

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria Spaziale



Caratterizzazione di un polimero ionomerico autoriparante per
applicazioni spaziali

Relatore: Prof. Luca Angelo DI LANDRO

Co-relatore: Ing. Antonio Mattia GRANDE

Tesi di Laurea di:

Luca CASTELNOVO Matr. 719498

Anno Accademico 2010 – 2011

Indice

Indice.....	I
Indice della tabelle	V
Indice delle figure	III
Sommario	VI
Abstract	VI
1. Introduzione	1
1.1. La gestione del danno.....	1
1.2. Tipologie di materiali autoriparanti	1
1.2.1. Microcapsule	2
1.2.2. Materiali compositi autoriparanti	4
1.2.3. Riparazione mediante riscaldamento.....	7
1.3. Gli ionomeri	8
1.3.1. Struttura molecolare	8
2. Materiale	13
2.1. Surlyn [®] 8940	13
2.2. Processo di produzione dei campioni.....	13
2.3. Proprietà termiche	14
2.4. Proprietà meccaniche	16
2.4.1. Prove di torsione in frequenza.....	16
2.4.2. Costruzione della curva maestra.....	17
2.4.3. Prove di trazione veloce	21
2.4.4. Prove di trazione in temperatura.....	31
3. Modelli analitici	33
3.1. Calcolo dello sforzo di snervamento.....	33
3.1.1. Modello di Eyring.....	34
3.2. Modello della deformazione plastica	38
3.2.1. Modello Johnson-Cook	39
3.2.2. Modello Viscoelasto-plastico	41
3.2.3. Modello WTS	44
3.2.4. Modello a tre reti	49
4. Test di qualifica per impiego spaziale.....	57
4.1. L'ambiente spaziale	57
4.1.1. Attività solare	57
4.1.2. Radiazioni.....	60
4.1.3. Ossigeno atomico	62
4.1.4. Pressione.....	62
4.1.5. Impatti.....	63

4.2.	I test di qualifica spaziale	65
4.3.	Test di outgassing	66
4.4.	Test di impatto ad iper velocità	69
4.5.	Test di tenuta della riparazione.....	71
5.	Conclusione	75
5.1.	Possibilità applicative	75
5.1.1.	Miscele	75
5.1.2.	Serbatoi autosigillanti	76
5.1.3.	Strutture multistrato per applicazioni spaziali	77
5.2.	Sviluppi futuri.....	79
	Bibliografia.....	81

Indice delle figure

Figura 1.1. Processo di autoriparazione con microcapsule[1].	3
Figura 1.2. Processo di autoriparazione con fibre contenenti resina.	5
Figura 1.3. Rappresentazione schematica della regione a mobilità ridotta attorno ad un <i>multiplet</i> di polistirene co-metacrilato di sodio[7].	9
Figura 1.4. Rappresentazione schematica della variazione di morfologia interna al variare della concentrazione ionica: (a) bassa, (b) intermedia, (c) elevata.	10
Figura 1.5. Rappresentazione schematica del cambiamento della struttura molecolare al variare della temperatura[9].	11
Figura 1.6. Rappresentazione schematica del fenomeno di <i>ion hopping</i> [9].	12
Figura 2.1. Preparazione della fase di stampaggio del materiale.	14
Figura 2.2. Risultati della prova al DSC di un campione di Surlyn [®] 8940.	15
Figura 2.3. Risultati sperimentali della prova di trazione in frequenza.	17
Figura 2.4. Andamento dello <i>shift factor</i> al variare della temperatura.	19
Figura 2.5. Curva maestra G' per il Surlyn [®] 8940 a 23°C.	19
Figura 2.6. Curva maestra G'' per il Surlyn [®] 8940 a 23°C.	20
Figura 2.7. Andamento del modulo G' con la temperatura.	20
Figura 2.8. Disegno del campione utilizzato (dimensioni in mm).	21
Figura 2.9. Curva sforzo-deformazione ingegneristica a 0.1mm/s.	23
Figura 2.10. Curva sforzo-deformazione ingegneristica a 1mm/s.	23
Figura 2.11. Curva sforzo-deformazione ingegneristica a 10mm/s.	24
Figura 2.12. Curva sforzo-deformazione ingegneristica a 100mm/s.	24
Figura 2.13. Curva sforzo-deformazione ingegneristica a 250mm/s.	25
Figura 2.14. Curva sforzo-deformazione ingegneristica a 500mm/s.	25
Figura 2.15. Curva sforzo-deformazione reale e andamento della temperatura a 0.1mm/s.	26
Figura 2.16. Curva sforzo-deformazione reale e andamento della temperatura a 1mm/s.	27
Figura 2.17. Curva sforzo-deformazione reale e andamento della temperatura a 10mm/s.	27
Figura 2.18. Curva sforzo-deformazione reale a 100mm/s.	28
Figura 2.19. Curva sforzo-deformazione reale a 250mm/s.	28
Figura 2.20. Curva sforzo-deformazione reale a 500mm/s.	29
Figura 2.21. Confronto delle curve sforzo-deformazione reali alle diverse velocità.	29
Figura 2.22. Termografia del provino sottoposto a trazione alla velocità di 1mm/s immediatamente prima e dopo la rottura.	30
Figura 2.23. Termografia del provino sottoposto a trazione alla velocità di 10mm/s immediatamente prima e dopo la rottura.	30

Figura 2.24. Confronto tra le curve sforzo-deformazione ingegneristiche a temperature diverse.....	31
Figura 2.25. Confronto tra un campione nuovo (a) e i campioni testati alle temperature di: -40°C (b), -20°C (c), 0°C (d), 23°C (e), 40°C (f) e 60°C (g).	32
Figura 3.1. Definizioni dello sforzo di snervamento.	34
Figura 3.2. Barriera potenziale nel modello di Eyring.	35
Figura 3.3. Andamento dello sforzo di snervamento in funzione della velocità di deformazione a temperature diverse.	36
Figura 3.4. Approssimazione dei dati sperimentali con il modello di Eyring. ...	37
Figura 3.5. Confronto tra i dati sperimentali ed il modello di Eyring.	38
Figura 3.6. Calcolo delle costanti A , B ed n	40
Figura 3.7. Confronto tra le curve sforzo-deformazione reali e quelle ottenute mediante il modello di Johnson-Cook.	41
Figura 3.8. Schema del modello viscoelasto-plastico.....	42
Figura 3.9. Confronto tra i risultati del modello viscoelasto-plastico e le curve sperimentali.....	44
Figura 3.10. Confronto tra dati sperimentali e modello WTS per la prova a 0,1mm/s.....	47
Figura 3.11. Confronto tra dati sperimentali e modello WTS per la prova a 1mm/s.....	48
Figura 3.12. Confronto tra dati sperimentali e modello WTS per la prova a 500mm/s.....	48
Figura 3.13. Rappresentazione reologica del modello a tre reti [20].....	49
Figura 3.14. Confronto tra il modello a tre reti e i dati sperimentale per la prova a 0.1mm/s.....	53
Figura 3.15. Confronto tra il modello a tre reti e i dati sperimentale per la prova a 1mm/s.....	53
Figura 3.16. Confronto tra il modello a tre reti e i dati sperimentale per la prova a 10mm/s.....	54
Figura 3.17. Confronto tra il modello a tre reti e i dati sperimentale per la prova a 100mm/s.....	54
Figura 3.18. Confronto tra il modello a tre reti e i dati sperimentale per la prova a 250mm/s.....	55
Figura 3.19. Confronto tra il modello a tre reti e i dati sperimentale per la prova a 500mm/s.....	55
Figura 4.1. Rappresentazione dello spettro solare all'esterno dell'atmosfera e al livello del mare in comparazione con lo spettro di un corpo nero...	58
Figura 4.2. Andamento dell'indice F10.7 osservato negli ultimi 60 anni.	60
Figura 4.3. Rappresentazione del campo magnetico terrestre.	61
Figura 4.4. Flusso complessivo di meteoriti in relazione alla loro massa [15]. .	64
Figura 4.5. Elaborazione grafica degli oggetti monitorati in orbita attorno alla Terra (<i>NASA Orbital Debris Program Office</i>).....	65

Figura 4.6. Andamento della temperatura durante la prova.....	67
Figura 4.7. Andamento della pressione in camera durante il test.	68
Figura 4.8. Sistema di sparo CISAS.....	69
Figura 4.9. Immagine al SEM della zona d’impatto del campione 8813: (a) foro d’ingresso, (b) foro d’uscita.	71
Figura 4.10. Immagine al SEM della zona d’impatto del campione 8839: (a) foro d’ingresso, (b) foro d’uscita.....	71
Figura 4.11. Schema costitutivo del dispositivo di verifica della tenuta della riparazione.	72
Figura 4.12. Andamento della pressione durante i test di tenuta dei campioni. .	73
Figura 5.1. Esempio di funzionamento di un serbatoio autosigillante.....	77
Figura 5.2. Elaborazione grafica di un prototipo di struttura gonfiabile per esplorazione lunare.....	78
Figura 5.3. Rappresentazione schematica di una struttura multistrato.....	79

Indice delle tabelle

Tabella 2.1. Campioni utilizzati.....	22
Tabella 3.1. Parametri utilizzati per il modello di Eyring.....	38
Tabella 3.2. Parametri utilizzati nel modello.	52
Tabella 4.1. Risultati del test di outgassing.....	68
Tabella 4.2. Risultati delle prove d’impatto ad ipervelocità.	70
Tabella 4.3. Esito test di tenuta.	72

Sommario

In questo lavoro si è studiato il polimero ionomerico EMAA (Polietilene co-metacrilato acido), noto con il nome commerciale di Surlyn[®] e fornito dalla casa produttrice DuPont[™], in relazione alle sue proprietà autoriparanti esibite in caso di impatti balistici. Lo studio si è sviluppato in una prima fase di caratterizzazione meccanica del materiale mediante prove sperimentali di trazione a diverse velocità di deformazione e a diverse temperature. Si è quindi cercato un modello analitico, tra quelli già disponibili in letteratura, che descrivesse al meglio il comportamento esibito dal materiale durante le prove sperimentali, così da poterlo in futuro implementare in un codice ad elementi finiti. Allo stesso tempo si è iniziata una campagna di qualifica del materiale per impiego in applicazioni spaziali attraverso prove di outgassing e di impatto ad ipervelocità, valutando l'efficacia del processo di autoriparazione.

Parole chiave: Polimero autoriparante, Ionomero, Modelli analitici per materiali, Qualifica spaziale, Outgassing, Impatti ad ipervelocità.

Abstract

In this work Poly(ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) ionomeric polymer, commercially known as Surlyn[®] provided by DuPont[™], was investigated for its self healing behavior exhibited after ballistic impacts. The study consists in a first phase of mechanical characterization of material behavior through experimental tensile tests at different strain rates and temperatures. Next several analytical models, available in literature, were applied to best describe the behavior of the material observed experimentally. The best model could be included in future in a finite element model. Meanwhile a space qualification campaign was started through outgassing and hypervelocity impacts tests, verifying the self healing process effectiveness.

Keywords: Self healing polymer, Ionomer, Analytical material model, Space qualification, Outgassing, Hypervelocity impacts.

1. Introduzione

1.1. La gestione del danno

La maggior parte dei progetti strutturali esistenti sono condotti secondo il concetto, ormai assodato in svariati campi dell'ingegneria, di prevenzione del danno (*damage prevention*), ovvero con l'obiettivo di evitare che le strutture si danneggino sotto l'effetto delle sollecitazioni che si prevede incontreranno durante l'intera vita operativa. In molti casi, però, non è possibile garantire la totale assenza di danni ed è quindi necessario intervenire con opere di manutenzione o riparazione per prolungare la vita operativa delle strutture danneggiate ed evitare conseguenze potenzialmente catastrofiche.

Recentemente tuttavia, il continuo progresso delle tecnologie e dei materiali nonché la continua espansione degli ambiti di utilizzo hanno reso gli interventi di manutenzione sempre più difficili, se non addirittura impossibili. Un chiaro esempio di ciò è costituito dalle strutture operanti nello spazio; quello spaziale, infatti, è un ambiente ostile, non solo per gli esseri viventi, ma anche per i materiali e i dispositivi che compongono un sistema spaziale. In molti casi, dunque, un danno, magari di lieve entità sulla Terra, si può tradurre nel fallimento dell'intera missione e nella perdita dell'intero sistema, con danni elevati. In ambito spaziale, infatti, gli interventi di riparazione sono spesso impossibili o comunque molto complessi e costosi.

Si è dunque affermata una nuova metodologia progettuale basata non più sulla prevenzione ma sulla gestione del danno (*damage management*); progettando così strutture che possano gestire e porre rimedio all'insorgenza di un danno senza interventi esterni.

In quest'ottica appare evidente come lo studio di materiali in grado di riparare autonomamente (*self healing*) gli eventuali danni rivesta un ruolo di centrale importanza. La ricerca in questo settore è ancora ad uno stato iniziale e non si possono ancora costruire strutture in grado di autorigenerarsi, ma vi sono tutti i presupposti per importanti sviluppi futuri.

1.2. Tipologie di materiali autoriparanti

La possibilità di conferire capacità autoriparanti ai materiali compositi e polimerici ha favorito, negli ultimi anni, la nascita di un gran numero di nuove ricerche in diverse parti del mondo. Ciò ha portato allo sviluppo di numerose

idee e proposte diverse per ottenere materiali autoriparanti che potessero trovare un largo impiego in diversi settori industriali.

In questo paragrafo saranno descritte brevemente alcune soluzioni tra quelle proposte che destano il maggior interesse sia a livello accademico sia in ottica di applicazioni industriali, con particolare riferimento alle problematiche tipiche del settore spaziale.

1.2.1. Microcapsule

La prima idea di molti ricercatori viene direttamente dall'osservazione dei fenomeni di autoriparazione che avvengono spontaneamente in natura e si basa sul concetto di fornire al materiale una riserva di un agente riparante allo stato liquido che, in caso di necessità, potesse raggiungere la zona danneggiata e riparare il danno. La soluzione trovata da White e dai suoi collaboratori nel 2001 consiste nell'inserire all'interno di un materiale polimerico una serie di microcapsule riempite con un monomero liquido che agisca da agente riparante. In caso di danno al materiale, ad esempio una cricca, le capsule si rompono a causa delle concentrazioni di sforzo agenti nella cricca lasciando uscire il liquido all'interno. Il monomero quindi fluisce all'interno della cricca fino ad incontrare un catalizzatore, anch'esso disciolto nella matrice polimerica, che attiva la reazione di polimerizzazione riparando di fatto la cricca e ripristinando le caratteristiche meccaniche del materiale. L'azione autoriparante messa in atto in questo tipo di materiali è ben schematizzata in Figura 1.1.

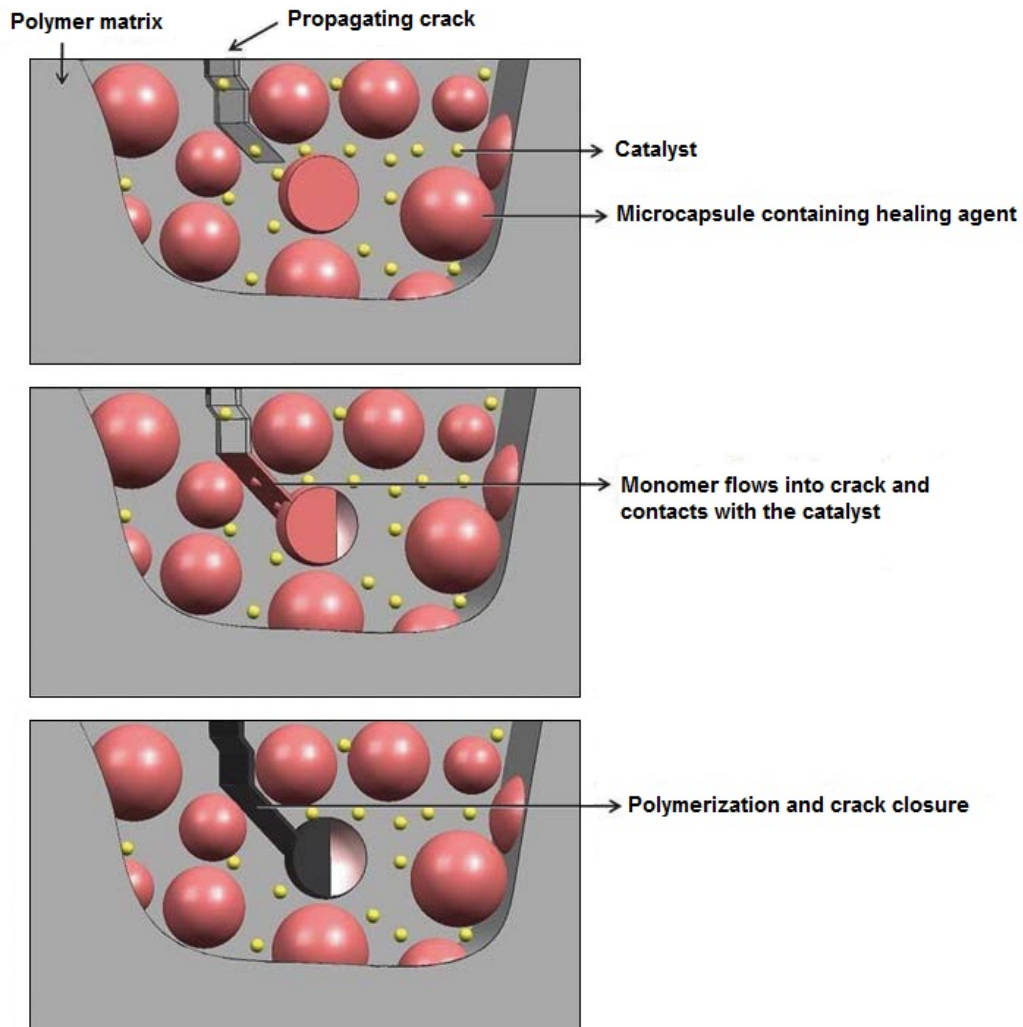


Figura 1.1. Processo di autoriparazione con microcapsule[1].

L'impiego delle microcapsule è di fatto il primo esempio di materiale polimerico autoriparante e costituisce senza dubbio uno dei maggiori progressi compiuti in questo campo. Tuttavia, nonostante molti studi abbiano migliorato significativamente il primo campione, questo tipo di tecnologia conserva ancora alcune criticità specifiche, in particolare:

- *Dimensione delle capsule:* devono infatti essere sufficientemente grandi per contenere una adeguata quantità di agente riparante ma tali da non influenzare le proprietà meccaniche della matrice
- *Spessore delle pareti:* devono essere sufficientemente sottili da rompersi in presenza della cricca ma contemporaneamente garantire l'impermeabilità rispetto al liquido contenuto

- *Catalizzatore*: deve poter essere distribuito uniformemente all'interno della matrice polimerica in modo da entrare facilmente in contatto con l'agente riparante
- *Reazione di polimerizzazione*: deve avvenire spontaneamente al contatto tra monomero liquido e catalizzatore con tempi di reazione molto brevi

I migliori risultati in questo campo sono stati ottenuti utilizzando microcapsule realizzate in *poli(urea-formaldeide)* dell'ordine di $100\mu\text{m}$, riempite con *poli(diciclopentadiene)* come agente riparante, disperse in una matrice a base epossidica drogata con un catalizzatore di Grubbs di prima generazione [2].

L'impiego di questo tipo di materiali garantisce una riparazione efficace dei danni di piccole dimensioni ma non consente la riparazione di quelli più grandi, quali ad esempio i fori causati da un impatto balistico. La riparazione mediante microcapsule, inoltre, presenta alcuni svantaggi considerevoli; primo su tutti non garantisce la ripetibilità dell'effetto riparante: una volta rotte le microcapsule, infatti, non è più possibile un'ulteriore riparazione di un altro danno nella stessa porzione di materiale.

Questi materiali sono inoltre stati analizzati in relazione ad un possibile utilizzo in ambito spaziale [3]. Tali studi hanno rilevato alcune problematiche che limitano fortemente le possibilità di utilizzo della tecnologia a microcapsule nell'ambiente spaziale. Il problema principale è dovuto alla coesistenza all'interno del materiale di due fasi distinte, una fase solida costituita dalla matrice e dal catalizzatore e una fase liquida costituita dall'agente riparante. Per garantire tale coesistenza, infatti, è necessario che le temperature operative siano tali da mantenere l'agente riparante in forma liquida; la temperatura inoltre influenza anche l'azione del catalizzatore. Inoltre non è ancora stato stimato con certezza il tempo di vita operativa del materiale; questo dipende soprattutto dalla diffusione del monomero liquido attraverso le pareti delle microcapsule.

In realtà, alcuni di questi problemi potrebbero essere risolti in futuro; attualmente, infatti, esiste una vasta gamma di materiali e processi produttivi per la realizzazione delle microcapsule, la conservazione dell'agente riparante e l'inserimento del catalizzatore che non sono ancora stati analizzati. I materiali autoriparanti con microcapsule, dunque, conservano ancora un notevole potenziale per la ricerca in ambito spaziale.

1.2.2. Materiali compositi autoriparanti

La seconda soluzione proposta si pone l'obiettivo di conferire proprietà autoriparanti ai materiali compositi rinforzati con fibre. Il meccanismo di autoriparazione proposto è molto simile a quello visto per le microcapsule; in questo caso, però, la configurazione del materiale è completamente diversa. L'idea, infatti, è quella di inserire all'interno della matrice di un tradizionale materiale composito rinforzato con fibre un sistema "vascolare" che garantisca

l'approvvigionamento dell'agente riparante, in questo caso una resina a bassa viscosità, all'interno del materiale. Anche in questo caso l'ispirazione deriva direttamente dall'osservazione dei fenomeni di autoriparazione naturale tipici degli organismi viventi.

Il vantaggio principale di questa architettura è quello di garantire un afflusso continuo di agente riparante nella zona interessata dal danno consentendo quindi una certa ripetibilità dell'azione riparante, altrimenti impossibile con la tecnologia delle microcapsule. Grazie alla presenza delle tradizionali fibre di rinforzo, poi, questi materiali garantiscono prestazioni meccaniche superiori a qualsiasi altro materiale autoriparante realizzato mediante microcapsule e spesso anche superiori allo stesso materiale composito originale. Le capacità autoriparanti, inoltre, consentono di porre rimedio anche alle delaminazioni interne tipiche dei materiali compositi. La grande versatilità di configurazione dei materiali compositi, poi, consente una progettazione *ad hoc* del sistema vascolare, ad esempio infittendo il numero dei vasi contenenti la resina nelle zone più esposte a possibili danni o soggette a carichi maggiori.

L'azione autoriparante, come detto, è molto simile a quella delle microcapsule: in caso di rottura l'agente riparante fuoriesce dal sistema vascolare riempiendo la cricca fino ad incontrare il catalizzatore, disciolto nella matrice, che innesca il processo di polimerizzazione (Figura 1.2).

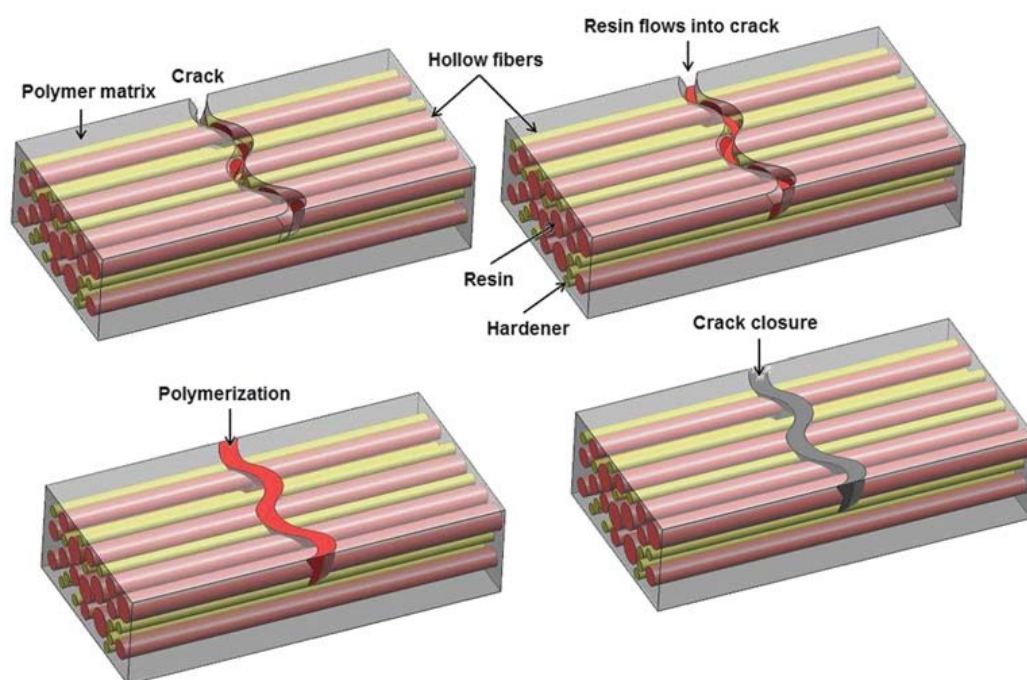


Figura 1.2. Processo di autoriparazione con fibre contenenti resina.

L'ampia disponibilità di nuove tecnologie emerse dalla ricerca sui materiali compositi ha reso possibile lo sviluppo di diverse soluzioni per la realizzazione del sistema vascolare [2]. Di seguito saranno brevemente descritte le principali.

Fibre di vetro cave. L'utilizzo delle fibre di vetro cave quali vasi capillari per il trasporto della resina evidenzia al meglio i vantaggi dei materiali compositi autoriparanti. Infatti, sebbene l'aggiunta di queste fibre comporti una diminuzione della resistenza iniziale del materiale, la maggiore tolleranza ai danni e la conseguente azione riparante compensano ampiamente questo effetto. L'azione riparante, infatti, consente al materiale di recuperare fino al 97% delle sue prestazioni meccaniche originarie.

Nanotubi in carbonio. L'utilizzo dei nanotubi in carbonio a parete singola è emerso negli ultimi anni e presenta alcuni aspetti molto interessanti. I nanotubi, infatti, conferiscono al materiale resistenza meccanica e conducibilità elettrica e possono essere utilizzati come vasi per l'approvvigionamento dell'agente riparante.

Sistemi microvascolari. Questo tipo di sistemi sono stati studiati per riprodurre la rete di capillari tipica del derma umano. Questa soluzione molto complessa dal punto di vista realizzativo consente un regolare afflusso di resina in ogni parte del materiale e garantisce un'efficienza di riparazione dell' 80%.

Per questo tipo di materiali valgono gran parte delle considerazioni già fatte per i materiali con microcapsule; rispetto a questi ultimi, tuttavia, garantiscono prestazioni meccaniche di molto superiori e offrono una certa ripetibilità dell'azione autoriparante, comunque limitata dalla quantità di resina disponibile. I principali svantaggi di questa tecnologia sono dati dalla dimensione dei vasi di contenimento della resina molto superiori rispetto alle normali fibre di rinforzo, dalla necessità di impiego di resine a bassa viscosità e dal processo di riempimento dei vasi. Un ulteriore problema, poi, soprattutto per le applicazioni in ambito spaziale può essere la differenza di coefficiente di dilatazione termica nei materiali "ibridi", ossia che impiegano materiali diversi per i vasi di contenimento della resina e le fibre di rinforzo.

Molte delle problematiche relative all'utilizzo dei materiali compositi autoriparanti in campo spaziale, infine, sono già state affrontate per materiali compositi tradizionali, già provati ed utilizzati in diverse missioni spaziali. Da questo punto di vista, quindi, i materiali compositi autoriparanti si pongono in una posizione di vantaggio per un possibile impiego operativo in future missioni spaziali [4].

1.2.3. Riparazione mediante riscaldamento

I materiali autoriparanti reversibili sono quei materiali che garantiscono una ripetibilità teoricamente infinita dell'azione autoriparante; in questa categoria, dunque, potrebbero rientrare anche gli ionomeri presentati precedentemente. A differenza degli ionomeri, tuttavia, i materiali qui presentati richiedono un intervento esterno per attivare il processo di autoriparazione. Con intervento esterno, in generale, si intende l'apporto di calore o pressione nell'area interessata dal danno. Tale intervento, di fatto, può essere automatizzato implementando un sistema di sensori e attuatori che agiscono autonomamente. Proprio per questo motivo questi materiali rientrano nel novero dei materiali autoriparanti e sono oggetto di numerose ricerche. Tali ricerche hanno portato allo sviluppo di un gran numero di materiali con capacità autoriparanti che richiedono uno stimolo esterno basati su diversi principi di funzionamento. Di seguito saranno descritti brevemente alcuni dei principi che stanno alla base delle proposte più interessanti presentate negli ultimi anni [2].

Reazione di Diels-Alder. La reazione di Diels-Alder, detta più precisamente *cicloaddizione*, è una reazione termoreversibile tra due reagenti (detti *diene* e *dienofilo*) ideale per la sintesi di polimeri riparabili dal momento che non richiede la presenza di un catalizzatore. Il primo polimero di Diels-Alder con capacità autoriparanti è stato sintetizzato nel 2003 da Wudl; tale materiale, se scaldato ad una temperatura di 120°C, è in grado di riparare le fratture ripristinando l'83% delle proprietà meccaniche iniziali. Da allora sono stati sviluppati numerosi materiali basati sulla reazione di Diels-Alder in grado di recuperare completamente le proprietà iniziali anche dopo un elevato numero di cicli frattura/riparazione.

Legami idrogeno. A differenza dei legami covalenti, i legami idrogeno presentano un'energia di legame molto più bassa; per questo motivo per rompere e riformare i legami idrogeno è necessaria una quantità di energia molto inferiore di quanto non avvenga per i legami covalenti. Ciò ha consentito lo sviluppo di materiali con capacità autoriparanti che richiedessero uno stimolo esterno di minore entità rispetto ad esempio alle reazioni di Diels-Alder. Tali materiali, infatti, possono essere riparati semplicemente avvicinando i due lembi della frattura per qualche istante. Il processo è riproducibile e consente di ripristinare totalmente le proprietà meccaniche del materiale anche dopo numerose ripetizioni. Tuttavia è necessario che i lembi della frattura siano avvicinati il più rapidamente possibile dopo il danno, in quanto le unità altamente reattive dei legami idrogeno potrebbero reagire con le altre vicine sullo stesso lembo della frattura rendendo impossibile la riparazione. Ciò costituisce un grosso limite alle possibilità di utilizzo di tali materiali che comunque rimangono un settore di ricerca interessante.

Questi materiali offrono il grande vantaggio di garantire la ripetibilità dell'azione autoriparante per numero molto elevato di cicli (teoricamente infinito). Per contro, la necessità di disporre di un sistema di controllo automatico che possa fornire lo stimolo richiesto nella zona interessata dal danno costituisce certamente un aggravio importante alla semplicità e soprattutto all'affidabilità del sistema. Per questo motivo, al momento, sembra più difficile un impiego di questi materiali in campo spaziale.

1.3. Gli ionomeri

Gli ionomeri sono una particolare categoria di polimeri che contengono una certa percentuale di ioni (fino al 20%) e costituiscono, finora, il più promettente tra tutti i tipi di materiali autoriparanti. Gli ionomeri sono noti da oltre quarant'anni e sono già utilizzati in numerosi ambiti commerciali: dal confezionamento di alimenti e cosmetici alle attrezzature sportive come scarponi da sci e palline da golf.

Il loro comportamento autoriparante, tuttavia, è stato scoperto di recente e solo da una decina di anni si è approfondito lo studio della struttura degli ionomeri in relazione alle capacità autoriparanti [5] [6]. Il fenomeno di autoriparazione che avviene negli ionomeri, infatti, è di particolare interesse scientifico, in quanto è un fenomeno che si manifesta spontaneamente a seguito di impatti in cui le energie in gioco siano sufficientemente elevate. In particolare, è stato osservato nel caso del passaggio di un proiettile nel materiale, evento molto rapido e che comporta una notevole quantità di energia. Durante l'impatto parte dell'energia cinetica del proiettile è trasferita al materiale sotto forma di energia elastica e calore; sembra essere proprio il giusto bilanciamento tra queste due forme di energia ad attivare il processo di autoriparazione

1.3.1. Struttura molecolare

È ormai assodato che il comportamento autoriparante esibito dagli ionomeri sia dovuto alla loro particolare struttura molecolare, ed in particolare ai gruppi ionici presenti in essa.

Gli ionomeri sono prodotti dalla neutralizzazione dei gruppi ionici di un copolimero contenente ripetizioni di gruppi ionici e non ionici. Tali gruppi ionici, in molti casi, sono inizialmente gruppi acidi attaccati alla catena polimerica che, una volta neutralizzati, danno origine ad una coppia di ioni unita ad un catione metallico. Il processo di neutralizzazione porta quindi alla formazione di un polimero con gruppi ionici all'interno della struttura polimerica, ovvero uno ionomero. Il contenuto ionico di uno ionomero, infine, dipende dal numero di gruppi acidi neutralizzati in fase di produzione.

Nel corso degli anni sono stati proposti vari modelli per spiegare la particolare struttura molecolare e le proprietà di questi materiali [7]. Già nel 1970 Eisenberg propose un modello teorico per spiegare la tendenza delle coppie ioniche a raggrupparsi in regioni all'interno del materiale [8]. Questi aggregati, costituiti puramente da materiale ionico, sono chiamati *multiplets* e sono caratterizzati da una massa piuttosto contenuta e da forti interazioni elettrostatiche. La forma e il numero di coppie ioniche presenti in ciascun *multiplet* dipende da diversi fattori, tra cui il contenuto ionico, la flessibilità della catena polimerica e la costante dielettrica del materiale. Infatti, una bassa costante dielettrica del polimero e una bassa T_g favoriscono l'aggregazione delle coppie ioniche, al contrario invece, una costante dielettrica e una T_g elevate la inibiscono. Anche le forze elettrostatiche rivestono un ruolo di grande importanza nella formazione dei *multiplets*; le coppie di ioni piccoli e altamente polari, infatti, interagiscono tra loro in maniera più forte, portando alla formazione di gruppi ionici più saldi e di dimensioni maggiori.

I *multiplets* comportano la nascita di una regione a mobilità ridotta all'interno della catena polimerica, come mostrato in Figura 1.3; l'entità di tale riduzione di mobilità è influenzata da diversi fattori come il legame esistente tra catena e *multiplet*, la densità e l'estensione della catena polimerica in prossimità del *multiplet* stesso.

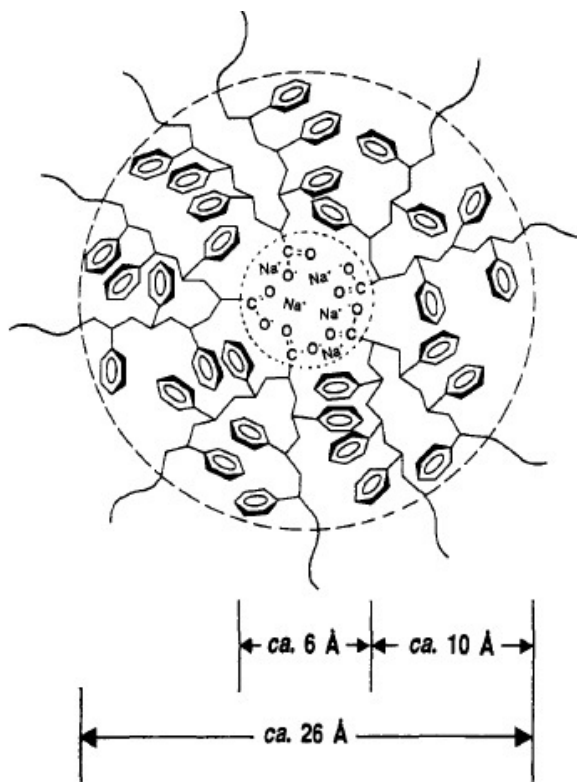


Figura 1.3. Rappresentazione schematica della regione a mobilità ridotta attorno ad un *multiplet* di polistirene co-metacrilato di sodio[7].

La dimensione di un singolo *multiplet* con la relativa regione di mobilità ridotta, riportata in Figura 1.3, non consente di manifestare la propria temperatura di transizione vetrosa. Aumentando il numero di ioni presenti, i *multiplets* si trovano ad essere molto vicini tra loro e, per effetto delle relazioni elettrostatiche, si genera una regione a mobilità ridotta molto più estesa all'interno della catena polimerica detta *cluster*.

I *cluster* costituiscono una fase separata all'interno dello ionomero; la loro formazione è dovuta, come detto, alle forze elettrostatiche dei *multiplets* che prevalgono su quelle elastiche delle catene polimeriche cui i *multiplets* sono attaccati. Esiste poi una concentrazione critica di ioni al di sopra della quale il processo di formazione dei *cluster* risulta facilitato. In Figura 1.4 è mostrato come si modifichi la struttura interna del materiale all'aumentare della concentrazione dei gruppi ionici; i cerchi bianchi rappresentano i *multiplets*, mentre le aree grigie le regioni di mobilità ridotta attorno ad essi. Si può notare come, all'aumentare del numero di *multiplets*, si creino aggregati sempre più estesi, con relative zone di mobilità ridotta altrettanto estese. Le diverse conformazioni dei *multiplets*, e quindi degli aggregati ionici che ne derivano, sono responsabili delle proprietà fisiche e meccaniche degli ionomeri.

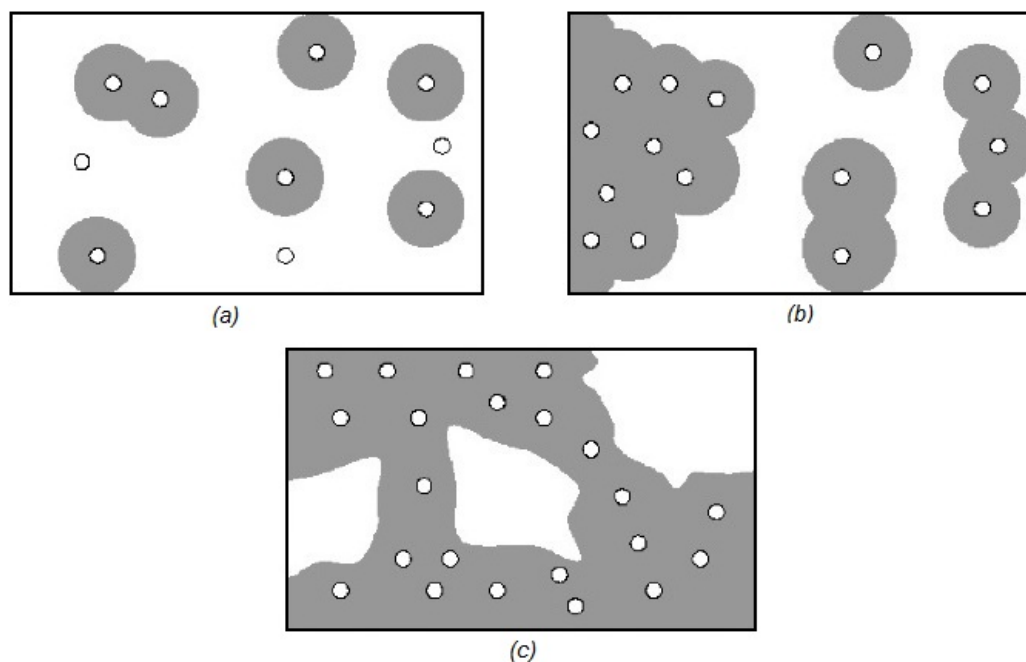


Figura 1.4. Rappresentazione schematica della variazione di morfologia interna al variare della concentrazione ionica: (a) bassa, (b) intermedia, (c) elevata.

Un aspetto fondamentale della struttura interna degli ionomeri è dato dal fatto che i legami interni sono termo-reversibili: è questo, infatti, uno dei fattori

principali che conferiscono allo ionomero il comportamento autoriparante. Grazie a studi termici e calorimetrici è stato osservato il comportamento della struttura interna del materiale al variare della temperatura.

In condizioni normali, infatti, la struttura molecolare dello ionomero si presenta molto ordinata ed è possibile individuare facilmente al suo interno la struttura cristallina, quella amorfa e i *cluster* ionici. All'aumentare della temperatura si registra il passaggio da una struttura ordinata dei cluster ad una disordinata; tale passaggio avviene ad una temperatura (per la maggior parte degli ionomeri circa 50°C) detta appunto temperatura di transizione ordine/disordine. Nella struttura disordinata i legami sono allentati e la mobilità molecolare aumenta; i cristalli tuttavia sono ancora visibili all'interno della struttura. Aumentando ulteriormente la temperatura i cristalli spariscono ed il materiale fonde completamente; il valore a cui si osserva questo fenomeno prende quindi il nome di temperatura di fusione (circa 90°C).

In Figura 1.5 è schematizzata la variazione nella struttura interna dello ionomero al variare della temperatura. Si può notare che il fenomeno è reversibile, diminuendo cioè la temperatura si può recuperare la struttura ordinata iniziale. Sebbene la temperatura di ricristallizzazione differisca poco da quella di fusione, la riorganizzazione ordinata dei *cluster* richiede un tempo molto più lungo rispetto a quello necessario per la transizione ordine/disordine.

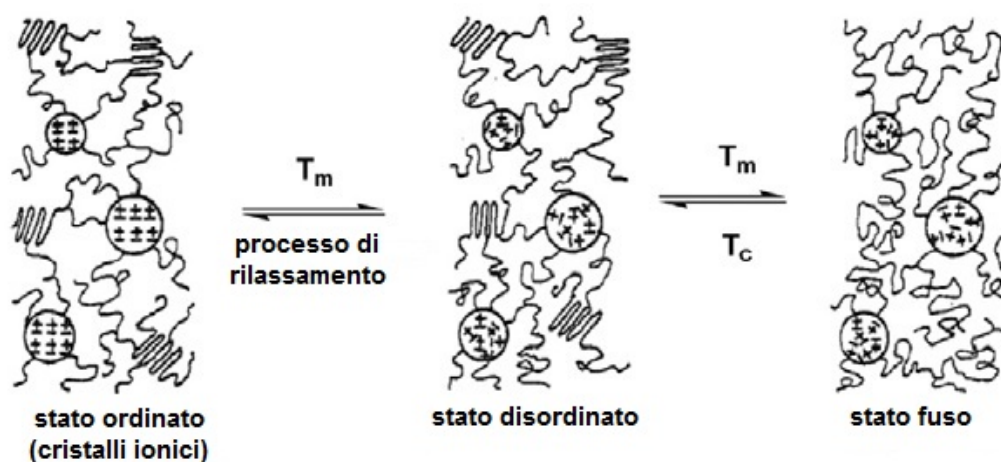


Figura 1.5. Rappresentazione schematica del cambiamento della struttura molecolare al variare della temperatura[9].

Un altro fenomeno importante nella struttura molecolare degli ionomeri è noto con il nome di *ion hopping*, ovvero la tendenza di uno ione a passare (“saltare”) da un aggregato ionico all’altro (Figura 1.6). In virtù di tale fenomeno, dunque, gli aggregati ionici sono entità dinamiche; esiste quindi un tempo medio τ che indica il tempo di permanenza di un gruppo ionico in un aggregato prima di passare ad un altro. Questo fenomeno consente il rilassamento del tratto di

catena polimerica cui i gruppi ionici sono attaccati; ciò rende possibile la fusione del materiale a prescindere dalla fusione di tutti gli aggregati ionici presenti. La presenza degli aggregati ionici infatti, seppure in configurazione disordinata, è stata osservata anche all'interno dello ionomero fuso fino a temperature piuttosto elevate (circa 300°C , prima del deterioramento del materiale); tale presenza è responsabile della maggiore viscosità degli ionomeri rispetto a polimeri simili non ionici. A livello macroscopico ciò permette al materiale di mantenere un comportamento elastico anche dopo la fusione; tale fattore, come si vedrà in seguito, è estremamente rilevante per il processo di autoriparazione.

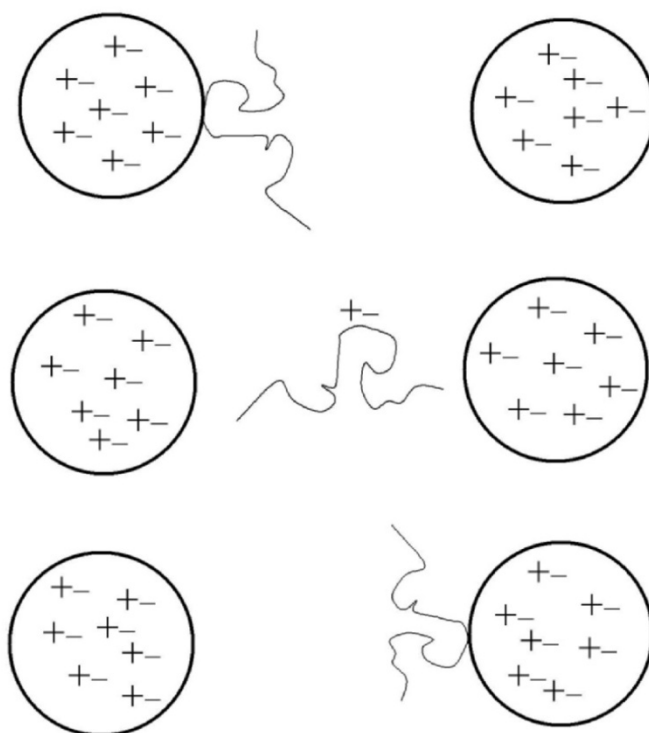


Figura 1.6. Rappresentazione schematica del fenomeno di *ion hopping* [9].

2. Materiale

2.1. Surlyn[®] 8940

Gli ionomeri, come detto nel capitolo precedente, sono utilizzati già da parecchi anni in svariati ambiti commerciali; attualmente, dunque, sono disponibili in commercio diverse tipologie di ionomeri sviluppati da molte case produttrici. Per questo lavoro si è utilizzato lo ionomero prodotto dalla compagnia DuPont[™] e distribuito con il nome commerciale Surlyn[®]. Il Surlyn[®] è una resina ionomerica termoplastica costituita da un copolimero avanzato a base di *etilene* e *acido metacrilico (EMAA)* in cui i gruppi acidi (*MAA*) sono parzialmente neutralizzati con ioni metallici. In commercio sono disponibili numerose qualità di Surlyn[®] che differiscono tra loro per la quantità di gruppi acidi neutralizzati e la tipologia di ioni metallici utilizzati; in questo lavoro si è scelto il Surlyn[®] 8940 che contiene il 30% di gruppi acidi neutralizzati con cationi di sodio. Questo prodotto, infatti, sembra presentare una migliore capacità di autoriparazione secondo diversi studi condotti negli ultimi dieci anni [6] [5].

Il Surlyn[®] è un prodotto molto versatile e pertanto trova molte applicazioni nella produzione industriale; presenta, inoltre, una trasparenza cristallina, anche su spessori elevati, che ne favorisce l'impiego come rivestimento su superfici esterne garantendo elevata lucidità, resistenza a impatti, graffi e abrasioni e protezione dagli agenti atmosferici. È particolarmente utilizzato quindi nella produzione di attrezzature sportive quali caschi, sci e palle da golf, come rivestimento in alcune parti di veicoli, oltre che per il confezionamento alimentare e di cosmetici.

2.2. Processo di produzione dei campioni

Il Surlyn[®] viene fornito in granuli di piccole dimensioni e si presta molto facilmente a diversi processi di lavorazione industriale come stampaggio, laminazione ed estrusione. I campioni per i test effettuati in questo lavoro sono stati prodotti per stampaggio mediante una pressa idraulica con piani riscaldabili elettricamente.

Prima della produzione effettiva il materiale deve essere condizionato per eliminare l'umidità eventualmente assorbita in precedenza. A tale scopo si è scaldato il materiale in forno alla temperatura di 60°C per circa due ore,

estraendo l'aria dall'interno. Una volta condizionato, il materiale è pronto per essere stampato.

Dal momento che la pressa utilizzata non consentiva un controllo sullo spessore dei campioni, tale controllo è stato effettuato pesando la giusta quantità di materiale da inserire nello stampo per ottenere lo spessore desiderato. Lo stampo realizzato in acciaio, è di forma quadrata di 120mm di lato e può essere riscaldato elettricamente, così come il controstampo.

La procedura di stampaggio utilizzata consiste nell'introdurre il materiale nello stampo preriscaldato alla temperatura di 180°C , quindi abbassare il controstampo, anch'esso alla medesima temperatura, ed esercitare pressione per qualche minuto. Successivamente le piastre della pressa, e quindi il campione, sono raffreddati da un circuito ad acqua che garantisce un rateo di raffreddamento di circa $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Per evitare l'adesione del materiale alle superfici dello stampo e del controstampo si utilizzano dei fogli di Teflon[®] che, in questo modo, determinano la finitura superficiale dei campioni.

Il processo di produzione appena descritto è determinato principalmente dalle attrezzature presenti in laboratorio; a livello di produzione industriale, come detto, sono possibili altri tipi di lavorazioni che conferiscono al prodotto finale la forma e la trasparenza volute.



Figura 2.1. Preparazione della fase di stampaggio del materiale.

2.3. Proprietà termiche

La struttura molecolare dei polimeri, come già accennato in precedenza, subisce notevoli modifiche al variare della temperatura a cui si trova il materiale. Tali cambiamenti comportano naturalmente un diverso comportamento del materiale

e devono essere studiati attentamente per ciascun materiale, al fine di determinarne con esattezza il relativo campo di impiego. A tale scopo si effettuano delle analisi calorimetriche su un campione di materiale.

In questo caso sono state condotte delle prove al DSC (o *Calorimetro Differenziale a Scansione*) per evidenziare le temperature corrispondenti alle variazioni della struttura interna del materiale [10]. La misura differenziale consiste nel valutare la differenza di flusso termico tra il campione di materiale in analisi ed un campione di riferimento durante un ciclo completo di riscaldamento e raffreddamento del materiale. In Figura 2.2 sono riportati i risultati ottenuti nella prova costituita da due cicli termici completi consecutivi.

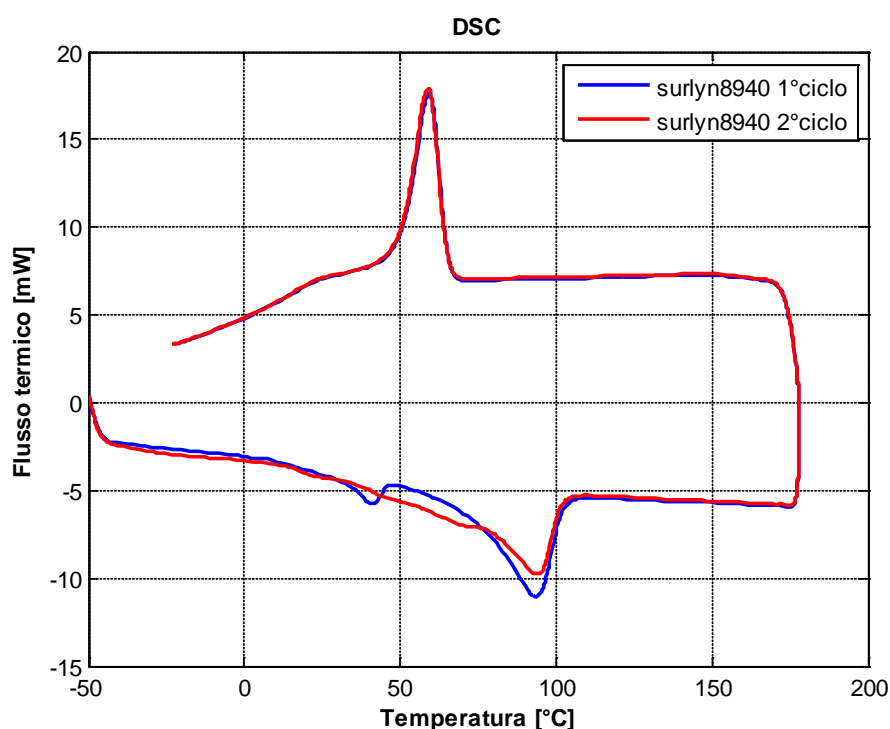


Figura 2.2. Risultati della prova al DSC di un campione di Surlyn® 8940.

Si possono notare tre picchi significativi nell'andamento del flusso termico durante la prova, due nella fase di riscaldamento del materiale (flusso termico negativo) e uno durante la fase di raffreddamento. Tali picchi corrispondono ad altrettanti cambiamenti nella struttura del materiale.

1. Alla temperatura di circa 42°C si può notare un primo picco di assorbimento di calore da parte del materiale; ciò corrisponde al passaggio da una configurazione ordinata dei *cluster* ionici ad una configurazione disordinata. Tale temperatura prende quindi il nome di **temperatura di transizione ordine/disordine**.

2. Alla temperatura di circa 94°C si registra un altro picco di assorbimento di calore molto più intenso del precedente. La reazione endotermica che avviene qui è la fusione del materiale e la temperatura corrispondente è dunque la **temperatura di fusione**.
3. Alla temperatura di circa 60°C durante il processo di raffreddamento del materiale si registra un picco di cessione di calore da parte del materiale. In questo caso la reazione esotermica corrisponde alla formazione di una struttura cristallina all'interno del materiale; tale temperatura è quindi chiamata **temperatura di cristallizzazione**.

È interessante notare, infine, che nel secondo ciclo termico (identificato dalla curva rossa nel grafico di Figura 2.2) non compare più il picco corrispondente alla temperatura di transizione ordine/disordine. Questo effetto è dovuto al fatto che, a seguito del primo ciclo termico, non si è ancora recuperata la configurazione ordinata dei cluster ionici iniziale. Ciò conferma quanto anticipato in nel capitolo precedente, ovvero che il passaggio dallo stato disordinato allo stato ordinato richiede un tempo maggiore rispetto al passaggio inverso. Questa considerazione, infine, suggerisce anche di prevedere un periodo di invecchiamento del materiale, successivamente alla fase di produzione, affinché possa recuperare una struttura completamente ordinata dei *cluster*. Il tempo necessario per questo processo è stato valutato in circa 38 giorni [11].

2.4. Proprietà meccaniche

2.4.1. Prove di torsione in frequenza

Per determinare il modulo di elasticità tangenziale del materiale non è possibile eseguire una semplice prova a sforzo di taglio, in quanto la forza necessaria per indurre una deformazione significativa nel materiale sarebbe troppo elevata. Per questo motivo il modulo G è solitamente determinato attraverso prove di torsione. Lo stato di sforzo di puro taglio generato in queste prove è confermato dal fatto che durante le prove stesse non si osservino significative variazioni del volume del provino oggetto della prova.

Si sono dunque condotte prove di torsione su un provino di Surlyn[®] 8940 di forma rettangolare mediante l'uso di un reometro. Questo strumento, infatti, consente di imporre al provino, a diverse temperature, una deformazione torsionale con andamento sinusoidale del tipo:

$$\gamma = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (2.1)$$

Tale deformazione comporta la nascita di uno sforzo di puro taglio, anch'esso armonico di frequenza pari a quella della deformazione:

$$\tau = (G_s(\omega) + iG_l(\omega))\gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (2.2)$$

In cui G_s e G_l sono rispettivamente la componente conservativa e dissipativa del modulo di elasticità tangenziale:

$$G^*(\omega) = G_s(\omega) + iG_l(\omega) \quad (2.3)$$

Il modulo di elasticità tangenziale, tuttavia, non dipende solamente dalla frequenza (e quindi dal tempo) ma anche dalla temperatura. Per questo motivo sono state condotte prove a diverse temperature nell'intervallo compreso tra -150°C e 80°C , considerando per ciascuna di esse un intervallo di frequenze tra 0.5Hz e 50Hz . I risultati della prova in termini di G' sono riportati in Figura 2.3.

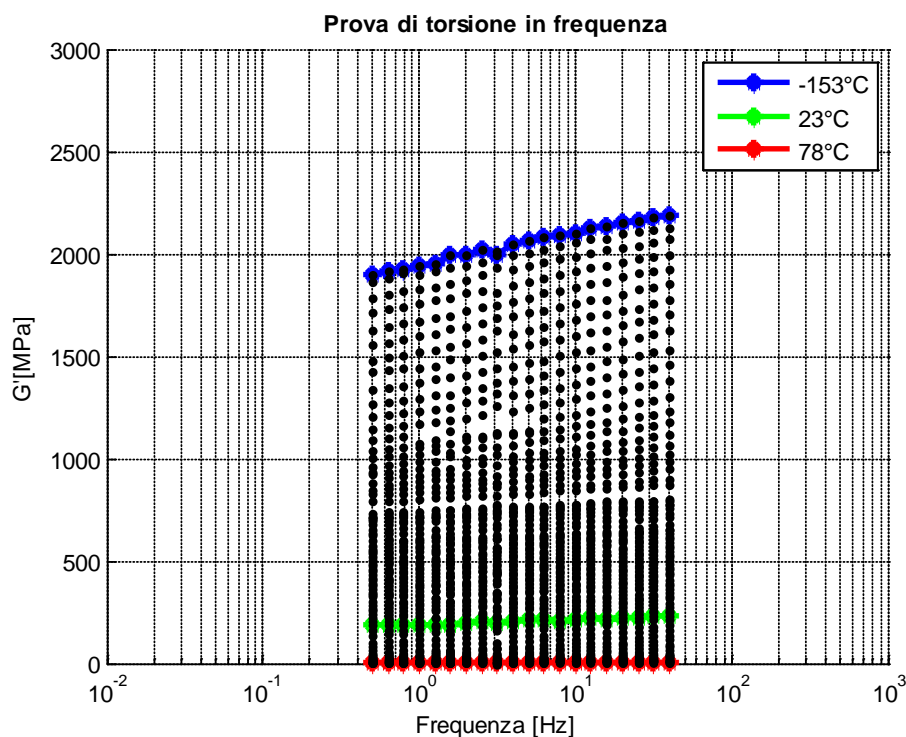


Figura 2.3. Risultati sperimentali della prova di trazione in frequenza.

2.4.2. Costruzione della curva maestra

Per la costruzione della curva maestra del materiale in esame si è sfruttato il postulato di equivalenza tempo-temperatura tipico dei materiali polimerici. Esso pone in relazione l'influenza che la temperatura ed il tempo (o in questo caso la frequenza) hanno sulla risposta del materiale. Si nota, infatti, che il tempo e la

temperatura hanno lo stesso effetto sui materiali polimerici mentre la frequenza (che dimensionalmente è l'inverso di un tempo) ha l'effetto opposto. In particolare, quindi, l'effetto delle temperature basse è lo stesso dei tempi brevi (e quindi delle frequenze alte) e comporta una risposta più fragile del materiale; l'effetto delle alte temperature, invece, è lo stesso dei tempi lunghi (e quindi delle frequenze basse) e presuppone un comportamento più elastico. La spiegazione di questa correlazione va cercata a livello della struttura molecolare dei polimeri: la temperatura infatti influenza la mobilità molecolare del materiale che a sua volta comporta una variazione della cinetica (dipendenza dal tempo) con cui il materiale risponde ad una sollecitazione meccanica.

Il postulato di equivalenza tempo-temperatura è estremamente importante nella sperimentazione sui materiali polimerici in quanto consente di prevederne il comportamento. Infatti, se l'effetto della temperatura è solo quello di variare la velocità dei fenomeni viscoelastici interni al materiale, si può prevedere la risposta a tempi non accessibili sperimentalmente effettuando esperimenti a temperature diverse: più alte per ottenere la risposta a tempi lunghi, più basse per i tempi brevi.

I dati ottenuti sperimentalmente a temperature diverse (mostrati in Figura 2.3), dunque, possono essere considerati come tratti della medesima curva alla temperatura di riferimento (in questo caso 23°C) traslati per effetto della temperatura lungo l'asse logaritmico delle frequenze. Sulla base di queste considerazioni si può quindi ricostruire la curva completa della risposta del materiale alla temperatura di riferimento, nota come curva maestra (*master curve*). Per poter effettuare la traslazione è necessario definire uno *shift factor*, ovvero un fattore di spostamento definito come il rapporto tra le due frequenze a cui il modulo G' assume, a temperature differenti, lo stesso valore. Mediante lo *shift factor*, quindi si possono traslare le porzioni di curva a temperature diverse lungo l'asse delle frequenze così che i valori coincidenti di G' vadano a sovrapporsi. Costruendo la curva maestra si verifica sperimentalmente il postulato di equivalenza tempo-temperatura.

In Figura 2.4 è riportato l'andamento dello *shift factor* in funzione della temperatura; in Figura 2.5 e Figura 2.6 sono riportate le curve maestre rispettivamente delle componenti conservativa e dissipativa del modulo di elasticità tangenziale. In Figura 2.7, infine, è riportato ancora l'andamento del modulo G' in funzione della temperatura: si può notare l'effetto inverso rispetto all'andamento in frequenza (Figura 2.5) a ulteriore conferma della validità del principio di equivalenza tempo-temperatura.

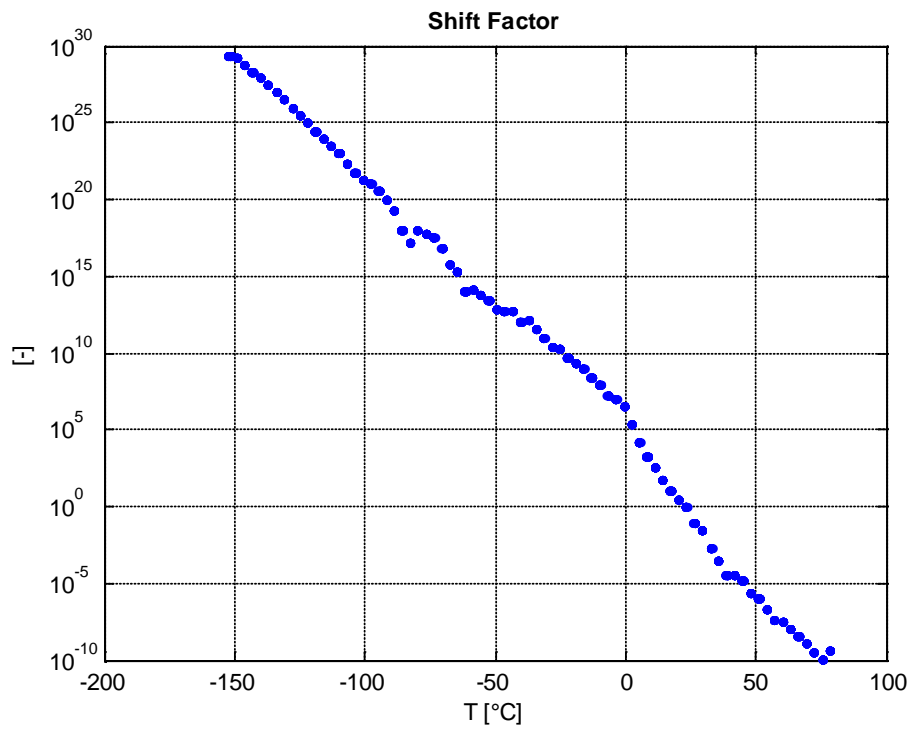


Figura 2.4. Andamento dello *shift factor* al variare della temperatura.

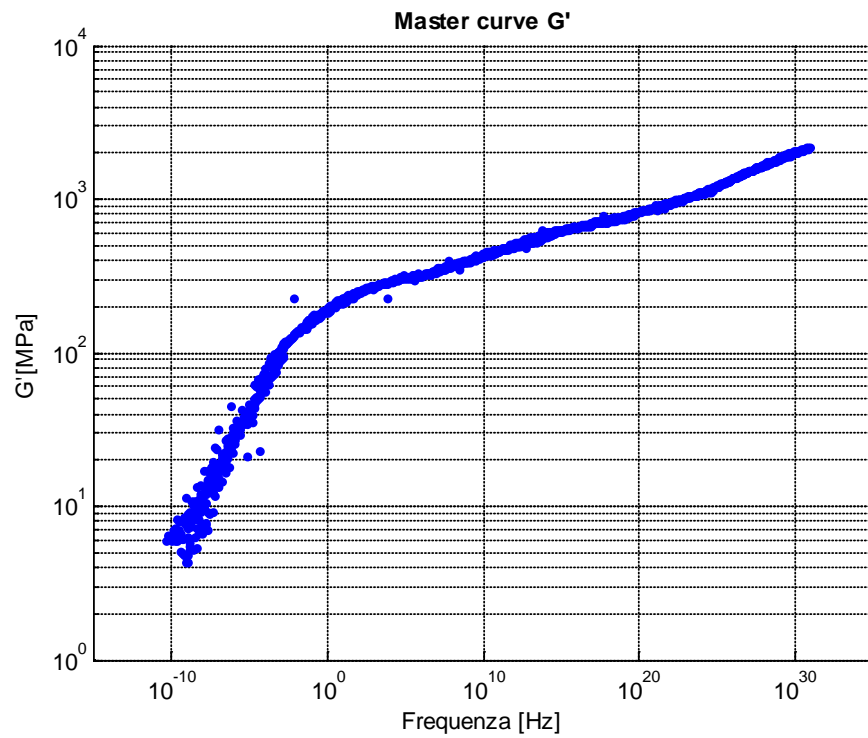


Figura 2.5. Curva maestra G' per il Surlyn[®] 8940 a 23°C.

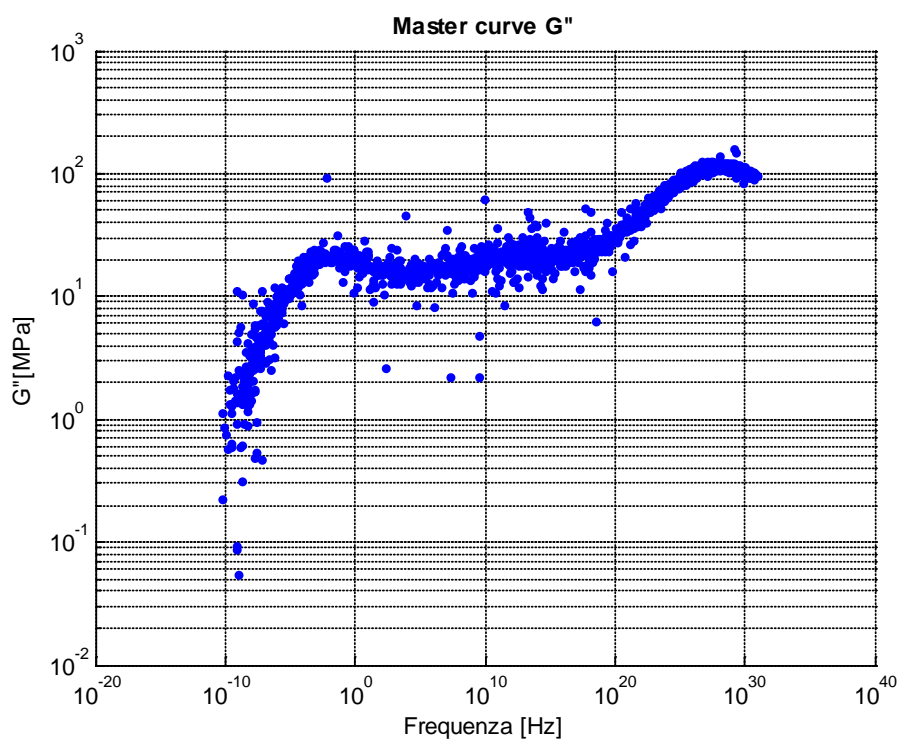


Figura 2.6. Curva maestra G'' per il Surlyn[®] 8940 a 23°C.

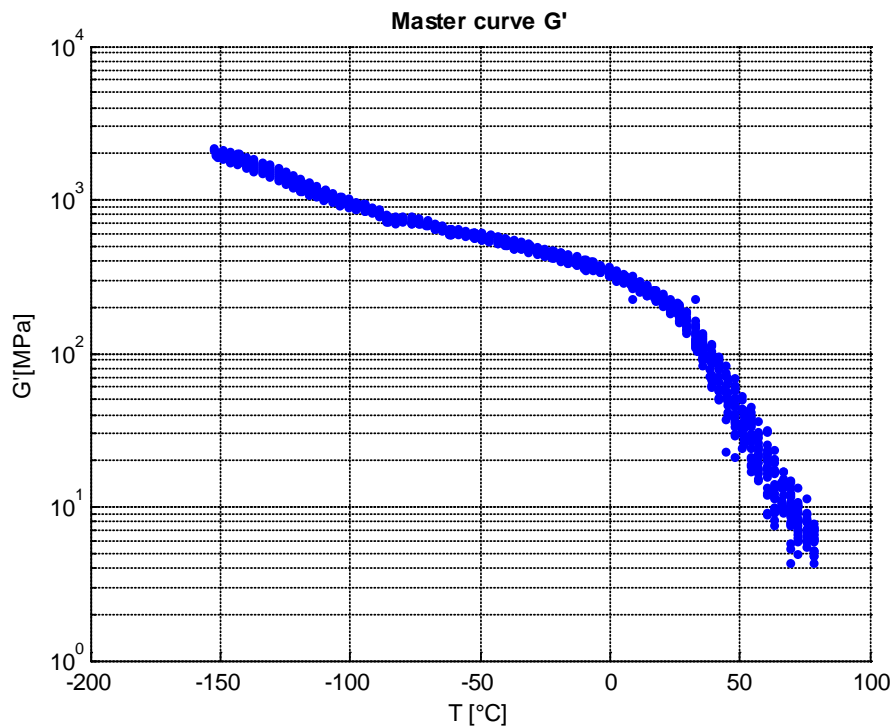


Figura 2.7. Andamento del modulo G' con la temperatura.

2.4.3. Prove di trazione veloce

Nei polimeri le prestazioni meccaniche, quali ad esempio il modulo elastico e lo sforzo di snervamento, non sono costanti ma dipendono contemporaneamente da diversi parametri tra cui la velocità di deformazione del materiale e la temperatura. Nel caso degli ionomeri, poi, esiste anche una correlazione diretta tra velocità di deformazione e temperatura. Si è osservato, infatti, che durante il processo di deformazione il materiale si scalda progressivamente e il fenomeno diventa sempre più evidente all'aumentare della velocità di deformazione. Tale riscaldamento è probabilmente dovuto allo svolgimento delle catene polimeriche che allineandosi rilasciano energia e quindi calore.

Per analizzare meglio questi fenomeni si sono condotte delle prove di trazione a diverse velocità di deformazione; tali prove sono anche state registrate con l'ausilio di una termo camera ad infrarossi per evidenziare i cambiamenti di temperatura. Le velocità utilizzate nelle diverse prove sono riportate in Tabella 2.1; per ciascuna velocità si sono testati tre campioni.

I campioni impiegati nelle prove sono stati ricavati da lastre di Surlyn[®] 8940, prodotte come descritto nel paragrafo 2.2, dello spessore di circa 2mm e presentano la forma riportata in Figura 2.8, in accordo con la normativa ASTM D1708.

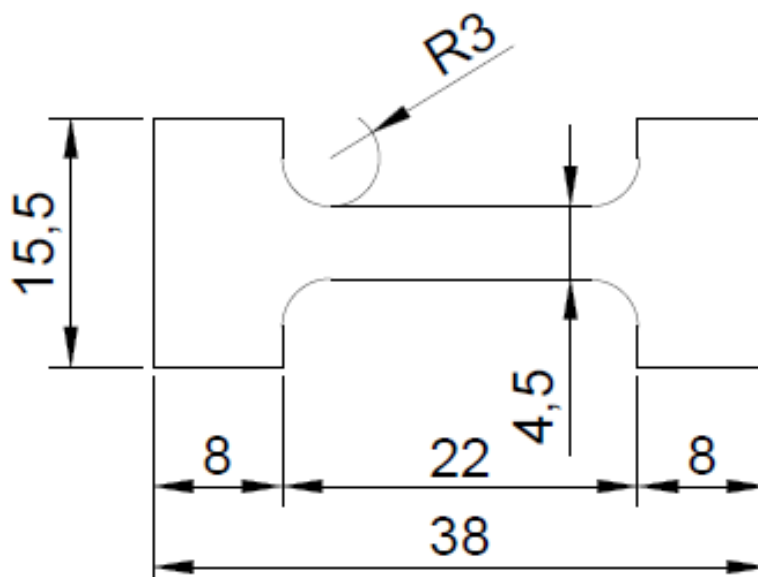


Figura 2.8. Disegno del campione utilizzato (dimensioni in mm).

Tabella 2.1. Campioni utilizzati.

Campione		Velocità di allungamento [mm/s]	Velocità di deformazione [s ⁻¹]	Spessore [mm]
1	A	0.1	0.0045	2.08
2	B	0.1	0.0045	1.87
3	C	0.1	0.0045	2.13
4	A	1	0.0455	2.00
5	B	1	0.0455	1.97
6	C	1	0.0455	1.95
7	A	10	0.4545	1.90
8	B	10	0.4545	2.04
9	C	10	0.4545	1.80
10	A	100	4.5455	1.86
11	B	100	4.5455	2.10
12	C	100	4.5455	2.09
13	A	250	11.3636	2.04
14	B	250	11.3636	2.00
15	C	250	11.3636	1.87
16	A	500	22.7273	1.82
17	B	500	22.7273	2.02
18	C	500	22.7273	1.85

Le prove sono state effettuate utilizzando uno strumento MTS modello 858; le immagini termiche, invece, sono state ottenute mediante una termo camera Nikon Laird S270.

Nelle figure da 2.9 a 2.14 sono riportate le curve sforzo-deformazione relative alle prove effettuate calcolate con il metodo ingegneristico, secondo le relazioni:

$$\sigma_e = \frac{F}{A_0} \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_e = \frac{\Delta l}{L_0} \quad (2.5)$$

In cui A_0 è l'area iniziale della sezione del provino e L_0 è la lunghezza iniziale del tratto utile del provino.

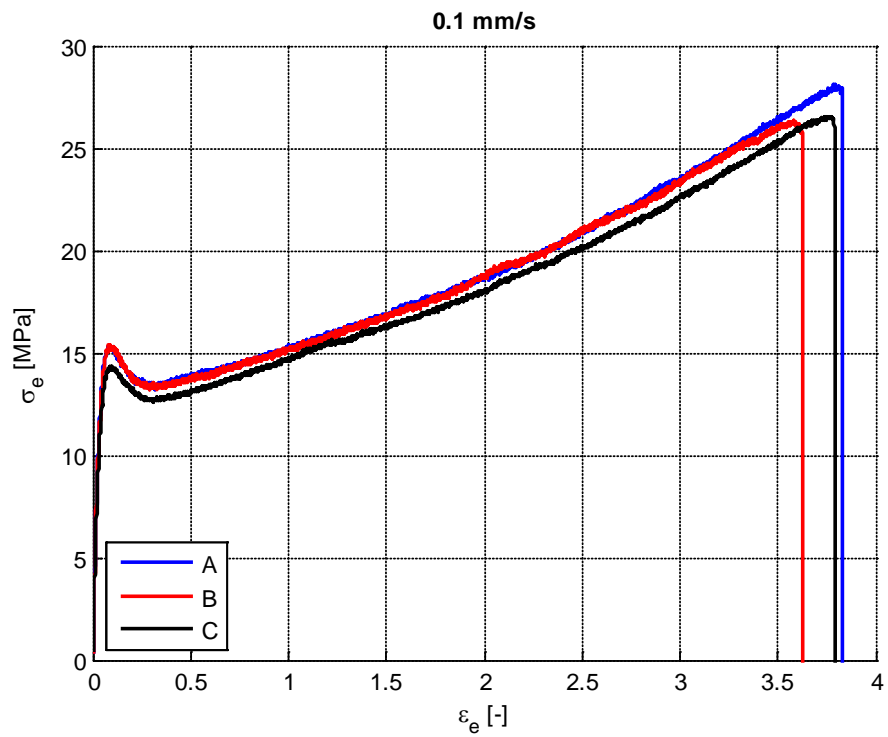


Figura 2.9. Curva sforzo-deformazione ingegneristica a 0.1mm/s.

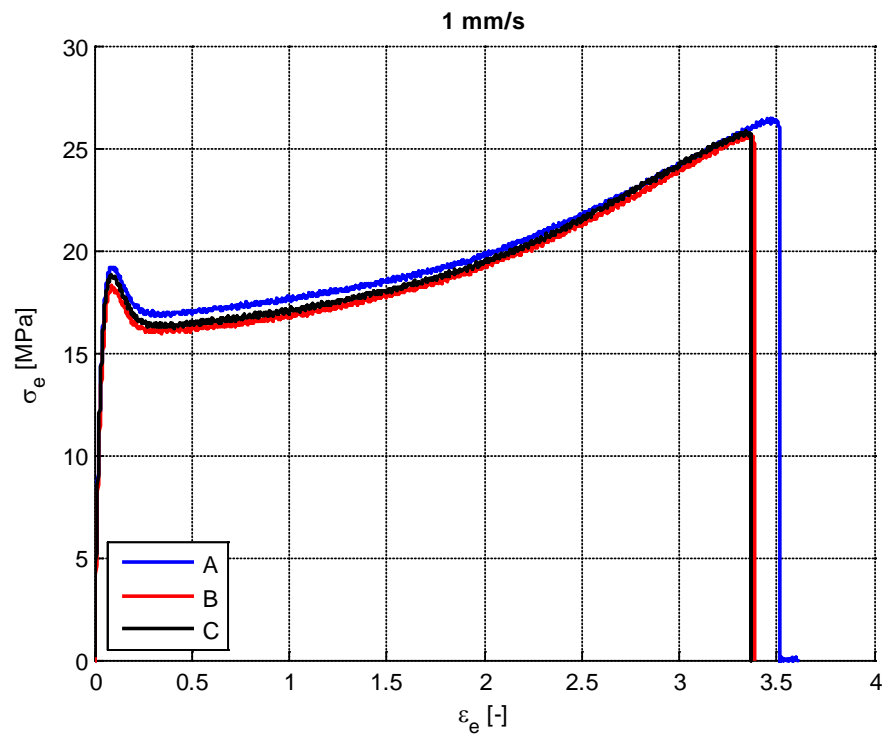


Figura 2.10. Curva sforzo-deformazione ingegneristica a 1mm/s.

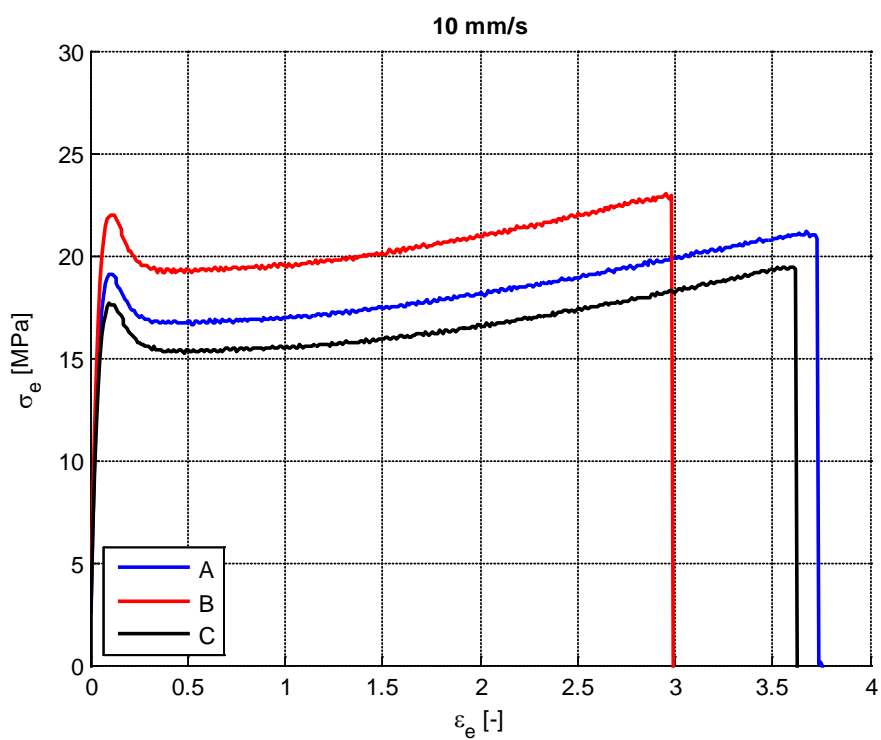


Figura 2.11. Curva sforzo-deformazione ingegneristica a 10mm/s.

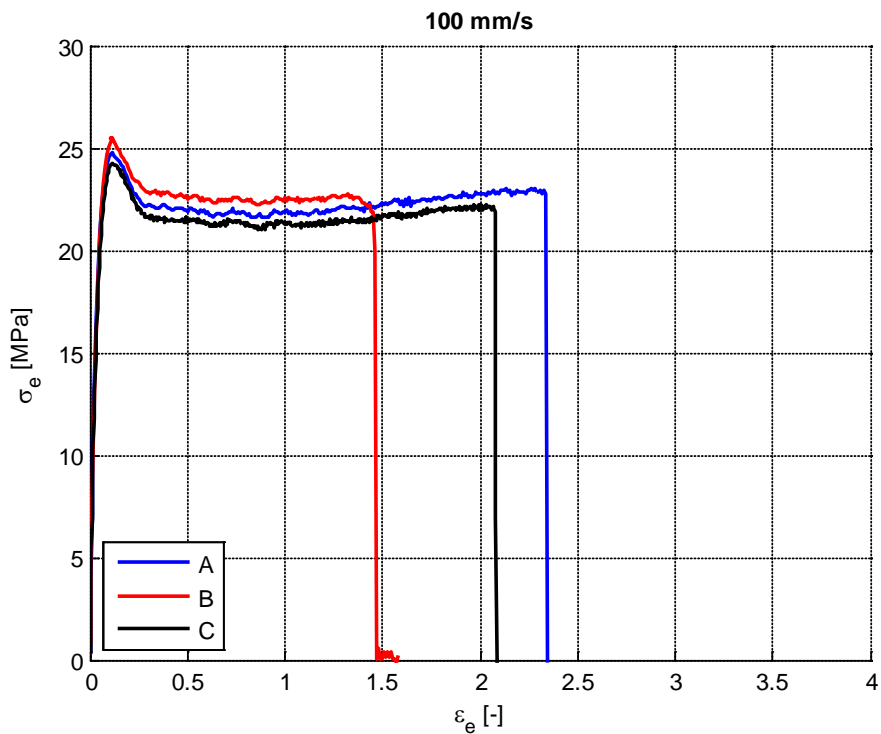


Figura 2.12. Curva sforzo-deformazione ingegneristica a 100mm/s.

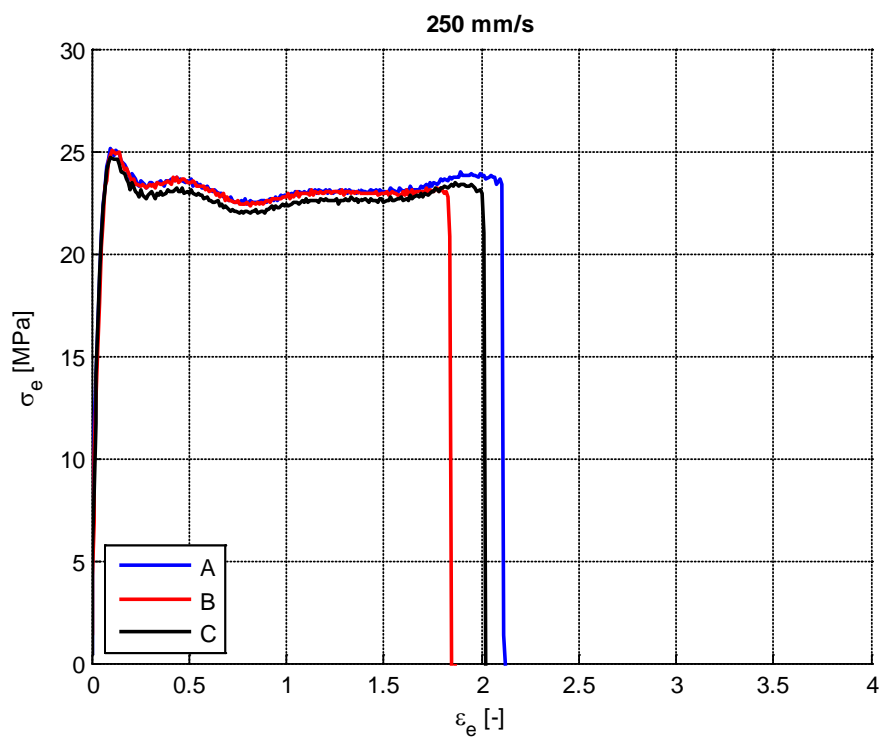


Figura 2.13. Curva sforzo-deformazione ingegneristica a 250mm/s.

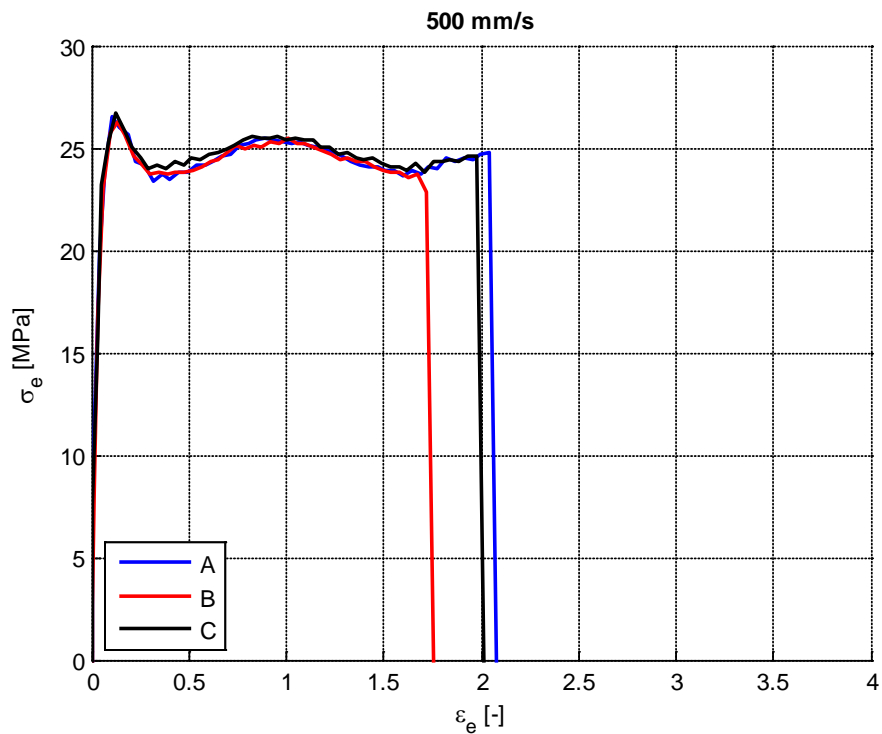


Figura 2.14. Curva sforzo-deformazione ingegneristica a 500mm/s.

L'approccio ingegneristico, però, non consente di identificare correttamente gli sforzi reali all'interno del materiale; durante la prova, infatti, il tratto utile del provino, sottoposto a trazione, subisce una strizione che ne fa variare l'area della sezione. Per tener conto di questa variazione è necessario calcolare gli sforzi e le deformazioni effettive all'interno del campione attraverso le relazioni [12]:

$$\varepsilon_t = \ln(1 + \varepsilon_e) \quad (2.6)$$

$$\sigma_t = \sigma_e \exp(\varepsilon_e) \quad (2.7)$$

Nelle figure da 2.15 a 2.20 sono riportate le curve sforzo-deformazione reali per le prove effettuate; per le velocità più basse, finché è stato possibile acquisire i dati con la termo camera, è riportato anche l'incremento di temperatura registrato in funzione della deformazione. In Figura 2.21, poi, è riportato un confronto tra le curve sforzo-deformazione reali ottenute a diverse velocità di deformazione.

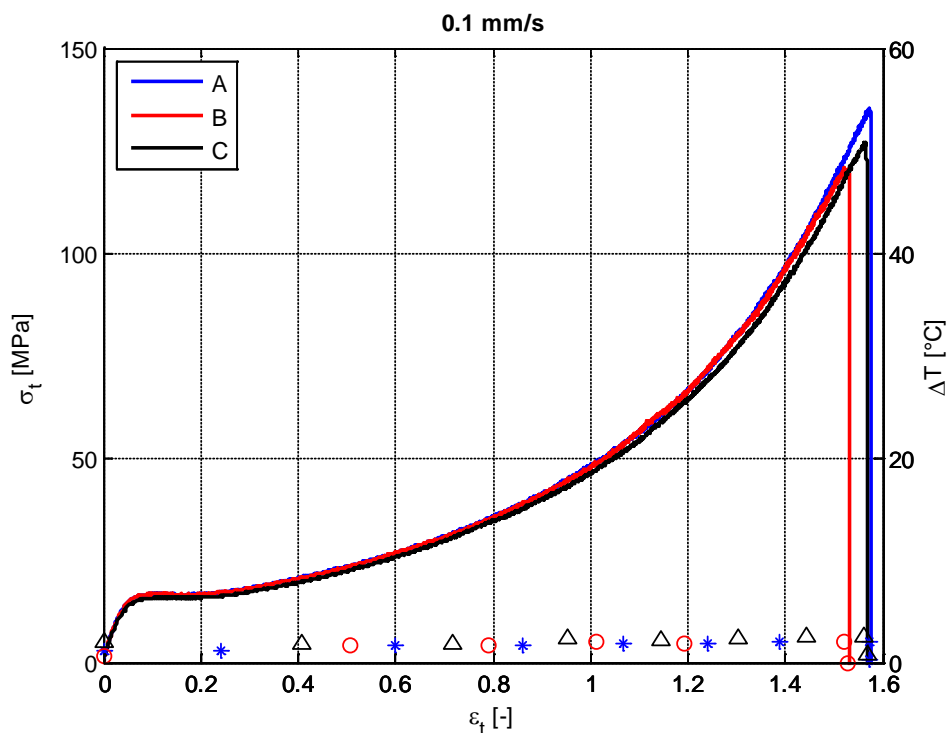


Figura 2.15. Curva sforzo-deformazione reale e andamento della temperatura a 0.1mm/s.

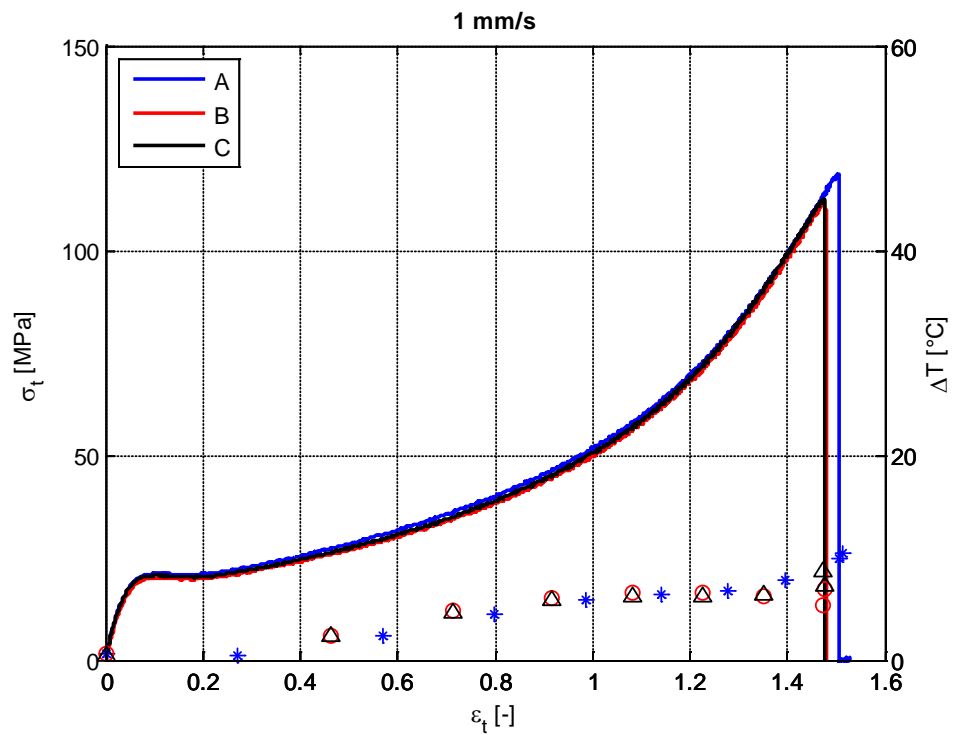


Figura 2.16. Curva sforzo-deformazione reale e andamento della temperatura a 1 mm/s.

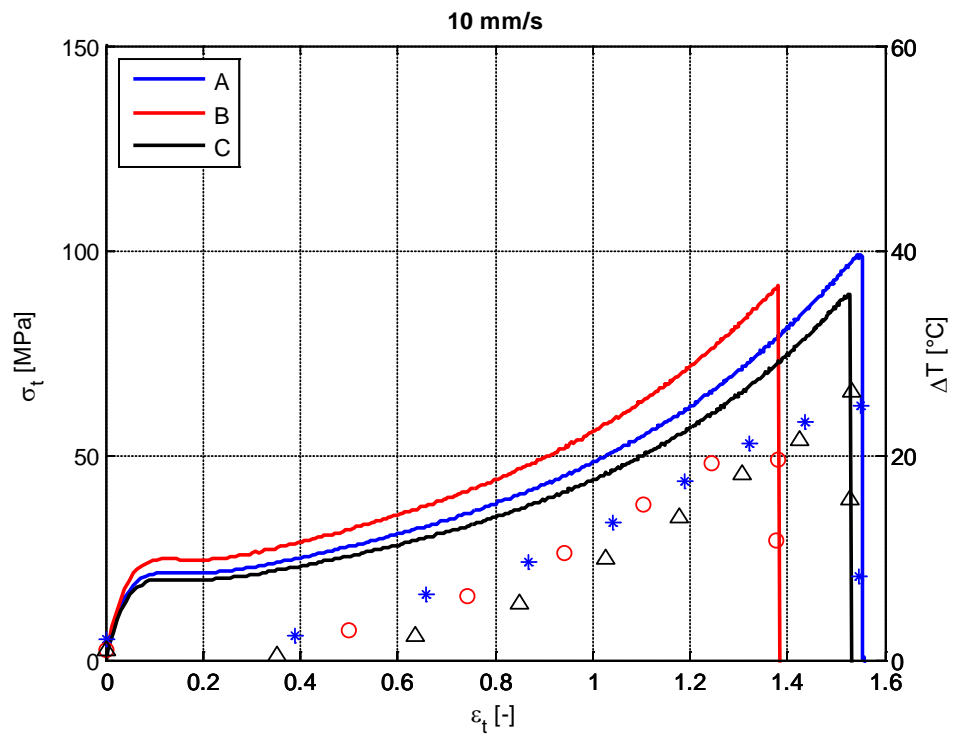


Figura 2.17. Curva sforzo-deformazione reale e andamento della temperatura a 10 mm/s.

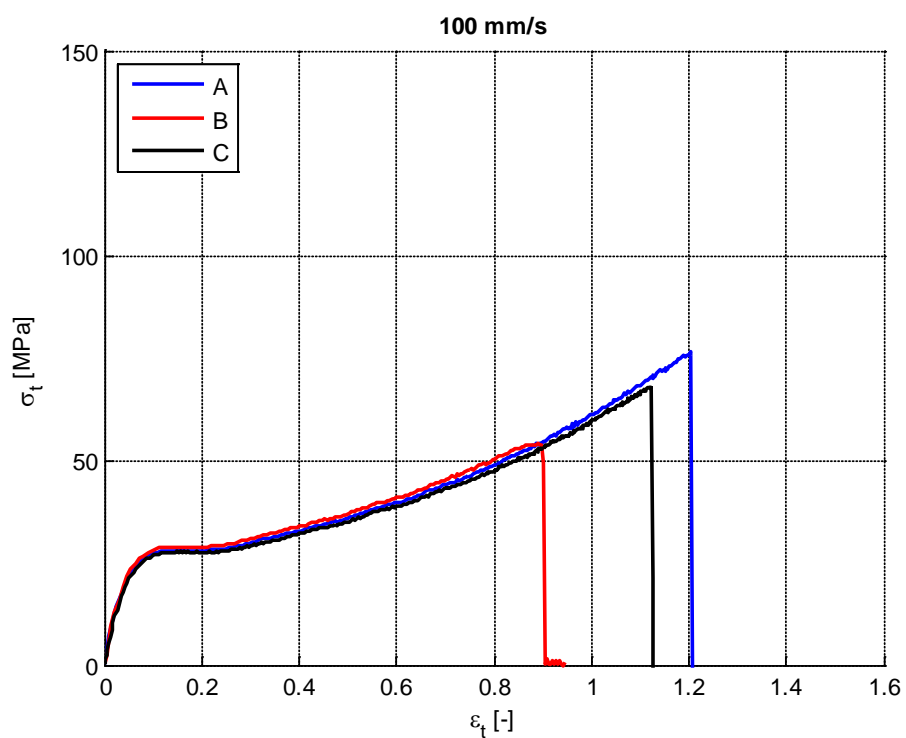


Figura 2.18. Curva sforzo-deformazione reale a 100mm/s.

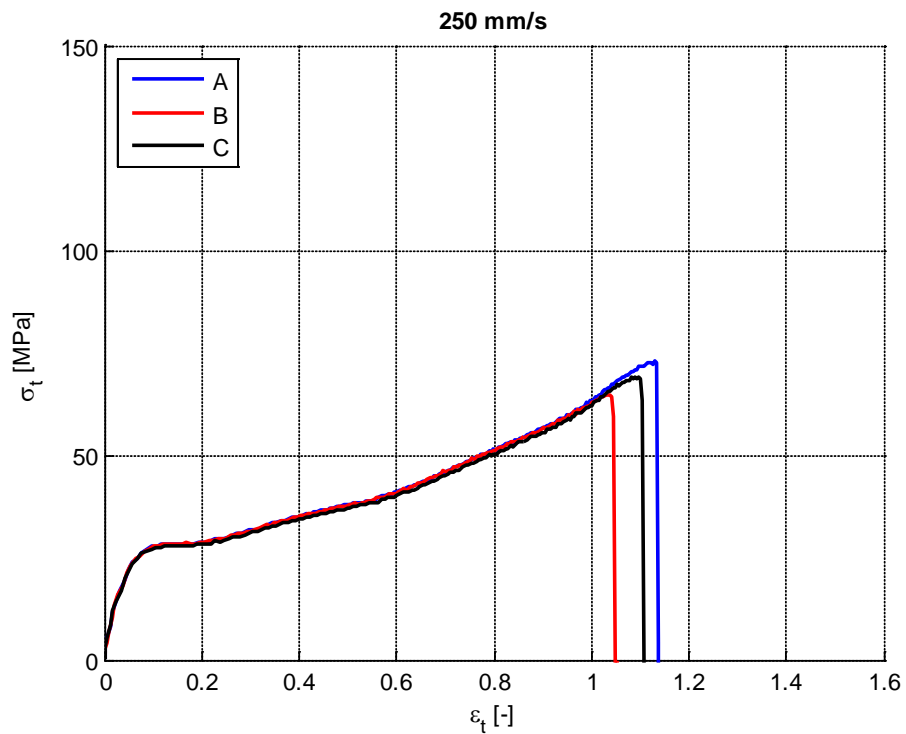


Figura 2.19. Curva sforzo-deformazione reale a 250mm/s.

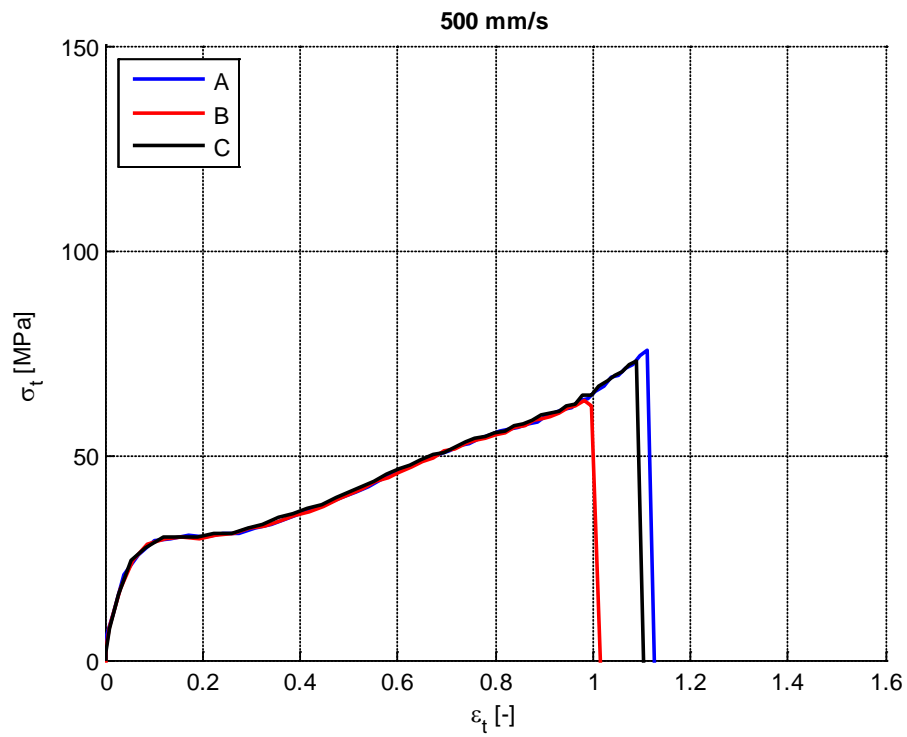


Figura 2.20. Curva sforzo-deformazione reale a 500mm/s.

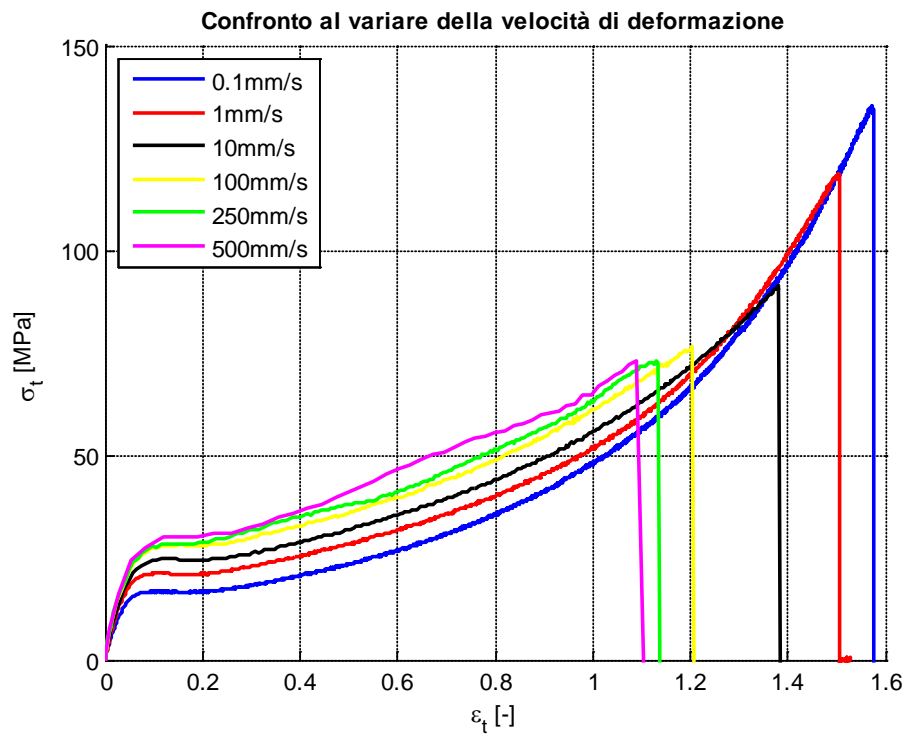


Figura 2.21. Confronto delle curve sforzo-deformazione reali alle diverse velocità.

Di seguito, infine, sono riportate alcune immagini più significative registrate dalla termo camera. Il fenomeno risulta particolarmente evidente all'aumentare della velocità di deformazione; a basse velocità, infatti, il riscaldamento interno del materiale è più lento dei fenomeni convettivi esterni che riportano immediatamente il materiale all'equilibrio termico con l'ambiente circostante. Per le velocità molto alte, invece, la dinamica della prova è risultata troppo veloce per il sistema di acquisizione della termo camera e quindi non è stato possibile registrare interamente il fenomeno; le immagini acquisite immediatamente prima ed immediatamente dopo la rottura comunque confermano un forte aumento di temperatura.



Figura 2.22. Termografia del provino sottoposto a trazione alla velocità di 1mm/s immediatamente prima e dopo la rottura.

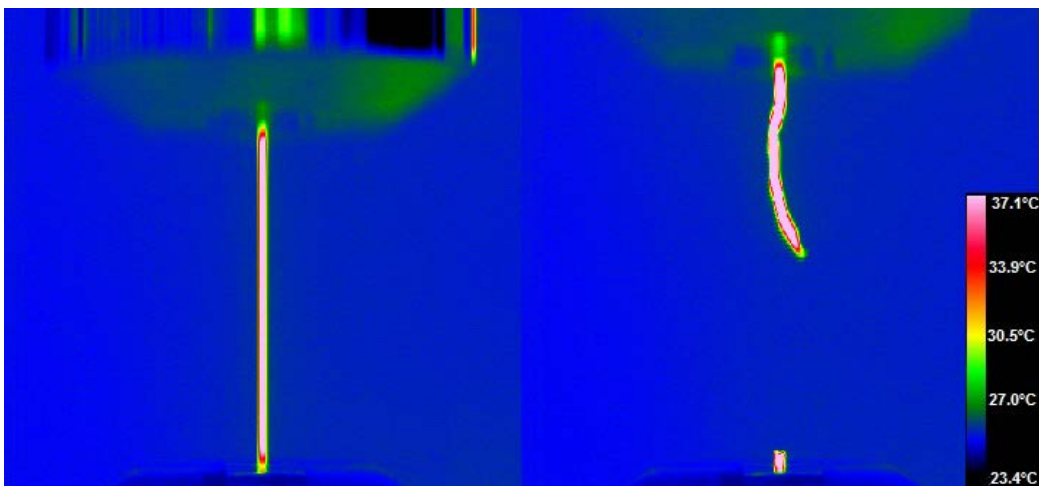


Figura 2.23. Termografia del provino sottoposto a trazione alla velocità di 10mm/s immediatamente prima e dopo la rottura.

2.4.4. Prove di trazione in temperatura

Per approfondire meglio la dipendenza della risposta meccanica del Surlyn 8940 dalla temperatura, si sono effettuate delle altre prove di trazione a diverse velocità, costanti durante la prova, e a diverse temperature. Per queste prove si è utilizzato un dispositivo Instron modello 4302 che dispone di una camera climatica di cui si può controllare la temperatura (modello 3119.006). Tale dispositivo consente velocità di trazione più basse rispetto ai test descritti precedentemente; potendo però effettuare prove a diversa temperatura, grazie al postulato di equivalenza tempo-temperatura descritto precedentemente, si può ricostruire il comportamento del materiale in un campo di velocità molto più vasto. Questo procedimento sarà descritto in dettaglio successivamente, nel paragrafo 3.1.1.

Le velocità utilizzate, scelte in modo tale da garantire una spaziatura uniforme lungo l'asse logaritmico delle velocità di deformazione, sono $500\text{mm}/\text{min}$, $180\text{mm}/\text{min}$, $65\text{mm}/\text{min}$, $25\text{mm}/\text{min}$ e $10\text{mm}/\text{min}$. Per ciascuna velocità sono state effettuate prove alle temperature di -40°C , -20°C , 0°C , 23°C , 40°C e 60°C . Per garantire una certa validità statistica, infine, sono stati testati tre campioni per ciascuna combinazione di temperatura e velocità per un totale di 90 campioni. Per brevità non si riportano le curve sforzo-deformazione di tutte le prove effettuate ma solamente un confronto tra le prove alla velocità di $180\text{mm}/\text{min}$ alle diverse temperature.

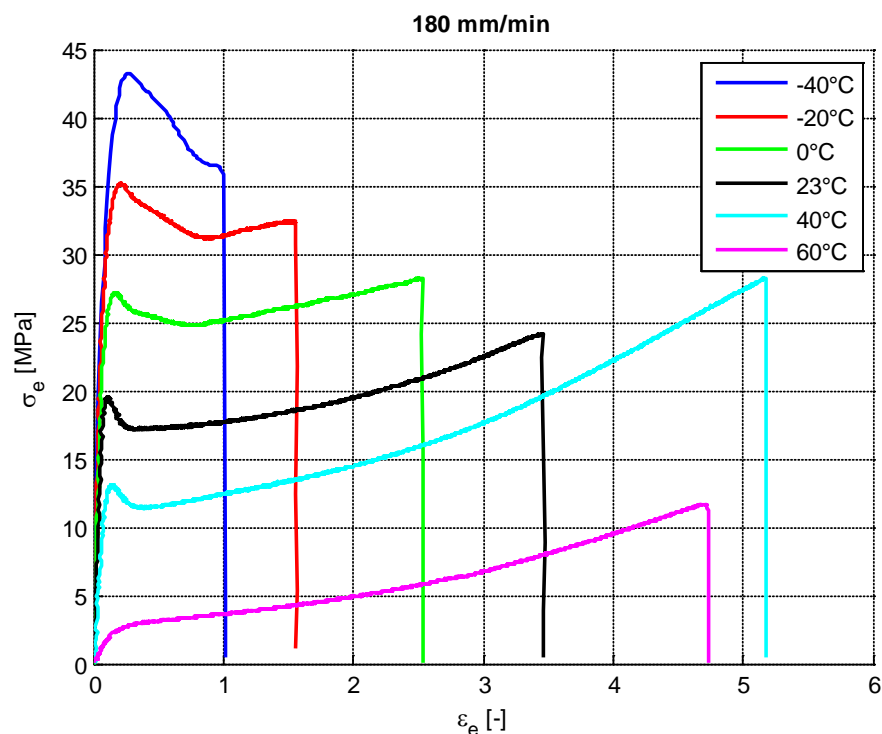


Figura 2.24. Confronto tra le curve sforzo-deformazione ingegneristiche a temperature diverse.

In Figura 2.25, infine, sono confrontati visivamente i campioni impiegati nelle prove alle diverse temperature e alla stessa velocità di deformazione ($500\text{mm}/\text{min}$, in questo caso). Osservando attentamente la zona di rottura si intuisce un comportamento differente del materiale al variare della temperatura. In particolare, si osserva la presenza di una strizione notevole alle temperature più basse che diventa via via meno evidente all'aumentare della temperatura. Alle temperature più alte, invece, si può osservare uno scorrimento maggiore delle catene polimeriche, evidenziato da un allungamento maggiore, fino alla cristallizzazione alle temperature più elevate, evidenziato dal colore bianco assunto dal materiale (g). A titolo di esempio, per valutare l'allungamento, si è inserito anche un provino non testato (a).

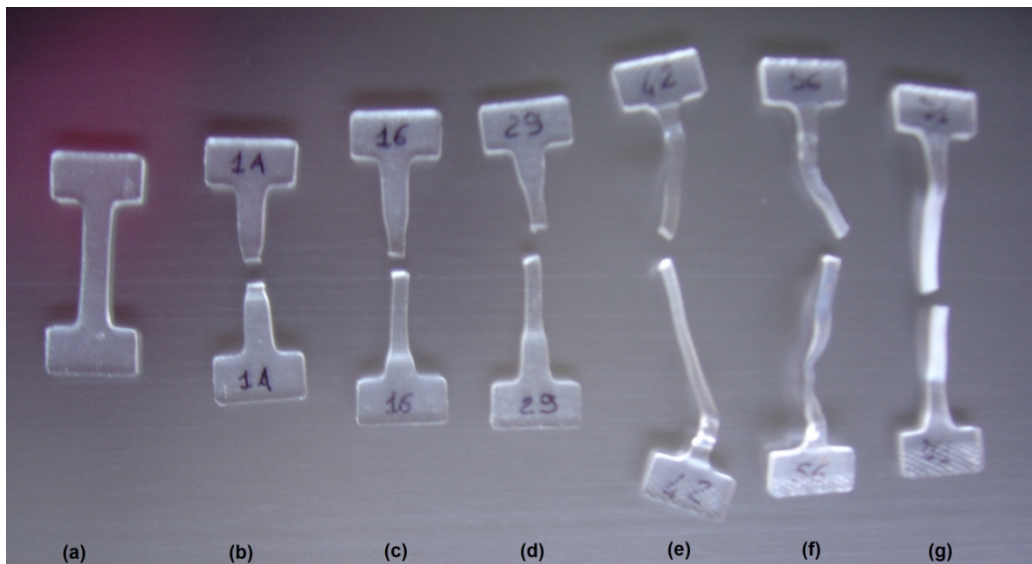


Figura 2.25. Confronto tra un campione nuovo (a) e i campioni testati alle temperature di: -40°C (b), -20°C (c), 0°C (d), 23°C (e), 40°C (f) e 60°C (g).

3. Modelli analitici

In questo capitolo saranno presentate le analisi effettuate per arrivare a definire un modello analitico che possa descrivere, nel miglior modo possibile, il comportamento meccanico del Surlyn[®] 8940. La definizione di un modello, infatti, è un passo fondamentale nella caratterizzazione di un materiale in quanto consente di prevederne il comportamento anche in condizioni non provate sperimentalmente.

3.1. Calcolo dello sforzo di snervamento

Lo sforzo di snervamento è uno dei parametri fondamentali per definire le proprietà meccaniche di un materiale. Può essere tradizionalmente definito come il minimo valore di sforzo per cui si produce una deformazione permanente nel materiale, una volta rimosso il carico. Questa definizione è valida per i metalli, in cui esiste una distinzione netta tra il comportamento puramente elastico e la deformazione plastica permanente; per i polimeri, tuttavia, questa distinzione non è così netta e la definizione di sforzo di snervamento deve quindi essere rivista.

Nei polimeri il concetto di snervamento è fortemente legato a quello di instabilità. La comparsa di una strizione nella sezione del provino durante i test di trazione è un chiaro esempio di instabilità causata dalle fondamentali proprietà di snervamento del materiale. Lo snervamento, infatti, può portare ad un massimo nello sforzo applicato che consente alla deformazione nel provino di aumentare senza incremento di forza (condizione instabile). Snervamento ed instabilità, tuttavia, sono fenomeni qualitativamente differenti: lo snervamento è una caratteristica intrinseca del materiale, mentre l'instabilità dipende dalla geometria e dalle condizioni di carico specifiche del campione [13]. Una definizione più corretta dello sforzo di snervamento può quindi essere quella di sforzo corrispondente al punto di massimo (relativo) nella curva di carico (Figura 3.1 A). Riferendosi, più adeguatamente, alla definizione di sforzo ingegneristico lo sforzo di snervamento può essere definito come:

$$\sigma_y = \frac{P_{MAX}}{A_0} \quad (3.1)$$

In alcuni casi, tuttavia, non si osservano massimi nella curva sforzo-deformazione, è quindi necessaria un'altra definizione dello sforzo di snervamento. Un possibile approccio è quello di individuare lo sforzo di

snervamento dall'intersezione delle tangenti ai due tratti di curva precedente e successivo (Figura 3.1 B). Un'altra possibilità è quella di definire la pendenza iniziale della curva sforzo-deformazione e tracciarne una parallela ad un determinato valore di deformazione (es. 2%); l'intersezione di questa retta con la curva identifica lo sforzo di snervamento (Figura 3.1 C).

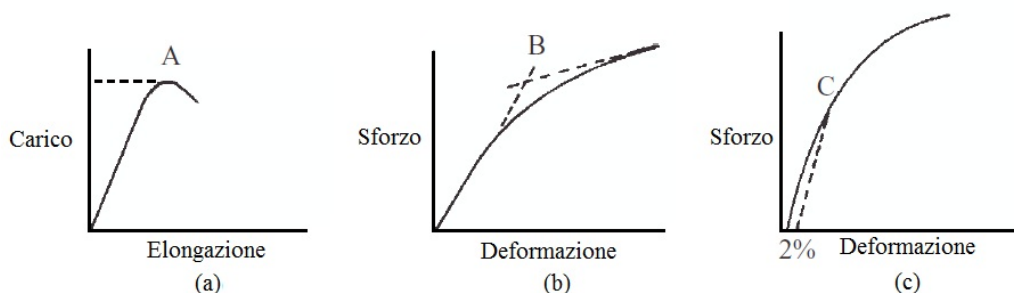


Figura 3.1. Definizioni dello sforzo di snervamento.

In questo lavoro si è scelto di definire lo sforzo di snervamento mediante la prima definizione (A), ovvero come il punto di massimo relativo nella curva sforzo-deformazione calcolata con approccio ingegneristico.

3.1.1. Modello di Eyring

Il modello di Eyring assume che la deformazione di un polimero sia un processo attivato termicamente che riguarda il moto di un segmento di una catena molecolare al di sopra di una barriera a potenziale. Il modello può quindi essere rappresentato con una molla e uno smorzatore non lineare governato dal processo di attivazione e descrive un comportamento viscoelastico.

Il modello di Eyring può essere utilizzato per descrivere il comportamento meccanico di un polimero. Si assume che le deformazioni macroscopiche del materiale siano il risultato di processi sia intermolecolari (ad esempio lo scorrimento delle catene) sia intramolecolari (ad esempio un cambiamento nella conformazione delle catene) la cui frequenza ν dipende dalla facilità con cui un segmento di catena può oltrepassare una barriera energetica di altezza ΔH . In assenza di sforzo esiste un equilibrio dinamico tale per cui un egual numero di segmenti si muove in ogni direzione sulla barriera ad una frequenza data da:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Applicando uno sforzo σ si produce uno spostamento lineare $\beta\sigma$ della barriera in modo simmetrico, come mostrato in Figura 3.2, dove β ha le dimensioni di un volume.

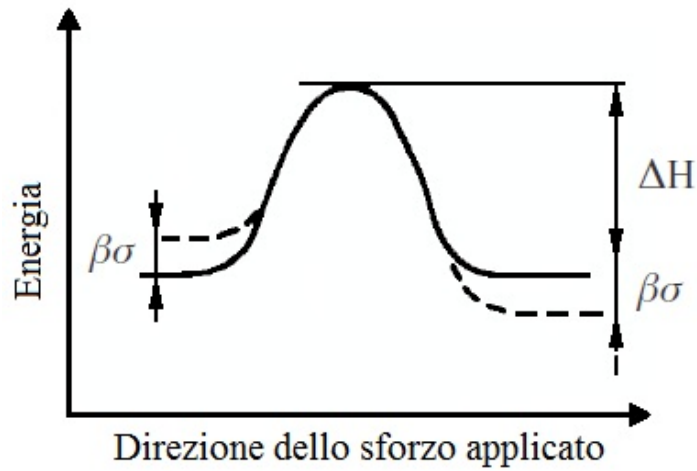


Figura 3.2. Barriera potenziale nel modello di Eyring.

Il flusso nella direzione dello sforzo applicato è quindi dato da:

$$v_1 = v_0 \exp \left[-\frac{(\Delta H - \beta\sigma)}{RT} \right] \quad (3.3)$$

Mentre il flusso in direzione contraria è dato da:

$$v_2 = v_0 \exp \left[-\frac{(\Delta H + \beta\sigma)}{RT} \right] \quad (3.4)$$

Il flusso netto quindi sarà dato da:

$$v' = v_1 - v_2 = v_0 \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right) \left[\exp \left(\frac{\beta\sigma}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{\beta\sigma}{RT} \right) \right] \quad (3.5)$$

Assumendo che il flusso netto nella direzione dello sforzo applicato è direttamente legato alla velocità di deformazione, si ottiene:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right) \sinh \left(\frac{\beta\sigma}{RT} \right) \quad (3.6)$$

In cui $\dot{\epsilon}_0$ è una costante moltiplicativa; il parametro β è definito *volume di attivazione* per l'evento molecolare.

Rielaborando l'equazione (3.6) e applicandola allo snervamento, si ottiene l'equazione di Eyring per lo sforzo di snervamento:

$$\frac{\sigma_y}{T} = \frac{R}{\beta} \sinh^{-1} \left[\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \exp \left(\frac{\Delta H}{RT} \right) \right] \quad (3.7)$$

L'equazione (3.6), in caso di sforzi elevati, può essere riscritta come:

$$\dot{\varepsilon} \cong \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\beta\sigma}{RT}\right) \quad (3.8)$$

Da cui si può ricavare una nuova equazione di Eyring per lo sforzo di snervamento:

$$\frac{\sigma_y}{T} = \frac{R}{\beta} \ln\left[\frac{2\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)\right] \quad (3.9)$$

L'equazione di Eyring mette in relazione lo sforzo di snervamento con la temperatura e la velocità di deformazione; il modello può quindi essere verificato sperimentalmente utilizzando i risultati delle prove di trazione effettuate a diverse temperature e presentate nel paragrafo 2.4.4. In Figura 3.3 sono riportati i valori dello sforzo di snervamento ottenuti per ciascuna prova nelle diverse condizioni di temperatura e velocità di deformazione.

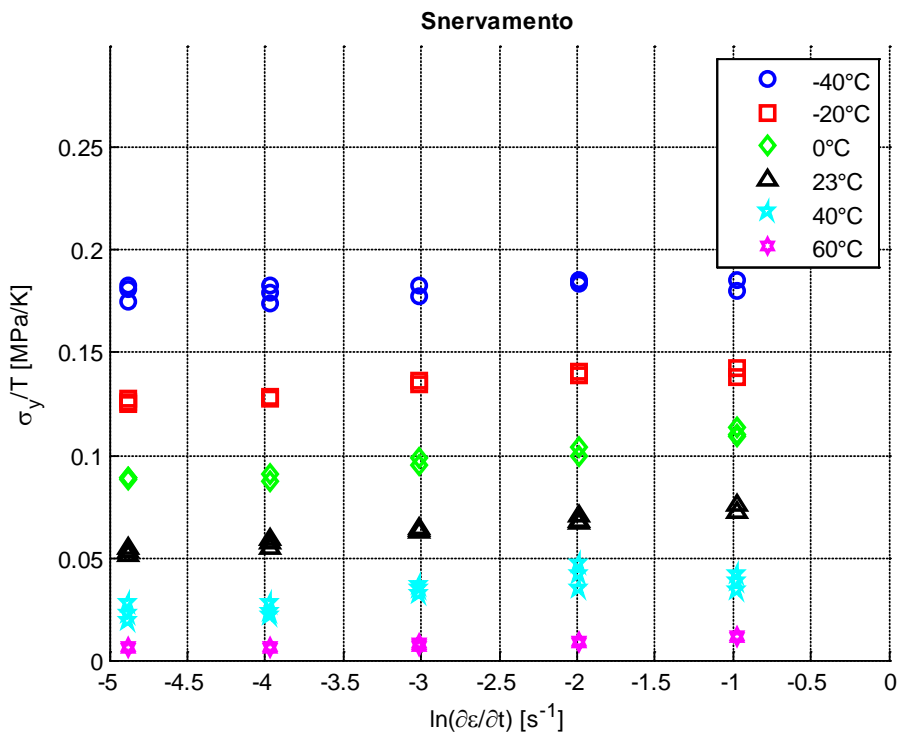


Figura 3.3. Andamento dello sforzo di snervamento in funzione della velocità di deformazione a temperature diverse.

Osservando il grafico si nota immediatamente un andamento lineare dello sforzo di snervamento con il logaritmo della velocità di deformazione per ciascuna temperatura, e un andamento decrescente al crescere della temperatura. Si nota inoltre che gli andamenti a diverse temperature sono tra loro paralleli, e approssimabili con il modello di Eyring, come evidenziato in Figura 3.4.

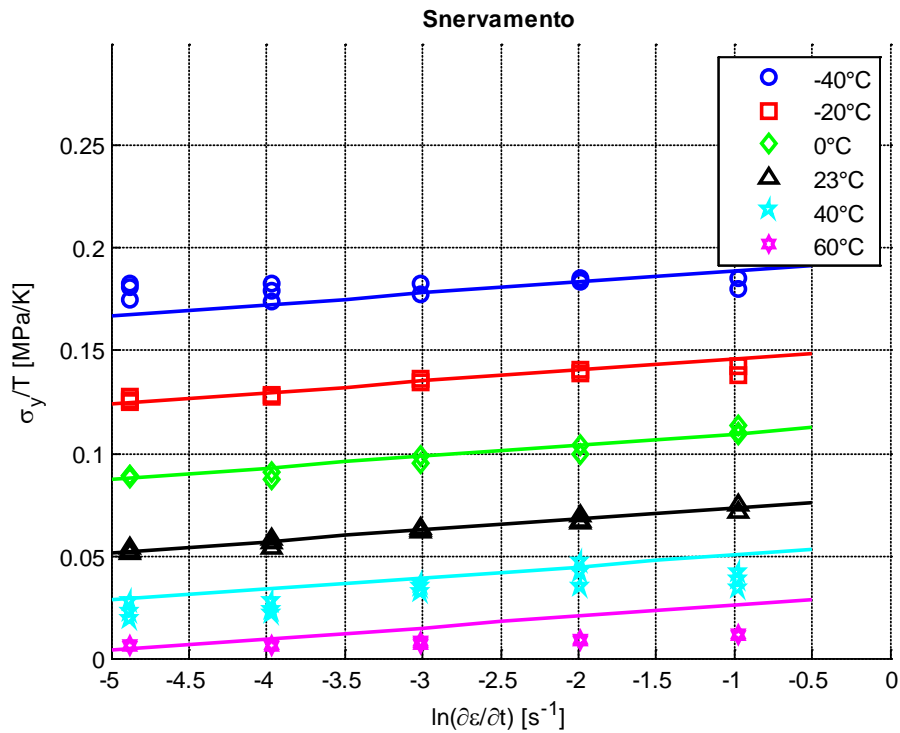


Figura 3.4. Approssimazione dei dati sperimentali con il modello di Eyring.

Si può quindi pensare di utilizzare il postulato di equivalenza tempo-temperatura, già citato in precedenza, per traslare i dati relativi alle diverse temperature lungo l'asse delle ascisse così da ricostruire una sorta di curva maestra dello sforzo di snervamento ad una temperatura di riferimento (23°C in questo caso) in un range di velocità molto più ampio, analogamente a quanto fatto nel paragrafo 2.4.2. Per far ciò è necessario calcolare uno *shift factor*, ovvero un fattore di spostamento che definisca la traslazione dei segmenti di curva; questo fattore può essere calcolato mediante l'espressione di Arrhenius [14]:

$$s_x = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \quad (3.10)$$

In Figura 3.5 è riportato un confronto tra i dati sperimentali, traslati come descritto pocanzi, e il modello di Eyring.

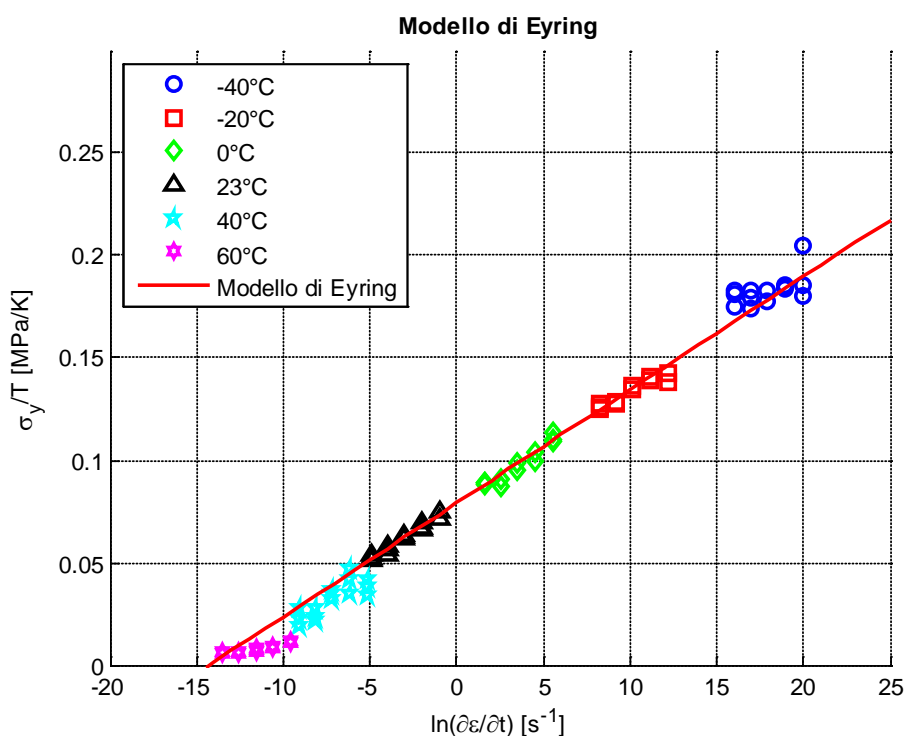


Figura 3.5. Confronto tra i dati sperimentali ed il modello di Eyring.

I parametri utilizzati nel modello di Eyring, infine, sono riportati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1. Parametri utilizzati per il modello di Eyring.

Parametro	Valore	Unità di misura
β	5.0038	$[nm^3]$
ΔH	190.16	$[kJ/mol]$
$\dot{\epsilon}_0$	$2.28 \cdot 10^{27}$	$[s^{-1}]$

3.2. Modello della deformazione plastica

Il problema principale nella modellazione analitica del Surlyn[®] 8940 è costituito dal comportamento del materiale nel campo di deformazione plastica. Durante questo processo, infatti, la risposta del materiale dipende da numerosi fattori che la influenzano in diversi modi; gli effetti principali sono dovuti alla velocità di deformazione e alla temperatura. Proprio la temperatura rappresenta probabilmente il fattore più critico in quanto subisce notevoli variazioni durante la deformazione plastica, come evidenziato nel capitolo 2. Di seguito saranno presentati i modelli analitici, reperiti in letteratura, che hanno mostrato i risultati

migliori in relazione alle prove sperimentali condotte e descritte nel capitolo precedente.

3.2.1. Modello Johnson-Cook

Il modello di Johnson-Cook fu proposto negli anni '80 come modello costitutivo per materiali soggetti a grandi deformazioni, alte velocità di deformazione e temperature elevate, con il preciso intento di fornire un modello, sufficientemente accurato, che potesse essere facilmente implementato negli emergenti codici di calcolo automatizzato.

Sebbene fosse pensato per i materiali metallici, il modello di Johnson-Cook può essere utilizzato, con buoni risultati, anche per descrivere il comportamento di alcuni materiali polimerici. Costituisce quindi un'ottima base di partenza nella ricerca di un modello analitico che descriva le caratteristiche del Surlyn[®] 8940.

Il modello fornisce una legge che descrive la risposta del materiale in campo plastico al variare della velocità di deformazione e della temperatura, espressa dalla relazione [15]:

$$\sigma = [A + B \cdot \varepsilon^n][1 + C \cdot \ln(\dot{\varepsilon}^*)][1 - T^{*m}] \quad (3.11)$$

Dove ε è la deformazione plastica, $\dot{\varepsilon}^*$ è il rapporto adimensionale tra la velocità di deformazione $\dot{\varepsilon}$ e una velocità di deformazione di riferimento $\dot{\varepsilon}_0$, e T^* è la temperatura omologa definita come:

$$T^* = \frac{T - T_{amb}}{T_{fus} - T_{amb}} \quad (3.12)$$

In cui T_{amb} è la temperatura ambiente e T_{fus} è la temperatura di fusione del materiale. Le cinque costanti A, B, n, C e m dipendono dal materiale considerato e devono quindi essere determinate.

Osservando la legge espressa nell'equazione (3.11) si nota che l'espressione all'interno della prima parentesi descrive la risposta del materiale alla velocità di deformazione di riferimento ($\dot{\varepsilon}^* = 1$) e a temperatura ambiente ($T^* = 0$). Le altre due espressioni tra parentesi rappresentano rispettivamente l'effetto della velocità di deformazione e della temperatura su tale risposta.

Per poter definire completamente il modello per il materiale considerato, quindi, è necessario definire le cinque costanti del materiale sulla base dei dati sperimentali. In questo caso si sono utilizzati i dati delle prove di trazione veloce descritte nel paragrafo 2.4.3; tali prove sono state condotte alla medesima temperatura, pertanto non saranno utilizzate per il calcolo del parametro m . Il primo passo di questo processo è la scelta di una velocità di riferimento e la determinazione delle costanti A, B ed n .

Si è scelta come riferimento la velocità di deformazione di $0.0045s^{-1}$, corrispondente al test di trazione a $0.1mm/s$. Le prime tre costanti, quindi, sono

state calcolate mediante un'interpolazione dei valori della curva sforzo-deformazione ottenuta sperimentalmente secondo la legge espressa dalla prima parentesi dell'equazione (3.11). L'interpolazione eseguita e i conseguenti valori delle costanti sono riportati in Figura 3.6.

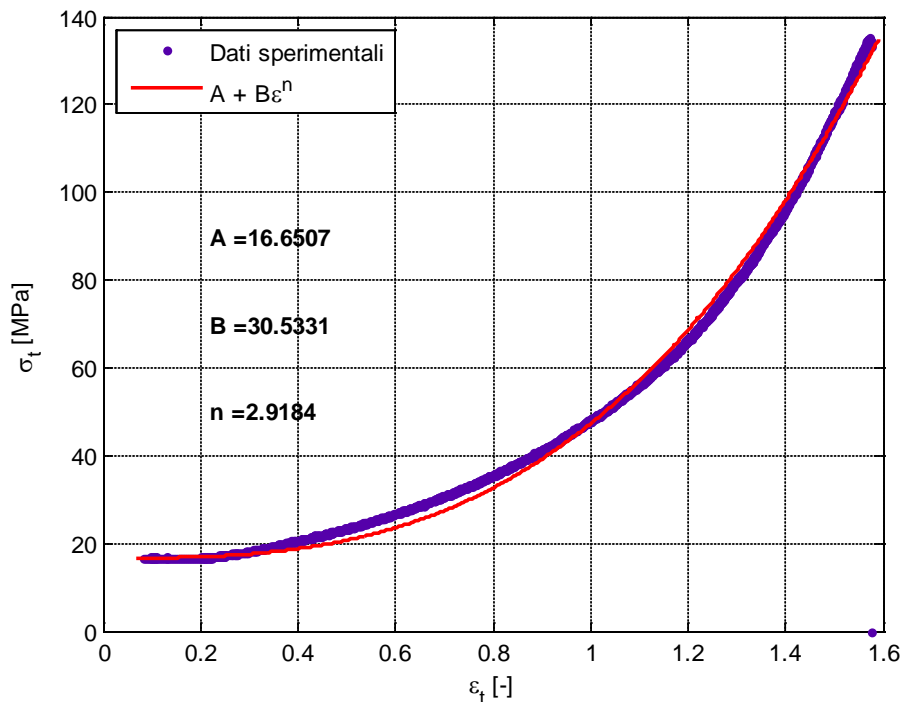


Figura 3.6. Calcolo delle costanti A , B ed n .

Per determinare la costante C , invece, è necessario considerare i dati relativi ad un'altra velocità di deformazione; in questo caso si è scelta la velocità di $0.045s^{-1}$, corrispondente alla prova di trazione a $1mm/s$, tale da ottenere $\dot{\epsilon}^* = 10$. Noti i valori di sforzo e deformazione per tutta la curva, con i coefficienti appena calcolati e a temperatura ambiente è immediato ricavare il valore di C dalla (3.11):

$$C = \left(\frac{\sigma}{A + B\epsilon^n} - 1 \right) \cdot \frac{1}{\ln(\dot{\epsilon}^*)} = 0.1107 \quad (3.13)$$

Le costanti fin qui calcolate consentono l'applicazione del modello di Johnson-Cook nel caso in cui $T^* = 0$. È già, quindi, possibile operare un confronto tra i risultati del modello e le prove sperimentali già descritte in precedenza; tale confronto è mostrato in Figura 3.7: le curve continue sono quelle reali, mentre le linee tratteggiate rappresentano i risultati forniti dal modello. Appare evidente

che il modello di Johnson-Cook approssima le curve reali solo nel primo tratto del campo plastico mentre non è attendibile per le deformazioni più grandi. La dipendenza dalla temperatura, espressa dall'ultimo blocco tra parentesi dell'equazione (3.11), avrebbe il solo effetto di traslare l'intera curva lungo l'asse delle ordinate ma senza modificarne l'andamento. Il calcolo dell'ultima costante è stato quindi tralasciato in quanto il modello di Johnson-Cook non risulta adatto per descrivere il comportamento del Surlyn[®] 8940.

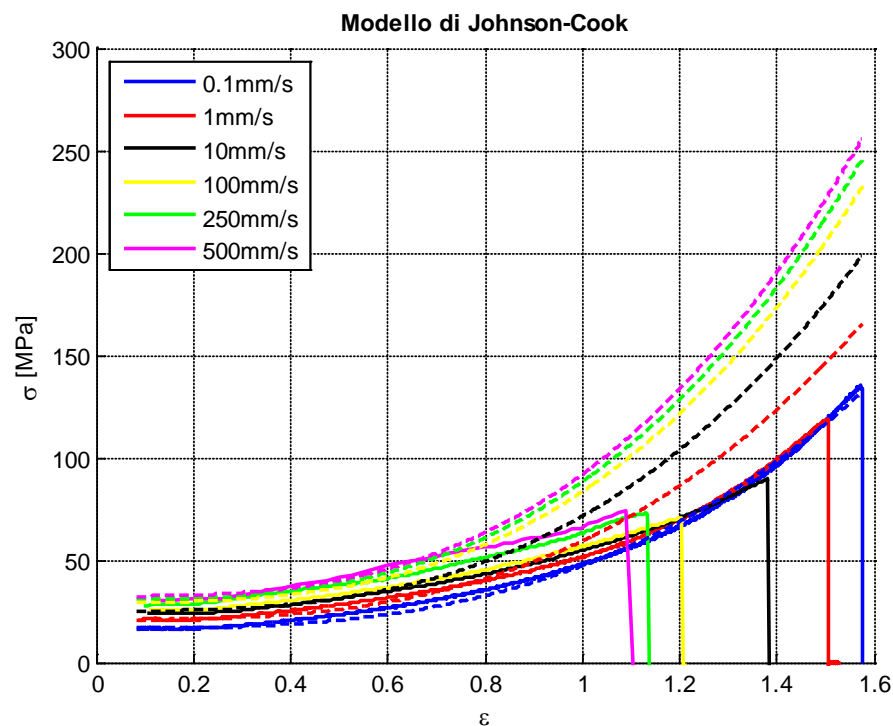


Figura 3.7. Confronto tra le curve sforzo-deformazione reali e quelle ottenute mediante il modello di Johnson-Cook.

3.2.2. Modello Viscoelasto-plastico

Il successivo modello considerato è un modello reologico usato nell'analisi costitutiva dei materiali polimerici [16]; è basato su una serie di tre elementi: elastico, viscoso e plastico (Figura 3.8) [17].

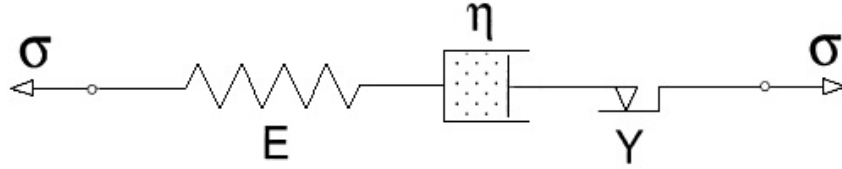


Figura 3.8. Schema del modello viscoelasti-plastico.

Fino allo sforzo di snervamento (σ_y) la risposta del materiale è governata dall'elemento viscoelastico di Maxwell (molla + smorzatore), la cui risposta è:

$$\varepsilon = -\frac{\sigma^*}{E} \ln \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma^*} \right) \quad (3.14)$$

Dove E è il modulo elastico e $\sigma^* = \eta \dot{\varepsilon}$, in cui η è la viscosità ed $\dot{\varepsilon}$ la velocità di deformazione. Una volta superato lo snervamento (ε_y) si attiva l'elemento plastico, caratterizzato da un andamento parabolico dello sforzo del tipo:

$$\sigma_p = \sigma_y + (\hat{\sigma}_p - \sigma_y) \frac{\varepsilon_p}{\hat{\varepsilon}_p} \left(2 - \frac{\varepsilon_p}{\hat{\varepsilon}_p} \right) \quad (3.15)$$

Dove $\hat{\sigma}_p$ ed $\hat{\varepsilon}_p$ rappresentano rispettivamente lo sforzo e la deformazione nel vertice della parabola, corrispondente al punto di minimo relativo della curva sforzo-deformazione valutata con approccio ingegneristico.

In campo plastico, dunque, la velocità di deformazione totale è la somma dei contributi elastico, viscoso e plastico; l'equazione caratteristica del modello è:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{E} \dot{\sigma} + \frac{1}{\eta} \sigma + \dot{\varepsilon}_p \quad (3.16)$$

In cui il contributo dell'elemento plastico è:

$$\dot{\varepsilon}_p = \pm \frac{\hat{\varepsilon}_p \dot{\sigma}}{2[(\hat{\sigma}_p - \sigma_y)(\hat{\sigma}_p - \sigma)]^{1/2}}, \sigma \neq \hat{\sigma}_p \quad (3.17)$$

L'equazione precedente si applica con segno positivo nel tratto ascendente della parabola ($\varepsilon > \hat{\varepsilon}_p$) e con segno negativo nel tratto discendente ($\varepsilon_y < \varepsilon < \hat{\varepsilon}_p$). Sostituendo l'espressione (3.17) nell'equazione (3.16) si ottiene l'equazione differenziale che regge il problema:

$$\left\{ 1 \pm \frac{E \hat{\varepsilon}_p}{2[(\hat{\sigma}_p - \sigma_y)(\hat{\sigma}_p - \sigma)]^{1/2}} \right\} \dot{\sigma} + \frac{E}{\eta} \sigma = E \dot{\varepsilon} \quad (3.18)$$

La cui soluzione in forma chiusa è:

$$\varepsilon = -\frac{\sigma^*}{E} \ln\left(1 - \frac{\sigma}{\sigma^*}\right) + \frac{\sigma^* \hat{\varepsilon}_p}{2(\sigma_y - \hat{\sigma}_p)^{1/2} (\sigma^* - \hat{\sigma}_p)^{1/2}} \Phi_m(\sigma_y, \sigma^*, \hat{\sigma}_p, \sigma) \quad (3.19)$$

Dove la funzione Φ_m vale:

$$\Phi_m = \ln\left(\left|\frac{\sqrt{\sigma - \hat{\sigma}_p} - \sqrt{\sigma^* - \hat{\sigma}_p}}{\sqrt{\sigma - \hat{\sigma}_p} + \sqrt{\sigma^* - \hat{\sigma}_p}}\right|^{\pm 1} \cdot \left|\frac{\sqrt{\sigma_y - \hat{\sigma}_p} - \sqrt{\sigma^* - \hat{\sigma}_p}}{\sqrt{\sigma_y - \hat{\sigma}_p} + \sqrt{\sigma^* - \hat{\sigma}_p}}\right|\right) \quad (3.20)$$

L'incertezza sul segno all'esponente è ancora dovuta al tratto della parabola considerato: positivo per il tratto discendente e negativo per quello ascendente. Anche in questo caso il modello è stato verificato utilizzando i dati ottenuti dalla prove di trazione veloce descritte nel paragrafo 2.4.3. I risultati forniti dal modello viscoelasto-plastico approssimano in modo soddisfacente la curva sforzo-deformazione ottenuta sperimentalmente solo nel primo tratto, fino al punto di minimo relativo del campo plastico. Ancora una volta, dunque, il comportamento del materiale nel campo delle grandi deformazioni differisce notevolmente da quanto previsto dal modello; risulta, quindi, anch'esso inadeguato alla descrizione del comportamento del Surlyn[®] 8940. In Figura 3.9 vengono riportati i risultati del modello confrontati con le curve sperimentali; per maggiore chiarezza si sono riportate solamente le curve relative alle prime due velocità.

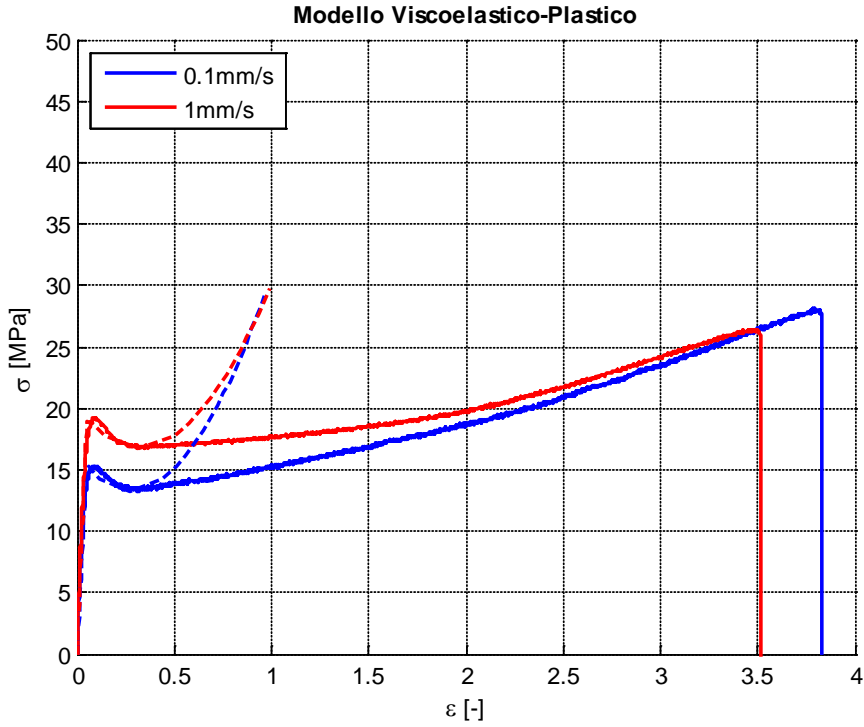


Figura 3.9. Confronto tra i risultati del modello viscoelasto-plastico e le curve sperimentali.

3.2.3. Modello WTS

Il modello WTS è un modello di continuo, tridimensionale, viscoelastico, non lineare per il calcolo delle curve sforzo-deformazione reali nei polimeri vetrosi, in caso di deformazione monoassiale, elaborato da Wendlandt, Tervoort, e Suter (da cui il nome WTS) [18] [19]. In questo modello il tensore degli sforzi di Cauchy \mathbf{T} è scomposto in una componente principale (\mathbf{S}) dovuta al movimento e una componente deviatorica (\mathbf{R}) di indurimento legata alla risposta di una rete elastica:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{S} + \mathbf{R} \quad (3.21)$$

La componente deviatorica dovuta all'indurimento è descritta dalla relazione

$$\mathbf{R} = G_{nH}(T) \tilde{\mathbf{B}}^d \quad (3.22)$$

In cui $\tilde{\mathbf{B}}^d$ è la componente deviatorica del tensore isocorico di deformazione di Cauchy-Green e G_{nH} è il modulo di indurimento del materiale, dipendente dalla temperatura.

La componente principale \mathbf{S} comprende a sua volta una componente idrostatica, legata al volume di deformazione $J = dV/dV_0$, e una componente deviatorica determinata dalla deformazione elastica isocorica $\tilde{\mathbf{B}}_e$:

$$\mathbf{S} = K(J - 1)\mathbf{I} + G\tilde{\mathbf{B}}_e^d \quad (3.23)$$

Dove K è il modulo di comprimibilità e G il modulo di elasticità tangenziale iniziale a deformazione nulla. Assumendo che la deformazione volumetrica rimane elastica l'evoluzione di J è data da:

$$\dot{J} = J \operatorname{tr}(\mathbf{D})\mathbf{I} \quad (3.24)$$

Dove \mathbf{D} è il tensore velocità di deformazione. L'equazione evolutiva di $\tilde{\mathbf{B}}_e$, invece, descrive l'accumulo di deformazione elastica, a volume costante, ridotta a causa della velocità di deformazione plastica \mathbf{D}_p :

$$\dot{\tilde{\mathbf{B}}}_e = (\mathbf{D}^d - \mathbf{D}_p) \cdot \tilde{\mathbf{B}}_e + \tilde{\mathbf{B}}_e \cdot (\mathbf{D}^d - \mathbf{D}_p) \quad (3.25)$$

Questo approccio alla modellazione della velocità di deformazione plastica è basato sulla teoria della velocità molecolare di Eyring (vedi paragrafo 3.1.1). La teoria di Eyring porta ad una legge di flusso generalizzato non newtoniano che può essere usata per legare la velocità di deformazione plastica alla componente deviatorica dello sforzo principale attraverso la viscosità η :

$$\mathbf{D}_p = \frac{\mathbf{S}^d}{2\eta(\tau_{eq})} \quad (3.26)$$

Con

$$\eta(\tau_{eq}) = A\tau_0 \frac{\tau_{eq}/\tau_0}{\sinh(\tau_{eq}/\tau_0)} \quad (3.27)$$

$$\tau_{eq} = \sqrt{\frac{1}{2} \operatorname{tr}(\mathbf{S}^d \cdot \mathbf{S}^d)} \quad (3.28)$$

$$\dot{\gamma}_{eq} = \sqrt{2 \operatorname{tr}(\mathbf{D}_p \cdot \mathbf{D}_p)} \quad (3.29)$$

Lo sforzo equivalente τ_{eq} è proporzionale allo sforzo di Von Mises, $\dot{\gamma}_{eq}$ è la velocità di deformazione plastica equivalente, mentre τ_0 è uno sforzo caratteristico definito come:

$$\tau_0 = \frac{kT}{V(\varepsilon)} \quad (3.30)$$

In cui $V(\varepsilon)$ è il volume di attivazione assegnato alla deformazione plastica e dipendente dalla deformazione stessa. Infine A è un tempo caratteristico definito come:

$$A = A_0 \exp\left(\frac{\Delta H_0}{kT}\right) \quad (3.31)$$

Dove k è la costante di Boltzmann, A_0 una costante moltiplicativa, T la temperatura assoluta e ΔH_0 rappresenta l'altezza della barriera energetica a

sforzo equivalente nullo. Quindi, sfruttando le equazioni appena descritte (3.17 - 3.21) la velocità di deformazione equivalente è legata allo sforzo equivalente mediante:

$$\dot{\gamma}_{eq} = \frac{1}{A} \sinh\left(\frac{\tau_{eq}}{\tau_0}\right) \quad (3.32)$$

Da ciò segue che lo sforzo principale \mathbf{S}^d , come descritto in questo modello, può essere descritto da un singolo elemento di Maxwell utilizzando un tempo di rilassamento non lineare:

$$\lambda = \frac{\eta(\tau_{eq})}{G} \quad (3.33)$$

In caso di grandi sforzi e deformazioni dovuti a deformazione monoassiale la dipendenza della velocità di deformazione dallo sforzo assiale può essere approssimata mediante un'esponenziale; per valori elevati dell'argomento del seno iperbolico, infatti, vale l'approssimazione: $\sinh(x) \approx 1/2 \exp(x)$.

Lo sforzo reale totale in direzione assiale σ è una funzione della deformazione ε , della velocità di deformazione $\dot{\varepsilon}$ e della temperatura assoluta T :

$$\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T) = \sqrt{3}k_B T V(\varepsilon)^{-1} \left(\frac{\alpha}{T} + \beta + \ln \dot{\varepsilon} \right) + G_{nH}(T) g(\varepsilon) \quad (3.34)$$

Con:

$$\alpha = \frac{\Delta H_0}{k_B} \quad (3.35)$$

$$\beta = \ln(\sqrt{3} \cdot 2 \cdot A_0) \quad (3.36)$$

$$g(\varepsilon) = \exp(2\varepsilon) - \exp(-\varepsilon) = \lambda^2 - \lambda^{-1} \quad (3.37)$$

Il volume di attivazione può essere scritto come:

$$V(\varepsilon) = \sqrt{3}k_B T \left(\frac{d\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)}{d \ln \dot{\varepsilon}} \right)^{-1} \quad (3.38)$$

Nell'ambito del modello WTS, tuttavia, è stato proposto un funzionale empirico per il volume di attivazione espresso da:

$$V(\varepsilon, \mu) = a(\mu) - b(\mu) \sqrt{I_B II_B} \quad (3.39)$$

Dove a e b sono parametri del materiale, mentre I_B e II_B sono gli invarianti del tensore di deformazione isocorico di Cauchy-Green $\tilde{\mathbf{B}}$. Il volume di attivazione non ha un senso fisico, ma è una variabile con le dimensioni di un volume che indica come lo sforzo riduca la barriera di energia libera effettiva ΔH_σ come mostrato nel paragrafo 3.1.1 (Figura 3.2). Un volume di attivazione elevato significa che la mobilità indotta dallo sforzo comincia già a livelli di sforzo

bassi; riducendo il volume di attivazione, invece, si ha un aumento dello sforzo, ovvero un indurimento del materiale.

Nell'implementazione del modello per il Surlyn[®] 8940 si è utilizzata la formulazione empirica del volume di attivazione espressa nell'equazione (3.29) con $a = 2.35nm^3$ e $b = 0.16nm^3$. Si è poi imposto un valore di G_{nH} di $4,5MPa$, un tempo caratteristico A_0 di $1.5 \cdot 10^{-27}s$ e un'altezza iniziale di barriera ΔH_0 di $173kJ/mol$.

I risultati forniti dal modello WTS sono molto incoraggianti, tuttavia presentano una leggera sottostima delle caratteristiche del materiale alle velocità di deformazione più basse e una notevole sovrastima alle velocità più alte. Una conferma di ciò si ha confrontando i risultati del modello con i dati sperimentali delle prove di trazione veloce. In Figura 3.10 è mostrato il confronto nel caso della prova a $0,1mm/s$, si nota la lieve differenza accennata pocanzi ma in generale l'approssimazione del modello risulta accettabile; in Figura 3.11 è poi mostrato il caso relativo alla velocità di allungamento di $1mm/s$ in cui la sovrapposizione è praticamente perfetta. In Figura 3.12, infine, è mostrato il confronto per la prova a $500mm/s$; in questo caso si nota evidentemente l'errore commesso dal modello rispetto al caso reale.

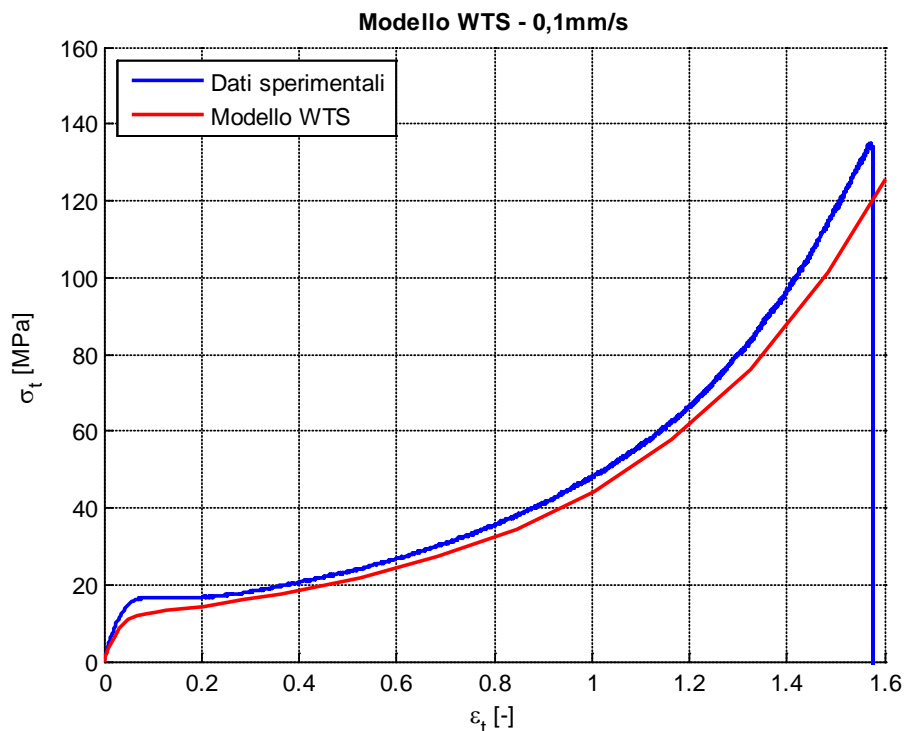


Figura 3.10. Confronto tra dati sperimentali e modello WTS per la prova a $0,1mm/s$.

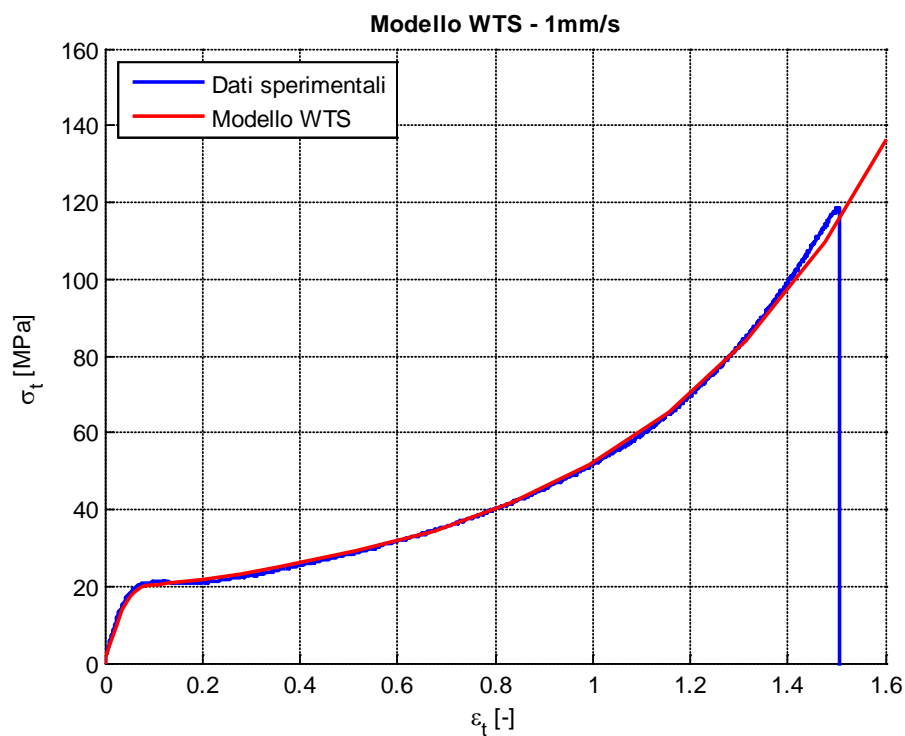


Figura 3.11. Confronto tra dati sperimentali e modello WTS per la prova a 1mm/s.

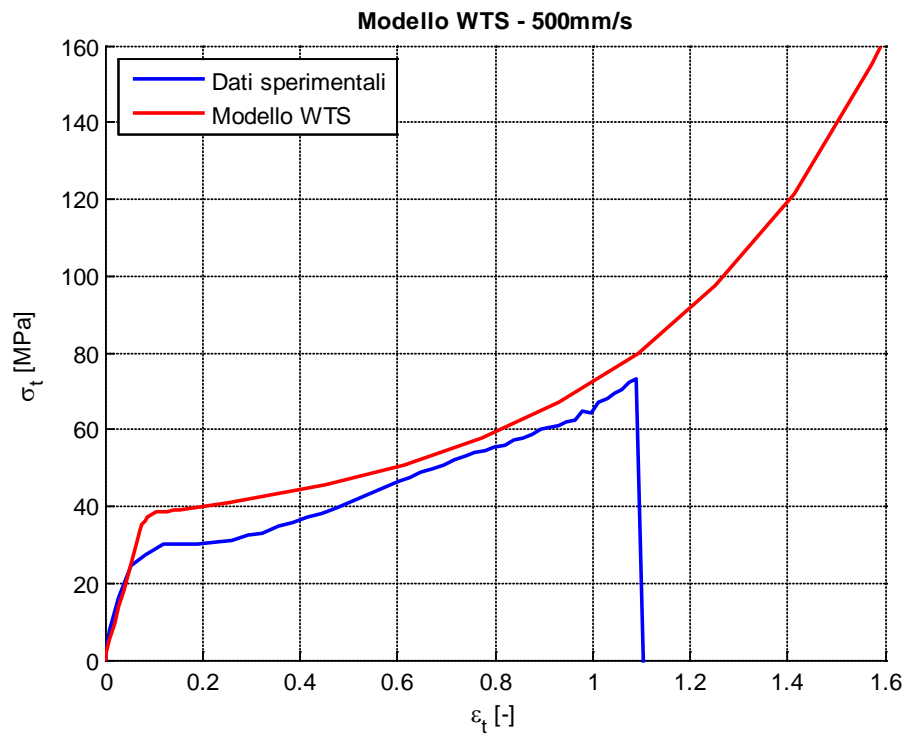


Figura 3.12. Confronto tra dati sperimentali e modello WTS per la prova a 500mm/s.

3.2.4. Modello a tre reti

Il modello a tre reti è un modello di materiale sviluppato specificamente per i materiali termoplastici. Il modello utilizzato è implementato nel software MCalibration™ sviluppato dal Dr. Jorgen Bergstrom del *Massachusetts Institute of Technology* [20].

Il modello, come indica il nome stesso, consiste di tre parti, o reti molecolari, che agiscono in parallelo, come mostrato in Figura 3.13.

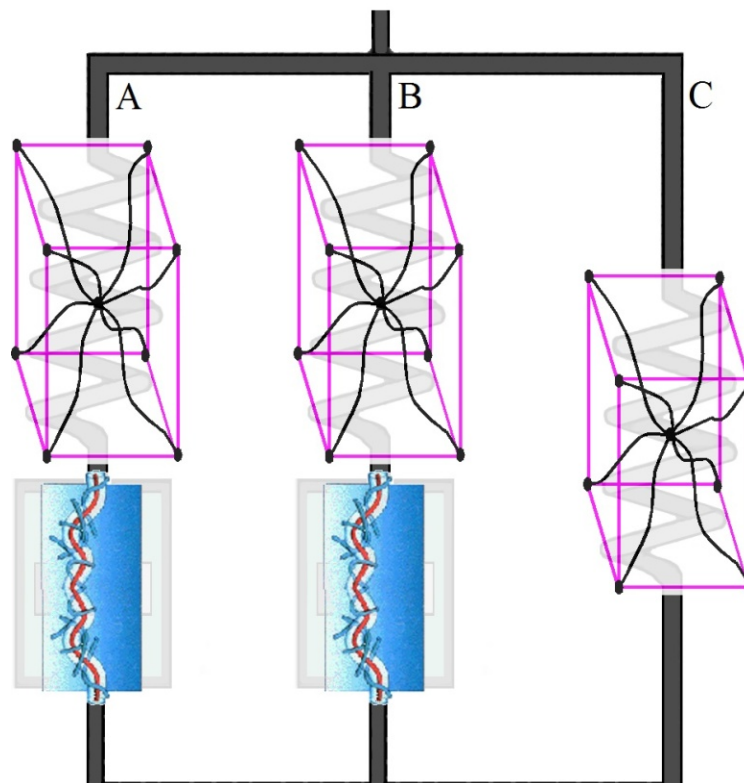


Figura 3.13. Rappresentazione reologica del modello a tre reti [20].

Il gradiente di deformazione totale \mathbf{F}^{appl} contiene sia l'espansione termica $\mathbf{F}^{th} = [1 + \alpha(\theta - \theta_0)]\mathbf{I}$ sia la deformazione meccanica \mathbf{F} :

$$\mathbf{F}^{appl} = \mathbf{F}\mathbf{F}^{th}$$

Il gradiente di deformazione agente sulla rete A può essere scomposto in una componente elastica e una viscoplastica:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_A^e \mathbf{F}_A^v \quad (3.40)$$

Lo sforzo di Cauchy agente sulla rete A può essere espresso mediante la relazione [21], [22]:

$$\boldsymbol{\sigma}_A = \frac{G_A}{J_A^e \bar{\lambda}_A^{e*}} \left[1 + \frac{\theta - \theta_0}{\hat{\theta}} \right] \frac{\mathcal{L}^{-1}(\bar{\lambda}_A^{e*}/\lambda_L)}{\mathcal{L}^{-1}(1/\lambda_L)} \text{dev}[\mathbf{B}_A^{e*}] + k(J_A^e - 1)\mathbf{I} \quad (3.41)$$

Dove $J_A^e = \det[\mathbf{F}_A^e]$, G_A è il modulo di elasticità tangenziale iniziale, λ_L è l'allungamento massimo della catena, θ la temperatura, θ_0 la temperatura di riferimento, $\hat{\theta}$ un parametro specifico del materiale che indica il contributo della temperatura alla rigidità, $\mathbf{B}_A^{e*} = (J_A^e)^{-2/3} \mathbf{F}_A^e (\mathbf{F}_A^e)^T$ è il tensore di deformazione di Cauchy-Green, $\bar{\lambda}_A^{e*} = (\text{tr}[\mathbf{B}_A^{e*}]/3)^{1/2}$ è l'allungamento effettivo della catena, $\mathcal{L}^{-1}(x)$ è l'inversa della funzione di Langevin dove $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x$, e k è il modulo di comprimibilità. Incorporando esplicitamente la dipendenza del modulo di elasticità tangenziale dalla temperatura è possibile valutare la variazione di rigidità del materiale in un ampio campo di temperature. Si nota che nel caso in cui $\hat{\theta} = 0$ la dipendenza dalla temperatura viene a mancare.

Lo stesso ragionamento vale per la rete B , per cui lo sforzo di Cauchy è dato da:

$$\boldsymbol{\sigma}_B = \frac{G_B}{J_B^e \bar{\lambda}_B^{e*}} \left[1 + \frac{\theta - \theta_0}{\hat{\theta}} \right] \frac{\mathcal{L}^{-1}(\bar{\lambda}_B^{e*}/\lambda_L)}{\mathcal{L}^{-1}(1/\lambda_L)} \text{dev}[\mathbf{B}_B^{e*}] + k(J_B^e - 1)\mathbf{I} \quad (3.42)$$

Con significato dei termini analogo a quanto detto per l'equazione (3.41). Si noti che, in questo caso, si è considerata un'effettiva evoluzione del modulo di elasticità tangenziale da un valore iniziale G_{Bi} secondo la relazione:

$$\dot{G}_B = -\beta[G_B - G_{Bf}] \cdot \dot{\gamma}_A \quad (3.43)$$

In cui G_{Bf} è il modulo di elasticità tangenziale finale e $\dot{\gamma}_A$ è il flusso viscoplastico, definito in seguito nell'equazione (3.45). Questa equazione consente di valutare meglio lo snervamento distribuito osservato in molti materiali termoplastici. Si noti che, per funzionare correttamente il modello richiede che lo scorrimento nella rete A avvenga prima della rete B , ovvero che la rete A sia più rigida e giunga a snervamento prima della rete B ; ciò si traduce nelle condizioni: $G_A > G_{Bi} > G_{Bf}$ e $\hat{t}_A < \hat{t}_B$.

Lo sforzo di Cauchy agente sulla rete C , infine, è dato da:

$$\boldsymbol{\sigma}_C = \frac{1}{1+q} \left\{ \frac{G_C}{J\lambda^*} \left[1 + \frac{\theta - \theta_0}{\hat{\theta}} \right] \frac{\mathcal{L}^{-1}(\bar{\lambda}^*/\lambda_L)}{\mathcal{L}^{-1}(1/\lambda_L)} \text{dev}[\mathbf{B}^*] + k(J_B^e - 1)\mathbf{I} \right. \\ \left. + q \frac{G_C}{J} \left[I_1^* \mathbf{B}^* - \frac{2I_2^*}{3} \mathbf{I} - (\mathbf{B}^*)^2 \right] \right\} \quad (3.44)$$

Dove $J = \det[\mathbf{F}]$, G_C è il modulo di elasticità tangenziale iniziale della rete C , $\mathbf{B}^* = J^{-2/3} \mathbf{F}(\mathbf{F})^T$ è il tensore di deformazione di Cauchy-Green e, infine, $\bar{\lambda}^* = (\text{tr}[\mathbf{B}^*]/3)^{1/2}$ è l'allungamento effettivo della catena.

Usando questa configurazione a tre reti lo sforzo di Cauchy totale è dato da:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_A + \boldsymbol{\sigma}_B + \boldsymbol{\sigma}_C$$

Il gradiente di velocità della rete A , $\mathbf{L} = \dot{\mathbf{F}}\mathbf{F}^{-1}$, può essere anch'esso scomposto in una componente elastica ed una viscosa: $\mathbf{L} = \mathbf{L}_A^e + \mathbf{F}_A^e \mathbf{L}_A^v \mathbf{F}_A^{e-1} = \mathbf{L}_A^e + \tilde{\mathbf{L}}_A^v$ dove $\mathbf{L}_A^v = \dot{\mathbf{F}}_A^v \mathbf{F}_A^{v-1} = \mathbf{D}_A^v + \mathbf{W}_A^v$ e $\tilde{\mathbf{L}}_A^v = \tilde{\mathbf{D}}_A^v + \tilde{\mathbf{W}}_A^v$. Il processo di scarico porta allo stato deformato con uno stato intermedio non univocamente definito, dal momento che una rotazione rigida dello stato intermedio non influenza gli sforzi. Lo stato intermedio deve essere definito in modo diverso, una soluzione particolarmente conveniente applicata nel modello è quella di porre $\tilde{\mathbf{W}}_A^v = 0$. Questo porta ad avere gradienti di deformazione contenenti rotazioni. La velocità di scorrimento viscoplastico della rete A è descritta da $\tilde{\mathbf{D}}_A^v = \dot{\gamma}_A \mathbf{N}_A$ in cui il tensore \mathbf{N}_A specifica la direzione dello sforzo principale deviatorico della configurazione rilassata riportata alla configurazione corrente, e il termine $\dot{\gamma}_A$ specifica l'effettiva velocità di scorrimento. Dal momento che $\boldsymbol{\sigma}_A$ è calcolato in configurazione caricata, la componente deviatorica dello sforzo principale è data da $\boldsymbol{\sigma}'_A = \text{dev}[\boldsymbol{\sigma}_A]$; definendo uno sforzo effettivo mediante $\tau_A = \|\boldsymbol{\sigma}'_A\|_F \equiv \sqrt{\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}'_A \boldsymbol{\sigma}'_A)}$ si ottiene $\mathbf{N}_A = \boldsymbol{\sigma}'_A / \tau_A$. L'effettiva velocità di scorrimento è data da [22]:

$$\dot{\gamma}_A = \dot{\gamma}_0 \cdot \left(\frac{\tau_A}{\hat{\tau}_A + aR(p_A)} \right)^{m_A} \cdot \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^n \quad (3.45)$$

Dove $\dot{\gamma}_0 \equiv 1/s$ è una costante introdotta per dare consistenza dimensionale, $p_A = -[(\boldsymbol{\sigma}_A)_{11} + (\boldsymbol{\sigma}_A)_{22} + (\boldsymbol{\sigma}_A)_{33}]/3$ è la pressione idrostatica, $R(x) = (x + |x|)/2$ è una funzione rampa, mentre $\hat{\tau}_A$, a , m_A ed n sono parametri specifici del materiale. Riassumendo, il gradiente di velocità di scorrimento viscoelastico della rete A può essere scritto come:

$$\dot{\mathbf{F}}_A^v = \dot{\gamma}_A \mathbf{F}_A^{e-1} \frac{\text{dev}[\boldsymbol{\sigma}_A]}{\tau_A} \mathbf{F} \quad (3.46)$$

Analogamente, per la rete B , si ottiene:

$$\dot{\gamma}_B = \dot{\gamma}_0 \cdot \left(\frac{\tau_B}{\hat{\tau}_B + aR(p_B)} \right)^{m_B} \cdot \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^n \quad (3.47)$$

E:

$$\dot{\mathbf{F}}_B^v = \dot{\gamma}_B \mathbf{F}_B^{e-1} \frac{\text{dev}[\boldsymbol{\sigma}_B]}{\tau_B} \mathbf{F} \quad (3.48)$$

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti applicando il modello a tre reti al caso del Surlyn[®] 8940 in riferimento alle prove di trazione veloce presentate nel paragrafo 2.4.3. In Tabella 3.2 sono riportati i parametri utilizzati dal modello con i relativi valori ottenuti mediante un processo di ottimizzazione volto ad approssimare nel miglior modo possibile le curve sforzo-deformazione reali.

Tabella 3.2. Parametri utilizzati nel modello.

Parametro	Valore	Unità di misura	Descrizione
G_A	97.8438	[MPa]	Modulo di taglio della rete A
$\hat{\theta}$	-300	[K]	Fattore di temperatura
λ_L	8.99263	[-]	Allungamento massimo
k	1951.99	[MPa]	Modulo di comprimibilità
\hat{t}_A	2.0594	[MPa]	Resistenza allo scorrimento della rete A
a	0.0093805	[-]	Dipendenza dalla pressione dello scorrimento
m_A	3.0607	[-]	Fattore esponenziale dello sforzo della rete A
n	40	[-]	Fattore esponenziale della temperatura
G_{Bi}	136.23	[MPa]	Modulo di taglio iniziale della rete B
G_{Bf}	11.7571	[MPa]	Modulo di taglio finale della rete B
β	8.17095	[-]	Velocità di evoluzione di G_B
\hat{t}_B	18.5578	[MPa]	Resistenza allo scorrimento della rete B
m_B	15.8906	[-]	Fattore esponenziale dello sforzo della rete B
G_C	4.30414	[MPa]	Modulo di taglio della rete C
q	0	[-]	Contributo relativo di I_2 della rete C
α	0	[K ⁻¹]	Coefficiente di dilatazione termica
θ_0	293	[K]	Temperatura di riferimento

Nelle Figure da 3.14 a 3.19 sono riportati i confronti tra i risultati sperimentali e le previsioni calcolate dal modello a tre reti; si nota subito il sostanziale accordo tra le due curve alle diverse velocità. Appare quindi evidente che il modello a tre reti è adeguatamente corretto per rappresentare il comportamento del Surlyn[®] 8940.

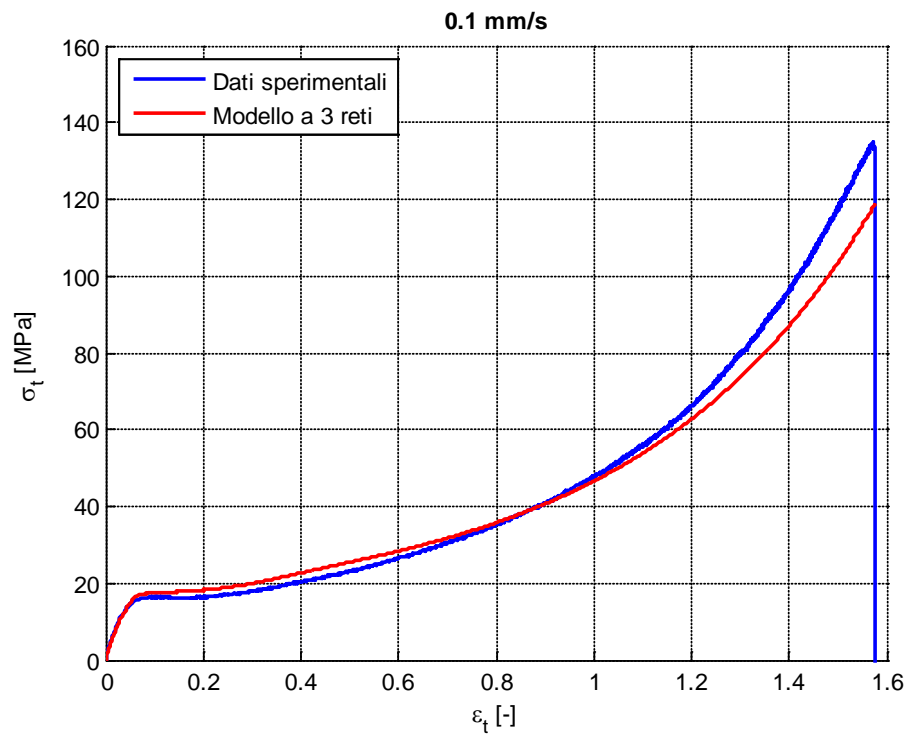


Figura 3.14. Confronto tra il modello a tre reti e i dati sperimentale per la prova a 0.1mm/s.

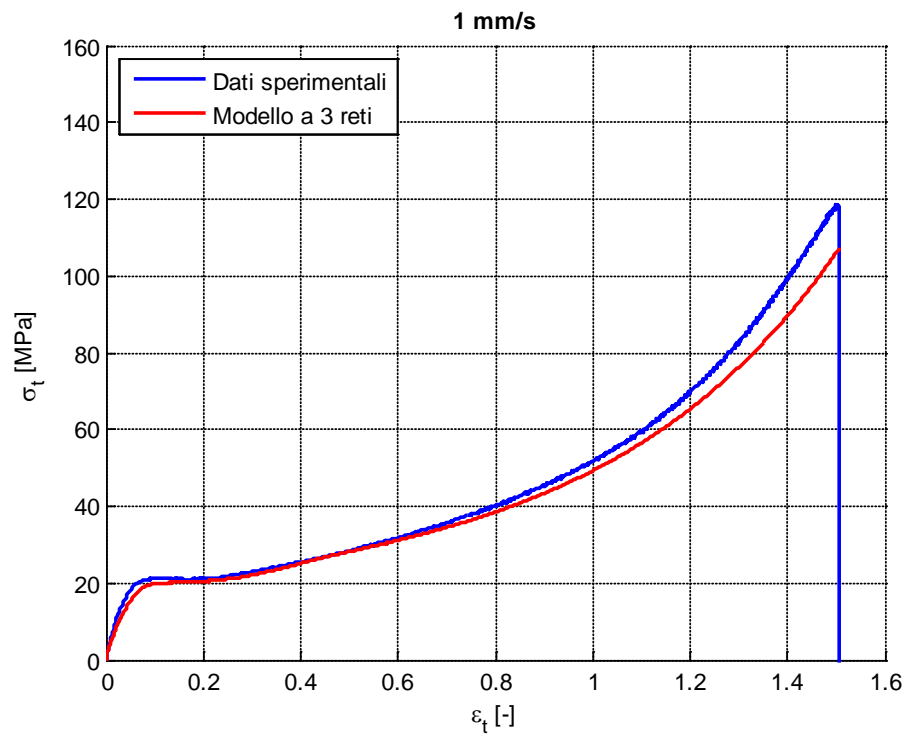


Figura 3.15. Confronto tra il modello a tre reti e i dati sperimentale per la prova a 1mm/s.

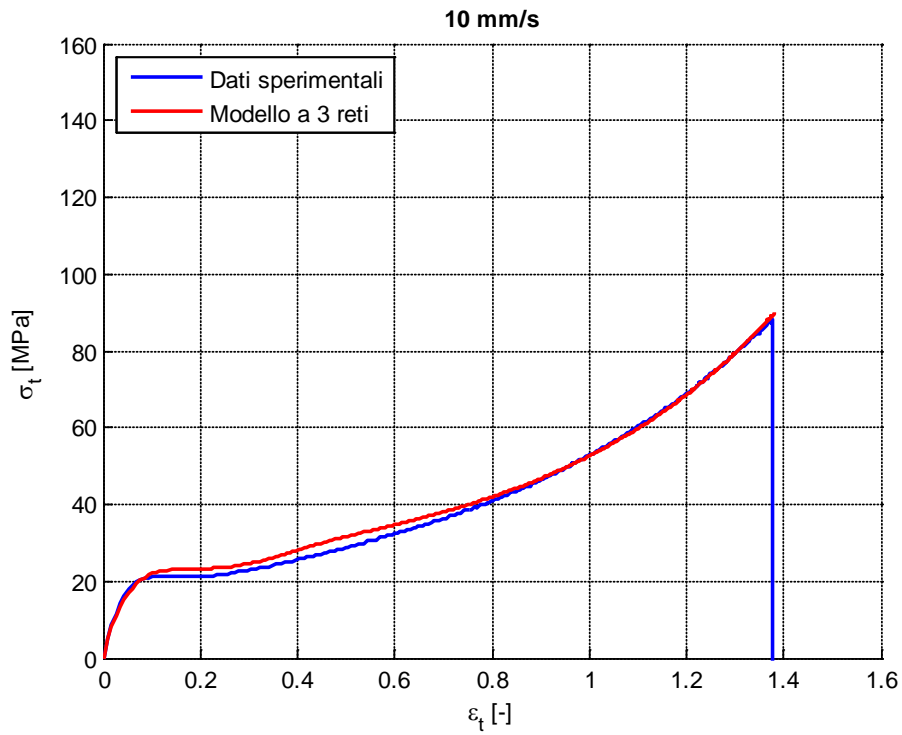


Figura 3.16. Confronto tra il modello a tre reti e i dati sperimentale per la prova a 10mm/s.

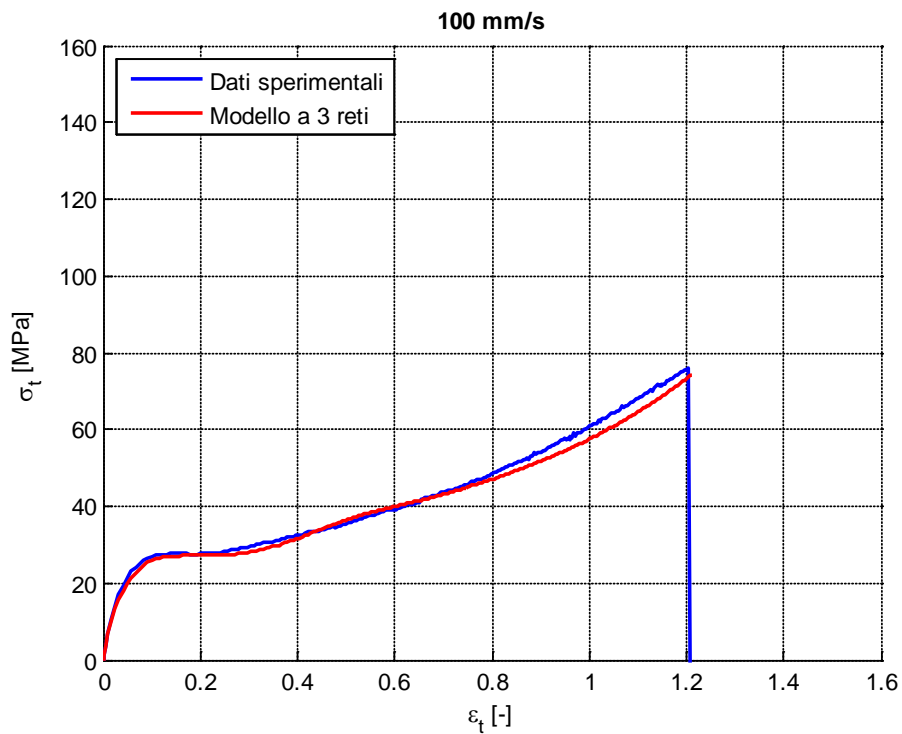


Figura 3.17. Confronto tra il modello a tre reti e i dati sperimentale per la prova a 100mm/s.

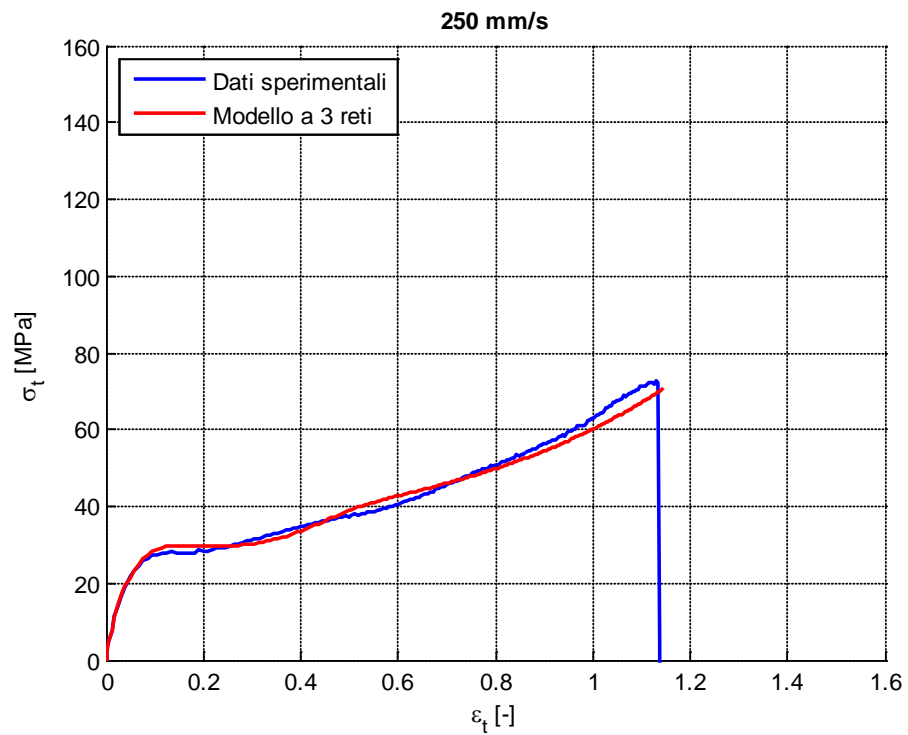


Figura 3.18. Confronto tra il modello a tre reti e i dati sperimentale per la prova a 250mm/s.

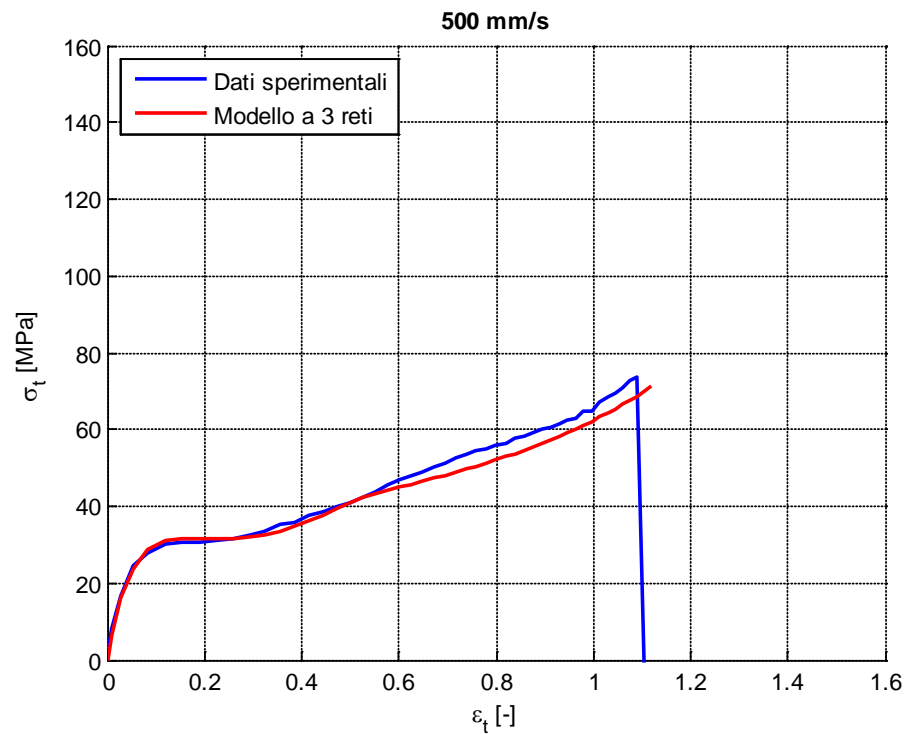


Figura 3.19. Confronto tra il modello a tre reti e i dati sperimentale per la prova a 500mm/s.

4. Test di qualifica per impiego spaziale

4.1. L'ambiente spaziale

Tutti i componenti di un sistema spaziale devono necessariamente essere progettati, costruiti ed assemblati per poter operare in condizioni molto diverse da quelle terrestri e, per molti versi, più problematiche. Nel capitolo introduttivo si è già accennato alle difficoltà di accesso ai sistemi operanti nello spazio; una delle maggiori difficoltà dei progettisti di sistemi spaziali, infatti, è proprio quella di concepire un sistema che possa operare autonomamente affrontando una vasta gamma di condizioni e di eventi che si possono trovare nell'ambiente spaziale. In questo paragrafo si intende proprio fornire una rapida descrizione di tali condizioni, ponendo particolare attenzione agli aspetti più critici per i materiali e i sistemi di bordo [20] [21].

4.1.1. Attività solare

Il Sole di per sé non è un corpo particolarmente significativo nell'universo; è una delle circa 10^{11} stelle che compongono la galassia cui appartiene, ha una massa di circa $2 \cdot 10^{30} kg$ e un raggio di $7 \cdot 10^8 m$ ed è classificata come una stella nana gialla. All'interno del sistema solare, tuttavia, è l'unica fonte di calore (ad eccezione dei processi di decadimento radioattivo dei pianeti) e la sua massa corrisponde al 99.9% del totale. Non sorprende, dunque, che la sua attività domini l'ambiente spaziale dell'intero sistema solare ed è pertanto opportuno sottolinearne le peculiarità che influenzano l'ambiente prossimo alla Terra.

Il Sole è fondamentalmente un gigantesco reattore termonucleare la cui temperatura superficiale è di circa 5900K. Lo spettro solare è approssimabile a quello di un corpo nero alla stessa temperatura come mostrato in Figura 4.1.

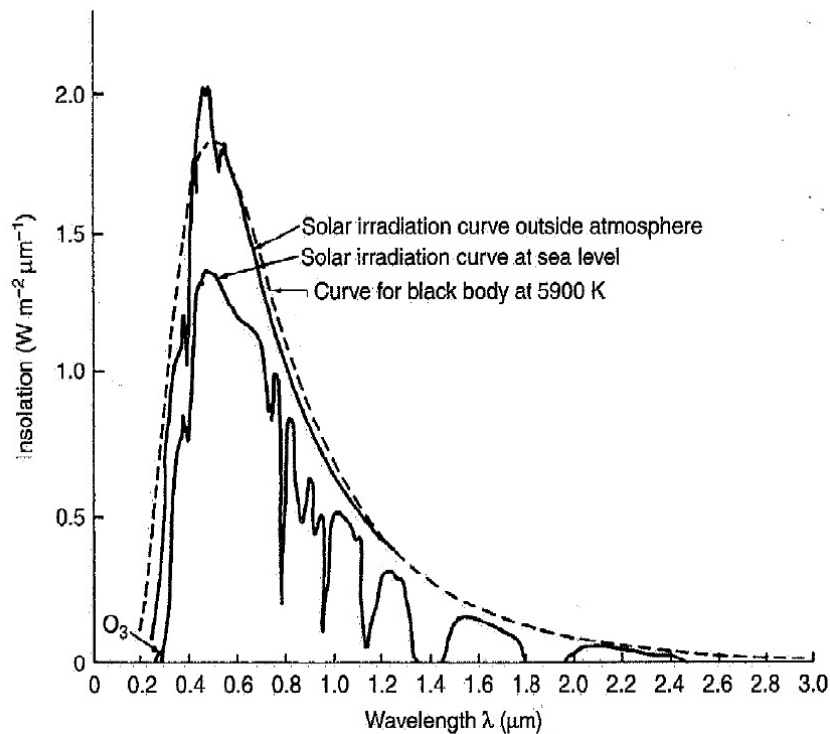


Figura 4.1. Rappresentazione dello spettro solare all'esterno dell'atmosfera e al livello del mare in comparazione con lo spettro di un corpo nero.

Effetti termici. La potenza della radiazione solare alla distanza di 1UA (ovvero alla distanza della Terra dal Sole stesso) è pari a circa $1370W/m^2$ emessa per lo più nello spettro del visibile ($0.4 - 0.75\mu m$) e dell'infrarosso ($> 0.75\mu m$), come si può notare dalla Figura 4.1. Tale potenza va a riscaldare per irraggiamento tutti i corpi illuminati; esiste poi una seconda fonte di riscaldamento per i satelliti in orbita attorno alla Terra ed è costituita dall'effetto di albedo, ovvero la riflessione dei raggi solari ad opera degli strati più alti dell'atmosfera. Questo fenomeno può fornire una potenza termica aggiuntiva di circa $200W/m^2$. Le massime e le minime temperature operative dipendono essenzialmente dai materiali di cui sono costituiti i sistemi spaziali, dalla loro finitura superficiale e dal sistema di controllo termico. I problemi maggiori tuttavia derivano, più che dai valori limite, dagli elevati gradienti termici rilevati nelle fasi di passaggio da una condizione d'ombra (eclissi) a una di illuminazione. In questi casi infatti le dilatazioni termiche dei materiali diventano importanti e possono causare problemi strutturali o di allineamento. Il continuo ripetersi di questi passaggi, infine, può far emergere effetti di fatica dovuti proprio ai ripetuti cicli termici cui il sistema è sottoposto.

Radiazioni. Lo spettro solare non è però l'unica emissione del Sole; un fenomeno particolarmente importante è costituito dal vento solare: si tratta di un flusso di plasma espulso a grandissima velocità dagli strati più esterni del Sole. Alla distanza della Terra il vento solare ha una velocità di circa 450km/s e una densità di circa 9 protoni/cm^3 . Il flusso, in ogni caso, non è sempre costante ma può variare con i periodi di attività all'interno del ciclo solare. Gli effetti delle radiazioni dovute a particelle cariche (plasma) saranno discussi nel prossimo paragrafo e si concentrano soprattutto sulle componenti elettroniche. Un diverso tipo di radiazione, invece è costituito dalla componente ultravioletta ($0.1 - 0.4\mu\text{m}$) dello spettro solare; questi raggi sono quasi completamente assorbiti dall'atmosfera e non giungono fino alla superficie terrestre ma investono completamente i sistemi orbitanti al di fuori dell'atmosfera stessa. Una prolungata esposizione ai raggi UV può avere effetti dannosi soprattutto per quanto riguarda le proprietà ottiche e meccaniche dei materiali polimerici.

Ciclo solare. Si è osservato che l'attività solare segue un ciclo di circa 11 anni, pari al tempo che intercorre tra due picchi consecutivi del flusso solare, come riportato in Figura 4.2. Il grafico rappresenta la variazione negli anni dell'indice $F10.7$, ovvero il flusso medio giornaliero alla lunghezza d'onda di 10.7cm . I picchi corrispondono ai periodi di massima attività solare mentre le valli ai periodi di minima attività. L'attività solare, tuttavia, è ancora oggi prevedibile solo in termini di valori medi sul lungo periodo; l'andamento frastagliato della curva, infatti, mostra che l'attività solare varia di giorno in giorno ed è impossibile prevedere con esattezza tali picchi. Essi dipendono dalla comparsa delle macchie solari (*sunspots*) e dalle reazioni esplosive molto violente che si scatenano negli strati esterni della superficie solare (*solar flares*). In corrispondenza di questi eventi si registrano i picchi nel flusso di particelle e nei casi più gravi possono provocare interferenze nei sistemi di comunicazione anche sulla Terra.

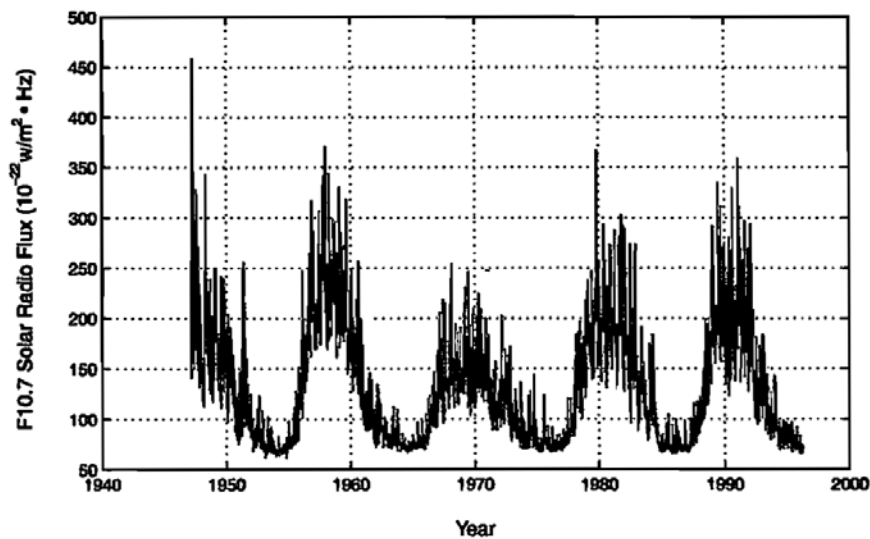


Figura 4.2. Andamento dell'indice F10.7 osservato negli ultimi 60 anni.

4.1.2. Radiazioni

L'ambiente spaziale è, in generale, caratterizzato da un elevato flusso di radiazioni. La maggior parte di esse sono assorbite, deviate o riflesse dall'atmosfera terrestre e non giungono quindi sulla superficie. I sistemi orbitanti tuttavia sono esposti a questo flusso di particelle ad alta energia. Gli effetti di queste particelle si riscontrano soprattutto sui materiali semiconduttori che compongono gli strumenti elettronici di bordo e i sistemi di comunicazione. Quando queste particelle attraversano i materiali semiconduttori possono infatti, nei casi più gravi, danneggiarli irreparabilmente compromettendone la funzionalità. Anche senza arrivare agli effetti catastrofici l'effetto delle radiazioni si può manifestare con quelli che si chiamano SEP (*Single Event Phenomena*), ossia il cambiamento dello stato logico di un bit di memoria, alterando così l'informazione memorizzata o trasmessa in quel momento. Le radiazioni inoltre possono caricare elettrostaticamente le superfici dei dispositivi, favorendo l'innesco di possibili archi elettrici.

Gli effetti appena descritti sono comuni a tutti i tipi di radiazioni dovute al flusso di particelle cariche ad alta energia che tuttavia possono avere origini molto diverse. Di seguito sono descritte brevemente le principali tipologie riscontrate.

Fasce di Van Allen. Le fasce di Van Allen sono regioni dello spazio attorno alla Terra che contengono protoni ed elettroni intrappolati dal campo magnetico terrestre. Ci possono essere inoltre anche flussi notevoli di ioni pesanti, quali elio, azoto ed ossigeno le cui densità dipendono dall'attività solare e geomagnetica. I protoni intrappolati nelle fasce di Van Allen presentano energie

che vanno da 0.01 a 400MeV con flussi rispettivamente da 10^8 a $600/cm^2s$; gli elettroni, invece, hanno energie da 0.4 a 4.5MeV con flussi da $4 \cdot 10^8$ a $100/cm^2s$. Esistono diversi modelli in grado di prevedere il flusso di protoni ed elettroni incontrato da un satellite lungo la sua orbita, sebbene i flussi reali dipendano ancora dalla fase del ciclo di attività solare.

Tempeste elettromagnetiche. Il campo magnetico terrestre è facilmente approssimabile con il modello di dipolo; l'interazione con il vento solare, tuttavia, ne causa un allungamento verso l'esterno del sistema solare come mostrato in Figura 4.3. A seguito di tale interazione parte dell'energia cinetica del vento solare è convertita in energia magnetica e accumulata nella "coda" del campo magnetico (*magnetotail*). Questa energia tuttavia non può crescere indefinitamente e, ad un certo punto, si scatenano delle tempeste magnetiche per dissiparla; queste tempeste producono un flusso di plasma verso Terra. Questo plasma può raggiungere le orbite geostazionarie e caricare le superfici dei satelliti. Durante queste tempeste, infine, possono sorgere problemi di interferenza elettromagnetica che causa un funzionamento anomalo dei sistemi di bordo, soprattutto dei sistemi di telecomunicazione.

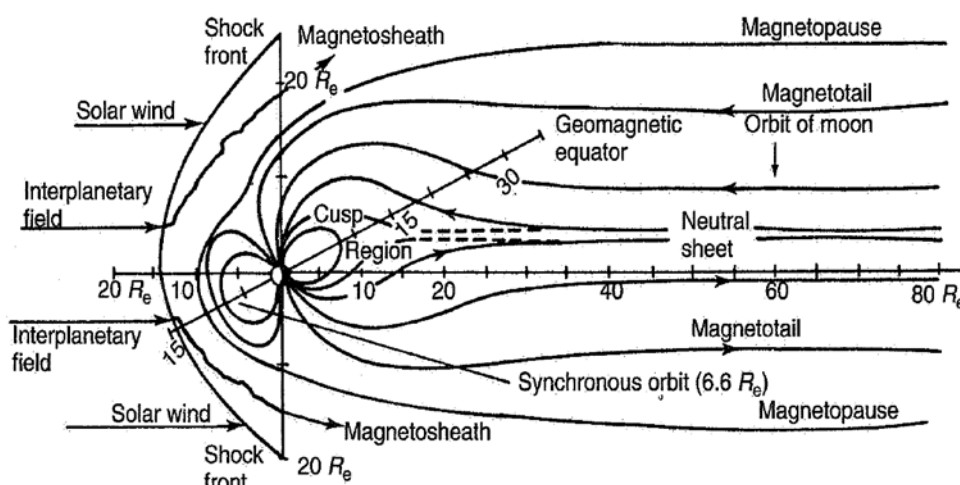


Figura 4.3. Rappresentazione del campo magnetico terrestre.

Raggi cosmici. I raggi cosmici sono costituiti da particelle che raggiungono le vicinanze della Terra provenienti dall'esterno del sistema solare. Queste particelle possiedono una elevata energia cinetica e ciò può avere effetti molto gravi sui materiali che attraversano. I raggi cosmici che arrivano alle orbite terrestri sono costituiti approssimativamente per l'83% da protoni, per il 13% da particelle α , per il 3% da elettroni e per l'1% da nuclei pesanti; la loro energia varia da poche centinaia a $10^{20}MeV$.

4.1.3. Ossigeno atomico

Gli strati più alti dell'atmosfera, e in particolare la ionosfera, sono caratterizzati dalla presenza di gas ionizzati dall'azione dei raggi UV incidenti; in particolare, nella fascia tra i 130 e i 450km di quota, si trova l'ossigeno atomico (O). La densità di ossigeno atomico dipende dal periodo di attività solare e, ad una quota di 300km può variare da $2 \cdot 10^9$ a $8 \cdot 10^9 \text{ atomi/cm}^3$. Gli atomi di ossigeno sono molto pericolosi per i materiali, specialmente per quelli a base polimerica, in quanto, reagendo con gli atomi degli strati superficiali, innescano un processo di erosione che deteriora le proprietà meccaniche del materiale. La perdita di massa del materiale dovuta all'erosione dell'ossigeno atomico può essere stimata con la seguente relazione:

$$dm = \rho_t RE\phi dAdt \quad (4.1)$$

In cui ρ_t è la densità del materiale, ϕ il flusso di ossigeno atomico e RE un coefficiente determinato sperimentalmente detto *efficienza di reazione*.

L'esposizione all'ossigeno atomico comporta una degradazione irreversibile delle proprietà del polimero, tra cui le proprietà ottiche, termiche, elettriche e meccaniche.

4.1.4. Pressione

Nello spazio profondo, come è noto, la pressione è praticamente nulla. La maggior parte dei sistemi spaziali, tuttavia, si trova ad operare in orbita attorno alla Terra, o comunque nelle sue immediate vicinanze, dove l'atmosfera terrestre fa sentire la propria presenza e influisce sulle condizioni ambientali. Alle quote tipiche delle orbite basse (300 – 900km) infatti la densità è molto bassa ma non trascurabile. A tali quote i processi fotochimici disturbano l'omogeneità dell'atmosfera sottostante; in particolare l'assorbimento dei raggi UV provenienti dal Sole causa la disgregazione dell'ossigeno molecolare (O_2) in ossigeno atomico (O). Gli effetti dell'ossigeno atomico sui componenti dei sistemi spaziali sono stati discussi nel paragrafo 4.1.3. La composizione e la densità degli strati più alti dell'atmosfera dipende molto dalla fase del ciclo dell'attività solare descritta nel paragrafo successivo.

Al crescere della quota comunque il libero cammino medio delle molecole presenti aumenta notevolmente, ne consegue quindi un rapido calo della pressione: alla quota geostazionaria di 36000km la pressione è dell'ordine dei $10^{-15} Pa$. Valori di pressione così bassi possono provocare il fenomeno dell'*outgassing*: la maggior parte dei materiali organici in condizioni di vuoto rilasciano molecole di gas generate dall'evaporazione degli atomi superficiali del materiale. Questo fenomeno, oltre a deteriorare nel lungo periodo le caratteristiche meccaniche e strutturali del materiale, è particolarmente pericoloso in presenza di strumenti o sensori ottici; le molecole di gas generato

infatti potrebbero andare a depositarsi sulle superfici ottiche compromettendo le rilevazioni dello strumento. Ciò, dal momento che non esistono strumenti di pulizia delle ottiche in orbita, può causare, nei casi più gravi, il fallimento dell'intera missione.

4.1.5. Impatti

I sistemi spaziali, soprattutto quelli orbitanti attorno alla Terra sono esposti a possibili danneggiamenti da impatto causati dalle collisioni con micrometeoriti e detriti lasciati da precedenti missioni. Le velocità di questi oggetti sono confrontabili con quelle orbitali, nell'ordine dei km/s , e dunque gli eventuali urti sono particolarmente violenti e possono provocare danni gravi. Gli impatti ad ipervelocità, infatti, sono molto più complessi di quelli balistici e coinvolgono diversi fenomeni, tra cui:

- fusione indotta dalla temperatura nel punto di impatto e creazione di un cratere da impatto. La dimensione finale della zona danneggiata può essere fino a 20 volte superiore rispetto alle dimensioni iniziali dell'oggetto impattante
- fratture dei materiali fragili con propagazione delle cricche fino a 100 volte le dimensioni dell'oggetto impattante
- distacco di schegge nella parte posteriore del materiale indotto dalle onde d'urto generate nell'impatto. Le schegge, inoltre, possono costituire dei proiettili secondari per altre componenti del sistema.

Gli impatti, soprattutto con gli oggetti più piccoli, non sono prevedibili e dunque sono inevitabili. Solo nei casi più gravi, che coinvolgono oggetti di grandi dimensioni monitorati da Terra, si effettuano manovre orbitali di rifasamento per evitare l'impatto; tali manovre però sono molto difficili e costose. Solitamente si rinforzano le strutture maggiormente esposte a potenziali danni (come serbatoi, strutture gonfiabili o componenti pressurizzati) con scudi di protezione. Le probabilità di impatto sono definite, per ciascuna orbita, mediante studi statistici sulle missioni precedenti.

Meteoriti e micrometeoriti. I meteoriti sono oggetti solidi la cui massa può variare anche di diversi ordini di grandezza (da 10^{-12} a $10^{16}g$); gli oggetti con massa inferiore al grammo vengono solitamente classificati come micrometeoriti. Si pensa che derivino principalmente da comete o asteroidi; le loro orbite, quindi, possono essere molto diverse in virtù della provenienza e del percorso effettuato. Attorno alle grandi masse gravitazionali, come ad esempio la Terra, il loro flusso tende ad aumentare, così come nella fascia degli asteroidi in orbita tra Marte e Giove. Gli impatti con micrometeoriti avvengono a velocità molto elevate (nell'ordine dei $20km/s$) e solitamente causano danni alle protezioni termiche. La frequenza di impatto con questo tipo di oggetti varia

molto a seconda del tipo di missione spaziale; in figura è riportato il flusso cumulativo di meteoriti attorno alla Terra in relazione alla loro massa.

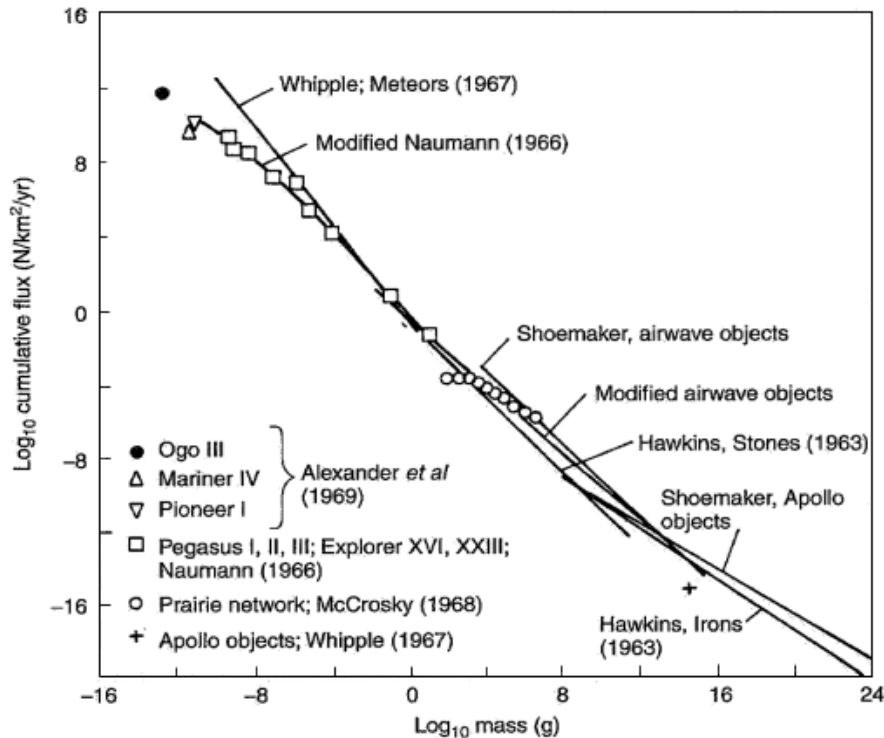


Figura 4.4. Flusso complessivo di meteoriti in relazione alla loro massa [15].

Detriti spaziali. I detriti spaziali in orbita attorno alla Terra provengono da precedenti missioni spaziali e possono variare dai microscopici residui di combustione dei propellenti solidi (ad esempio ossidi di alluminio) ad interi stadi superiori di lanciatori abbandonati o addirittura vecchi satelliti dismessi. Le dimensioni quindi possono variare da qualche micron a decine di metri. La velocità relativa di questi oggetti può andare da 0, per oggetti sulla stessa orbita e nella stessa direzione, a $11\text{km}/\text{s}$ per oggetti in orbita retrograda. Recenti studi riportano che attorno alla Terra orbitano più di 8700 oggetti dalle dimensioni superiori ai 10cm , di questi solo il 6% è costituito da satelliti attivi, il resto sono detriti spaziali (*space debris*) [23]. Questi oggetti sono costantemente monitorati dalle stazioni di terra, ma per gli oggetti più piccoli ciò è praticamente impossibile; la loro densità è tale che un impatto nel corso di una missione è inevitabile.

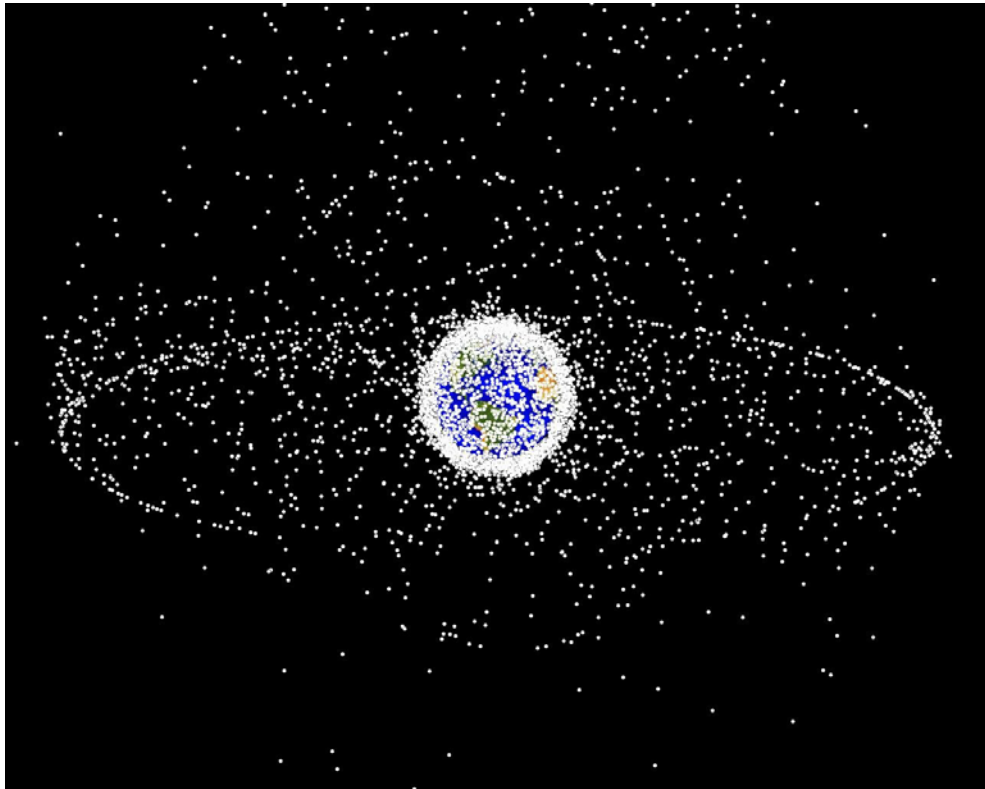


Figura 4.5. Elaborazione grafica degli oggetti monitorati in orbita attorno alla Terra (NASA *Orbital Debris Program Office*)

4.2. I test di qualifica spaziale

Le condizioni ambientali ostili in cui i sistemi spaziali si trovano ad operare, unite all'inaccessibilità dei sistemi una volta lanciati costringono i progettisti a predisporre intense campagne di test su tutti i materiali e i componenti che costituiscono il sistema spaziale.

Già in fase di progettazione la scelta dei materiali e dei singoli componenti deve tener conto della loro reazione all'ambiente spaziale; devono, infatti, essere qualificati per l'impiego in missioni spaziali (*space qualified*). Questa qualifica si ottiene attraverso intensive campagne di test volte a verificare attentamente la risposta di ciascun materiale, o componente assemblato, alle diverse condizioni tipiche dell'ambiente spaziale descritte nel paragrafo precedente. Le modalità di svolgimento di questi test sono dettagliatamente normate dalle agenzie spaziali; nel caso dell'agenzia spaziale europea queste normative sono note con il nome *ECSS (European Cooperation for Space Standardization)*. Le normative prescrivono dettagliatamente tutte le procedure e le apparecchiature da utilizzare nelle diverse fasi delle campagne; queste, infatti, possono durare anche diversi

anni fino a simulare, nei casi più estremi, l'intera vita utile prevista. Le normative coprono tutti i diversi sottosistemi tipicamente a bordo di un satellite (ad esempio strutture, elettronica, telecomunicazione, generazione di potenza, ecc.) e sono costantemente aggiornate per adeguarsi ai progressi tecnologici.

Una volta superata l'intera campagna di test il materiale o il componente è qualificato per l'impiego in ambiente spaziale. La campagna di qualifica è strettamente necessaria per tutti quei materiali, o componenti, che non sono mai stati impiegati in missioni spaziali.

In questo lavoro si sono considerate le norme relative alla qualifica di nuovi materiali, identificate dal prefisso *ECSS-Q-70*-. Gran parte delle prove di qualifica, tuttavia, possono essere realizzate solamente in strutture particolari che dispongono delle attrezzature necessarie, un esempio è dato dalle prove di resistenza alle radiazioni e all'ossigeno atomico.

I test di qualifica effettuati sul Surlyn[®] 8940 sono descritti nei paragrafi successivi.

4.3. Test di outgassing

Il test di outgassing riveste un ruolo di primaria importanza nella qualifica di un materiale polimerico per l'impiego in ambito spaziale. Molti materiali polimerici, infatti, tendono a rilasciare massa, sotto forma di gas volatili, se posti in condizioni di vuoto.

L'obiettivo del test, dunque, è quello di ricreare, dal punto di vista della pressione, le condizioni tipiche dell'ambiente spaziale per verificare il comportamento del materiale in esame. Il fenomeno dell'outgassing, tuttavia, richiede lunghi tempi di permanenza in condizioni di vuoto per poter essere apprezzato sperimentalmente; si è osservato, però, che il fenomeno è accelerato in presenza di temperature elevate. Per condurre i test in laboratorio, quindi, si impongono anche dei cicli termici ai campioni da analizzare, mantenendo sempre le condizioni di vuoto. La normativa che regola le procedure di esecuzione dei test e che è stata utilizzata nell'ambito di questo lavoro è la *ECSS-Q-70-02* [24].

Il test è stato effettuato utilizzando la camera a termo-vuoto presente in laboratorio; tale dispositivo è in grado di garantire condizioni di alto vuoto ($\sim 10^{-9}$ bar) e di fornire calore ai campioni da due sorgenti indipendenti mediante conduzione ed irraggiamento. I campioni sono disposti su una piastra di metallo forata che può essere riscaldata elettricamente; l'aria presente in camera è aspirata attraverso i fori della piastra da una pompa da vuoto nel range di pressioni più alte (fino a 10^{-6} bar) e da una pompa turbo molecolare per le pressioni più basse. Le condizioni della camera e l'attivazione dei cicli termici è regolata da un software dedicato; la pressione è misurata per mezzo di due sensori (corrispondenti al funzionamento delle due pompe), la temperatura da un

sistema di termocoppie montate direttamente sui campioni e sulla piastra di supporto.

In Figura 4.6 è riportato l'andamento della temperatura registrata dalle termocoppie durante la prova in cui sono ben evidenti i due cicli termici eseguiti. In particolare si può notare che durante il primo ciclo il materiale non ha raggiunto la stessa temperatura della piastra. Ciò è dovuto al fatto che in tale ciclo si è utilizzato solamente il riscaldamento elettrico della piastra che, per conduzione, riscalda il materiale; il trasferimento di calore per conduzione, però, dipende dal grado di adesione del materiale alla piastra e richiede tempi più lunghi per raggiungere l'equilibrio. Per il secondo ciclo, invece, si sono utilizzate anche le lampade ad infrarosso e quindi il riscaldamento per irraggiamento che consente un riscaldamento più uniforme in un tempo molto più breve (il calore scambiato per irraggiamento dipende da T^4 mentre quello scambiato per conduzione da T).

In Figura 4.7, invece, è riportato l'andamento della pressione in camera. Si può notare un lieve aumento della pressione in corrispondenza del secondo ciclo di riscaldamento; ciò è indice di un rilascio di gas da parte dei campioni testati.

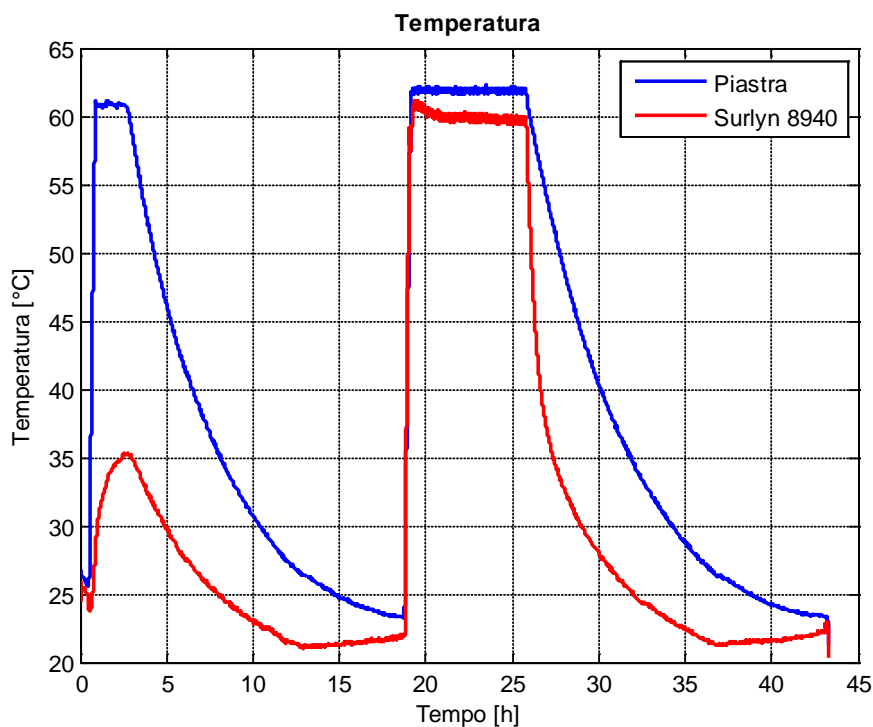


Figura 4.6. Andamento della temperatura durante la prova.

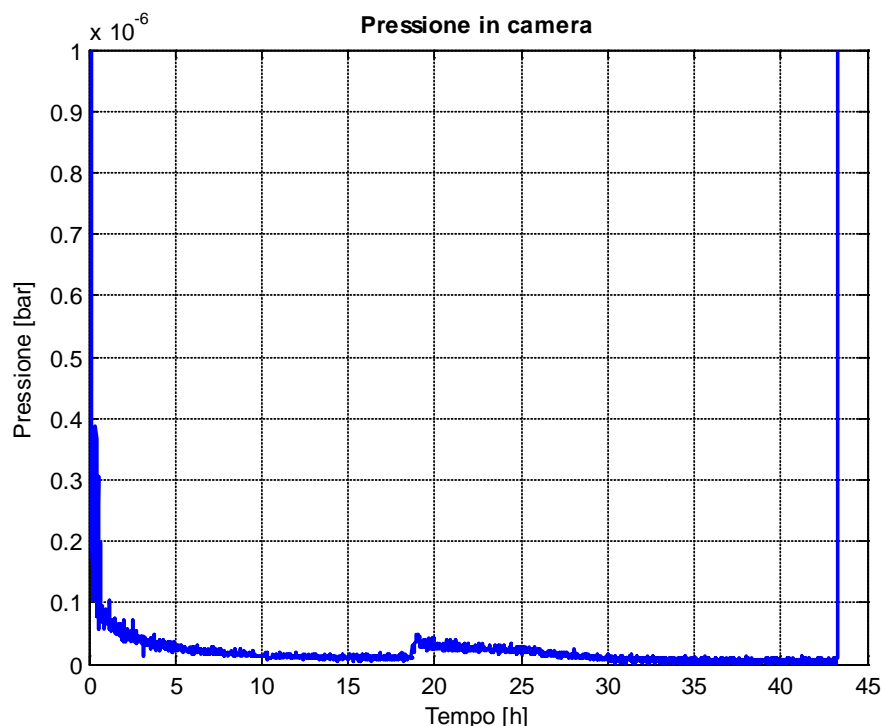


Figura 4.7. Andamento della pressione in camera durante il test.

La variazione di massa dovuta ad outgassing è valutata con una bilancia di precisione Gibertini modello Europe500, con sensibilità pari a $10^{-3}g$, mediante tre differenti pesate dei campioni: prima della prova, immediatamente dopo la prova e alcuni giorni dopo la prova, in modo tale da consentire al materiale un'eventuale recupero dell'umidità persa e valutare l'effettiva perdita di materiale. In Tabella 4.1 sono riportati i valori delle pesate effettuate con le rispettive variazioni. Si può notare che il campione 1 presenta un comportamento anomalo con un aumento di massa durante il test; questa anomalia è probabilmente dovuta all'installazione della termocoppia, assente negli altri due casi, che ha rilasciato parte dell'adesivo sul provino stesso. È bene quindi considerare solamente i campioni 2 e 3 che hanno esibito una perdita di massa pari a circa 0.1% durante il test, recuperandone in seguito una parte dovuta essenzialmente all'assorbimento dell'umidità atmosferica.

Tabella 4.1. Risultati del test di outgassing.

Campione	Prima della prova [g]	Subito dopo la prova [g]	Due settimane dopo la prova [g]	Variazione durante la prova	Variazione totale
1	27,730	27,865	27,719	0.487%	-0.0397%
2	30,574	30,544	30,559	-0.098%	-0.0491%
3	28,196	28,168	28,180	-0.099%	-0.0567%

4.4. Test di impatto ad iper velocità

Le prove di impatto ad iper velocità sono importanti per valutare la possibilità d'impiego di un materiale quale rivestimento esterno di strutture spaziali. Nel caso dei materiali autoriparanti, poi, assume una valenza ancora maggiore per valutare le capacità di autoriparazione in caso di impatti a velocità tipiche dei sistemi spaziali.

Nei laboratori del Politecnico di Milano tuttavia non è disponibile un sistema di prova in grado di simulare questo genere di impatti. Ci si è quindi avvalsi di una collaborazione con l'Università di Padova, e in particolare con il *Centro Interdipartimentale Studi e Attività Spaziali (CISAS) "G. Colombo"*. Il CISAS, infatti, dispone di un acceleratore iper veloce a doppio stadio di compressione che consente di effettuare prove con una buona frequenza (in media una decina di colpi al giorno) a costi relativamente contenuti (soprattutto se paragonato con altri sistemi simili). Il vantaggio principale di questo sistema è dovuto al fatto che non utilizza componenti a perdere durante lo sparo e questo, naturalmente, consente un risparmio sia in termini di tempo necessario all'allestimento delle prove, sia in termini di costi effettivi delle prove stesse.

Il sistema si compone di diverse parti: un serbatoio di elio a 200 bar, la canna di lancio lunga circa 3 metri contenente un pistone, diverse valvole ad apertura rapida, la canna di sparo in cui è contenuto l'insieme sabot-proiettile ed infine la camera a vuoto che accoglie il target e nella quale avviene la misura del proiettile. Una rappresentazione del sistema è riportata in Figura 4.8.

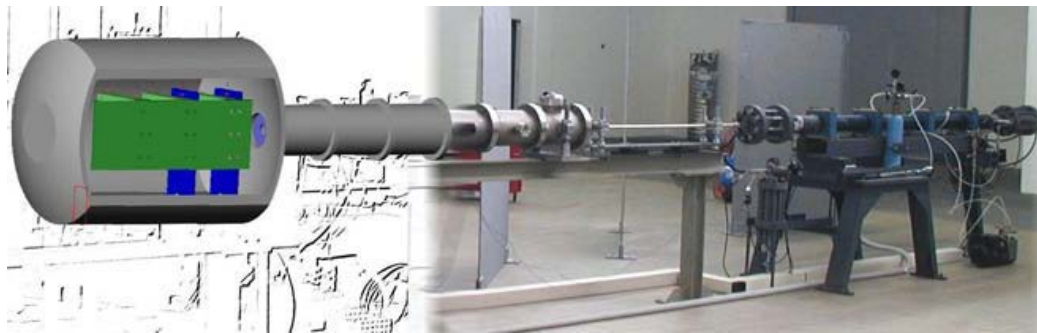


Figura 4.8. Sistema di sparo CISAS.

L'elio è utilizzato per accelerare il pistone all'interno della canna di lancio, a sua volta il pistone comprime un secondo gas (idrogeno) fino alla pressione di circa 7000bar ad una temperatura di circa 7000K. Un sistema di valvole ad apertura rapida, quindi, consente l'espansione dell'idrogeno che accelera il proiettile all'interno della canna di sparo. L'espansione dell'idrogeno causa, però, un contraccolpo che spinge il pistone indietro nella canna di lancio dove l'elio agisce da cuscinetto comprimendosi; la successiva espansione dell'elio spinge nuovamente il pistone in avanti. Nel frattempo viene inserito nella canna altro

idrogeno per assorbire il colpo del pistone; i due gas quindi continuano ad assorbire le ulteriori oscillazioni del pistone fino all'arresto definitivo. Questo ingegnoso sistema di smorzamento rende unico nel suo genere questo dispositivo e consente il notevole abbattimento dei costi di prova proprio perché nessun componente deve essere sostituito a dopo lo sparo.

I provini target sono posti in una camera a vuoto e dietro di essi è posta una piastra di rame dello spessore di circa 2mm, chiamata *witness plate*, utilizzata per valutare la "letalità" dei frammenti emergenti dalla faccia posteriore del provino, sia in termini di crateri lasciati, sia in termini di quantità di moto trasferita. La piastra è infatti montata su un pendolo balistico che assorbe la quantità di moto dei frammenti arrestandone la corsa. Le velocità del proiettile che si possono ottenere con questo sistema possono variare tra 1.5 e 9km/s e vengono misurate mediante rilevatori laser.

In questo caso sono state effettuate sei prove, variando la velocità del proiettile o lo spessore del campione target; per tutte le prove si è utilizzato un proiettile costituito da una sfera di alluminio dal diametro di 1.5mm. I dati relativi alle prove effettuate sono riportati in Tabella 4.2.

Tabella 4.2. Risultati delle prove d'impatto ad ipervelocità.

Test ID	Spessore target [mm]	Velocità proiettile [km/s]	Perforazione	Riparazione
8813	2	1.93	Sì	Sì
8829	3	1.80	Sì	Sì
8833	5	1.64	No	-
8836	5	4.10	Sì	Sì
8838	3	4.00	Sì	Sì
8839	2	3.90	Sì	No

La verifica della riparazione è stata effettuata, in questa fase, mediante semplice ispezione visiva della zona d'impatto. Successivamente è stata condotta un'ispezione più accurata delle zone d'impatto utilizzando un microscopio elettronico a scansione (SEM); questa analisi consente di esaminare in dettaglio la struttura della zona d'impatto e capire meglio le trasformazioni che avvengono durante la penetrazione ad ipervelocità e nel successivo processo di autoriparazione. In Figura 4.9 e Figura 4.10 sono riportate alcune immagini più significative relative a rispettivamente ad un campione in cui è avvenuta l'autoriparazione (8813) e ad uno in cui non è avvenuta (8839). In particolare si può notare che negli impatti ad ipervelocità la zona interessata dal fenomeno ha circa le stesse dimensioni del proiettile stesso, mentre per gli impatti balistici la zona interessata è più ampia. Inoltre si nota che sul lato di ingresso del proiettile è presente del pulviscolo, probabilmente dovuto alla frantumazione del proiettile stesso nell'urto. Sul lato di uscita, invece, si individua facilmente l'area di

penetrazione del proiettile in cui il materiale è fuso istantaneamente ed immediatamente solidificato.

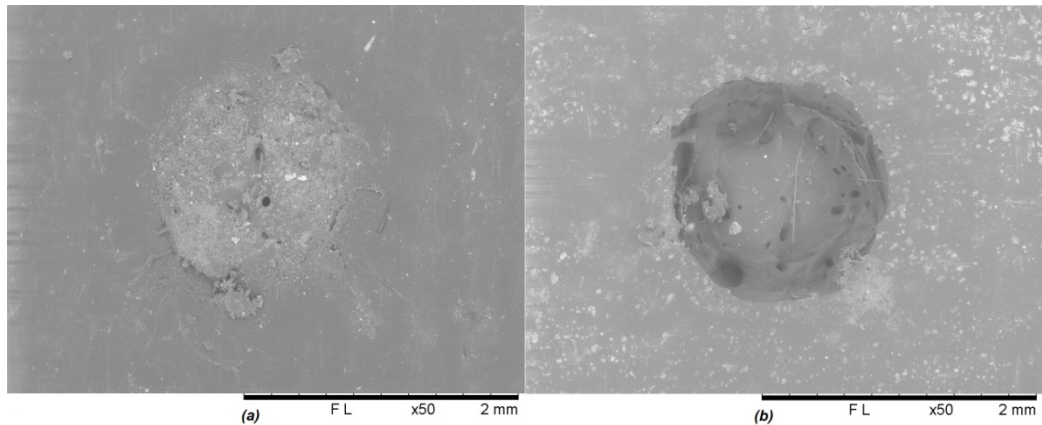


Figura 4.9. Immagine al SEM della zona d’impatto del campione 8813: (a) foro d’ingresso, (b) foro d’uscita.

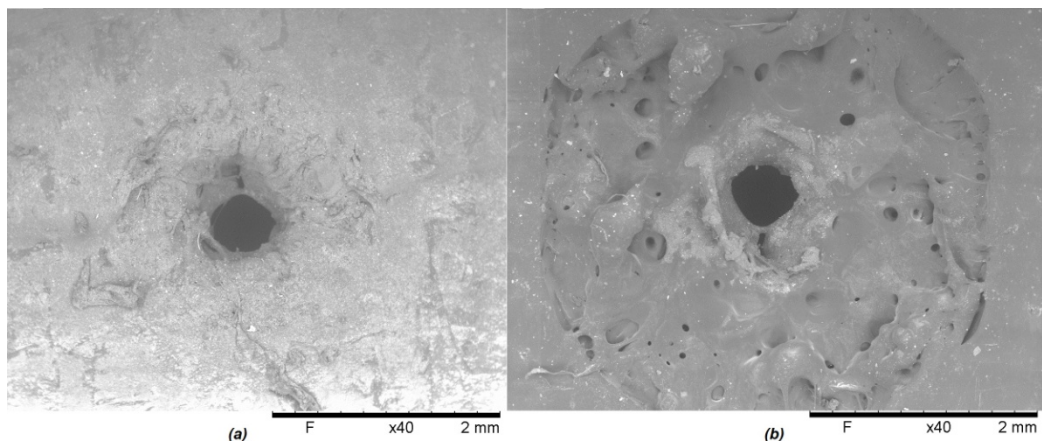


Figura 4.10. Immagine al SEM della zona d’impatto del campione 8839: (a) foro d’ingresso, (b) foro d’uscita.

4.5. Test di tenuta della riparazione

Per poter esaminare l’efficacia del processo di autoriparazione è necessario mettere a punto un sistema di prova che consenta una valutazione oggettiva. Si è quindi pensato di valutare la riparazione mediante una verifica di tenuta a vuoto. A questo scopo si è messo a punto un dispositivo di prova *ad hoc* costituito da una camera cava di forma cilindrica chiusa da due tappi alle estremità. Uno dei due tappi realizza una chiusura ermetica; l’altro, invece, è forato in modo coassiale alla camera. Il provino è inserito tra questo tappo e il corpo centrale della camera, il serraggio è ottenuto mediante le viti del tappo, mentre la tenuta

è garantita da una doppia guarnizione. Un foro filettato sulla superficie laterale della camera consente il collegamento con il circuito pneumatico costituito da un manometro analogico e da un rubinetto che consente di isolare la camera dal circuito a valle. Lo schema costitutivo del dispositivo è rappresentato in Figura 4.11.

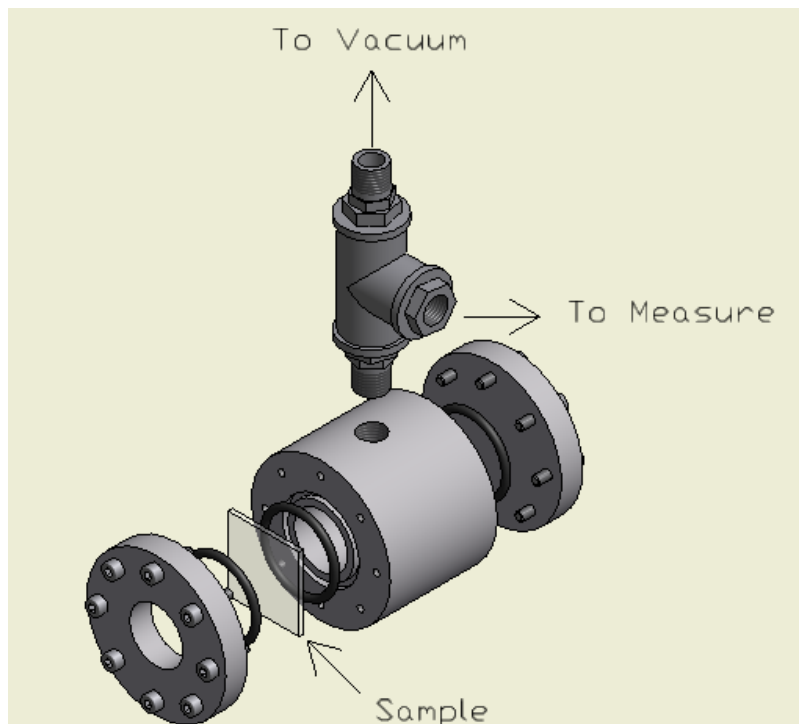


Figura 4.11. Schema costitutivo del dispositivo di verifica della tenuta della riparazione.

Il dispositivo può essere utilizzato in due diverse modalità: si possono condurre, infatti, sia test di tenuta in pressione sia test di tenuta a vuoto. In questo caso si sono condotti test di tenuta a vuoto dei campioni utilizzati negli impatti ad iper velocità. Come riferimento si è utilizzato un provino di alluminio che servisse da calibrazione del dispositivo. In Tabella 4.3 sono riassunti gli esiti dei test di tenuta della riparazione.

Tabella 4.3. Esito test di tenuta.

Test ID	Riparazione	Tenuta
8829	Sì	No
8833	-	Sì
8836	Sì	Sì
8838	Sì	Sì
8839	No	-

In Figura 4.12, infine, sono riportati gli andamenti della pressione ottenuti durante i test. Si può notare che i campioni in cui la riparazione è stata efficace mostrano un andamento molto simile al campione di riferimento in alluminio. La perdita di pressione evidenziata, dunque, è da imputare a perdite nei collegamenti tra le diverse parti del dispositivo e comunque non inficiano la validità della prova: i campioni in cui la riparazione non è stata efficace (8829 e 8839), infatti, esibiscono una netta perdita di pressione istantanea, non imputabile ad altri fattori se non alla mancanza di tenuta della riparazione stessa.

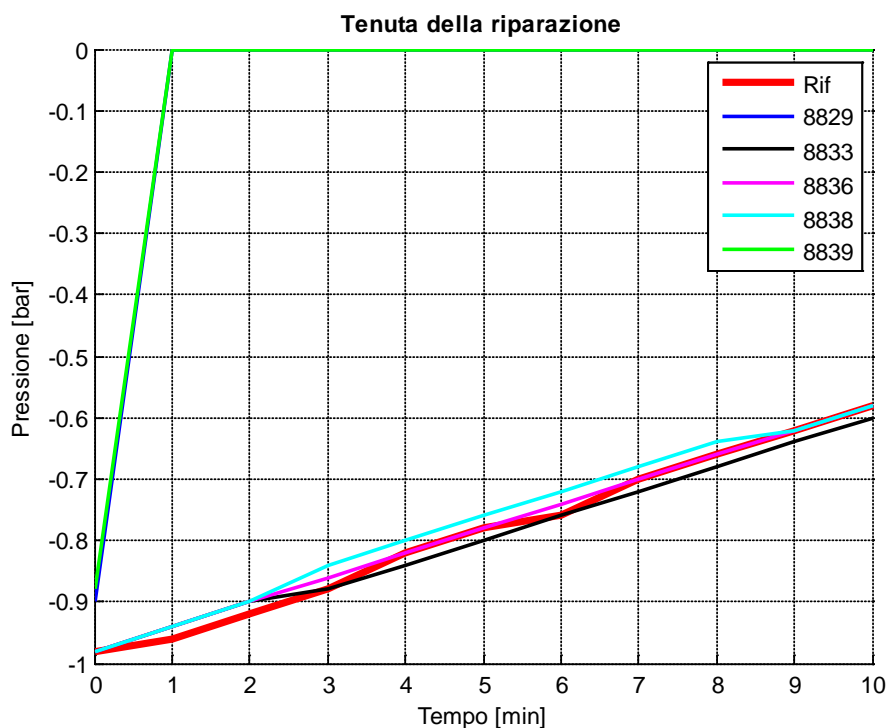


Figura 4.12. Andamento della pressione durante i test di tenuta dei campioni.

5. Conclusione

L'attività di ricerca volta allo studio dei materiali ionomerici autoriparanti condotta al Politecnico di Milano, all'interno della quale si colloca anche questo lavoro, ha fornito risultati interessanti e conferma le grandi aspettative, anche in termini di flessibilità d'impiego, nei confronti di questi materiali.

I test condotti hanno inoltre confermato, seppure solo in fase iniziale, la possibilità di impiego degli ionomeri nel settore spaziale. I test di outgassing, sebbene non completamente esaustivi, non hanno evidenziato particolari problemi dovuti alla permanenza in vuoto. I test di impatto ad iper velocità, sebbene in numero ridotto, hanno confermato l'efficacia del processo di autoriparazione anche in caso di impatti tipici dell'ambiente spaziale, lasciando intravedere, però, un possibile limite relativamente agli spessori necessari per la riuscita del processo.

Lo studio di un modello analitico per descrivere il comportamento del Surlyn[®] 8940, infine, è stato condotto sulla base di modelli già esistenti e disponibili in letteratura. Il modello a tre reti, individuato come quello che più si adatta allo scopo, fornisce ottimi risultati e pone le basi per lo sviluppo di un modello numerico completo del materiale da implementare in un codice ad elementi finiti.

5.1. Possibilità applicative

In questo paragrafo saranno presentate alcune possibili soluzioni applicative pensate per sfruttare le proprietà autoriparanti del Surlyn[®] 8940 a livello industriale, con particolare riferimento al settore aerospaziale. Naturalmente queste sono solo alcune idee preliminari, l'ampia versatilità del materiale, già dimostrata negli attuali impieghi commerciali, e gli studi futuri consentiranno certamente lo sviluppo di diverse soluzioni in svariati settori industriali.

5.1.1. Miscela

Una soluzione per aumentare le possibilità d'impiego dello ionomero è costituita dalla possibilità di realizzare delle miscele con altri materiali polimerici. Questa possibilità, tipica dei materiali polimerici e artefice del loro successo, consentirebbe di soddisfare molteplici richieste specifiche conferendo un certo grado di autoriparazione ai materiali realizzati (dipendente dalla tipologia della singola miscela). Si potrebbero ad esempio ottenere materiali che possono

operare in un range di temperature più ampio, oppure che abbiano una determinata morfologia o altro ancora. Lo spettro offerto dalle miscele polimeriche è molto ampio; bisogna tener conto, tuttavia, che non tutte le miscele presentano capacità autoriparanti. Sono quindi necessari ulteriori studi in questo senso per trovare le soluzioni più opportune.

Un soluzione già provata è costituita dalla miscela di Surlyn[®] 8940 con gomma naturale epossidata (ENR) [26] [27]. Questa miscela fornisce un materiale più morbido ed elastico (in relazione alla quantità di gomma presente) che garantisce comunque un effetto autoriparante.

5.1.2. Serbatoi autosigillanti

Una possibile applicazione degli ionomeri autoriparanti riguarda la realizzazione di serbatoi aeronautici auto sigillanti, molto importanti soprattutto per i velivoli militari, potenzialmente soggetti a impatto da parte di proiettili di artiglieria. Studi condotti per molti anni sugli incedenti riguardanti velivoli militari hanno infatti evidenziato quale causa principale di morte o di lesioni gravi gli incendi sviluppati in seguito alla fuoriuscita di carburante dai serbatoi. È quindi molto importante poter disporre di serbatoi in grado di resistere agli impatti ed impedire la fuoriuscita di carburante.

Nel settore aeronautico esistono diverse tipologie di serbatoi:

- **Serbatoi integrali:** integrati solitamente nelle ali, sono ricavati all'interno della struttura stessa del velivolo, occupando ad esempio i vani del cassone alare.
- **Serbatoi flessibili:** realizzati in materiale sintetico, flessibile e chimicamente resistente all'attacco del carburante; sono installati in appositi vani e, disponendo di una propria libertà di movimento, non interferiscono con la rigidità strutturale.
- **Serbatoi rigidi:** utilizzati principalmente all'interno delle fusoliere, hanno il vantaggio di costituire un componente isolato, indipendente dalla struttura con la quale interagisce solo attraverso i punti di ancoraggio.

Attualmente sono già disponibili serbatoi realizzati con struttura multistrato in cui sono inseriti uno o più strati di gomma naturale che garantiscono la tenuta in caso di passaggio di un proiettile. L'utilizzo dello ionomero, o eventualmente di una miscela ionomero/ENR garantirebbe prestazioni meccaniche maggiori a queste strutture multistrato. In particolare il Surlyn[®] 8940 sarebbe adatto nell'impiego in serbatoi di tipo rigido, grazie alle maggiori prestazioni meccaniche, mentre le miscele con percentuale variabile di gomma naturale epossidata sarebbero più indicate per i serbatoi di tipo flessibile. A tale scopo sono già stati effettuati studi di fattibilità disponibili in letteratura [26].

In Figura 5.1 è rappresentato in modo schematico il funzionamento dei serbatoi auto sigillanti realizzati con struttura multistrato.

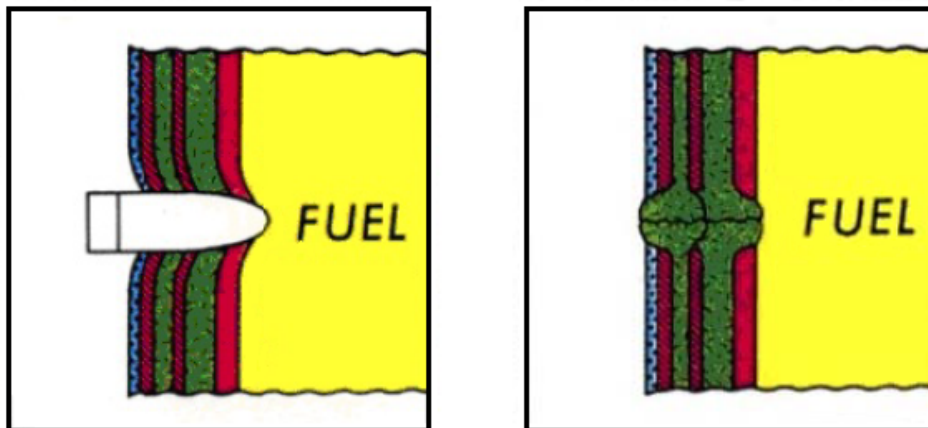


Figura 5.1. Esempio di funzionamento di un serbatoio auto sigillante.

5.1.3. Strutture multistrato per applicazioni spaziali

Il settore spaziale è quello che, attualmente, esprime il maggior interesse nell'uso di materiali autoriparanti. Le avversità dell'ambiente e l'impossibilità di accesso ai sistemi una volta in orbita, infatti, rendono i materiali autoriparanti degli ottimi candidati per l'impiego nelle missioni spaziali del futuro. Tra le diverse tipologie esistenti, poi, gli ionomeri sembrano essere i favoriti in virtù della semplicità di realizzazione, dei costi contenuti e del peso contenuto.

L'impiego di questi materiali è particolarmente indicato in tutti i casi in cui vi sia necessità di creare un ambiente pressurizzato, come ad esempio serbatoi, strutture gonfiabili e naturalmente moduli spaziali abitati. Negli ultimi anni, infatti, le principali agenzie spaziali hanno intensificato le ricerche per missioni umane di lunga durata in ambienti diversi: dalle strutture orbitanti, alla Luna fino a Marte. L'obiettivo comune di tutte queste missioni esplorative è quello di creare moduli abitativi di dimensioni sufficientemente grandi da poter ospitare tutte le attrezzature necessarie e garantire un certo comfort per i membri dell'equipaggio. L'esigenza primaria di queste strutture è naturalmente quella di garantire in ogni momento condizioni ambientali favorevoli alla permanenza umana, garantendo cioè la presenza di aria respirabile, temperature adeguate e schermando le radiazioni dannose provenienti dall'ambiente esterno. Queste strutture, inoltre, devono essere pieghevoli, per poter essere stivate nel lanciatore e trasportate, e gonfiabili per essere dispiegate una volta giunte a destinazione.

L'architettura tipo di queste strutture è basata su una struttura interna rigida che garantisce una certa rigidità strutturale e un rivestimento gonfiabile (Figura 5.2). Tale rivestimento, quindi, deve essere estremamente elastico e flessibile, garantire l'isolamento termico, la protezione dalle radiazioni nocive e la tenuta

della pressione interna a fronte dei continui impatti con micrometeoriti e detriti spaziali.



Figura 5.2. Elaborazione grafica di un prototipo di struttura gonfiabile per esplorazione lunare.

Appare evidente che tutte queste esigenze non possono essere soddisfatte da un solo materiale, ma è necessario ricorrere a strutture multistrato di composizione diversa in cui ogni strato contribuisce, con un compito diverso, a soddisfare i requisiti. L'idea è quindi quella di integrare in questi rivestimenti multistrato uno o più strati di ionomero autoriparante così da garantire la tenuta della pressione anche in caso di cedimento dei tradizionali strati di protezione dagli impatti, costituiti solitamente da kevlar e schiume di poliuretano (*Multi-shock Micrometeoroid and Orbital Debris, MMOD*). In figura è rappresentato uno schema della struttura multistrato attualmente impiegata.

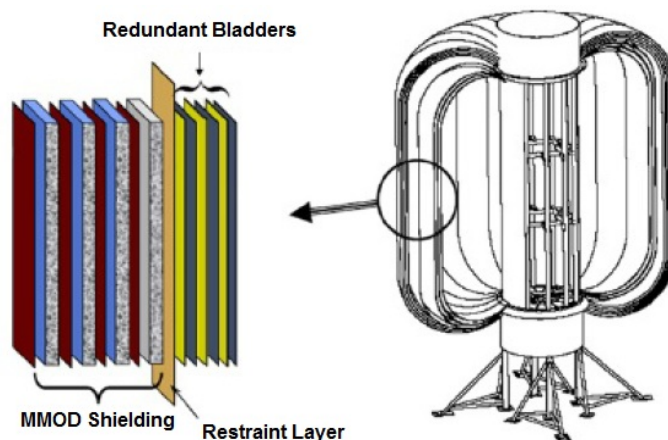


Figura 5.3. Rappresentazione schematica di una struttura multistrato.

L'impiego dello ionomero nelle strutture multistrato, tuttavia, presenta ancora alcune criticità legate soprattutto alla rigidità del materiale che ne impedisce l'uso in strutture effettivamente gonfiabili; una possibile soluzione sarebbe quella di utilizzare rivestimenti costituiti da pannelli rigidi ripiegabili l'uno sull'altro ed espandibili successivamente.

Nell'ambito della ricerca condotta al Politecnico di Milano sugli ionomeri autoriparanti si sono eseguiti anche studi preliminari su prototipi di strutture multistrato inserendo tessuti di fibre di kevlar e di carbonio nel Surlyn[®] 8940. Questi campioni hanno mostrato risultati interessanti in termini di efficacia del processo di autoriparazione a seguito di impatti balistici [10].

5.2.Sviluppi futuri

L'attività fin qui condotta, come detto, ha già fornito risultati molto utili circa la comprensione del comportamento del Surlyn[®] 8940; rimane tuttavia molto lavoro da fare prima di poter giungere ad una caratterizzazione completa ed accurata.

Dal punto di vista degli impatti sarebbe opportuno compiere ulteriori test ad ipervelocità per avere una solida base statistica dei risultati e definire meglio i parametri costitutivi, come ad esempio lo spessore minimo per avere la riparazione.

Per quanto riguarda la modellazione, invece, il modello a tre reti sembra soddisfare pienamente i requisiti e può quindi essere usato come base per una modellazione del Surlyn[®] 8940. Il passo successivo dovrà quindi essere l'implementazione di questo modello in una routine per un codice ad elementi finiti, quale ad esempio ABAQUS, per arrivare ad una modellazione tridimensionale completa del materiale. È poi necessario definire un modello per il fenomeno di autoriparazione da integrare anch'esso nel codice ad elementi

finiti per arrivare a prevedere il comportamento autoriparante del materiale e considerarlo nelle future progettazioni.

Per quanto riguarda la qualifica del materiale per impiego spaziale dovranno essere condotti tutti i test non ancora eseguiti, per molti dei quali sarà probabilmente necessario un accordo con un'agenzia spaziale per l'utilizzo delle attrezzature dedicate.

Sarebbe poi molto interessante, ai fini delle possibili soluzioni applicative, proseguire gli studi di caratterizzazione delle miscele, ripetendo lo stesso percorso compiuto per il Surlyn[®] 8940. Sempre riguardo alle possibili applicazioni, infine, sarebbe utile proseguire lo studio delle strutture multistrato valutando l'effetto di autoriparazione in configurazioni differenti.

Bibliografia

1. **Ghosh, Swapan K.** *Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies and Applications*. Kalayaniagar : Wiley, 2009. ISBN: 978-3-527-31829-2.
2. **Syrett, Jay A., Remzi Becer, C. and Haddleton, David M.** Self-Healing and Self-Mendable Polymers. *The Royal Society of Chemistry*. 2010, 1.
3. *Self-Healing Polymers for Space Applications*. **Chipara, Mircea, et al.** Bloomington, IN : AIAA, 2006.
4. **Trask, Richard and Bond, Ian.** *Enabling Self-Healing Capabilities – A Small Step to Bio-Mimetic Materials (ESTEC Contract No.: 18131/04/NL/PA)*. Noordwijk, NL : ESA - ESTEC, 2006.
5. **Fall, Rebecca.** Puncture Reversal of Ethylene Ionomers. *Thesis - Master of Science in Chemistry*. Blacksburg, VA : Virginia Polytechnic Institute, 2001.
6. **Kalista, Stephen J.** Self-Healing of Thermoplastic Poly(Ethylene-co-Methacrylic Acid) Copolymers Following Projectile Puncture. *Thesis - Master of Science in Engineering Mechanics*. Blacksburg, VA : Virginia Polytechnic Institute, 2003.
7. *A New Multiplet-Cluster Model for the Morphology of Random Ionomers*. **Eisenberg, Adi, Hird, Bryn and Moore, Robert B.** s.l. : Macromolecules, 1990.
8. **Eisenberg, Adi.** *Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach*. Montreal, Canada : Defense Technical Information Center, 1970.
9. **Van Der Zwaag, Sybrand.** *Self Healing Materials: an Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*. Delft : Springer, 2007. ISBN 978-1-4020-6249-0.
10. **Coppi, Sara.** *Analisi sperimentale del comportamento di un polimero autoriparante e sviluppo preliminare di un modello viscoelastico*. Milano : Politecnico di Milano, 2011.
11. *Order-Disorder Transition of Ionic Clusters in Ionomers*. **Tadano, Kenji, et al.** Gifu, Japan : Macromolecules, 1989.
12. *Finite-element analysis of quasi-static characterisation tests in thermoplastic materials: Experimental and numerical analysis results correlation with ANSYS*. **Arriaga, A., et al.** Markina-Xemein (E) : Elsevier, 2006.
13. **Ward, I. M. and Sweeney, J.** *An Introduction to Mechanical Properties of Solid Polymers*. Chichester, West Sussex, England : John Wiley & Sons Ltd., 2004. ISBN 978-0471496267.

14. *Rate-dependence of yielding in ethylene-methacrylic acid copolymers.* **Scogna, Robert C. and Register, Richard A.** 49, Princeton, NJ : Elsevier Ltd., 2007, Vol. Polymer.
15. *A Constitutive Model and Data for Metals Subjected to Large Strains, High Strain Rates and High Temperature.* **Johnson, Gordon R. and Cook, William H.** Hopkins, MN, USA : s.n., 1983.
16. *Three-dimensional, finite deformation, viscoplastic constitutive models for polymeric materials.* **Bardenhagen, S. G., Stout, M. G. and Gray, G. T.** 25, s.l. : Elsevier, 1997, Vol. Mech. Mater.
17. *Strain-rate effects in rheological models of inelastic response.* **Lubarda, V. A., Benson, D. J. and Meyers, M. A.** 19, San Diego : Elsevier Science Ltd., 2001, Vol. International Journal of Plasticity.
18. *Non-linear, rate-dependent strain-hardening behavior of polymer glasses.* **Wendlandt, M., Tervoort, T. A. and Suter, U. W.** 46, Zurich, CH : Elsevier Ltd., 2005, Vol. Polymer.
19. *Strain-hardening modulus of cross-linked glassy poly(methyl methacrylate).* **Wendlandt, M., Tervoort, T. A. and Suter, U. W.** 48, Zurich, CH : Wiley, 2010, Vol. J. Polym. Sci. B Polym. Phys.
20. **Veryst Engineering, LLC.** *PolyUMod - A Library of Advanced Used Materials.* Needham, MA - USA : Veryst Engineering, LLC, 2011.
21. *A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials.* **Arruda, E. M. and Boyce, M. C.** 41, s.l. : Elsevier Ltd., 1993, Vol. J. Mech. Phys. Solids.
22. *Large strain time-dependent behavior of filled elastomers.* **Bergstrom, J. S. and Boyce, M. C.** 32, s.l. : Elsevier Ltd., 2000, Vol. Mechanics of Materials.
23. **Fortescue, Peter, Stark, John and Swinerd, Graham.** *Spacecraft Systems Engineering - Third Edition.* Chichester, West Sussex, England : John Wiley & Sons Ltd., 2003. ISBN 0-471-61951-5.
24. **Wertz, James R. and Larson, Wiley J.** *Space Missions Analysis and Design - Third Edition.* El Segundo - CA : Microcosm Press, 1999. ISBN 1-881883-10-8.
25. **Smith, Robert E. and West, George S.** *Space and Planetary Environment Criteria Guidelines for Use in Space Vehicle Development.* s.l. : NASA, 1983. NASA TM 82478.
26. *Detecting, Tracking and Imaging Space Debris.* **Mehrholz, D., et al.** 109, Noordwijk, NL : ESA, 2002.
27. **ESA.** *Space Product Assurance - Thermal vacuum outgassing test for the screening of space materials.* Noordwijk, The Netherlands : ESA - ESTEC, 2008. ECSS-Q-70-02c.
28. *Self healing of blends based on sodium salt of poly(ethylene-co-methacrylic acid) / poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and epoxidized natural rubber following high energy impact.* **Grande, Antonio M., et al.** Bath, UK : 3rd International Conference on Self-Healing Materials, 2011.

-
29. *Self-Repairing Systems based on Ionomers and Epoxidized Natural Rubber Blends*. **Rahman, Arifur M., et al.** 12, s.l. : ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, Vol. 3.
 30. **Coughlin, C.** *Ionomer as "Self-Healing" Fuel System Material Evaluation*. Maryland : Patuxent River, 2002. Naval Air Combat Survivability Program Materials Test Review Presentation.
 31. *Impact Fracture Behavior of Ethylene Ionomer and Structural Change After Stretching*. **Akimoto, Hideo, et al.** 2000.
 32. **Wool, Richard P.** *Polymer Interfaces: Structure and Strength*. New York : Hanser Gardner Pubns , 1995.
 33. **Castellucci, Matt.** *Resistive Heating for Self-healing Materials Based on Ionomeric Polymers. Thesis - Master of Science in Mechanical Engineering*. Blacksburg, VA : Virginia Polytechnic Institute, 2009.
 34. **Huber, Amy and Hinkley, Jeffrey A.** *Impression Testing of Self-Healing Polymers*. Langley, VA : NASA, 2005. NASA/TM-2005-213532.
 35. *An Investigation of the Self Healing Mechanism of Ionomer Based System*. **Van Der Zwaag, Sybrand and Varley, Russell J.** Noordwijk aan Zee, The Netherlands : Springer, 2007.
 36. *The Effect of Cluster Plasticisation on the Self Healing Behaviour of Ionomers*. **Van Der Zwaag, Sybrand, Verley, Russell J. and Shen, Shirley.** s.l. : Elsevier Ltd., 2010.
 37. *Autonomous Damage Initiated Healing in a Thermo-Responsive Ionomer*. **Van Der Zwaag, Sybrand and Varley, Russell J.** s.l. : Wiley, 2009.
 38. *Ionomers for Self Healing Applications*. **Van Der Zwaag, Sybrand and Varley, Russell J.** s.l. : Leonardo Times, 2007.