

Politecnico di Milano

Scuola di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

**Realizzazione di laminati compositi  
contenenti differenti livelli di porosità e  
stima della loro influenza sulle prestazioni  
meccaniche**

Relatore

Luca DI LANDRO

Correlatori

Stefania GUERRA

Fabrizio MONTAGNOLI

Autori

Alessandro FERRARESE – Matr. 734963

Aurelio MONTALTO – Matr. 740840

A. A. 2011/2012



# Indice

<b>Elenco delle figure</b> . . . . .	5
<b>Elenco delle tabelle</b> . . . . .	9
<b>Abstract</b> . . . . .	11
<b>Prefazione</b> . . . . .	13
<b>Capitolo 1. Stato dell'arte</b> . . . . .	15
1.1. Origine dei difetti . . . . .	15
1.2. Effetto sulle caratteristiche meccaniche dei vuoti e metodologie di analisi . . . . .	18
1.2.1. Analisi ad ultrasuoni . . . . .	19
1.2.2. Analisi termografica . . . . .	22
1.2.3. Analisi di immagine . . . . .	22
<b>Capitolo 2. Attività sperimentale</b> . . . . .	25
2.1. Caratterizzazione del materiale . . . . .	26
2.1.1. Materiale . . . . .	26
2.1.2. Densità . . . . .	27
2.1.3. Calorimetria a scansione differenziale (DSC) . . . . .	28
2.1.4. Analisi termica dinamo-meccanica (DMTA) . . . . .	30
2.1.5. Osservazioni . . . . .	33
2.2. Cicli di cura e laminazione . . . . .	38
2.2.1. Autoclave e forno . . . . .	42
2.2.2. Scelta dei cicli di cura . . . . .	43
2.2.3. Laminazione . . . . .	45
2.2.4. Osservazioni . . . . .	47
2.3. Analisi delle porosità . . . . .	47
2.3.1. Ispezione ultrasonora . . . . .	49
2.3.2. Analisi di immagine . . . . .	51
2.3.3. Analisi microtomografica . . . . .	56
2.3.4. Digestione acida . . . . .	57
2.3.5. Osservazioni . . . . .	57
2.4. Prove meccaniche . . . . .	59
2.4.1. Flessione . . . . .	60
2.4.2. ILSS . . . . .	62
2.4.3. Trazione . . . . .	65
2.4.4. Compressione . . . . .	66
2.4.5. Osservazioni . . . . .	68
2.4.6. Trazione di provini intagliati . . . . .	70
<b>Capitolo 3. Conclusioni</b> . . . . .	73
Sviluppi futuri . . . . .	73
<b>Bibliografia</b> . . . . .	75



## Elenco delle figure

1.1.1 Effetti della pressione di compattazione sulla porosità. . . . .	16
1.1.2 Viscosità della resina in funzione della velocità di riscaldamento. . . . .	16
1.1.3 Viscosità in funzione del tempo e della temperatura. . . . .	17
1.1.4 Calore di reazione in funzione della temperatura. . . . .	17
1.1.5 Contenuto di vuoti in funzione della pressione di cura. . . . .	18
1.1.6 Porosità in funzione del tempo di attesa di applicazione della pressione. . . . .	18
1.2.1 Porosità in funzione del coefficiente di assorbimento ultrasonoro. . . . .	19
1.2.2 Micrografia di un laminato contenente porosità. . . . .	20
1.2.3 Risultati dell'ILSS in funzione del coefficiente di assorbimento ultrasonoro. . . . .	21
1.2.4 Relazione tra resistenza e contenuto di vuoti (o pressione). . . . .	21
1.2.5 Relazione tra moduli e contenuto di vuoti (o pressione). . . . .	22
1.2.6 Parti di una micrografia interessate all'analisi di immagine. . . . .	23
1.2.7 Iterazioni di elaborazione dell'immagine dall'originale (a) fino alla micrografia finale (f) attraverso successive fasi di filtraggio (b, c, d, e). . . . .	23
1.2.8 Confronto tra la tecnica di analisi di immagine e di digestione acida su campioni con fibre in tessuto. . . . .	24
1.2.9 Confronto tra la tecnica di analisi di immagine e di digestione acida su campioni con fibre unidirezionali. . . . .	24
2.1.1 Impregnazione con tecnica in bagno di solvente. . . . .	27
2.1.2 Schema di una cella DSC. . . . .	28
2.1.3 Tipico termogramma DSC di un materiale che effettua una transizione con calore latente. Le regioni A, B e C sono definite nel testo. . . . .	29
2.1.4 Termogramma DSC per transizioni vetrose. . . . .	29
2.1.5 Termogramma DSC per la determinazione della $T_g$ . . . . .	30
2.1.6 Dettaglio della zona del flesso. . . . .	30
2.1.7 Termogramma DSC per la determinazione della temperatura di picco e $T_{onset}$ . . . . .	31
2.1.8 Dettaglio della zona di picco. . . . .	31
2.1.9 Termogramma DSC per la determinazione della $T_g$ post cura. . . . .	32
2.1.10 Dettaglio della zona del flesso. . . . .	32
2.1.11 Risultati della prova 1 al DMTA. . . . .	34
2.1.12 Risultati della prova 2 al DMTA. . . . .	34
2.1.13 Risultati della prova 3 al DMTA. . . . .	35
2.1.14 Risultati della prova 4 al DMTA. . . . .	35
2.1.15 Risultati della prova isoterma 1 al DMTA. . . . .	36
2.1.16 Risultati della prova isoterma 2 al DMTA. . . . .	36
2.1.17 Risultati della prova isoterma 3 al DMTA. . . . .	37
2.1.18 Risultati della prova isoterma 4 al DMTA. . . . .	37
2.1.19 Andamenti viscosità-tempo delle diverse prove al DMTA. . . . .	38
2.1.20 Andamento del tempo di gelo in funzione della temperatura di mantenimento dei cicli con rampa ed isoterma. . . . .	39

2.1.21	Andamento del tempo di gelo in funzione della temperatura dei cicli con sola isoterma. . . . .	39
2.1.22	Termogramma DSC del preimpregnato con ciclo di cura del produttore. . . . .	40
2.2.1	Analoga meccanica del processo di ripartizione della pressione. . . . .	41
2.2.2	Schema del processo di applicazione della pressione in autoclave. . . . .	42
2.2.3	Flussi d'aria calda all'interno del serbatoio in pressione. . . . .	42
2.2.4	Ciclo di cura standard AW. . . . .	43
2.2.5	Ciclo di cura AW modificato in rampa di pressione. . . . .	44
2.2.6	Andamento delle temperature in funzione del tempo. . . . .	46
2.2.7	Andamento delle pressioni e dei vuoti in funzione del tempo. . . . .	46
2.2.8	Sequenza di preparazione del sacco da vuoto. . . . .	46
2.2.9	Spessore medio dei laminati a 6 strati in funzione delle pressioni di cura. . . . .	48
2.2.10	Spessore medio dei laminati a 12 strati in funzione delle pressioni di cura. . . . .	48
2.2.11	Spessore medio dei laminati a 18 strati in funzione delle pressioni di cura. . . . .	48
2.2.12	Termogramma DSC del ciclo termico AWM su preimpregnato. . . . .	49
2.2.13	Residuo di reticolazione post-cura del ciclo AWM. . . . .	49
2.3.1	Livelli di individuazione dei difetti all'interno di un componente. . . . .	50
2.3.2	Scansione ad ultrasuoni con scala di attenuazione del segnale. . . . .	50
2.3.3	Risultati del programma numerico di simulazione della misura del contenuto percentuale di vuoti in un solido poroso valutato su 5 scansioni. . . . .	52
2.3.4	Risultati del programma numerico di simulazione della misura del contenuto percentuale di vuoti in un solido poroso valutato su 20 scansioni. . . . .	52
2.3.5	Risultati del programma numerico di simulazione della misura del contenuto percentuale di vuoti in un solido poroso valutato su 1000 scansioni. . . . .	52
2.3.6	Errore medio di un'analisi d'immagine in funzione del numero di sezioni analizzate sul solido poroso. . . . .	53
2.3.7	Confronto dell'analisi ottica al microscopio ottico (sinistra) ed al SEM (destra). . . . .	53
2.3.8	Micrografie ottenute al SEM da pannelli AWM. . . . .	54
2.3.9	Micrografie ottenute al SEM da pannelli MEZ. . . . .	54
2.3.10	Micrografie ottenute al SEM da pannelli NOP. . . . .	54
2.3.11	Micrografie ottenute al SEM da pannelli PR1. . . . .	54
2.3.12	Micrografie ottenute al SEM da pannelli PR2. . . . .	55
2.3.13	Elaborazione con il software dedicato di analisi di immagine. . . . .	55
2.3.14	Schema di funzionamento del microtomografo. . . . .	56
2.3.15	Confronto tra le tre tecniche di analisi della porosità. . . . .	58
2.3.16	Porosità in funzione del ciclo di cura. . . . .	59
2.4.1	Test a flessione a 3 punti. . . . .	60
2.4.2	Diagramma a flessione di un campione a 12 strati del ciclo AWM. . . . .	61
2.4.3	Test ILSS. . . . .	62
2.4.4	Andamento dello sforzo di taglio nella prova ILSS. . . . .	63
2.4.5	Diagramma ILSS di un campione del ciclo AWM. . . . .	64
2.4.6	Sforzi di short-beam dei provini a 18 strati. . . . .	64
2.4.7	Possibili metodi di rottura delle prove di ILSS. . . . .	65
2.4.8	Rottura LAT. . . . .	66
2.4.9	Sforzi di rottura dei provini a trazione. . . . .	67
2.4.10	Provini tallonati sottoposti a compressione. . . . .	67
2.4.11	Perdita delle proprietà meccaniche (resistenza a flessione, trazione e ILSS) in funzione delle pressioni di cura applicate. . . . .	69

2.4.12	Perdita delle proprietà meccaniche (resistenza a flessione, trazione e ILSS) in funzione della porosità. . . . .	69
2.4.13	Geometria del campione con intagli. . . . .	70





## Elenco delle tabelle

2.1.1	Caratteristiche del tessuto di fibra di carbonio. . . . .	26
2.1.2	Caratteristiche della resina epossidica sottoposta a cura a 175 °C. . . . .	26
2.1.3	Composizione chimica della resina epossidica. . . . .	27
2.1.4	Misure delle densità di fibra e resina. . . . .	28
2.1.5	Tempo di gelo dei cicli con rampa ed isoterma. . . . .	33
2.1.6	Valutazioni del tempo di gelo rispetto ai cicli con sola isoterma. . . . .	38
2.2.1	Riepilogo del ciclo di cura AW modificato in pressione. . . . .	44
2.2.2	Temperature di picco ed entalpie residue post-cura dei laminati a 6 strati. . . . .	47
2.3.1	Livelli medi di porosità nei pannelli realizzati con ciclo AWM. . . . .	55
2.3.2	Livelli medi di porosità nei pannelli realizzati con ciclo MEZ. . . . .	55
2.3.3	Livelli medi di porosità nei pannelli realizzati con ciclo NOP. . . . .	56
2.3.4	Livelli medi di porosità nei pannelli realizzati con ciclo PR1. . . . .	56
2.3.5	Livelli medi di porosità nei pannelli realizzati con ciclo PR2. . . . .	56
2.3.6	Risultati analisi d'immagine sui campioni d'interesse. . . . .	59
2.4.1	Misure dei campioni dei test a flessione. . . . .	61
2.4.2	Sforzi e deformazioni a rottura dei provini a 6 strati. . . . .	62
2.4.3	Sforzi e deformazioni a rottura dei provini a 12 strati. . . . .	62
2.4.4	Misure dei campioni dei test ILSS. . . . .	63
2.4.5	Sforzi di short-beam dei provini a 18 strati. . . . .	64
2.4.6	Tipologie di rottura dei test di ILSS sui campioni a 18 strati. . . . .	65
2.4.7	Misure dei campioni dei test a trazione. . . . .	66
2.4.8	Sforzi e deformazioni a rottura dei provini a trazione. . . . .	66
2.4.9	Misure dei campioni dei test a compressione. . . . .	68
2.4.10	Sforzi di rottura dei provini sottoposti a compressione. . . . .	68
2.4.11	Carichi di rottura nelle prove a trazione. . . . .	70
2.4.12	Carichi e sforzi di rottura nelle prove con provini intagliati. . . . .	71



## Abstract

Nelle industrie aerospaziali i materiali compositi sono di comune impiego per la realizzazione di componenti ad elevate prestazioni. La produzione delle parti è un passaggio critico in quanto errori in questa fase implicano la creazione di discontinuità, tra cui porosità, riducendone conseguentemente le proprietà meccaniche. La ricerca dei parametri che influenzino la creazione di vuoti, tramite indagini reologiche e termiche di un preimpregnato carbonio/epossidico, ha indotto a focalizzare l'attenzione sulla pressione di cura. Si sono prodotti laminati con cicli a diverse pressioni per ottenere livelli di porosità differenti. Si è stimato il contenuto dei vuoti attraverso l'analisi di immagine, riscontrando buone corrispondenze con le tecniche maggiormente utilizzate. Dalle prove meccaniche si è evidenziata l'influenza dei vuoti sulle prestazioni mostrando come livelli di porosità fino al 5% comportino un abbattimento delle caratteristiche del materiale del 30% rispetto a laminati esenti da vuoti. Gli studi confermano le ipotesi sulla rilevanza della pressione di cura per ottenere parti in composito prive di porosità e garantire elevate prestazioni meccaniche.

**Parole chiave:** materiali compositi; vuoti; porosità; reologia; laminazione manuale; analisi di immagine; ILSS; prove a flessione

*In aerospace companies, composite materials are commonly used to realize high performance parts. Components production is a critical step because any errors in this stage implies creation of discontinuities, as porosity, and consequently reduction of mechanical performances. The research of parameters that affect the formation of voids, through rheological and thermal survey on carbon/epoxy prepregs, has induced to focus the attention on curing pressure. Laminates containing different porosity levels were produced by using several curing pressure. The void contents were estimated by image analysis, with a good correspondence with others commonly used methods. The influence of voids on performance was characterized by mechanical tests, which showed that a porosity level as high as 5% involves reduction of material strength up to 30% compared to laminates with no voids. Studies confirm the hypotheses that curing pressure is of paramount importance to obtain composite parts with reduced void content and to guarantee high mechanical performance.*

**Keywords:** composite materials; voids; porosity; rheology; hand lay-up; image analysis; ILSS; flexural test



# Prefazione

L'obiettivo del lavoro è la produzione di laminati con diversi livelli di porosità al fine di valutare l'effetto del contenuto di vuoti sulle prestazioni meccaniche. Il raggiungimento di questo traguardo ha richiesto un'intensa pianificazione del lavoro, portando indirettamente ad indagare quali fossero i parametri che permettano la formazione e lo sviluppo della porosità.

Si è verificato che il materiale fornito rispettasse gli standard indicati dal produttore e, attraverso studi al calorimetro a scansione differenziale (DSC), si è analizzato l'andamento della cinetica di reazione del preimpregnato con lo scopo di definire le temperature e le energie richieste affinché avvenga la reazione. Attraverso successive analisi di post-cura al DSC si sono individuati dei residui di reticolazione. Sono stati valutati gli andamenti della viscosità della resina in funzione del tempo sottoponendo, con analisi termiche dinamo-meccaniche (DMTA), dei campioni di preimpregnato a differenti cicli con rampe di riscaldamento e mantenimento a isoterme stabilite. Questi studi hanno permesso di determinare l'inizio della reticolazione ai diversi cicli imposti individuando il momento in cui la viscosità mostra un incremento del proprio valore. Da queste indicazioni sono stati stimati i tempi di gelo del preimpregnato, causa del consolidamento della struttura e conseguentemente dell'intrappolamento di eventuali porosità al suo interno.

Per non influenzare le dinamiche di reazione del materiale sono state escluse la temperatura e le rampe di riscaldamento come parametri su cui intervenire per ottenere i diversi livelli di porosità. Si è deciso di operare quindi sulle pressioni riscontrando accordi anche in letteratura su questa scelta poiché influenza direttamente la creazione dei vuoti. Si sono realizzati i laminati, a 3 livelli di spessore, utilizzando sia l'autoclave che il forno per ottenere diversi gradienti di pressione tra l'ambiente in camera e il sacco da vuoto. Dai laminati sono stati estratti dei campioni da sottoporre ad analisi ultrasonore (c-scan) per verificare l'effettiva omogeneità di distribuzione del contenuto di vuoti al loro interno. Successivamente i provini sono stati esaminati con l'analisi di immagine: si è valutato se utilizzare il microscopio ottico o il SEM, riscontrando in entrambi i casi una buona corrispondenza dei risultati. Si è deciso di proseguire le analisi al SEM ottenendo un notevole guadagno in termini di tempo e semplicità di elaborazione di immagine. Mediante altre tipologie di analisi, quali la microtomografia e la digestione acida, si è nuovamente determinato il contenuto di porosità nei campioni prodotti ed è stato effettuato un confronto tra i valori ottenuti dalle diverse tecniche: si è individuata una buona correlazione tra i risultati, confermando l'effettiva efficacia dell'analisi di immagine come stima della porosità interna ad un laminato.

Si sono effettuate diverse prove meccaniche sui provini estratti dai pannelli, individuando le tecniche più sensibili all'effetto della porosità sulle prestazioni del materiale. Si sono ottenute correlazioni tra i livelli di sforzo e le deformazioni di rottura attraverso prove di flessione, sforzo di taglio interlaminare (ILSS), trazione e compressione ed esaminati gli andamenti dei valori di rottura con le diverse percentuali di porosità misurate sui campioni e le pressioni di cura dei cicli.

## Capitolo 1

# Stato dell'arte

La progettazione di un componente in materiale composito ad alte prestazioni richiede un intenso utilizzo di elementi ingegneristici fortemente legati tra loro quali il processo di produzione, la scelta del materiale e l'ispezione. L'ultima fase è fondamentale per individuare la presenza di difetti indotti già durante la produzione, quali vuoti e delaminazioni, che possono inficiare le prestazioni meccaniche. Stabilire un livello di difettosità accettabile risulta pertanto essenziale durante la progettazione: un criterio troppo conservativo scarterebbe componenti che potrebbero fornire prestazioni accettabili aumentando i costi di produzione; tuttavia se le conseguenze dei difetti fossero sottostimate potrebbero verificarsi danneggiamenti durante la vita di servizio. Entrambe le possibilità devono essere evitate attraverso una scelta accurata del livello di accettabilità dei difetti, sulla base di criteri stabiliti attraverso un'intensa caratterizzazione sperimentale ed una profonda conoscenza degli effetti dei difetti sulle risposte meccaniche [1].

Nel primo capitolo si passa in rassegna lo stato dell'arte relativo all'origine, alle tecniche di analisi ed agli effetti dei difetti. Si descrivono le cause della formazione di imperfezioni all'interno dei materiali compositi focalizzando l'attenzione sulla porosità (par. 1.1), si valutano gli effetti dei vuoti sulle prestazioni meccaniche e si illustrano le principali tecniche d'analisi (par. 1.2), in particolare l'analisi d'immagine (par. 2.3.2).

### 1.1. Origine dei difetti

I vuoti e le delaminazioni sono tra i più comuni difetti indotti dalla produzione di parti in materiale composito: solitamente hanno origine dall'intrappolamento dell'aria nelle zone ricche di resina e dall'evoluzione dell'umidità o dei solventi assorbiti durante la produzione e lo stoccaggio del materiale, mantenuto a temperature ridotte per evitare fenomeni di degrado. Ad avvenuto consolidamento del componente nella forma finale, a seguito della reticolazione della matrice, i difetti presenti all'interno resteranno intrappolati; pertanto la loro preventiva riduzione è un punto fondamentale su cui si basa l'ottimizzazione del processo di produzione, in particolare nell'industria aerospaziale.

La maggior parte delle porosità nei laminati in fibra di carbonio sono di forma sferica, se il rinforzo è costituito da tessuto, o di forma allungata se sono utilizzati rinforzi unidirezionali [2]. I vuoti sono spesso attribuibili all'evoluzione del solvente residuo a seguito del processo di produzione dei preimpregnati. I processi più comuni utilizzano soluzioni concentrate di resina a bassa viscosità per favorire l'impregnazione del tessuto; il solvente viene successivamente rimos-

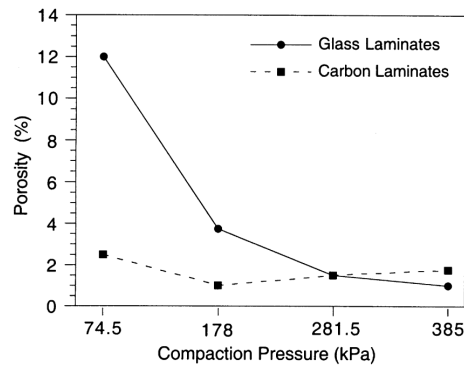


Figura 1.1.1. Effetti della pressione di compattazione sulla porosità.

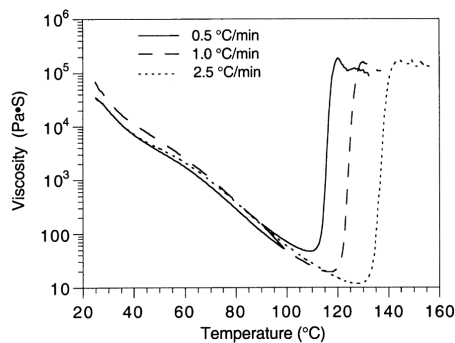


Figura 1.1.2. Viscosità della resina in funzione della velocità di riscaldamento.

so mediante passaggio in forno. Tuttavia, a valle di questa fase, il preimpregnato non è esente da solvente e contenuti residui dell'ordine del 2% sono comunemente presenti; solitamente è utilizzato diclorometano nei preimpregnati con resina epossidica. È noto che se la pressione di vapore del solvente è maggiore di quella applicata durante il ciclo di cura in autoclave, a seguito dell'evaporazione del solvente, si generano dei vuoti che rimangono intrappolati all'interno della matrice anche dopo la completa gelazione. L'istante in cui il solvente può generare più facilmente vuoti all'interno del laminato è quando si raggiunge la temperatura alla quale la viscosità della resina è minima: si ottengono il più alto livello di pressione di vapore del solvente e la più bassa viscosità prima del processo di reticolazione. Gli studi sono stati condotti da Hayes [3] su un campione di preimpregnato M20 in carbonio assumendo la pressione di vapore del diclorometano pari a 882 kPa alla temperatura di 118 °C. Hayes ha applicato diversi cicli di autoclave ai suoi campioni sottoponendoli a varie pressioni di compattazione tra 74.5 e 41 kPa, con un incremento tra le prove di 103.5 kPa. I risultati delle analisi sulle porosità in funzione della pressione di compattazione applicata sono mostrati in fig. 1.1.1. La pressione, nell'intervallo usato da Hayes, non è stata considerata un parametro rilevante nella formazione delle porosità. All'interno dei laminati in carbonio sono risultate variazioni del contenuto di vuoti comprese tra 1.5-2.5% poiché la pressione di compattazione non ha raggiunto nemmeno la metà della pressione di vapore del diclorometano alla temperatura in esame. Hayes ha attribuito al solvente la causa della porosità. Eseguendo delle prove a diverse velocità di riscaldamento, come illustrato in fig. 1.1.2, si è osservato che rampe di temperatura maggiori portino alla formazione di porosità di dimensioni



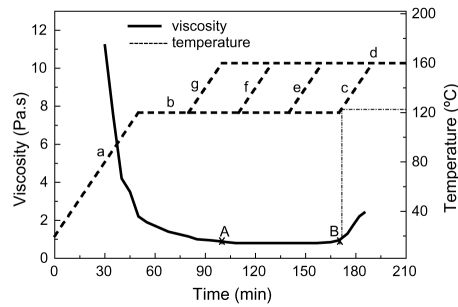


Figura 1.1.3. Viscosità in funzione del tempo e della temperatura.

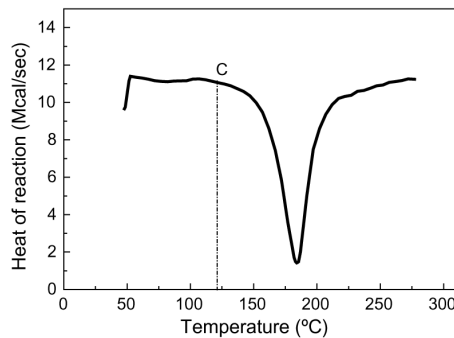


Figura 1.1.4. Calore di reazione in funzione della temperatura.

maggiori poiché la temperatura raggiunta prima della reticolazione aumenta e la viscosità della resina diminuisce.

Ulteriori indagini sperimentali condotte da Liu [4] hanno dimostrato che anche i parametri di processo del ciclo di cura, ossia la temperatura e la pressione di compattazione, influiscano sulla porosità dei laminati carbonio/epossidico. La temperatura di cura è solitamente suggerita dal produttore per ottimizzare le prestazioni finali del materiale e dunque la pressione è scelta come unico parametro di processo variabile. Lo studio si articola sul valore e sul momento di applicazione della pressione: se i due parametri sono scelti con attenzione, l'aria, il vapore d'acqua, la resina in eccesso ed ogni altra sostanza volatile presente all'interno del preimpregnato possono essere eliminati così da garantire livelli di porosità ridotti e quindi migliori prestazioni meccaniche. Si sono analizzate le caratteristiche del materiale attraverso test reologici per simulare le condizioni di temperatura del ciclo di cura fornite dal produttore, con rampa di riscaldamento pari a  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (fig. 1.1.3) e mediante test DSC per determinare il calore di reazione in funzione della temperatura (fig. 1.1.4). Dalle informazioni ottenute sono state scelte due tipologie di cicli per valutare gli effetti sulla porosità: nel primo si è scelto di mantenere i campioni in temperatura per un lasso di tempo sufficientemente lungo ed applicare differenti livelli di pressione (0.0, 0.1, 0.2, 0.4 e 0.6 MPa); nel secondo ciclo si è mantenuta l'isoterma con diverse tempistiche: 30, 60, 90 e 120 min e, solo successivamente, è stata applicata la pressione di compattazione pari a 0.2 MPa. In entrambe le prove di reticolazione è stato mantenuto il vuoto all'interno dei sacchi ed al termine è stato valutato il contenuto di porosità dei laminati. Dalla fig. 1.1.5 si individua un andamento esponenziale decrescente tra il contenuto di vuoti e la pressione di cura per-

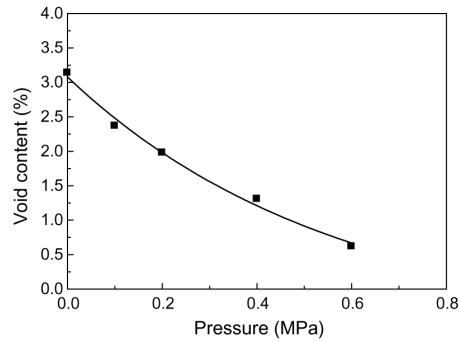


Figura 1.1.5. Contenuto di vuoti in funzione della pressione di cura.

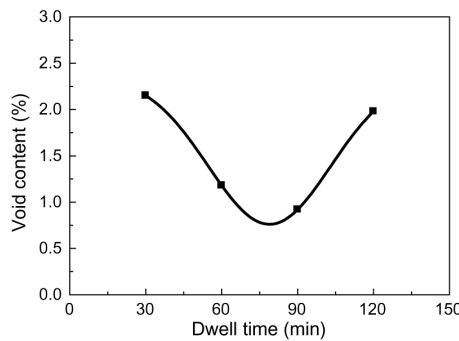


Figura 1.1.6. Porosità in funzione del tempo di attesa di applicazione della pressione.

tanto è possibile, almeno in alcuni ambiti, determinare l'appropriato valore di pressione da applicare per ottenere il livello di porosità desiderato mantenendo invariati gli altri parametri di processo. Con il secondo ciclo di test si è valutato invece il momento più adatto in cui applicare la pressione di cura e si riportano i risultati delle diverse porosità ottenute in funzione dei tempi delle isoterme nella fig. 1.1.6. Dai risultati si deduce che, nei casi in esame, applicando la pressione dopo circa 90 min si ha la migliore compattazione e volendo ottenere un livello di porosità inferiore all'1.5% è possibile scegliere un intervallo tra i 50-90 min. Queste analisi prendono in considerazione esclusivamente il valore della quantità percentuale di vuoti ottenuta, senza prestare attenzione alle caratteristiche meccaniche finali. La viscosità della resina influisce fortemente sulle caratteristiche di efflusso e conseguentemente sulla formazione e la crescita dei vuoti all'interno del laminato.

## 1.2. Effetto sulle caratteristiche meccaniche dei vuoti e metodologie di analisi

È noto che le discontinuità generate durante la produzione, quali vuoti e delaminazioni, abbiano effetti deleteri su alcune delle proprietà meccaniche dei laminati in composito. In generale questi difetti si traducono in una diminuzione dei limiti di resistenza statica e a fatica del laminato ed inducono ad una maggior suscettibilità alla penetrazione dell'acqua ed alle condizioni esterne ambientali. Risulta necessario poter definire un livello di accettabilità della porosità nelle

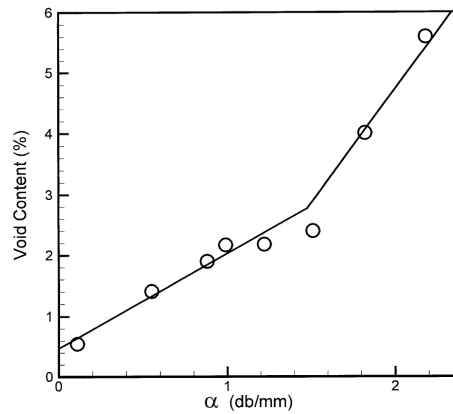


Figura 1.2.1. Porosità in funzione del coefficiente di assorbimento ultrasonoro.

parti in composito attraverso uno studio volto a caratterizzare l'influenza diretta dei vuoti sulle proprietà meccaniche dei laminati mediante un modello teorico per la stima della resistenza, ed eventualmente altre proprietà, del componente in funzione del numero di vuoti. Si sono cercate diverse alternative per la rilevazione delle porosità all'interno delle strutture in composito; tutte le tecniche sono valide ma ognuna è affetta da diversi limiti: possono essere di tipo distruttivo (digestione acida), richiedere l'utilizzo di macchinari e strumentazioni costose ed ingombranti (microtomografia e termografia) o di limitare l'analisi ad una trattazione piana anziché volumetrica (analisi d'immagine e parzialmente l'analisi ad ultrasuoni).

### 1.2.1. Analisi ad ultrasuoni

L'ispezione ad ultrasuoni è la tecnica non distruttiva maggiormente utilizzata per individuare la presenza di difetti di produzione nelle parti in composito: è meno complesso definire il livello massimo di porosità in termini di attenuazione ultrasonora anziché stabilire un collegamento diretto con la percentuale massima di vuoti interna al laminato, dunque il modello teorico è sviluppato in modo da poter prevedere la resistenza del laminato in funzione dell'attenuazione ultrasonora.

Costa [1] ha prodotto dei laminati da analizzare ad ultrasuoni con elevati livelli di porosità sfruttando le tecniche proposte da Almeida e Nogueira Neto [5] ed introducendo umidità sotto forma di acqua vaporizzata distribuita uniformemente su tutta la superficie tra gli strati durante la laminazione. Mediante l'ispezione ad ultrasuoni si sono valutate le distribuzioni di porosità e dalle piastre sono stati prelevati campioni con vari livelli di porosità uniforme. Il contenuto di vuoti ed il volume di fibre all'interno di ogni campione sono stati misurati attraverso tecniche di digestione acida in accordo con la normativa ASTM 3171, note la densità della resina e delle fibre. È stato inoltre realizzato un laminato secondo tecniche di produzione standard per avere un pannello di riferimento di buona qualità e con ridotto livello di porosità. Le correlazioni ottenute sono riportate nella fig. 1.2.1: come atteso il valore minore del coefficiente di assorbimento corrisponde al laminato di riferimento. Si osserva una relazione bi-lineare in cui le regioni rappresentate dalle rette sono funzioni della forma

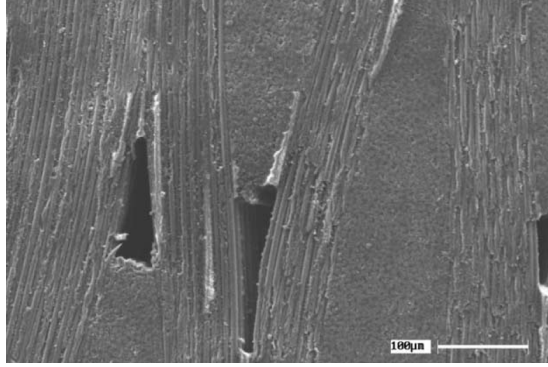


Figura 1.2.2. Micrografia di un laminato contenente porosità.

e della dimensione dei vuoti; la zona di transizione è dovuta alla simultanea presenza di pori di piccole e grandi dimensioni.

Le configurazioni tipiche dei vuoti presenti nei laminati carbonio/epossidico con un elevato livello di porosità sono mostrati in fig. 1.2.2. Questi pori sono probabilmente originati dalla coalescenza di vuoti di dimensioni ridotte già presenti all'interno del componente.

Sono stati proposti numerosi criteri di frattura per i compositi in presenza di zone di concentrazione degli sforzi, basati su laminati con un intaglio interno, ma non sono direttamente applicabili al caso dei pannelli contenenti vuoti. Mar e Lin [6] svilupparono una teoria col presupposto che il cedimento del composito si originasse dall'interfaccia rinforzo/matrice. Si è evidenziato che la resistenza del laminato sia collegata al punto di singolarità della cricca localizzata sull'interfaccia. Lo sforzo di rottura di un laminato con intaglio circolare di diametro  $2a$  è calcolabile attraverso la 1.2.1

$$\sigma_f = H (2a)^{-m} \quad (1.2.1)$$

con  $H$  resistenza del laminato ed esponente  $m$  legato al fattore di singolarità degli sforzi all'apice della cricca posta sull'interfaccia rinforzo/matrice. Si è dimostrato che  $m$  è funzione del rapporto tra i moduli di taglio dei due materiali, fibra e matrice, e dei loro coefficienti di Poisson. Il criterio di Mar-Lin è stato poi modificato da Almeida e Nogueira Neto (1.2.2) per le analisi di laminati in composito contenenti vuoti assumendo che

$$\sigma_f = H (\alpha)^{-m} \quad (1.2.2)$$

con  $\alpha$  coefficiente di assorbimento ultrasonoro in dB/mm e  $m$  funzione di diversi fattori quali: proprietà del materiale, forma e dimensione dei vuoti, orientazione delle fibre e numero di strati utilizzati, frazione di fibre contenute e tipo di carico a cui il campione è sottoposto. La 1.2.2 prevede una resistenza infinita per un laminato privo di porosità, pertanto il criterio è stato riscritto come

$$\sigma_f = \begin{cases} \sigma_{f_0} & \alpha \leq \alpha_{cr} \\ H (\alpha)^{-m} & \alpha > \alpha_{cr} \end{cases} \quad (1.2.3)$$

in cui  $\sigma_{f_0}$  rappresenta lo sforzo di frattura per un laminato a basso contenuto

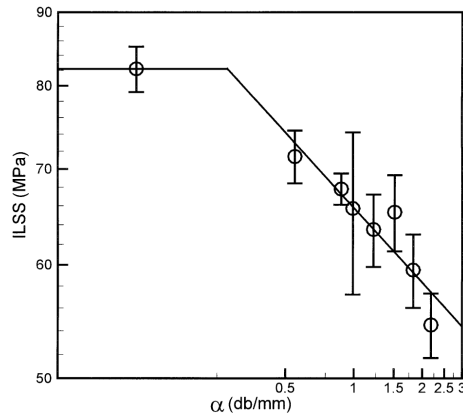


Figura 1.2.3. Risultati dell'ILSS in funzione del coefficiente di assorbimento ultrasonoro.

di vuoti e  $\alpha_{cr}$  è il coefficiente di valore critico di assorbimento ultrasonoro dato da

$$\log(\alpha_{cr}) = -\frac{1}{m} \log\left(\frac{\sigma_{f0}}{H}\right) \quad (1.2.4)$$

Secondo il nuovo criterio di frattura al di sotto di un valore critico, corrispondente al coefficiente di assorbimento  $\alpha_{cr}$ , il contenuto di vuoti non influenza la resistenza del laminato. Il criterio proposto è stato supportato dai risultati sperimentali ottenuti mediante prove ILSS (Interlaminar Shear Strength) riportati in fig. 1.2.3.

Sono stati condotti ulteriori studi da Liu [4] per valutare l'effettiva influenza delle porosità sulle varie proprietà meccaniche del laminato. Si è evidenziato nel par. 1.1, che la pressione di cura ha un effetto rilevante sul contenuto di vuoti. Limitandosi all'analisi delle relazioni dirette tra le resistenze/moduli ed il contenuto di porosità si nota nelle figg. 1.2.4 e 1.2.5 che entrambe hanno un andamento decrescente all'aumentare del contenuto dei vuoti ma presentano delle differenze nel rateo di perdita: la diminuzione percentuale maggiore si ha per l'ILSS; il modulo flessionale diminuisce asintoticamente all'aumentare del livello di porosità ed allo stesso modo il modulo a trazione che tuttavia diminuisce in minor misura. Sperimentalmente si sono ottenute perdite delle caratteristiche meccaniche fino al 18% passando da un livello di porosità di 0.6% ad uno del 3.2%.

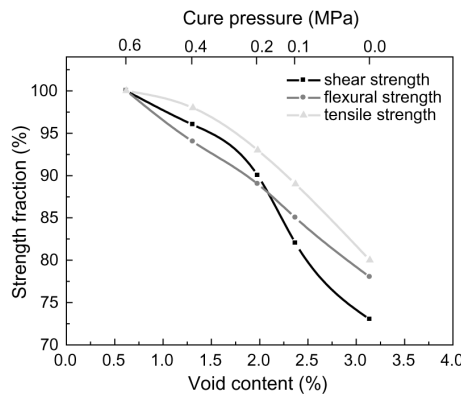


Figura 1.2.4. Relazione tra resistenza e contenuto di vuoti (o pressione).

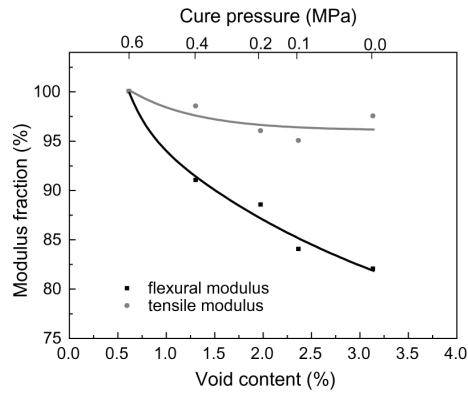


Figura 1.2.5. Relazione tra moduli e contenuto di vuoti (o pressione).

### 1.2.2. Analisi termografica

Una tecnica di analisi meno diffusa per la valutazione della porosità è la termografia. Si è notato che le porosità e gli eventuali difetti interni ai laminati in composito riducono la diffusione termica lungo lo spessore. Secondo gli studi di Connelly sono state eseguite delle prove utilizzando un laser ad elevata potenza per riscaldare una superficie dei pannelli ed osservare la risposta termica sulla faccia opposta attraverso un sistema di termografia: la porosità ed i difetti interni hanno modificato il coefficiente termico di diffusione apparente e ridotto il flusso di calore attraverso lo spessore del laminato. I pannelli con elevate percentuali di porosità hanno registrato delle temperature inferiori rispetto a quelli esenti da difetti, inoltre il tempo di raggiungimento della massima temperatura è maggiore per i pannelli ad elevato contenuto di vuoti [7].

### 1.2.3. Analisi di immagine

L'analisi di immagine è utilizzata, come alternativa ai metodi tradizionali, per determinare dalle micrografie il livello di porosità presente all'interno dei campioni in composito. L'analisi richiede soltanto l'utilizzo di immagini di una regione lucidata del campione ed un software per la loro elaborazione. L'analisi di immagine è stata utilizzata da Daniel [8] per stabilire una correlazione tra l'attenuazione ultrasonora e la porosità e da Hsu per ottenere dati statistici sulla forma, la dimensione e l'orientazione dei pori. La tecnica è stata validata sia su sistemi carbonio/epossidico che vetro/epossidico.

Hsu [2] ha determinato sperimentalmente l'effettiva accuratezza di questa metodologia rispetto ai risultati ottenuti dalla digestione acida su campioni in composito carbonio/epossidico con due combinazioni di rinforzo: tessuto ed unidirezionale. Si è verificata l'effettiva uniformità della distribuzione dei vuoti all'interno dei campioni tramite la tecnica ad ultrasuoni. Le superfici dei provini sono state lucidate con carte abrasive per evidenziare le porosità durante l'analisi delle micrografie digitali, ottenute con un ingrandimento di 50x, tramite microscopi metallografici. Lo scopo del processo di analisi di immagine è quello di eliminare dalle micrografie le zone ricche di resina e le fibre lasciando in evidenza soltanto le porosità, come si evidenzia in fig. 1.2.6.

L'operazione richiede che l'immagine sia elaborata in contrasto e luminosità

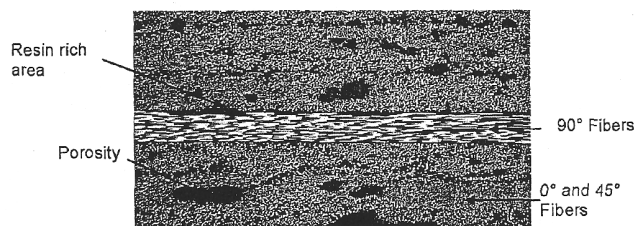


Figura 1.2.6. Parti di una micrografia interessate all'analisi di immagine.

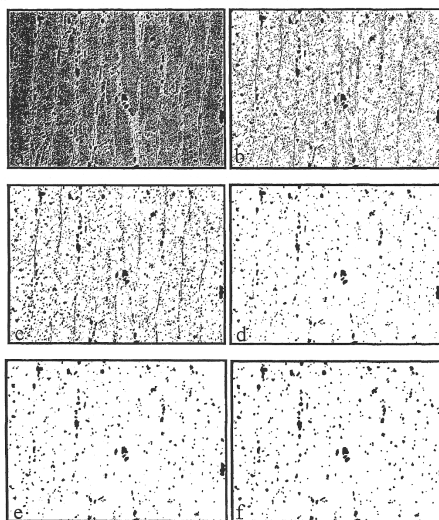


Figura 1.2.7. Iterazioni di elaborazione dell'immagine dall'originale (a) fino alla micrografia finale (f) attraverso successive fasi di filtraggio (b, c, d, e).

per permettere la selezione delle aree di interesse; il numero di iterazioni necessarie per avere l'immagine pulita dipende dal contrasto iniziale tra i vuoti e la restante area della micrografia: maggiore è il contrasto iniziale e minori saranno le correzioni manuali da applicare (fig. 1.2.7). Il software di analisi di immagine conta i pixel bianchi e neri per determinare la misura dell'area del poro attraverso un processo automatico. Per ottenere un'analisi statistica si è calcolata la media dei valori ottenuti dall'analisi di cinque immagini elaborate manualmente. La correzione manuale del contrasto è immancabilmente soggettiva e dipende dall'operatore che la esegue. Si è quindi valutato il fattore umano comparando i risultati delle quattro diverse analisi eseguite da quattro persone differenti ricavandone la media: il risultato finale ha evidenziato una deviazione dal valore medio di circa il 10% ed infine si sono messi a confronto i risultati ottenuti dalle analisi d'immagine e dalla digestione acida.

La distribuzione uniforme di porosità, in accordo con i risultati dell'ispezione ad ultrasuoni, combinata con la morfologia degli strati dei campioni con fibra di carbonio in tessuto spiega la buona correlazione tra le due tecniche di analisi (fig. 1.2.8). Utilizzando fibre unidirezionali l'analisi ad ultrasuoni ha rilevato una distribuzione non uniforme delle porosità all'interno dei campioni, fattore che comporta un errore maggiore nelle misure dei vuoti (fig. 1.2.9). Il motivo è attribuibile alla limitazione bidimensionale propria dell'analisi: le porosità di forma allungata possono indurre variazioni nel contenuto di vuoti tra un piano

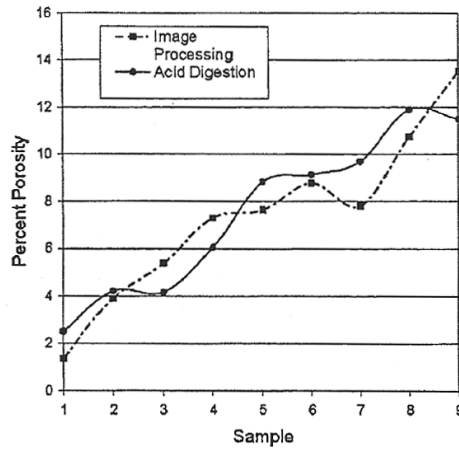


Figura 1.2.8. Confronto tra la tecnica di analisi di immagine e di digestione acida su campioni con fibre in tessuto.

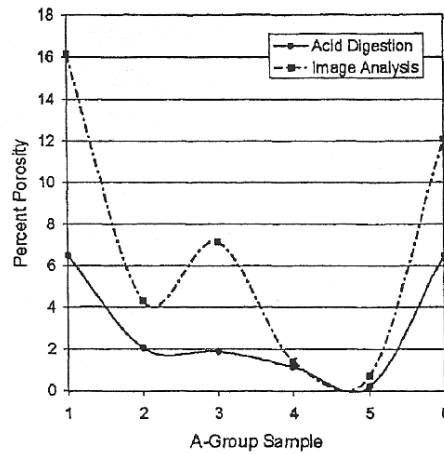


Figura 1.2.9. Confronto tra la tecnica di analisi di immagine e di digestione acida su campioni con fibre unidirezionali.

e l'altro e conseguentemente nel calcolo della loro percentuale nell'analisi di immagine. Al contrario una distribuzione di elementi sferici di porosità, nei campioni in tessuto, comporta una migliore corrispondenza tra le due tecniche.



## Capitolo 2

# Attività sperimentale

L'uso di laminati compositi per elementi strutturali in campo aeronautico richiede la comprensione dell'influenza che imperfezioni introdotte durante le operazioni tecnologiche possano avere sulle prestazioni del materiale. In generale non esistono metodi analitici in grado di determinare a priori le caratteristiche meccaniche del materiale difettoso ma sono necessarie verifiche a posteriori. La porosità rappresenta una delle più comuni discontinuità presenti nei laminati compositi ed è individuata come concentrazione di microvuoti localizzati nella matrice in tutto lo spessore. Data la complessità delle operazioni tecnologiche coinvolte durante la produzione ne risulta che i componenti realizzati secondo procedure in apparenza identiche possano risultare affetti da livelli di porosità diversi. Differenti tecniche di indagini non distruttive forniscono informazioni sui livelli di contenuti di vuoti.

I livelli di porosità possono dipendere da un grande numero di fattori, come precedentemente descritto nel cap. 1, ma in molte situazioni una pressione di compattazione insufficiente sul laminato durante il processo di consolidamento risulta essere la causa principale della formazione dei vuoti.

La presente attività si inserisce nell'ambito di una ricerca in collaborazione con Agusta Westland – Technologies Laboratory AW e destinata a selezionare tecniche distruttive e/o non distruttive atte a rilevare la presenza di vuoti nei laminati, valutare l'effetto di alcuni parametri di lavorazione ritenuti critici nella generazione di porosità e stimare l'influenza delle discontinuità sulle prestazioni meccaniche di laminati compositi in carbonio/epossidico.

L'attività ha previsto le seguenti fasi operative:

- Stima delle proprietà reologiche del preimpregnato e della resina attraverso caratterizzazione termica e meccanica (par. 2.1) al fine di individuare i parametri di processo da modificare per realizzare laminati con differenti livelli di porosità;
- Messa a punto del processo di produzione ed effettiva realizzazione di pannelli piani, secondo stratificazione definita da AW, contenente un livello di porosità sufficientemente omogeneo e controllato (par. 2.2) da cui ricavare una serie di provini per i test meccanici;
- Misure del contenuto di vuoti del laminato mediante tecniche di analisi di immagine, con software dedicato, su micrografie di sezioni lucidate dei campioni. Successivo confronto con analoghe misure di microtomografia, scansioni a ultrasuoni e digestioni acide e correlazione dei dati ottenuti dalle diverse tecniche (par. 2.3);
- Test meccanici per correlare gli effetti della porosità alle prestazioni finali dei laminati realizzati (par. 2.4).

## 2.1. Caratterizzazione del materiale

Un primo lotto di preimpregnato di tessuto in fibra di carbonio con resina epossidica è fornito da AW, si sono quindi verificate le caratteristiche del materiale attraverso analisi termiche necessarie per la riqualifica. A seguito dei risultati positivi ottenuti dai test, sono state effettuate prove reologiche ed ulteriori analisi termiche per individuare i parametri di processo; lo stesso materiale è stato utilizzato per la produzione di un primo lotto di laminati di prova. Per la realizzazione dei pannelli destinati alle misure di porosità ed ai test meccanici è stato fornito da AW un nuovo lotto dello stesso materiale. Entrambi i lotti presentavano pieghe distribuite su tutta la lunghezza del rotolo: durante il taglio del preimpregnato le imperfezioni sono state escluse nei limiti del possibile. Per le analisi reologiche è stata fornita anche una ridotta quantità di resina epossidica in film.

### 2.1.1. Materiale

Il preimpregnato utilizzato è costituito da un tessuto bilanciato (rapporto 50:50 trama/ordito) in fibra di carbonio ad alta resistenza impregnato con resina epossidica, utilizzata principalmente in applicazioni aerospaziali per le sue elevate caratteristiche di resistenza agli impatti e le buone prestazioni ad alta temperatura.

Si riportano le caratteristiche delle due componenti nelle tabb. 2.1.1 e 2.1.2.

Peso	Tessitura	Contenuto di fibre	Spessore	Larghezza
285 gsm	Satin 5H	3K trama/ordito	0.29 mm	1200 mm

Tabella 2.1.1. Caratteristiche del tessuto di fibra di carbonio.

Dalla scheda di sicurezza del produttore si riporta in tab. 2.1.3 la composizione chimica della resina, in cui si evidenzia la presenza del solvente diclorometano: una delle probabili cause della porosità a basse pressioni di compattazione.

La presenza del solvente residuo nel tessuto preimpregnato è dovuta alla tecnica di impregnazione in bagno di solvente (fig. 2.1.1). Le fibre di carbonio, precedentemente tessute con appositi telai, vengono trainate attraverso dei rulli e immerse in una soluzione di resina, agente reticolante e solvente (solitamente 60% di secco). All'uscita due rulli rimuovono l'eccesso di resina prima del passaggio di essiccazione in un forno ventilato. Il tessuto preimpregnato è quindi ricoperto da film distaccanti e avvolto in un rotolo [9].

<b>Resistenza a trazione</b>	105 MPa
<b>Modulo a trazione</b>	3.60 GPa
<b>Deformazione a trazione</b>	3.1%
<b>Resistenza a flessione</b>	144 MPa
<b>Modulo a flessione</b>	4.4 GPa
<b>Tenacità</b>	432 J/m <sup>2</sup>
<b>Densità post-cura</b>	1.31 g/cm <sup>3</sup>

Tabella 2.1.2. Caratteristiche della resina epossidica sottoposta a cura a 175 °C.

<b>Triglycidyl-p-aminophenol</b>	10-30%
<b>Diaminodiphensulphone</b>	10-30%
<b>Diclorometano</b>	0-2%
<b>Tetraglycidyl Methylene Dianiline</b>	10-30%

Tabella 2.1.3. Composizione chimica della resina epossidica.

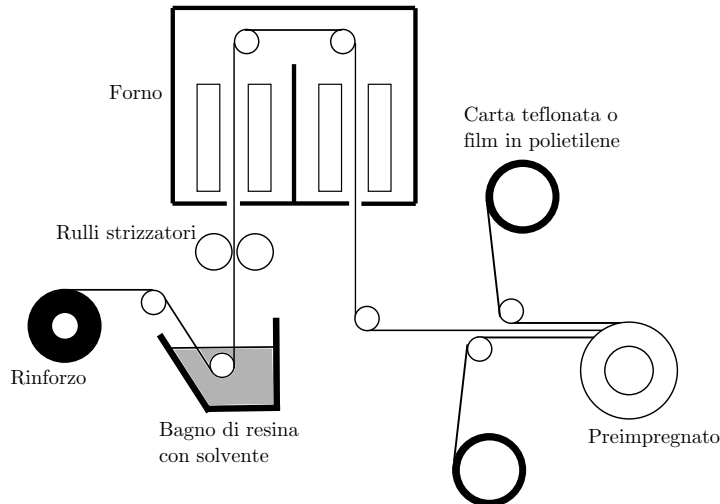


Figura 2.1.1. Impregnazione con tecnica in bagno di solvente.

L'estrazione del solvente rimane il punto critico del processo a causa dei residui inclusi nel prodotto finale in percentuali variabili fino al 2%.

### 2.1.2. Densità

Si sono effettuate le misure di densità con una bilancia di Mohr Westphal in grado di misurare la spinta idrostatica di un corpo immerso in un fluido. Sfruttando un liquido di densità nota si può determinare la densità di un corpo solido qualunque immerso nel liquido stesso, sulla base della misura della spinta idrostatica da esso subita ed il peso dell'oggetto.

Inizialmente si pesa il campione in aria posizionandolo sul piatto della bilancia ( $P_{aria}$ ). Successivamente si posiziona il campione in un cestello e, dopo averlo opportunamente avvinato per renderlo esente da bolle, si misura il peso dell'oggetto immerso in acqua ( $P_{acqua}$ ). Si applica la 2.1.1 per determinare la densità dell'oggetto in esame

$$\frac{\rho_{campione}}{\rho_{acqua}} = \frac{P_{aria}}{P_{aria} - P_{acqua}} \quad (2.1.1)$$

Per la preparazione del campione di resina si è prelevato dal film fornito da AW un ridotto quantitativo di materiale ed è stato sottoposto ad un ciclo di reticolazione secondo lo standard indicato dal produttore (rampa di riscaldamento  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e isoterma di 2 h a  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Durante la cura si è applicato il vuoto nella camera per evitare l'accumulo di sostanze volatili in bolle che potrebbero indurre ad errori nella determinazione della densità del provino.

Fin da subito la densità delle fibre ha presentato nella sua determinazione maggiori difficoltà. Le fibre devono essere prelevate in fasci singoli dal preimpre-

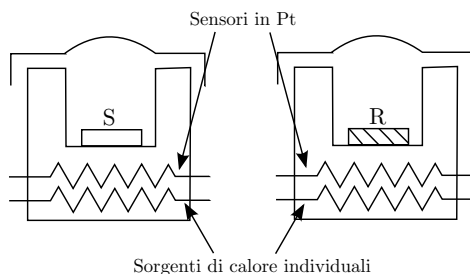


Figura 2.1.2. Schema di una cella DSC.

gnato, lavate e lasciate decantare in appositi becker con acetone per eliminare ogni possibile residuo di resina. Un'ulteriore difficoltà si è riscontrata durante la misura: sebbene le fibre siano state raccolte in rocchette è inevitabile la formazione di bolle d'aria tra i fasci che potrebbero compromettere la misura della densità; si è cercato di eliminarne il più possibile attraverso diverse fasi di avvinamento con acqua distillata e rimozione selettiva.

I risultati, riportati in tab. 2.1.4, sono in accordo con le caratteristiche tecniche fornite dal produttore secondo cui le fibre hanno densità compresa tra  $1.72-1.80 \text{ g/cm}^3$  e la resina tra  $1.29-1.33 \text{ g/cm}^3$ .

	Densità [ $\text{g/cm}^3$ ]
<b>Fibre</b>	1.726
<b>Resina</b>	1.322

Tabella 2.1.4. Misure delle densità di fibra e resina.

### 2.1.3. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale è una tecnica strumentale in cui si misura la differenza del flusso di calore, emesso o assorbito, tra un campione ed un riferimento inerte entrambi sottoposti al medesimo ambiente controllato in temperatura, atmosfera e pressione. Lo schema di una tipica cella DSC è mostrata in fig. 2.1.2, nello strumento sono presenti due circuiti di controllo: uno per la rampa termica impostata, l'altro per controllare che la temperatura tra campione e riferimento sia mantenuta costantemente uguale [9]. La differenza tra le energie fornite dai riscaldatori è quindi misurata e registrata come funzione lineare del tempo e della temperatura. Si individuano nella fig. 2.1.3 tre diverse zone che descrivono l'andamento dello spettro DSC in funzione della temperatura. Prima di una transizione la differenza di energia tra campione e riferimento, al variare della temperatura, è costante (parte A della fig. 2.1.3); non appena il campione subisce una transizione il riscaldatore del campione deve fornire ulteriore energia nel caso endotermico (o minore nel caso esotermico) per mantenere coincidenti la temperatura del campione e del riferimento. Questa variazione nella differenza di energia è registrata al DSC con un picco (parte B della fig. 2.1.3); al termine della transizione la variazione di energia fornita al campione per mantenere le temperature equivalenti è di nuovo costante (parte C della fig. 2.1.3).

Questa tecnica calorimetrica è in grado di misurare la velocità differenziale di flusso di calore, coincidente a pressione costante con la variazione di entalpia,

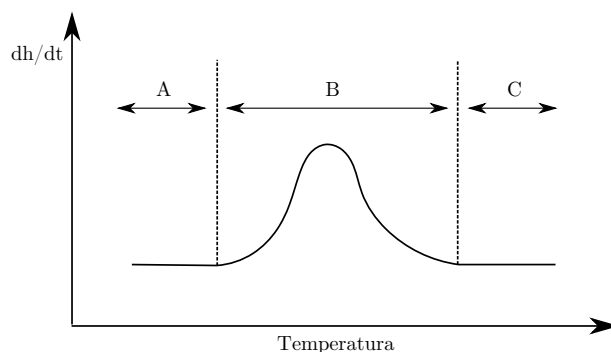


Figura 2.1.3. Tipico termogramma DSC di un materiale che effettua una transizione con calore latente. Le regioni A, B e C sono definite nel testo.

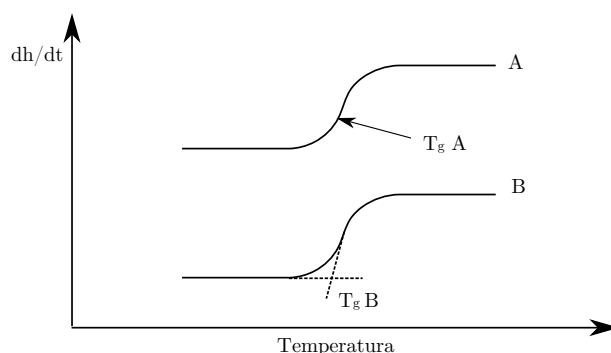


Figura 2.1.4. Termogramma DSC per transizioni vetrose.

ed il segnale registrato fornisce l'andamento del calore specifico  $C_P$  al variare della temperatura. Per transizioni vetrose, caratterizzate da una temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  caratteristica dei sistemi amorfi, la curva DSC ideale è mostrata nella fig. 2.1.4. Alla temperatura  $T_g$  non è associata una variazione di entalpia con la temperatura ma un repentino cambiamento del valore del calore specifico. Diverse informazioni possono essere ricavate da adeguate analisi delle curve DSC. Per le transizioni del prim'ordine si individuano le temperature iniziali e finali dell'evento termico, la temperatura del picco massimo e l'energia fornita/assorbita nella transizione.

Utilizzando gli standard di accettazione del materiale di AW si sono prelevati circa 15 mg del preimpregnato e si sono effettuate le prove al DSC per la valutazione dei seguenti parametri:

- $T_g$  del preimpregnato: rampa di riscaldamento 20 °C/min, da -40 °C a 320 °C (fig. 2.1.5); il punto di flesso individua la  $T_g$  del preimpregnato (primo lotto) e risulta -12.6 °C (fig. 2.1.6) rispettando il limite massimo indicato da AW per l'accettazione del materiale (-11.5 °C). Un valore di  $T_g$  più elevato è indice di una reticolazione già parzialmente avvenuta.
- Temperatura del primo picco di polimerizzazione e  $T_{onset}$ : rampa di riscaldamento 10 °C/min, da -40 °C a 320 °C; la  $T_{onset}$  risulta 182.6 °C (fig. 2.1.7) nel rispetto dell'intervallo 178-186.5 °C richiesto da AW. Nella fig. 2.1.8 si individuano la temperatura del primo picco di polimerizzazione (232 °C), che rientra nei limiti di accettazione forniti (226-235 °C), e quella del secondo picco di polimerizzazione (254 °C).

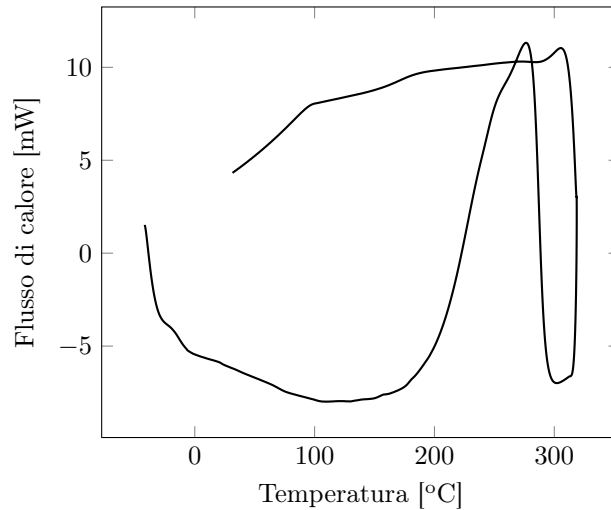


Figura 2.1.5. Termogramma DSC per la determinazione della  $T_g$ .

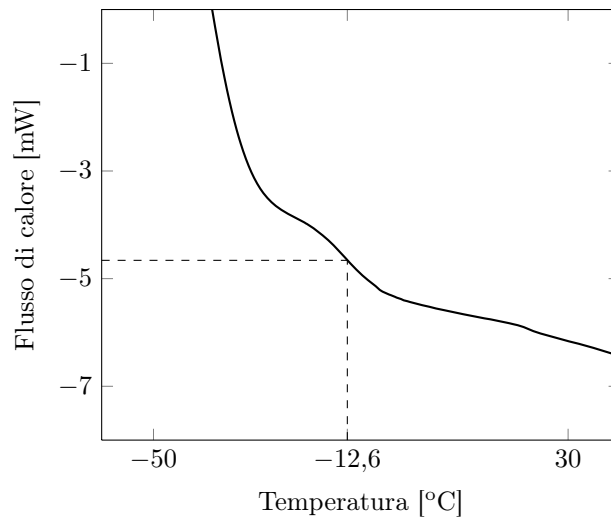


Figura 2.1.6. Dettaglio della zona del flesso.

—  $T_g$  del preimpregnato post cura: rampa di riscaldamento  $20\text{ °C/min}$ , da  $-40\text{ °C}$  a  $320\text{ °C}$  (fig. 2.1.9); la  $T_g$  del laminato (primo lotto) dopo la cura completa risulta  $186.1\text{ °C}$  (fig. 2.1.10).

Il lotto è quindi qualificato secondo gli standard AW e può essere utilizzato per la realizzazione dei laminati.

#### 2.1.4. Analisi termica dinamo-meccanica (DMTA)

Le proprietà dinamo-meccaniche sono studiate quantitativamente tramite il DMTA. Lo strumento applica una sollecitazione sinusoidale al provino ed una rampa di temperatura: studiando la risposta del materiale si ottengono informazioni quali ad esempio la viscosità e il modulo elastico complessi (con le loro componenti reali ed immaginarie) e la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ .

La risposta del materiale è data dalla somma di due contributi: una parte in fase con la deformazione che rappresenta la risposta elastica alla sollecita-

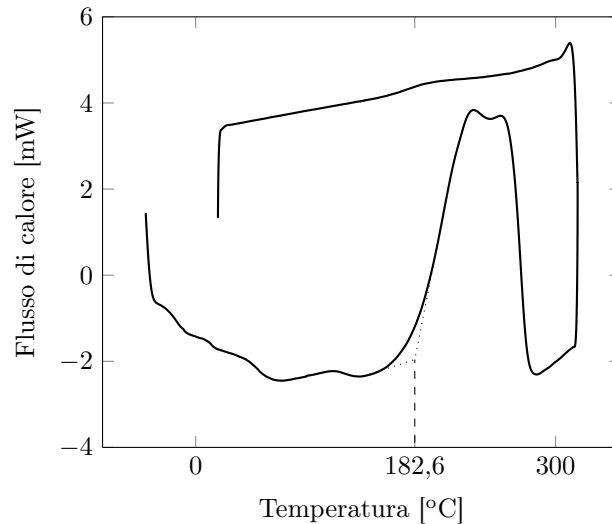


Figura 2.1.7. Termogramma DSC per la determinazione della temperatura di picco e  $T_{\text{onset}}$ .

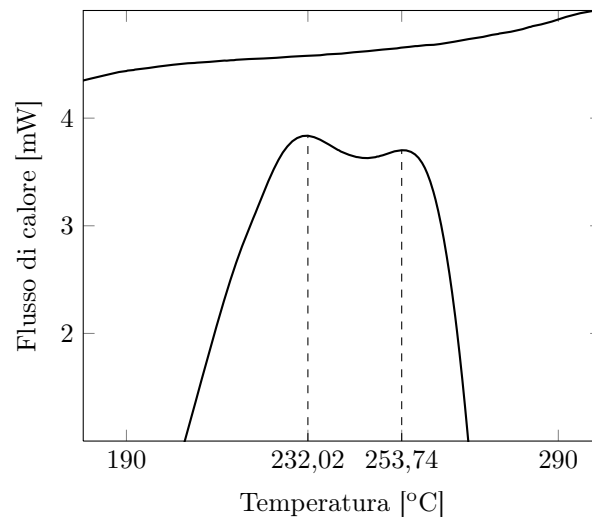


Figura 2.1.8. Dettaglio della zona di picco.

zione ed una in quadratura corrispondente alla risposta viscosa. Con un'analisi DMTA si ottengono gli andamenti del modulo conservativo, dissipativo e del fattore di perdita in funzione della temperatura, le cui variazioni corrispondono ai cambiamenti di fase o di struttura del polimero. In una prova torsionale, le grandezze misurate sono moduli di taglio  $G'$  e  $G''$ .

La viscosità assume un ruolo di primaria importanza nella formazione dei vuoti in quanto è legata al flusso di resina nel preimpregnato durante il ciclo di cura (par. 2.2): rappresenta una misura della resistenza allo sforzo di taglio. All'aumentare della temperatura la viscosità della resina diminuisce progressivamente ma con l'avvio della reticolazione si innesca il processo di gelo per cui le catene polimeriche non possono più scorrere liberamente. La viscosità prima della fase di gelazione influisce sullo scorrimento della resina nel laminato e quindi sullo spessore finale del componente, sulla frazione volumetrica di fibra/matrice ed indirettamente sul contenuto di vuoti.

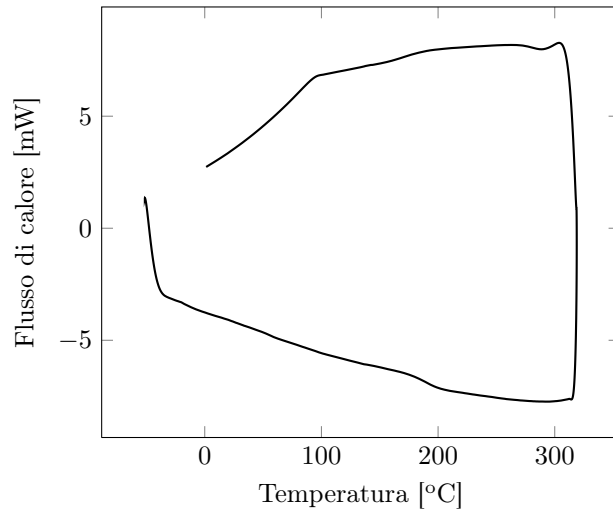


Figura 2.1.9. Termogramma DSC per la determinazione della  $T_g$  post cura.

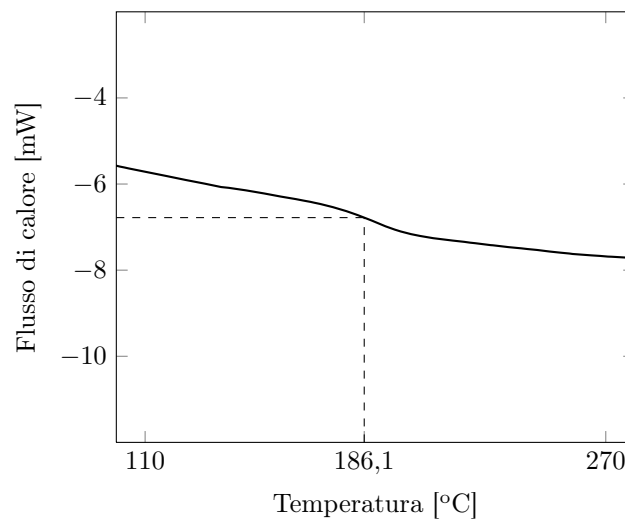


Figura 2.1.10. Dettaglio della zona del flesso.

Le prove standard ASTM D3532 sono solitamente proposte per determinare il tempo di gelo del preimpregnato carbonio/epossidico valutando soggettivamente il momento in cui si raggiunge il punto di gelo ad una definita temperatura costante. Per una stima meno soggettiva e per essere in grado di comparare i risultati ottenuti con i diversi cicli di cura si è definito arbitrariamente un tempo di gelo di riferimento sulla base dei parametri misurati dal DMTA. È stato stabilito che il tempo di gelo avvenga quando il livello di viscosità complessiva del preimpregnato raggiunga tre volte il proprio valore minimo.

In tutte le prove sono state misurate  $G'$ ,  $G''$  ed  $\eta^*$  (viscosità complessa) relative alla torsione del provino. I risultati si riferiscono al preimpregnato stratificato e non possono essere ricondotti alla viscosità della sola resina.

1. Rampa a 3 °C/min fino a 170 °C ed isoterma alla temperatura raggiunta. Il provino è costituito da 5 strati [0/90] di forma rettangolare (40 x 9 mm). Assegnata deformazione dell'1% e frequenza 1 Hz (fig. 2.1.11).
2. Rampa a 3 °C/min fino a 175 °C ed isoterma alla temperatura raggiunta.



Il provino è costituito da 5 strati [0/90] di forma rettangolare (40 x 9 mm). Assegnata deformazione dell'1% e frequenza 1 Hz (fig. 2.1.12).

3. Rampa a 3 °C/min fino a 180 °C ed isoterma alla temperatura raggiunta. Il provino è costituito da 5 strati [0/90] di forma rettangolare (40 x 9 mm). Assegnata deformazione dell'1% e frequenza 1 Hz (fig. 2.1.13).
4. Rampa a 3 °C/min fino a 185 °C. Il provino è un disco di resina pura di diametro 25 mm. Utilizzata la configurazione con geometria a piatti paralleli. Assegnata deformazione del 2% e frequenza 1 Hz. Non si è applicata l'isoterma poiché la gelazione è completa prima della fine della rampa iniziale (fig. 2.1.14).

Questi risultati si riferiscono alle variazioni modulo/viscosità della resina durante la cura.

Si è studiato successivamente il comportamento del materiale sottoposto al solo ciclo isoterma per valutare gli andamenti di  $G'$ ,  $G''$  e  $\eta^*$ . Per le misure sono stati realizzati provini con 5 strati [0/90] di forma rettangolare (40 x 9 mm) applicando deformazioni dell'1% e frequenza 1 Hz.

1. Isoterma a 155 °C (fig. 2.1.15)
2. Isoterma a 165 °C (fig. 2.1.16)
3. Isoterma a 175 °C (fig. 2.1.17)
4. Isoterma a 185 °C (fig. 2.1.18)

In queste ultime analisi si evidenzia come la reticolazione sia avvenuta a tempi inferiori in quanto non si è applicata nessuna transizione iniziale di temperatura.

### 2.1.5. Osservazioni

Si riportano i dati relativi alla viscosità complessa dei campioni di preimpregnato sottoposti ai diversi cicli di cura rampa ed isoterma nella fig. 2.1.19, raccogliendo successivamente in tab. 2.1.5 i valori relativi dei livelli minimi di viscosità raggiunti (LMV) ed i tempi corrispondenti.

Temperatura [°C]	LMV [Pa·s]	Tempo LMV [min]	Tempo di gelo [min]
170	108820	52.2	66.7 (47 rampa)
175	126840	46.6	52.7 (48 rampa)
180	192450	35.1	47.1
185	18.3 (resina pura)	52.5*	63.7 (51 rampa)*
		35.1	47.1

Tabella 2.1.5. Tempo di gelo dei cicli con rampa ed isoterma.

Si evidenzia (fig. 2.1.21) un comportamento anomalo a 180 °C (i valori indicati con \*), probabilmente dovuto ad un'irregolare compattazione degli strati del preimpregnato che può aver indotto un'imperfetta trasmissione del calore durante la prova. Dalle misure effettuate con prove in rampa fino a 185 °C si osserva che la gelazione avviene al raggiungimento dei 180 °C. Il tempo di gelo con rampe a 180 °C o 185 °C può quindi essere considerato identico.

Anche per le prove isoterme si sono valutati i tempi di gelo e si riportano i risultati in tab. 2.1.6 evidenziandone l'andamento con la temperatura nella fig. 2.1.21.

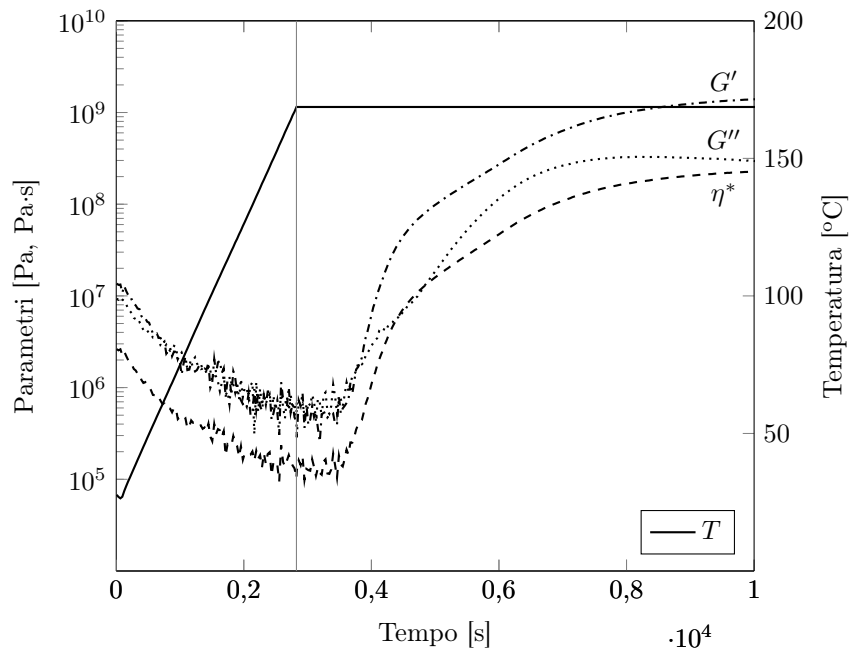


Figura 2.1.11. Risultati della prova 1 al DMTA.

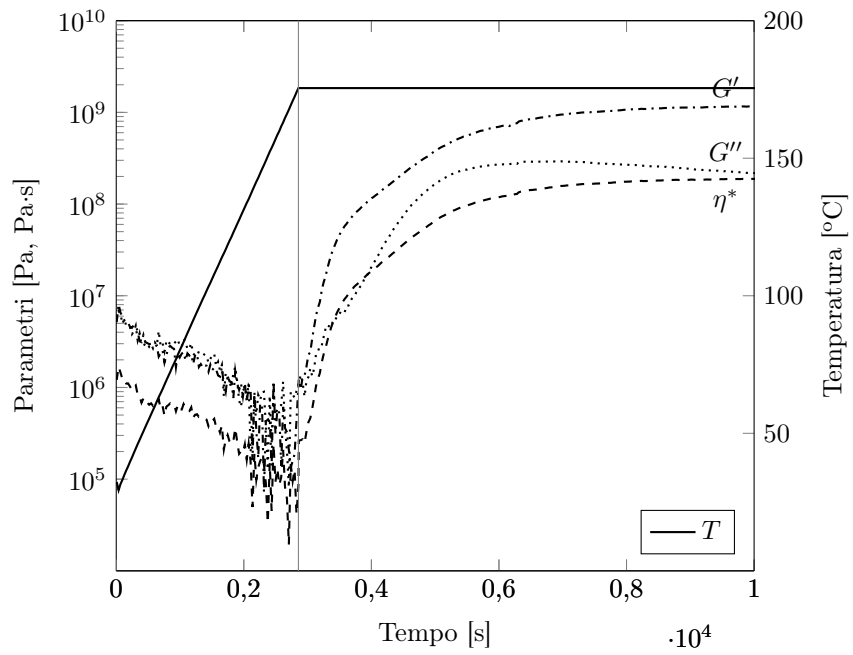


Figura 2.1.12. Risultati della prova 2 al DMTA.

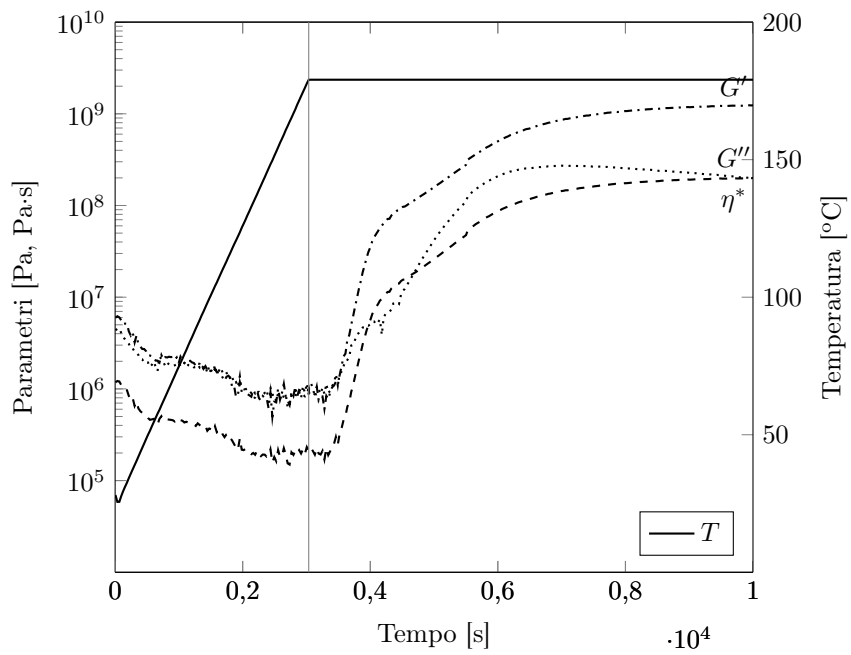


Figura 2.1.13. Risultati della prova 3 al DMTA.

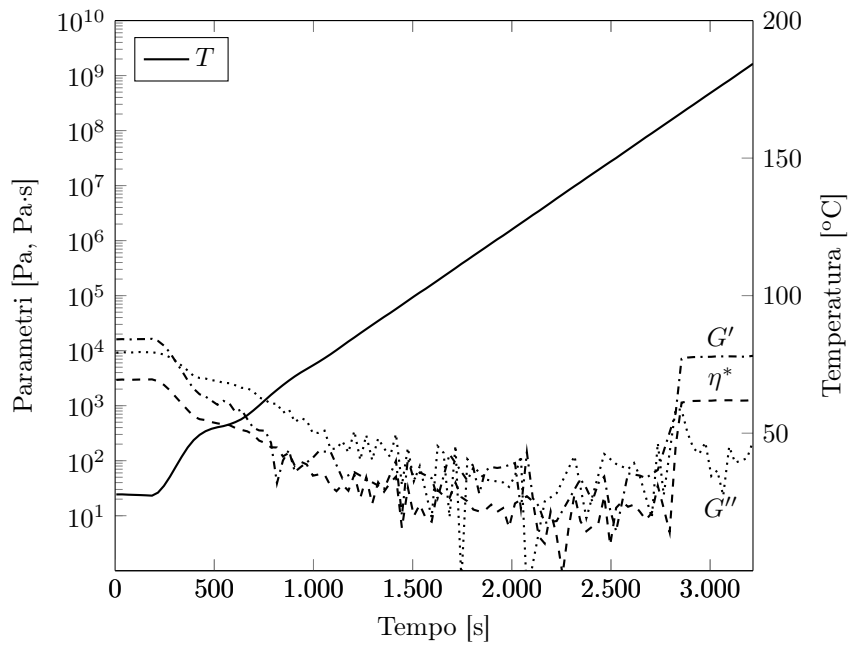


Figura 2.1.14. Risultati della prova 4 al DMTA.

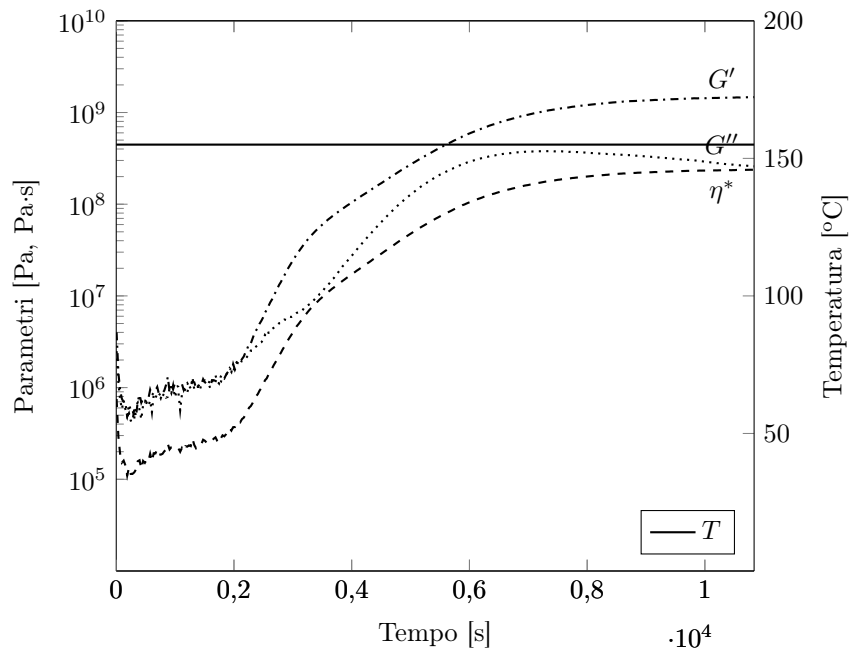


Figura 2.1.15. Risultati della prova isoterma 1 al DMTA.

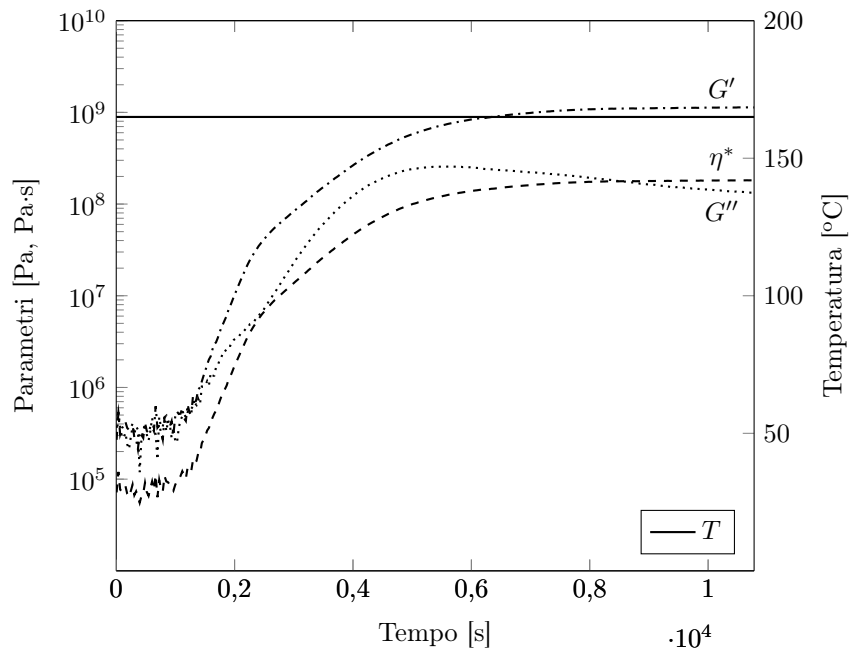


Figura 2.1.16. Risultati della prova isoterma 2 al DMTA.

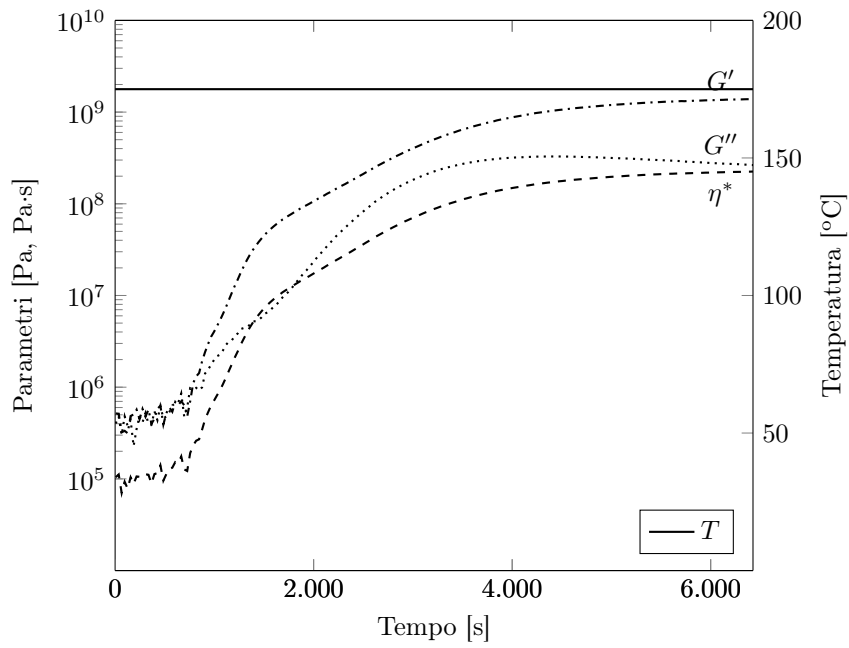


Figura 2.1.17. Risultati della prova isoterma 3 al DMTA.

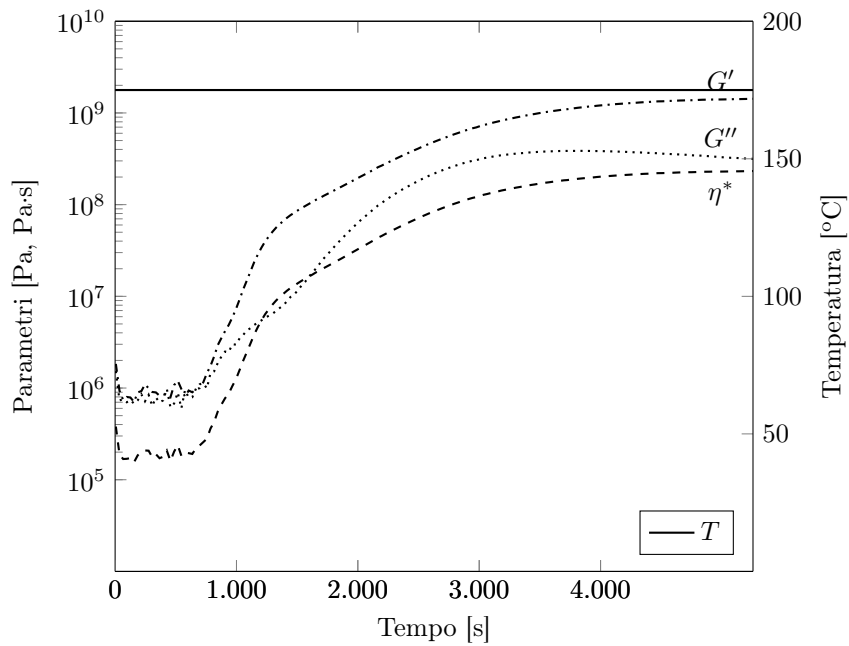


Figura 2.1.18. Risultati della prova isoterma 4 al DMTA.

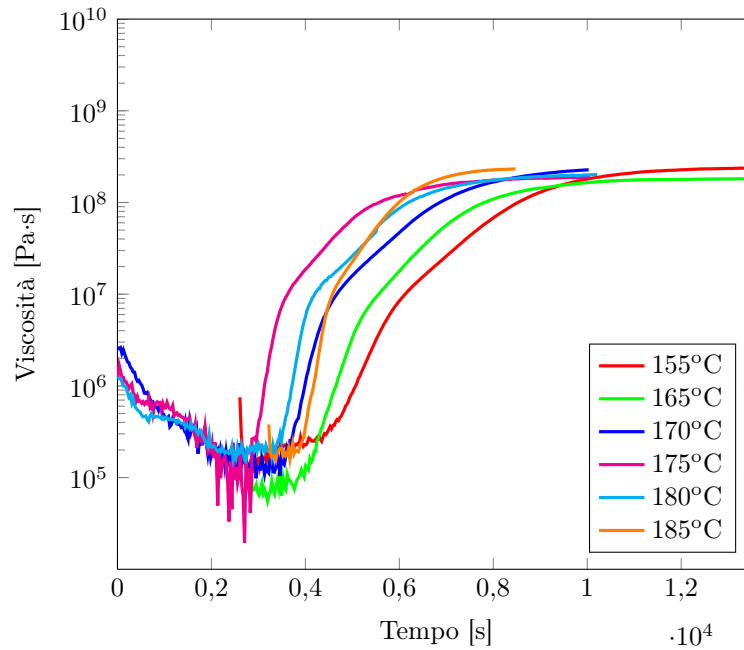


Figura 2.1.19. Andamenti viscosità-tempo delle diverse prove al DMTA.

Temperatura [°C]	Tempo di gelo [min]
155	38
165	25
175	16
185	15

Tabella 2.1.6. Valutazioni del tempo di gelo rispetto ai cicli con sola isoterma.

Come già citato (par. 1.1), ad avvenuta reticolazione la porosità presente all'interno del laminato è intrappolata ed è impossibile la sua rimozione. Dalle prove reologiche si osserva che i tempi di gelo previsti per i diversi cicli analizzati avvengano durante il raggiungimento della temperatura di mantenimento: qualsiasi modifica da apportare ai cicli di cura dei laminati, ed in particolare delle pressioni operative, dovrà essere applicata entro la fine della rampa di riscaldamento. A conferma di queste valutazioni si è eseguita un'analisi al DSC, operata secondo le condizioni di cura previste dal produttore (fig. 2.1.22): si evidenzia che il massimo flusso di calore, corrispondente alla fase di consolidamento, avviene nell'intorno della fine della rampa ed il mantenimento successivo di 2 ore a 175 °C ha lo scopo di incrementare le caratteristiche intrinseche del materiale completando la reticolazione. Si nota, inoltre, che al termine del mantenimento il flusso di calore non ha raggiunto il livello di equilibrio; ciò può essere indice di una reticolazione incompleta del materiale, pertanto si rendono necessari ulteriori studi (par. 2.2.4) per valutare l'entità di tale effetto sui laminati prodotti.

## 2.2. Cicli di cura e laminazione

Sulla base dei dati ottenuti dalle prove reologiche e degli studi condotti da Liu [4], al fine di ottenere laminati con diverso livello di difettosità, si è scelto

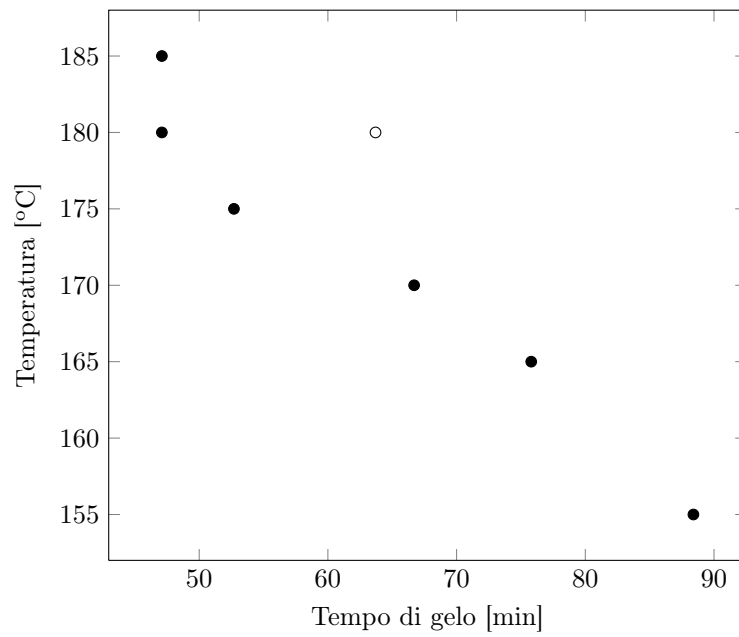


Figura 2.1.20. Andamento del tempo di gelo in funzione della temperatura di mantenimento dei cicli con rampa ed isoterma.

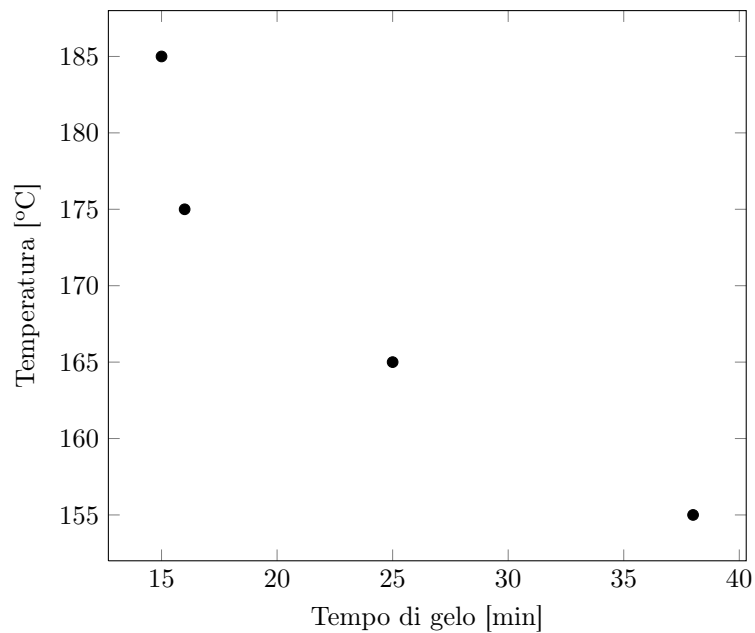


Figura 2.1.21. Andamento del tempo di gelo in funzione della temperatura dei cicli con sola isoterma.

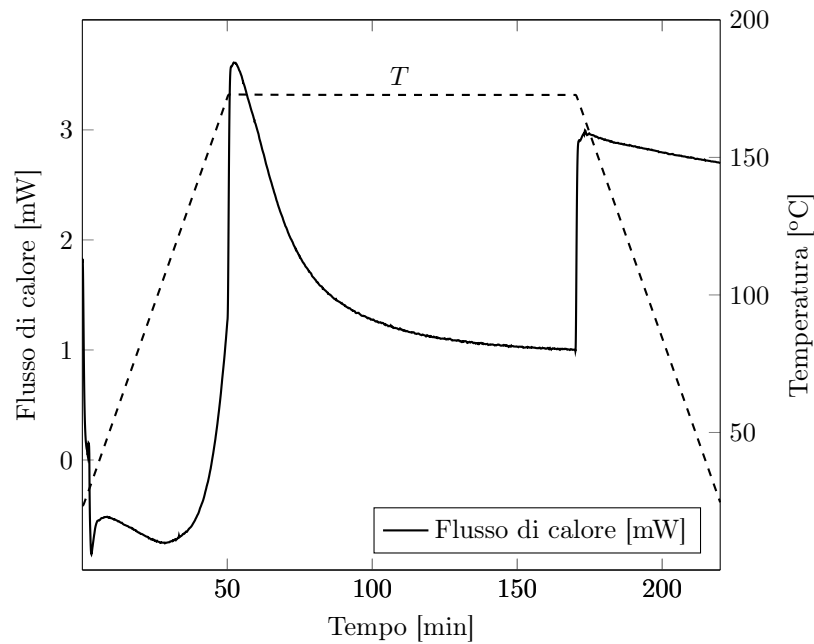


Figura 2.1.22. Termogramma DSC del preimpregnato con ciclo di cura del produttore.

di non operare sulla temperatura come parametro di processo ma solo sulla pressione, così da potere confrontare materiali a pari livello di reticolazione finale. La scelta è stata presa in considerazione per non influenzare le dinamiche di reazione del materiale ed evitare la degradazione della resina. Anche nel processo produttivo reale, mentre il controllo della temperatura è normalmente stringente ed affidabile, il mantenimento della pressione sul laminato può risultare influenzato da situazioni contingenti (ad esempio difetti di tenuta del sacco a vuoto, irregolarità di funzionamento dell'autoclave).

Per comprendere appieno l'influenza della pressione sulla formazione e l'accrescimento dei vuoti è necessario introdurre delle considerazioni più dettagliate. All'aumentare della temperatura, durante il ciclo di cura, le sostanze volatili, ed in particolare il solvente residuo di impregnazione, aumentano la loro pressione di vapore. Fintanto che la pressione sulla resina è superiore alla pressione di vapore, i volatili restano essenzialmente solubilizzati nella resina. Tuttavia, la pressione applicata in autoclave non è quella realmente sentita dalla resina in quanto parte di essa viene supportata dalle fibre [10] [11]. Come già indicato, il residuo della pressione percepita dalla matrice è responsabile della dissoluzione delle sostanze volatili disciolte: se la pressione di vapore delle sostanze volatili è inferiore alla pressione effettiva della resina, non potranno fuoriuscire; nel momento in cui la pressione di vapore dei volatili supera quella applicata sulla resina avviene la volatilizzazione e si formeranno quindi porosità. Per comprendere questa relazione è d'aiuto basarsi su un'analogia meccanica con un sistema pistone-molla-valvola riportato in fig. 2.2.1. La molla rappresenta il tessuto di fibre, il liquido contenuto nel pistone è resina non gelificata mentre la valvola è la via da cui la resina può fuoriuscire e corrisponde, ad esempio, al bleeder. Si analizzano le diverse sequenze di carico:

— Il sistema è inizialmente scarico (parte 1 della fig. 2.2.1);



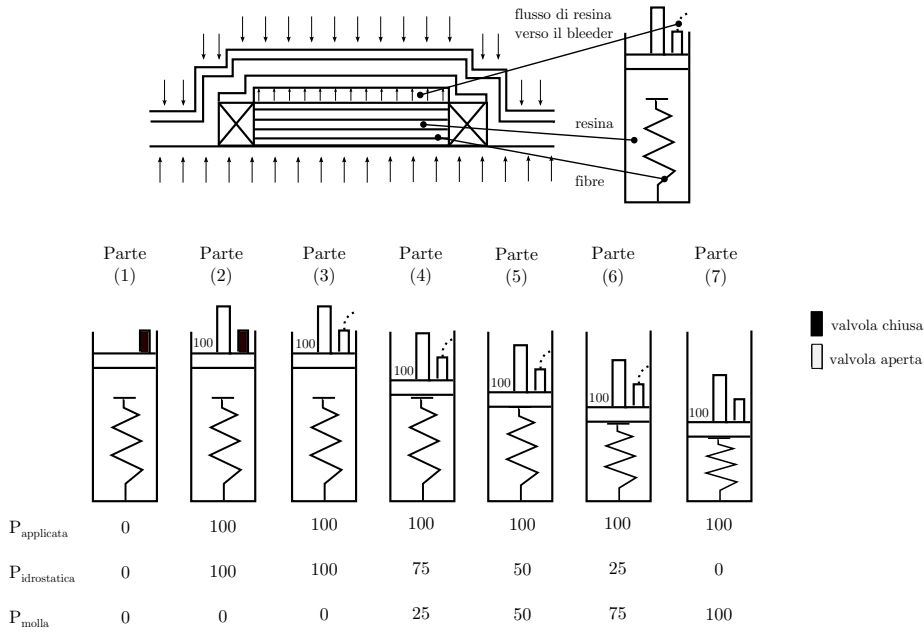


Figura 2.2.1. Analogia meccanica del processo di ripartizione della pressione.

- Si applica un carico  $F_0$  al sistema, in queste condizioni seppur sotto sforzo non vi è ancora efflusso del liquido in quanto la valvola è chiusa. Il carico è supportato interamente dal fluido che reagisce con una forza pari e contraria a quella applicata (parte 2 della fig. 2.2.1);
- Si apre la valvola e si permette la fuoriuscita del liquido verso l'esterno (parte 3 della fig. 2.2.1);
- Col passare del tempo il liquido continua ad abbandonare il pistone ma a ritmo minore in quanto parte del carico è supportato dalla molla (parte 4-6 della fig 2.2.1);
- Alla fine si raggiunge la condizione in cui il liquido non fluisce più dal pistone e l'intero carico è supportato dalla molla (parte 7 della fig. 2.2.1).

La semplice analogia riportata illustra molti concetti chiave: nelle fasi iniziali del ciclo di cura la pressione idrostatica della resina dovrebbe essere uguale alla pressione applicata dall'autoclave. Con l'avanzare del flusso di resina la pressione idrostatica della resina diminuisce, il carico della pressione applicata è sempre più concentrata sulle fibre e si possono raggiungere le condizioni di formazione dei vuoti. La velocità di efflusso dipende da molti fattori quali la permeabilità delle fibre, sia verticale che orizzontale, e la viscosità della resina liquida. La permeabilità delle fibre dipende dal tipo di tessuto del preimpregnato, dal diametro delle fibre e dalla relativa frazione volumetrica; la viscosità della resina è determinata attraverso il profilo termico del processo di cura, come illustrato in precedenza (par. 2.1.4). Un lento riscaldamento rallenta la reticolazione e consente un maggiore tempo di flusso della resina; tuttavia, la viscosità minima della resina risulta più elevata, riducendone la facilità di scorrimento. Le relazioni tra velocità di riscaldamento, temperatura raggiunta, pressione applicata e flusso di resina presentano quindi andamenti non immediatamente determinabili.

Dalle prove preliminari sono stati selezionati cinque diversi cicli di cura per ottenere differenti livelli di porosità variabili tra lo 0% ed il 7%.

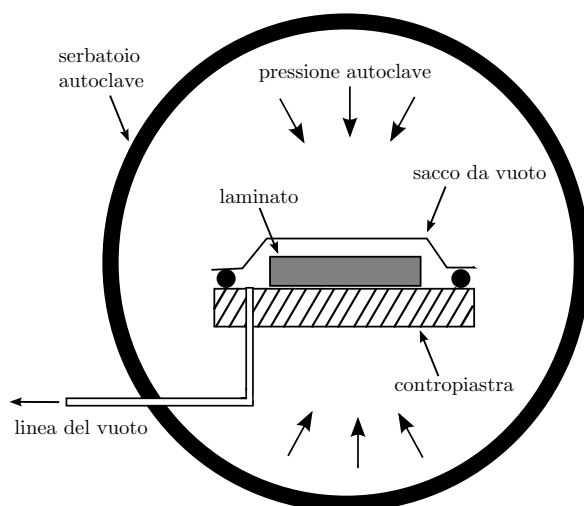


Figura 2.2.2. Schema del processo di applicazione della pressione in autoclave.

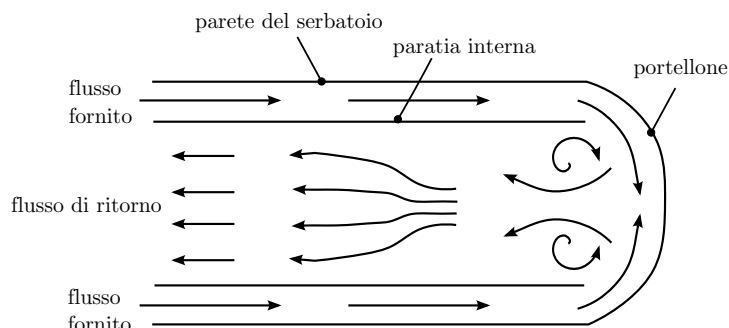


Figura 2.2.3. Flussi d'aria calda all'interno del serbatoio in pressione.

### 2.2.1. Autoclave e forno

Il ciclo di cura in autoclave è il metodo maggiormente utilizzato per la produzione di manufatti nell'industria aerospaziale. L'autoclave applica un gradiente di pressione, come illustrato in fig. 2.2.2, ed un riscaldamento controllato all'interno della camera. Nel sacco contenente il laminato si evacua l'aria attraverso un condotto di aspirazione e contemporaneamente si fornisce pressione nel serbatoio mediante l'incameramento del gas in pressione. L'unica limitazione di questo impianto è relativa alle dimensioni del componente da trattare che dovrà adattarsi alla geometria della camera dell'autoclave. Al suo interno possono essere trattate singole parti di grandi dimensioni o un numero maggiore di dimensioni ridotte. Il gas lambisce le pareti del serbatoio (fig. 2.2.3) ed è riscaldato da una serie di resistenze: tramite una ventola posizionata sul retro il gas è convogliato verso il portellone di chiusura e fluisce al centro investendo le parti da sottoporre al ciclo di cura. La turbolenza che si genera vicino al portellone induce un flusso di gas uniforme in temperatura e velocità in tutta la camera. È importante che i laminati all'interno dell'autoclave siano sollevati dal piano d'appoggio per permettere al flusso d'aria calda di investire anche le zone inferiori e garantire uniformità di riscaldamento durante il ciclo.

I componenti in materiale composito possono essere sottoposti a cicli di cura anche in forni riscaldati con condotte d'aria forzata. In questo caso la

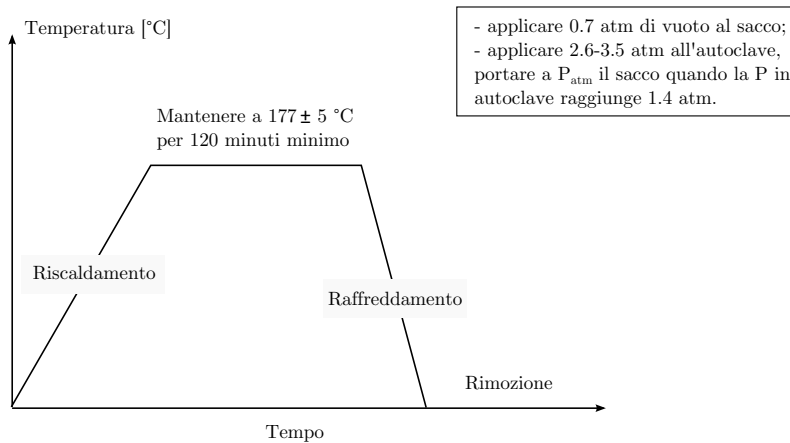


Figura 2.2.4. Ciclo di cura standard AW.

pressione fornita è solo quella atmosferica, risultando notevolmente inferiore alle condizioni applicate in autoclave. Le percentuali di porosità ottenute nei componenti curati in forno sono maggiori rispetto a quelle ottenute in autoclave, con valori dell'ordine del 5-10%.

### 2.2.2. Scelta dei cicli di cura

L'analisi della fig. 1.1.5 riportata nel cap. 1 è stata scelta come punto di partenza per la selezione dei cicli di cura da adottare: utilizzando come ciclo di riferimento quello adottato dal reparto produzione di AW si sono sviluppati due cicli a pressioni compressive maggiori e due a pressioni minori. Secondo i dati storici aziendali i pannelli prodotti con il ciclo standard AW contengono una porosità media residua inferiore al 2%, limite di accettabilità dei pannelli prodotti. Per ottenere livelli minori di porosità è stato necessario aumentare il livello di pressione in autoclave, pur non garantendo la realizzazione di un laminato esente da vuoti. Per la realizzazione dei pannelli con un contenuto di vuoti maggiore rispetto allo standard fornito si è avuta una maggiore arbitrarietà; tuttavia non è stato possibile eccedere sia per limitazioni fisiche che per interessi di ricerca aziendale in quanto i laminati realizzati con porosità oltre la soglia del 6-7% sarebbero scartati in fase di ispezione.

Il ciclo di riferimento fornito da AW è illustrato in fig. 2.2.4. Non sono indicate informazioni sul ciclo di pressione durante la cura, parametro considerato fondamentale per lo studio delle porosità: le uniche informazioni a riguardo sono di rimuovere il vuoto dal sacco raggiunta la pressione di 1.4 atm nell'autoclave ed incrementarla fino al valore massimo di 2.6-3.5 atm. In queste condizioni la temperatura all'interno della camera è di appena 38 °C e, dalle informazioni ricavate dalle misure di viscosità (par. 2.1.4), il flusso di resina è ancora fortemente limitato. Per avere informazioni attendibili sulla scelta dei parametri di pressione da applicare si sono confrontati altri preimpregnati dello stesso produttore simili a quello utilizzato in sede di progetto: si è scelto di applicare una rampa di pressione di 0.25 atm/min partendo da pressione ambiente fino a 3 atm per garantire un'adeguata compattazione degli strati di preimpregnato, per mezzo della ridotta viscosità della resina, spostando alla temperatura di

60 °C la rimozione del vuoto nel sacco. Il ciclo risultante è riportato in dettaglio in tab. 2.2.1 e in fig. 2.2.5.

Temperatura [°C]	Pressione [atm]	Vuoto [atm]	Tempo rel. [min]	Tempo ass. [min]
20	0	-0.7	0	0
30	0	-0.7	5	5
42	0	-0.7	4	9
60	1.4	-0.7	6	15
78	3	0	6	21
175	3	0	33	54
175	3	0	120	174
85	3	0	30	204
60	0	0	9	213

Tabella 2.2.1. Riepilogo del ciclo di cura AW modificato in pressione.

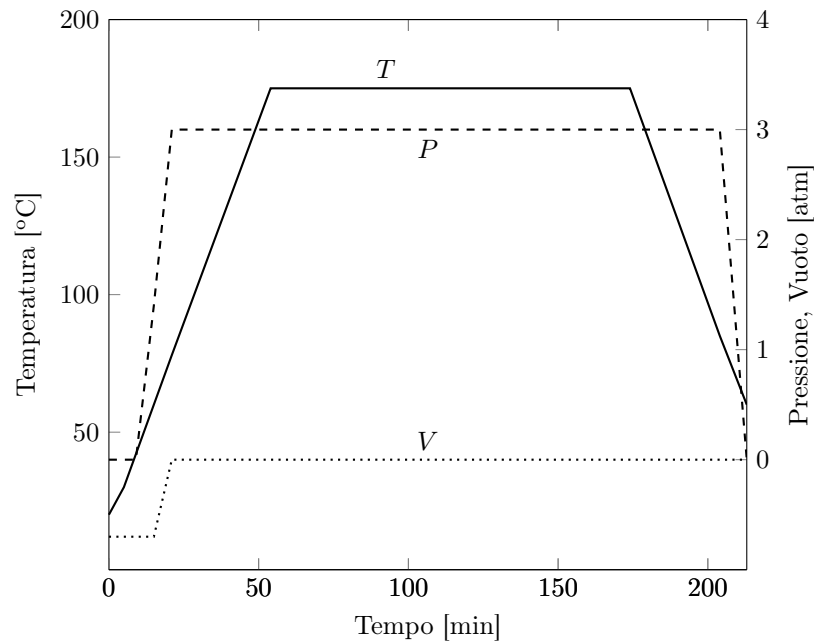


Figura 2.2.5. Ciclo di cura AW modificato in rampa di pressione.

I cicli selezionati per le indagini sul contenuto di porosità nei laminati sono:

1. Ciclo AW, modificato in pressione, in autoclave con sacco da vuoto (AWM);
2. Riscaldamento in forno con rampa di temperatura a 2 °C/min fino all'isoterma di 175 °C mantenuta per 2 ore, vuoto parziale nel sacco (-0.5 atm) nel sacco e raffreddamento in forno (MEZ);
3. Riscaldamento in forno con rampa di temperatura a 2 °C/min fino all'isoterma di 175 °C mantenuta per 2 ore, vuoto completo nel sacco (-0.9 atm) nel sacco e raffreddamento in forno (NOP);
4. Ciclo del produttore: riscaldamento in autoclave con rampa di temperatura a 3 °C/min fino all'isoterma di 175 °C mantenuta per 2 ore, pressione in camera di 7 atm, vuoto completo nel sacco (-0.9 atm) per almeno 50 min e raffreddamento in autoclave (PR1);
5. Ciclo del produttore modificato: riscaldamento in autoclave con rampa di temperatura a 3 °C/min fino all'isoterma di 175 °C mantenuta per 2 ore,

pressione in camera di 7 atm, vuoto completo nel sacco (-0.9 atm) per almeno 14 min e raffreddamento in autoclave (PR2).

Si riportano in figg. 2.2.6 e 2.2.7 gli andamenti delle temperature, delle pressioni in autoclave e dei vuoti in funzione del tempo dei cicli selezionati. Si presume che i cicli in forno siano caratterizzati da una porosità maggiore rispetto all'AWM mentre si ipotizza che i cicli suggeriti dal produttore abbiano un minor contenuto di vuoti (par. 2.2). I cicli PR1 e PR2 differiscono nella durata del mantenimento del vuoto nel sacco: si vuole indagare se l'effetto derivante da questa differenza influenzi la quantità di efflusso di sostanze volatili e conseguentemente il contenuto di vuoti, certi di ottenere in entrambi i casi livelli di porosità inferiori rispetto al ciclo AWM per mezzo delle maggiori pressioni in gioco. Si è riscontrato in letteratura [11] che la pressione esterna applicata dall'autoclave fornisca il contributo maggiore sull'effetto di compattazione delle lamine mentre quella interna al sacco da vuoto influenzi direttamente la pressione idrostatica della resina, necessaria per mantenere i volatili in soluzione prevenendo quindi la formazione e l'accrescimento dei vuoti.

### 2.2.3. Laminazione

Le geometrie e la stratificazione dei pannelli sono state definite in accordo con AW in rappresentanza di alcune tipologie tipiche di laminati aeronautici. La configurazione del laminato e la preparazione del sacco da vuoto per il ciclo in autoclave sono parametri che possono influenzare notevolmente la presenza di vuoti nelle diverse componenti in materiale composito. Per ogni ciclo selezionato si realizzano tre diversi livelli di stratificazione (6, 12 e 18 strati) con la stessa sequenza di laminazione ripetuta:  $[0^\circ / \pm 45^\circ / 0^\circ / 0^\circ / \pm 45^\circ / 0^\circ]_n$  con  $n = 1, 2, 3$  ottenendo quindi un laminato piano, simmetrico e bilanciato.

Lo stoccaggio del materiale è avvenuto in cella frigorifera alla temperatura di -18 °C per assicurare il mantenimento delle proprietà della resina, come suggerito dal produttore. L'intero processo di laminazione è stato effettuato all'interno della clean room del DIA, in condizioni di temperatura, pressione e umidità controllate: il taglio delle lamine, utilizzando dime in acciaio di dimensione 500 x 500 mm, è stato completamente manuale così come la successiva fase di laminazione. I difetti del materiale, quali le pieghe del tessuto impregnato, hanno comportato difficoltà operative che sono state in parte superate escludendo le parti non conformi dall'operazione di stratificazione. La procedura predefinita include le modalità di preparazione del sacco da vuoto (in fig. 2.2.8 si riporta la sequenza di preparazione) in cui collocare il laminato per una fase di pre-compattazione di 2 ore, con un vuoto a -0.8 atm, prima di essere sottoposto al ciclo di cura.

Si è inserita una termocoppia a diretto contatto con il laminato per monitorare l'andamento della temperatura nel corso dell'intero ciclo di cura. Si sono verificati problemi per la tenuta dei sacchi da vuoto nei cicli PR1 e PR2: a seguito delle elevate pressioni in autoclave sono avvenute rotture localizzate nel sacco, nella zona di inserimento della termocoppia, comportando l'insufflaggio di aria dalla camera all'interno del sacco. Sono stati ripetuti i cicli e realizzati nuovi pannelli dopo aver opportunamente rinforzato le zone critiche del sacco da vuoto.

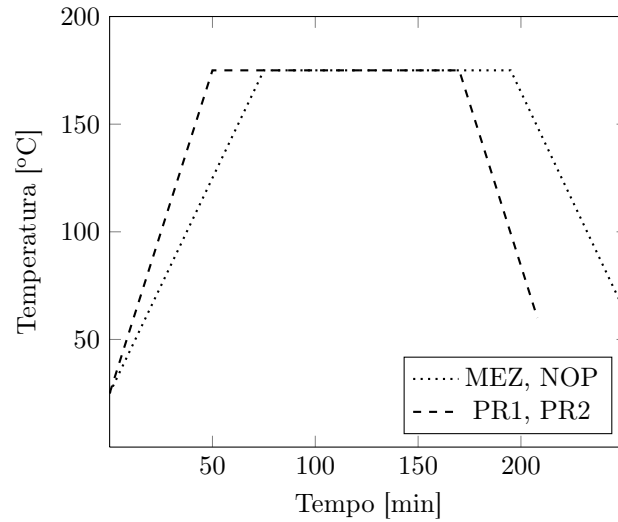


Figura 2.2.6. Andamento delle temperature in funzione del tempo.

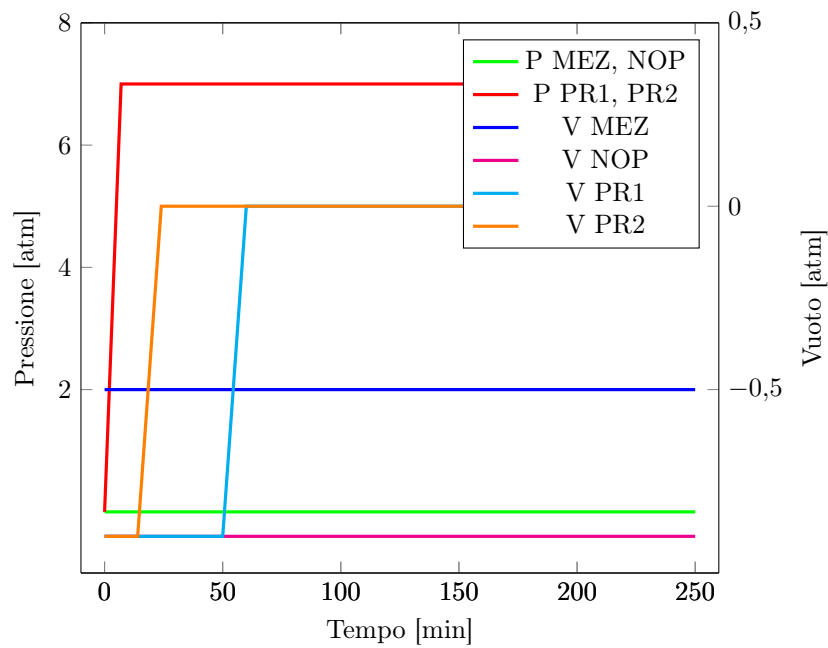


Figura 2.2.7. Andamento delle pressioni e dei vuoti in funzione del tempo.

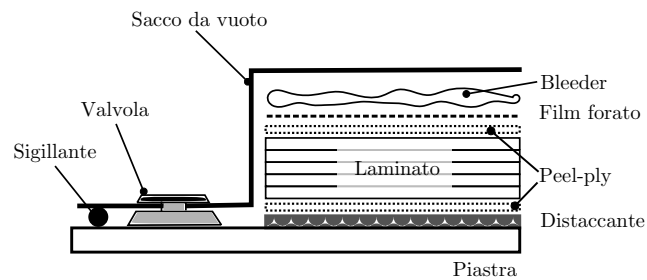


Figura 2.2.8. Sequenza di preparazione del sacco da vuoto.

### 2.2.4. Osservazioni

I laminati ottenuti presentano spessori in media uniformi ed i valori medi seguono l'andamento atteso sulla base delle pressioni applicate durante la cura (figg. 2.2.9, 2.2.10 e 2.2.11).

Dalle analisi al DSC, applicando un ciclo termico analogo a quello AWM, si sono ricavati i valori della temperatura di picco e dell'entalpia di reazione. Attraverso una seconda scansione sullo stesso campione si è valutato il grado di reticolazione raggiunto. Dall'analisi si è ottenuto il termogramma riportato in fig. 2.2.12, da cui si notano una temperatura di picco di 195 °C ed un  $\Delta H$  di 219 J/mg. Nella fig. 2.1.22 (par. 2.1.5) si è osservato che il massimo flusso di calore, corrispondente al massimo rateo di reazione, avviene alla fine della rampa di riscaldamento: oltre tale punto la reazione decresce regolarmente senza portarsi a compimento al termine delle 2 ore di isoterma a 175 °C. Il dato è confermato da una seconda scansione imponendo: temperatura di equilibrio a -25 °C, rampa di temperatura di 20 °C/min fino a 350 °C, isoterma per un 1 minuto e successivo raffreddamento a 20 °C/min fino a 25 °C. Dall'analisi si individua l'avvio di una reazione di reticolazione residua alla temperatura di 235 °C, ben al di sopra della temperatura di cura.

In seguito alle informazioni ricavate dalle prove di cura al DSC sul campione di preimpregnato, sono state effettuate delle prove analoghe sui pannelli a 6 strati realizzati. Si sono adottate scansioni simili al secondo ciclo del preimpregnato.

I laminati analizzati al DSC post cura presentano un'entalpia residua compresa tra i 10 e i 30 J/mg (ossia il 5-14%) e temperature di picco massimo comprese tra 250-275 °C (tab. 2.2.2). La presenza di incompleta reticolazione, peraltro in misura limitata, se da un lato può comportare una minore  $T_g$  e rigidità della resina, dall'altro consente una maggiore tenacità. Si è quindi ipotizzato che l'incompleta reticolazione sia in realtà desiderata per ottimizzare le caratteristiche finali dei laminati.

	$\Delta H$ residuo [J/mg]	$\Delta H$ residuo/ $\Delta H$ totale	T picco [°C]
<b>AWM</b>	11	5%	251
<b>MEZ</b>	24	11%	274
<b>NOF</b>	27	12%	272

Tabella 2.2.2. Temperature di picco ed entalpie residue post-cura dei laminati a 6 strati.

## 2.3. Analisi delle porosità

Le porosità presenti nelle strutture in materiale composito hanno origine fin dalle prime fasi di realizzazione e metodi di ispezione non distruttiva sono normalmente utilizzati per localizzare e valutare l'estensione dei difetti nelle parti. I metodi di ispezione non distruttiva sfruttano un ampio campo di tecniche: dalla semplice analisi visiva a quelle più sofisticate ed automatizzate. I compositi presentano maggiori difficoltà ad essere ispezionati rispetto ad altri materiali, ad esempio i metalli, a causa della loro natura non omogenea.

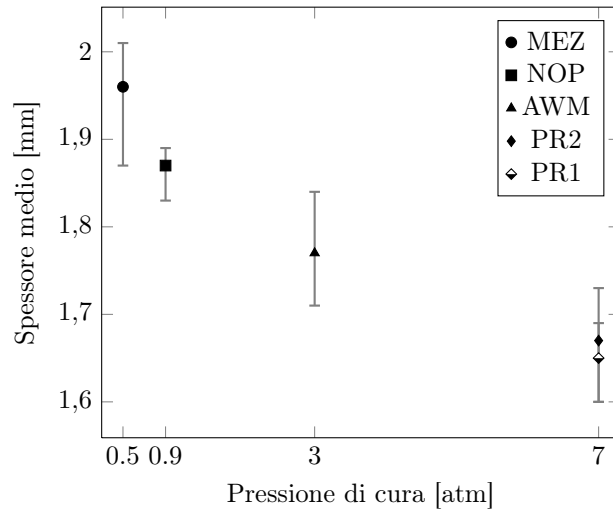


Figura 2.2.9. Spessore medio dei laminati a 6 strati in funzione delle pressioni di cura.

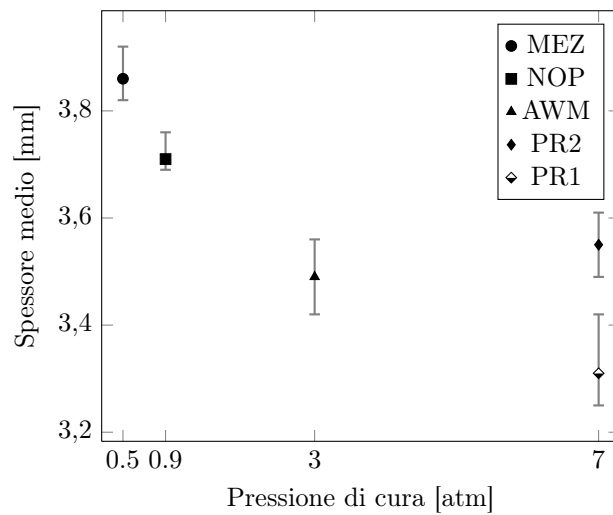


Figura 2.2.10. Spessore medio dei laminati a 12 strati in funzione delle pressioni di cura.

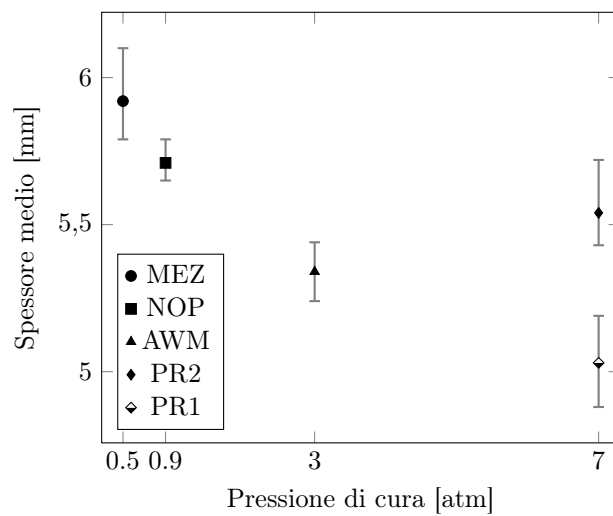


Figura 2.2.11. Spessore medio dei laminati a 18 strati in funzione delle pressioni di cura.



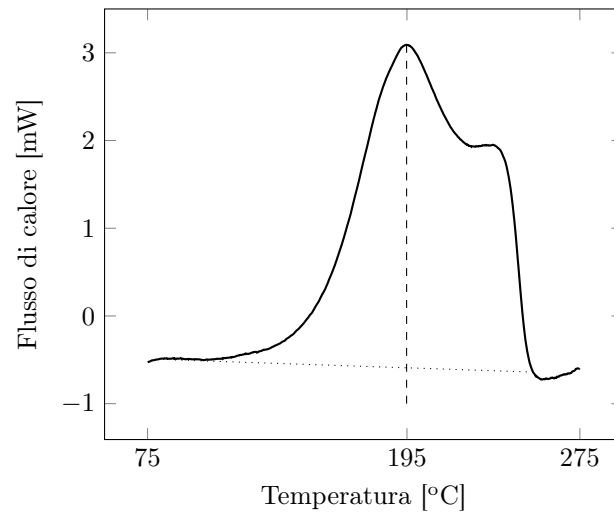


Figura 2.2.12. Termogramma DSC del ciclo termico AWM su preimpregnato.

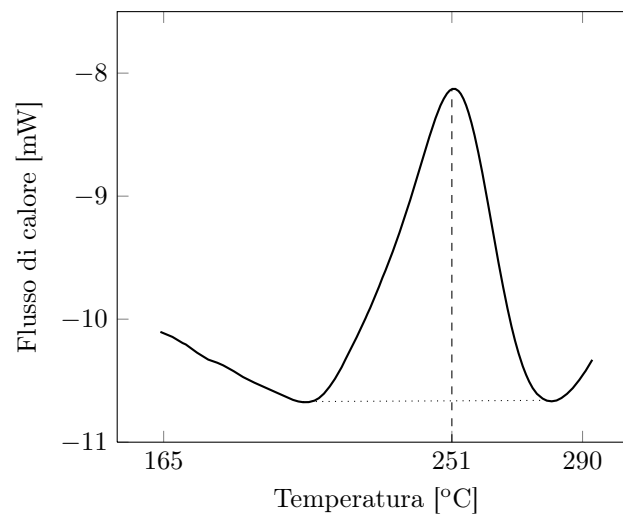


Figura 2.2.13. Residuo di reticolazione post-cura del ciclo AWM.

Per verificare l'omogeneità della distribuzione di vuoti nei pannelli sono stati ispezionati attraverso l'analisi ad ultrasuoni (par. 2.3.1) ottenendo delle mappature dell'attenuazione del segnale ultrasonoro sull'intera superficie. Sulla base dei risultati dell'analisi ultrasonora sono state selezionate zone di interesse rappresentative diversi livelli di attenuazione del segnale, indici di differenti livelli di porosità. I campioni sono studiati con diverse tecniche di analisi della porosità per ottenere un confronto diretto tra i risultati registrati: sono state condotte analisi d'immagini su sezioni osservate al SEM (par. 2.3.2) e successivamente sono state eseguite prove di microtomografia (par. 2.3.3) ed infine di digestione acida (par. 2.3.4).

### 2.3.1. Ispezione ultrasonora

La tecnica di ispezione ultrasonora è la più utilizzata nell'ispezione delle componenti in materiale composito i cui difetti più frequenti sono la porosità, le delaminazioni e le inclusioni di elementi estranei nelle fasi di realizzazione.

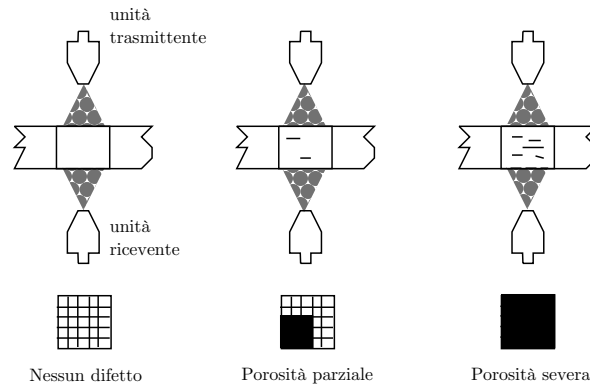


Figura 2.3.1. Livelli di individuazione dei difetti all'interno di un componente.

L'ispezione si basa su due tecniche: trasmissione o riflessione di un segnale ultrasonoro. Quando un'onda ultrasonora viaggia attraverso il laminato in composito ed incontra una discontinuità, come un vuoto, parte della sua energia è riflessa all'interfaccia solido-aria mentre la restante vi passa attraverso. Maggiore è il contenuto di porosità, maggiore sarà la quantità di energia riflessa e minore quella trasmessa; conseguentemente i laminati con spessore maggiore attenuano maggiormente il segnale rispetto a quelli più sottili, a parità di percentuale di vuoti. L'abbattimento del segnale è espresso in decibel (dB), le frequenze utilizzate industrialmente sui compositi, a seconda della tecnica e il materiale, sono comprese tra 1 MHz e 5 MHz; frequenze superiori sono tipiche della spessimetria con ultrasuoni fino a 20 MHz.

Attraverso l'ispezione si ottiene la mappatura dell'attenuazione del segnale ultrasonoro sull'intera superficie ma non si hanno indicazioni precise sul contenuto di vuoti all'interno della sezione (fig. 2.3.1).

Tutti i pannelli realizzati sono stati ispezionati agli ultrasuoni individuando i laminati con porosità omogenea; questi sono stati successivamente analizzati con diverse tecniche per stimarne la porosità e prelevarne campioni per le prove meccaniche. Si riporta, a titolo d'esempio, un'analisi ad ultrasuoni relativa ad un pannello a 6 strati (fig. 2.3.2).

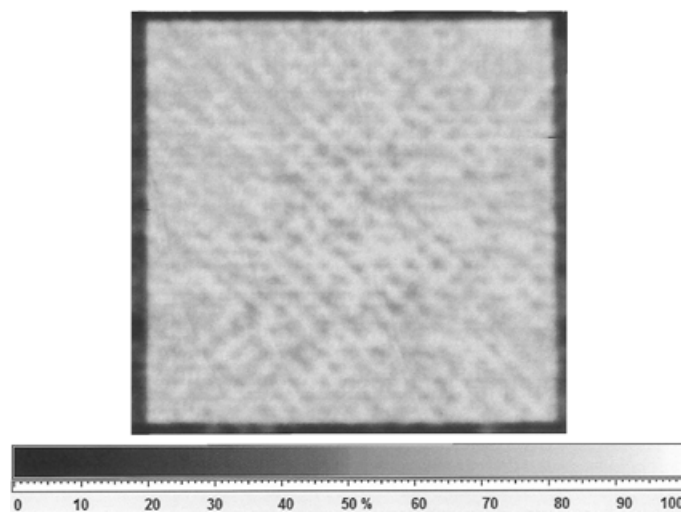


Figura 2.3.2. Scansione ad ultrasuoni con scala di attenuazione del segnale.

### 2.3.2. Analisi di immagine

L'analisi di immagine è una tecnica ancora poco utilizzata nei diversi campi scientifici per lo studio delle porosità: la limitazione dell'analisi bidimensionale potrebbe indurre errori nelle valutazioni dei vuoti di diversa natura distribuiti all'interno del componente. Si è dimostrato attraverso una simulazione numerica che, con un adeguato numero di scansioni sulle sezioni di un solido poroso, la percentuale di porosità calcolata corrisponde alla porosità "vera" (volumetrica) del solido.

Si è costruito un prisma contenente un numero assegnato di ellissoidi di dimensioni casuali che rappresentano le discontinuità interne. Simulando l'operazione di un tomografo, il solido è suddiviso in diverse sezioni e analizzato su ognuna di esse calcolandone la porosità e successivamente mediata con tutte le altre. Si è notato che la porosità effettiva del solido e la media delle misure effettuate tendono a coincidere all'aumentare del numero di iterazioni, come illustrato nelle figg. 2.3.3, 2.3.4, 2.3.5. Il programma è stato iterato oltre  $10^6$  volte per eliminare ogni possibile dipendenza dal contenuto di porosità, morfologia e distribuzione; si riportano in fig. 2.3.6 i risultati dell'analisi. Il grafico riporta l'errore medio tra il contenuto vero di porosità e quello fornito dalle analisi in sezione rispetto al numero di scansioni eseguite: l'andamento è di tipo esponenziale decrescente ed è indipendente dal contenuto di vuoti, ogni curva riportata è rappresentativa di un livello di porosità differente. Per limitazioni strumentali si è circoscritta l'analisi fino a 10 sezioni ma, anche a questi livelli, si è ottenuto un errore percentuale medio tra le misure inferiore al 60%. Supponendo di avere un laminato con porosità del 3% e che l'errore massimo dell'analisi d'immagine nella stima del contenuto dei vuoti sia inferiore al 60% è plausibile aspettarsi una misura compresa tra 1.2-4.8%. È molto difficile tuttavia rilevare valori percentuali di porosità superiori alla quantità reale: anche nelle immagini riportate nelle figg. 2.3.3 e 2.3.4 si nota che la media valutata dall'analisi d'immagine è sempre inferiore al valore vero di porosità. Sebbene possa sembrare un errore rilevante si consideri che i livelli di porosità di un laminato devono essere inferiori al 3% per AW quindi la differenza percentuale tra le misure è nell'intorno dell'1%, come dimostrato sperimentalmente anche da Hsu [2] (par. 1.2.3).

Si è eseguita un'analisi preliminare per definire ed affinare la tecnica di ispezione sulle parti ricavate dallo scontornamento dei pannelli, aventi dimensioni finali di 400 x 400 mm. Per le osservazioni al microscopio si sono utilizzate strisce di dimensioni 40 x 400 mm tagliate in quattro parti, di lunghezza 100 mm ciascuna, con una segna circolare a lama diamantata. Le superfici da analizzare sono state lucidate con carte abrasive P300, P600, P1200 e successivamente passate su un panno su cui sono state distribuite gocce di pasta diamantata (6  $\mu\text{m}$ ) diluita secondo le indicazioni di riferimento [12]. A seguito della fase di lucidatura i campioni sono stati posti all'interno di un bagno ad ultrasuoni per 10 min per rimuovere eventuali polveri o residui depositati sulla superficie durante il passaggio sulla lappatrice.

Inizialmente si è valutato se eseguire le analisi attraverso un microscopio ottico o SEM (modello *Hitachi table-top TM 3000*): si riporta in fig. 2.3.7 il confronto di diverse osservazioni sulle medesime sezioni, allo stesso ingrandimento

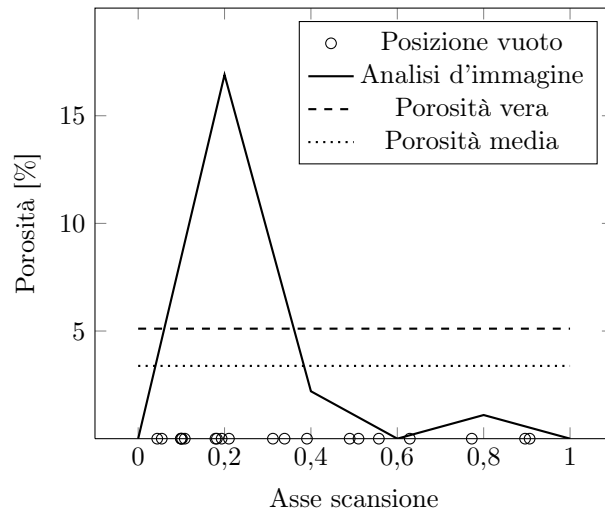


Figura 2.3.3. Risultati del programma numerico di simulazione della misura del contenuto percentuale di vuoti in un solido poroso valutato su 5 scansioni.

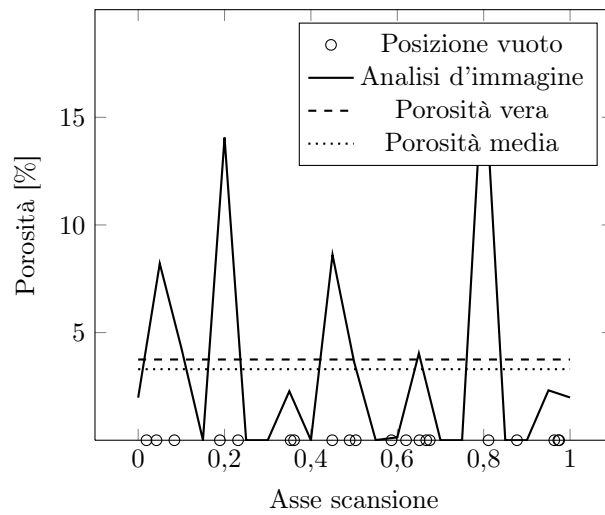


Figura 2.3.4. Risultati del programma numerico di simulazione della misura del contenuto percentuale di vuoti in un solido poroso valutato su 20 scansioni.

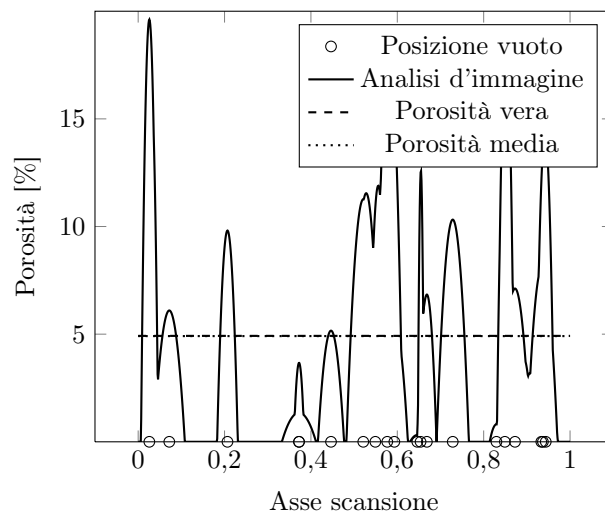


Figura 2.3.5. Risultati del programma numerico di simulazione della misura del contenuto percentuale di vuoti in un solido poroso valutato su 1000 scansioni.

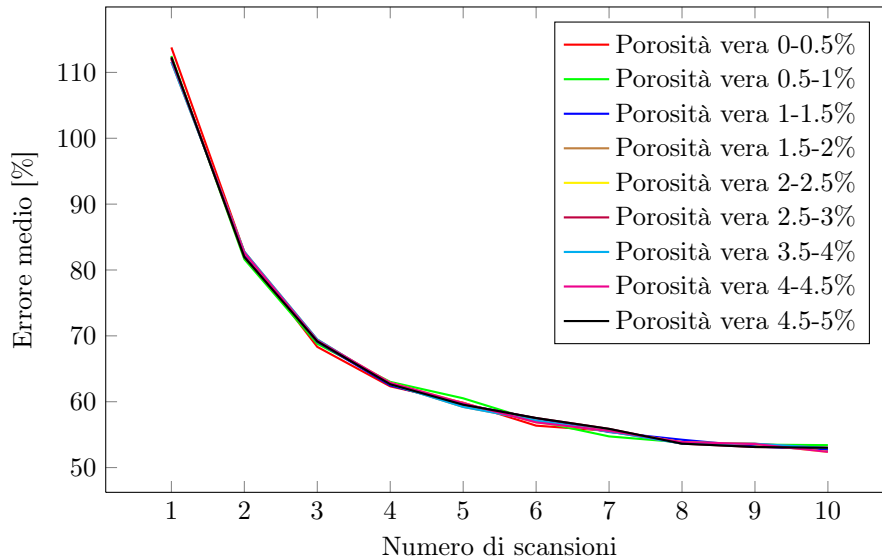


Figura 2.3.6. Errore medio di un'analisi d'immagine in funzione del numero di sezioni analizzate sul solido poroso.

(50x). Si nota una lieve discrepanza tra le analisi dovute principalmente alle difficoltà di messa a fuoco con il microscopio ottico (nelle immagini analizzate si è registrata una differenza del contenuto di vuoti minore del 20% tra i due strumenti). Per semplicità e qualità di indagine si è deciso di utilizzare il SEM per le analisi ottiche successive.

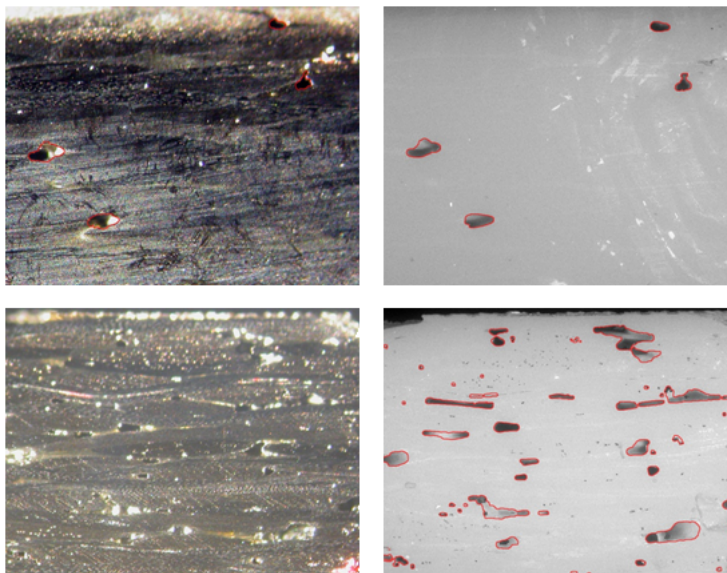


Figura 2.3.7. Confronto dell'analisi ottica al microscopio ottico (sinistra) ed al SEM (destra).

Su ogni campione sono state scattate tre micrografie, per un totale di 12 immagini per ogni tipologia di laminato, al fine di ottenere un'analisi statistica adeguata. Si riportano a titolo d'esempio delle micrografie per ogni ciclo in esame (figg. 2.3.8, 2.3.9, 2.3.10, 2.3.11 e 2.3.12).

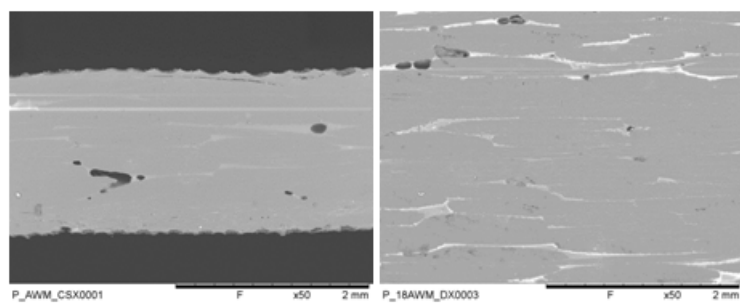


Figura 2.3.8. Micrografie ottenute al SEM da pannelli AWM.

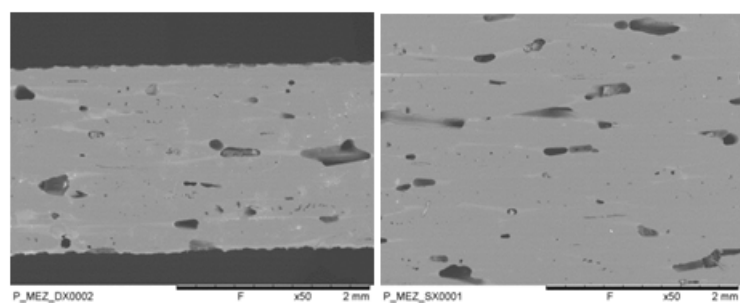


Figura 2.3.9. Micrografie ottenute al SEM da pannelli MEZ.

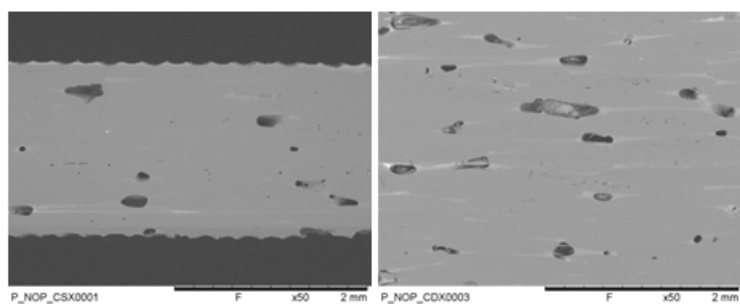


Figura 2.3.10. Micrografie ottenute al SEM da pannelli NOP.

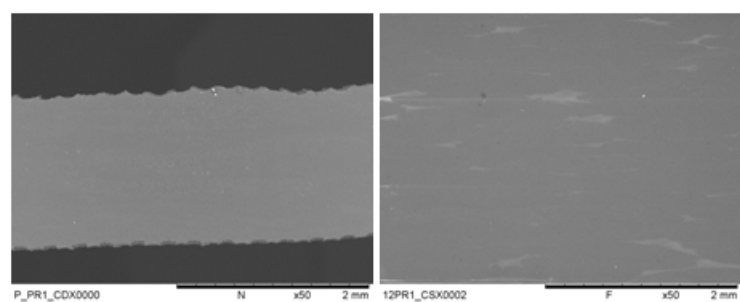


Figura 2.3.11. Micrografie ottenute al SEM da pannelli PR1.

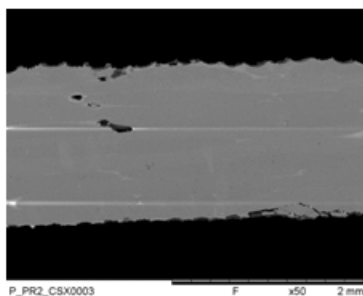


Figura 2.3.12. Micrografie ottenute al SEM da pannelli PR2.

Le immagini sono state elaborate, regolandone contrasto e luminosità, per evidenziare le aree dei vuoti; sono state successivamente misurate le aree attraverso un software dedicato di analisi di immagine (*Image Pro-Plus*<sup>®</sup>), in fig. 2.3.13 si riportano alcuni passaggi dalla micrografia ottenuta al SEM fino alla stima finale dei vuoti.

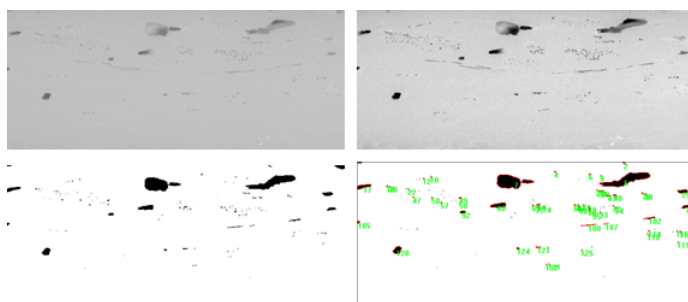


Figura 2.3.13. Elaborazione con il software dedicato di analisi di immagine.

I contenuti medi di porosità sono stati misurati sulla base dell'analisi d'immagine al SEM: nelle tabb. 2.3.1, 2.3.2, 2.3.3, 2.3.4 e 2.3.5 sono riportate le medie dei vuoti di ogni campione analizzato (CDX – centro destra, CSX – centro sinistra, DX – destra e SX – sinistra). Si sono successivamente osservati al SEM i campioni selezionati da AW da zone di interesse individuate a seguito dell'analisi ad ultrasuoni sui laminati.

	CDX	CSX	DX	SX	Media
<b>6 strati</b>	3.51%	1.30%	2.39%	1.58%	2.20%
<b>12 strati</b>	1.57%	1.40%	1.35%	1.12%	1.36%
<b>18 strati</b>	0.86%	2.16%	2.04%	1.64%	1.68%

Tabella 2.3.1. Livelli medi di porosità nei pannelli realizzati con ciclo AWM.

	CDX	CSX	DX	SX	Media
<b>6 strati</b>	6.52%	7.41%	6.83%	8.13%	7.22%
<b>12 strati</b>	6.91%	6.31%	6.61%	6.55%	6.60%
<b>18 strati</b>	5.95%	7.19%	6.58%	6.82%	6.64%

Tabella 2.3.2. Livelli medi di porosità nei pannelli realizzati con ciclo MEZ.

	CDX	CSX	DX	SX	Media
<b>6 strati</b>	7.01%	3.51%	6.66%	2.95%	5.03%
<b>12 strati</b>	4.70%	3.83%	5.37%	3.61%	4.38%
<b>18 strati</b>	3.02%	4.76%	6.93%	3.52%	4.56%

Tabella 2.3.3. Livelli medi di porosità nei pannelli realizzati con ciclo NOP.

	CDX	CSX	DX	SX	Media
<b>6 strati</b>	0.02%	0.05%	0.06%	0.30%	0.11%
<b>12 strati</b>	< 0.1%	< 0.1%	< 0.1%	< 0.1%	< 0.1%
<b>18 strati</b>	< 0.1%	< 0.1%	< 0.1%	< 0.1%	< 0.1%

Tabella 2.3.4. Livelli medi di porosità nei pannelli realizzati con ciclo PR1.

	CDX	CSX	DX	SX	Media
<b>6 strati</b>	0.83%	0.78%	0.56%	1.05%	0.81%
<b>12 strati</b>	< 0.1%	0.11%	< 0.1%	< 0.1%	< 0.1%
<b>18 strati</b>	< 0.1%	< 0.1%	< 0.1%	< 0.1%	< 0.1%

Tabella 2.3.5. Livelli medi di porosità nei pannelli realizzati con ciclo PR2.

### 2.3.3. Analisi microtomografica

La microtomografia computerizzata a raggi X consente l'analisi tridimensionale non distruttiva di diverse tipologie di materiali. Il sistema utilizza una sorgente di raggi X policromatica, cioè a diversa energia: i raggi X, dopo aver attraversato il campione, colpiscono il rivelatore che li converte in radiazioni luminose che sono quindi elaborate da un amplificatore di immagini ed acquisite da un computer. Il campione si comporta come un filtro che riduce l'energia dei raggi X in funzione della propria densità e specie chimica realizzando una mappa tridimensionale della riduzione di energia.

Le analisi sono state effettuate presso l'Università Bicocca di Milano nel Dipartimento di Scienze Geologiche e Geotecnologie. È stato utilizzato un sistema *BIR Actis 130/150* con una risoluzione massima di  $5 \mu\text{m}$ . Nel sistema utilizzato la sorgente e il rivelatore sono fissi mentre il campione ruota all'interno del fascio a raggi X ed è scansionato orizzontalmente (fig. 2.3.14). L'elaborazione dei risultati consente di rilevare la distribuzione quantitativa di fasi a diversa densità ed in particolare delle zone di vuoto.

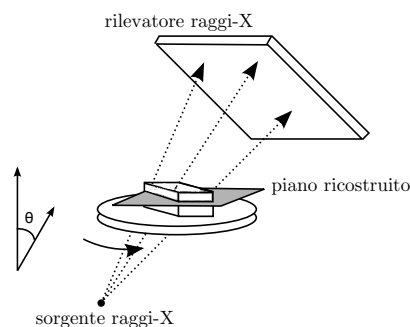


Figura 2.3.14. Schema di funzionamento del microtomografo.



### 2.3.4. Digestione acida

Il metodo più utilizzato per la determinazione della frazione volumetrica (o massica) di fibra e matrice, e conseguentemente la percentuale volumetrica del contenuto di vuoti, è la digestione acida (ASTM D3171). Si tratta di un'analisi distruttiva che deve essere eseguita a valle di ogni altra analisi: è un metodo di mineralizzazione ad umido basato sull'ossidazione della matrice con acidi forti mediante riscaldamento. La tecnica presenta diverse problematiche: tempi lunghi di trattamento, possibilità di contaminazioni, necessità di un costante controllo per rischio di reazioni violente e difficile manutenzione delle attrezzature. Queste difficoltà possono essere superate con l'utilizzo di apparecchiature microonde specifiche: forni dotati di contenitori chiusi, in *Teflon* a doppia camera e valvola di sicurezza, collegati ad un sistema di controllo di pressione, temperatura e smaltimento dei fumi tossici.

La prova presenta alcune criticità che possono indurre errori nella stima della porosità: la conoscenza dei valori precisi delle densità dei costituenti (solitamente si ha un'incertezza dell'1% in un laminato) per evitare che risultino porosità negative, la necessità di avere un livello porosità ovunque costante, la possibilità di trovare residui di matrice sulle fibre dopo il trattamento con acidi e l'incertezza sull'effettivo spessore del laminato, variabile da punto a punto.

Per determinare i parametri di interesse è necessario conoscere la densità del laminato, di fibra e matrice. A digestione avvenuta la matrice non è più presente nel campione, le fibre sono lavate e pesate per determinare quindi i valori di interesse.

Si calcola il contenuto di rinforzo in peso percentuale come

$$W_r = \left( \frac{M_f}{M_i} \right) \cdot 100 \quad (2.3.1)$$

dove  $M_i$  ed  $M_f$  sono rispettivamente la massa del campione prima e dopo la digestione acida. La frazione di rinforzo, in volume percentuale, è ottenuta mediante la relazione 2.3.2

$$V_r = W_r \cdot \frac{\rho_c}{\rho_r} \quad (2.3.2)$$

in cui  $\rho_r$  è la densità del rinforzo e  $\rho_c$  quella del campione. Analogamente si determina il peso percentuale della matrice e la sua frazione in volume percentuale

$$W_m = \left( \frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \cdot 100 \quad (2.3.3)$$

utilizzando opportunamente i valori di  $W_m$  e  $\rho_m$  per il calcolo di  $V_m$ . Avendo a disposizione questi dati è possibile determinare la percentuale dei vuoti contenuti nel campione secondo la relazione 2.3.4

$$V_v = 100 - (V_r + V_m) \quad (2.3.4)$$

### 2.3.5. Osservazioni

Da un confronto tra le tre tecniche di analisi (microtomografia, digestione acida ed analisi di immagine) del contenuto di vuoti su alcuni campioni preliminari si è osservato un buon accordo tra i risultati, come riportato in fig. 2.3.15.

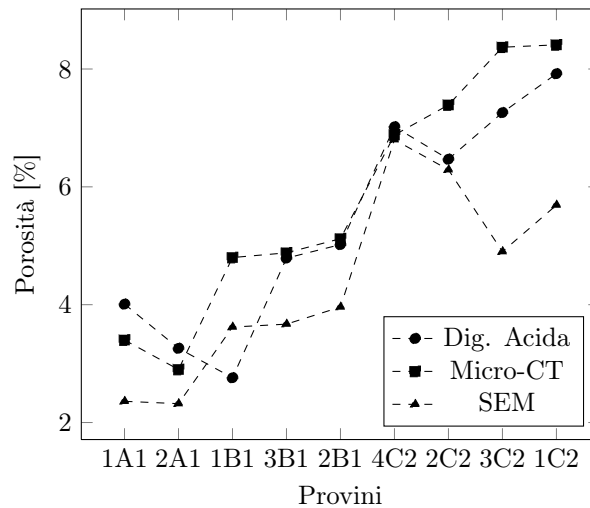


Figura 2.3.15. Confronto tra le tre tecniche di analisi della porosità.

Come previsto dalle simulazioni numeriche preliminari dell'analisi di immagine si ottiene sempre un valore inferiore di porosità rispetto alle altre tecniche ma entro i limiti di errore previsti; si noti che il valore relativo alla digestione acida del campione 1B1 è l'unico a discostarsi dagli andamenti e sarebbero opportune ulteriori verifiche. Si ritiene il metodo dell'analisi di immagine una base solida da cui ricavare informazioni preliminari attendibili sul contenuto di porosità di un laminato in composito: a fronte di strumentazione sempre più spesso disponibile in ogni laboratorio (microscopio ottico o SEM) consente un'analisi relativamente veloce e poco complessa. Inoltre, ove necessario, consente di evidenziare la morfologia e le dimensioni di vuoti/pori.

Confermati i risultati del metodo d'indagine tramite analisi di immagine sui campioni preliminari, si sono ispezionati i laminati prodotti al SEM dopo essere stati scansionati agli ultrasuoni. L'ispezione ad ultrasuoni è mirata a verificare che i laminati, da cui ricavare lo standard di riferimento ed i provini, abbiano omogenea compattazione. Il laminato è considerato omogeneo se, rispetto alla media della superficie, non si osservano variazioni di attenuazione superiore a  $\pm 1$  dB. Sulla base di queste considerazioni dalle analisi a ultrasuoni si sono fatte le seguenti valutazioni:

- Sui pannelli a 6 strati è stata confermata l'uniformità del segnale, con alcune imperfezioni nei pannelli dei cicli NOP e MEZ;
- Sui pannelli a 12 strati le uniformità sono meno marcate rispetto al caso a 6 strati ma ancora sufficientemente omogenee. Il laminato realizzato secondo il ciclo MEZ fornisce risultati utilizzabili in letteratura ma non rilevanti per AW in quanto non rappresentativi degli abbattimenti ultrasonori per la porosità (perché normalmente associate a delaminazioni);
- Sui pannelli a 18 strati solo quelli realizzati con ciclo AWM e PR1 mostrano delle aree omogenee da cui poter ricavare dei provini, negli altri casi (MEZ e NOP) il campione non è utilizzabile considerando che l'immagine è stata ottenuta con un incremento di amplificazione di almeno 20 dB, ossia decuplicando il segnale rispetto al caso AWM.

Successivamente sono stati prelevati due campioni da ogni tipologia di laminato

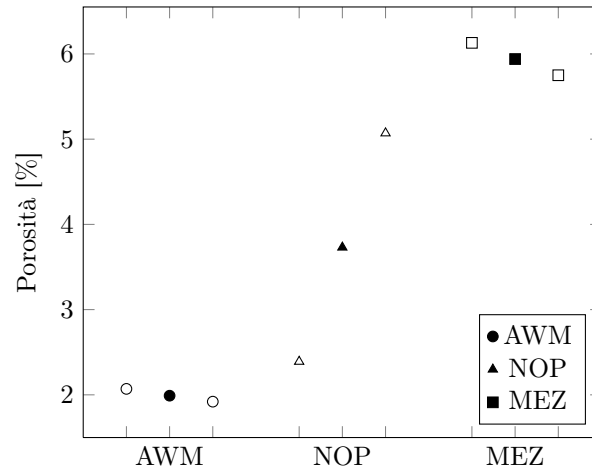


Figura 2.3.16. Porosità in funzione del ciclo di cura.

di interesse ed osservati al SEM per valutarne la porosità localizzata attraverso l'analisi d'immagine (tab. 2.3.6). Da ogni campione sono state scattate 5 micrografie per un totale di 10 per ogni tipologia di laminato.

Nella fig. 2.3.16 sono stati riportati i valori delle porosità medie valutate su ogni provino di ogni laminato a 6 strati. Le percentuali riportate in tab. 2.3.6 fanno riferimento alla media del contenuto di vuoti tra i due provini scelti, ovvero sulle 10 micrografie totali ottenute al SEM. Anche in questo caso si ha la conferma che i laminati ottenuti con cicli a pressioni inferiore hanno un contenuto maggiore di porosità.

	6 strati	12 strati	18 strati
<b>AWM</b>	2.00%	1.63%	2.32%
<b>NOP</b>	3.73%	2.32%	-
<b>MEZ</b>	5.95%	-	-
<b>PR1</b>	< 0.1%	< 0.1%	< 0.1%

Tabella 2.3.6. Risultati analisi d'immagine sui campioni d'interesse.

## 2.4. Prove meccaniche

Negli anni '60 con lo sviluppo dei materiali compositi ad alta resistenza, caratterizzati intrinsecamente dall'anisotropia ed ortotropia rispetto ai materiali tradizionali come i metalli generalmente isotropi, si è richiesto lo sviluppo di nuovi test e metodologie per la loro caratterizzazione [11]. La filosofia è stata quella di convertire e specializzare le prove e le norme preesistenti per i materiali compositi.

Le prove meccaniche sono utilizzate per molti scopi quali la caratterizzazione di nuovi processi di lavorazione e nuovi materiali o il controllo di qualità in sede di produzione. Le prove usualmente utilizzate sui materiali compositi includono: trazione, compressione, taglio, flessione, impatto e resistenza a frattura. I campioni utilizzati nei test devono essere rappresentativi delle componenti in produzione e dei processi di realizzazione e, a seguito di un controllo ad ultrasuoni per assicurarne la qualità, devono essere tagliati con una sega a lama

diamantata per ottenere un taglio netto che non induca delaminazioni e cricche al provino. Le proprietà meccaniche sono generalmente espresse in funzione della frazione di fibre e matrice, valutate in laboratorio mediante digestione acida.

Il progetto verte sulla determinazione dell'effetto della porosità sulle proprietà meccaniche dei laminati: si sono quindi utilizzate prove maggiormente influenzate dalle caratteristiche della matrice o dell'interfaccia.. In una prova a trazione, ad esempio, la maggior parte del carico è supportato dalle fibre rendendo il test poco influenzato dal contenuto di vuoti nel laminato. Si sono selezionate quindi due prove da svolgere presso il DIA, parallelamente ai test svolti nei laboratori meccanici di AW: la prova a flessione (par. 2.4.1), il metodo più semplice e diretto per avere un primo confronto tra le proprietà meccaniche dei diversi campioni, sui laminati a 6 e 12 strati e la prova di Interlaminar Shear Strength (ILSS) per i provini a 18 strati (par. 2.4.2), uno tra i test influenzato quasi esclusivamente dalla sola matrice.

#### 2.4.1. Flessione

Per i test a flessione sono state utilizzate le procedure fornite dalla norma ASTM D 7264 seguendo il metodo A. La prova determina le proprietà a flessione del composito ed è stata sviluppata come metodo di analisi appositamente per compositi con matrice polimerica rinforzata da fibre continue. Il campione viene posizionato su un sistema di carico a tre punti, come illustrato in fig. 2.4.1, e a seguito dell'applicazione del carico in mezzzeria si inflette causando la formazione di uno stato tensionale sulla superficie inferiore ed uno di compressione su quella superiore.

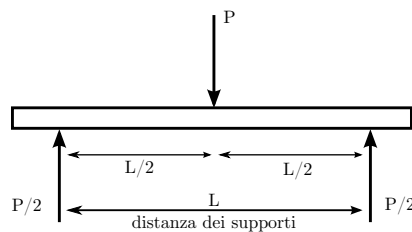


Figura 2.4.1. Test a flessione a 3 punti.

Il contatto tra il punzone centrale ed il campione deve essere totale sull'intera larghezza per evitare fenomeni di distribuzione disomogenea del carico che potrebbe causare l'innescio di rotture non significative. Il massimo sforzo di taglio si genera longitudinalmente alla mezzzeria; la frattura può avvenire in trazione, compressione, taglio o una combinazione di queste.

Le prove sono state eseguite su 5 campioni per tipologia di ciclo e spessore. La geometria del campione prevista dalla norma è funzione del suo spessore (si riportano in tab. 2.4.1 le misure dei campioni utilizzati) ed anche la distanza tra gli appoggi inferiori deve aumentare con esso: nei test per i provini a 6 strati si è utilizzato un rapporto tra la distanza degli appoggi e lo spessore di 40:1, per i 12 strati invece un 20:1; entrambi questi rapporti rientrano nei valori previsti dalla norma. La prova è considerata valida se è raggiunta la rottura del provino in mezzzeria a flessione.

	Ciclo	Larghezza [mm]	Lunghezza [mm]	Spessore [mm]
<b>6 strati</b>	Vuoto (-0,7 atm)	13	100	1.72-1.73
<b>AWM</b>	$P_{\text{ext}}(3 \text{ atm})$			
<b>6 strati</b>	Vuoto (-0,5 atm)	13	100	1.95-1.98
<b>MEZ</b>	$P_{\text{ext}}(P_{\text{atm}})$			
<b>6 strati</b>	Vuoto (-0,9 atm)	13	100	1.83-1.87
<b>NOP</b>	$P_{\text{ext}}(P_{\text{atm}})$			
<b>6 strati</b>	Vuoto (-0,9 atm)	13	100	1.60-1.65
<b>PR1</b>	$P_{\text{ext}}(7 \text{ atm})$			
<b>12 strati</b>	Vuoto (-0,7 atm)	13	100	3.44-3.50
<b>AWM</b>	$P_{\text{ext}}(3 \text{ atm})$			
<b>12 strati</b>	Vuoto (-0,5 atm)	13	100	3.83-3.90
<b>MEZ</b>	$P_{\text{ext}}(P_{\text{atm}})$			
<b>12 strati</b>	Vuoto (-0,9 atm)	13	100	3.49-3.72
<b>NOP</b>	$P_{\text{ext}}(P_{\text{atm}})$			
<b>12 strati</b>	Vuoto (-0,9 atm)	13	100	3.23-3.26
<b>PR1</b>	$P_{\text{ext}}(7 \text{ atm})$			

Tabella 2.4.1. Misure dei campioni dei test a flessione.

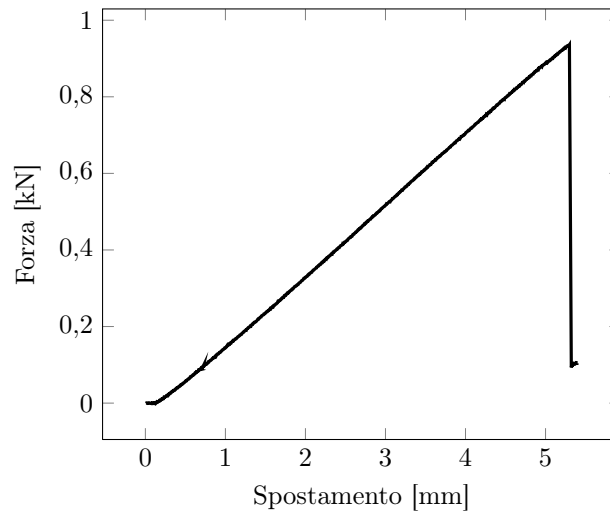


Figura 2.4.2. Diagramma a flessione di un campione a 12 strati del ciclo AWM.

I diametri dei cilindri degli appoggi e di carico sono di 6 mm. Il test è stato effettuato con velocità di deformazione di 1 mm/min ed acquisito con un rateo di campionamento di 5 Hz.

Si riporta a titolo d'esempio in fig. 2.4.2 una curva ottenuta da una prova di flessione. Noti i carichi e gli spostamenti delle diverse prove si sono ricavati i valori di sforzo e deformazione massimi attraverso le relazioni

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (2.4.1)$$

$$\epsilon = \frac{6\delta h}{L^2} \quad (2.4.2)$$

in cui  $\sigma$  è lo sforzo in [MPa],  $\epsilon$  la deformazione,  $P$  il carico in [N],  $L$  la distanza tra gli appoggi in [mm],  $b$  la larghezza del provino in [mm],  $h$  lo spessore in [mm] e  $\delta$  lo spostamento di mezziera del provino in [mm]. I risultati sono riportati in tabb. 2.4.3 e 2.4.3. In entrambi i casi non si registrano variazioni significative

	$\sigma_r$ [MPa]	$\epsilon_r$
<b>AWM</b>	718±32 (4.5%)	1.63±0.05 (2.9%)
<b>MEZ</b>	597±16 (2.7%)	1.67±0.08 (5.0%)
<b>NOP</b>	694±40 (5.8%)	1.75±0.09 (5.2%)
<b>PR1</b>	825±64 (7.8%)	1.84±0.14 (7.6%)

Tabella 2.4.2. Sforzi e deformazioni a rottura dei provini a 6 strati.

	$\sigma_r$ [MPa]	$\epsilon_r$
<b>AWM</b>	700±19 (2.7%)	1.66±0.06 (3.8%)
<b>MEZ</b>	552±10 (1.8%)	1.64±0.07 (4.4%)
<b>NOP</b>	644±44 (6.9%)	1.62±0.05 (3.0%)
<b>PR1</b>	768±20 (2.7%)	1.66±0.06 (3.6%)

Tabella 2.4.3. Sforzi e deformazioni a rottura dei provini a 12 strati.

della deformazione a rottura rispetto al livello di porosità dei diversi pannelli. I valori di sforzo di rottura, invece, rispettano l'andamento previsto: per i cicli con un contenuto di vuoti ridotto si registrano sforzi di rottura maggiori rispetto a quelli con un maggior contenuto di porosità.

#### 2.4.2. ILSS

Esistono diversi metodi per determinare le proprietà a taglio dei compositi: la prova più significativa risulterebbe un test a torsione di un tubo a parete sottile ma essendo di difficile realizzazione ed esecuzione è poco utilizzato. Spesso si fa uso della prova di sforzo a taglio interlaminare (ILSS) riferendosi alle procedure fornite dalla norma ASTM D 2344. Il metodo ILSS determina la resistenza di una barra di ridotta lunghezza in relazione allo spessore realizzata in materiale composito.

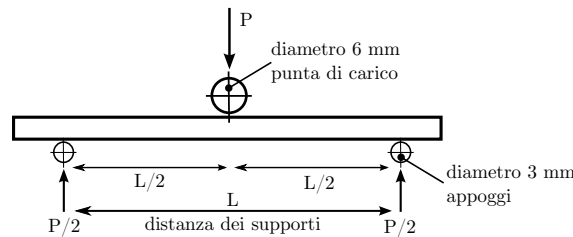


Figura 2.4.3. Test ILSS.

Sebbene lo stato di sforzo nel provino non sia di puro taglio, come sarebbe desiderabile in un test ideale di valutazione della resistenza a taglio, il test presenta diversi vantaggi rispetto ad altri. Lontano dagli appoggi lo sforzo di taglio nella sezione mostra un andamento parabolico con valore nullo sulle superfici e massimo sul piano di mezzeria (fig. 2.4.4). Viceversa, gli sforzi di trazione/flessione sono massimi in prossimità delle superfici e nulli sul piano neutro. Se il rapporto spessore/lunghezza è sufficientemente alto, il cedimento a seguito di sollecitazione viene indotto per raggiungimento del limite di resistenza a taglio interlaminare.

Nella realtà, sebbene in queste prove il taglio interlaminare sia lo sforzo dominante, gli sforzi interni sono complessi e possono verificarsi differenti tipologie

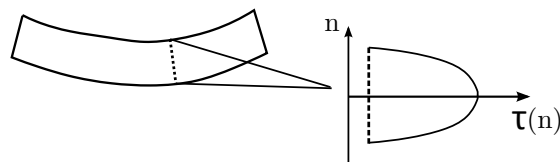


Figura 2.4.4. Andamento dello sforzo di taglio nella prova ILSS.

	Ciclo	Larghezza [mm]	Lunghezza [mm]	Spessore [mm]
<b>18 strati AWM</b>	Vuoto (-0,7 atm) $P_{\text{ext}}(3 \text{ atm})$	13	35	5.23-5.32
<b>18 strati MEZ</b>	Vuoto (-0,5 atm) $P_{\text{ext}}(P_{\text{atm}})$	13	35	5.81-5.92
<b>18 strati NOP</b>	Vuoto (-0,9 atm) $P_{\text{ext}}(P_{\text{atm}})$	13	35	5.51-5.62
<b>18 strati PR1</b>	Vuoto (-0,9 atm) $P_{\text{ext}}(7 \text{ atm})$	13	35	4.92-5.03

Tabella 2.4.4. Misure dei campioni dei test ILSS.

di rotture del provino. La teoria classica della trave non è pienamente valida per questa configurazione: la presenza della zona di carico e dei punti di appoggio ravvicinati modifica la reale distribuzione. Di particolare interesse è lo stato di sforzo localizzato nell'intorno della zona di carico: l'elevata concentrazione di sforzi di taglio, combinata allo sforzo di compressione trasversale e nel piano, comporta l'innescio della frattura. Risulta necessario, per la validità della prova, che la frattura sia interlaminare nel piano di mezzeria; in caso contrario la resistenza misurata non può essere attribuita alle proprietà a taglio (invalidando la 2.4.3). La frattura è normalmente dominata dalle proprietà interlaminari della resina e risulta pertanto di grande interesse per l'analisi degli effetti della presenza di porosità sulle caratteristiche meccaniche.

È necessario applicare il carico fin quando non avvenga una delle seguenti condizioni:

- il carico diminuisce del 30%;
- si ha la rottura del provino in due parti;
- la testa mobile del macchinario supera lo spessore nominale del provino.

Le prove sono state eseguite su 5 campioni per tipologia di ciclo e spessore contenenti almeno il 10% di strati a  $0^\circ$  distribuiti in modo uniforme e simmetrico nel laminato. A causa del maggiore spessore richiesto per i campioni ILSS sono stati utilizzati esclusivamente i provini prelevati dai laminati a 18 strati. Le geometrie dei campioni sono assegnate dalla normativa: si riportano in tab. 2.4.7 le misure dei campioni utilizzati. La distanza tra gli appoggi inferiori è legata allo spessore dei campioni con un rapporto 4:1, come indicato sulla normativa. I diametri dei cilindri degli appoggi e di carico sono di 6 mm. Il test è stato effettuato con velocità di deformazione di 1 mm/min ed acquisito con un rateo di campionamento di 5 Hz; è stata utilizzata una cella di carico da 10 kN.

Si riporta a titolo d'esempio in fig. 2.4.5 una curva ottenuta da una prova ILSS. Noti i carichi delle diverse prove si sono ricavati i valori di sforzo massimo

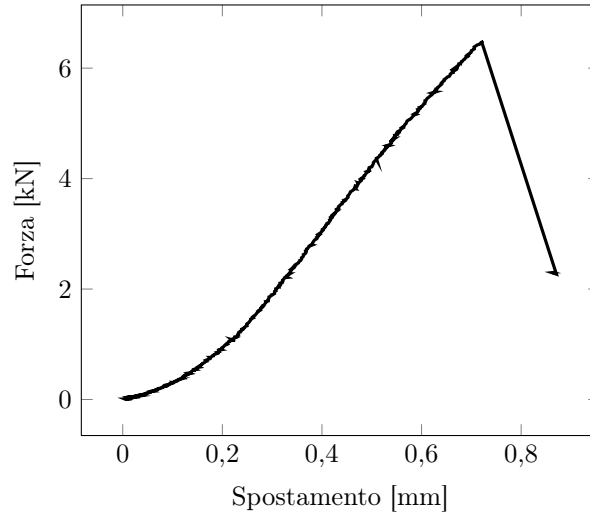


Figura 2.4.5. Diagramma ILSS di un campione del ciclo AWM.

	$F_{sbs}$ [MPa]
<b>AWM</b>	$81 \pm 2$ (2.5%)
<b>MEZ</b>	$64 \pm 2$ (3.1%)
<b>NOP</b>	$73 \pm 3$ (4.1%)
<b>PR1</b>	$85 \pm 4$ (4.7%)

Tabella 2.4.5. Sforzi di short-beam dei provini a 18 strati.

attraverso la relazione

$$F_{sbs} = \frac{3 P_m}{4 bh} \quad (2.4.3)$$

in cui  $F_{sbs}$  è lo sforzo raggiunto nella prova a barra corta in [MPa],  $P_m$  il massimo carico osservato durante il test in [N],  $b$  la larghezza del provino in [mm] e  $h$  lo spessore in [mm]. I risultati sono riportati nella tab. 2.4.5 ed in fig. 2.4.6.

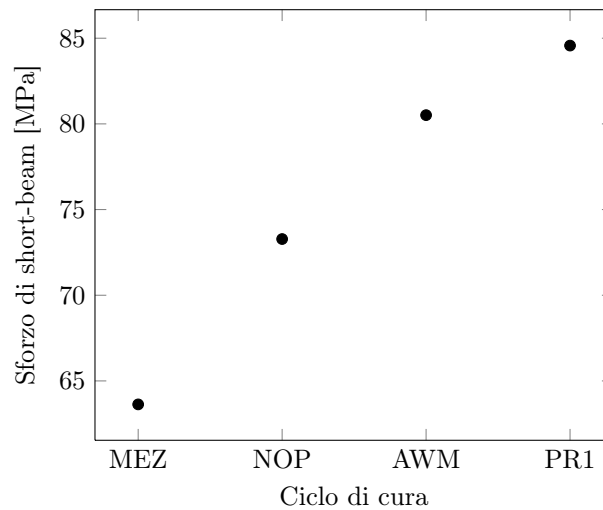


Figura 2.4.6. Sforzi di short-beam dei provini a 18 strati.

I valori di sforzo di short-beam evidenziano un'effettiva sensibilità alla presenza di vuoti: per i cicli con un contenuto di vuoti ridotto si registrano sforzi di short-beam maggiori rispetto a quelli con un maggior contenuto di porosità.



Si possono individuare 5 diverse tipologie di rottura (fig. 2.4.7) ed è necessario indicare per le varie prove quali si sono verificate; si riportano in tab. 2.4.6 le modalità di rottura riscontrate nei provini.

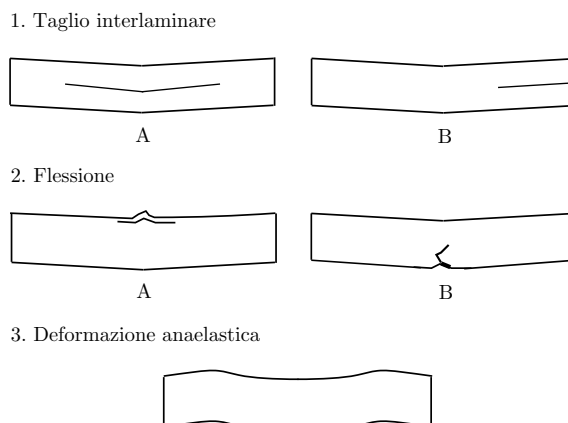


Figura 2.4.7. Possibili metodi di rottura delle prove di ILSS.

	<b>Tipo di rottura</b>
<b>AWM</b>	3 provini: 1A + 3
	2 provini: 3
<b>MEZ</b>	2 provini: 1B + 3
	1 provino: 2B
	1 provino: 3
<b>NOP</b>	4 provini: 1A + 3
	1 provino: 3
<b>PR1</b>	1 provino: 1A + 3
	4 provini: 3

Tabella 2.4.6. Tipologie di rottura dei test di ILSS sui campioni a 18 strati.

### 2.4.3. Trazione

Nell'ottica di voler caratterizzare l'influenza della porosità attraverso diverse tipologie di prove meccaniche si è scelto il test a trazione longitudinale. Sebbene la prova sia fortemente influenzata dal comportamento del rinforzo, la presenza di difetti nella matrice impedisce un'omogenea ripartizione del carico attraverso la resina. Il test, svolto secondo la normativa ASTM D 3039, determina le proprietà nel piano di un materiale composito.

Un provino sottile di sezione rettangolare è serrato tra due ganasce nella macchina di prova e caricato in trazione con allungamento crescente, registrando il valore della forza: la resistenza a rottura del materiale è determinata dalla forza raggiunta prima del cedimento finale. La deformazione dei provini è stata monitorata utilizzando estensometri (gage length 50 mm). Le prove di trazione si sono svolte presso i laboratori di AW con un *INSTRON 5982* con cella di carico da 100 kN.

Le prove sono state eseguite su 6 campioni da 6 strati per tipologia. I test sono stati effettuati su provini non tallonati (si riportano in tab. 2.4.7 le geometrie di campioni utilizzati) come previsto dalla norma per laminati in tessuto con velocità di spostamento della testa mobile di 2 mm/min.

	Ciclo	Larghezza [mm]	Lunghezza [mm]	Spessore [mm]
<b>6 strati</b>	Vuoto (-0,7 atm)	25	250	1.70-1.72
<b>AWM</b>	$P_{\text{ext}}(3 \text{ atm})$			
<b>6 strati</b>	Vuoto (-0,5 atm)	25	250	1.93-1.97
<b>MEZ</b>	$P_{\text{ext}}(P_{\text{atm}})$			
<b>6 strati</b>	Vuoto (-0,9 atm)	25	250	1.82-1.85
<b>NOP</b>	$P_{\text{ext}}(P_{\text{atm}})$			
<b>6 strati</b>	Vuoto (-0,9 atm)	25	250	1.60-1.62
<b>PR1</b>	$P_{\text{ext}}(7 \text{ atm})$			

Tabella 2.4.7. Misure dei campioni dei test a trazione.

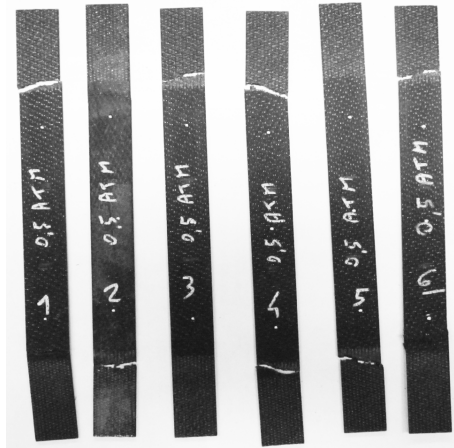


Figura 2.4.8. Rottura LAT.

Tutte le rotture verificatesi durante le prove sono state di tipo LAT (Lateral At grip Top), come riportato in Figura 2.4.8. I risultati ottenuti sono descritti in tab. 2.4.8.

Dai risultati delle prove a trazione (fig. 2.4.9) si evidenzia l'influenza della presenza di porosità all'interno dei laminati sulle caratteristiche di resistenza con cali fino al 20% rispetto alle condizioni dei provini del ciclo PR1.

#### 2.4.4. Compressione

Attraverso questa tipologia di prova si determinano le caratteristiche a compressione dei laminati in direzione longitudinale col fine di misurare le prestazioni meccaniche della sola matrice in relazione ai livelli di porosità. Le prove sono state eseguite presso i laboratori di AW. Seguendo il metodo 2 della normativa ISO 14126 si applica una forza assiale alle estremità di un provino di sezione rettangolare tallonato: si instaura così una combinazione diretta di sforzi di compressione, derivanti dal carico applicato all'estremità, e di taglio attraverso

	$\sigma_r$ [MPa]	$\epsilon_r$
<b>AWM</b>	561±9 (1.6%)	0.0105±0.0001 (1.0%)
<b>MEZ</b>	487±8 (1.6%)	0.0104±0.0002 (1.9%)
<b>NOP</b>	480±15 (3.1%)	0.0100±0.0003 (3.0%)
<b>PR1</b>	610±19 (3.1%)	0.0108±0.0001 (0.9%)

Tabella 2.4.8. Sforzi e deformazioni a rottura dei provini a trazione.

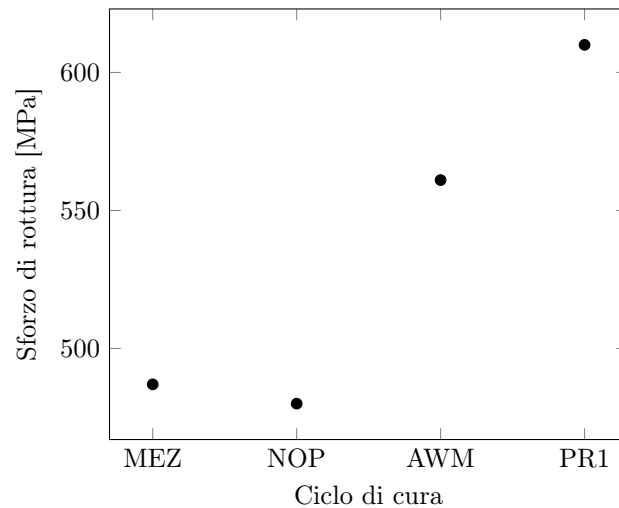


Figura 2.4.9. Sforzi di rottura dei provini a trazione.

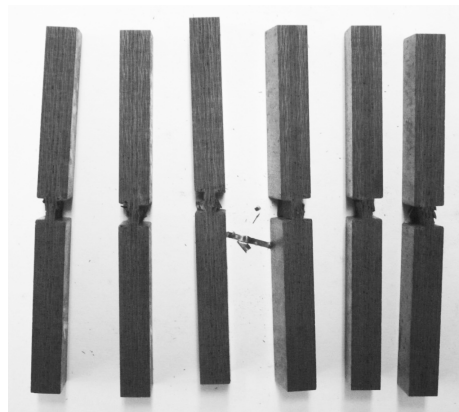


Figura 2.4.10. Provini tallonati sottoposti a compressione.

le tallonature. I talloni sono stati realizzati con lo stesso materiale dei campioni e successivamente incollati.

Le prove sono state eseguite su 6 campioni a 6 strati per tipologia di ciclo, scartando eventuali provini in cui la rottura avviene nelle zone di afferraggio. Si riportano le geometrie dei campioni utilizzati in tab. 2.4.9.

Il test è stato effettuato con velocità di spostamento della testa mobile di 1 mm/min fino al raggiungimento della rottura del provino. Fenomeni di carico di punta Euleriano potrebbero verificarsi se le deformazioni sulle due superfici esterne evolvessero in modo ineguale; per evitare problematiche simili si monitorano le due superfici attraverso l'impiego di estensimetri. Si registrano i valori di carico massimo prima del cedimento e si determinano i corrispettivi valori di sforzo (tab. 2.4.10).

Gli sforzi di rottura decrescono all'aumentare del livello di porosità evidenziando come i difetti nella matrice siano realmente influenti sulle prestazioni meccaniche dei laminati: l'eccezione è rappresentata dai provini dei cicli NOP che non rispecchiano l'andamento previsto probabilmente a causa di una tallonatura non conforme.

	Ciclo	Larghezza [mm]	Lunghezza [mm]	Spessore [mm]
<b>6 strati</b>	Vuoto (-0,7 atm)	12.5	110	1.70-1.72
<b>AWM</b>	$P_{\text{ext}}$ (3 atm)			
<b>6 strati</b>	Vuoto (-0,5 atm)	12.5	110	1.92-2.00
<b>MEZ</b>	$P_{\text{ext}}$ ( $P_{\text{atm}}$ )			
<b>6 strati</b>	Vuoto (-0,9 atm)	12.5	110	1.84-1.88
<b>NOP</b>	$P_{\text{ext}}$ ( $P_{\text{atm}}$ )			
<b>6 strati</b>	Vuoto (-0,9 atm)	12.5	110	1.60-1.68
<b>PR1</b>	$P_{\text{ext}}$ (7 atm)			

Tabella 2.4.9. Misure dei campioni dei test a compressione.

	$\sigma_r$ [MPa]
<b>AWM</b>	$531 \pm 13$ (2.4%)
<b>MEZ</b>	$478 \pm 22$ (4.7%)
<b>NOP</b>	$422 \pm 18$ (4.3%)
<b>PR1</b>	$567 \pm 21$ (3.7%)

Tabella 2.4.10. Sforzi di rottura dei provini sottoposti a compressione.

### 2.4.5. Osservazioni

I risultati ottenuti dalle prove meccaniche sperimentali hanno confermato le ipotesi teoriche per cui a elevati contenuti di vuoti corrispondono inferiori proprietà meccaniche rispetto a laminati esenti da, o con ridotta, porosità. Si rappresentano i risultati ottenuti dai test meccanici in funzione non più della porosità ma del parametro che influenza maggiormente la loro formazione: la pressione del ciclo di cura. Riportando in percentuale i valori ottenuti dai test rispetto alle proprietà del laminato sottoposto al ciclo PR1, posto come 100%, si ottiene l'andamento riportato nella fig. 2.4.11. I risultati delle prove a flessione dei pannelli a 6 e 12 strati, in fig. 2.4.11, sono quasi coincidenti. Si raggiungono riduzioni delle caratteristiche meccaniche di oltre il 25% passando dalle condizioni suggerite dal produttore, e quindi un laminato quasi esente da porosità, a quelle di ciclo in forno a 0.5 atm nel sacco da vuoto mentre il ciclo AWM evidenzia una riduzione delle prestazioni mediamente del 5-15%. I dati ribadiscono l'importanza della pressione sulla qualità finale delle componenti in materiale composito ed è quindi il parametro sostanziale da controllare per ottenere laminati con prestazioni elevate. Si riporta l'analisi dell'abbattimento delle caratteristiche meccaniche anche in funzione della porosità (fig. 2.4.12), per avere un'impatto diretto del loro effetto sulle proprietà del materiale.

Sebbene si osservi un abbattimento della resistenza del materiale all'aumentare del livello di porosità, si ricorda che il comportamento dei materiali compositi è fortemente governato dalle frazioni volumetriche di fibra e matrice. L'utilizzo dello sforzo di rottura come unico parametro di confronto non evidenzia esplicitamente la dipendenza dalle frazioni dei due costituenti.

Si consideri, ad esempio, la trazione. È possibile calcolare lo sforzo di rottura utilizzando la relazione

$$\sigma = \frac{P_r}{A} \quad (2.4.4)$$

in cui l'area della sezione del provino dipenderà sia dalla quantità di fibra che da quella di matrice. In ogni ciclo di cura sono stati espulsi diversi quantitativi di

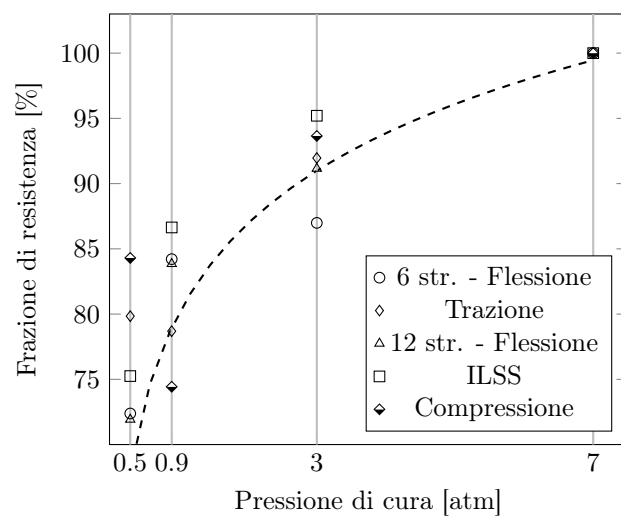


Figura 2.4.11. Perdita delle proprietà meccaniche (resistenza a flessione, trazione e ILSS) in funzione delle pressioni di cura applicate.

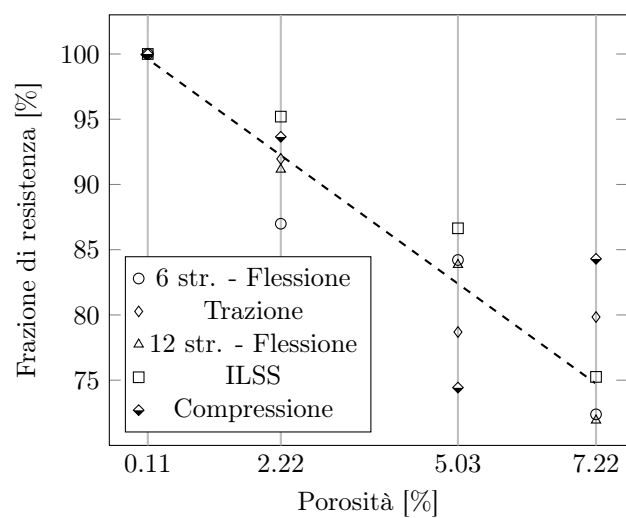


Figura 2.4.12. Perdita delle proprietà meccaniche (resistenza a flessione, trazione e ILSS) in funzione della porosità.

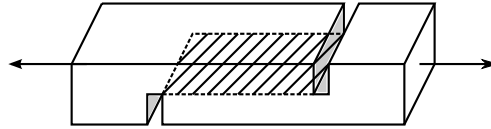


Figura 2.4.13. Geometria del campione con intagli.

resina: per pressioni di cura maggiori si ha un maggiore efflusso di resina verso l'esterno riducendo quindi la sezione finale del provino. I provini del ciclo PR1 mostrano spessori minori rispetto a quelli realizzati con gli altri cicli, a parità di numero di strati, esaltandone i valori dello sforzo di rottura. Per tal motivo, per la prova di trazione, risulta più significativo confrontare i valori delle forze massime applicate durante la prova (tab. 2.4.11).

	$P_r$ [kN]
<b>PR1</b>	$24296 \pm 786$
<b>AWM</b>	$23947 \pm 419$
<b>NOP</b>	$21867 \pm 602$
<b>MEZ</b>	$23587 \pm 448$

Tabella 2.4.11. Carichi di rottura nelle prove a trazione.

Si ritiene ragionevolmente che tutti i provini con lo stesso numero di strati abbiano circa eguale numero di fibre e che, in una prova a trazione, la maggior parte del carico sia supportato dal rinforzo. Confrontando i valori di carico massimo si registrano variazioni massime del 10% rispetto alle condizioni di carico del ciclo PR1 (percentuale relativa al valore di NOP, per gli altri la variazione è del 3% pertanto si ritiene che il caso NOP possa essere affetto da errori). Gli effetti registrati sulla diminuzione del carico in funzione della porosità sono notevolmente ridotti.

Analoghe considerazioni non sussistono per le prove ILSS che caratterizza la risposta a taglio della matrice o dell'interfaccia ed è quindi prevedibilmente meno influenzata dalla frazione volumetrica delle fibre.

#### 2.4.6. Trazione di provini intagliati

Con l'obiettivo di individuare prove meccaniche che esaltino il comportamento della matrice contenente i vuoti è stata sviluppata una prova non convenzionale. Utilizzando dei provini di dimensioni ridotte (30 x 5 x spessore in mm del laminato) si intagliano, tramite sega circolare a lama diamantata, due scanalature perpendicolari allo spessore su entrambi i lati del campione. La profondità degli intagli deve raggiungere il piano medio del campione (fig. 2.4.13): la loro distanza è di circa 12 mm e la larghezza è di 2 mm.

Durante la sollecitazione a trazione l'interruzione delle fibre nelle zone dell'intaglio impedisce che queste siano sollecitate. L'intero carico è invece supportato dalla sola matrice presente nella superficie compresa tra le due scanalature. La presenza di difetti nella resina induce un'intensificazione degli sforzi: all'aumentare della percentuale di vuoti si riduce la resistenza a rottura del materiale. L'obiettivo finale è quello di ottenere una frattura nel piano medio di sollecitazione tra i due intagli che sia parallelo alle superfici esterne del campione.

Lo sforzo di taglio di rottura è determinato dal raggiungimento del carico più alto registrato durante la prova e l'area compresa tra i due intagli

$$\tau_r = \frac{P_r}{A} \quad (2.4.5)$$

Le prove sono state eseguite su 5 campioni a 12 strati per tipologia di ciclo. Il test è stato effettuato con velocità di spostamento della testa mobile di 1 mm/min. Si registra lo spostamento della traversa con il provino fissato a morse autostringenti, dalle estremità del campione fino alle zone di intaglio, lasciando come tratto utile l'area compresa tra le scanalature.

I risultati ottenuti (riportati in tab. 2.4.12) non sono apparsi significativi in quanto non seguono alcuna logica apparente e si richiedono ulteriori test per affinare le modalità di prova. Si attribuiscono gli errori principalmente ad un'incorretta profondità di intaglio: se eccessiva si induce la generazione dello stato di sforzo all'esterno della regione desiderata (con l'instaurarsi di carico di flessione), se insufficiente invece si sollecitano solo le fibre. Si sono verificate rotture sia su lamine a 45° che su quelle a 0°/90°, rendendo difficile la comparazione dei risultati.

	$P_r$ [kN]	$\sigma_r$ [MPa]
<b>PR1</b>	1.17 ± 0.08 (6.8%)	17.87 ± 0.93 (5.2%)
<b>AWM</b>	0.85 ± 0.10 (11.7%)	13.01 ± 1.27 (9.7%)
<b>NOP</b>	1.01 ± 0.15 (15.1%)	15.53 ± 1.57 (10.1%)
<b>MEZ</b>	1.14 ± 0.07 (1.7%)	17.72 ± 0.87 (4.9%)

Tabella 2.4.12. Carichi e sforzi di rottura nelle prove con provini intagliati.





## Capitolo 3

# Conclusioni

L'attività qui presentata ha preso in esame l'origine e l'importanza di vuoti e porosità in laminati compositi di interesse aeronautico, fornendo alcuni strumenti utili per la rilevazione delle imperfezioni e per la comprensione della loro influenza sulla qualità dei componenti realizzati in materiale composito a matrice termoindurente rinforzati con fibre di carbonio.

L'impiego di tecniche di analisi termica e dinamico-meccanica ha permesso di rilevare le fasi critiche dei cicli di reticolazione dei laminati ai fini della possibile formazione di difetti. Modificando di conseguenza la procedura di laminazione è stato possibile ottenere una serie di laminati con livelli di porosità variabili ed in certa misura controllati. La pressione in autoclave si è confermata come uno dei parametri operativi cruciali ai fini della qualità dei laminati ottenuti.

Sebbene l'importanza della presenza di vuoti e porosità sulle proprietà meccaniche dei laminati compositi sia riconosciuta, l'utilizzo di metodi di indagine e rilevazione diversi può comportare incertezze nella loro quantificazione e di conseguenza sul loro effetto ai fini delle prestazioni meccaniche. Alcune tecniche, comunemente impiegate in ambito aeronautico, come l'analisi agli ultrasuoni, inoltre, impiegano misure (ad esempio l'attenuazione ultrasonora) correlabili alla quantità di vuoti e porosità solo per via indiretta. Sui laminati prodotti sono state quindi impiegate diverse tecniche di rilevazione dei vuoti distruttive e non distruttive, cercando di confrontarne ed evidenziarne i vantaggi applicativi, l'affidabilità e l'efficacia anche alla luce di un impiego a livello industriale.

Infine, test di caratterizzazione meccanica hanno permesso di mettere in relazione il contenuto dei difetti con alcune proprietà meccaniche ritenute più sensibili come la resistenza a flessione, a taglio interlaminare (ILSS) a trazione e a compressione.

## Sviluppi futuri

Una volta definite le tecniche di rilevazione dei difetti un importante sviluppo dell'attività dovrebbe essere quello di approfondire ulteriormente le problematiche relative alle origini di vuoti e porosità, alle condizioni di processo che ne possono attivare la formazione e alle modalità per minimizzarla. In particolare, oltre alla pressione, che come si è evidenziato rappresenta uno dei fattori primari, il ciclo termico, la sequenza e le modalità di compattazione durante la laminazione sono certamente aspetti non influenti sulla difettosità dei manufatti.

Si ritiene interessante migliorare la tecnica di analisi di immagine attraverso differenti metodi di campionatura e rielaborazione delle micrografie per minimiz-

zare gli errori sulle stime delle porosità. Si potrebbero anche ottenere sviluppi nella ricerca di metodologie per stimare le frazioni dei costituenti dei laminati come alternative alle tecniche tradizionali.

Nelle prove meccaniche risulta essenziale essere in grado di separare i contributi originati dalle discontinuità da quelli generati dalle frazioni volumetriche di fibra e matrice attraverso metodologie alternative di test rispetto a quelli utilizzati tutt'oggi.

## Bibliografia

- [1] COSTA, M. L., DE ALMEIDA, S. F. M., e REZENDE, M. C., 2001. The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates. *Composites Science and Technology*, 61, 2101-2108.
- [2] HSU, D. K., KITE, A. H. e BARNARD, D. J., 2008. Determination of porosity content in composites by micrograph image processing. *Annual Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, 975, 942-949.
- [3] HAYES, B. S., GILBERT, E. N. e SEFERIS, J. C., 2000. Scaling complications of dual temperature cure resin prepreg systems in airplane part manufacture. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 31, 717-725.
- [4] LIU, L., et al., 2005. Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates. *Composite Structures*, 73, 303-309.
- [5] DE ALMEIDA, S. F. M., e NOGUEIRA NETO, Z. S., 1994. Effects of void content on the strength of composite laminates. *Composite Structures*, 28, 139-148.
- [6] MAR, J. W., e LIN, K. Y., 1977. Fracture correlation for tensile failure of filamentary composites with holes. *Journal of aircraft*, 14, 703-704.
- [7] CHU, T., RUSSELL, S. S., e WALKER, J. L., [s.d.]. Porosity measurement in laminate composites by thermography and FEA.
- [8] DANIEL, I. M., WOOH, S. C., e KOMSKY, I., 1992. Quantitative porosity characterization of composite materials by means of ultrasonic attenuation measurements. *Journal of nondestructive evaluation*, 11, 1-8.
- [9] GADDA, A., 2004. *Caratterizzazione cinetica e reologica di una resina epossidica e dei suoi compositi durante la reticolazione*. Prova finale in Ingegneria dei Materiali, Politecnico di Milano.
- [10] CAMPBELL, F. C., 2004. *Manufacturing processes for advanced composites*. Oxford: Elsevier.
- [11] CAMPBELL, F. C., 2010. *Structural composite materials*. 1ªed. (s.l.): ASM International.
- [12] CLEMENTS, L. L., 1986. *Fiber Composite Materials*. 9ªed. (s.l.): American Society for Metals, 587-597.