



Tecnologie dei materiali emergenti per la generazione futura dei compositi strutturali

Juan C Serrano and James C Watson, PPG Industries Inc.

Nuove composizioni per rinforzi, in primo piano la prestazione meccanica e anticorrosione

Mentre il mercato tradizionale con alti volumi produttivi di materiali compositi d'uso industriale fa parte dei segmenti dell'automotive e delle infrastrutture, dalla revisione della recente letteratura sui brevetti relativi alla composizione della vetroresina si evince che al centro dell'interesse vi sono ormai la ricerca e lo sviluppo nell'ambito dell'industria della vetroresina. Le recenti attività di sviluppo si sono dunque concentrate sui rinforzi che offrono migliori prestazioni meccaniche e anticorrosione. È proprio in questa sottocategoria dei

rinforzi che le applicazioni di compositi con grandi quantità [1] (energia eolica, petrolio e gas, costruzioni) sono cresciute a dismisura nel corso di questi ultimi dieci anni con la promessa di subire ulteriori incrementi (fig. 1). Inoltre, alcune attività incentrate sulla composizione delle fibre di vetro hanno consentito di sviluppare nuovi prodotti polimerici a fibra rinforzata che portano grande vantaggio anche all'industria dei compositi in generale.

Migliori proprietà meccaniche dei compositi in fibra di vetro

La letteratura sul tema della vetroresina tradizionale e

i manuali di progettazione utilizzati dagli ingegneri dei compositi elencano le proprietà meccaniche statiche,

particolarmente importanti nell'industria dei polimeri fibrorinforzati. Tuttavia, il progresso significativo con-

seguito nell'area dei prodotti in vetroresina dai costi contenuti, dotati di proprietà (principalmente la resistenza alla trazione e il modulo) in passato riscontrate in prodotti in vetroresina alternativi ad alto costo/bassi volumi quali l'S Glass (Tab. 1), ha esteso considerevolmente la disponibilità in tutti gli ambiti industriali di questi prodotti di alto valore. Tutto questo è il risultato delle specifiche attività di sviluppo del prodotto finalizzate ad ottimizzare le proprietà meccaniche statiche.

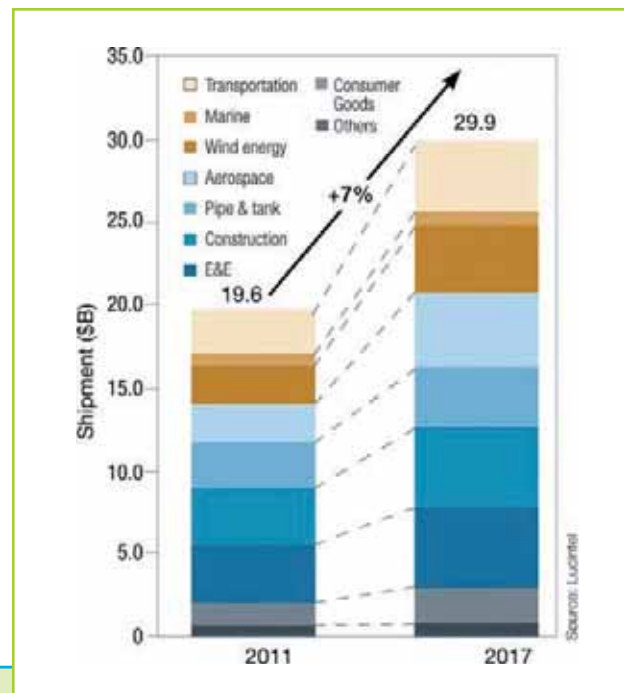


Fig. 1
Produzione di materiali compositi in miliardi di dollari (Fonte: High Performance Composites, 05/2012)
Global composite material shipments in billions of dollars. (Source: High Performance Composites, 05/2012)



Emerging Material Technologies for Next Generation Structural Composites

Juan C Serrano and James C Watson, PPG Industries Inc.

New reinforcement compositions, a focus on mechanical and corrosion performance

While the traditional high volume market for industrial grade composite materials has been within the automotive and infrastructure segments, a review of recent patent literature focused on fiber glass composition suggests a shift in the research and development focus in the fiber glass

industry. Recent development initiatives have focused on reinforcements with improved mechanical and corrosion performance. It is within this sub-segment of the reinforcement landscape where high volume composite applications [1] (i.e. wind energy, oil & gas, construction) have grown exponentially over the last ten years and are poised for additional growth (Fig. 1). Furthermore, some of these highly

focused glass composition efforts have enabled the development of new fiber reinforced polymer products that benefit the composites industry as a whole.

Improvements in mechanical properties of glass fiber composites

Traditional fiber glass literature and engineering design manuals used by composite

engineers list static mechanical properties that is characteristic from the beginning of the fiber reinforced polymer industry. However, significant progress on cost-effective fiber glass products with properties (mainly tensile strength and modulus) previously found in high cost/low volume glass fiber alternatives like S Glass (Tab. 1) have resulted in industry wide availability of these high value products. This is a result of specific

product development efforts to optimize static mechanical properties. These outcomes can be categorized by 1) improvements in fiber/resin interfacial adhesion and 2) modifications to glass composition.

1. Improvements in fiber/resin interfacial adhesion

A tailored approach where new sizing products are developed for targeted compos-



Tab. 1
Rinforzi in vetroresina – valutazione
della prestazione
*Fiber Glass Reinforcement - Performance
Evolution*

	Tradizionale <i>Traditional E-Glass</i>	A basso contenuto di boro <i>Low Boron E-Glass</i>	Vetro esente da boro <i>Boron Free Glass</i>	R Glass	S Glass
Densità <i>Density</i>	2.65	2.63	2.63	2.59-2.61	2.48
Resistenza alla trazione* <i>Tensile strength*</i>	1700-2400	2400-2900	2400-2900	2800-3100	3400-3800
Modulo di trazione** <i>Tensile modulus**</i>	72	78	80	88	90
Prestazione anticorrosione da acidi*** <i>Acid corrosion performance***</i>	Molto scarsa <i>Very poor</i>	Scarsa <i>Poor</i>	Buona <i>Good</i>	Discreta <i>Moderate</i>	Buona <i>Good</i>
Prestazione costi/volume <i>Cost/volume performance</i>	Eccellente <i>Excellent</i>	Eccellente <i>Excellent</i>	Eccellente <i>Excellent</i>	Buona/Eccellente <i>Good/Excellent</i>	Scarsa <i>Poor</i>

*Resistenza alla trazione misurata su fibre impregnate (ASTM D2343)

**Modulo di trazione misurato su fibre impregnate (ASTM D2343)

***Resistenza delle fibre misurata dopo un'esposizione prolungata
in un ambiente ad alta acidità (pH<3)

* Tensile strength measured on impregnated strands (ASTM D2343)

** Tensile modulus measured on impregnated strands (ASTM D2343)

***Roving strength measured after prolonged exposure
to acid environments (pH<3)

Questi risultati possono essere classificati come 1) miglioramento dell'adesione interfacciale fibre/resine e 2) modificazione della composizione della fibra vetrosa.

1. Migliore adesione interfacciale fibra/resina

Un approccio personalizzato che prevede lo sviluppo di nuovi prodotti d'impregnazione per processi di

compositi mirati, quale l'infusione con sacco a vuoto o lo stampo per compressione delle termoplastiche a fibra lunga, e per resine specifiche quali le termoindurenti

ite processes such as vacuum infusion or long fiber thermoplastics compression molding, and for specific resin systems such as epoxy ther-

mosets or nylon thermoplastics, has largely displaced the development of legacy multi-compatible products that provide a one-for-all solution.

epossidiche o le termoplastiche di nylon, ha messo fuori campo lo sviluppo di prodotti tradizionali multi-compatibili che offrono una soluzione unica. Un esempio di questa tendenza è l'impiego di prodotti in vetroresina di prestazione superiore destinati all'industria automobilistica per i componenti sotto scocca ed altre applicazioni semistrutturali. La messa a punto dei rinforzi a fibra lunga di nylon dotati di notevoli migliorie nelle proprietà di resistenza alla flessione e all'urto è un caso specifico meritevole di interesse (fig. 2). Esempi simili sono reperibili nell'area delle termoplastiche per l'industria.

Queste migliorie apportate alla prestazione interfaciale sono dovute ad una combinazione di fattori che comprendono una migliore protezione della superficie del rinforzo grazie ai processi intermedi (ad es. tessitura), la migliore prestazione bagnante della superficie della fibra e la maggiore solubilità in impregnazione e adesione con resine polimeriche specifiche, utilizzando agenti filmogeni e promotori di adesione di qualità avanzata. La qualità superiore dell'interfaccia permette inoltre un sensibile incremento della ritenzione della resistenza alle forze di taglio, a vantaggio della gestione delle quantità di re-

sina richieste dal composito e riducendo altresì la probabilità della formazione di vuoti durante il processo produttivo del composito.

2. Modificazione della composizione del vetro

La seconda tecnica adottata per ottimizzare le proprietà meccaniche si è basata sulla modificazione della composizione del vetro. Un esempio recente di questo approccio riguarda lo sviluppo di una fibra di vetro e fibre di vetroresina ad alto modulo elastico (tipo R Glass) che presentano un modulo di trazione superiore del 10-15% relativamente all'E-Glass. Queste fibre vetrose sono commercializzate

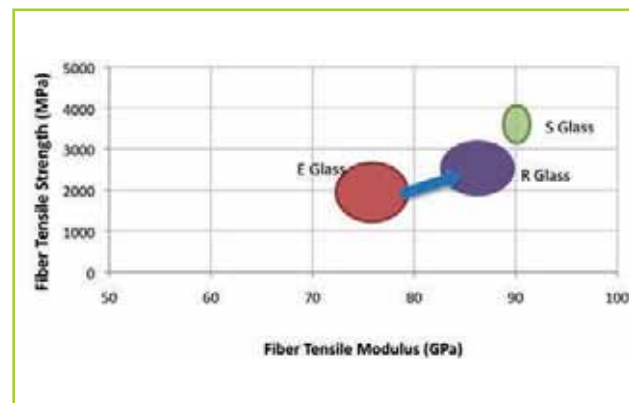


Fig. 3 Panoramic rinforzi in fibra di vetro. Resistenza alla trazione contro evoluzione del modulo dall'E-Glass (alta e bassa quantità di boro) all'S-Glass
Glass fiber reinforcement landscape. Tensile strength vs. tensile modulus evolution from E-Glass (high and low boron) to S-Glass

con applicabilità diretta per ridurre i pesi come richiesto dai mercati dell'industria dei trasporti e dell'energia (fig. 3). I prodotti di futura generazione non solo dovranno soddisfare i severi requisiti meccanico-prestazionali di un cliente di base esigente, ma dovranno essere anche competitivi dal punto di vista dei costi nel raffronto con altri rinforzi alternativi. Il perfezionamento delle proprietà di base della fibra

si traduce nel trasferimento di queste nella struttura in composito secondo le regole delle miscele (micromechanica dei compositi). La superiore densità della fibra, della resistenza alla trazione e del modulo esercita un effetto diretto sul composito finito indipendentemente dalla frazione di volume della fibra ottenuto e dal processo produttivo (fig. 4). Ciò fornisce una nuova modalità di lavoro ai pro-

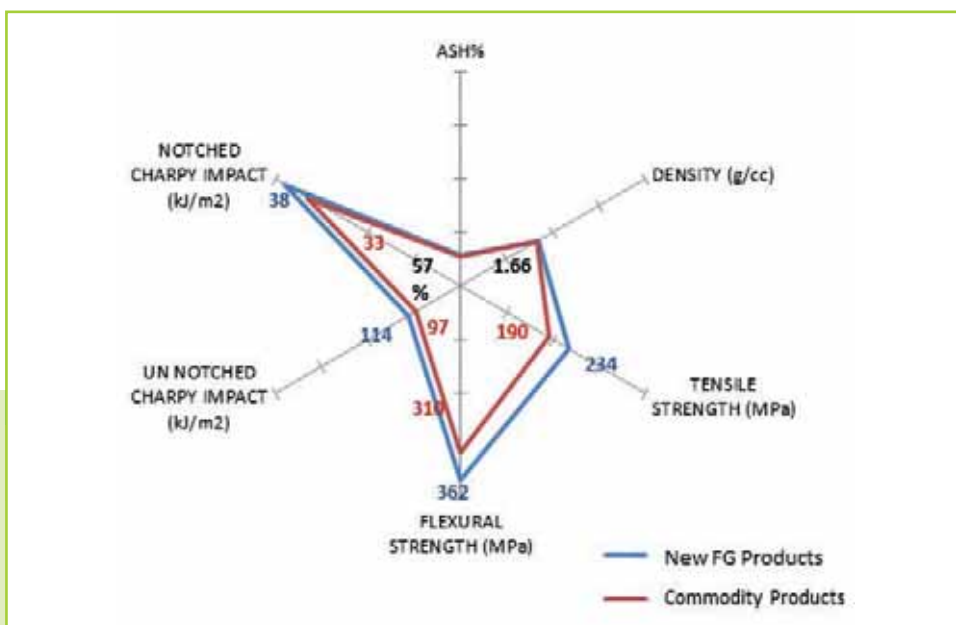


Fig. 2 Nuovi rinforzi in fibra di vetro specifici di nylon per applicazioni LFT contro prodotti di consumo (Fonte: J Serrano, SPE ACCE 10/2012)
New nylon specific glass reinforcements for LFT applications vs. commodity products (Source: J Serrano, SPE ACCE 10/2012)

An example of this trend is the use of higher performance fiber glass products for the automotive industry in under-hood components and other semi-structural applications. The development of nylon grade long fiber reinforcements with considerable improvements in flexural and

impact properties is a specific case in point (Fig. 2). Similar examples can be found on the thermoset side of the industry. These improvements in interfacial performance are due to a combination of factors including better protection of the reinforcement surface through intermediate proc-

esses (e.g. weaving), enhanced fiber surface wetting performance, and better sizing solubility and adhesion with specific polymer resins through the use of improved film formers and adhesion promoters. The enhancement of interface quality also enables sizeable increases in shear strength retention, al-

lows for better management of the resin demand in the composite, and reduces the likelihood of void formation during the composite manufacturing process.

2. Modifications to glass composition

The second approach to optimizing mechanical properties has been through the modification of glass composition. A recent example of this trend is the industry wide development of a high modulus elasticity glass fiber and fiberglass rovings (R Glass types) that exhibit 10%-15% higher tensile modulus relative to E-Glass. These glass fibers have been

commercialized with direct applicability for light weighting efforts sought in transportation and energy markets (Fig. 3). These next generation products not only meet the stringent mechanical performance requirements of a demanding customer base but are also cost competitive with other reinforcement alternatives. An increase in basic fiber properties is transferred into the composite structure in a manner consistent with the rule of mixtures (micromechanics of composites). Improvements in fiber density, tensile strength and modulus translate into the finished composite regardless

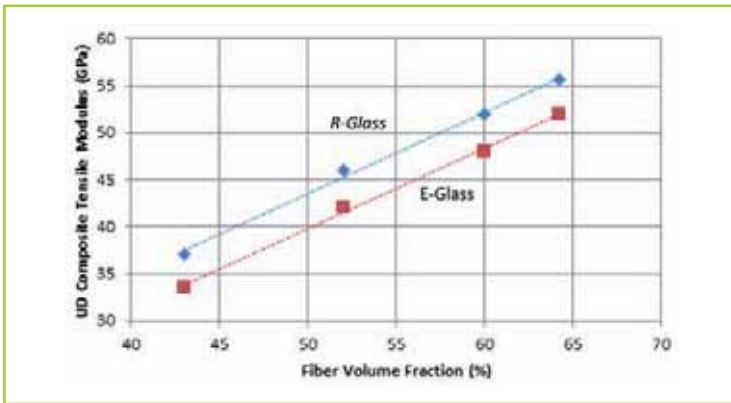


Fig. 4 L'alta densità della fibra e la nuova composizione della fibra di vetro aumentano la rigidità del composito. Da: test interni PPG (i valori rappresentano la media di 5 campioni)

High fiber volume fraction composites and new glass fiber compositions enable higher composite stiffness. Source: PPG internal test data (values represent average of 5 specimens)

gettisti che mirano ad ottenere rinforzi dai costi contenuti e con una maggiore rigidità specifica, pronti come sono a raccogliere le sfide relative ai materiali strutturali in ambito industriale per promuovere l'ulteriore crescita delle applicazioni dei compositi.

Migliore resistenza agli agenti chimici

La prestazione offerta dai compositi E-Glass in ambienti neutri o

debolmente alcalini, ha una lunga storia di successi in vari ambiti lavorativi chimico/industriali [2], come è stato dimostrato dal largo impiego nelle taniche di stoccaggio e condotte nell'industria chimica e dalle applicazioni per condotte e stack liner nell'industria produttrice di energia [3].

Per ambienti ad alto tasso di acidità ($\text{pH} < 3$) l'ampio sviluppo industriale di fibre vetrose a basso contenuto o del tutto esenti da boro ha dato prova di un notevole miglioramento della

of the achieved fiber volume fraction and the manufacturing process (Fig. 4). This provides a new tool for designers looking for low cost/ higher specific stiffness reinforcements to address the structural challenges of the industry and will result in further growth of composite applications.

Improvements in Chemical Resistance

The performance of E-Glass composites in neutral and weak alkaline environments has a long track of success in various chemical/industrial settings [2], as demonstrated by extensive use in storage tanks and piping in the chemicals industry, as well as in applications

for ductwork and stack liners in the power industry [3]. For strongly acidic environments ($\text{pH} < 3$), the industry wide development of low boron and boron free glass fibers has demonstrated substantial corrosion performance improvements. It is widely known that strong acids rapidly degrade conventional high boron glass fibers by dissolving and displacing critical components present in the glass network (B, Mg, Ca, Na, e.g.). This process gradually erodes the fiber structure and reduces the strength of the filaments, greatly affecting the load bearing capability of the reinforcement. Comprehensive strength retention studies performed on various glass rovings exposed to a variety of corrosive solutions have shown





resistenza alla corrosione. È noto ai più che gli acidi forti degradano rapidamente le fibre di vetro convenzionali contenenti alte quantità di boro dissolvendo e rimuovendo i componenti critici presenti nel reticolo vetroso (ad es. B, Mg, Ca, Na).

Questo processo erode gradualmente la struttura della fibra riducendo la tenacità dei filamenti e influenzando in modo considerevole sulla portata del carico dei rinforzi.

Gli studi compiuti sulla ritenzione della tenacità su varie fibre vetrose esposte

a diverse soluzioni corrosive hanno dimostrato che la resistenza alla trazione della fibra può essere conservata per un periodo di durata maggiore in ambienti fortemente acidi, nei casi in cui la quantità di boro nel vetro sia a livello 0 o quasi 0.

Quanto detto vale sia per il

vetro esente da boro che per il vetro ad alto modulo (fig. 5).

Migliore termoresistenza

La termoresistenza caratterizzata dal punto di rammollimento del vetro ha limitato l'uso dell'E-Glass tradizionale per applicazioni più esigenti quali quella dei silenziatori. L'ultima generazione di vetro esente da boro presenta un punto di rammollimento molto più alto rispetto all'E-Glass tradizionale. Questa proprietà avanzata apre nuove porte alle termoapplicazioni per la gestione del calore e del rumore, un tempo non presa in considerazione fra le possibilità di utilizzo delle fibre E-Glass. Applicazioni quali i sistemi isolanti delle alte temperature per silenziatori e condotte sono ormai possibili grazie all'avvento di questi rinforzi alternativi di alto valore.

Conclusioni

La prestazione offerta dai compositi in fibra di vetro sta evolvendo in modo positivo e questo progresso è stato reso possibile dalla crescita dell'industria dei compositi, dallo sviluppo dei nuovi prodotti in vetroresina e dalla creatività dei progettisti dei compositi. Di conseguenza, i compositi in fibra di vetro continuano a godere di una posizione privilegiata nel mondo della plastica rinforzata, in quanto rispondono efficacemente alle esigenze dell'utilizzatore, a quelle di natura operativa, al mutamento delle normative e all'incentivazione di prodotti sostitutivi. Nel prossimo decennio le applicazioni dei compositi trarranno sicuramente beneficio da queste nuove tendenze della tecnologia delle fibre ampliando gli orizzonti di nuovi campi di applicazione.

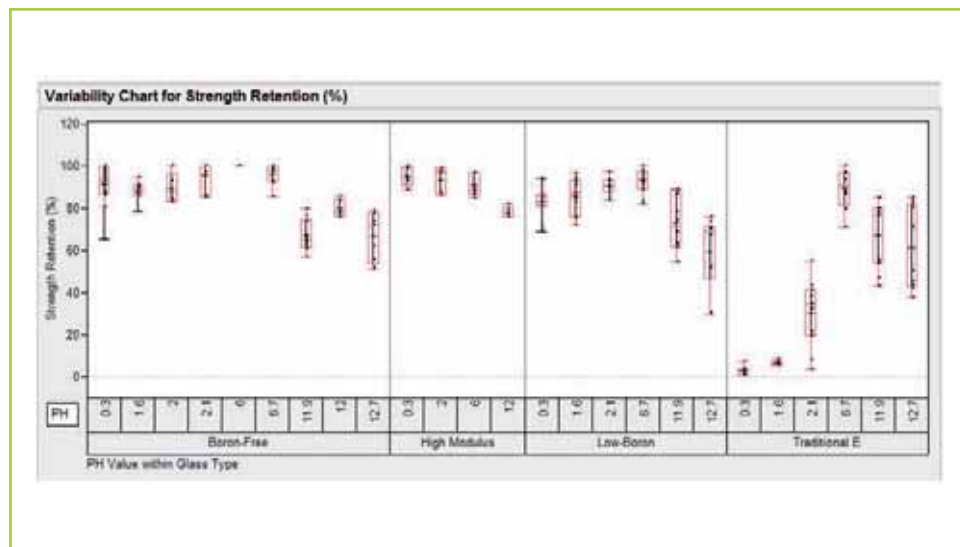


Fig. 5 Ritenzione sulla tenacità del roving di fibra di vetro al variare del pH per diverse famiglie di vetro (giallo - acidi; verde - neutro; blu - alcalino). Tempo di esposizione = 7 giorni.

Fonte: Test interni PPG

Fiber glass roving strength retention at varying pH for several glass families (yellow – acidic; green – neutral; blue – alkaline). Exposure time = 7 days. Source: PPG Internal test data



TECHNOLOGIES

that the tensile strength of the fiber can be retained for far longer in strongly acidic environments when boron levels in the glass are at or near zero. This holds true for both boron-free glass and high modulus glass (Fig. 5).

Improved Thermal Resistance

Thermal resistance as characterized by softening point of the glass has limited the use of traditional E-Glass in more demanding insulation applications such as mufflers. The latest generation of boron-free glasses exhibit significantly higher soften-

ing points than traditional E-Glass. This enhanced property opens opportunities in thermal applications for heat and sound management not previously considered suitable for traditional E-Glass fibers. Applications such as high temperature insulation for mufflers and high temperature ducting are now possible with the advent of these high value reinforcement alternatives.

Conclusions

The performance of glass fiber composites is evolving in positive ways. This evolution is afforded by the growth of

curriculum vitae

Juan Camilo Serrano è un Senior Research Associate di PPG Fiber Glass Science and Technology. Ha più di dieci anni di esperienza nell'industria dei compositi.

Juan Camilo Serrano is a Senior Research Associate with PPG Fiber Glass Science and Technology. Mr. Serrano has over 10 years of experience in the composites industry.

James C. Watson è Direttore Associato di Fiber Glass Science and Technology; vanta più di 30 anni di esperienza nell'area dello sviluppo dei prodotti in vetroresina e nell'industria dei compositi.

James C. Watson is an Associate Director of Fiber Glass Science and Technology. Mr. Watson has over 30 years of experience in fiber glass product development and the composites industry.

the composites industry, the development of new fiber glass products and the creativity of composite designers. Consequently, glass fiber composites continue to occupy a strong position within the reinforced plastics landscape, effectively responding to demands from end users, the competitive nature of the business, changes in the regulatory environment and the growth of other substitute products. The next decade

of composite applications is certain to benefit from these new trends in fiber technology and likely to lead towards new applications.

References

[1] S. Mazumdar. Growth Opportunities: Materials innovation will drive composite usage to new heights. High Performance Composites. 05-2012

[2] P. Gu. PPG Lake Charles. Over 30 years of FRP experience. ACMA Chemical Processing Symposium. Managing corrosion with non metallic. May 2012.

[3] T. Johnson, D. Kelley and M. Stevens. The rapid growth of FRP in FGD systems. Ashland Performance Materials. 2011

This is an excerpt from a technical presentation given at ACMA's Composites 2013.