

## DELAMINAZIONE INTERLAMINARE DI COMPOSITI CFRP AL VARIARE DELLE CONDIZIONI DI CURA DELLA MATRICE

G. Pitarresi<sup>a</sup>, S. Alessi<sup>a</sup>, S. Cocilovo<sup>a</sup>, D. Tumino<sup>b</sup>, G. Spadaro<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Università degli Studi di Palermo - Dipartimento di Ingegneria Chimica, Gestionale, Informatica e Meccanica (DICGIM), Viale delle Scienze, 90128 Palermo (IT), e-mail: giuseppe.pitarresi@unipa.it; sabina.alessi@unipa.it

<sup>b</sup> Università degli Studi di Enna "Kore" - Facoltà di Ingegneria e Architettura, Cittadella Universitaria, 94100 - Enna (IT), e-mail: davide.tumino@unikore.it

### Sommario

In questo lavoro si è condotto uno studio sperimentale del comportamento a delaminazione interlaminare in Modo I di laminati compositi unidirezionali in fibra di carbonio e matrice epossidica (CFRP), al variare delle condizioni di cura della matrice. Tutti i sistemi analizzati hanno utilizzato lo stesso tessuto e lo stesso monomero epossidico DGEBA. Variando il processo di cura (cura termica o mediante radiazioni), gli agenti di cura (ammine o anidridi per i sistemi curati termicamente), e l'impiego di additivi tenacizzanti (es. il PES per i sistemi irradiati), è stato possibile controllare e modificare sia il grado di adesione fibra/matrice, che il grado di fragilità della matrice (monitorato attraverso il *Fattore Critico di Intensificazione degli Sforzi*  $K_{IC}$ ). Il lavoro quindi propone una analisi critica dei meccanismi di resistenza alla delaminazione controllati dalla tenacità della matrice e dalla resistenza dell'interfaccia fibra-matrice, mediante la determinazione delle *Curve di Resistenza* e dei valori di  $G_{IC}$  di *Innesco* e di *Propagazione* ottenuti per i diversi sistemi presi in esame.

### Abstract

The present work proposes an experimental investigation of the Mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional carbon fibre reinforced polymer matrix laminates (CFRP) at varying matrix curing conditions. All analysed systems have used the same fabric architecture and the same DGEBA epoxy monomer base. By varying the curing process (thermal curing or e-beam radiation curing), the curing agents (amine or anhydride for thermal curing), and the presence of toughening additives (e.g. a PES monomer in one radiation cured system) it has been possible to control and modify both the fibre/matrix adhesion strength and the matrix brittleness (monitored by measuring the critical *Stress Intensity Factor*  $K_{IC}$  on neat resin SENB samples). The mechanisms correlating the composite interlaminar delamination with the matrix fracture toughness and fibre/matrix adhesion, are then discussed based on the measurement and comparison of the R-Curves and the *Initial* and *Propagation* critical *Strain Energy Release Rates*  $G_{IC}$  from all prepared systems.

**Parole chiave:** Materiali Compositi (FRP), Tenacità alla Frattura, Adesione Fibra-Matrice, Double Cantilever Beam (DCB), Analisi Dinamico Meccanica (DMTA).

## 1. INTRODUZIONE

Negli ultimi anni si è registrato un notevole interesse nella ricerca di strategie per migliorare le proprietà fuori-asse, ovvero le proprietà dominate dalla matrice, nei materiali compositi FRP [1]. Una modalità di danneggiamento tipica, legata alla scarsa resistenza a sforzi ortogonali alle fibre ed a sforzi di taglio sui tre piani della lamina ortotropica, è in particolare la delaminazione interlaminare [2-7]. Tale modalità di danneggiamento è ad esempio innescata dagli sforzi di taglio interlaminare indotti da forze trasversali (es. impatti localizzati), e ad oggi è considerata come uno dei maggiori fattori limitanti la vita a fatica di strutture primarie in composito, e quindi particolarmente temuta in campi quali ad esempio quello aerospaziale. Due strategie sono maggiormente considerate per migliorare la tenacità

alla frattura interlaminare di laminati FRP, ovvero da un lato l'estensione del rinforzo fibroso anche nella direzione fuori dal piano (es. *z-pinning*, *stitching*, *tafting*, tessuti 3D, ecc.), e dall'altro l'impiego di matrici polimeriche con migliore tenacità alla frattura [2-10]. Mentre la prima soluzione comporta in genere maggiori costi di manifattura, rende più complesso il comportamento sul piano, e comunque non migliora la tenacità interlaminare intrinseca del materiale [7], la seconda strategia sta invece riscuotendo una crescente attenzione soprattutto per via dei notevoli progressi nel campo dei nanocompositi. L'impiego di matrici nano e micro-modificate [5,9,10], e la scelta opportuna del loro posizionamento all'interno del laminato (es. *interleaving*, *fibre-matrix interphase*, *local fillers growing*, ecc.), sta impegnando in maniera interdisciplinare diversi gruppi di ricerca al fine di ottimizzare i sempre più numerosi approcci disponibili [6,7].

In generale le proprietà di resistenza fuori-asse di laminati in composito sono principalmente influenzate da due fattori: la qualità dell'adesione fibra/matrice e il grado di fragilità (tenacità alla frattura) della matrice polimerica [1,11]. Entrambe le proprietà agiscono in modo sinergico, per cui migliorarne una lasciando invariata l'altra può risultare in un comportamento del composito invariato o comunque con incrementi prestazionali relativi inferiori [5,7,9,11].

Il presente lavoro propone uno studio del comportamento a Modo I d'apertura, e quindi della tenacità alla frattura interlaminare, di un composito realizzato con un tessuto *crimped* unidirezionale in fibra di carbonio e matrice a base di un noto monomero epossidico per alte prestazioni, abbreviato con il nome di DGEBA. Attraverso l'impiego di due diversi processi di cura e due diversi agenti di cura è stato possibile in particolare controllare sia il grado di fragilità della resina (monitorato attraverso la misura del fattore critico di intensificazione delle tensioni  $K_{IC}$ ) che la qualità dell'adesione fibra/matrice [1,11]. Il lavoro quindi si propone di indagare come tali proprietà influenzano la tenacità alla frattura interlaminare del composito al fine di mettere in luce i meccanismi di resistenza alla delaminazione controllati dalla tenacità della matrice e dalla resistenza dell'interfaccia fibra/matrice [11].

In particolare due tecniche di cura sono state implementate, che hanno consentito di ottenere gradi significativamente diversi di adesione fibra/matrice. Una è la cura mediante radiazioni ionizzanti [12-14], in grado di abbattere drasticamente i tempi di cura e mantenere le temperature di cura basse (*cold curing*), ma al contempo determinare una scarsa adesione fibra/matrice [15-17]. La seconda è la tradizionale cura termica secondo procedure ormai ben ottimizzate per il monomero DGEBA [18,19].

Per quanto riguarda il controllo della tenacità alla frattura della matrice due diverse strategie sono state adottate per i compositi curati per irraggiamento e quelli curati termicamente. Per i sistemi irradiati, assieme ad un lotto non tenacizzato, si è ottenuto un lotto tenacizzato mediante l'aggiunta di un monomero termoplastico di tipo PES, che da luogo ad un meccanismo di tenacizzazione legato alla presenza di una morfologia a variazione di fase [14,18]. Per i sistemi termici è stato possibile controllare la tenacità alla frattura intrinseca della resina attraverso l'uso di due differenti agenti di cura: una ammina (DDS) ed un'anidride (HHPA) [19].

Per le diverse condizioni di cura sono stati realizzati sia pannelli in composito che pannelli di sola resina, ed implementate tre tipologie di prove:

- prove di frattura su provini *Single Edge Notched Bending* (SENB) per la misura della tenacità alla frattura  $K_{IC}$  della matrice secondo la norma [20];
- prove dinamico meccaniche di tipo DMTA per lo studio della Temperatura di Transizione Vetrosa,  $T_g$ , delle matrici;
- prove di delaminazione a Modo I su provini *Double Canilever Beam* (DCB), per la misura della *R-Curve* e della tenacità alla frattura interlaminare  $G_{IC}$  [21,22].

## 2. SISTEMI ANALIZZATI

Nel presente lavoro otto pannelli in composito sono stati realizzati al variare delle condizioni di cura della matrice. In tabella 1 si riportano le principali informazioni che identificano i sistemi, insieme ad altri dati di caratterizzazione che saranno commentati nella sezione 3. Gli elementi in comune per gli otto sistemi in esame riguardano il tipo di tessuto in fibra di carbonio, la tecnica di impregnazione e assemblaggio del laminato ed il monomero base di tipo epossidico impiegato per la matrice.

Il rinforzo impiegato è un tessuto unidirezionale di tipo *crimped* (SikaWrap®-400C Mid Mod, fornito da SIKA Italia), con grammatura di 400 g/m<sup>2</sup> e fibre ad alto modulo (390 MPa), raccolte in matasse (*yarns*) vincolate attraverso l'intreccio con fili di nylon trasversali nella direzione dell'ordito (vedi fig. 1).

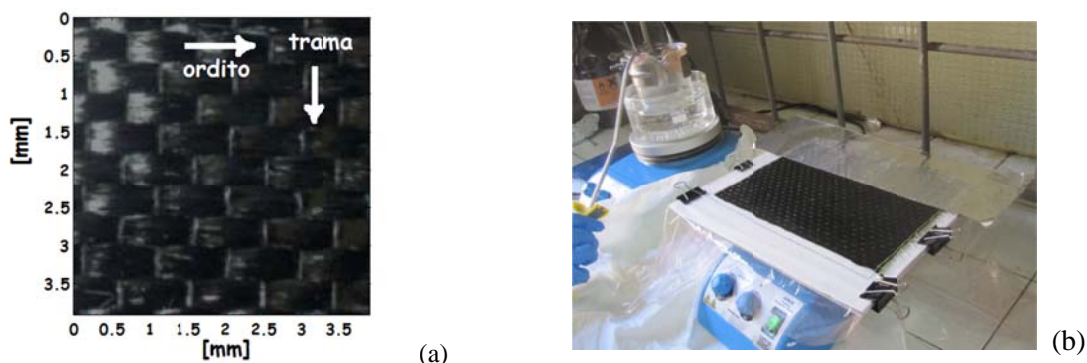


Figura 1: a) tessuto in fibra di carbonio unidirezionale *crimped*; b) immagine della fase di manifattura con il posizionamento del film antiaderente per il fronte iniziale di delaminazione.

I laminati sono stati impregnati a mano (tecnica di *hand lay-up*) su uno stampo piano con superficie rigida antiaderente, realizzando pannelli rettangolari con *lay-up* [0<sub>6-8</sub>], dimensioni superficiali di circa 200×180 mm, e spessore finale variabile tra 2.5 e 4.5 mm in base al numero di lamine ed alla pressione di compattamento. Un fronte di delaminazione è ottenuto inserendo in fase d'impregnazione, tra le due lamine centrali, un film in alluminio di spessore inferiore a 20 μm (vedi fig. 1b), in modo da ottenere da ogni pannello provini DCB di dimensioni conformi alla norma ASTM D5528. Due diversi intervalli di percentuale in volume di fibra sono stati ottenuti. L'intervallo con basso volume di fibre, ottenuto con tutti i provini irradiati ed i provini termici T2 e T4, è risultato a seguito di un consolidamento sotto moderata pressione del laminato. Tale bassa pressione, più che eliminare quanta più resina possibile, ha avuto lo scopo di ottenere una buona finitura superficiale e una buona uniformità dello spessore, con valori di  $V_f$  ottenuti compresi tra 33-44%. In particolare si nota che il valore più basso è riscontrato nel composito R2, la cui matrice è miscelata con il PES, a causa della maggiore viscosità di tale miscela. I valori per i sistemi R1, T2 e T4 sono invece molto prossimi tra loro (tab 1), lasciando presagire un'indipendenza dei risultati delle caratterizzazioni da  $V_f$ . Un intervallo di valori di  $V_f$  maggiori è stato ottenuto per i laminati T1 e T3, curati su una pressa riscaldata che ha consentito di compattare il materiale sotto elevata pressione. La pressa, mediante un sistema di controllo delle resistenze elettriche con delle termoresistenze, ha consentito la riproduzione dei cicli termici di cura previsti [18], ed il raggiungimento di valori di  $V_f$  compresi tra 62÷67%, tipici di manufatti realizzati in autoclave.

Infine i sistemi realizzati utilizzano tutti lo stesso monomero epossidico, il "Bisphenol A diglycidyl ether" (DGEBA), piuttosto comune in letteratura come base per matrici ad elevate prestazioni grazie agli elevati valori di temperatura di transizione vetrosa in genere ottenibili.

Di seguito si forniscono ulteriori informazioni specifiche sui diversi sistemi realizzati e delle relative condizioni di cura.

Tabella 1: Sistemi a base di monomero epossidico DGEBA analizzati.

<i>Sistema ID</i>	<i>Tecnica di cura</i>	<i>Agente di Cura</i>	<i>Additivo tenacizzante</i>	<i>Post-cura termica</i>	$V_f$ %	$T_g$ [°C]	$K_{IC}$ matrice [MPa×√m]
R1	Radiazioni	--	--	--	40	180	0.6±0.1
R1pc		--	--	2h @ 130 °C	40	180	0.52±0.08
R2		--	--	--	33	180	1.5±0.2
R2pc		--	PES	2h @ 130 °C	33	180	1.2±0.2
T1	Termica	DDS	--	--	62	175	0.51±0.03
T2			--	--	42	173	0.59±0.016
T3		HHPA	--	--	67	135	0.91±0.09
T4			--	--	44	145	0.80±0.08

## 2.1 Compositi curati mediante radiazioni

I provini denominati con R (vedi tab. 1) sono stati curati mediante l'esposizione ad un fascio di elettroni (*e-beam radiation curing*) ottenuto con un acceleratore di elettroni della potenza di 10 MeV, messo a disposizione dall'ICHTJ (*Inst. of Nuclear Chem. and Tech.*) presso Varsavia (Polonia). Tra i principali vantaggi della cura mediante irraggiamento vi è la possibilità di completare il processo di cura in tempi molto più rapidi rispetto ai classici processi di cura termica in autoclave, mantenendo la temperatura di processo bassa, con benefici riguardo il costo delle attrezzature, risparmio energetico, nonché lo sviluppo di tensioni residue. Per un approfondimento sullo stato dell'arte di tale tecnica di cura si rimanda ai lavori [12-17]. Per maggiori informazioni sui parametri di processo nella realizzazione dei provini analizzati in questo lavoro si rimanda a [18-19]. In figura 2a si riporta il grafico dell'andamento della temperatura rispetto al tempo (misurata mediante una termoresistenza inglobata nel laminato) per i pannelli R1 ed R2. Si nota la presenza di picchi di temperatura dovuti al passaggio ripetuto del pannello sotto il fascio di elettroni (fig. 2b). In generale si osserva che, aumentando la potenza irradiata, il ciclo di cura per il pannello R2 è durato circa la metà di R1 (da 40 min. a 20 min.). Tale maggiore potenza fa però crescere la temperatura, che in ogni caso non ha superato i 100 °C contro i 180 °C necessari per la cura termica.

Il sistema R2 si differenzia inoltre da R1 per l'aggiunta, nella miscela della matrice, di un monomero termoplastico, il PES (*Polyethersulfone*). Durante la reazione di cura si generano più fasi, delle quali una più ricca di PES e quindi più duttile. La presenza e dispersione nella morfologia del polimero di una fase tenace è in grado di attivare diversi meccanismi dissipativi dell'energia di frattura [14,18].

Un aspetto peculiare della cura mediante radiazioni, che attualmente ne limita una maggiore diffusione industriale, è la scarsa resistenza dell'adesione fibra/matrice [15]. Ciò è principalmente dovuto alla attuale indisponibilità di processi di *sizing* delle fibre ottimizzati per tale tecnologia di cura [15-17]. Diversi studi in letteratura hanno messo in evidenza tale aspetto mediante la misura dell'ILSS (Inter-Laminar Shear Strength) da prove SBS (Short Beam Shear) [1,15]. Nel presente lavoro si analizza quindi tale aspetto tramite prove di delaminazione.

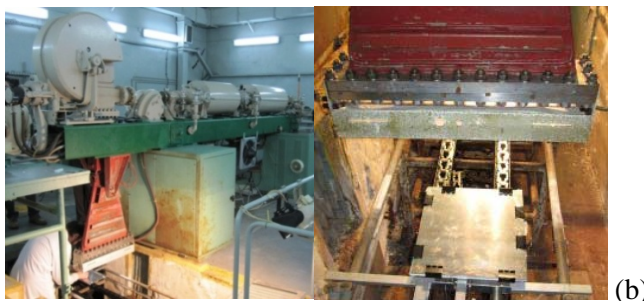
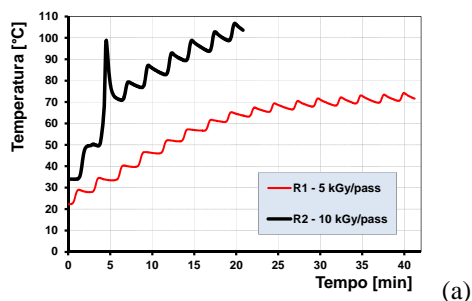


Figura 2: a) profili termici misurati durante il processo di irraggiamento; b) immagini dell'acceleratore di elettroni e dello stampo posizionato su una slitta sotto il pennello che lancia il fascio di elettroni. Lo stampo passa più volte sotto il fascio attraverso un moto alterno della slitta.

## 2.1 Compositi curati termicamente

La cura termica, al contrario delle radiazioni, necessita di opportuni agenti di cura. Nel presente lavoro sono state utilizzate due diverse tipologie di agente di cura:

- un agente di cura di tipo amminico ("4,4'-Diaminodiphenyl sulfone", DDS), miscelato in una quantità pari a 30 phr (*parts per hundred*), ed in grado di curare la resina mediante un ciclo di 2 ore a 180 °C.
- un agente di cura di tipo anidride ("1,2-Cyclohexanedicarboxylic anhydride", HHPA), miscelato in una quantità pari a 80 phr, ed in grado di curare la resina mediante un ciclo di 2 ore a 160 °C [19].

Come sarà descritto nella sezione 3, i due agenti di cura danno luogo ad una diversa densità di reticolazione del polimero curato, consentendo quindi di ottenere due diversi gradi di fragilità. Infatti i polimeri termoindurenti più fragili sono in genere costituiti da una maggiore presenza di ponti covalenti che riducono la mobilità molecolare del sistema, e quindi lo rendono meno duttile.

### 3. CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE

Di seguito si riportano i principali parametri e risultati delle prove di caratterizzazione fisico-meccanica implementate, rimandando alla prossima sezione 4 per una discussione critica dei risultati.

#### 3.1 Analisi dinamico-meccaniche (DMTA)

Le analisi DMTA sono state condotte su un reometro Rheometrics DMTA V, sollecitando provini di tipo *Single Cantilever Bending* di dimensioni  $30 \times 8 \times h$  mm ad una frequenza di 1.8 Hz, una deformazione massima costante pari allo 0.02%, con una rampa di temperatura da 30°C a 300°C a 2 °C/min. L'analisi permette di ricavare le curve del modulo reale  $E'$  (*Storage Modulus*) e del fattore di perdita  $\tan \delta$  (*loss modulus*) in funzione della temperatura. La temperatura in corrispondenza del picco principale del fattore di perdita è in particolare indicativa della *Temperatura di Transizione Vetrosa*,  $T_g$ , del materiale.

In figura 3 sono riportate le curve del fattore di perdita per i diversi sistemi. In particolare le prove sono state condotte sia su provini di sola resina, che su provini tagliati dai pannelli fibrorinforzati. In questo secondo caso i pedici *long* e *tran* indicano l'orientamento delle fibre rispetto all'asse del provino.

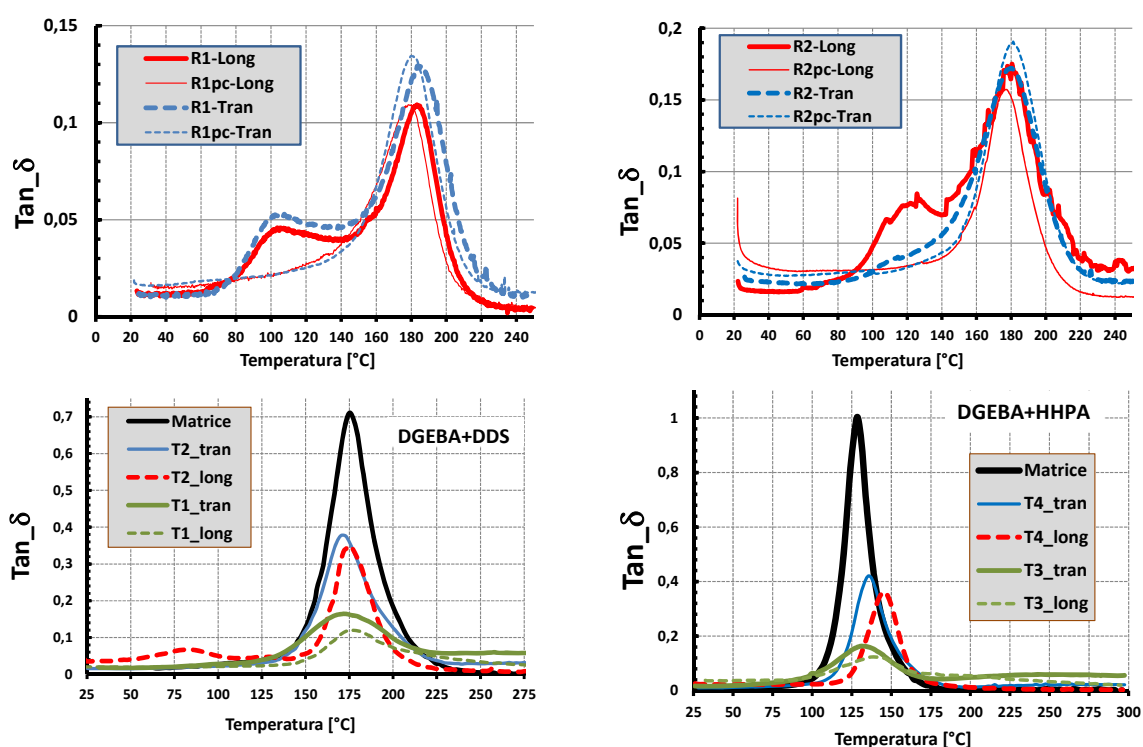


Figura 3: Curve del fattore di perdita  $\tan \delta$  in funzione della temperatura, ricavate dalle prove DMTA sui sistemi irradiati (in alto) e termici (in basso).

Per quanto riguarda i sistemi irradiati R1 ed R2 (fig. 3), si nota la presenza di una spalla precedente il picco massimo. Ciò indica che una parte di materiale comincia a rilassare a temperature più basse per la presenza di zone a più bassa densità di reticolazione, probabilmente a causa di una cura non completa [18]. A seguito di ciò si è deciso di estrarre un sub-lotto dai pannelli R1 ed R2 e sottoporlo ad una post-cura termica di 2 ore a 130 °C (provini indicati con il pedice *pc* in tabella 1 e nelle figure). La nuova analisi DMTA su tali materiali post-curati ha evidenziato la scomparsa della spalla, pur mantenendo lo stesso valore di  $T_g$ , lasciando quindi intendere come tali sistemi riescano a completare la reazione di cura mediante il ciclo di post-cura termica effettuato [17].

Per quanto riguarda prove DMTA sulla sola resina per i sistemi irradiati si rimanda a [18].

Per quanto concerne i sistemi termici, le curve in fig. 3 riportano il confronto tra provini di sola resina, provini con fibre lungo l'asse del provino (*long*) e trasversalmente (*tran*). Il picco per tutti e tre i provini cade in un ristretto intorno di valori di temperatura, confermando che la risposta viscoelastica del composito è principalmente legata alla matrice. Si nota inoltre come il valore massimo di  $\tan \delta$  sia

progressivamente più piccolo andando dal provino in resina a quello trasversale ed infine a quello longitudinale. Ciò si pensa sia dovuto alla presenza delle fibre che garantiscono una maggiore rigidità anche oltre la transizione di fase (quindi la ritenzione di un maggior modulo reale). Tale trend è per altro confermato anche in relazione alla percentuale in volume di fibre, con i provini ad elevato  $V_f$  aventi valori più bassi di  $\tan \delta$  per la maggiore rigidità del sistema.

Dati indicativi dei valori di  $T_g$  per i diversi sistemi sono raccolti in tabella 1.

### 3.2 Tenacità alla frattura delle matrici (SENB)

Un'elevata temperatura di transizione vetrosa dalle prove DMTA e la presenza di un unico e ben marcato picco indicano in generale un'elevata e completa densità di reticolazione della matrice termoindurente. Dato che la densità di reticolazione è il fattore principale rispetto alla mobilità interna della struttura polimerica, e quindi al suo grado di duttilità, in generale più grande è la  $T_g$  e più fragile si può ipotizzare che sia il materiale. Tale correlazione, sfruttata anche in altri recenti lavori [23,24], è stata qui analizzata misurando come parametro rappresentativo della tenacità della matrice il *Fattore Critico di Intensificazione degli Sforzi*,  $K_{IC}$ . In particolare si sono eseguite prove su provini di sola resina del tipo *Single Edge Notched Bending* (SENB) secondo la norma [20]. Il fronte di cricca alla radice dell'intaglio è stato opportunamente introdotto mediante il metodo del *razor-tapping* ripetuto [25]. Sui provini trasparenti (tutti i provini curati termicamente) è stato possibile controllare la qualità del fronte di cricca osservando le frange fotoelastiche, ed in particolare le isocromatiche, su un polariscopio circolare. Le prove sono state condotte su una macchina di prova elettro-meccanica Instron 3367 con cella di carico da 1 kN, operante in controllo di spostamento.

Per quanto concerne i sistemi irradiati, i valori di  $K_{IC}$  sono ricavati da [18]. I dati di tenacità alla frattura complessivi sono riassunti in tabella 1, ove le dispersioni indicate rappresentano la deviazione standard su cinque prove effettuate per ogni sistema. Dai risultati è possibile confermare la correlazione precedentemente ipotizzata tra i valori di  $T_g$  e  $K_{IC}$ , con l'esclusione dei sistemi R2 la cui tenacità alla frattura è incrementata dalla presenza del PES. In particolare l'andamento in figura 4 sembra suggerire una correlazione di tipo lineare tra le due quantità analizzate. Si fa notare che i dati in figura 4 sono direttamente confrontabili tra loro in quanto tutti riferiti ad un network polimerico avente la stessa base, DGEBA, ma diverso grado di reticolazione indotto dalle varie condizioni di cura.

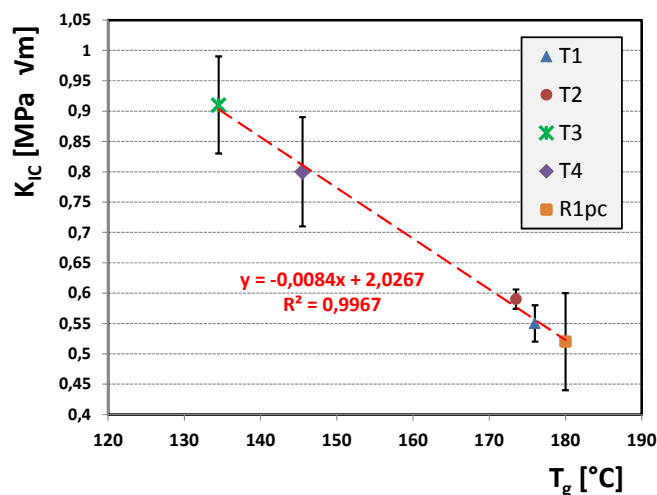


Figura 4: correlazione tra valori di  $T_g$  e di  $K_{IC}$  per le diverse matrici polimeriche trattate.

### 3.3 Prove di delaminazione a Modo I (DCB)

La resistenza a delaminazione in modo I di apertura per i diversi sistemi è stata condotta mediante provini DCB secondo [21] (vedi fig. 5). I provini hanno tutti dimensioni  $b \times L = 20 \times 150 \text{ mm}^2$ , il fronte iniziale di cricca  $a_0$  ha lunghezza compresa tra 25÷35 mm, e lo spessore  $h$  compreso tra 2.5÷4.5 mm. Tali dimensioni hanno soddisfatto con buon margine i criteri di controllo dimensionale dati in [21]. Le cerniere per l'applicazione del carico sono state incollate sulle facce superiori ed inferiori dei provini

con dell'adesivo ciano-acrilato. Un bordo del provino è stato ricoperto da uno strato di vernice bianca, sul quale si sono tracciate delle linee equidistanziati di 1 mm, su tutta la lunghezza disponibile, per visualizzare e misurare la posizione corrente della cricca durante la propagazione (fig. 5b). Una telecamera RGB dotata di opportune lenti teleobiettivo è stata utilizzata per campionare le immagini da analizzate in fase di post-processo.

Per il calcolo del valore di tenacità all'inizio della crescita della cricca ( $G_{ICin}$ ) il valore critico di carico è stato scelto seguendo il criterio denominato in [21] con MAX/5%. Per quanto riguarda la valutazione della *Curva-R* e quindi dei valori di energia di propagazione ( $G_{ICprop}$ ), si sono seguiti tre metodi equivalenti di seguito brevemente descritti:

- Metodo Visivo: consiste nel correggere la dimensione della cricca rilevata visivamente (attraverso la telecamera) con il valore che corregge  $a_0$  sul primo tratto elastico di carico al fine di ottenere una cedevolezza teorica pari a quella rilevata sperimentalmente [23]. Si è trovato che tale fattore di correzione è praticamente indipendente dalla lunghezza istantanea della cricca e quindi costante durante tutta la prova di delaminazione;
- Metodo della Compliance: il metodo determina la lunghezza di cricca, utilizzando la cedevolezza misurata sperimentalmente mediante operazioni di scarico e successivo ricarico eseguite durante la prova, a dati intervalli (vedi curve in fig. 6);
- Metodo della Modified Beam Theory: il metodo è suggerito e descritto nella norma ASTM D5528, ed è ampiamente utilizzato in letteratura [21,22].

Si è verificato in particolare che i risultati ottenuti dai tre metodi sono tra loro equivalenti e sovrapposti all'interno delle rispettive bande di dispersione. Di seguito si è quindi deciso di riportare i risultati ottenuti con il primo metodo visivo. Le prove di delaminazione, eseguite sulla stessa macchina di prova citata in 3.2, sono state condotte in genere fino alla rottura del provino, e sono state eseguite ad una velocità costante della traversa di 2 mm/min. Per il calcolo del valore di  $G_{ICprop}$  si è considerata la media dei valori di energia relativi al tratto finale di avanzamento della delaminazione, per una estensione pari al 50% dell'intero tratto avanzato [22]. I valori di  $G_{IC}$  di innesco e di propagazione sono riassunti nel diagramma a barre di fig. 8, per tutti i sistemi analizzati.

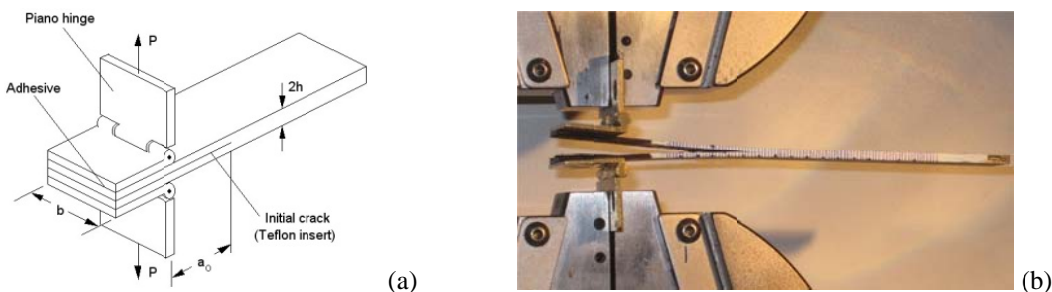


Figura 5: (a) schema di provino DCB; (b) provino incernierato e dotato di marcatori laterali.

In figura 6 sono mostrati i diagrammi di carico-spostamento delle prove DCB effettuate per un provino scelto come rappresentativo di ogni lotto di sistemi analizzati. In figura 7 si riportano invece le corrispondenti *Curve-R* per gli stessi provini. Le curve continue che interpolano i singoli punti sperimentali in fig. 7 sono ottenute applicando un filtro mediano. Esse mettono bene in evidenza come per tutti i sistemi analizzati si raggiunga una stabilizzazione (plateau) dopo una fase di crescita in genere piuttosto marcata. Si fa notare che un confronto quantitativo diretto dei valori di carico e spostamento (o *crack opening displacement*) delle curve in fig. 6 è poco significativo e fuorviante, in quanto influenzato dai diversi valori di  $a_0$  ed  $h$  dei vari provini. I dati normalizzati di tenacità alla frattura interlaminare sono invece riassunti nelle *Curve-R* di figura 7 e nel grafico a barre di fig. 8.

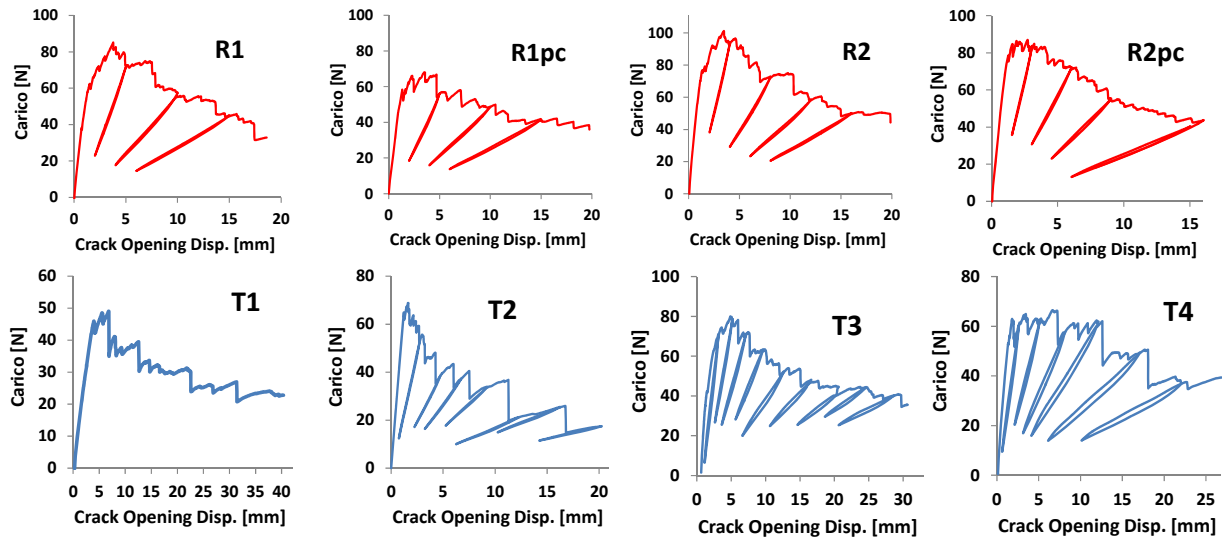


Figura 6: Diagrammi carico-spostamento delle prove DCB.

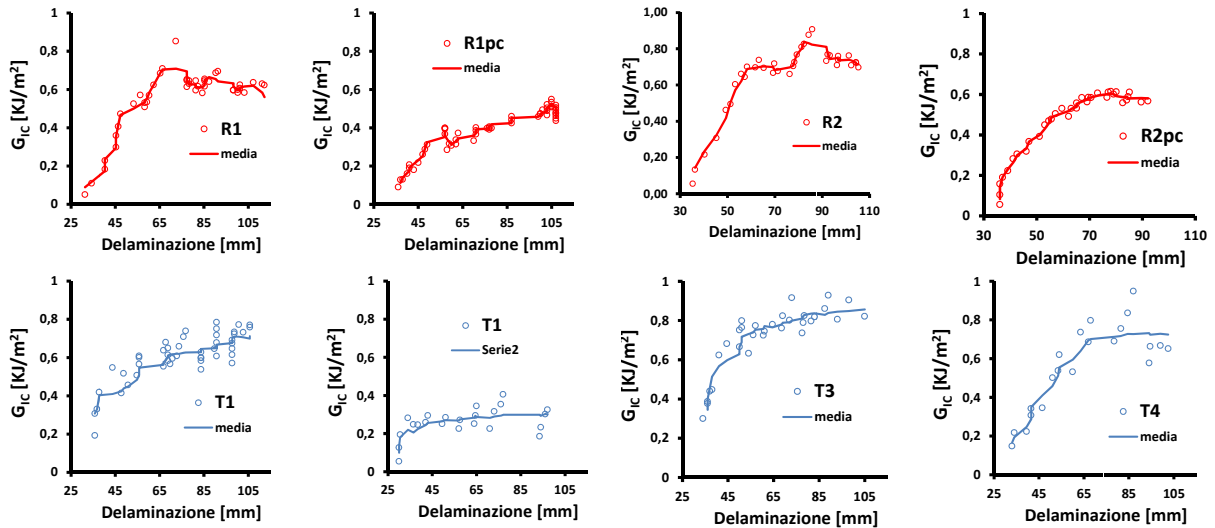


Figura 7: Diagrammi di resistenza (*R-Curves*) dalle prove DCB.

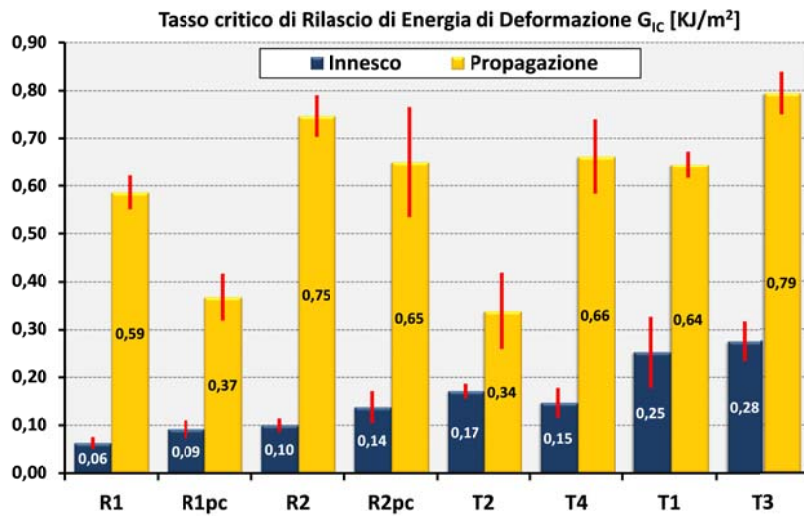


Figura 8: Valori medi della tenacità alla frattura interlaminare  $G_{IC}$  di innesco e di propagazione.



#### 4. ANALISI DEI RISULTATI E CONCLUSIONI

I risultati delle prove di delaminazione riassunti nelle figure 6-8 permettono diverse considerazioni. Innanzitutto dall'aspetto delle curve carico spostamento si evidenzia un generalizzato comportamento di tipo *stick-slip* [26,27], dovuto al tessuto *crimped*, ed al disturbo creato al fronte di delaminazione dalle zone più o meno ricche di resina e dai fili trasversali lungo la trama (fig. 1a). Per i sistemi irradiati i salti di carico sembrano comunque meno marcati, e ciò potrebbe indicare che la delaminazione avanza preferibilmente all'interfaccia tra fibra e matrice. Per i sistemi termici si nota che, per valori bassi di  $V_f$ , i salti sono in genere molto più marcati, e ciò sembra correlarsi con valori medi di  $G_{ICprop}$  in generale minori (T2 minore di T1 e T3 minore di T4).

Per quanto riguarda i valori iniziali di energia di innesco  $G_{ICin}$  si conferma intanto che i sistemi irradiati hanno valori minori rispetto ai termici, anche a parità di tenacità della matrice e di  $V_f$  (ad esempio R1 con T2). La differenza tra R1 e gli altri sistemi termici va da 3 a 5 volte ed è simile alla differenza rilevata in [11] nel confronto tra sistemi a bassa ed alta adesione fibra/matrice. Il presente studio quindi conferma l'osservazione fatta in [11] per cui l'adesione fibra/matrice ha un notevole ruolo sui valori di innesco dell'energia di frattura. La post-cura termica migliora i valori di energia di innesco sia per R1 che per R2, nonostante si sia rilevato che tale processo infragilisce leggermente la matrice. Probabilmente la post-cura ha l'effetto di migliorare l'adesione fibra/matrice nei sistemi irradiati, come osservato anche in [17], da cui il miglioramento. Si nota a tal proposito che per R1pc ed R2pc i valori di energia di propagazione subiscono invece un decremento. Ciò si pensa sia dovuto al minor *fibres/bridging* causato dalla migliorata adesione fibra/matrice, ed in effetti ciò è stato confermato anche visivamente osservando i relativi provini durante la delaminazione. La matrice più tenace in R2 da risultati di  $G_{ICin}$  superiori rispetto ad R1, ed il sistema R2pc ha valori in linea con i sistemi termici con matrice fragile (ovvero T2 e T4). In generale per i sistemi termici si osserva che al crescere di  $V_f$ ,  $G_{ICin}$  cresce. Tale trend non è però confermato tra R2 ed R1, dove probabilmente l'effetto tenacizzante prevale sul fatto che R2 abbia una  $V_f$  leggermente più bassa di R1 (33% contro 40%). Per quanto riguarda i sistemi termici si osserva invece che la maggiore tenacità della matrice nei sistemi T3 e T4 non influenza i valori di  $G_{IC}$  che si mantengono circa simili a parità di  $V_f$ . Si osserva invece una crescita di  $G_{ICin}$  con l'aumentare di  $V_f$  [27].

Per quanto riguarda i valori di energia di propagazione, una considerazione valida per quasi tutti i sistemi è il marcato andamento crescente della *curva-R*, che si protrae in genere per circa 30 mm di avanzamento prima di tendere a stabilizzarsi. I meccanismi tipici di tenacizzazione che si attivano in fase di propagazione riguardano lo sviluppo di *fibres-bridging*, e l'eterogeneità del materiale nella zona interlaminare, come già detto elevata in presenza di tessuti *woven* e *crimped*. I valori di  $G_{ICprop}$  trovati per i sistemi analizzati presentano dei trend meno netti rispetto ai valori di  $G_{ICin}$ . Ad eccezione dei sistemi R1pc e T2, tutti gli altri hanno dato luogo a valori simili, considerata anche la notevole dispersione che caratterizza alcuni dati. In generale per il sistema R1 si hanno valori più bassi. La bassa adesione fibra/matrice di tale sistema probabilmente è tale per cui l'insorgere di *fibres-bridging*, e tutti i fenomeni annessi di *fibres pull-out*, si sviluppano con dissipazione di minore energia. La matrice tenacizzata in R2 sembra invece ristabilire  $G_{ICprop}$  a valori simili a quelli dei sistemi termici. Sia per R1 che R2, come già osservato, la post-cura termica riduce l'energia di propagazione probabilmente per una minore densità di *fibres-bridging* indotta dal miglioramento dell'adesione fibra/matrice, ma anche per l'effettiva azione della matrice tenacizzata, il cui effetto sembra presente anche nell'aumento di  $G_{ICin}$ . Per i sistemi termici una certa tendenza si osserva circa l'aumento di  $G_{ICprop}$  con  $V_f$  (T1 maggiore di T2 e T3 maggiore di T4) [27]. Tale tendenza è meno netta tra T3 e T4 probabilmente a causa della maggiore tenacità della matrice di tali sistemi (tenacità che invece sembrava ininfluenza per quanto riguardava i valori di innesco). In generale quindi sia i dati dei sistemi irradiati che i dati dei sistemi termici evidenziano una tendenza all'aumento dell'energia di propagazione  $G_{ICprop}$  all'aumentare della tenacità della matrice.

#### 5. Conclusioni

Il presente lavoro ha proposto un'indagine del comportamento a delaminazione in Modo I di diversi laminati unidirezionali in fibra di carbonio e resina epossidica. I sistemi analizzati impiegano tutti lo

stesso tipo di tessuto, lo stesso monomero base, DGEBA, e lo stesso processo di impregnazione. Variando il sistema di cura: termico o mediante radiazioni ionizzanti, è stato possibile ottenere sistemi con differenze significative nella resistenza dell'adesione fibra-matrice. Inoltre agendo sugli agenti di cura e sull'impiego di additivi termoplastici è stato possibile modificare anche la tenacità alla frattura della matrice.

In particolare i risultati delle prove DMTA e SENB hanno messo in evidenza una correlazione ben precisa tra temperatura di transizione vetrosa delle diverse matrici e la loro tenacità alla frattura.

Le prove di delaminazione DCB hanno in generale messo in luce il diverso e sinergico ruolo delle due proprietà considerate, vale a dire adesione fibra/matrice e tenacità alla frattura della matrice, sia per la fase di innesco che di propagazione della delaminazione. L'approccio proposto ha quindi ottime potenzialità per quanto riguarda l'indagine dei meccanismi di trasferimento delle proprietà di matrice e interfaccia fibra/matrice rispetto alla tenacità alla frattura dei compositi.

Futuri sviluppi considereranno l'impiego di tessuti con diversa struttura (es. *non-crimped*), analisi frattografiche al SEM, e correlazione con altre prove meccaniche specifiche per le proprietà fuori asse quali delaminazione in modo II e resistenza interlaminare a taglio mediante lo *Short Beam Shear* test.

### Ringraziamenti

*Gli autori desiderano ringraziare il Dr. Grażyna Przybytniak dell'ICHTJ (Warsaw-Poland) ed il Dr. Marco Lavallo dell'ISOF-CNR (Bologna), per il prezioso supporto nella manifattura dei provini irradiati analizzati nel presente lavoro.*

### BIBLIOGRAFIA

- [1] LT Drzal, M Madhukar, "Fibre-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties", *J Mater Sci*, 28, 569-610 (1993).
- [2] N Sela, O Ishai, "Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials: A review", *Composites*, 20(5), 423-435 (1989).
- [3] TK Tsotsis, "Interlayer toughening of composite materials", *Polymer Composites*, 30(1), 70-86 (2009).
- [4] H- Hsiao, C- Ni, M- Wu, C- Lin, "A novel optical technique for observation of global particle distribution in toughened composites", *Composites Part A*, 43(9), 1523-1529 (2012).
- [5] A Tugrul Seyhan, M Tanoglu, K Schulte, "Mode I and mode II fracture toughness of E-glass non-crimp fabric/carbon nanotube (CNT) modified polymer based composites", *Eng Fract Mech*, 75(18), 5151-5162 (2008).
- [6] Y Zhu, CE Bakis, JH Adair, "Effects of carbon nanofiller functionalization and distribution on interlaminar fracture toughness of multi-scale reinforced polymer composites", *Carbon*, 50(3), 1316-1331 (2012).
- [7] A Warriar, A Godara, O Rochez, L Mezzo, F Luizi, L Gorbatikh, SV Lomov, AW VanVuure, I Verpoest, "The effect of adding carbon nanotubes to glass/epoxy composites in the fibre sizing and/or the matrix", *Composites Part A*, 41(4), 532-538 (2010).
- [8] P Compston, P-B Jar, PJ Burchill, K Takahashi, "The transfer of matrix toughness to composite mode I interlaminar fracture toughness in glass-fibre/vinyl ester composites", *Applied Composite Materials*, 9(5), 291-314 (2002).
- [9] MHG Wichmann, J Sumfleth, FH Gojny, M Quaresimin, B Fiedler, K Schulte, "Glass-fibre-reinforced composites with enhanced mechanical and electrical properties - benefits and limitations of a nanoparticle modified matrix", *Eng Fract Mech*, 73(16), 2346-2359 (2006).
- [10] Y Ye, H Chen, J Wu, CM Chan, "Interlaminar properties of carbon fiber composites with halloysite nanotube-toughened epoxy matrix", *Composites Sci Technol*, 71(5), 717-723 (2011).
- [11] H Albertsen, J Ivens, P Peters, M Wevers, I Verpoest, "Interlaminar fracture toughness of CFRP influenced by fibre surface treatment: Part 1. Experimental results", *Composites Sci Technol*, 54(2), 133-145 (1995).

- [12] DL Goodman, GR Palmese, “Curing and Bonding of Composites using Electron Beam”, In: Handbook of polymer blends & composites. Kulshreshtha AK and Vasile C; vol. 1-11, RAPRA Technology Ltd, 978-1-85957-309-6, Shropshire, UK (2002).
- [13] G Sui, W Zhong, X Yang, “The revival of electron beam irradiation curing of epoxy resin-materials characterization and supportive cure studies”, *Polym Adv Technol*, 20(11), 811-817 (2009).
- [14] S Alessi, C Dispenza, G Spadaro, “Thermal properties of e-beam cured epoxy/thermoplastic matrices for advanced composite materials”, *Macromolecular Symposia*, 247, 238-243 (2007).
- [15] CC Eberle, CJ Janke, JA Sands, MS Wilenski, “Interfacial properties of electron cured composites”, Cooperative Research and Development Agreement Final Report for Cooperative Research and Development Agreement number ORNL99-0544; January 2005.
- [16] J Raghavan, “Evolution of cure, mechanical properties, and residual stress during electron beam curing of a polymer composite”, *Compos Part A*, 40(3), 300-308 (2009).
- [17] F Vautard, P Fioux, L Vidal, J Schultz, M Nardin, B Defoort, “Influence of the carbon fiber surface properties on interfacial adhesion in carbon fiber–acrylate composites cured by electron beam”, *Compos Part A*, 42, 859–867 (2011).
- [18] S Alessi, D Conduruta, G Pitarresi, C Dispenza, G Spadaro, “Hydrothermal ageing of radiation cured epoxy resin-polyether sulfone blends as matrices for structural composites”, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 677-683 (2010).
- [19] S Alessi, D Conduruta, G Pitarresi, C Dispenza, G Spadaro “Accelerated ageing due to moisture absorption of thermally cured epoxy resin/polyethersulphone blends. Thermal, mechanical and morphological behaviour”, *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 642-648 (2011).
- [20] ASTM D 5045: *Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials*, USA (2007).
- [21] ASTM D 5528: *Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites*, USA (2001).
- [22] D.R. Moore, A. Pavan, J.G. Williams, *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers Adhesives and Composites*,ESIS publication 28, (2001).
- [23] V Álvarez, CR Bernal, PM Frontini, A Vázquez, “The influence of matrix chemical structure on the mode I and II interlaminar fracture toughness of glass-Fiber/Epoxy composites”, *Polymer Composites*, 24(1), 140-148 (2003).
- [24] J(D) Liu, H Sue, ZJ Thompson, FS Bates, M Dettloff, G Jacob, N Verghese, H Pham, “Effect of crosslink density on fracture behavior of model epoxies containing block copolymer nanoparticles”, *Polymer*, 50(19), 4683-4689 (2009).
- [25] J Ma, Q Qi, J Bayley, X-S Du, M-S Mo, L-Q Zhang, “Development of SENB toughness measurement for thermoset resins”, *Polymer Testing*, 26(4), 445-450 (2007).
- [26] P Suppakul, S Bandyopadhyay, “The effect of weave pattern on the mode-I interlaminar fracture energy of E-glass/vinyl ester composites”, *Composites Sci Technol*, 62(5), 709-717 (2002).
- [27] AF Gill, P Robinson, S Pinho, “Effect of variation in fibre volume fraction on modes I and II delamination behaviour of 5HS woven composites manufactured by RTM”, *Composites Sci Technol*, 69(14), 2368-2375 (2009).