

**ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITA' DI BOLOGNA**

**SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA  
Sede di Forlì**

**Corso di Laurea in  
INGEGNERIA MECCANICA  
Classe LM-33**

**TESI DI LAUREA  
in  
Costruzione di Macchine LM**

**Tenacizzazione di laminati compositi mediante  
l'utilizzo di nanofibre in PVDF**

**CANDIDATO  
Alessio Pondini**

**RELATORE  
Prof. Giangiacomo Minak**

**CORRELATORE  
Prof. Andrea Zucchelli**

**Anno Accademico 2013/2014  
Sessione III**



# Sommario

Premessa.....	5
Capitolo 1 - Metodi di rinforzo per materiali compositi.....	7
1.1 Introduzione.....	7
1.2 Elettrofilatura.....	12
1.3 Applicazioni delle nanofibre.....	17
Capitolo 2 – Provini e strumenti di analisi.....	29
2.1 Materiali utilizzati.....	29
2.2 Produzione delle nanofibre.....	30
2.3 Realizzazione dei provini.....	31
2.4 Test sperimentali.....	33
Capitolo 3 – Risultati e osservazioni.....	38
3.1 Test DCB.....	38
3.2 Clustering.....	47
Conclusioni.....	65
Bibliografia.....	68



# Prefazione

La presente Tesi espone un'analisi riguardante la tenacizzazione della matrice di laminati compositi. Lo scopo è quello di aumentare la resistenza alla frattura di modo I e a tal proposito sono stati modificati gli interstrati di alcuni provini tramite l'introduzione di strati, di diverso spessore, di nanofibre in polivinilidene fluoruro (PVDF). La valutazione di tale metodo di rinforzo è stata eseguita servendosi di dati ottenuti tramite prove sperimentali svolte in laboratorio. Le suddette prove non sono state svolte direttamente dal sottoscritto, il quale si è occupato dell'elaborazione dei dati servendosi di tecniche e algoritmi di recente ideazione. La necessità primaria per cui si cerca di rinforzare la matrice risiede nel problema più sentito dei laminati compositi in opera da molto tempo: la delaminazione. Oltre a verificare le proprietà meccaniche dei provini modificati sottoponendoli a test DCB, si è utilizzata una tecnica basata sulle emissioni acustiche per comprendere più approfonditamente l'inizio della delaminazione e i meccanismi di rottura che si verificano durante le prove. Quest'ultimi sono illustrati servendosi di un algoritmo di clustering, detto Fuzzy C-means, tramite il quale è stato possibile identificare ogni segnale come appartenente o meno a un determinato modo di rottura. I risultati mostrano che il PVDF, applicato nelle modalità esposte, è in grado di aumentare la resistenza alla frattura di modo I divenendo contemporaneamente causa di un diverso modo di propagazione della frattura. Infine l'elaborato presenta alcune micrografie delle superfici di rottura, le quali appoggiano i risultati ottenuti nelle precedenti fasi di analisi.



# CAPITOLO 1

## **Metodi di rinforzo per materiali compositi**

### **1.1 Introduzione**

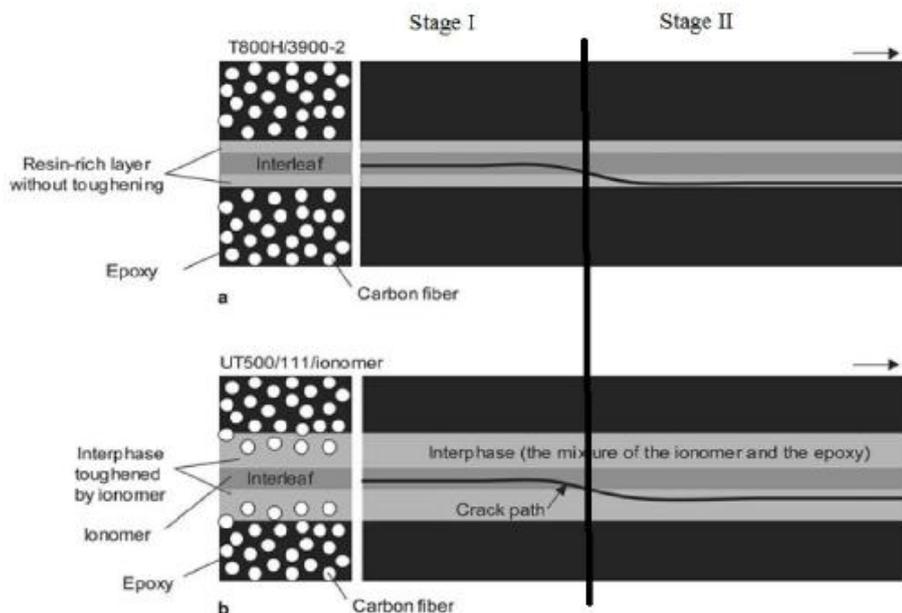
Studiando sempre più approfonditamente i meccanismi dei principali modi di rottura dei laminati in materiale composito si sono raggiunti alti livelli di affidabilità e sicurezza. A causa della loro struttura, il modo di rottura più frequente è la delaminazione. Quest'ultima, insieme alla resistenza alla frattura, sono stati e sono tutt'ora i principali problemi che riguardano l'affidabilità a lungo termine dei compositi a matrice termoplastica. La delaminazione può essere vista come una discontinuità tra due strati adiacenti, come una cricca nell'interfaccia tra due materiali anisotropi. La suscettibilità alla delaminazione è un serio problema che può portare ad un fallimento strutturale. La delaminazione può essere causata da molti fattori come stress interlaminari, zone soggette a concentrazioni degli sforzi, giunti, microcricche all'interno della matrice, carichi fuori dal piano, discontinuità delle proprietà fisiche o delle proprietà meccaniche tra strati adiacenti. L'interesse dei ricercatori riguardo questo problema è strettamente legato all'industria in quanto molte aziende si stanno occupando della delaminazione, la quale rappresenta una criticità molto sentita nel settore aerospaziale e aeronautico. Ad oggi i ricercatori hanno sviluppato molte tecniche per affrontare il problema, come il rinforzo della matrice, l'ottimizzazione della sequenza di sovrapposizione degli strati e i rinforzi meccanici agenti

lungo lo spessore. Per il rinforzo dei laminati quindi sono stati fatti molti tentativi di natura diversa che meritano, anche se attualmente ci si è focalizzati su una tecnica in particolare (esposta più avanti), di essere menzionati.

Hojo et al. [1] hanno studiato la crescita della cricca a fatica durante la delaminazione ottenuta secondo il modo I. Hanno considerato gli interstrati di due provini diversi: uno composto omogeneamente da particelle di poliammide T800H/3900-2, l'altro da un nuovo tipo di resina ionomerica, la UT500/111/ionomer. Nel primo caso (T800H/3900-2) si è notata la transizione del percorso della cricca dalla zona della resina rinforzata alla zona non rinforzata (situata tra la precedente e le fibre) per giungere infine all'interfaccia tra la matrice e le fibre. La resistenza alla crescita della cricca nella zona rinforzata è stata 3 volte superiore rispetto al laminato vergine. Sebbene tale resistenza è diminuita quando si sono raggiunte le fibre, è stata comunque superiore di 1,6 volte rispetto al laminato vergine. Si è notato inoltre che questa transizione avveniva soprattutto nel caso in cui la cricca si propagava poco alla volta (crescita della cricca a fatica) e più raramente sotto carico statico. I laminati con la nuova resina ionomerica (UT500/111/ionomer) hanno ottenuto una resistenza alla crescita della cricca ancora superiore senza essere influenzata dalla modalità di applicazione del carico. Si sono raggiunti valori 3,3/3,5 volte superiori a quelli ottenuti senza l'applicazione della nuova resina. Circa gli stessi risultati sono stati raggiunti durante le prove con carico statico. La matrice situata tra la resina ionomerica e le fibre presenta ionomeri e resina epossidica formando così una resistente interfase. La cricca dopo essersi inizialmente propagata esclusivamente all'interno della resina ionomerizzata passa a questa zona incontrando una maggior resistenza rispetto alla pura resina epossidica. In questo caso la cricca non ha raggiunto l'interfaccia matrice/fibre. La Fig. 1.1 rappresenta

la propagazione della cricca nei due laminati.

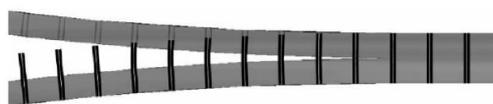
La ricerca della sequenza ottimale con cui sovrapporre gli strati di fibre è stata studiata da Fuoss e da alcuni suoi collaboratori [2]. Hanno sviluppato un modello agli elementi finiti per analizzare lo stato di stress interno al laminato e predire la delaminazione sotto carico impulsivo. Sono stati considerati gli effetti di tre parametri sulla resistenza del laminato: raggruppamenti degli strati, angolo di interfaccia e orientamento del singolo strato in relazione ad un angolo fissato. Sono stati ottenuti buoni risultati e importanti linee guida riguardo la progettazione di un laminato in materiale composito, come evitare il raggruppamento degli strati e non sovrapporre due strati adiacenti con un orientamento simile delle fibre, soprattutto con angoli di interfaccia inferiori a  $45^\circ$ .



*Fig. 1.1 – Schema del percorso della frattura sotto carico di modo I: (a) interstrato con particelle di poliammide, (b) interstrato con resina ionomerica [1].*

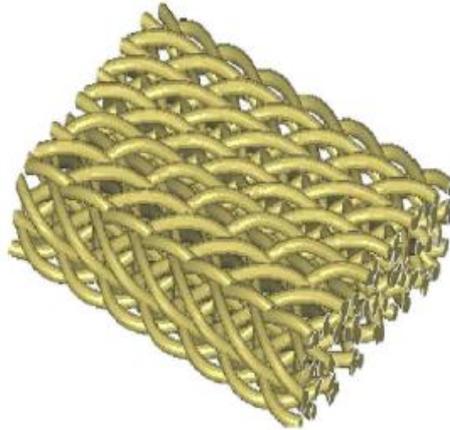
Howard et al. [3] hanno proposto un nuovo metodo per aumentare la resistenza di un laminato sotto diversi tipi di carico usando dei rinforzi a U applicati ai bordi del composito. Si è studiato il caso analiticamente e sperimentalmente. Durante la parte analitica si è utilizzata l'analisi agli

elementi finiti considerando un generico interstrato per prevedere la riduzione degli sforzi interlaminari normali al piano di laminazione. Nell'analisi sono state considerate diverse geometrie dei rinforzi. Sperimentalmente, sia applicando un carico statico sia sollecitando a fatica (tensione-tensione), laminati simmetrici composti da 22 strati di fibra di carbonio/resina epossidica con un rinforzo composto da un solo strato di kevlar, si sono mostrati più resistenti del 130-140% rispetto ai laminati privi di rinforzi. Il valore previsto dall'analisi agli elementi finiti risulta inferiore del 10% rispetto ai risultati sperimentali. Si è notato inoltre che i carichi critici, sia dei laminati rinforzati che non, sono inferiori rispetto a quelli previsti dalla teoria classica della delaminazione. Un altro metodo è stato presentato da Partridge [4], in cui spinotti di rinforzo sono disposti perpendicolarmente lungo tutto lo spessore del laminato (Fig. 1.2). Per determinare l'efficacia di questo metodo sono stati preparati provini unidirezionali composti da strati di preimpregnato di fibra di carbonio/resina epossidica (IMS/924) spessi 3mm, con e senza spinotti di rinforzo. I test sono stati condotti sollecitando i provini secondo il modo I e il modo II ottenendo risultati discreti.



*Fig. 1.2 – Propagazione di cricca in laminati rinforzati tramite spinotti [4].*

I compositi di resina epossidica e fibra di carbonio intrecciata tridimensionalmente rappresentano una importante soluzione strutturale nel campo aeronautico e aerospaziale. Le proprietà meccaniche sono state studiate da Tang et al. [5]. I risultati hanno mostrato che le proprietà variano molto in base ai parametri di intrecciamento: riducendo l'angolo di intrecciamento il modulo elastico e il carico di rottura aumentano.

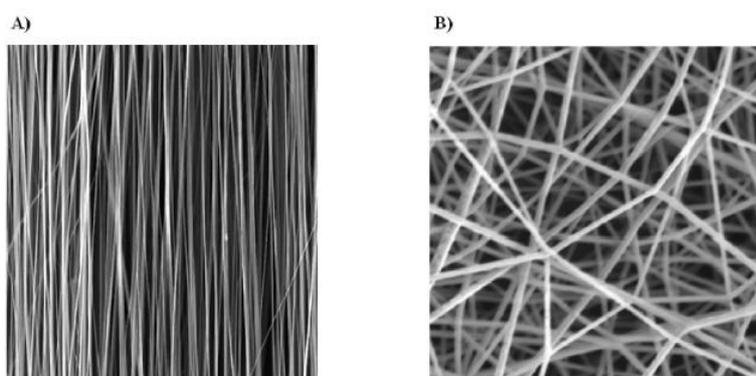


*Fig. 1.3 – Schema della struttura di un composito intrecciato tridimensionalmente.*

Nonostante le numerose soluzioni presentate dai ricercatori per ovviare o almeno limitare il problema della delaminazione, una in particolare risulta quella più efficace e industrialmente più interessante: il rinforzo della matrice. Nell'analisi da me svolta si sono valutati gli effetti della tenacizzazione tramite questa tecnica, mirando ad aumentare la resistenza alla delaminazione. Per rinforzare la resina epossidica (uno dei materiali più comunemente usati come matrice nei laminati compositi) l'elemento di rinforzo può essere applicato in tre forme: film, particelle e nanofibre. Le nanofibre presentano interessanti caratteristiche paragonate alle microfibre dello stesso materiale: incremento del rapporto area di contatto/volume, aumento di flessibilità, incremento di porosità con pori di dimensione ridotta e migliori caratteristiche meccaniche come rigidità e resistenza alla trazione. L'applicazione delle nanofibre, paragonate alle altre forme, è più semplice e molto più efficace. L'uso di nanofibre come interstrato tra gli strati del composito è stato proposto inizialmente come brevetto da Dzenis e Reneker [6]. Hanno utilizzato un intreccio di nanofibre polimeriche non tessute ottenute tramite un processo di elettrofilatura. Hanno dimostrato che un laminato rinforzato tramite nanofibre polimeriche elettrofilate poste tra due o più strati del composito è caratterizzato da una migliore resistenza alla delaminazione.

## 1.2 Elettrofilatura

L'elettrofilatura è un'interessante e semplice tecnica per la produzione di sottili fibre di diversi tipi di polimeri sintetici e naturali. La struttura e la morfologia di tali fibre possono essere controllate tramite opportuni parametri e il diametro può variare da pochi nanometri a pochi micrometri. Vi è inoltre la possibilità di produrre fibre allineate tra loro o disposte in modo casuale (Fig. 1.4).

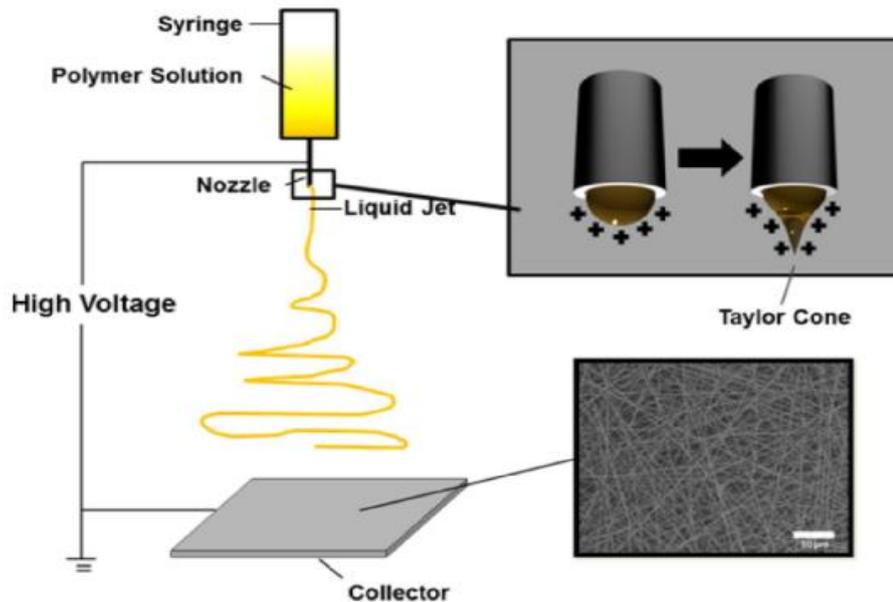


*Fig. 1.4 – Possibili orientamenti delle nanofibre: A) allineate, B) intrecciate.*

Inizialmente l'elettrofilatura era conosciuta con il nome di “filatura elettrostatica” e fino al 1933 solo pochi studi erano stati fatti riguardo la possibilità di produrre fibre sottili attraverso questa tecnica. Formhals presentò la sua prima invenzione nel 1934, la quale tramite un processo innovativo produceva filamenti usando cariche elettriche [7]. Siccome prima della sua invenzione era già stato applicato un metodo per produrre fibre tramite campi elettrici, il suo brevetto non attrasse l'attenzione degli altri ricercatori. La sua macchina conteneva un raccogliore mobile sul quale venivano raccolti i filamenti in fasci. Era anche possibile produrre fibre parallele tra loro in modo tale che successivamente sarebbe stato possibile srotolarle con continuità. Lo svantaggio più sentito consisteva nel fatto che a fine produzione le fibre risultavano bagnate a causa della

breve distanza tra il raccogliatore e la zona di filatura. Per rimediare al problema Formhals revisionò la macchina incrementando tale distanza. In questo modo il tempo di asciugatura aumentò e così le fibre elettrofilate risultarono completamente asciutte [8]. Dopo Formhals altri ricercatori si occuparono di questo argomento, ma il termine “elettrofilatura” (“electrospinning”), che deriva da “filatura elettrostatica” (“electrostatic spinning”), è usato relativamente da poco (circa dal 1994) ma come menzionato prima la sua origine risale a più di 60 anni fa.

Come mostrato in Fig. 1.5, una macchina che lavora per elettrofilatura consiste in tre componenti principali: una sorgente per l’alta tensione, un sottile tubo con diametro microscopico e una piastra di raccolta a terra (usualmente si tratta di una lastra di acciaio o di un mandrino rotante). Il processo si serve della sorgente per l’alta tensione per applicare una certa polarità alla soluzione polimerica, la quale è poi accelerata verso un raccogliatore di polarità opposta. La maggior parte dei polimeri sono disciolti in dei solventi prima dell’elettrofilatura formando una soluzione polimerica. Il fluido viene poi introdotto nella siringa. La soluzione, grazie alla tensione superficiale, si mantiene attaccata alla parte finale della siringa e tramite un campo elettrico si applica una carica elettrica alla superficie del liquido. Quando il campo elettrico raggiunge un valore critico le forze repulsive superano le forze di tensione superficiale. Partendo dalla punta del cono di Taylor (vedi Fig. 1.5) un instabile e rapido getto di soluzione giunge al raccogliatore, avendo quest’ultimo polarità opposta al getto. Questo movimento porta all’evaporazione del solvente, lasciando sulla piastra solamente il polimero. Ci sono molti parametri che influenzano il processo di elettrofilatura e di conseguenza la morfologia delle fibre ottenute: 1- il tipo di solvente e di polimero, 2- la concentrazione della soluzione, 3- il valore di tensione, 4- la distanza tra la punta della siringa e il raccogliatore, 5- il flusso della soluzione,

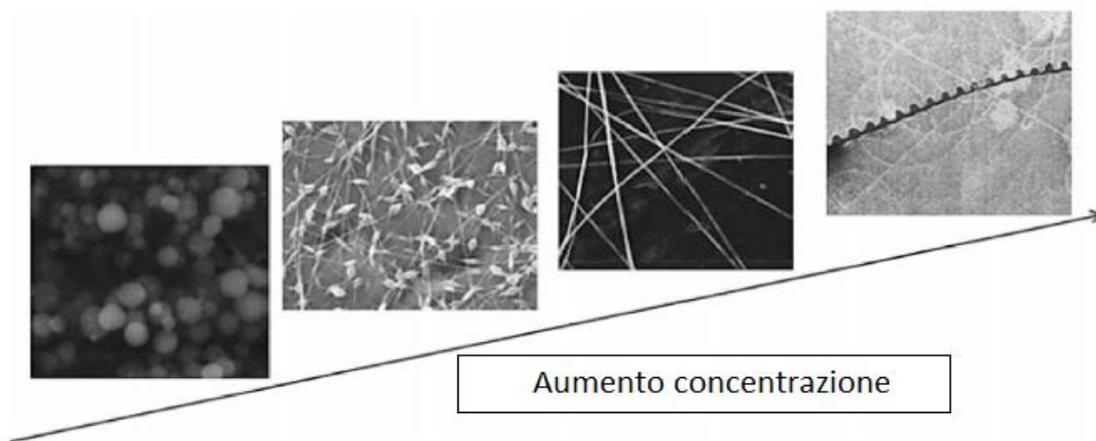


*Fig. 1.5 – Schema del processo di elettrofilatura.*

6- le condizioni ambientali, 7- il movimento e la forma del raccogliore, 8- il diametro della siringa. In seguito si considera l'effetto di alcuni di questi parametri.

La concentrazione della soluzione polimerica gioca un ruolo importante nella formazione delle fibre durante il processo perché è fortemente relacionada alla viscosità della soluzione, da cui dipende la morfologia delle nanofibre [9]. Quando la viscosità è molto bassa si possono ottenere micro o nano particelle invece che filamenti, si può cioè avere un'elettronebulizzazione invece che un'elettrofilatura [10]. Aumentando la concentrazione del polimero si ottiene un cambiamento nella dimensione delle particelle e una diminuzione del numero delle stesse, a volte giungendo alla loro eliminazione. In Fig. 1.6 è mostrato l'effetto dell'incremento della concentrazione sulla morfologia del prodotto finale. Un altro importante parametro è quello della tensione applicata. Solo una tensione superiore ad un certo valore soglia permette la fuoriuscita del getto dal cono di Taylor. Riguardo all'effetto del voltaggio sul diametro raggiunto dalle fibre sono stati pubblicati vari articoli, spesso in contrasto

tra loro. Per esempio Reneker e Chun [13], facendo esperimenti sulla produzione di nanofibre in ossido di polietilene (PEO), hanno mostrato che la tensione applicata non influenza significativamente il diametro delle fibre. Ci sono però anche altri studi che mostrano che una tensione più alta faciliterebbe la formazione di fibre con diametri più alti (Zhang et al. [14]). Diversi ricercatori sostengono inoltre che l'applicazione di un alto voltaggio può aumentare la forza elettrostatica repulsiva del getto, il che porterebbe all'ottenimento di fibre con diametro più piccolo. Yuan et al. [15] hanno studiato l'effetto della tensione sulla morfologia delle fibre in polisolfone (PSF). L'applicazione di 10, 15 e 20 kV ha portato all'ottenimento di fibre di 344, 331 e 323 nm di diametro, rispettivamente. Inoltre, altri studi hanno mostrato che con l'aumento di tensione aumenta la probabilità di formazione di particelle [16, 17].



*Fig. 1.6 – Micrografie del prodotto finito ottenuto con concentrazioni diverse [11,12].*

Il flusso della soluzione polimerica rappresenta un altro parametro fondamentale. In generale, è consigliata una velocità non troppo elevata in modo tale da fornire il tempo necessario ad una corretta polarizzazione. Se il flusso è molto alto è più facile che si formino grosse fibre con eventuali particelle attaccate rispetto a fibre lisce e sottili. Yuan et al. [15] hanno studiato anche l'effetto di questo parametro sulla morfologia delle

fibre e infatti hanno mostrato che, impostata la tensione a 10 kV, con un flusso di 0,66 ml/h si ottengono fibre dal diametro più alto mentre con un flusso di 0,4 ml/h si ottengono fibre lisce e dal diametro più contenuto.

La distanza tra il tubo e il raccogliore può anch'essa influenzare il diametro delle fibre e la loro morfologia. Quando la distanza è corta il tempo non è sufficiente da permettere alle fibre di solidificare, mentre invece se la distanza è troppo grande le fibre presentano particelle solidificate sulla loro superficie. Di conseguenza sarà necessario trovare la distanza ottimale per giungere a una buona qualità dei filamenti. Come mostrato da Yuan et al. [15] aumentando la distanza si ottengono fibre più sottili (ossia dopo aver trovato la distanza ottimale, un piccolo aumento di questo parametro porterà all'ottenimento di fibre più sottili, un aumento più consistente porterebbe alla formazione di particelle sulle fibre).

Anche parametri ambientali come temperatura e umidità influiscono sul processo di elettrofilatura. Mituppatham et al. [18] hanno studiato l'effetto di questi parametri scoprendo che un'eventuale aumento di temperatura causerebbe un assottigliamento delle fibre. Si può affermare inoltre che un abbassamento dell'umidità relativa aiuta ad asciugare la soluzione e migliora l'evaporazione durante il processo. Un aumento dell'umidità porta invece ad ottenere fibre più spesse. In questo caso le cariche elettriche sono meno intense e di conseguenza le forze responsabili dell'allungamento delle fibre risultano più deboli. E' bene menzionare anche che il cambiamento dei parametri ambientali può variare l'intero processo di elettrofilatura. Per esempio, se possono essere prodotte fibre lisce con una tensione di 15 kV, un eventuale cambiamento dell'umidità relativa obbligherebbe a modificare la tensione applicata per ottenere la stessa qualità del prodotto.

## 1.3 Applicazioni delle nanofibre

Quando fibre di materiale polimerico passano da un diametro di 10-100 micrometri a un diametro dell'ordine dei nanometri si ottengono vantaggi come un alto rapporto area di contatto/volume, un aumento di flessibilità e un aumento delle proprietà meccaniche. Tali vantaggi sono raggiungibili grazie alla forma estremamente sottile e fanno sì che le nanofibre siano la soluzione ideale in molte applicazioni. Come mostrato in Fig. 1.7 le nanofibre sono utilizzabili in molti campi ma principalmente vengono impiegate nel settore medico-sanitario.

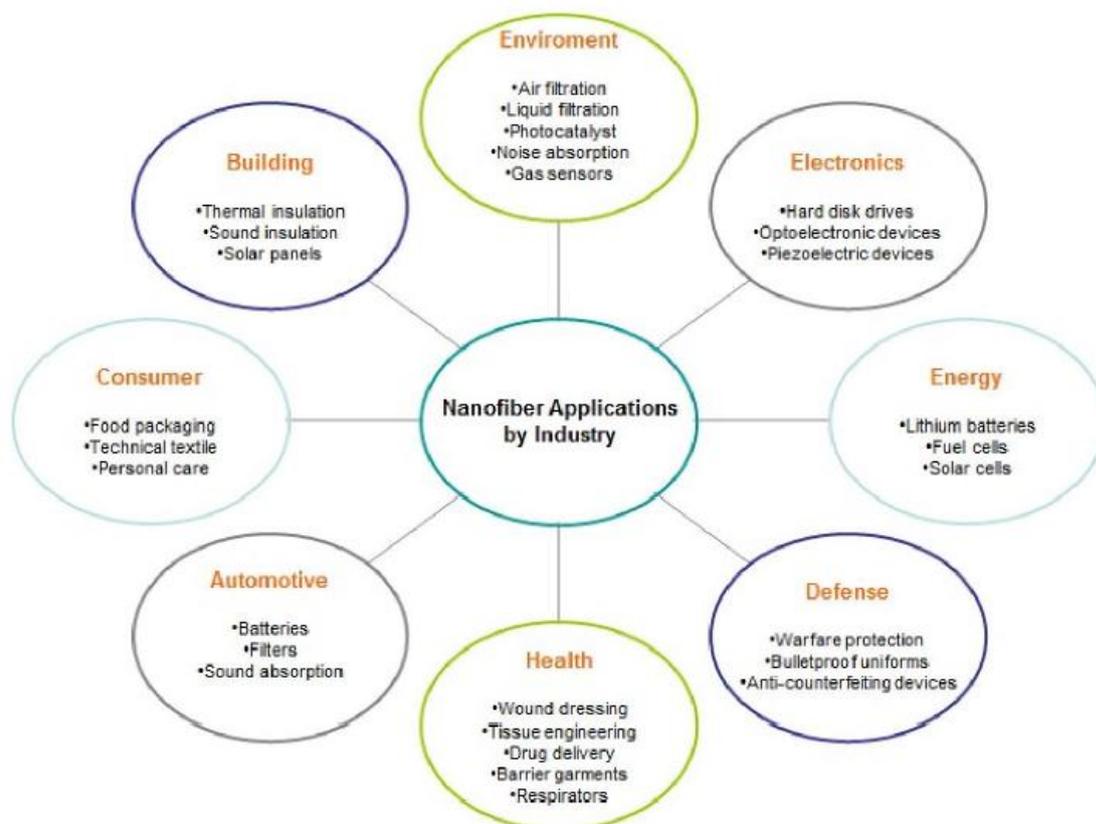
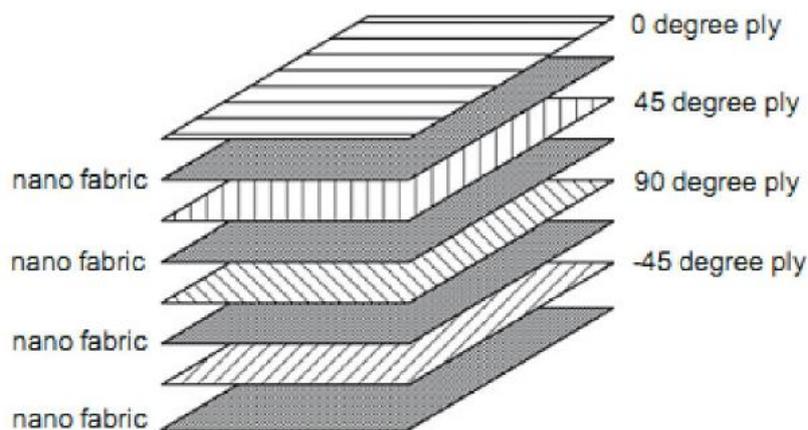


Fig. 1.7 – Applicazione delle nanofibre in diversi settori.

Le funzioni principali delle nanofibre consistono nel legare il più saldamente possibile gli strati di composito tra loro e di ridurre la concentrazione degli sforzi dovuta alla non omogeneità delle proprietà di

ogni strato, senza allo stesso tempo aumentare il peso specifico e lo spessore del laminato. Essendo possibile raggiungere diametri estremamente piccoli in fase di produzione, le nanofibre riescono a soddisfare questi obiettivi. Come già anticipato Dzenis et al. [6] sono stati i primi ad utilizzare le nanofibre per rinforzare laminati compositi in fibra di carbonio. Hanno brevettato questa tecnica e hanno dimostrato che un laminato rinforzato tramite l'aggiunta di intrecci di nanofibre tra due o più strati è più resistente alla delaminazione (Fig. 1.8). Di conseguenza tale laminato avrà una maggiore resistenza alla frattura della matrice e una maggiore resistenza alla trazione in direzione perpendicolare al piano di laminazione. In generale si può affermare che si ottiene una maggiore resistenza alla delaminazione quando questa è causata sia da carichi statici, impulsivi che dalla fatica (quando nasce tramite microcricche della matrice, fori, intagli, collegamenti di giunti, carichi fuori dal piano, ecc...).



*Fig. 1.8 – Schema di un laminato composito rinforzato tramite l'inserimento di intrecci di nanofibre tra gli strati di fibre [19].*

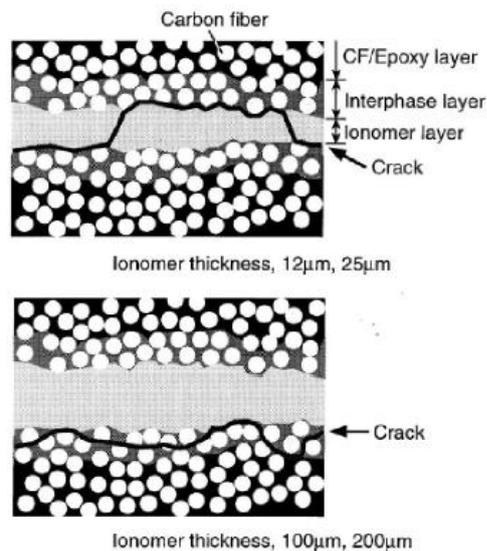
Prima dell'introduzione degli intrecci di nanofibre per il rinforzo della matrice sono state usate diverse tecniche, come l'introduzione di particelle e di film polimerici. Quindi l'uso di materiali termoplastici per il rinforzo di laminati a matrice epossidica è conosciuto da diversi anni,

ma come già menzionato l'efficacia delle nanofibre è superiore a quella ottenibile con altre forme del materiale di rinforzo. Nonostante ciò un accenno ai metodi di rinforzo tramite materiali polimerici sotto forma di particelle e film è doveroso.

Yun et al. [20] hanno utilizzato particelle di polisolfone (PSF) in compositi di fibra di carbonio tessuta e resina epossidica. Due tipi di particelle sono stati usati: uno con un diametro che variava da 50 a 150  $\mu\text{m}$  e uno con un diametro che variava da 150 a 250  $\mu\text{m}$ . Sono state usate anche diverse concentrazioni di PSF nella matrice: 5, 10, 15 e 20%wt. Siccome la temperatura di transizione vetrosa del polisolfone è compresa tra i 180 e i 190°C, i provini sono stati sottoposti a una temperatura di polimerizzazione di 190°C. Hanno mostrato che tramite la separazione di fase che avviene durante la polimerizzazione, il PSF può aumentare la resistenza alla frattura della matrice. Hanno mostrato inoltre che, fino a una concentrazione del 10%wt, la differenza di dimensione delle particelle non ha una grande importanza. Al contrario quando la concentrazione sale fino al 20%wt la dimensione acquista importanza. In questo caso, quando la dimensione delle particelle cresce (150-250  $\mu\text{m}$ ) la resistenza alla frattura della matrice sale fino a 2,2 volte rispetto ai provini vergini. In un altro studio [21], al posto delle particelle, hanno utilizzato un film di PSF dimostrando che, dopo la polimerizzazione, la concentrazione influisce fortemente sulla morfologia del materiale di rinforzo.

In un altro studio Matsuda et al. [22] hanno considerato, trattando anch'essi laminati di fibra di carbonio e resina epossidica, l'influenza dello spessore di film di ionomeri di etilene (12, 25, 100 e 200 $\mu\text{m}$ ) sulla resistenza alla frattura interlaminare di modo I. Aumentando lo spessore del film applicato tra gli strati del composito aumenta anche la resistenza alla frattura interlaminare, anche se il motivo principale di questa

miglioria è dato dall'inserimento del film e in secondo luogo dall'aumento di spessore dello stesso. Come si può notare dalla Fig. 1.9 hanno anche mostrato che il percorso della frattura rimane principalmente nell'interfaccia tra la zona di interfase e la zona in cui è presente solo lo strato di ionomeri, per i provini con film di spessore 12 e 25  $\mu\text{m}$ . Per i provini con film di spessore 100 e 200  $\mu\text{m}$  il percorso della frattura rimane invece soprattutto nella zona di interfase.



*Fig. 1.9 – Percorso di cricca nei laminati rinforzati da film di ionomeri di etilene [23].*

A differenza di molti studi che considerano solo la resistenza alla frattura interlaminare di modo I, Yadav et al. [23] hanno studiato l'effetto del rinforzo della matrice sul modo II. Sono stati considerati tre diversi provini: vergine, rinforzato con uno strato di 0,15 mm di resina epossidica AY105, rinforzato con uno strato di 0,15 mm di resina epossidica AY105 e fibre corte di Kevlar-49 con una concentrazione di  $1 \text{ mg/cm}^2$ . Attraverso l'introduzione della sola resina AY105 la resistenza alla frattura di modo II è stata aumentata del 100%, mentre con l'aggiunta ulteriore delle fibre in Kevlar-49 è stata aumentata "solo" del 50%. Nel primo caso si ha una diminuzione del modulo flessionale del 12%. L'aggiunta di fibre corte in Kevlar-49 migliora questa proprietà del 6% (rispetto al provino

modificato con la sola resina AY105). Quindi, sebbene la soluzione con l'aggiunta di fibre corte porti a vantaggi meno consistenti riguardo la resistenza alla frattura, d'altra parte compensa parzialmente la perdita di rigidità.

Wong et al. [24] hanno usato fibre fenossidiche solubili per la tenacizzazione della matrice. Durante la polimerizzazione le fibre fenossidiche (materiale termoplastico) si mischiano alla resina epossidica e alla fine del processo si ottiene una separazione di fase. È stato constatato che con l'aggiunta di appena il 10%wt di fibre fenossidiche si decuplica la resistenza alla frattura interlaminare di modo I. Altre proprietà come il modulo di Young e la resistenza alla trazione non sono state influenzate negativamente.

È stato inoltre studiato, anche se non a livello della resistenza alla frattura, l'effetto della tenacizzazione dei laminati compositi sulla risposta all'impatto [25-28]. A tal proposito Sohn et al. [25] hanno utilizzato diversi materiali di rinforzo. Con l'utilizzo di film di PEEA (materiale polimerico) si è dimostrato che l'area danneggiata viene ridotta, così come le tensioni residue di compressione. Sono state usate anche fibre di Zylon. L'ottima adesione che presentano con la matrice di resina epossidica aumenta l'effetto del fiber-bridging e questo contribuisce all'aumento di resistenza alla frattura di modo I. Quattro diversi tipi di fibre di Kevlar sono state inoltre utilizzate (lunghe 15mm con una concentrazione dello 0,8%wt e con distribuzione sia uniforme che non; lunghe 15mm con una concentrazione dello 0,4%wt; lunghe 6mm con una concentrazione dello 0,4%wt). Innanzitutto non si è notata una grande differenza riguardo la distribuzione più o meno uniforme delle fibre di rinforzo. Un miglior risultato è stato invece notato riguardo la risposta all'impatto con le fibre lunghe 6mm. Questo probabilmente è dovuto al fatto che vi è un effetto più intenso del fiber-bridging essendoci un

numero più alto di estremità delle fibre. Infine tutti i casi sono stati analizzati tramite SEM (Scanning Electron Microscope).

Anche Duarte et al. [26] hanno fatto varie prove utilizzando materiali polimerici diversi. I risultati più rilevanti da loro ottenuti riguardano due materiali di rinforzo in particolare. L'applicazione di un film di poliolfine (materiale simile, in alcuni casi, al prolipropilene e al polietilene) ha diminuito considerevolmente l'area danneggiata dall'impatto ma contemporaneamente ha diminuito la resistenza a compressione. L'altro risultato riguarda l'applicazione di un film di polieterimide con vantaggi simili al precedente per quello che riguarda l'area danneggiata ma con proprietà meccaniche migliori a compressione.

Uno studio molto interessante riguardo la sequenza di inserimento del rinforzo è stato condotto da Yi e An [27]. In Fig. 1.10 sono mostrate le diverse sequenze che sono state analizzate. Come materiale di rinforzo si è usato il PEK-C (film in polieterchetone), il quale dopo la polimerizzazione presenta una morfologia caratterizzata da una separazione di fase simile al PSF menzionato in precedenza. Come mostrato in figura l'area danneggiata più contenuta è attribuita al caso in cui il materiale di rinforzo è applicato tra tutti gli strati del provino. Per valutare la risposta all'impatto, test CAI (Compression After Impact) sono stati condotti per ogni provino e i relativi risultati sono mostrati in Fig. 1.10 assieme alle sequenze di inserimento. Guardando la figura si può affermare che si ottengono risultati progressivamente migliori andando dal caso A al caso G. Da questi risultati si capisce molto chiaramente che la posizione in cui viene inserito il materiale di rinforzo gioca un ruolo importante sulla risposta all'impatto.

Lu et al. [28] hanno utilizzato film di polietilene nel piano di mezzeria per la tenacizzazione di laminati CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymer). Si è notato un notevole aumento della resistenza all'impatto.

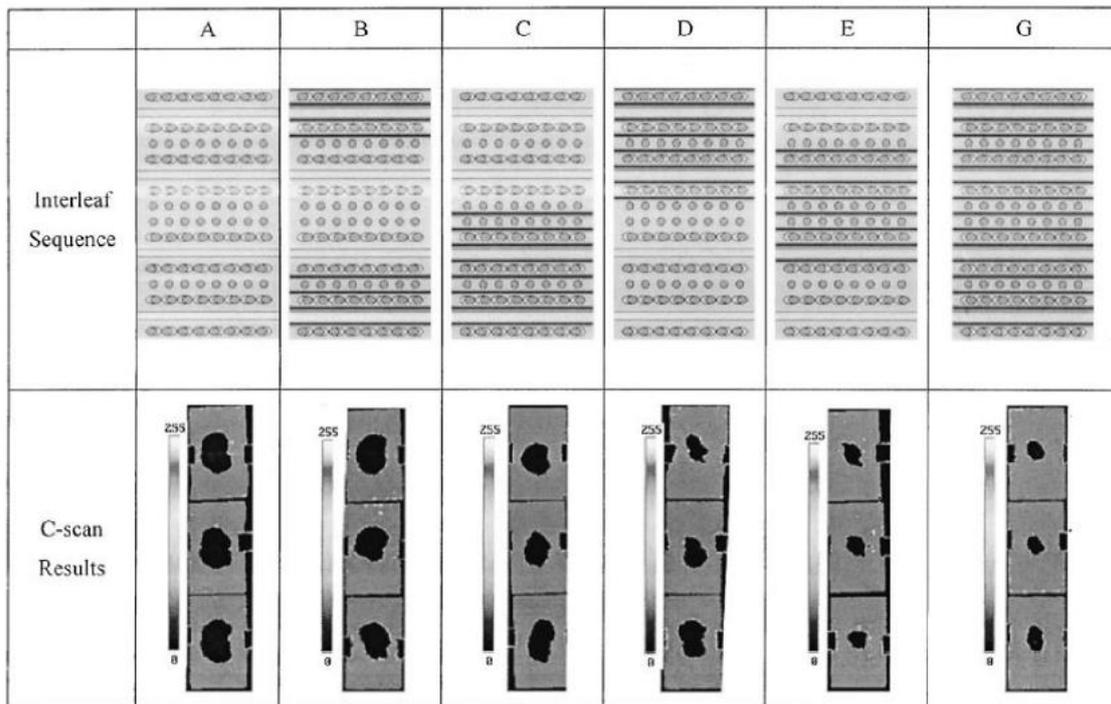


Fig. 1.10 – Sequenze di inserimento del rinforzo e relative zone danneggiate [27].

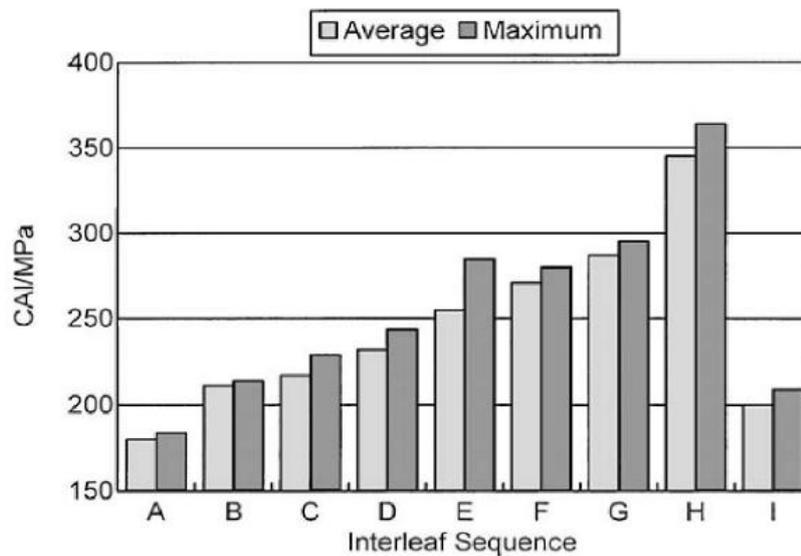


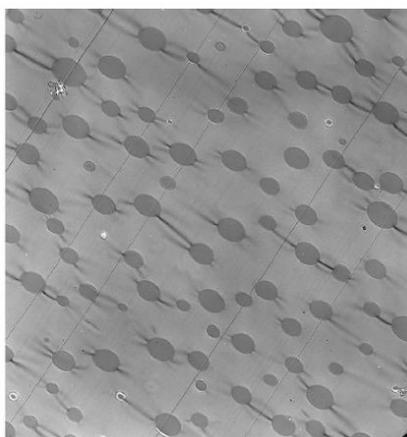
Fig. 1.11 – Risultati relativi ai test CAI [27].

E' stato fatto anche un test flessionale statico e utilizzando un microscopio si è notato un cambiamento sostanziale nel modo di rottura. Il provino vergine mostrava un cedimento causato principalmente da fratture da compressione mentre il provino rinforzato mostrava un cedimento causato per di più da fratture da trazione. Questo è stato

attribuito al fatto che dopo la tenacizzazione la distribuzione delle forze all'interno del composito cambia notevolmente.

Anche se i suddetti metodi hanno portato a miglioramenti nelle proprietà meccaniche dei laminati, l'utilizzo di nanofibre risulta più performante. Adottando tale forma, molti sono i polimeri studiati dai ricercatori sull'effetto della tenacizzazione. Siccome questo studio tratta l'utilizzo di nanofibre polimeriche elettrofilate in compositi a matrice epossidica per migliorare la resistenza alla delaminazione, in seguito vengono accennati gli studi più interessanti già pubblicati riguardo all'argomento.

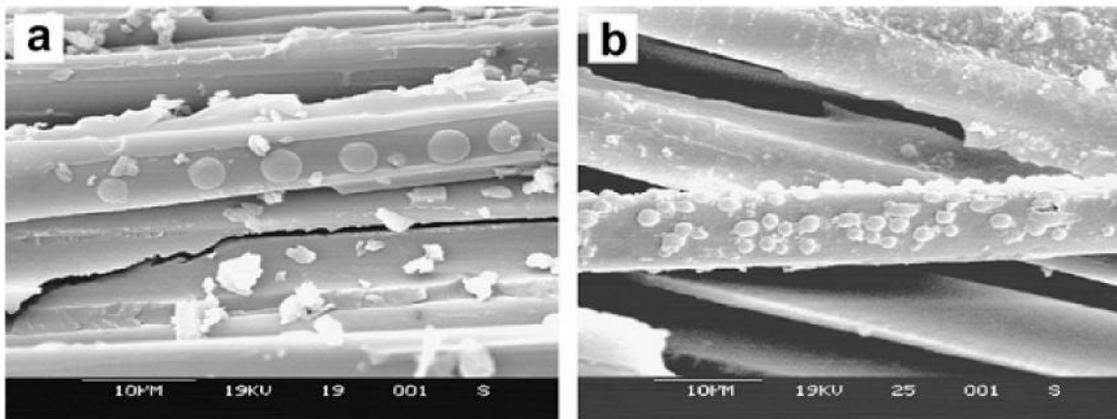
Il polisolfone (PSF) è uno dei materiali termoplastici più conosciuti per il rinforzo delle matrici di resina epossidica. Durante il processo di polimerizzazione il PSF rimane separato dalla resina causando una separazione di fase [29]. Informazioni riguardo la morfologia sono ricavabili dalla Fig. 1.12, dove si vede che il polisolfone è sparso in tutta la matrice sotto forma di piccole sfere.



*Fig. 1.12 – Morfologia della matrice di resina epossidica tenacizzata tramite PSF [29].*

L'aumento di resistenza alla frattura è dovuto proprio a questa separazione di fase in quanto le concentrazioni degli sforzi causate dalle sfere di PSF danno origine a deformazioni plastiche assorbendo più energia durante l'applicazione del carico [30]. Inoltre quando la frattura si propaga e raggiunge la fase di PSF, questa viene deviata richiedendo una

maggior quantità di energia per la propagazione. Li et al. [31] hanno usato il polisolfone sotto forma sia di film che di nanofibre per la tenacizzazione di laminati CFRP. Hanno eseguito diversi test sulla resistenza alla frattura di modo I e hanno riscontrato straordinari cambiamenti: la resistenza alla frattura, con una concentrazione di PSF del 5%wt, aumenta del 140% applicando il film e del 280% usando le nanofibre. Si suppone che tali vantaggi siano da attribuire anche alla distribuzione uniforme delle sfere di PSF all'interno della matrice.



*Fig. 1.13 – Immagini SEM della superficie di rottura: (a) PSF applicato sotto forma di nanofibre, (b) PSF applicato sotto forma di film [31].*

Zhang et al. [32] hanno presentato un interessante studio sui parametri ottimali di produzione di nanofibre in policaprolattone (PCL), polivinilidenfluoruro (PVDF) e poliaccrilonitrile (PAN). Sono stati condotti test DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis: Termoanalisi Dinamico Meccanica) per determinare le condizioni con cui si ottengono le migliori proprietà meccaniche delle fibre. Hanno trovato che, per migliorare la resistenza alla frattura di modo I senza peggiorare il modulo flessionale, la concentrazione ottimale di PCL nella soluzione per l'elettrofilatura è del 15 %wt. Dopo la polimerizzazione, la morfologia della matrice rinforzata tramite PCL presenta una separazione di fase,

infatti risulta molto simile a quella della matrice rinforzata tramite PSF (Fig.1.14).

Un altro polimero per il rinforzo delle matrici epossidiche che ha attratto l'attenzione dei ricercatori è il Nylon 6,6. Palazzetti et al. [33-35] ne hanno studiato l'effetto riguardo la resistenza alla frattura e la risposta ai carichi impulsivi in laminati CFRP. Sono stati considerati molti parametri come il diametro delle nanofibre, lo spessore dell'intreccio di fibre posto tra gli strati e la disposizione delle fibre. Nel loro primo studio [33] hanno considerato due diversi provini rinforzati: uno che prevedeva l'introduzione del polimero tra gli strati più esterni del provino e uno in cui il materiale di rinforzo era posto nella parte inferiore (Fig. 1.15).

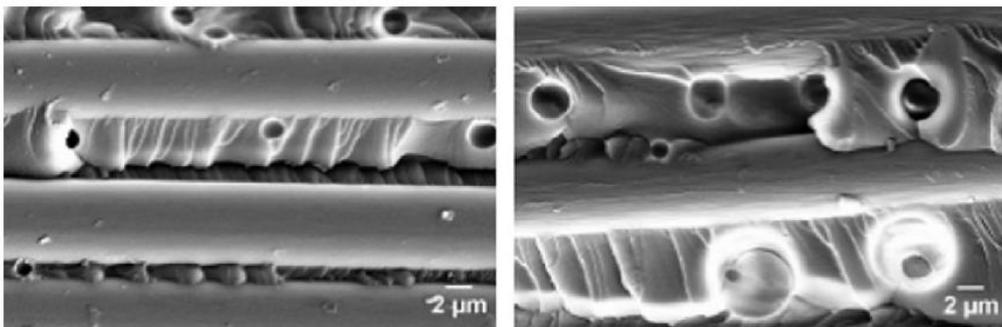
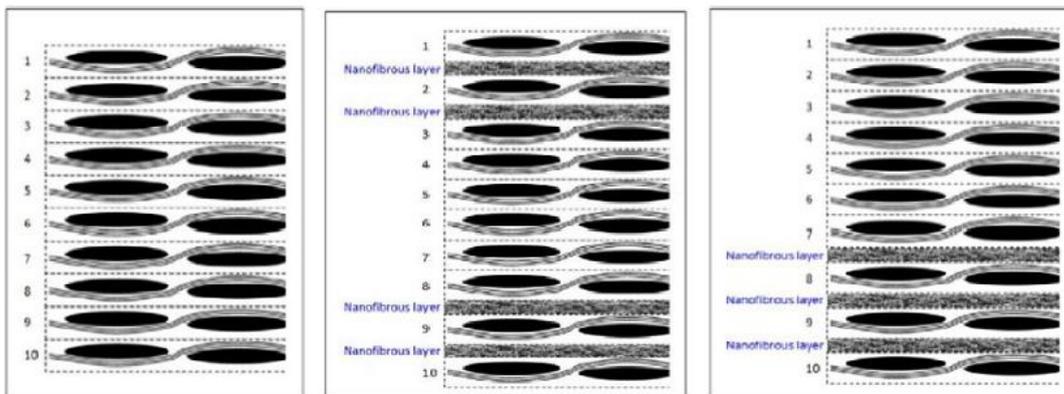


Fig. 1.14 – Micrografie della superficie di rottura di provini rinforzati tramite PCL[32].



(a) Virgin configuration (b) Nano1 configuration (c) Nano2 configuration

Fig. 1.15 – Sequenza di inserimento del materiale di rinforzo nei provini modificati [33].

Entrambe i provini sono stati soggetti a carichi statici e dinamici per valutare la rigidità, la frequenza propria e lo smorzamento. Gli esperimenti hanno fatto luce sull'effetto delle nanofibre riguardo le proprietà statiche e dinamiche nel caso di carichi impulsivi. I risultati hanno mostrato che la rigidità dei provini modificati è calata del 10% mentre il fattore di smorzamento è aumentato del 160%. Si è registrato inoltre un calo dell'8% della forza di picco e un 14% in meno di energia assorbita rispetto ai provini vergini. In un altro studio [34] hanno esaminato l'influenza delle nanofibre in Nylon 6,6 sulla resistenza alla frattura di modo I e II. Le nanofibre hanno aumentato del 23% la capacità di assorbimento di energia meccanica e circa del 5% la resistenza alla frattura di modo I. I test sulla resistenza alla frattura di modo II hanno rivelato un aumento della forza massima prima della rottura completa del provino pari al 6,5% e un aumento dell'8% dell'energia meccanica assorbita durante la propagazione della cricca. Entrambe le tipologie di test sono state monitorate tramite la tecnica ad emissioni acustiche (Acoustic Emission Technique) tramite la quale si è compreso che l'introduzione delle nanofibre ha portato ad un'attenuazione della crescita delle cricche all'interno della matrice. In un terzo studio [35] hanno valutato l'influenza dello spessore dello strato di nanofibre, del loro orientamento e del loro diametro. I test riguardanti il modo I hanno evidenziato che l'aumento di spessore dello strato di rinforzo e l'aumento del diametro dei filamenti porta a una diminuzione della resistenza alla frattura e che l'efficienza delle fibre disposte casualmente è maggiore di quella delle fibre allineate. Al contrario, i test riguardanti il modo II, hanno dimostrato che la disposizione ordinata delle fibre è preferibile, mentre lo spessore dell'intreccio di fibre non influisce significativamente sulle performance del composito. Tali test hanno inoltre indicato che nanofibre più sottili aumentano la capacità di assorbimento di energia e

quelle più spesse aumentano la forza massima raggiunta prima del cedimento del provino. E' stata condotta anche un'analisi numerica che è stata poi comparata ai risultati sperimentali [36].

Anche un altro gruppo di ricercatori, guidato da Akangah [37], ha condotto test sull'impatto a bassa energia (da 0,46 a 1,8J) su laminati CFRP rinforzati tramite nanofibre in Nylon 6,6. Hanno dimostrato che, rispetto ai laminati non rinforzati, la massima forza di impatto ammissibile assume un aumento di circa il 60% e l'area danneggiata si dimezza.

Un altro interessante polimero che aumenta la resistenza alla frattura è il polieterchetone (PEK-C), il quale è possibile depositare direttamente dall'elettrofilatura sul tessuto di composito. Utilizzando questo materiale, Zhang [38] ha evidenziato un considerevole aumento della resistenza alla frattura interlaminare. Diminuendo il diametro delle fibre ha notato una propagazione di cricca più stabile e migliori proprietà meccaniche sotto carichi flessionali, mentre aumentando lo spessore dello strato di PEK-C ha notato un aumento della resistenza alla frattura di modo I (con un peggioramento delle prestazioni a flessione).

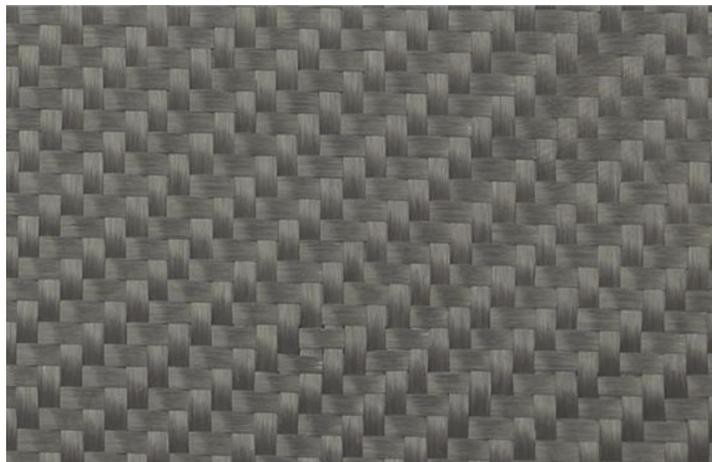
Sono stati accennati molti metodi con cui rinforzare i laminati compositi, notando come alcuni materiali polimerici, combinati alla resina epossidica, siano in grado di migliorare le proprietà meccaniche della matrice nel caso della rottura secondo modo I e/o modo II. Spesso i vantaggi riguardano solo una modalità di rottura. Quando si ottengono benefici in entrambe i casi solitamente non sono molto consistenti. Nei capitoli successivi verrà esposta un'analisi sull'introduzione di nanofibre di polivinilidene fluoruro (PVDF) in laminati di fibra di carbonio, fatta utilizzando dati raccolti in tempo reale durante prove svolte in laboratorio.

# CAPITOLO 2

## Provini e strumenti di analisi

### 2.1 Materiali utilizzati

Tessuti di fibra di carbonio preimpregnati con resina epossidica (twill 2/2 240 gsm) sono stati forniti da Impregnatex Composite Srl (Milano, Italia). Nella tessitura twill (o diagonale) ad ogni mandata di trama si alzano metà dei fili di ordito. Il motivo che emerge descrive un motivo diagonale da cui il nome (Fig. 2.1). Tale tessitura rimane bilanciata (il numero di fibre in ordito è uguale a quelle in trama, con caratteristiche uguali a  $0^\circ$  e  $90^\circ$ ) ma permette una migliore adattabilità del tessuto a forme complesse. La capacità del tessuto di seguire le forme dello stampo prende il nome di “drappeggio” (“drapeability”) ed è strettamente legata al tipo di periodicità del percorso. Il drappeggio può essere descritto ricorrendo al numero di interlacciamenti per unità di area di tessuto: all’aumentare di



*Fig. 2.1 – Stile della tessitura dei provini studiati.*

tale numero aumenta la drappabilità. Un maggiore grado di interconnessione fra i fili del tessuto riduce la capacità dello stesso di adattarsi sulla forma dello stampo. Il polivinilidenefluoruro (PVDF) in forma granulare è stato fornito da Solvay SA ed è stato utilizzato per produrre, tramite elettrofilatura, le nanofibre di rinforzo. Il PVDF è un elastomero parzialmente fluorurato ad elevate prestazioni e presenta un'elevata solubilità in solventi polari e un campo di applicabilità termico che va dai  $-40^{\circ}\text{C}$  ai  $150^{\circ}\text{C}$ . Commercialmente ha diversi nomi, a seconda del produttore e delle caratteristiche chimiche (nel seguente caso si tratta del Solef® 6008). Nel processo si sono utilizzati dimetilsolfossido e acetone (forniti da Sigma Aldrich) come solventi per la soluzione polimerica.

## **2.2 Produzione delle nanofibre**

La seguente Tesi analizza l'introduzione, in laminati compositi, di intrecci di nanofibre dello stesso materiale ma con spessori diversi: 30 e 70 micrometri. La produzione delle fibre non è stata di competenza del sottoscritto, il quale si è occupato dell'elaborazione e dell'analisi dei dati ottenuti durante le prove di rottura secondo modo I effettuate in laboratorio. Gli intrecci di nanofibre sono stati prodotti usando una soluzione polimerica composta dal 15% (p/V) di PVDF e da una miscela di dimetilsolfossido (DMSO) e acetone (30:70 V/V). Il processo si è svolto a temperatura ambiente coi seguenti parametri: tensione applicata pari a 12 kV, flusso della soluzione pari a 0,01 ml/min, distanza tra il raccogliatore e la siringa pari a 12 cm. Si è ottenuto un diametro medio delle fibre pari a  $500\pm 110$  nanometri.

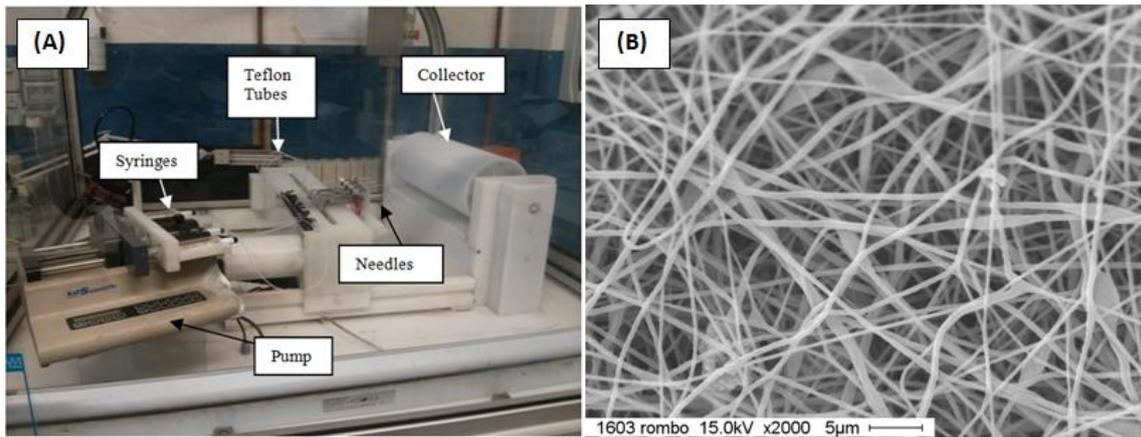
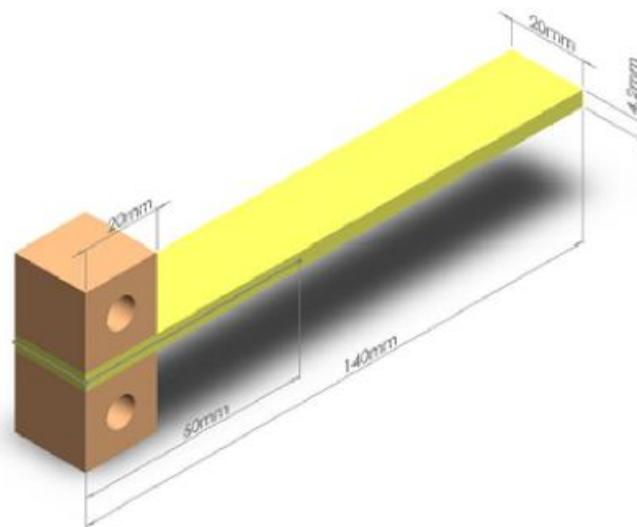


Fig. 2.2 – (A) Macchina per elettrofilatura, (B) micrografia delle nanofibre di PVDF.

## 2.3 Realizzazione dei provini

Tre tipologie di provini sono state sottoposte ai test di laboratorio: vergine (senza cioè l'aggiunta di alcuna fibra di rinforzo) e modificati tramite l'introduzione di strati di nanofibre di spessore 30 e 70  $\mu\text{m}$ . Per ogni tipologia, tre provini sono stati oggetto di analisi. I campioni sono stati preparati sovrapponendo 14 strati di fibra di carbonio tessuta e preimpregnata. Nel piano di mezzeria dei laminati, ad una estremità, è stato posto un film di Teflon di 15  $\mu\text{m}$  di spessore per dare origine alla frattura nel punto voluto. Nel caso dei provini modificati, sullo stesso piano sono stati applicati gli intrecci di nanofibre. Siccome si è voluto analizzare la resistenza alla frattura di modo I, sono stati eseguiti test DCB (Double Cantilever Beam) e di conseguenza i provini sono stati realizzati secondo le specifiche previste da questo tipo di test: larghezza pari a 20 mm, lunghezza pari a 140 mm, spessore nominale pari a 4,2 mm e lunghezza della pre-frattura, ottenuta tramite lo strato di Teflon, pari a 60mm (Fig. 2.3).



*Fig. 2.3 – Geometrie dei provini sottoposti a test DCB.*

Per applicare il carico ci si serve di due afferraggi in alluminio posti all'estremità in cui è presente la pre-frattura.

In alcuni recenti studi si è scoperto che le nanofibre che fondono durante la polimerizzazione del laminato risultano più efficaci rispetto a quelle che non raggiungono il punto di fusione. Per questo motivo, durante il processo di polimerizzazione, si è scelto di superare i 165/170°C, temperatura, stando ai dati di Solvay SA, di fusione del PVDF. Di conseguenza sono stati scelti preimpregnati che necessitano di un'alta temperatura di polimerizzazione. In particolare, relativamente alla temperatura, la polimerizzazione ha seguito 4 step: (1) dalla temperatura ambiente a 170°C a 1°C/min, (2) un'ora a 170°C, (3) da 170 a 190°C a 1°C/min, (4) 20 minuti a 190°C. I singoli provini sono stati poi ottenuti tagliando il laminato con un disco diamantato.

## 2.4 Test sperimentali

Test relativi al primo modo di rottura sono stati condotti servendosi di una apposita macchina servo-idraulica computerizzata (Instron 8033) con una capacità di applicazione della forza che va dai 5 ai 250 kN. La velocità della testa esercitante il carico è stata settata a 1,5 mm/min mentre i dati riguardanti la forza e lo spostamento sono stati registrati con una frequenza di 10 volte al secondo. La lunghezza di cricca è stata misurata tramite una semplice ispezione visiva. L'energia necessaria alla propagazione della frattura è stata calcolata tramite il Modified Beam Theory Method (MBT) secondo lo standard ASTM:

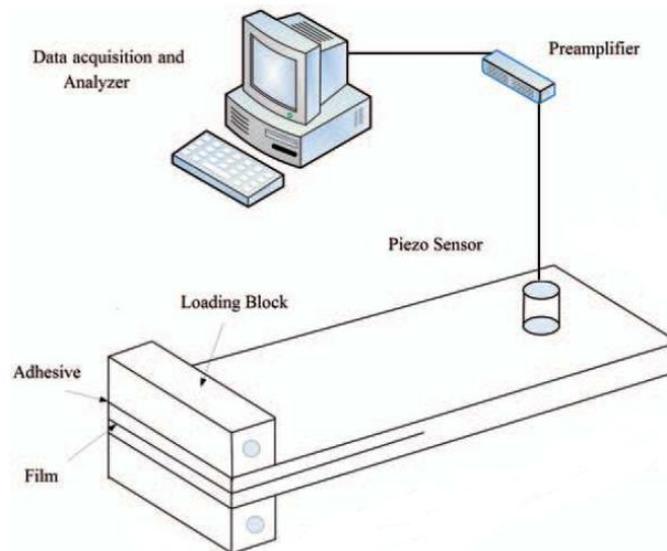
$$G_I = \frac{3P\delta}{2B*(a+|\Delta|)} \cdot \frac{F}{N}$$

dove P è il carico,  $\delta$  è lo spostamento, a è la lunghezza di cricca, F è un fattore di correzione per grandi spostamenti, N è un fattore di correzione per l'irrigidimento del provino causato dagli afferraggi e  $\Delta$  è un fattore di correzione che considera la forma della punta della frattura e la sua inclinazione.



*Fig. 2.4 – Macchina per test DCB.*

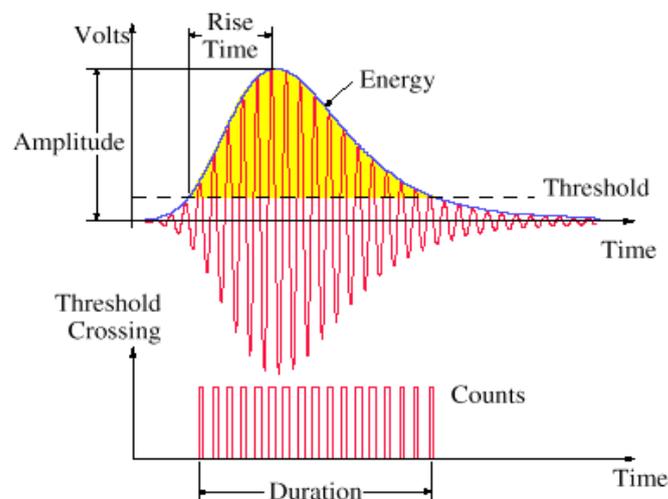
Un ruolo fondamentale in questo studio è da attribuire alle emissioni acustiche, tramite le quali è stato possibile monitorare l'inizio e la propagazione della laminazione. Tramite questa tecnica (acoustic emission technique) si ha a disposizione una grande quantità di dati relativi alle onde sonore provocate dalla rottura del provino. Il sistema di acquisizione dei dati relativi alle emissioni acustiche (PAC, PCI-2) ha una frequenza di campionamento massima pari a 40 MHz. Come sensore è stato utilizzato un trasduttore piezoelettrico a banda larga a singolo cristallo della Physical Acoustics Corporation (PAC) chiamato PAC R15. Per una migliore ricezione del segnale, la superficie del sensore è stata ricoperta di grasso. Il sensore rileva il segnale dopodiché viene intensificato da un pre-amplificatore PAC. La frequenza di campionamento è stata impostata a 10 MHz.



*Fig. 2.5 – Schema del sistema di acquisizione dei dati relativi alle emissioni acustiche.*

Al fine di non considerare rumori al di fuori degli esperimenti, è stato fissato un valore soglia pari a 40dB. Questo valore è stato trovato facendo prove senza nessun carico e si può affermare che filtra a dovere i rumori dell'ambiente circostante, inclusi quelli della macchina usata per i test.

Prima delle prove sperimentali, il sistema di acquisizione dati è stato calibrato per ogni tipo di provino tramite la procedura “pencil lead break”. Questa procedura genera onde acustiche sulla superficie del provino attraverso le quali avviene la calibrazione dell’apparato. Contemporaneamente vengono misurate la velocità e l’attenuazione delle onde acustiche. Dopo la calibrazione, i segnali acustici sono stati registrati durante le prove meccaniche. E’ stato adottato un approccio parametrico durante l’analisi delle emissioni acustiche considerando le principali caratteristiche delle onde: frequenza, ampiezza, energia, durata, counts e tempo di salita. I counts rappresentano le volte che il segnale attraversa il valore soglia preimpostato.



*Fig. 2.6 – Rappresentazione dei principali parametri di un segnale acustico.*

Ci si è serviti inoltre di un nuovo ed efficace strumento, chiamato “sentry function”, che è stato utilizzato per comprendere più a fondo il fenomeno della delaminazione. La sentry function si basa sull’idea che durante l’applicazione del carico un materiale è in grado di assorbire energia meccanica e, contemporaneamente, parte dell’energia immagazzinata può essere rilasciata a causa di cedimenti interni. Le emissioni acustiche rappresentano una buona parte dell’energia rilasciata e ce ne si può servire per capire la capacità del materiale di immagazzinare energia.

Maggiore è il cedimento maggiore è l'energia rilasciata sotto forma di emissioni acustiche e, allo stesso tempo, l'energia immagazzinata diminuisce. L'inizio della delaminazione è un punto critico nella rottura del materiale e a tal proposito la sentry function aiuta a comprendere questa fase. La conoscenza del preciso momento in cui nasce la delaminazione può portare ad un miglioramento nella progettazione di materiali compositi attraverso soluzioni che ritardano questo pericoloso fenomeno. Studi precedenti consideravano l'inizio della delaminazione quando si incontrava la prima non linearità nel grafico carico-spostamento. Siccome la definizione esatta della fine della linearità di una funzione è piuttosto soggettiva, questo metodo non era molto soddisfacente. Studi più recenti hanno dimostrato che la deviazione standard dei risultati ottenuti con la sentry function, che correla le emissioni acustiche ai dati meccanici, è più contenuta rispetto a quella dei risultati ottenuti con il precedente metodo. La funzione relaziona l'energia meccanica immagazzinata ( $E_S$ ) e l'energia rilasciata tramite onde acustiche ( $E_A$ ) servendosi del logaritmo naturale del loro rapporto:

$$f(x) = \ln \left[ \frac{E_S(x)}{E_A(x)} \right]$$

Si precisa che  $x$  rappresenta lo spostamento. E' stato dimostrato che l'integrale della sentry function è strettamente relazionato alla percentuale di danneggiamento del materiale e alla resistenza alla delaminazione. Per la natura delle informazioni che presenta, questa funzione è stata applicata con successo allo studio dei cedimenti interni che portano alla rottura dei materiali compositi. Alcuni ricercatori se ne sono serviti anche per lo studio delle tensioni residue presenti sia in laminati compositi soggetti a indentazione sia in tubi di materiale composito soggetti a impatto laterale. In questo studio la suddetta

funzione ha avuto un ruolo fondamentale nella comprensione del momento in cui inizia la delaminazione e nella stima dell'energia critica necessaria alla propagazione della frattura ( $G_{IC}$ ). Come si nota dall'equazione sopra riportata, la funzione è definita nel dominio dello spostamento in cui l'energia acustica è diversa da zero. La sentry function può presentare cinque diversi andamenti: (1) andamento crescente indicato da PI(x), corrispondente alla fase in cui si immagazzina energia meccanica; (2) calo improvviso, definito con PII(x), che indica un immediato rilascio di energia immagazzinata a causa di cedimenti interni; (3) andamento costante, definito con PIII(x), corrispondente al caso in cui si immagazzina energia meccanica mentre progredisce la rottura del materiale; (4) andamento crescente con pendenza elevata, indicato con BU (bottom-up), che indica un improvviso aumento della capacità di assorbire energia a causa di una tenacizzazione del materiale. Questa può essere l'effetto di un indurimento del materiale o tal volta può essere un effetto del fiber-bridging; (5) andamento decrescente, definito con PIV(x), relativo al caso in cui la capacità di immagazzinare energia è inferiore all'attività acustica. Si precisa che i due casi che presentano un andamento crescente, PI e BU, si differenziano in base alla pendenza delle curva. Nel primo caso la pendenza tende a diminuire, mentre nel secondo rimane costante.

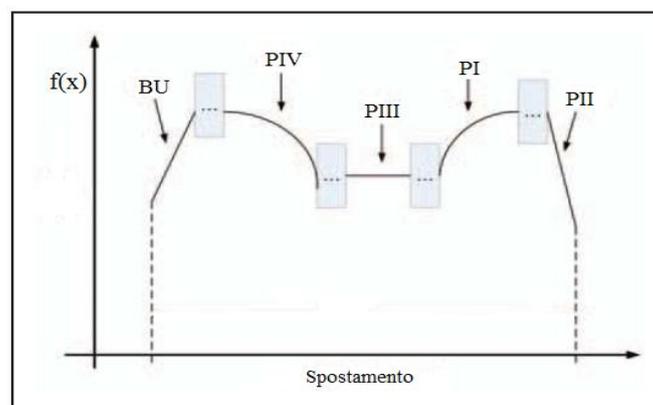


Fig. 2.7 – Possibili andamenti della sentry function.

# CAPITOLO 3

## Risultati e osservazioni

### 3.1 Test DCB

Test DCB (Double Cantilever Beam) sono stati eseguiti per raccogliere due tipologie di dati: meccanici, relativi alla forza e allo spostamento e quindi inerenti all'energia necessaria alla delaminazione; acustici, che, relazionati ai dati meccanici, sono serviti per comprendere meglio l'inizio della delaminazione e i meccanismi di rottura che avvengono dentro i laminati. Per ogni provino ad uno specifico valore di forza la frattura parte e si propaga in modo più o meno continuo durante tutta la prova. Solitamente, dopo il raggiungimento del carico massimo avviene una propagazione instabile della frattura che si mantiene fino alla fine della prova. Per ogni tipologia di provino sono stati innanzitutto ottenuti i grafici forza-spostamento e, per un confronto più semplice, sono stati inseriti nello stesso grafico (Fig. 3.1). Si nota subito come i provini modificati richiedano una forza maggiore per raggiungere la rottura. Prima dell'inizio della delaminazione non si vedono importanti danneggiamenti nei provini e l'andamento delle curve, durante il comportamento elastico, rimane pressoché lo stesso. Il provino modificato tramite l'intreccio spesso  $30\mu\text{m}$  però presenta una particolarità: sin dall'inizio dell'applicazione del carico, la curva si discosta leggermente dalle altre due proseguendo poi parallelamente ad esse fino a quasi il raggiungimento del carico massimo.

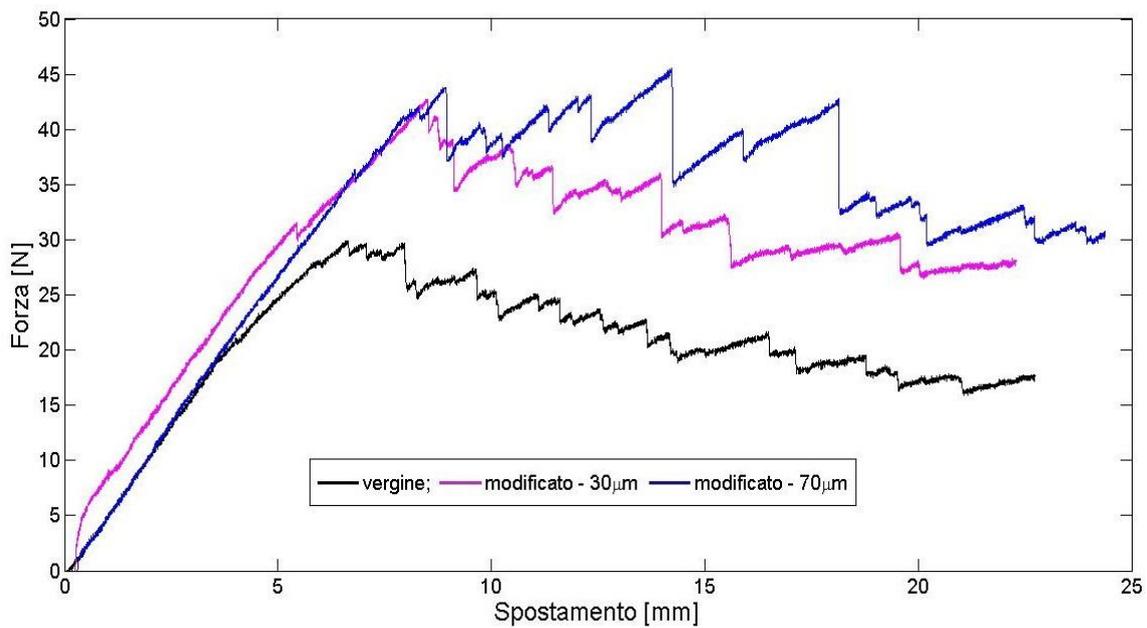


Fig. 3.1 – Grafico forza-spostamento dei tre provini analizzati.

Questo fenomeno si riscontra in tutte e tre le prove fatte con questa tipologia di provini, si suppone però che sia dovuto ad un assestamento iniziale degli afferraggi. Riguardo il carico massimo raggiunto durante le prove, si nota una netta differenza tra i provini rinforzati e il provino vergine. Mentre quest'ultimo raggiunge una forza massima pari a 30N, i provini modificati tramite gli intrecci spessi 30 e 70µm presentano un carico massimo pari a 43N e 45N, rispettivamente. A conferma dell'assenza di importanti danneggiamenti prima dell'inizio della delaminazione vi sono i dati acustici (Fig. 3.2). Inizialmente si nota un'attività debole (dovuta molto probabilmente alle deformazioni elastiche) non degna di essere presa in considerazione. Dopo questa prima fase, l'energia meccanica immagazzinata dai provini raggiunge un valore critico e la delaminazione comincia. A questo punto il provino vergine presenta un cambiamento nell'inclinazione della curva. L'inizio della delaminazione in questo caso coincide con quello che si troverebbe tramite il metodo previsto dalla ASTM5528 (Non-linearity point).

I provini modificati però non presentano questa particolarità. Punto critico di questo studio è la determinazione dell'inizio della delaminazione e a tal proposito la sentry function è determinante. Inizialmente però si sono incontrati diversi problemi prima di potere utilizzare questo strumento. Come già detto, la sentry function utilizza il rapporto tra l'energia meccanica accumulata e l'energia acustica emessa, di conseguenza affinché sia possibile il rapporto tra queste due funzioni esse debbono avere lo stesso dominio. Non solo i loro domini devono avere la stessa dimensione e unità di misura, ma devono anche essere discretizzati alla stessa maniera. Come accennato in precedenza, i dati meccanici sono stati registrati 10 volte al secondo mentre per quello che riguarda i segnali acustici sono stati registrati, seppur con una frequenza di campionamento pari a 10MHz, solo quelli che superavano la soglia dei 40 dB. Alla fine delle prove si aveva, generalmente, una quantità di segnali acustici quadrupla rispetto a quella dei segnali meccanici. Si specifica che il problema non è la scarsa frequenza di campionamento dei dati meccanici (già piuttosto elevata considerando l'avanzamento di 1,5 mm/min) ma è stato necessario rendere i due domini uguali, naturalmente senza alcuna alterazione dei dati. Per raggiungere questo obiettivo si è adottata una semplice strategia: si è utilizzato il dominio dei dati acustici anche per i dati meccanici. Ovviamente i valori relativi alla forza sono stati collocati in corrispondenza dei corretti valori di spostamento. Ora però il dominio relativo a  $E_S$ , essendo discretizzato in maniera più fitta, presentava molti punti per i quali non vi era un valore corrispondente della forza. Per ovviare a questo problema si è attribuito ad ognuno di questi punti il valore della forza che presentava il punto più vicino (in termini di spostamento) ad esso. Logicamente si intende il punto più vicino dotato di relativo valore di forza. Confrontando meticolosamente i grafici ottenuti con il nuovo set di dati con quelli ottenuti coi dati iniziali si è potuto

confermare che non era stata commessa nessuna alterazione degna di nota. A quel punto è stato possibile utilizzare la sentry function. In Fig. 3.2 si presentano i grafici forza-spostamento dei tre provini dove sono state inoltre aggiunte le informazioni riguardanti l'energia dei segnali acustici e la sentry function. Tramite il suo andamento è stato possibile individuare la fase iniziale della delaminazione: la prima grande discesa indica un cospicuo rilascio di energia meccanica precedentemente immagazzinata e una notevole emissione di energia acustica. Nel provino vergine si può affermare che questo fenomeno si verifica quando il carico raggiunge un valore pari a 18N circa. Nei provini modificati tramite l'aggiunta degli intrecci spessi 30 e 70 $\mu$ m si raggiungono valori più alti, rispettivamente, 26 e 34N. In tutti e tre i casi una volta iniziata la delaminazione i provini sono ancora in grado di sopportare il carico, il quale continua ad aumentare fino ad un valore massimo. In questo intervallo non sono presenti però segnali che presentano un'elevata energia acustica, anche se pur maggiore di quella antecedente la delaminazione (testimonianza dell'inizio dello sviluppo di diversi meccanismi di rottura all'interno dei laminati). In questa fase la sentry function presenta un andamento lievemente decrescente. Raggiunto il carico massimo le curve forza-spostamento assumono un andamento che presenta improvvise diminuzioni e repentini aumenti di carico. Quando la propagazione della frattura si interrompe il carico aumenta e il provino immagazzina energia meccanica. Al contrario, quando la delaminazione si propaga l'energia dei segnali acustici aumenta. In tal modo la propagazione si sviluppa ininterrottamente fino alla rottura completa dei provini e la maggior parte degli eventi acustici hanno luogo in questa fase, la quale, come verrà esposto più avanti, presenta distinguibili meccanismi di rottura presenti in percentuali diverse a seconda della tipologia di provino.

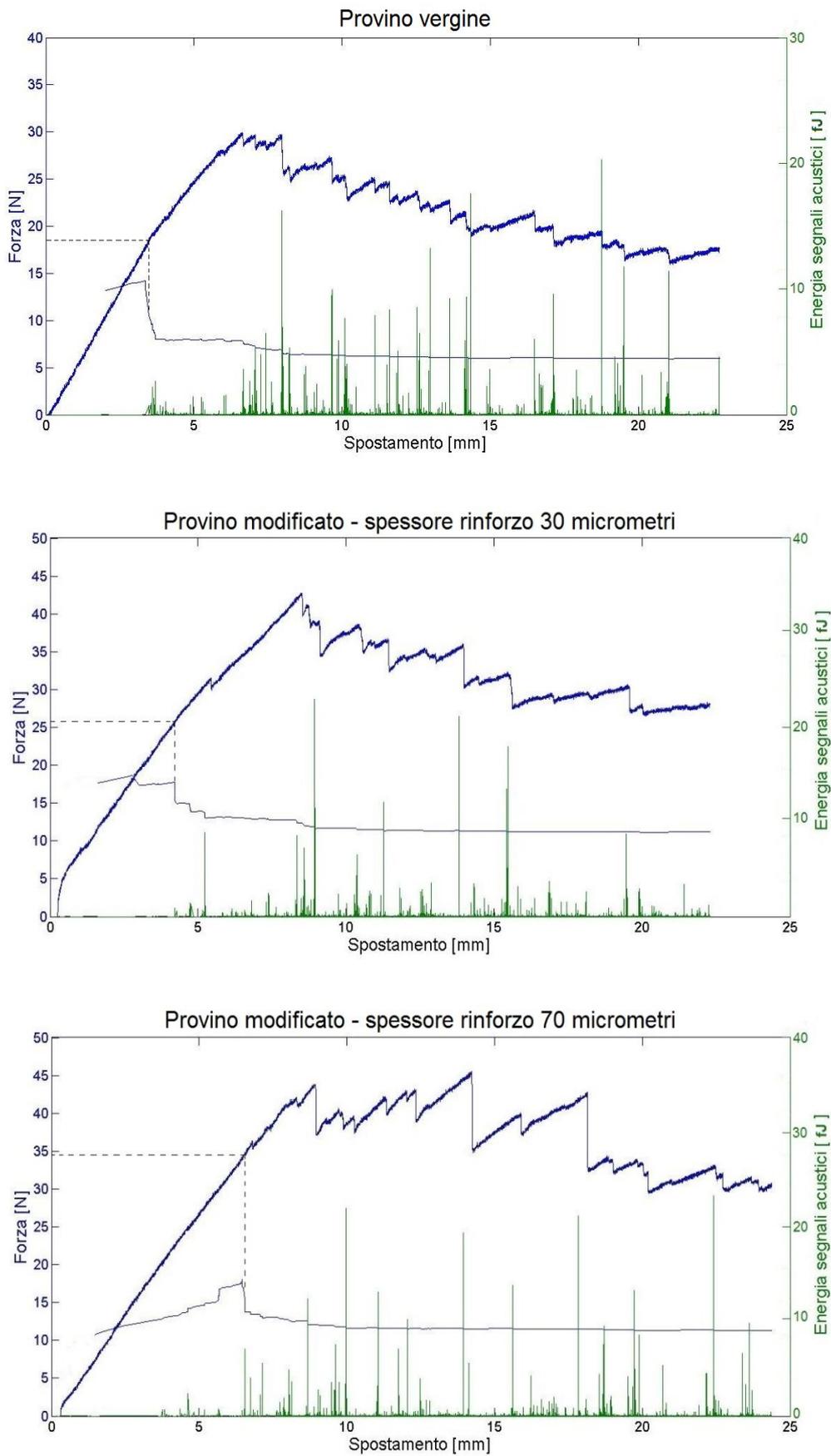


Fig. 3.2 – Grafici forza/energia acustica-spostamento dei tre provini analizzati.

Continui rilasci e assorbimenti di energia fanno sì che la sentry function assuma, in questa fase, un andamento prevalentemente piatto.

Dopo l'inizio della delaminazione fino alla rottura finale, i provini modificati sopportano una forza maggiore di quella del provino vergine. In Fig. 3.3 si riporta il grafico relativo all'energia richiesta per la propagazione della cricca.

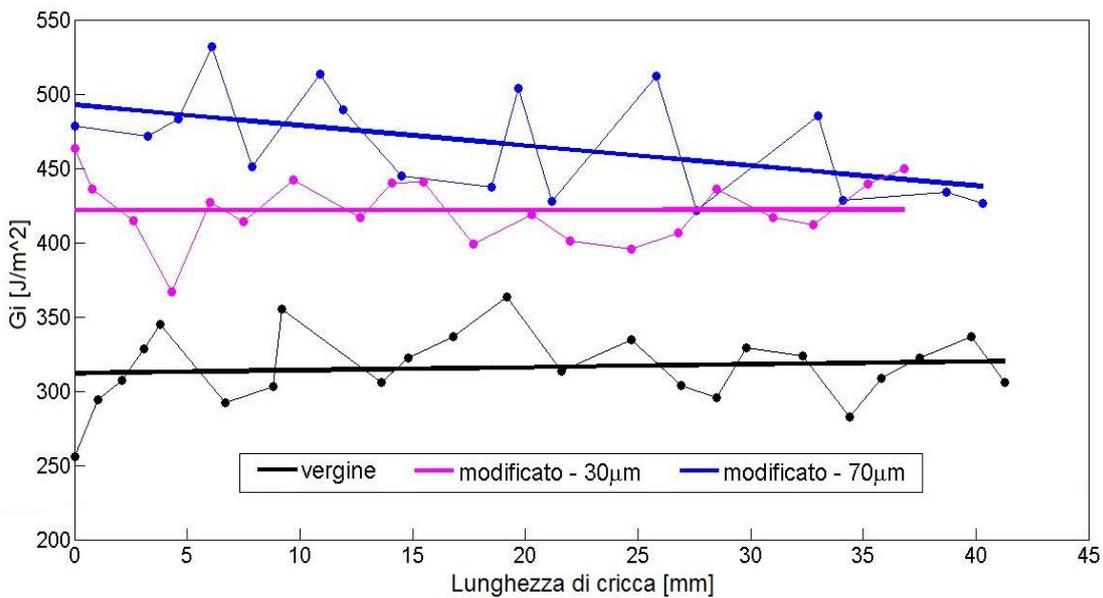


Fig. 3.3 – Energia necessaria alla delaminazione durante la propagazione della frattura.

Si nota come la resistenza alla frattura di modo I non rimanga costante durante le prove, in particolare nel caso del provino a cui è stata aggiunta una maggior quantità di materiale di rinforzo. In quest'ultimo caso è chiaramente distinguibile la differenza tra l'energia richiesta all'inizio della delaminazione e quella richiesta quando il fenomeno è ormai terminato. Questa differenza è quasi impercettibile negli altri due casi. L'energia iniziale necessaria alla propagazione è considerevolmente più alta nei provini modificati e, anche se sono presenti differenze leggermente più contenute, anche la media dell'energia calcolata lungo tutta la lunghezza di cricca presenta un consistente aumento. In tabella 2.1 sono riassunti e confrontati i risultati riguardanti l'ultimo grafico.

	$G_i$ [J/m <sup>2</sup> ] fase iniziale	$G_i$ [J/m <sup>2</sup> ] propagazione		$G_i$ [J/m <sup>2</sup> ] massima	Forza massima [N]
		Media	D.S.		
Provino vergine	256	316	24	363	30
Provino modificato - 30 $\mu$ m	463	422	22	463	43
Variazione (%)	+81	+33		+27	+43
Provino modificato - 70 $\mu$ m	478	467	36	532	45
Variazione (%)	+87	+48		+47	+50

*Tab. 3.1 – Riassunto dei risultati relativi all'energia necessaria alla propagazione.*

Si può affermare che, nei provini rinforzati,  $G_i$  subisce un drastico aumento nella fase iniziale della frattura: +81% nel provino con intreccio spesso 30 $\mu$ m e +87% nel provino con intreccio spesso 70 $\mu$ m. In fase di propagazione della frattura gli aumenti di  $G_i$  sono più contenuti ma comunque molto soddisfacenti. Con lo stesso ordine usato in precedenza: +33% e +48%. Anche se di minor rilevanza, sono stati riportati anche i valori massimi raggiunti da  $G_i$ . Per completezza in tabella 3.1 sono stati inseriti anche i risultati relativi ai carichi massimi raggiunti durante le prove riscontrando anche in questo caso una notevole differenza tra i provini rinforzati e quello vergine. Contemporaneamente però, si nota anche che i risultati dei provini modificati non differiscono molto tra di loro (43 e 45N).

I risultati ottenuti sono in contrasto con uno studio pubblicato nel 2010 [39] dove l'applicazione di intrecci di nanofibre di PVDF in laminati composti da fibra di carbonio e resina epossidica non ha portato a

miglioramenti della resistenza alla frattura di modo I. Le differenze nei risultati ottenuti nella presente Tesi sono dovute, con certezza quasi assoluta, ai seguenti parametri: temperature nel ciclo di polimerizzazione dei laminati e tipo di cristallizzazione del polivinilidenfluoruro dopo l'elettrofilatura. Magniez et al. [39] hanno utilizzato una temperatura di polimerizzazione pari a 150°C, mentre la temperatura di fusione del PVDF è di 165/170°C. Le nanofibre, non portate a fusione, sono infatti visibili sulla superficie di rottura (come mostrato nella pubblicazione). Ad oggi, sono stati fatti diversi studi riguardo i parametri relativi all'elettrofilatura di PVDF. Tali parametri influenzano il tipo di cristallizzazione che si ottiene a fine processo. Si è mostrato che parametri come il tipo di solvente, la temperatura di elettrofilatura, il flusso della soluzione polimerica e la distanza tra la punta della siringa e il raccoglitore possono influenzare le fasi di cristallizzazione ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) del PVDF durante la produzione delle nanofibre. Magniez et al. hanno ipotizzato che aumentando la fase  $\alpha$  nel PVDF la resistenza alla frattura di modo I aumenta, ma di fatto nessuno studio è stato ancora pubblicato a tal proposito.

Il seguente studio mostra una chiara differenza di comportamento dei provini rinforzati con spessori diversi del materiale di rinforzo. In particolare si nota che il provino rinforzato con una maggior quantità di materiale subisce un miglioramento più consistente delle proprietà meccaniche. A questo punto è necessario fare alcune considerazioni tenendo presente gli studi già pubblicati riguardanti il PVDF. Innanzitutto bisogna tenere presente che il polivinilidenfluoruro è immiscibile con la resina epossidica, non forma cioè una soluzione omogenea. Basandosi su questo e considerando altre ricerche relative alla tenacizzazione di matrici epossidiche, si suppone che quando si aumenta troppo lo spessore dell'intreccio di nanofibre (facendo sempre avvenire la polimerizzazione

ad una temperatura superiore a quella di fusione del PVDF) risulta difficile legare gli strati di materiale diverso. Nel caso preso in esame l'aumento dello spessore porta ad un beneficio in termini di prestazioni meccaniche, ma se da questo si deduce che un aumento sproporzionato di questo parametro porti ad altrettanti miglioramenti si cade in errore. Ci devono essere le condizioni per cui la resina epossidica riesce a penetrare tra le nanofibre, legando il più possibile gli strati di materiale diverso e permettendo al PVDF di assumere il ruolo di materiale di rinforzo. Questo concetto è confermato anche dai ricercatori sopra menzionati (anche se non hanno ottenuto risultati positivi) i quali hanno confrontato le proprietà di provini modificati tramite film e nanofibre in PVDF: l'applicazione delle nanofibre è risultata meno svantaggiosa a causa della loro porosità e del fatto che non ostacolano il flusso di resina così come fa il materiale di rinforzo sotto forma di film.

Con molta probabilità tutti i fattori sopra citati sono il motivo principale per cui, in questo caso, la tenacizzazione è riuscita, dimostrando che i parametri di produzione delle nanofibre e dei laminati stessi giocano un ruolo di fondamentale importanza. Si precisa infine che per l'elaborazione dei dati ottenuti dalle prove sperimentali si è utilizzato Matlab (versione R2009b).

## 3.2 Clustering

Come mostrato in Tab. 3.1, le diverse tipologie di provini presentano notevoli differenze riguardo l'energia necessaria alla delaminazione. Le condizioni relative alla punta della cricca determinano l'energia assorbita durante la propagazione e, come evidenziato in precedenza, la presenza delle nanofibre lungo il percorso della frattura aumenta l'energia meccanica assorbita dal provino. Questo miglioramento è dovuto al verificarsi di differenti meccanismi di rottura all'interno dei campioni. Obiettivo di questo paragrafo è la determinazione di tali meccanismi, servendosi, come verrà mostrato in seguito, di un'analisi plurivariabile di clustering. L'utilizzo combinato di un algoritmo di raggruppamento dei dati, detto Fuzzy C-means (FCM), e l'analisi delle componenti principali (Principal Component Analysis, da cui l'acronimo PCA) ha permesso di raggiungere lo scopo prefisso.

L'analisi delle componenti principali è una tecnica per la semplificazione dei dati utilizzata nell'ambito della statistica multivariata. Lo scopo primario di questa tecnica è la riduzione di un numero più o meno elevato di variabili (rappresentanti le caratteristiche del fenomeno analizzato) in alcune variabili latenti (che, in genere, non rappresentano caratteristiche fisiche dei segnali in esame) per permettere una migliore visualizzazione e analisi dei dati. Tramite la riduzione dimensionale, i dati vengono trasformati in un nuovo set di variabili incorrelate: le componenti principali. Data una matrice di dati di dimensione  $n \times m$  (dove  $n$  è il numero di segnali e  $m$  il numero delle caratteristiche dei segnali) l'analisi PCA è una tecnica che consente di sostituire agli  $m$  parametri un nuovo insieme di variabili che godono delle seguenti proprietà: sono combinazioni lineari delle variabili di partenza, sono tra loro incorrelate, sono in ordine decrescente rispetto alla loro varianza. Ad esempio, la

prima componente principale è la combinazione lineare delle  $m$  variabili avente massima varianza, la seconda componente principale è la combinazione lineare delle  $m$  variabili avente varianza immediatamente inferiore soggetta al vincolo di essere non correlata alla componente precedente. In modo analogo si definiscono le componenti principali successive. Si può dire che la riduzione avviene tramite una trasformazione lineare delle variabili che proietta quelle originarie in un nuovo sistema cartesiano nel quale la nuova variabile con la maggiore varianza viene proiettata sul primo asse, la variabile nuova, seconda per dimensione della varianza, sul secondo asse e così via. La riduzione della complessità avviene limitandosi ad analizzare le principali (per varianza) tra le nuove variabili. Diversamente da altre trasformazioni lineari di variabili praticate nell'ambito della statistica, in questa tecnica sono gli stessi dati che determinano i vettori di trasformazione. Per far sì che le variabili abbiano lo stesso peso, a ciascuna delle variabili originarie viene sottratta la propria media e pertanto le nuove variabili hanno media nulla. Il metodo utilizza la matrice di covarianza ed è necessario calcolarne gli autovettori e i corrispondenti autovalori. Se con  $C$  si indica la matrice di covarianza, gli autovalori  $\lambda_i$  possono essere ottenuti risolvendo l'equazione  $\det(C - \lambda_i I) = 0$ . Gli autovettori sono le colonne della matrice  $A$  tale che  $C = ADA^T$ , dove:

$$D = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_m \end{bmatrix}$$

Con  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_m$ .

Considerando solo i primi  $l$  autovettori, la trasformazione alle componenti principali risulta essere:

$$y = X A_l$$

Come accennato nei paragrafi precedenti, i segnali acustici registrati durante le prove sono caratterizzati, nel caso in esame, da sei diversi parametri (frequenza, ampiezza, energia, durata, counts e tempo di salita) i quali hanno costituito la base di partenza per l'analisi PCA. I risultati relativi a tale analisi sono mostrati in Fig. 3.4 dove la somma delle varianze delle prime due componenti principali supera il 70% della varianza totale.

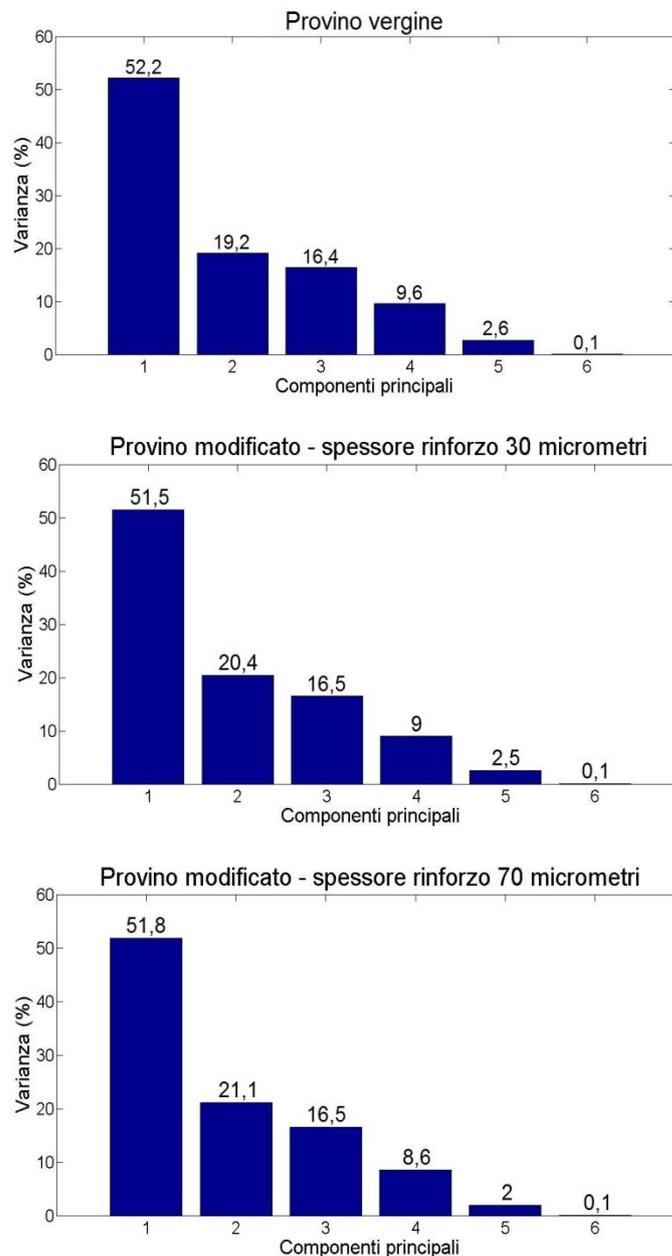


Fig. 3.4 – Varianza, espressa in percentuale, delle componenti principali ottenute tramite l'analisi PCA.

Si è deciso infatti di considerare solo le prime due componenti principali, semplificando il clustering utilizzando dati che non sono più caratterizzati da sei parametri ma solamente da due. Si sottolinea il fatto che senza questo strumento la successiva analisi di clustering sarebbe stata molto più complicata, rendendo più difficile il raggruppamento dei dati e aumentando notevolmente il costo computazionale.

L'algoritmo Fuzzy C-means è un metodo di raggruppamento dei dati il quale associa ogni singolo dato a un determinato gruppo tramite un grado di appartenenza. Più precisamente, tutti i dati appartenenti a un certo spazio multidimensionale sono legati a un determinato numero di raggruppamenti, ognuno dei quali presenta un legame più o meno intenso con il dato considerato. Per questo (anche se non si dà luogo a veri e propri raggruppamenti delle unità, nel senso proprio del termine) tale metodo consente di trattare con efficacia l'imprecisione che spesso è presente nei dati. Questa tecnica è stata inizialmente introdotta da Jim Bezdek nel 1981 migliorando i metodi di raggruppamento dei dati utilizzati fino ad allora. Rientra nei metodi di classificazione sfocata (*fuzzy*) che, inizialmente, sembra non abbiano avuto lo stesso successo degli analoghi che generano veri e propri raggruppamenti (metodi *crisp*). Questi ultimi non presentano alcuna modulazione del grado di appartenenza, infatti in questo caso si parla di appartenenza "hard" (Si/No). Da qui nasce il problema della classificazione dei casi limite ("borderline" cases). Un piccolo esempio è mostrato in Fig. 3.5: i dati possono essere raggruppati in due gruppi (o clusters) ben definiti, eccetto il punto di mezzo la cui appartenenza è incerta. La partizione hard non riesce a risolvere questo dato perché deve assegnarlo (per intero) ad uno dei due gruppi.

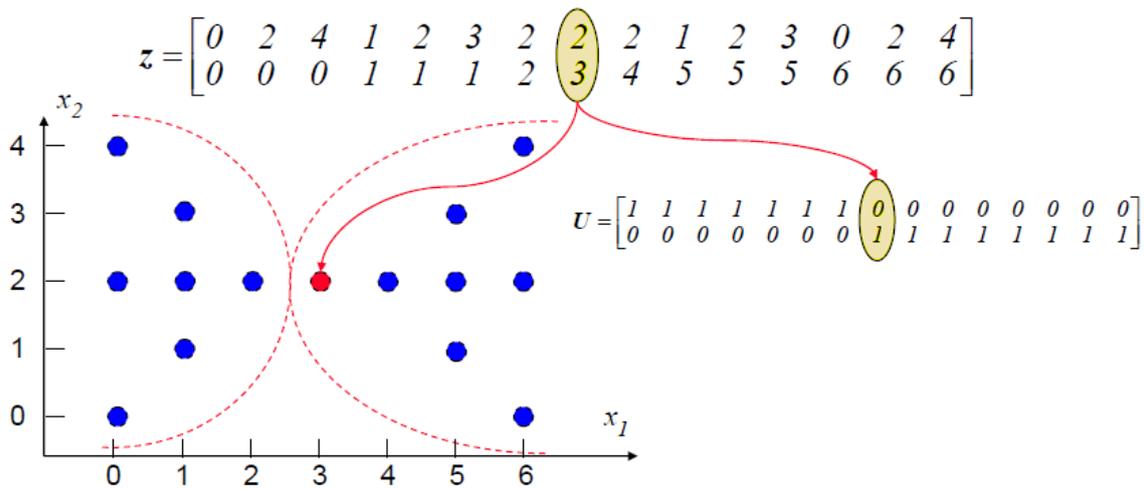


Fig. 3.5 – Esempio di classificazione di un caso limite tramite un raggruppamento “crisp”.

Nel fuzzy clustering l'appartenenza può variare in modo continuo fra 0 (nessuna similarità) e 1 (completa similarità), inoltre: ogni dato può (parzialmente) appartenere a più gruppi, la somma delle appartenenze di ogni punto a tutti i gruppi deve risultare uguale 1 e la somma delle appartenenze di tutti i punti a ciascun gruppo non può eccedere  $n$  (numero dei punti). In seguito viene illustrato il funzionale di partizione, che include l'appartenenza fuzzy  $\mu_{ik}$  (che rappresenta il grado di appartenenza di un punto a un gruppo) elevata all'esponente fuzzy  $m$  (che rappresenta una caratteristica della partizione chiamata “fuzziness”):

$$J(c, m) = \sum_{i=1}^c \sum_{k=1}^n (\mu_{ik})^m d_{ik}^2$$

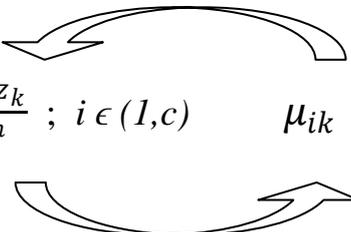
dove  $c$  rappresenta il numero di clusters e  $d_{ik}$  la distanza intesa come norma euclidea. La distanza  $d_{ik}$  è calcolata fra ciascun punto  $z_k$  e ciascun centro dei clusters  $v_i$  e da essa dipende l'appartenenza fuzzy  $\mu_{ik}$ .

$$|d_{ik}| = \sqrt{(z_k - v_i)^2}$$

Tenendo conto delle caratteristiche, prima menzionate, dei gradi di appartenenza, per risolvere il problema di partizione si deve introdurre un vincolo:

$$\sum_{i=1}^c \mu_{ik} = 1 \quad ; \quad k \in (1, n)$$

La tecnica si basa sulla minimizzazione vincolata del funzionale di partizione. Si precisa che l'algoritmo trova contemporaneamente i gradi di appartenenza  $\mu_{ik}$  e i centri dei raggruppamenti  $v_i$ . Il problema viene risolto iterativamente determinando in alternanza  $\mu_{ik}$  e  $v_i$  fino a che la partizione non converge. Come si vede dalle equazioni sotto riportate le due quantità sono una in funzione dell'altra: le appartenenze fuzzy determinano i centroidi e i centroidi determinano le distanze.

$$v_i = \frac{\sum_{k=1}^n (\mu_{ik})^m z_k}{\sum_{k=1}^n (\mu_{ik})^m} \quad ; \quad i \in (1, c) \quad \mu_{ik} = \frac{1}{\sum_{j=1}^c \left( \frac{d_{ik}}{d_{jk}} \right)^{\frac{2}{m-1}}} \quad ; \quad k \in (1, n)$$


Nel seguente studio si sono dovuti raggruppare segnali acustici derivanti da rotture di laminati compositi per determinare i diversi meccanismi di rottura avvenuti a causa della delaminazione. Secondo la maggior parte degli studi pubblicati fino ad ora riguardanti la delaminazione secondo modo I, sono tre i principali meccanismi di rottura che si possono verificare (esposti ed approfonditi in seguito). Per questo motivo è stato posto  $c=3$ . E' stato inoltre posto  $m=5$ . Per la stesura del programma, così come nella parte relativa alla sentry function e all'energia necessaria alla delaminazione, si è utilizzato Matlab R2009b tramite il quale è stato possibile implementare l'algoritmo appena esposto.

In seguito vengono mostrati i grafici riguardanti i raggruppamenti ottenuti dopo 100 iterazioni. Tali iterazioni risultano, controllando il funzionale di partizione ad ogni iterazione, più che sufficienti per ottenere la convergenza dell' algoritmo di clustering in tutti e tre i casi. Si precisa che i colori utilizzati per rappresentare i clusters sono gli stessi utilizzati nei grafici successivi per esprimere la relazione coi raggruppamenti.

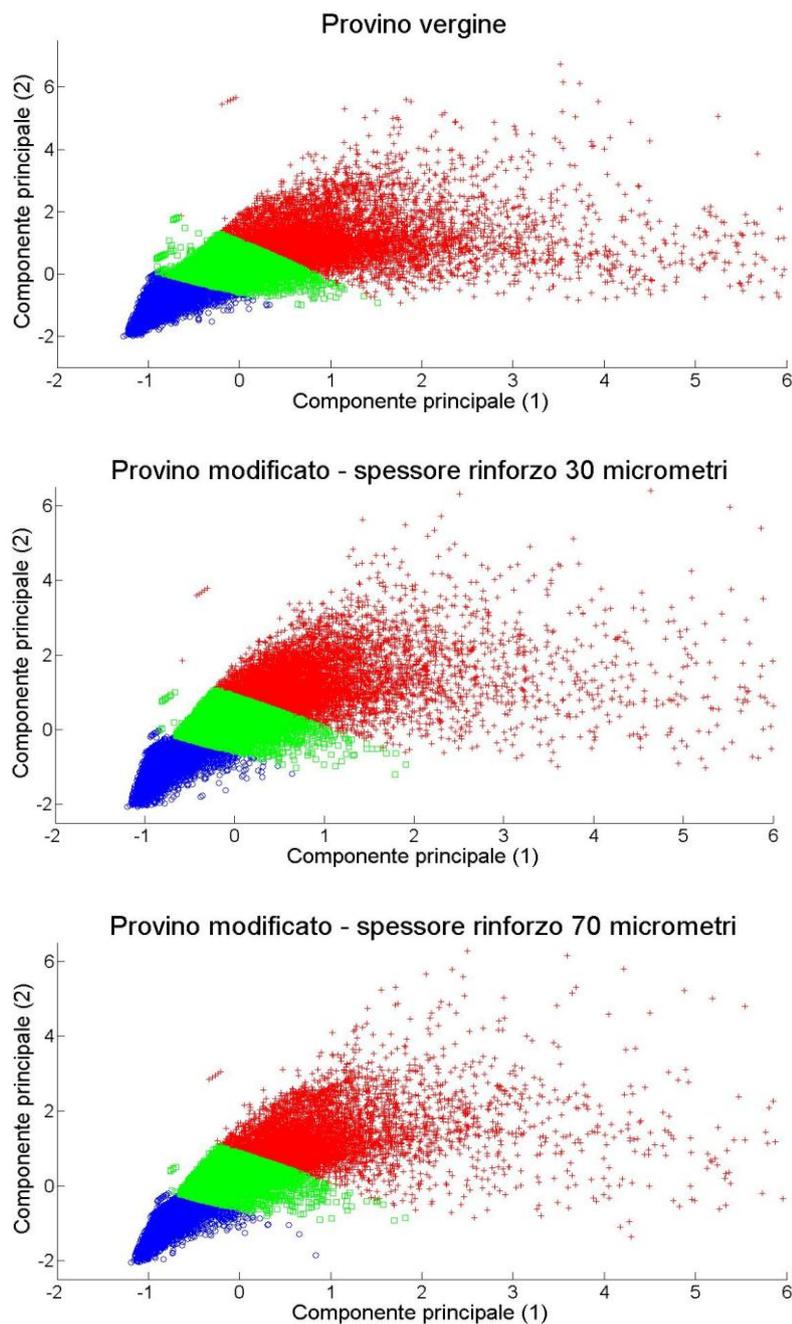


Fig. 3.6 – Partizioni ottenute utilizzando l' algoritmo Fuzzy c-means.

Dalla Fig. 3.6 si può pensare che i dati raccolti durante le prove siano sostanzialmente uguali in tutti e tre i casi, ma si sottolinea che da tale figura è molto difficile, se non impossibile, individuare il numero di dati per ogni provino e il numero di dati appartenenti a ciascun raggruppamento. Infatti i precedenti grafici sono stati esposti essenzialmente per far notare che i raggruppamenti sono distinti tra loro, soprattutto lungo la bisettrice del piano cartesiano formato dalle prime due componenti principali che, come spiegato in precedenza, si sono tenute in considerazione durante l'analisi di clustering.

Tenendo conto delle numerose ricerche svolte sulla delaminazione secondo modo I, si nota che i tre principali meccanismi di rottura sono: rottura della matrice, distacco delle fibre dalla matrice e rottura delle fibre. Questi meccanismi di rottura presentano, a causa della loro natura, valori diversi relativi ai parametri che caratterizzano i segnali. Analizzando attentamente le varianze e i range dei 6 parametri registrati durante le prove, si è notato che l'ampiezza delle onde acustiche è quella che determina maggiormente la differenza tra un raggruppamento e l'altro. In effetti, se si pensa ai modi di rottura sopra citati, viene anche naturale pensare che, per il tipo di materiale che interessa il meccanismo di rottura, l'ampiezza delle emissioni acustiche vari. Tramite questo parametro è dunque possibile relazionare i raggruppamenti ai vari meccanismi di rottura. Per fare ciò, si considerano gli studi svolti da alcuni ricercatori dove si dimostra che la frattura di una porzione di resina epossidica e la rottura di fibre di carbonio presentano emissioni acustiche caratterizzate da un'ampiezza, rispettivamente, più bassa e più alta. Un fattore importante che determina tale affermazione è il modulo elastico dei materiali considerati (molto diversi tra loro). Il distacco delle fibre dalla matrice presenta invece valori di ampiezza intermedi tra i due casi precedenti. In Fig. 3.7 si mostra come l'ampiezza caratterizzi i

raggruppamenti ottenuti. Le sovrapposizioni dei gruppi sono dovute al fatto che i raggruppamenti sono stati fatti utilizzando i dati ottenuti dall'analisi PCA e non direttamente dai dati registrati.

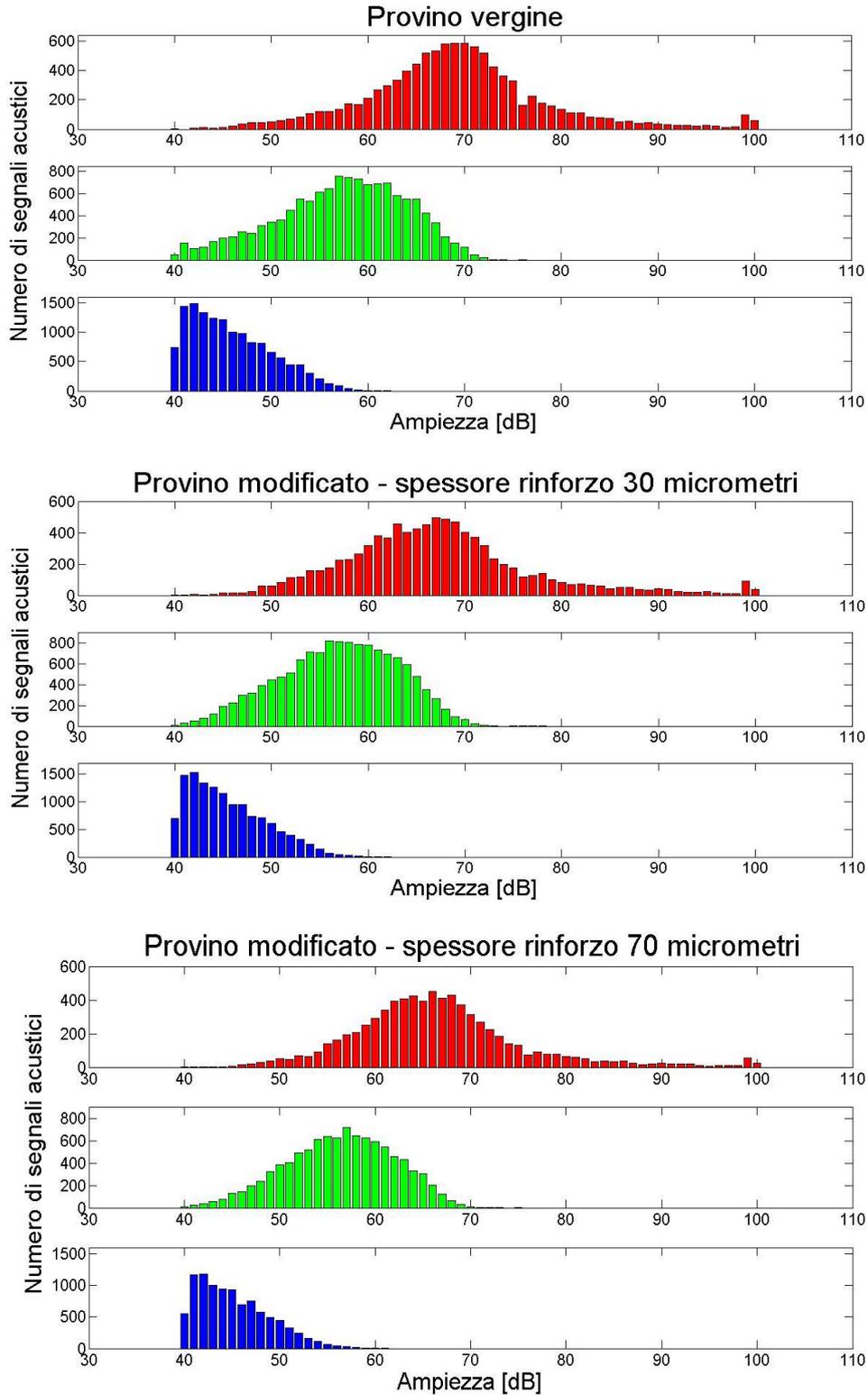


Fig. 3.7 – Distribuzione dei segnali di ogni raggruppamento secondo l'ampiezza.

Come ormai si è appreso il colore blu è associato ai segnali relativi alla rottura della matrice, il verde al distacco delle fibre dalla matrice e il rosso alla rottura delle fibre. Per evidenziare il fatto che i gruppi sono distinti anche considerando i dati originari (oltre a quelli trasformati tramite l'analisi PCA) si precisa che se si considera anche il numero di segnali corrispondente ad ogni valore di ampiezza, si nota che in corrispondenza delle zone di sovrapposizione un determinato gruppo presenta dei picchi, al contrario degli altri che presentano un minor numero di segnali.

Per capire in che quantità e in che ordine i segnali relativi ai diversi meccanismi di rottura si verificano durante le prove, si mostrano i grafici di Fig. 3.8. In questo modo sarà più chiaro in che modo avviene la delaminazione nei tre provini. E' immediato notare che, oltre a presentare un diverso sviluppo dei meccanismi di rottura, nei provini modificati si registra un numero inferiore di segnali acustici, soprattutto in quello con più materiale di rinforzo. Nel provino vergine la curva blu (quella che riguarda cioè i segnali relativi alla rottura della matrice) si presenta sempre sopra alle altre due, fino alla fine della prova. Questo significa che, in questo tipo di provino, il meccanismo di rottura appena citato è quello che si verifica maggiormente. La curva verde (segnali relativi al distacco fibre-matrice) rimane circa parallela a quella blu per quasi tutta la durata dell'esperimento, mentre quella rossa (segnali relativi alla rottura delle fibre) risulta molto simile alla verde per circa metà prova, in seguito vede una diminuzione della pendenza. Sebbene i provini rinforzati presentino una notevole differenza nel numero totale di eventi acustici registrati, lo sviluppo dei meccanismi di rottura risulta simile. In entrambe i casi infatti si nota che i meccanismi di rottura che si verificano principalmente sono la rottura della matrice e il distacco fibre-matrice. La curva blu e quella verde infatti si può dire che coincidano, mentre quella

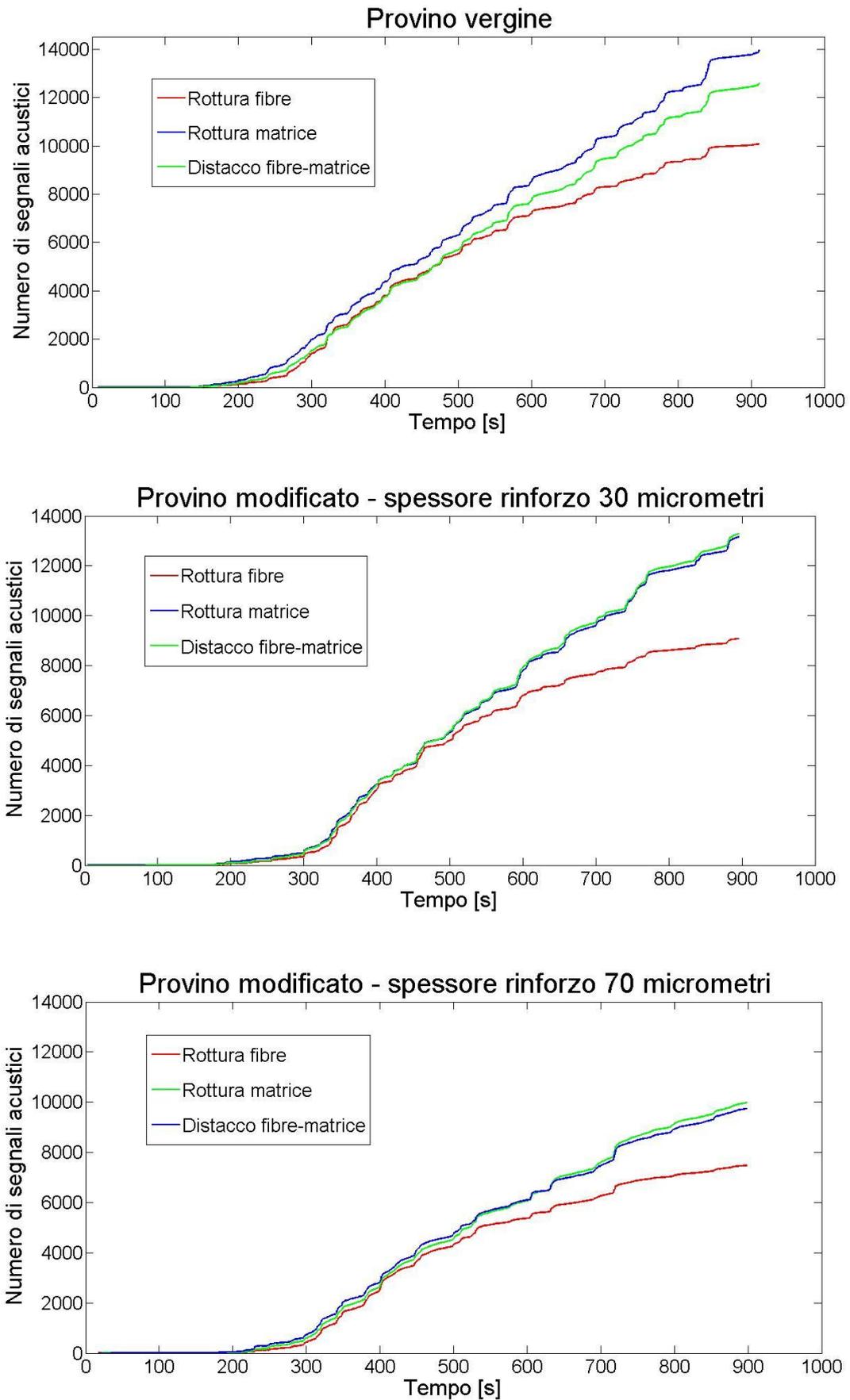
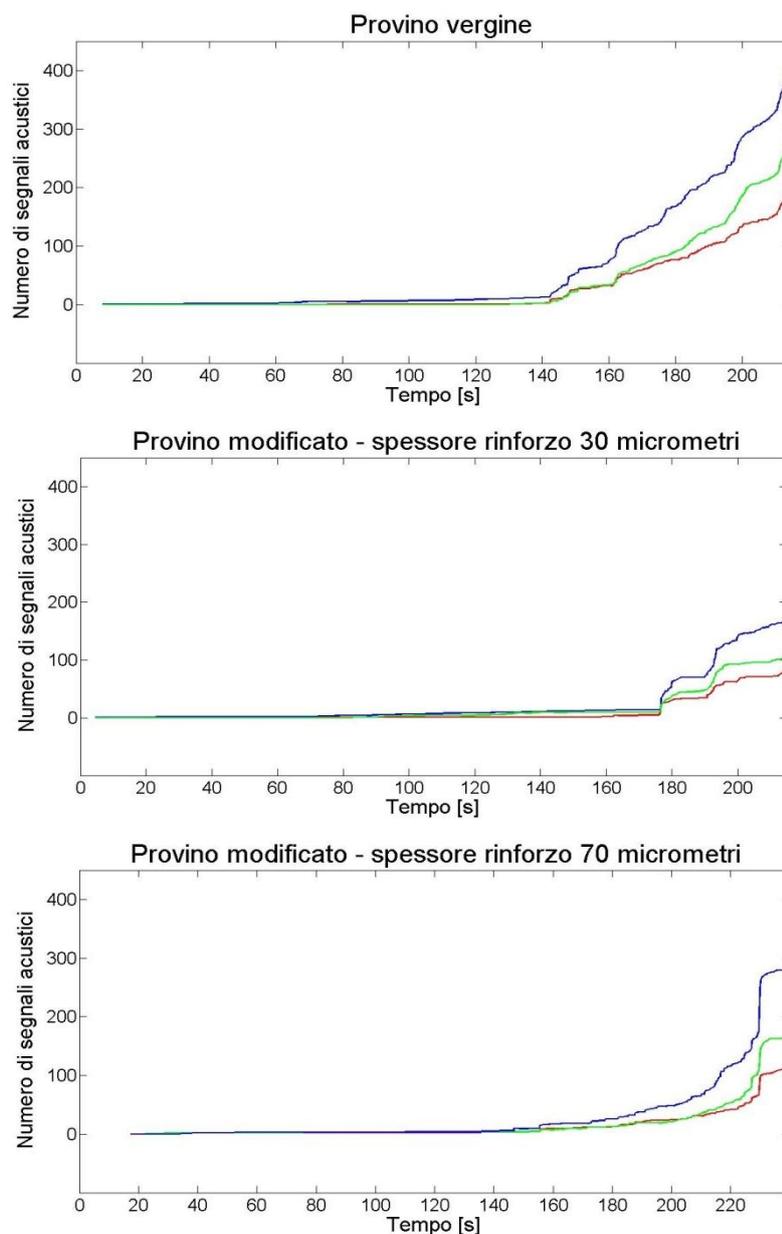


Fig. 3.8 – Sviluppo dei segnali acustici nel tempo relativi ai diversi meccanismi di rottura.

rossa dopo essere rimasta, in fase iniziale, molto vicina alle precedenti, presenta un'attenuazione della pendenza. Tale curva termina infine indicando un numero di segnali decisamente inferiore a quello relativo agli altri due modi di rottura. Ricordando che i provini presentano una pre-frattura costituita da un sottile film di Teflon, si precisa che le fasi iniziali delle prove cominciano sempre con le curve blu e verdi. In Fig. 3.9 sono mostrati degli ingrandimenti dei grafici precedenti, a dimostrazione del fatto appena menzionato.



*Fig. 3.9 – Ingrandimenti della fase iniziale dei grafici relativi allo sviluppo dei meccanismi di rottura.*

Considerando nuovamente i grafici riguardanti la sentry function, si analizza in seguito il modo con cui gli ultimi grafici si relazionano ad essi. Dalla Fig. 3.2 si nota che la delaminazione, nel provino vergine, avviene quando lo spostamento è pari a 3,3 mm, che corrisponde a un tempo  $t = 139$  s. Allo stesso modo si vede che nei provini modificati con uno strato di  $30\mu\text{m}$  e  $70\mu\text{m}$  di materiale di rinforzo la delaminazione avviene, rispettivamente, circa a 4,2 e 6 mm (corrispondenti a un tempo  $t = 167$  e  $t = 228$ ). Considerando i momenti in cui inizia la delaminazione secondo l'analisi della sentry function, si nota che corrispondono circa al momento in cui i grafici di Fig. 3.9 presentano un aumento consistente della pendenza delle curve. Tale fenomeno testimonia il fatto che gli eventi acustici iniziano a verificarsi in modo più frequente e consistente. Già a questo punto, quindi, si può dire che i risultati fin'ora esposti relativi al clustering confermano quelli ottenuti dalle analisi precedenti. Un fatto importante che si comprende facendo attenzione all'asse temporale dei grafici precedenti, è che l'inizio della delaminazione nei provini rinforzati, come confermato dalla curve colorate, è ritardato in modo considerevole. Prendendo in considerazione i provini modificati, l'assenza di una grande quantità di segnali acustici nel momento in cui nel provino vergine inizia la delaminazione testimonia che i fenomeni che causano l'inizio del cedimento dei provini vengono posticipati. Si ipotizza che le nanofibre partecipino a una redistribuzione degli stress interni presenti negli interstrati, contribuendo all'aumento dell'energia necessaria alla propagazione della frattura. Tale affermazione si basa sul fatto che, fino a circa metà prova, i provini rinforzati presentano le curve colorate molto vicine, al contrario del provino vergine che presenta la curva blu decisamente separata dalle altre.

In Tab. 3.2 sono riassunti i risultati relativi ai grafici di Fig. 3.8. Le percentuali degli eventi giocano un ruolo fondamentale nella

	Rottura matrice	Distacco fibre-matrice	Rottura fibre	Totale
Provino vergine	13956	12602	10108	36666
	38%	34%	28%	(0%)
Provino modificato - 30 $\mu$ m	13155	13277	9083	35515
	37%	37%	26%	-3%
Provino modificato - 70 $\mu$ m	9745	9983	7482	27210
	36%	37%	27%	-26%

*Tab. 3.2 – Quantità di segnali registrati per ogni gruppo e confronto.*

comprensione del modo con cui si propaga la delaminazione nei diversi provini. Come già anticipato, nel provino vergine i principali eventi acustici sono legati alla rottura della matrice (38% contro il 34% e il 28% degli altri modi di rottura). Nei provini modificati tale fenomeno cala sensibilmente, mentre gli eventi relativi al distacco fibre-matrice aumentano. Si hanno anche variazioni nella percentuale di eventi relativi alla rottura delle fibre, ma risultano talmente piccole che non meritano attenzione. Il provino modificato tramite l'introduzione dell'intreccio spesso 30 $\mu$ m presenta una leggera riduzione del numero totale di segnali acustici (-3%), mentre il provino modificato con una maggior quantità di PVDF presenta una notevole diminuzione di tale numero: -26%.

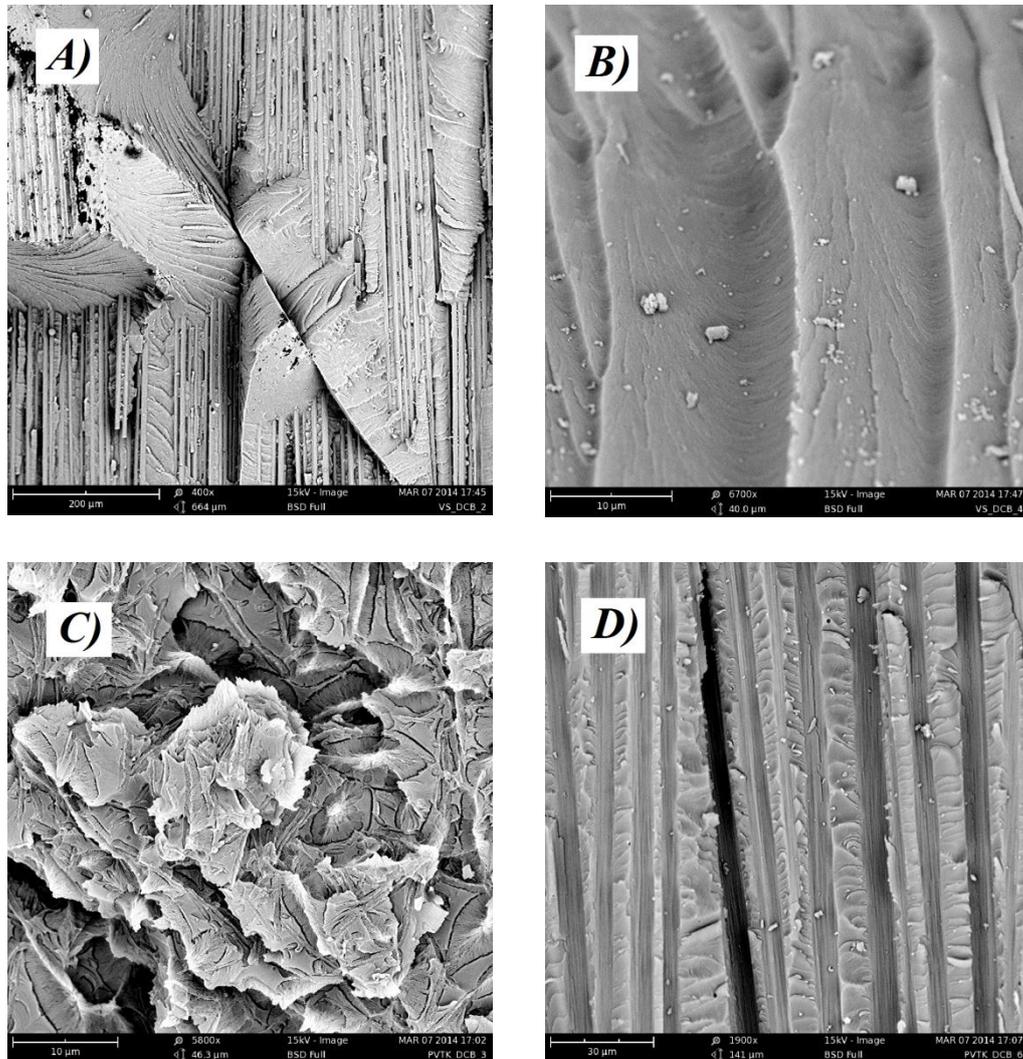
In seguito verrà spiegato il modo con cui la cricca avanza servendosi dei risultati del clustering. Nell'analisi del meccanismo di propagazione della frattura dei provini modificati, l'aumento degli eventi riguardanti il distacco delle fibre dalla matrice acquista una notevole importanza. Come già spiegato in precedenza, i provini sono composti da strati di fibra di

carbonio [0/90] con tessitura diagonale e si sa che la frattura non può propagarsi attraverso di essi (non per questo non si ha rottura di fibre, ma gli eventi relativi a questo modo di rottura sono, in percentuale, sempre più bassi di quelli relativi agli altri due gruppi). In tutti e tre i casi la cricca parte dalla matrice e, nel caso dei provini con matrice rinforzata, la frattura incontra una maggior resistenza nel propagarsi attraverso di essa. Considerando quindi i provini rinforzati, è per questo motivo che durante la propagazione la cricca tende a raggiungere l'interfaccia fibre-matrice in modo più facile e veloce, in quanto segue il percorso in cui serve meno energia per la propagazione. Raggiunta l'interfaccia fibre-matrice, la cricca può ritornare nella zona dove è presente solo la matrice (non può propagarsi nello strato di carbonio) in quanto l'energia con cui la matrice è attaccata alle fibre non è perfettamente uguale in tutto il provino. Questo perché la matrice non ha una composizione microscopicamente omogenea e le fibre non hanno una geometria microscopicamente perfetta. Appena la cricca reincontra una zona rinforzata all'interno della matrice essa torna all'interfaccia fibre-matrice (ovviamente se questo le richiede meno energia per la propagazione). Nei provini vergini la cricca, non incontrando una matrice rinforzata, tende a rimanere più tempo all'interno di essa. Questo spiega il perché nei provini tenacizzati la percentuale di eventi relativi alla rottura della matrice è inferiore e la percentuale di eventi relativi al distacco delle fibre dalla matrice è superiore ed è quella che varia di più (mentre la percentuale degli eventi relativi alla rottura delle fibre rimane pressochè invariata).

Come sperato i risultati di clustering hanno portato a una miglior comprensione del fenomeno della delaminazione, ma le micrografie SEM, esposte concludendo l'analisi svolta, hanno aggiunto informazioni importanti completando così lo studio svolto. La punta della cricca, durante il suo percorso, incontra zone di diversa natura all'interno dei

provini e, sebbene in tutti casi studiati rimane all'interno dei due strati di carbonio adiacenti il piano della pre-frattura, essa genera superfici di rottura con morfologie differenti. Si possono distinguere due casi: quello del provino vergine e quello dei due provini modificati (in quanto quest'ultimi presentano la stessa modalità di propagazione della frattura). Nel primo caso si nota una prevalenza di zone di frattura fragile, mentre le zone di frattura duttile risultano scarse. Tale morfologia sostiene i risultati ottenuti riguardanti l'energia necessaria alla propagazione in quanto, come è noto, la frattura fragile avviene con un minimo assorbimento di energia da parte del componente. Nel caso dei provini rinforzati invece, le zone di frattura duttile sono molto più diffuse e testimoniano la presenza di deformazioni plastiche durante le prove. In questo caso quindi, la punta della cricca necessita di un'energia maggiore per poter avanzare e la causa di questa tenacizzazione è da attribuire proprio al materiale di rinforzo utilizzato. Le zone di frattura fragile infatti si trovano in prossimità delle fibre di carbonio, in quanto proprio in queste zone vi è una presenza minima, se non nulla, di PVDF. Ciò è dovuto al fatto che, avendo posto l'intreccio di nanofibre tra due strati di preimpegnati, durante la fabbricazione dei provini il PVDF, sebbene raggiunge la fusione, non riesce a raggiungere la superficie delle fibre. A questo punto è bene precisare che anche se l'analisi di clustering ha mostrato un aumento del fenomeno di distacco delle fibre dalla matrice nei provini rinforzati, questo non smentisce le micrografie ottenute: in un caso sia la rottura della matrice sia il distacco fibre-matrice producono zone di frattura fragile, nell'altro si ha frattura fragile solo durante il meccanismo di distacco delle fibre. Di conseguenza, in quest'ultimo caso, le zone di frattura duttile risultano decisamente più estese di quelle del provino vergine. In seguito vengono riportate le micrografie SEM del provino vergine e di quello modificato tramite lo strato di

polivinilidenfluoruro spesso 70 $\mu\text{m}$ . E' immediato notare come le zone di frattura duttile presentano una superficie frastagliata e irregolare mentre le zone di frattura fragile presentano una superficie piú liscia con irregolarità orientate nel verso di propagazione della frattura.



*Fig. 3.10 – Morfologie delle zone di frattura: A) zona di frattura fragile nel provino vergine; B) ulteriore ingrandimento di una zona di frattura fragile nel provino vergine; C) zona di frattura duttile nel provino modificato (70 $\mu\text{m}$ ); D) zona di frattura fragile nel provino modificato (70 $\mu\text{m}$ ).*



# Conclusioni

Il lavoro svolto ha visto l'introduzione di nanofibre in PVDF in laminati compositi di fibra di carbonio e resina epossidica. I provini esaminati sono stati prodotti sovrapponendo 14 strati di tessuto di fibra di carbonio preimpregnato, inserendo nella mezzeria dei provini rinforzati strati di PVDF di diverso spessore. Si è notato che la quantità di materiale utilizzato per la tenacizzazione influisce fortemente sulle prestazioni meccaniche dei laminati e che, al contrario di ciò che è già stato pubblicato riguardo il rinforzo di matrici epossidiche tramite PVDF, l'utilizzo di questo polimero ha portato a benefici nella resistenza alla frattura di modo I. A supporto di tale conclusione vi è l'analisi condotta, la quale ha considerato lo studio dell'energia necessaria alla propagazione della frattura e dei meccanismi di rottura all'interno dei provini. Durante tutti i passaggi dell'analisi si è tenuto come riferimento il provino vergine, al quale sono stati comparati tutti i risultati ottenuti dai provini modificati. Un interessante scoperta è da attribuire al modo con cui, nei provini modificati, la frattura si propaga all'interno dell'interstrato. Tramite l'elaborazione dei segnali acustici è stato infatti possibile approfondire, oltre che l'inizio del fenomeno della delaminazione, i modi di rottura con cui i provini giungono al cedimento finale. Strumenti molto utili nell'analisi delle emissioni acustiche sono stati la sentry function, l'analisi delle componenti principali e l'algoritmo di raggruppamento Fuzzy C-means. Il riscontro con micrografie SEM delle superfici di rottura ha confermato che l'intera analisi è stata meticolosamente condotta, portando alla luce le opportunità che il polivinilidenefluoruro possiede nella tenacizzazione di matrici in laminati compositi. A tal proposito si pensi all'enormità di applicazioni in cui il polimero utilizzato

può portare a vantaggi in termini di proprietà meccaniche nei numerosi settori della meccanica. Passione e forte interesse nutriti dal sottoscritto nei confronti del settore automotive e aerospaziale, fanno sì che l'elaborato sia ancor più motivo di orgoglio e soddisfazione.



# Bibliografia

- [1] M. Hojo, S. Matsuda, M. Tanaka, S. Ochiai, A. Murakami, Mode I delamination fatigue properties of interlayer-toughened CF/epoxy laminates, *Composite Science and Technology*, Volume 66, Issue 55, 2006.
- [2] E. Fuoss, P.V. Straznicky, C. Poon, Effects of stacking sequence on the impact resistance in composite laminates – Part 1: parametric study. *Composite Structures*, Volume 41, Issue 1, 1998.
- [3] W.E. Howard, T. Gossard, R.M. Jones, M.J. Robert, Reinforcement of composite laminate free edges with U-shaped caps, *AIAA Paper*, 1986.
- [4] I.K. Partridge, D.D.R. Cartie, Delamination resistant laminates by Z-Fiber pinning: Part I manufacture and fracture performance, *Composites A-Applied Science and Manufacturing*, Volume 36, Issue 1, 2005.7
- [5] G. Tang, Y. Yan, X. Chen, J. Zhang, B. Xu, Z. Feng, Dynamic damage and fracture mechanism of three-dimensional braided carbon fiber-epoxy resin composites, *Materials & Design*, Volume 22, Issue 1, 2001.
- [6] Y.A. Dzenis, D.H. Reneker, United States patent 6265333: Delamination resistant composites prepared by small diameter fiber reinforcement at ply interfaces, 2001.
- [7] A. Formhals, US patent 1975504: Process and apparatus for preparing artificial threads, 1934.
- [8] A. Formhals, US patent 2160962: Method and apparatus for spinning (OCR), 1939.
- [9] K.H. Lee, H.Y. Kim, H.J. Bang, Y.H. Jung, S.G. Lee, The change

of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers, *Polymer*, Volume 44, Issue 14, June 2003.

[10] J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C. Beck Tan, The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, *Polymer*, Volume 42, Issue 1, 2001.

[11] H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker, Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*, Volume 40, Issue 16, 1999.

[12] Q. Yang, Z. Li, Y. Hong, Y. Zhao, S. Qiu, C. Wang, Y. Wei, Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform polyvinylpyrrolidone nanofibers with electrospinning. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, Volume 42, Issue 20, 2004.

[13] D.H. Reneker, I. Chun, Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning, *Journal of Nanotechnology*, Volume 7, Issue 3, 1996.

[14] C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, J. Sheng, Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats, *European Polymer Journal*, Volume 41, Issue 3, 2005.

[15] X. Yuan, Y. Zhang, C. Dong, J. Sheng, Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning, *Polymer International*, Volume 53, Issue 11, 2004.

[16] C.J. Buchko, L.C. Chen, Y. Shen, D.C. Martin, Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films, *Polymer*, Volume 40, Issue 26, 1999.

[17] M.M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Erman , Electrospinning of polyurethane fibers, *Polymer*, Volume 43, Issue 1, 2002.

- [18] C. Mituppatham, M. Nithitanakul, P. Supaphol, Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Volume 205, Issue 17, 2004.
- [19] P. Akangah, S. Lingaiah, K. Shivakumar, Effect of Nylon-66 nanofiber interleaving on impact damage resistance of epoxy/carbon fiber composite laminates, *Composite Structures*, Volume 92, Issue 6, 2010.
- [20] N.G. Yun, Y.G. Won, S.C. Kim, Toughening of epoxy composite by dispersing polysulfone particle to form morphology spectrum, *Polymer Bulletin*, Volume 52, 2004.
- [21] N.G. Yun, Y. G. Won, S. C. Kim, Toughening of carbon fiber/epoxy composite by inserting polysulfone film to form morphology spectrum, *Polymer*, Volume 45, Issue 20, September 2004.
- [22] S. Matsuda, M. Hojo, S. Ochiai, A. Murakami, H. Akimoto, M. Ando, Effect of ionomer thickness on mode I interlaminar fracture toughness for ionomer toughened CFRP, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 30, Issue 11, November 1999.
- [23] S.N. Yadav, V. Kumar, S. K. Verma, Fracture toughness behavior of carbon fiber epoxy composite with Kevlar reinforced interleave, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 132, Issues 1–2, July 2006.
- [24] W.Y.W. Doris, L. Lin, P.T. McGrail, T. Peijs, P. J. Hogg, Improved fracture toughness of carbon fiber/epoxy composite laminates using dissolvable thermoplastic fibers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 41, Issue 6, June 2010.
- [25] M.S. Sohn, X.Z. Hu, J.K. Kim, L. Walker, Impact damage

characterization of carbon fiber/epoxy composites with multi-layer reinforcement, *Composites Part B: Engineering*, Volume 31, Issue 8, 2000.

[26] A. Duarte, I. Herszberg, R. Paton, Impact resistance and tolerance of interleaved tape laminates, *Composite Structures*, Volume 47, Issues 1–4, December 1999.

[27] X.S. Yi, X.F. An, Effect of interleaf sequence on impact damage and residual strength in a graphite/epoxy laminate, *Journal of materials science*, Volume 39, 2004.

[28] W.H. Lu, F.S. Liao, A.C. Su, P.W. Kao, T.J. Hsu, Effect of interleaving on the impact response of a unidirectional carbon/epoxy composite, *Composites*, Volume 26, 1995.

[29] R.J. Varley, J.H. Hodgkin, D.G. Hawthorne, G.P. Simon, D. McCulloch, Toughening of a trifunctional epoxy system Part III. Kinetic and morphological study of the thermoplastic modified cure process, *Polymer*, Volume 41, Issue 9, April 2000.

[30] A.C. Garg, Y.W. Mai, Failure prediction in toughened epoxy resins, *Composites Science and Technology*, Volume 31, Issue 3, 1988.

[31] G. Li, P. Li, C. Zhang, Y. Yu, H. Liu, S. Zhang, X. Jia, X. Yang, Z. Xue, S. Ryu, Inhomogeneous toughening of carbon fiber/epoxy composite using electrospun polysulfone nanofibrous membranes by in situ phase separation, *Composites Science and Technology*, Volume 68, Issues 3-4, March 2008.

[32] J. Zhang, T. Yang, T. Lin, Phase morphology of nanofiber interlayers: Critical factor for toughening carbon/epoxy composites, *Composites Science and Technology*, Volume 72, Issue 2, 2012.

- [33] R. Palazzetti, A. Zucchelli, I. Trendafilova, The self-reinforcing effect of Nylon 6,6 nano-fibres on CFRP laminates subjected to low velocity impact, *Composite Structures*, Volume 106, December 2013.
- [34] R. Palazzetti, A. Zucchelli, C. Gualandi, M.L. Focarete, L. Donati, G. Minak, S. Ramakrishna, Influence of electrospun Nylon 6,6 nanofibrous mats on the interlaminar properties of Gr–epoxy composite laminates, *Composite Structures*, Volume 94, Issue 2, January 2012.
- [35] R. Palazzetti, X.T. Yan, A. Zucchelli, Influence of geometrical features of electrospun Nylon 6,6 interleave on the CFRP laminates mechanical properties, *Polymer Composites*, Volume 35, Issue 1, 2014.
- [36] F. Moroni, R. Palazzetti, A. Zucchelli, A. Pirondi, A numerical investigation on the interlaminar strength of nanomodified composite interfaces, *Composites Part B: Engineering*, Volume 55, 2013.
- [37] P. Akangah, S. Lingaiah, K. Shivakumar, Effect of Nylon-66 nanofiber interleaving on impact damage resistance of epoxy/carbon fiber composite laminates, *Composite Structures*, Volume 92, Issue 6, 2010.
- [38] J. Zhang, T. Lin, X. Wang, Electrospun nanofiber toughened carbon/epoxy composites: Effects of polyetherketone cardo (PEK-C) nanofiber diameter and interlayer thickness, *Composites Science and Technology*, Volume 70, Issue 11, October 2010.
- [39] K. Magniez., C. De Lavigne, B.L. Fox, The effects of molecular weight and polymorphism on the fracture and thermo-mechanical properties of a carbon-fiber composite modified by electrospun polyvinylidene fluoride membrane, *Polymer*, 2010.

## **Software utilizzati:**

Matlab R2009b – *Mathworks Inc.*

Microsoft Word 2007 – *Microsoft Corporation*