

RESISTENZA A FRATTURA DI ADESIVI STRUTTURALI PER APPLICAZIONI NAUTICHE

A. Caroli^a, R. Frassine^a e G. Manni^b

^a *Politecnico di Milano – Dipartimento CMIC, Piazza Leonardo da Vinci 32 – 20133 Milano*

^b *Wally Yacht, 8 Ave. des Ligures – MC98000 Principauté de Monaco (F)*

SOMMARIO

Nel presente lavoro è stata caratterizzata la resistenza a frattura di giunzioni adesive di materiali compositi a matrice polimerica e rinforzo in fibre continue di carbonio per uso nautico. Sono state eseguite prove per determinare la tenacità a frattura in modo I e in modo II di giunzioni adesive di parti realizzate in materiale composito ed è stata misurata la componente dovuta alle interazioni intermolecolari dell'energia teorica di adesione. Il confronto tra la tenacità a frattura in modo I della giunzione e la componente dell'energia teorica di adesione dovuta alle forze intermolecolari ha mostrato che la prima è di ordini di grandezza superiore rispetto alla seconda. La misura della componente di energia teorica di adesione dovuta alle forze intermolecolari non è perciò sufficiente per prevedere il comportamento dell'adesivo nella giunzione.

ABSTRACT

In the present work a study of the fracture resistance of a joint between polymeric matrix with continuous reinforcing fibers composite materials using structural adhesives for nautical application has been conducted. Both mode I and mode II fracture energy have been determined from samples made of hull ship parts and the theoretical adhesion energy has also been measured. A comparison between the fracture energy and the adhesion energy shows that the latter is several orders of magnitude lower. It is concluded that the adhesion energy cannot be used as a selection criteria for adhesives.

1. INTRODUZIONE

Il presente lavoro ha affrontato il problema della determinazione del comportamento meccanico di una giunzione adesiva di parti in materiale composito proveniente da imbarcazioni. Come già avvenuto nel passato per l'industria aerospaziale e dei trasporti, anche l'industria nautica che realizza imbarcazioni in materiale composito a matrice polimerica sta introducendo la tecnica dell'assemblaggio delle parti mediante adesivi strutturali termoindurenti [1,2]. Affinché sia possibile progettare adeguatamente la giunzione, è necessario selezionare l'adesivo e le condizioni di reticolazione più adatti per l'applicazione in esame e quindi determinare la resistenza della giunzione stessa disponendo di dati affidabili. È stata quindi determinata la resistenza a di giunzioni di parti in composito realizzate con adesivi strutturali attraverso una serie di prove sperimentali per la caratterizzazione della resistenza a frattura in modo I e II. È stata anche indagata l'interazione a livello molecolare tra adesivo e aderendo misurando la relativa energia teorica di adesione.

2. DETTAGLI SPERIMENTALI

2.1 Materiali utilizzati

Sono stati impiegati due adesivi strutturali termoindurenti Spabond 345 prodotto da SP (di seguito denominato Adesivo1) e ADH 09.91 prodotto da Camattini Electrical Insulation (di seguito denominato Adesivo2). Entrambi i materiali sono a base di resine epossidiche DGEBA che utilizzano DDS come

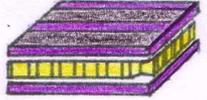
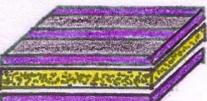
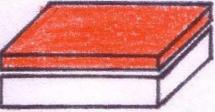
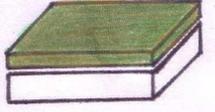
agente reticolante. Gli aderendi in materiale composito sono stati ottenuti sia per carotaggio di un'imbarcazione, nelle zone dello scafo, coperta e paratie sia per produzione diretta di laminati piani in laboratorio a partire da 5 strati di preimpregnato (MTM57/30SC(18k)300(37%Rw prodotto da ACG) a base di resina epossidica e fibre di carbonio unidirezionali. La reticolazione è stata in quest'ultimo caso condotta secondo il ciclo termico standard suggerito dal produttore, utilizzando uno stampo a cornice smontabile, sotto vuoto.

2.2 Determinazione dell'energia di adesione

La tensione superficiale è stata misurata su due tipologie di superfici. Le prime, sono state ottenute per carotaggio di un'imbarcazione e sono laminati multistrato aventi un'anima in PVC espanso o a nido d'ape e due pelli in laminato composito di tip o cross-ply con lamine in resina epossidica e fibre di carbonio unidirezionali. Le seconde sono state invece ottenute sovrapponendo uno strato di adesivo ad alcune delle superfici precedenti per simulare la superficie di un componente che abbia subito una riparazione in opera. Entrambe le superfici sono state opportunamente preparate con una rugosità omogenea e pari a $R_a = 1 \mu\text{m}$.

Tutti i materiali esaminati sono mostrati in Tabella 1.

Tabella 1: Materiali utilizzati per la determinazione dell'energia di adesione

Superfici di imbarcazione		Adesivi
Pelli: composito unidirezionale Carbonio/epossidica Anima: nido d'ape poliaramide (UNI-H)		Adesivo1
Pelli: composito unidirezionale Carbonio/epossidica Anima: espanso (UNI-E)		Adesivo2
Superficie ricoperta con Adesivo1 (S-Ad1)		Resina
Superficie ricoperta con Adesivo2 (S-Ad2)		

Per il calcolo dell'energia di adesione è stata utilizzata la formula proposta da Duprè:

$$E_a = \Gamma_{SV} + \Gamma_{LV} - \Gamma_{SL} \quad (1)$$

in cui Γ_{SV} è la tensione superficiale solido-vapore degli aderendi, Γ_{LV} è la tensione superficiale dell'adesivo in equilibrio col suo vapore e Γ_{SL} è la tensione all'interfaccia tra adesivo e aderendo.

Per la misura della tensione superficiale solido-vapore sono state effettuate misure dell'angolo di contatto θ tra un liquido avente tensione liquido-vapore Γ_{LV} nota in letteratura e la superficie da esaminare [1].

L'equazione di Young (2) esprime l'equilibrio delle componenti orizzontali delle tensioni superficiali cui viene sottoposta una goccia di liquido che viene fatta cadere per gravità sulla superficie da esaminare.

$$\Gamma_{LV} \cdot \cos \vartheta = \Gamma_{SV} - \Gamma_{SL} \quad (2)$$

L'equazione di Wu [3] è stata quindi utilizzata per determinare la tensione interfacciale all'interfaccia solido-liquido, che si compone della sommatoria delle tensioni superficiali liquido-vapore Γ_{LV} e solido-vapore Γ_{SV} cui viene sottratto il doppio della media armonica delle componenti polari e dispersive delle tensioni solido-vapore Γ_{SV}^p , Γ_{SV}^d e liquido-vapore Γ_{LV}^p , Γ_{LV}^d . Tale equazione è stata modificata adottando l'ipotesi di Fowkes [1] esprime l'additività delle componenti dovute alle interazioni

intermolecolari tra le molecole del liquido e del solido, separando quindi le componenti dovute alle forze di interazione di London I^d e quelle dovute alla presenza di dipoli permanenti I^p nelle molecole.

Considerando un liquido di cui è nota la tensione liquido-vapore Γ_{LV} nelle sue componenti polare Γ_{LV}^p e dispersiva Γ_{LV}^d e avendo misurato l'angolo di contatto che forma una sua goccia con la superficie considerata, si ottiene infine la seguente equazione in due incognite rispettivamente le componenti polare e dispersiva della tensione superficiale della superficie considerata:

$$\Gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \theta) = \frac{4 \cdot \Gamma_{SV}^d \cdot \Gamma_{LV}^d}{\Gamma_{SV}^d + \Gamma_{LV}^d} + \frac{4 \cdot \Gamma_{SV}^p \cdot \Gamma_{LV}^p}{\Gamma_{SV}^p + \Gamma_{LV}^p} \quad (3)$$

In cui θ è l'angolo tra la goccia e la superficie. Effettuando misure di angolo di contatto con due liquidi con tensione liquido-vapore nota, è possibile quindi determinare la tensione superficiale solido-vapore cercata. Nel presente lavoro sono stati utilizzati come liquidi acqua (H_2O) e il diiodometano (CH_2I_2).

La tensione liquido-vapore è stata misurata sugli adesivi e sulla resina da laminazione. Per quanto riguarda gli adesivi la loro elevata viscosità ha reso problematica la misura diretta i metodi solitamente impiegati, quale ad esempio la misura del volume e della forma di una goccia. E' stato quindi scelto di misurare la tensione superficiale di uno strato di adesivo reticolato disposto su una superficie piana di vetro. Essendo gli adesivi costituiti da molecole allo stato amorfo, si è ritenuto che la tensione liquido-vapore non subisse sostanziali variazioni prima e dopo la reticolazione. Per la misura della tensione superficiale dell'adesivo reticolato è stata adottata la tecnica della misura dell'angolo di contatto tra le superfici di adesivo e due liquidi noti già precedentemente descritta.

Per quanto riguarda l'ultimo termine dell'equazione di Duprè (1) rappresentato dalla tensione all'interfaccia solido-liquido tra adesivo e superficie di materiale composito, il suo valore è stato calcolato direttamente mediante l'equazione di Wu precedentemente citata.

2.3 Misura della resistenza a frattura in modo I e II

Per la misura della resistenza a frattura delle giunzioni adesive, in letteratura [4,7] sono riportate alcune metodologie di prova per determinare la tenacità a frattura in modo I e in modo II di laminati compositi a fibre unidirezionali. Tali prove possono essere applicate anche alle giunzioni effettuate tra questi materiali.

La tenacità a frattura è stata calcolata in base alla seguente equazione:

$$G_c = \frac{P_c^2}{2 \cdot B} \cdot \left(\frac{dC}{da} \right) \quad (4)$$

in cui P_c è il carico critico di propagazione della frattura, B è la larghezza del provino e dC/da rappresenta la derivata della cedevolezza C rispetto all'avanzamento della cricca a . la cedevolezza C è il rapporto tra valore dello spostamento u e il carico applicato P , entrambi misurati nella stessa direzione.

Per la determinazione della tenacità a frattura in modo I della giunzione adesiva sono state eseguite prove con geometria Double Cantilever Beam (DCB), che consistono nell'apertura di due strisce di composito a fibre unidirezionali tra le quali è stato applicato uno strato sottile di adesivo. La prova è stata condotta secondo il protocollo ISO/IEC 61/SC 2 dell'ESIS TC4, che è sostanzialmente derivato dalla norma ISO15024 che si riferisce ai metodi di caratterizzazione della resistenza a delaminazione di laminati compositi a fibre continue unidirezionali.

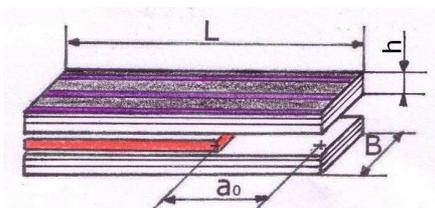


Figura 1: geometria del provino utilizzato per prove di frattura in modo I e II

I provini sono stati ottenuti incollando tra loro due laminati prodotti in laboratorio e interponendo su un lato una pellicola di PTFE di spessore 50 μm e di lunghezza a_0 che, agendo da distaccante, genera un difetto iniziale (vedi Figura 1). La preparazione del provino è completata con l'applicazione di due blocchetti di alluminio all'estremità del provino in cui è presente tale difetto. La prova consiste nell'applicare un carico di apertura tramite i blocchetti stessi per determinare la propagazione della cricca nella giunzione adesiva, come mostrato in Figura 2.

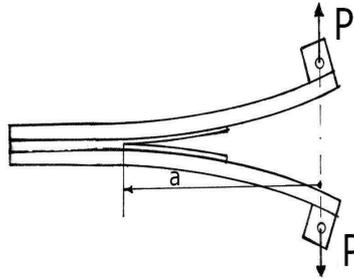


Figura 2: prova DCB per la determinazione dell'energia di frattura in modo I

Le prove sono state condotte a velocità di spostamento pari a 2 mm/min e l'avanzamento della frattura è stato rilevato mediante videoregistrazione e successiva analisi delle immagini. Esplicitando l'equazione (4) per la geometria in esame si ottiene:

$$G_{IC} = \frac{n \cdot P_{IC} \cdot u}{2 \cdot B \cdot a} \cdot \frac{F}{N} \quad (5)$$

in cui P_C è il carico critico di propagazione della cricca, u è il corrispondente spostamento, B è la larghezza del provino, a è la corrispondente lunghezza della cricca durante la propagazione e n , N e F sono fattori correttivi di tipo geometrico.

Sono state anche eseguite prove per la determinazione della tenacità a frattura in modo II. Per questa modalità di carico non è disponibile un protocollo specifico per le giunzioni adesive. Sono state quindi esaminate le diverse modalità di prova utilizzate per caratterizzare materiali compositi a fibre continue unidirezionali di carbonio ed è stato scelto di eseguire prove mediante la geometria denominata CENS. Questa modalità di prova è stata originariamente sviluppata per la misura della resistenza a delaminazione di laminati compositi in condizioni di impatto [5, 6] e consiste nel generare una sollecitazione di puro taglio tra due superfici di un provino prismatico (Figura 3).

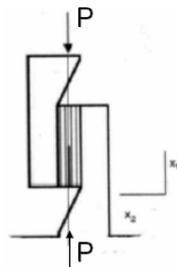


Figura 3: prova CENS per la determinazione dell'energia di frattura in modo II

Le prove sono state effettuate applicando una sollecitazione di compressione tramite appositi afferraggi (Figura 4) collegati ad un dinamometro a controllo di spostamento con velocità pari a 1 mm/min.

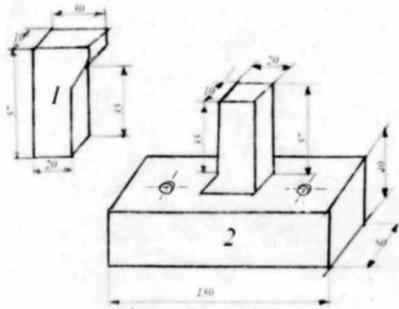


Figura 4: afferraggi utilizzati per la prova CENS

A differenza delle prove eseguite per determinare la resistenza a frattura per delaminazione su materiali compositi, quelle sulle giunzioni adesive hanno presentato tenacità in modo II molto elevate e spesso la zona di incollaggio del provino agli afferraggi ha ceduto prima della giunzione stessa. È stato quindi necessario progettare e realizzare un'apposita dima (Figura 5) che controlla la fase di incollaggio del provino agli afferraggi regolando lo spessore di adesivo e centrando il provino rispetto agli afferraggi.

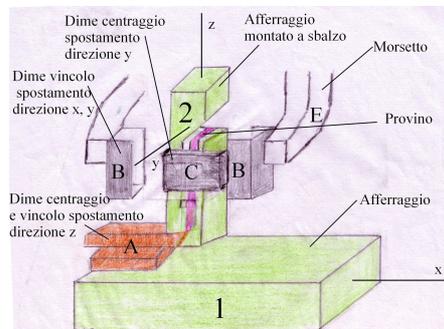


Figura 5 sistema di centraggio sviluppato per la realizzazione dei provini con geometria CENS

Per il calcolo della tenacità a frattura è stata effettuata una calibrazione sperimentale della cedevolezza C al variare della lunghezza di cricca a realizzando provini aventi una diversa lunghezza del difetto iniziale. Durante una prova in modo II non è stato possibile osservare direttamente l'avanzamento della cricca. Si è perciò assunto come valore di carico critico per la propagazione della cricca quello in corrispondenza del punto di intersezione della curva di carico con una retta avente pendenza pari alla pendenza iniziale della curva stessa aumentata del 5% (5% offset).

3. RISULTATI

stata calcolata la componente della energia di ad esione dovuta alle interazioni intermolecolari che si manifestano tra adesivo e aderendo. Nelle tabelle seguenti sono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 2: valori di tensione superficiale ottenuti per le superfici degli adesivi e all'interfaccia superficie-adesivo

Superfici	Γ_{sv} [mJ/m ²]	Γ_{LV} [mJ/m ²]	Γ_{SL} Adesivo1-superfici [mJ/m ²]	Γ_{SL} Adesivo2-superfici [mJ/m ²]	Γ_{SL} Adesivo2-superfici [mJ/m ²]
UNI-E-1	52,18 ±6,38		8,29 0,80	8,69 0,55	20,23 2,20
UNI-H-1	55,23 ±5,85		9,40 1,45	9,38 1,44	21,79 2,04
AD1-1	40,22 ±5,83		0,47 0,38	0,30 0,14	9,41 2,31
AD2-1	57,91 ±10,52		11,59 3,24	11,57 3,17	24,31 0,05
Adesivo1		34,33 ±0,97			
Adesivo2		41,07 ±1,86			
Resina		18,39 ±8,43			

Tabella3: componente dell'energia di adesione dovuta alle sole forze intermolecolari

Superfici	E_a - Adesivo1 [mJ/m ²]	E_a - Adesivo2 [mJ/m ²]	E_a - Resina [mJ/m ²]
UNI-E-1	78,2 2,9	84,6 3,6	48,4 13,8
UNI-H-1	80,2 2,0	86,9 2,4	49,9 13,4
AD1-1	74,1 3,0	81,0 3,7	48,3 13,7
AD2-1	80,6 2,5	87,4 3,0	50,0 13,7

Per quanto riguarda la misura della tenacità a frattura in modo I, in Figura 6 sono mostrate le curve di carico per giunzioni adesive ottenute da lastre piane stampate in laboratorio con due tipi di adesivi. In Figura 7 sono mostrate le relative curve di resistenza. I valori di tenacità ottenuti al variare del tipo di prova e dell'adesivo impiegato sono riportati in Tabella 4 a confronto con i valori di resistenza a delaminazione degli aderendi e con l'energia di adesione intermolecolare, E_a .

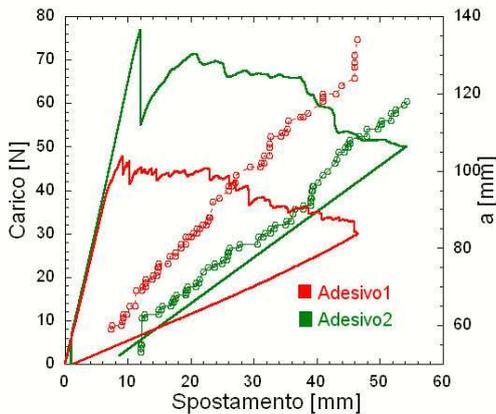


Figura 6: valori di carico e avanzamento della cricca al variare dello spostamento (modo I)

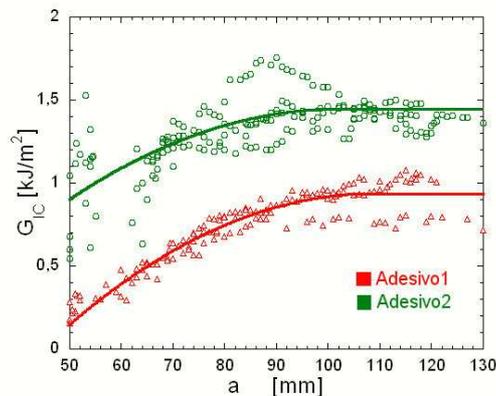


Figura 7: curve di resistenza ottenute per le giunzioni effettuate con i due adesivi esaminati

Tabella 4: valori di energia di adesione intermolecolare e di energia di frattura per le giunzioni adesive e per i laminati esaminati

Materiale	E_a [mJ/m ²]	G_{IC} [J/m ²]	G_{IIC} [J/m ²]
Adesivo1	79,2 ±3,9	376 ±34	2665 ±1375
Adesivo2	85,5 ±3,0	1258 ±218	5455 ±860
Composito	49,1 ±13,6	270 ±19	nd

4. DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Le prove di frattura in modo I e II hanno sempre presentato frattura coesiva, soprattutto nel caso dell'Adesivo2 dove questa è avvenuta all'interno dell'aderendo per distacco tra le lamine del materiale composito. Ciò è indice del fatto che la resistenza a frattura adesiva della giunzione è sempre superiore a quella per frattura coesiva degli aderendi, criterio che viene solitamente adottato per stabilire la qualità della tecnica di incollaggio adottata. Questa conclusione è supportata dal fatto che valori di resistenza a delaminazione del composito che costituisce gli aderendi (Tabella 4, ultima riga) sono sempre inferiori ai valori di tenacità ottenuti per le giunzioni adesive.

Se si confrontano i valori della componente dell'energia teorica di adesione con la tenacità a frattura in modo I ottenuta per le giunzioni adesive si osserva che quest'ultima è almeno di quattro ordini di grandezza superiore (Tabella 4). Perciò la misura della componente dell'energia teorica di adesione dovuta alle forze intermolecolari non può essere utilizzata come criterio per selezionare l'adesivo più adatto per effettuare una giunzione.

Sulla base dei valori ottenute nelle prove di resistenza a frattura in modo I e II, l'Adesivo2 è risultato significativamente migliore dell'Adesivo1. Per quanto riguarda la componente dell'energia teorica di

adesione, invece, la differenza osservata è minima (circa l'8%). Questa osservazione, unitamente al fatto che si è quasi sempre osservato una frattura coesiva dell'aderendo e non adesiva tra adesivo e aderendo, porta a concludere che altri sono i processi energeticamente dominanti nel fenomeno di frattura, quali ad esempio l'aggrappaggio meccanico e il danneggiamento degli aderendi.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano i prof Stefano Turri, Marta Rink e Andrea Pavan per la disponibilità e i preziosi suggerimenti forniti durante lo sviluppo di questo lavoro. Si ringraziano anche Wally acht per la fornitura di materiali impiegati e Agusta-Westland per la gentile collaborazione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] "Fundamentals of Adhesion" L.H. Lee Ed., Plenum Press, New ork (1991)
- [2] E. M. Petrie "Handbook of Adhesives and Sealants" McGraw-Hill, New ork (2000)
- [3] S. Wu "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New ork (1982)
- [4] A. V. Pocius "Adhesion and Adhesives Technology", Carl Hanser Verlag, Munich (2002)
- [5] F. Caimmi "Sviluppo di una nuova prova per determinare la tenacità interlaminare di compositi polimerici in modo II a diverse velocità" Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali, Politecnico di Milano AA 2003-2004
- [6] F. Caimmi, R.Frassine e A. Pavan "A new ig for mode II interlaminar fracture testing of composite materials under quasi-static and moderately high rates of loading", Proc. 4th Int.l Conf. On "Fracture of Polymers, Composites and Adhesives" Les Diablerets (CH) 11-14 september 2005, pp.02.4
- [7] D.R. Moore, A Pavan e J. G. Williams "Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composities" Elsevier, Oxford (2001)