

# INFLUENZA DELLE CONDIZIONI DI PROCESSO E DELLA SEQUENZA DI LAMINAZIONE SULLA RESISTENZA MECCANICA DI LAMINATI IN FIBRA DI CARBONIO E RESINA EPOSSIDICA

C. Volpe<sup>a</sup>, G. Manni<sup>b</sup>, C. Trentin<sup>b</sup> e R. Frassinè<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Politecnico di Milano – Dipartimento CMIC, Piazza Leonardo da Vinci 32 – 20133 Milano

<sup>b</sup> Wally Yacht, 8 Ave. des Ligures – MC98000 Principauté de Monaco (F)

## SOMMARIO

Si è analizzata l'influenza delle condizioni di processo sulle proprietà di resistenza di laminati in fibra di carbonio e resina epossidica. Particolare attenzione è stata rivolta al ciclo termico adottato durante la reticolazione della resina, analizzando l'influenza del tempo di post-curing e della velocità di raffreddamento sulla resistenza a compressione dopo impatto. Si è analizzata, inoltre, l'influenza della sequenza di laminazione sulla resistenza a delaminazione attraverso prove short beam con 3 diverse sequenze di laminazione. Infine sono state condotte prove short beam comparative su laminati prelevati da imbarcazioni reali. Si è evidenziata un aumento della resistenza residua limite all'aumentare della velocità di raffreddamento e una maggiore resistenza a delaminazione all'aumentare del numero di strati adiacenti aventi la stessa orientazione delle fibre. I laminati prodotti in laboratorio hanno inoltre mostrato una maggior resistenza a delaminazione rispetto a quelli prelevati dallo scafo.

## ABSTRACT

The effect of the processing conditions on the fracture resistance of carbon fibre/epoxy resin composite laminates has been examined. The effect of the thermal cycle adopted for curing the resin has been analysed by conducting post-impact compression testing at varying post-curing time and cooling rate. The influence of the lamination sequence has also been investigated by conducting short-beam testing on three different laminates produced either at small laboratory scale or taken from the ship's hull. Both limiting residual impact energy and delamination resistance of the laminates increased for increasing the cooling rate and the number of adjacent plies having the same orientation respectively. Laminates produced in the laboratory have also shown higher delamination resistance compared to those taken from the ship's hull.

## 1. INTRODUZIONE

Grazie ai notevoli vantaggi associati con gli elevati rapporti resistenza-peso e rigidità-peso, i materiali compositi sono sempre maggiormente utilizzati nell'industria automobilistica, nautica e aerospaziale. In particolare i compositi rinforzati con fibre di carbonio hanno riscontrato un notevole successo nell'industria aerospaziale e aeronautica. Questo materiale offre il miglior compromesso tra prestazioni e peso specifico [1-3]. Tuttavia presenta un comportamento fragile quando viene sottoposto a carichi dinamici e in particolar modo a sollecitazioni di impatto. Durante un impatto, infatti, un componente in materiale composito può subire un danneggiamento difficilmente rilevabile a posteriori mediante ispezione visiva, che ne causa il cedimento inaspettato in corrispondenza di sollecitazioni minori rispetto a quelle massime di progetto.

Di particolare rilevanza sulle proprietà di resistenza ad impatto sono le condizioni di processo durante la produzione dei laminati. La tecnologia produttiva più comunemente utilizzata nella produzione di laminati in fibra di carbonio e resina epossidica per impieghi strutturali è la laminazione manuale e la

reticolazione in sacco da vuoto [4-6]. All'aumentare della temperatura di reticolazione, la resina polimerizza fino a raggiungere uno stato di "gel", che corrisponde alla formazione di un reticolo di elevata massa molecolare [4, 7-15]. Il materiale risulta così un solido anche al di sopra della sua  $T_g$ . Se la temperatura viene successivamente innalzata (ciclo di post-reticolazione), la resina completa il processo di "vetrificazione" presentando una struttura completamente reticolata.

L'insieme delle condizioni di ciclo termico e ciclo di pressione all'interno del sacco da vuoto prendono il nome di "ciclo di reticolazione", che è di fondamentale importanza per determinare le qualità finali del laminato.

Nel presente lavoro sono stati condotti test di impatto, di compressione e di resistenza interlaminare su laminati realizzati con diversi cicli termici e con diverse condizioni di processo al variare della sequenza di laminazione al fine di generare dei dati relativi all'influenza del ciclo produttivo sulle caratteristiche meccaniche del materiale.

## 2. DETTAGLI SPERIMENTALI

### 2.1 Materiali

I laminati sono stati preparati a partire da un preimpregnato con fibre di carbonio unidirezionali e resina epossidica (MTM57 prodotto da Advanced Composite Group). Diverse sequenze di sovrapposizione (laminazione) delle singole lamine di fibre danno luogo a laminati con diverse proprietà. La resina utilizzata per impregnare le fibre viene fatta polimerizzare tramite un opportuno ciclo termico all'interno di un sacco da vuoto. Per la conduzione delle prove di resistenza dopo impatto sono stati realizzati laminati con sequenza di laminazione quasi isotropa  $[45/0/-45/90]_S$  secondo il ciclo termico mostrato in Fig. 1.

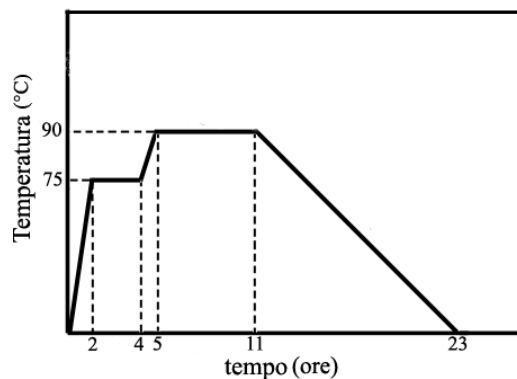


Fig. 1 - Ciclo termico standard per la reticolazione della resina

Il ciclo termico standard prevede un mantenimento ad una temperatura di post-reticolazione pari a 90°C ( $T_2$ ) per 6 ore e un raffreddamento da  $T_2$  alla temperatura ambiente in 12 ore. Per analizzare l'influenza di questi parametri sulle proprietà finali sono stati anche prodotti laminati con tempo di post-reticolazione maggiore (pari a 12 e a 18 ore) e con tempo di raffreddamento inferiore (6 ore e poche decine di secondi, quest'ultima condizione realizzata per immersione del laminato in acqua e ghiaccio). Sono stati inoltre prodotti laminati con ciclo standard ma con diverse sequenze di laminazione:

- sequenza A:  $[0/30/90/-30/0]$
- sequenza B:  $[0_7/-30/90/30/0]$

Infine, è stata condotta un'indagine comparativa tra i laminati prodotti in laboratorio e quelli prelevati da imbarcazioni presso il cantiere Wally acht di Fano con sequenze di laminazione A e B.

### 2.2 Metodi di prova

#### 2.2.1 Prova di resistenza interlaminare short-beam

Al fine di quantificare la resistenza offerta dall'interfaccia tra una lamina e l'altra, sono state condotte prove di resistenza interlaminare "short-beam" [16-22]. Questa prova è codificata nella normativa ASTM D2344. La configurazione di prova è quella della flessione a 3 punti con una distanza tra gli appoggi molto ridotta, pari a 4 volte lo spessore del provino. Una tipica configurazione di prova short-beam è mostrata in Fig. 2.

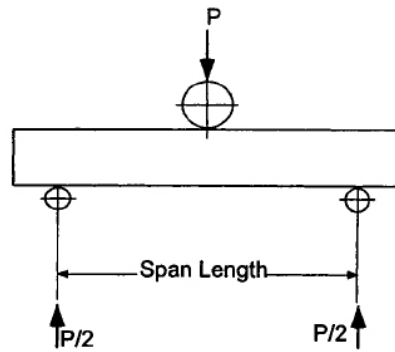


Fig. 2 - Configurazione di prova short beam

La velocità di spostamento della traversa è stata fissata a 1 mm/min. Il valore di resistenza è calcolato a partire dal valore del carico  $P_1$  al quale si verifica la prima delaminazione secondo l'equazione seguente:

$$F_{sbs} = 0,75 \cdot \frac{P_1}{b \cdot h}$$

in cui  $b$  è la larghezza e  $h$  l'altezza del provino.

### 2.2.2 Prova di compressione dopo impatto

La compressione dopo impatto misura della resistenza residua a compressione di un provino precedentemente danneggiato con un impatto di energia predefinita [23-24]. Questa prova è codificata nella normativa ASTM D7137 dove è previsto che il danno venga creato seguendo le direttive della normativa ASTM D7136.

Durante l'impatto l'energia viene trasmessa al provino e ripartita in energia elastica che provoca l'inflessione della lamina, energia di danneggiamento che è l'energia necessaria alla formazione di nuove superfici, ed energia cinetica spesa per accelerare il provino. L'energia trasmessa al provino  $E(t)$  viene calcolata come:

$$E(t) = \int_{t_0}^t F(t) \cdot v(t) dt$$

in cui  $F(t)$  è la forza registrata dalla cella di carico del penetratore al tempo  $t$ ,  $v(t)$  è la velocità del penetratore calcolata al tempo  $t$  e  $t_0$  è il tempo al quale si verifica l'impatto. Ai fini della misura è necessario determinare il valore dell'energia di danneggiamento  $E_d$ . Questa è stata calcolata come l'energia  $E(t)$  al quale la forza si annulla (ovvero si verifica il distacco del penetratore dal provino). In Fig. 3 è mostrato come è possibile determinare tale valore.

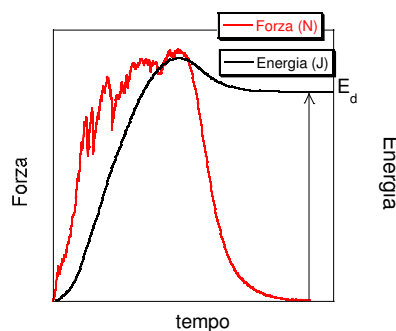


Fig. 3 - Curva di energia e di forza al variare del tempo registrate durante l'impatto e determinazione di  $E_d$

I campioni vengono danneggiati con energie di impatto crescenti in modo da generare diverse entità di danno. Si può così procedere a misurare la resistenza a compressione dei provini precedentemente danneggiati. La prova è stata condotta utilizzando un dinamometro a controllo di spostamento sul quale è collocato un supporto con due guide per evitare che il provino ceda in maniera instabile a

causa del carico di punta. Inoltre viene utilizzato un morsetto superiore per applicare il carico uniformemente sul lato del provino. La tipica configurazione di prova è mostrata in fig. 4.

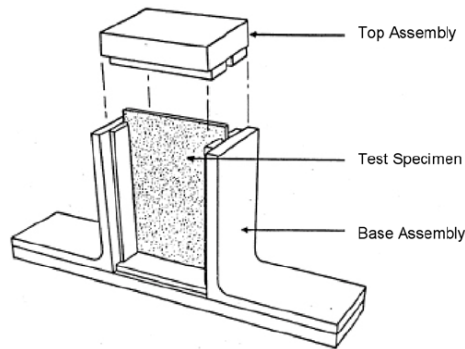


Fig. 4 - Supporto per prova di compressione dopo impatto con provino inserito

La resistenza a compressione residua  $F^{CAI}$  viene calcolata come:

$$F^{CAI} = \frac{P_{max}}{A}$$

in cui  $P_{max}$  è il carico massimo registrato durante la prova e  $A$  è l'area della sezione resistente.

### 2.2.3 Percentuale dei costituenti

La determinazione del contenuto di fibra è stata effettuata attraverso l'eliminazione della resina dai provini tramite pirolisi a 500 °C in forno in corrente di azoto e successiva pesatura dei campioni. Per valutare la presenza di cariche, i provini sono stati scaldati fino ad 800° C in muffola in presenza di ossigeno, cosicché si verificasse la completa combustione di fibra e matrice. Per la misura della percentuale volumetrica dei vuoti è stato necessario utilizzare un metodo indiretto basato sulla conoscenza della densità reale del composito  $\rho_{reale}$  e di quella del composito teorica  $\rho_{teorica}$  (ovvero qualora non fossero presenti i vuoti). Il metodo adottato è stato quello della bilancia archimedeica secondo la norma ASTM D2734.

## 3. RISULTATI

### 3.1 Influenza del ciclo termico

L'influenza del ciclo termico è stata valutata eseguendo prove di compressione dopo impatto su provini prelevati da laminati reticolati con diversi cicli di reticolazione, come descritto nel Paragrafo precedente. Al fine di generare diverse entità di danno, ogni provino ha subito un impatto di energia variabile tra 10 e 69 J. Successivamente i provini sono stati sollecitati a compressione fino a rottura.

Nelle Figg. 5, 6 e 7 sono mostrati i valori di resistenza residua  $F^{CAI}$  in funzione dell'energia di danneggiamento  $E_d$  per i materiali ottenuti con diverse condizioni di processo.

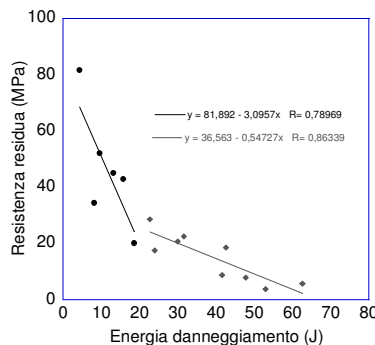


Fig. 5 - Resistenza residua  $F^{CAI}$  in funzione dell'energia di danneggiamento  $E_d$  di provini realizzati con ciclo standard

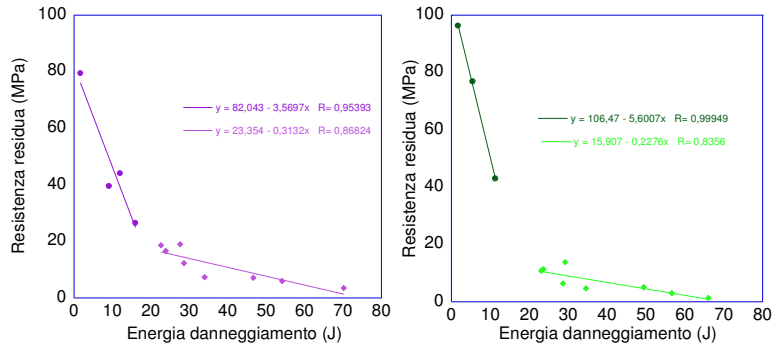


Fig. 6 - Resistenza residua  $F^{CAI}$  in funzione dell'energia di danneggiamento  $E_d$  di provini realizzati con ciclo con raffreddamento intermedio (a sinistra) e raffreddamento rapido (a destra)

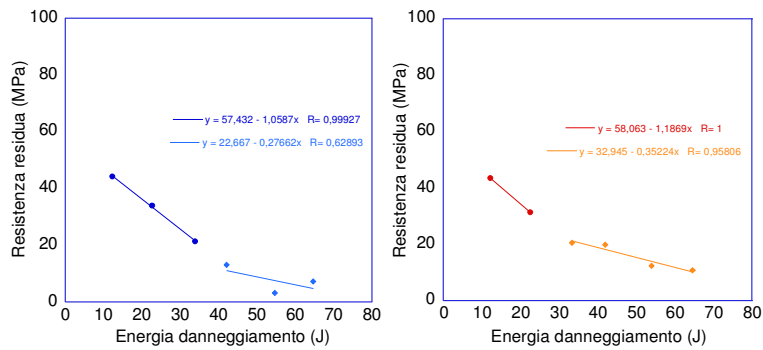


Fig. 7 - Resistenza residua  $F^{CAI}$  in funzione dell'energia di danneggiamento  $E_d$  di provini realizzati con ciclo con tempo di post-reticolazione pari a 12 ore (a sinistra) e pari a 18 ore (a destra)

Le curve di carico ottenute dalle prove di compressione hanno mostrato due distinti meccanismi di cedimento: i campioni danneggiati con impatti a basse energie hanno mostrato un cedimento con una brusca caduta di carico, quelli danneggiati con impatti ad energie elevate un cedimento progressivo a deformazioni significativamente superiori. Pertanto i dati dei diagrammi delle Figg. 5, 6 e 7 sono stati interpolati con due rette distinte in relazione alla tipologia di cedimento che si è riscontrata durante la prova. In base agli andamenti di tali interpolazioni sono stati rilevati i parametri caratteristici, come mostrato in fig. 8.

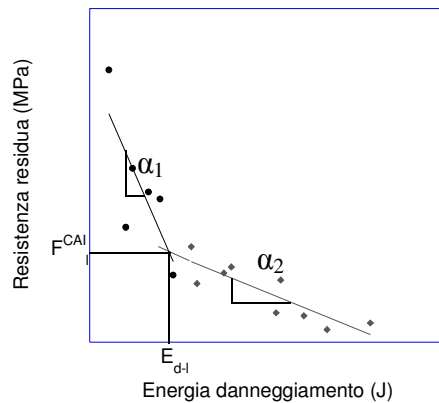


Fig. 8 - Individuazione dei parametri sul diagramma resistenza residua  $F^{CAI} - E_d$

I valori caratteristici adottati per l'analisi sono stati  $F_l^{CAI}$  (valore di resistenza alla transizione tra i due tipi di comportamento sopra illustrati),  $E_{d-l}$  (valore di energia di impatto corrispondente) e  $\alpha_2$  (pendenza della retta interpolante nel tratto ad elevate energie di impatto). In Fig. 9 sono riassunti i risultati ottenuti per le condizioni di processo esaminate.

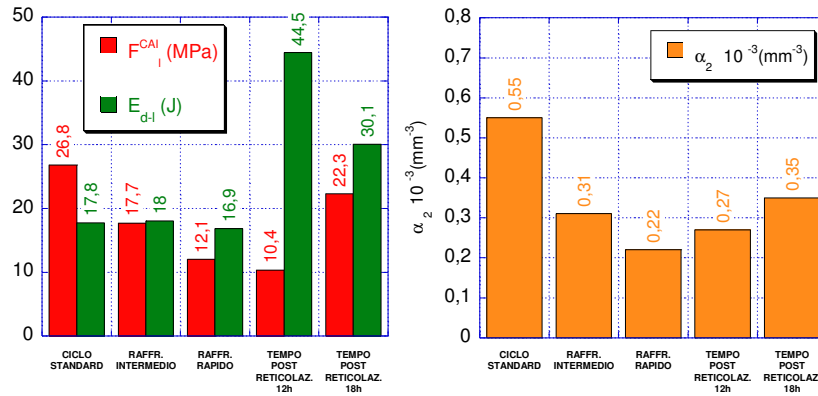


Fig. 9 - Risultati delle prove di compressione dopo impatto per le condizioni di processo analizzate

### 3.1 Influenza della sequenza di laminazione

Sono stati realizzati provini con diverse sequenze di laminazione oltre a quella quasi isotropa utilizzata nelle prove precedenti – sequenza A: [0/30/90/30/0] e sequenza B: [0<sub>7</sub>/30/90/30/0] – al fine di valutarne l'effetto sulla resistenza  $F_{sbs}$ . I provini sono stati prodotti utilizzando il ciclo termico standard. In Fig. 10 sono mostrati i valori di resistenza interlaminare media per i diversi laminati ottenuti al variare della sequenze di laminazione.

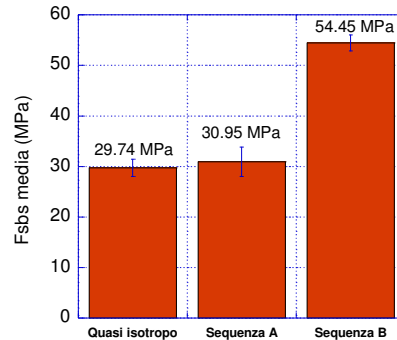


Fig. 10 - Resistenze interlaminari medie  $\bar{F}_{sbs}$  dei laminati in relazione alla sequenza di laminazione

### 3.1 Effetto delle condizioni di processo

Laminati prodotti in cantiere con sequenza di laminazione A e B secondo il ciclo standard sono stati confrontati con quelli prodotti in laboratorio con analoghe sequenze di laminazione mediante prove di resistenza a taglio interlaminare di tipo short-beam. I valori di resistenza a delaminazione  $\bar{F}_{sbs}$  ottenuti sono mostrati in Fig. 11.

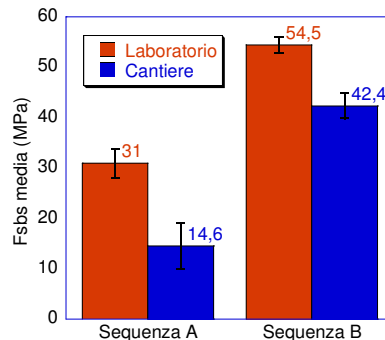


Fig. 11 - Confronto delle resistenze interlaminari medie dei laminati con sequenza A e B realizzati in laboratorio e in cantiere

Si osserva come i valori di resistenza a taglio interlaminare per i campioni ottenuti in cantiere siano sensibilmente inferiori rispetto a quelli ottenuti da campioni di laboratorio. E' possibile attribuire questa differenza all'effetto della microstruttura del materiale, come mostrato dall'analisi della percentuale dei costituenti (Fig. 12).

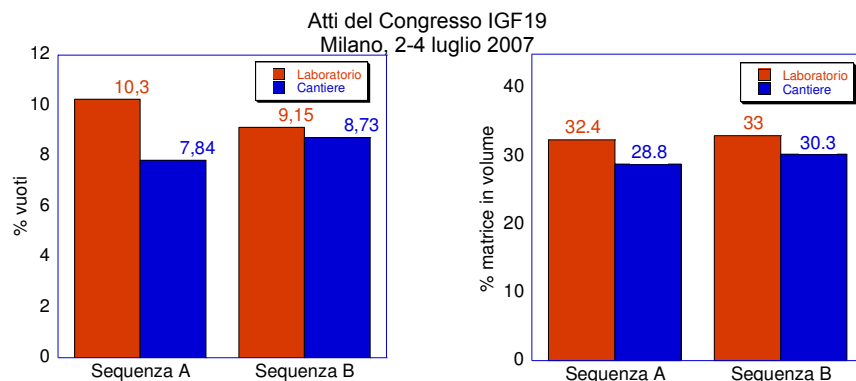


Fig. 12 - Confronto delle percentuali in volume di vuoti e di matrice dei laminati con sequenza A e B realizzati in laboratorio e in cantiere

Nei provini prodotti in laboratorio è stata riscontrata una percentuale di vuoti superiore a quella dei provini realizzati in cantiere di meno dell'1% nel caso della sequenza B e del 2,36% nel caso della sequenza A. Per quanto riguarda la percentuale di matrice, nel caso dei laminati prodotti in laboratorio è possibile osservare una maggiore quantità di matrice rispetto a quelli prodotti in cantiere: questa differenza, sempre maggiore del 2%, è probabilmente una delle cause della diminuzione di resistenza a frattura interlaminare osservata nelle prove short-beam.

#### 4. CONCLUSIONI

è stato osservato che i laminati in materiale composito danneggiati per impatto presentano una transizione tra 2 diversi tipi di comportamento a compressione. È stato così possibile determinare l'energia di danneggiamento limite al quale si verifica tale transizione. Questa energia, che è risultata fortemente dipendente alle condizioni di processo, possiede il significato fisico di energia minima al di sotto della quale il danneggiamento del materiale è circoscritto prevalentemente al distacco tra le lamine. Il corrispondente valore di resistenza residua è anch'esso un parametro rilevante nell'analisi degli effetti delle condizioni di processo sulla resistenza a danno del composito. Per quanto riguarda invece la resistenza del materiale per energie di danneggiamento elevate, è stato utilizzato come parametro caratteristico il valore assoluto del coefficiente angolare della retta che interpola i valori di resistenza residua a compressione al variare dell'energia d'impatto, che esprime la resistenza del materiale allo sviluppo di elevati livelli di danneggiamento: tanto più il suo valore è minore, tanto più il laminato risulta essere resistente al danneggiamento provocato da un impatto ortogonale al piano del laminato stesso.

Per quanto riguarda le variabili analizzate, la velocità di raffreddamento dimostra non avere grande influenza sull'energia di danneggiamento limite ma risulta avere un'influenza rilevante sulla resistenza residua limite, che diminuisce all'aumentare della velocità di raffreddamento. Velocità di raffreddamento elevate conferiscono inoltre al laminato maggiore resistenza al danneggiamento per elevate energie di impatto.

Il tempo di post-reticolazione influenza le proprietà esaminate in modo più complesso e difficilmente interpretabile. I laminati con tempi di post-reticolazione pari a 12 e 18 ore presentano infatti resistenze residue limite inferiori rispetto a quella del ciclo standard ma energie di danneggiamento limite superiori. L'effetto del tempo di post-reticolazione sulla resistenza al danneggiamento per elevate energie di impatto appare invece trascurabile.

Per quanto riguarda l'influenza della sequenza di laminazione sulla resistenza interlaminare, è stato osservato che sequenze che prevedono un numero maggiore di lamine adiacenti orientate nella stessa direzione offrono una maggiore resistenza interlaminare. Questo comportamento è imputabile sia al miglior grado di compattazione risultante che alla maggiore rigidità a flessione che innalza il valore di carico necessario per innescare la delaminazione. Il confronto tra laminati ottenuti in laboratorio e campioni prelevati dallo scafo di un'imbarcazione prodotta in cantiere ha mostrato che questi ultimi presentano una resistenza a delaminazione inferiore, probabilmente a causa di un minore contenuto di resina.

#### Ringraziamenti

I miei più sentiti e cordiali ringraziamenti vanno al Prof. Frassine per la Sua costante disponibilità e per il Suo indispensabile aiuto, all'Ing. Manni e all'Ing. Trentin della Wally acht per avermi dato la possibilità di vivere questa bella esperienza e per la fornitura del materiale e conoscenze indispensabili per questo lavoro, alla Prof.ssa Rink e al Prof. Pavan per i consigli e le critiche, a tutti i ricercatori, dottorandi, tesisti e assegnisti del laboratorio del Prof. Pavan. Un ringraziamento particolare va ad Oscar Bressan e al Suo talento per risolvere problemi tecnici altrimenti insormontabili.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] K.E. Perepelkin, *Polymer fibre composites, fundamental types, principles of manufacture, and properties. Part 1. Basic components of fibre composites, interaction and reciprocal effect*, Fibre Chemistry, Vol. 37, No. 4, 2005
- [2] K.E. Perepelkin, *Polymer fibre composites, basic types, principles of manufacture, and properties. Part 2. Fabrication and properties of polymer composite materials*, Fibre Chemistry, Vol. 37, No. 5, 2005
- [3] R. Frassine, *Dispense del corso "Tecnologie e proprietà dei materiali compositi"* [A.A. 2005-2006]
- [4] Wen-Bin oung, *Compacting pressure and cure cycle for processing of thick composite laminates*, Composite Science and Technology 54 (1995) 299-306
- [5] S.R. White and .K. Kim, *Staged curing of composite materials*, Composite Part A 27A (1996) 219-227
- [6] B.S. Hayes, E.N. Gilbert, J.C. Seferis, *Scaling complications of dual temperature cure resin prepreg systems in airplane part manufacture*, Composites: Part A 31 (2000) 717-725
- [7] B. Ellis, *Chemistry and technology of epoxy resins*, Blackie Academic Professional
- [8] F.C. Campbell, *"Manufacturing processes for advanced composites"*
- [9] P.Olivier J.P. Cottu, *Optimisation of the co-curing of two different composites with the aim of minimising residual curing stress levels*, Composite Science and Technology 58 (1998) 645-651
- [10] Ling Liu, Bo-Ming hang, Dian-Fu Wang, han-Ju n Wu, *Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates*, Composite Structures 73 (2006) 303-309
- [11] O. Sicot, . L. Gong, A. Cherouat J. Lu, *Influence of residual stresses on the mechanical behaviour of composite laminate materials*, Adv. Composite Mater., Vol. 14, No. 4, pp. 319-342 (2005)
- [12] J. Lange, N. Altmann, C.T. Kelly, P.J. Halley, *Understanding vitrification during cure of epoxy resins using dynamic scanning calorimetry and rheological techniques*, Polymer 41 (2000) 5949-5955
- [13] Stuart Farquharson, Jessica Carignan, Victor Khitrov, Antonio Senador, Montgomery Shaw, *Development of a Phase Diagram to Control Composite Manufacturing using Raman Spectroscopy*, SPIE 2003
- [14] Lisardo N ez, L. Fraga, M. R. N ez, M. Villa nueva and B. Rial, *TTT CURE DIAGRAM: Epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A and m-xylylenediamine*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 70 (2002) 9-17
- [15] L. N ez, F. Fraga, A. Castro, M.R. N ez, M. Villanueva, *TTT cure diagram for an epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/1,2 diamine cyclohexane/calcium carbonate filler*, Polymer 42 (2001) 3581-3587
- [16] M. ie and D.F. Adams, *Three- and four-point shear testing*, COMPOSITES Volume 26 Number 9 1995, 653-659
- [17] M. Li, R. Matsuyama, M. Sakai, *Interlaminar shear strength of C/ C-composites: the dependence on test methods*, Carbon 37 (1999) 1749 -1757
- [18] Michelle Leali Costa, Sérgio Frascino M. de Almeida, Mirabel Cerqueira Rezende, *The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates*, Composites Science and Technology 61 (2001) 2101-2108
- [19] Tamer Sinmaz elik, Tubitak Mctri, A. Arma ğan Arici, *Thermal cycles effects on interlaminar shear strength (ILSS) and impact behaviour of carbon/PEI composites*, J MATER SCI 41 (2006) 1233-1241
- [20] Michael R. Wisnom, Tom Reynolds Nigel Gwilli am, *Reduction in interlaminar shear streght by discrete and distributed voids*, Composite Science and Technology 56 (1996) 93-101
- [21] Michelle Leali Costa, Sérgio Frascino M. de Almeida, Mirabel Cerqueira Rezende, *The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates*, Composites Science and Technology 61 (2001) 2101-2108
- [22] Junqing Li, Hengyi Ma, udong Huang, *A method for characterizes the interface between carbon fiber and epoxy resin: three-parameters exponential pattern*, Materials Chemistry and Physics 89 (2005) 367-372
- [23] D.D.R. Cartié and P.E. Irving, *Effect of resin and fibre properties on impact and compression after impact performance of CFRP*, Composite: Part A 33 (2002), 483-493
- [24] M. de Freitas, L. Reis, *Failure mechanisms on composite specimens subject to compression after impact*, Composite Structures 42 (1998), 365-373