

# RESISTENZA A DELAMINAZIONE DI MATERIALI COMPOSITI IN FIBRA DI CARBONIO E RESINA EPOSSIDICA AL VARIARE DELLE CONDIZIONI DI RETICOLAZIONE

A. Anini<sup>a</sup>, R. Frassinè<sup>a</sup>, G. Manni<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano*

<sup>b</sup>*Wally Yachts*

## SOMMARIO

L'innescò e la propagazione di fratture interlaminari è una fra le principali cause di danneggiamento dei materiali compositi. Nell'industria nautica questo tipo di danneggiamento risulta piuttosto frequente, a seguito di impatti, sovrasollecitazioni o errata progettazione.

Questo lavoro presenta i risultati di uno studio effettuato sull'influenza delle condizioni di reticolazione e del tipo di materiale sulla resistenza alla nucleazione e propagazione di un difetto interlaminare in materiali compositi preimpregnati di fibra di carbonio unidirezionale e resina epossidica utilizzati nell'industria nautica. Sono stati approfonditi in particolare l'effetto della velocità di raffreddamento al termine del ciclo di reticolazione e la percentuale di resina nel laminato, al fine di ottimizzare i cicli di reticolazione attualmente utilizzati nella lavorazione di questi materiali. Sono state effettuate prove in modo I e in modo II per poter valutare l'influenza dei parametri considerati secondo diversi meccanismi di frattura.

## ABSTRACT

Interlaminar fractures are among the most common life-limiting damages encountered in the structure of composite materials. In the nautical industry, delamination is a rather frequent problem, due to impacts, overloads or inadequate design.

This paper presents the results of a study of the influence of curing cycle conditions and of the kind of material in use on interlaminar fracture toughness of epoxy resin and carbon fibre prepreg composite materials used in nautical industry. The effects of cooling rate at the end of curing cycle, and the resin content in volume in the laminate have been analyzed in detail, to optimize the working parameters used for these materials. Mode I and mode II tests have been made in order to assess the material properties in various fracture mechanisms.

## 1. INTRODUZIONE

L'alta anisotropicità e la geometria di molte componenti realizzate in materiali compositi fanno sì che la delaminazione sia una delle principali cause di danneggiamento che spesso porta a sensibili riduzioni di resistenza e rigidità della struttura. Come noto, i materiali in genere, ed in particolare i materiali compositi, sono sede di difetti, microcavità, inclusioni, disuniformità strutturali che ne pregiudicano il comportamento meccanico nel tempo. Queste imperfezioni, che possono non avere diretta influenza sulle proprietà meccaniche quali la resistenza a trazione o la rigidità del materiale, possono, tuttavia, fungere da punto di innescò per estese delaminazioni; è sufficiente, infatti, una compressione nel piano del laminato perché possa innescarsi e propagare una frattura interlaminare, ovvero una frattura che si sviluppa all'interfaccia tra due lamine adiacenti. Molti di questi difetti sono di origine tecnologica, quindi derivano da errori nel processo di produzione; altri si generano durante il trasporto o il montaggio, durante i quali il materiale può essere sollecitato da sforzi differenti per direzione e intensità rispetto a quelli per i quali era stato progettato, come impatti sulla superficie; altri

ancora possono derivare da errori di progettazione o carichi accidentali. Ne consegue che lo studio e l'ottimizzazione delle condizioni e dei parametri del ciclo di reticolazione, può influire notevolmente sulle caratteristiche meccaniche del materiale.

Durante la propagazione della frattura interlaminare vi sono diverse componenti che intervengono nella determinazione dell'energia totale di frattura; attraverso il controllo dei parametri di processo e di alcune caratteristiche del materiale è possibile agire su queste componenti per promuovere un aumento della resistenza a delaminazione. In questo lavoro sono state effettuate prove DCB (Double Cantilever Beam), e ELS (End Loaded Split) al variare di alcune condizioni di processo e dei materiali esaminati.

## 2. DETTAGLI SPERIMENTALI

Parallelamente allo sviluppo e alla diffusione dei materiali compositi sono state sviluppate differenti prove per la caratterizzazione della resistenza a frattura di tali materiali. Queste prove vengono suddivise a seconda del tipo di carico applicato (modo I, modo II, modo III, modo misto) e dell'orientazione e del tipo di fibre (continue o discontinue) rispetto al piano di propagazione della cricca.

### Modo I

Per valutare la resistenza a delaminazione in modo I sono state effettuate prove DCB, seguendo la norma ISO 1502431 [1].

Il tasso di rilascio di energia è stato calcolato utilizzando la formula:

$$G_I = \frac{3}{2} \frac{Pu}{B(a + \Delta)}$$

dove  $P$  è il carico applicato,  $u$  lo spostamento del punto di applicazione del carico,  $B$  la larghezza del provino,  $a$  la lunghezza di cricca e  $\Delta$  un fattore di correzione che tiene conto della cedevolezza del campione.

Per calcolare il valore del tasso di rilascio dell'energia al momento dell'innescare della frattura è stato considerato il punto sulla curva carico spostamento in cui l'andamento non è più lineare (NL). Sono state effettuate delle prove preliminari per valutare l'effetto di una precricca di lunghezza 5 mm da realizzare prima della prova, come indicato nella norma; dal momento che non sono state riscontrate differenze nei valori ottenuti con o senza la precricca, questa procedura non è stata applicata.

La geometria dei provini è mostrata in Fig. 1.

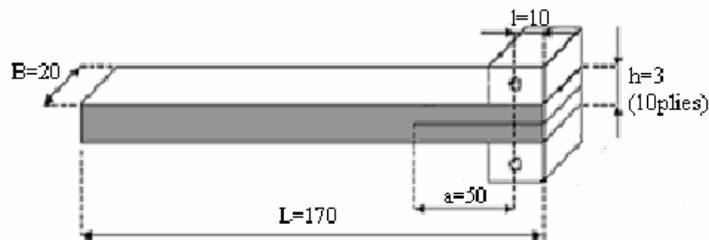


Figura 1. Dimensioni del provino DCB (mm)

### Modo II

Fra le differenti geometrie proposte per le prove modo II è stata scelta la geometria End Loaded Split (ELS). Sviluppata presso la Texas A M University, è stata adottata dal Technical Committee dell'ESIS, che l'ha sottoposta a numerosi round robin e ha pubblicato una bozza di protocollo di prova [2]. Per l'analisi della prova ci si è basati sulla teoria della trave corretta e modificata [3]. Per il calcolo del tasso di rilascio di energia ( $G_{II}$ ) è stata utilizzata la formula seguente:

$$G_{II} = \frac{9}{4} \frac{P^2 a^2}{B^2 (h/2)^3 E_1}$$

dove  $P$  è il carico applicato,  $a$  la lunghezza della cricca,  $B$  la larghezza del provino,  $h$  lo spessore del provino e  $E_f$  il modulo elastico in direzione delle fibre.

Affinché il difetto durante la prova non propagasse in modo instabile il rapporto  $a/L$  è stato mantenuto pari a 0,55.

Particolare attenzione è stata posta nella realizzazione del difetto iniziale; come è noto i valori del tasso di rilascio di energia all'innescio del difetto risultano maggiori se non viene eseguita una precricca nel materiale, portando, di conseguenza ad una sovrastima della resistenza alla frattura interlaminare. Inoltre l'energia di frattura varia anche al variare del tipo di precricca indotta nel provino, a seconda che questa sia realizzata in modo I, II o misto. Nel presente lavoro è stata eseguita una precricca in modo misto su tutti i provini ELS.

Il valore del tasso di rilascio dell'energia all'innescio è stato calcolato utilizzando, come per le prove in modo I, il punto NL sulle curve carico-spostamento.

I provini sono stati realizzati come mostrato in Fig. 2. Il provino è incastrato dal lato sul quale non è presente l'intaglio e il carico è applicato dal lato opposto in modo da sottoporre il provino a flessione.

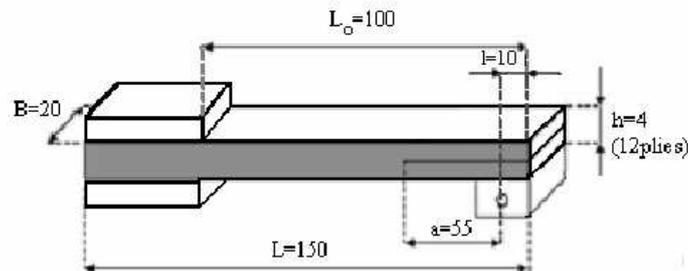


Figura 2. Dimensioni del provino ELS (mm)

## 2.1 Materiali

Nel presente lavoro sono stati utilizzati due tipi di materiali compositi preimpregnati a matrice epossidica e fibre di carbonio continue e unidirezionali: SE 84, prodotto da SP (di seguito denominato A) e MTM57, prodotto da ACG (di seguito denominato C). La percentuale in volume di fibra nei preimpregnati è pari al 63%, e grammatura (massa per unità di superficie) pari a  $300 \text{ g/m}^2$ . È stato caratterizzato anche un differente tipo di SE 84 (di seguito nominato B) con grammatura  $450 \text{ g/m}^2$ , che presentava, quindi, uno spessore di lamina maggiore. Utilizzando lamine con diverso spessore si ottengono infatti laminati con proprietà differenti, e quindi una diversa resistenza alla frattura per delaminazione.

È stato, inoltre, studiato l'effetto della diversa composizione della resina sulla resistenza alla frattura interlaminare confrontando i materiali SE 84 e MTM57, che provenendo da differenti aziende avevano diversa formulazione della matrice. I materiali sono stati confrontati a pari grammatura ( $300 \text{ g/m}^2$ ).

## 2.2 Condizioni di preparazione

Sono state realizzate delle lastre unidirezionali per laminazione manuale sovrapponendo 10 lamine per i provini DCB e 12 lamine per i provini ELS, al fine di raggiungere gli spessori indicati. Tra le due lamine centrali è stato posizionato, per una lunghezza di 60 mm per i DCB e 65 mm per gli ELS, un film di PTFE dello spessore di  $70 \mu\text{m}$  per generare la delaminazione iniziale (starter film).

Per la compattazione e la reticolazione del materiale è stata utilizzata la tecnologia del sacco da vuoto: è stata utilizzata una lastra di vetro come base, sulla quale è stato disteso un foglio di alluminio. Sul provino, da entrambi i lati, è stato posto un foglio di peel-ply, utilizzato per permettere di staccare agevolmente il provino da tutte le componenti del sacco; è stato quindi posizionato un film forato, la cui densità di fori può variare, al fine di regolare l'estrazione di resina dal campione durante la reticolazione in forno. Sopra di esso è stato applicato un panno assorbente (bleeder) per intercettare la resina persa dal materiale. Il tutto è stato chiuso in un sacco costituito da un film di poliammide sigillato con un apposito nastro sui bordi della lastra. In un punto sul bordo della lastra è stata applicata una valvola collegata alla pompa da vuoto. Prima del ciclo di reticolazione è stata applicata una pressione relativa di  $-0,8 \text{ bar}$  al sacco per circa un'ora per favorire la compattazione delle lamine. Come ciclo base di reticolazione è stato utilizzato quello suggerito dal produttore di preimpregnato.

È stato sperimentato anche un secondo ciclo al fine di valutare l'influenza della velocità di raffreddamento sulle proprietà del materiale. Il riscaldamento da temperatura ambiente fino a  $85^\circ\text{C}$ , avviene a velocità di riscaldamento costante e ha una durata di due ore; si mantiene poi la

temperatura costante per dieci ore per permettere la completa reticolazione della resina. Il raffreddamento è stato effettuato secondo due modalità:

- spegnendo il forno e lasciando che il materiale a l suo interno subisse un raffreddamento naturale.
- immergendo in acqua e ghiaccio il provino.

Per studiare l'effetto della percentuale di resina nel materiale è stata impostata una differente pressione relativa all'interno del sacco e sono stati utilizzati diversi tipi di film forato, che avendo una diversa densità di fori sulla superficie, hanno regolato il flusso di resina dal campione verso l'esterno. Sono stati realizzati tre diversi materiali, con percentuale di resina in volume di 27, 33 e 36%. Nel primo caso il film forato aveva un numero elevato di fori, e la pressione relativa nel sacco è stata di  $-0,8$  bar, nel secondo caso il film aveva meno fori e la pressione relativa è stata di  $-0,35$  bar e nel terzo caso il film era il medesimo del caso precedente, ma la pressione relativa è stata di  $-0,2$  bar.

### 2.3 Parametri di prova

Per le prove DCB è stato utilizzato un dinamometro elettromeccanico Instron 1121; la prova è stata condotta a velocità di spostamento costante e pari a 5 mm/min. Il provino è stato portato a completa rottura. Per le prove ELS si è utilizzato un dinamometro elettromeccanico Instron 1185; la precricca è stata eseguita in modo misto I e II con velocità di spostamento costante pari a 1 mm/min ed è stata fatta propagare per circa 4 mm. La prova è stata condotta a velocità di spostamento costante pari a 1 mm/min; la prova è stata interrotta quando la cricca ha raggiunto un avanzamento pari a 100 mm. In entrambi i casi tutta la prova è stata videoregistrata in modo da poter, in seguito, ottenere l'avanzamento della cricca e correlarne i valori con quelli del carico applicato.

## 3. RISULTATI

### 3.1 Spessore della lamina

stata misurata in laboratorio la differenza di resistenza a delaminazione al variare dello spessore delle lamine di preimpregnato per i materiali A e B. I laminati sono stati realizzati con uguale numero di lamine (10), e questo ha portato, data la maggiore grammatura del materiale B, a differenze di spessore tra le due lastre (3,2 mm per il materiale A e 4 mm per il materiale B). Dai valori di carico e spostamento ottenuti dalle prove in modo I, si nota l'avanzamento regolare della cricca in entrambi i materiali. Nonostante la differenza di spessore sia solamente di 0,8 mm, vi è un consistente incremento dei carichi raggiunti all'aumentare dello spessore della lamina. Infine, il carico raggiunge il massimo nel punto NL per il materiale A, mentre aumenta ancora dopo il termine del tratto lineare per il materiale B.

A partire dalle curve carico-spostamento sono state ricavate le curve di resistenza per i due materiali (Fig. 3)

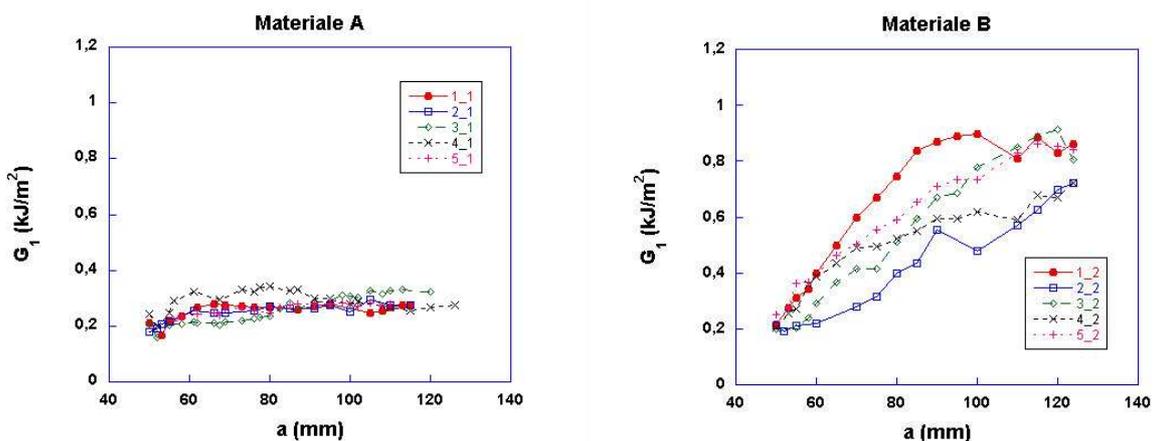


Figura 3. R-curves per il materiale A e per il materiale B

L'andamento dell'energia di frattura al propagare del difetto è evidentemente differente; il materiale A, non mostra incremento di energia, mentre il materiale B arriva a valori di energia decisamente superiori rispetto a quelli misurati all'innescò dopo 70 mm di propagazione della delaminazione. Si deve osservare, tuttavia, che durante le prove il materiale B ha mostrato una maggiore evidenza di

fibre bridging. L'energia di innesco della cricca è risultata la stessa per i due materiali, nonostante la differenza di comportamento all'avanzare della delaminazione.

### 3.2 Materiale

Sono stati confrontati i materiali A e C; le caratteristiche delle fibre di carbonio sono le stesse nei due casi, mentre ciò che varia è il tipo di resina epossidica usata come matrice. Dalle curve carico-spostamento ottenute si evidenzia che il materiale A raggiunge carichi e spostamenti molto inferiori al materiale C. La propagazione della cricca dei due materiali è simile: non si hanno fenomeni di instabilità e l'avanzamento è piuttosto regolare. Al termine del tratto elastico lineare in entrambi i materiali si può notare con chiarezza il punto in cui il difetto inizia a propagare nel materiale, coincidente con una brusca caduta di carico.

Le R-curve mostrano andamenti molto differenti per i due materiali (Fig. 4):

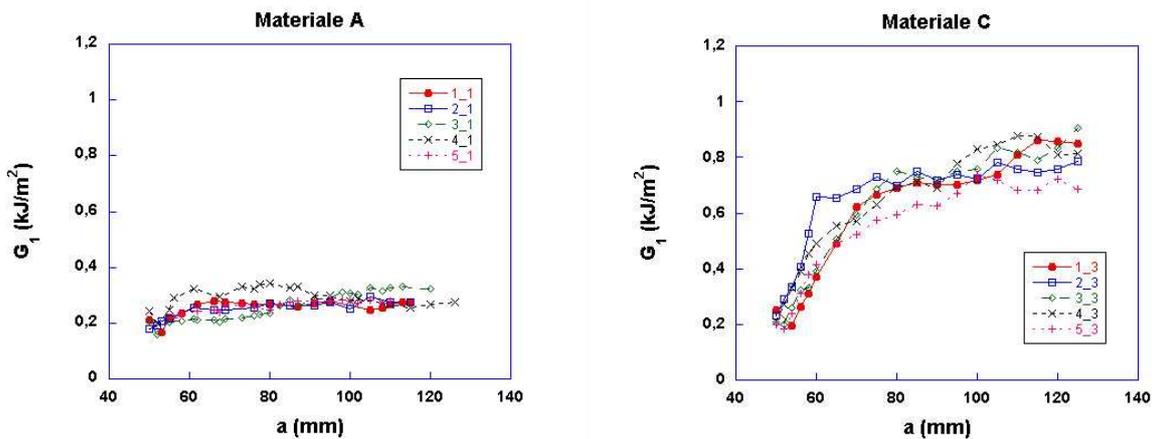


Figura 4. R-curve per il materiale A e per il materiale C

Pur risultando la tenacità all'innesco simile per i due materiali e pari a circa 0,2 kJ/m<sup>2</sup>, il materiale C (Fig. 4) raggiunge valori di energia quattro volte maggiori rispetto a quelli del materiale A all'avanzare della delaminazione. Durante la prova, il materiale A ha presentato fibre bridging in maniera decisamente minore rispetto al materiale C.

### 3.3 Velocità di raffreddamento

L'effetto della velocità di raffreddamento al termine del ciclo di reticolazione è stata studiata sia con prove DCB, sia con prove ELS. Le prove sono state condotte sul materiale C, ottenuto mediante il ciclo di reticolazione standard, mentre il materiale raffreddato bruscamente è stato definito materiale C-R. Dalle curve carico-spostamento si rileva che il materiale C-R raggiunge carichi maggiori, mentre l'andamento è simile per i due materiali.

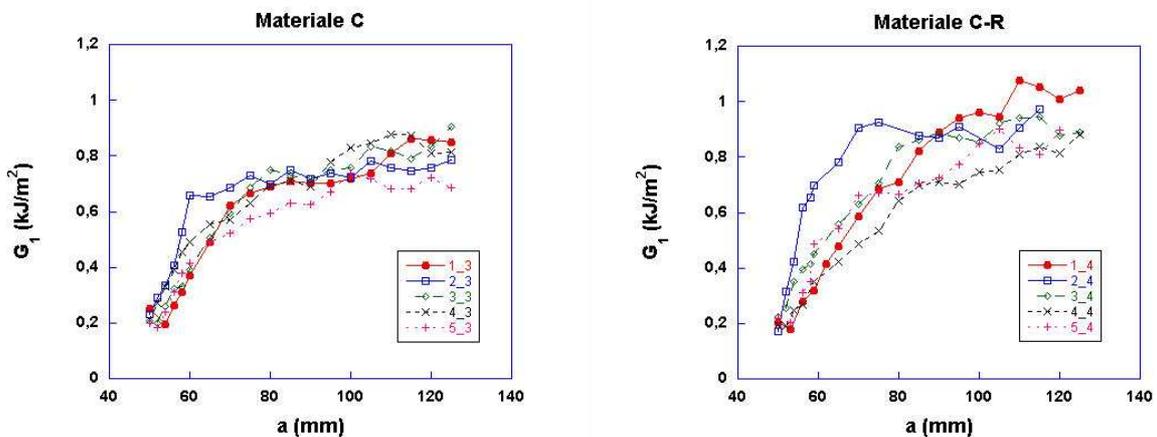


Figura 5. R-curve per il materiale C e per il materiale C-R

Per quanto riguarda la tenacità a frattura, il materiale C-R raggiunge valori di energia maggiori rispetto al materiale ottenuto mediante il ciclo standard. Inoltre nel materiale raffreddato bruscamente i valori massimi del tasso di rilascio di energia vengono raggiunti per valori di lunghezza di delaminazione inferiori rispetto al materiale C (Fig. 5).

Nelle prove ELS l'avanzamento della cricca è avvenuto in modo instabile; il difetto iniziale ha propagato istantaneamente per tutta la lunghezza del provino. Di conseguenza non è stato possibile ricavare una curva di resistenza, ma solamente il valore dell'energia critica, all'innescò della fattura. Questo è stato pari a  $0,98 \text{ kJ/m}^2$  per il materiale C, mentre a  $1,14 \text{ kJ/m}^2$  per il materiale C-R; di conseguenza anche per il modo II il materiale C-R presenta una maggiore resistenza rispetto al materiale C.

### 3.4 Percentuale di resina

Variando le condizioni di processo e i materiali impiegati per realizzare il sacco da vuoto sono stati ottenuti tre materiali con diverso contenuto di resina (27%, 33% e 36% in volume), di seguito denominati materiale C27, materiale C33 e materiale C36.

Le curve carico-spostamento mostrano che all'aumentare della percentuale di resina aumenta il carico massimo raggiunto e la propagazione della cricca è controllata.

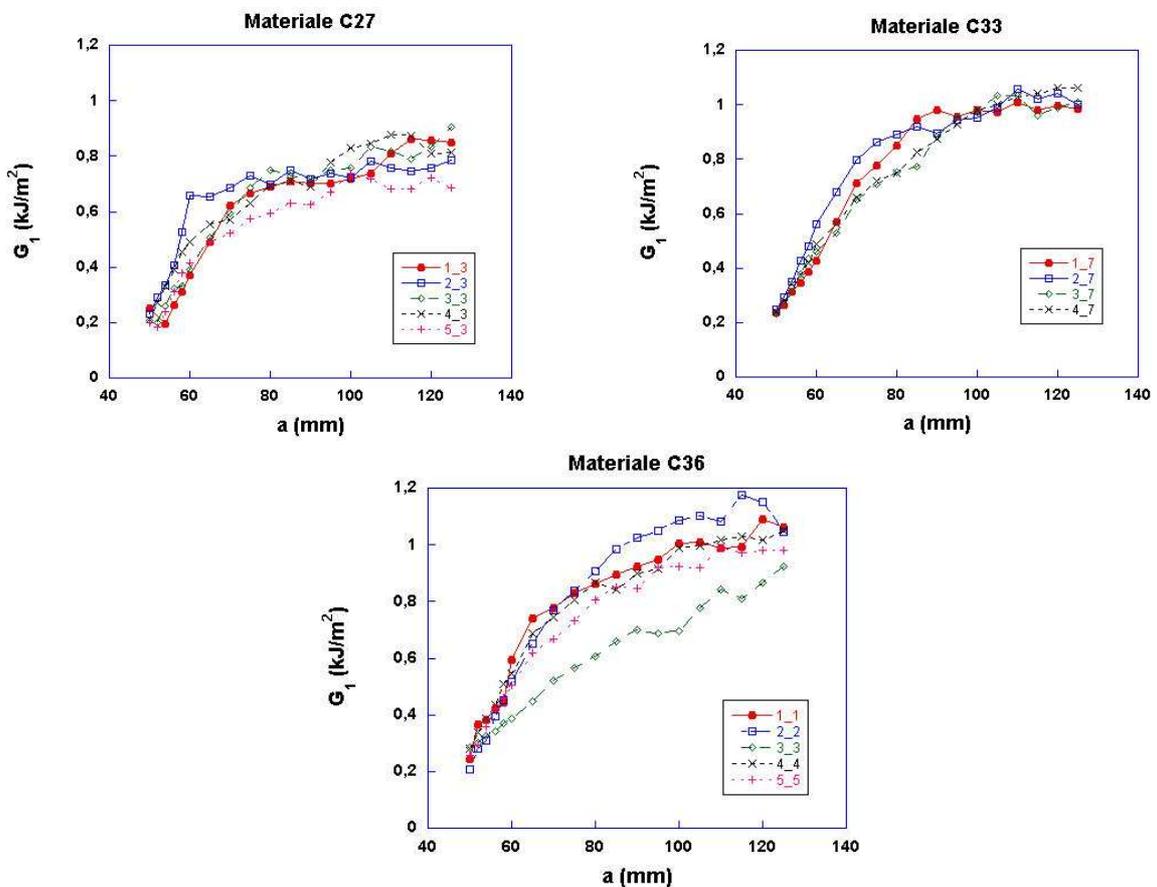


Figura 6. R-curve per il materiale C27, il materiale C33 e il materiale C36

Le curve di resistenza a propagazione (Fig. 6) mostrano un aumento della resistenza all'innescò e alla propagazione all'aumentare del contenuto di resina. L'effetto più significativo si osserva nel passaggio dal 27 al 33% di resina in volume.

Per quanto riguarda le prove in modo II, l'effetto dell'aumento della percentuale di resina è opposto rispetto a quello osservato per le prove in modo I, con una diminuzione dell'energia di frattura all'innescò, all'aumentare della percentuale di resina, che passa da  $0,98 \text{ kJ/m}^2$  per il materiale C27 a  $0,84 \text{ kJ/m}^2$  per il materiale C36.

In Tabella 1 è presentato l'elenco dei valori del tasso di rilascio dell'energia all'innesco della delaminazione e i massimi raggiunti durante la propagazione; in particolare si può notare come l'unica variazione sull'energia di frattura all'innesco sia dovuta all'aumentare del contenuto di resina, mentre negli altri casi l'eventuale incremento della resistenza a delaminazione sia dovuto a fenomeni dissipativi che si sviluppano durante la frattura e rilevabili, di conseguenza, solo attraverso i valori massimi.

Tabella 1. Valori dell'energia di frattura all'innesco della propagazione e massimi

	Prove DCB		Prove ELS
	Energia di frattura all'innesco [kJ/m <sup>2</sup> ]	Energia di frattura massima [kJ/m <sup>2</sup> ]	Energia di frattura all'innesco [kJ/m <sup>2</sup> ]
<b>Materiale A</b>	0,21	0,32	/
<b>Materiale B</b>	0,22	0,93	/
<b>Materiale C</b>	0,22	0,84	0,98
<b>Materiale C-R</b>	0,21	0,96	1,14
<b>Materiale C27</b>	0,22	0,84	0,98
<b>Materiale C33</b>	0,24	1,02	/
<b>Materiale C36</b>	0,27	1,06	0,84

#### 4. DISCUSSIONE

Il lavoro svolto ha permesso di valutare quantitativamente l'effetto di diversi parametri del processo di reticolazione sulla resistenza alla frattura interlaminare sia all'innesco della cricca, che in condizioni di propagazione della cricca.

Non sono stati osservati effetti significativi delle condizioni di processo sulla resistenza a frattura all'innesco della cricca, e questo può essere attribuito al fatto che la tenacità del materiale si sviluppa successivamente per effetto di fenomeni di danneggiamento che si sviluppano durante la fase di propagazione. Per quanto riguarda quest'ultima fase particolare importanza può essere attribuita al fenomeno del fibre bridging che è stato osservato con maggiore evidenza all'aumentare del valore di energia di propagazione. Questo fenomeno è spesso associato in letteratura alla formazione di una diffusa zona di danneggiamento che si può estendere anche al di fuori del piano interlaminare, dando origine alla formazione di numerose cricche (multiple cracking). È stato osservato che questi fenomeni si manifestano in modo più rilevante all'aumentare dello spessore della lamina, all'aumentare della velocità di raffreddamento al termine dei cicli di polimerizzazione e all'aumentare del contenuto di resina.

È noto dalla letteratura che l'aumento della velocità di raffreddamento può ridurre la resistenza dell'interfaccia fibra-matrice, mentre aumentano l'entità degli sforzi residui e la tenacità della matrice. Quest'ultimo contributo è ritenuto essere quello più significativo per la resistenza a delaminazione soprattutto in modo I e il comportamento osservato conferma questa interpretazione [4].

L'effetto del contenuto di resina è invece direttamente associato a un aumento dello spessore dello strato di resina sul piano interlaminare, che permette un maggiore sviluppo della zona plastica nell'intorno dell'apice della cricca. Questa ipotesi è confermata dal fatto che questo è l'unico caso in cui si è osservato anche un aumento della tenacità all'innesco, indice del fatto che, pur in assenza di estesi fenomeni di danneggiamento nel laminato, la matrice presente nello strato interlaminare è in grado di sviluppare una maggiore tenacità grazie al maggiore volume di materiale a disposizione.

Il minor incremento osservato nel passaggio dal 33 al 36% in volume di resina può essere giustificato dal fatto che l'aumento della tenacità a frattura interlaminare presenta un andamento asintotico per spessori prossimi al diametro massimo della zona plastica che la matrice può sviluppare.

Gli effetti delle condizioni di processo sulla tenacità a frattura in modo II non sono sempre in accordo con gli andamenti trovati per il modo I, in particolare per quanto riguarda gli effetti del contenuto di resina. Questo può essere giustificato dal fatto che i meccanismi di danneggiamento e di frattura sono diversi. L'interpretazione di questi risultati richiederebbe, perciò, un'indagine ulteriore.

## **RINGRAZIAMENTI**

Si intende ringraziare la Wally Europe, ed in particolare Claudio Trentin e Nino Ascone, per la fornitura dei materiali oggetto del presente studio e per il continuo supporto durante la pianificazione delle prove e la discussione dei risultati.

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] International Standard, Fibre-reinforced plastic composites. Determination of Mode I interlaminar fracture toughness,  $G_{IC}$  for unidirectionally reinforced materials, (2001)
- [2] B.R.K. Blackman, A.J. Brunner, D.D.R. Cartiè, Determination of apparent Mode II interlaminar fracture toughness,  $G_{IIc}$ , for unidirectionally reinforced composite laminates, ESIS TC4, Protocol (2006)
- [3] S. Hashemi, A.J. Kinloch, J.G. Williams, The analysis of interlaminar fracture in uniaxial fibre-polymer composites, Proc. R. Soc. Lond. A 47, 173-199 (1990)
- [4] S.L. Gao, J.K. Kim, Cooling rate influences in carbon fibre composites. Part II: interlaminar fracture toughness, Composites: Part A 32, 763-774 (2001)