulyazied, A. Ene *An investigative study on the progress of nanoclay-reinforced polymers: preparation, properties, and applications: a review*, Polymers, 2021

[36] J. Yan, J. C. Lee, C. W. Lee, D. W. Kang, Y. J. Kang, S. H. Ahn, *Soundproof effect of nanoclay reinforced polypropylene composites*, 2009

[37] N. A. Fasanella, V. Sundararaghavan, *Molecular dynamics of SWNT/epoxy nanocomposites*, AIAA SciTech forum, 2015

[38] M. Mansoor, M. Shahid, *Carbon nanotube-reinforced aluminum composite produced by induction melting*, Journal of applied research and technology, 2016

[39] J. H. Kim, B. S. Shim, H. S. Kim, Y.J. Lee, S. K. Min, D. Jang, Z. Abas, J. Kim, *Review of nanocellulose for sustainable future materials*, International journal of precision engineering and manufacturing - green technology, 2015

[40] H. Yano, H. Omura, Y. Honma, H. Okumura, H. Sano, F. Nakatsubo, *Designing cellulose nanofiber surface for high density polyethylene reinforcement*, 2018

[41] Y. X. Zhou, P. X. Wu, Z. Y. Cheng, J. Ingram, S. Jeelani, *Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube*, eXPRESS polymer letters, 2007

[42] Q.F. Cheng, J.P. Wang, J.J. Wen, C.H. Liu, K.L. Jiang, Q.Q. Li, S.S. Fan, *Carbon nanotube/epoxy composites fabricated by resin transfer molding*, Science direct, 2009

[43] W. Wang, P. Ciselli, E. Kuznetsov, T. Peijs, A.H. Barber, *Effective reinforcement in carbon nanotube–polymer composites*, The royal society publishing, 2008

[44] S. Y. Nayak, S. Shenoy, M. T. H. Sultan, C. R. Kini, A. Seth, S. Prabhu, S. N. A. Safri, *Effect of CNT-based resin modification on the mechanical properties of polymer composites*, Frontiers in materials, 2021

[45] N. M. Nurazzi, F. A. Sabaruddin, M. M. Harussani, S. H. Kamarudin, M. Rayung, M. R. M. Asyraf, H. A. Aisyah, M. N. F. Norrrahim, R. A. Ilyas, N. Abdullah, E. S. Zainudin, S. M. Sapuan, A. Khalina, *Mechanical performance and applications of CNTs reinforced polymer composites - A review*, Nanomaterials, 2021

[46] K. Starost, J. Njuguna, *A study on the nanoparticle emissions into environment during mechanical drilling of polyester, polypropylene, and epoxy nanocomposite materials*, Health and environmental safety of nanomaterials (second edition), 2021

[47] A. Aborkin, K. Khorkov, E. Prusov, A. Ob'edkov, K. Kremlev, I. Perezhogin, M. Alymov, *Effect of increasing the strength of aluminum matrix nanocomposites reinforced with microadditions of multiwalled carbon nanotubes coated with TiC nanoparticles*, Nanomaterials, 2019

[48] K. E. Eshkalaka, S. Sadeghzadeh, F. Molaei, *Aluminum nanocomposites reinforced with monolayer polyaniline (C_3N): assessing the mechanical and ballistic properties*, Royal society of chemistry, 2020

[49] R. Wazalwar, M. Sahu, A. M. Raichur, *Mechanical properties of aerospace epoxy composites reinforced with 2D nano-fillers: current status and road to industrialization*, Royal society of chemistry, 2021