

UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Meccanica e Meccatronica

MATERIALI COMPOSITI PER IL MONITORAGGIO
DELL'INTEGRITÀ STRUTTURALE: ANALISI DELLE
PROPRIETÀ MECCANICHE ED ELETTRICHE

RELATORE: Ch.mo Prof. Marino Quaresimin

LAUREANDO: Alessandro Pino

ANNO ACCADEMICO: 2016/2017

Ringraziamenti

Innanzitutto: alla mia famiglia.

A mio Padre, che, nonostante la strada sembrasse già tracciata ed in discesa, mi ha spinto a seguire i miei sogni e la mia passione, elementi fondamentali per una vita fatta di soddisfazioni e soprattutto, felicità.

A mia Madre, che con la sua semplicità e la sua energia, mi ha fatto mantenere la rotta quando il mare era burrascoso, e mi ha spronato a correre quando volevo fermarmi a riprendere fiato.

A mia sorella Annachiara, esempio di duro lavoro, caparbietà e rigore, che mi ha trasmesso il suo amore per la scienza e la scoperta.

Ai miei nonni, ognuno fonte di saggezza, supporto e condivisione, la cui diversità è ricchezza.

Ad Alessandro e Giacomo: per aver condiviso con me momenti indimenticabili, nel bene e nel male, e per essermi stati accanto nonostante io sia sappia essere una persona "singolare".

A tutti quelli che mi sono stati vicino, e con uno sguardo o una parola, mi hanno dato un consiglio sincero o un insegnamento prezioso.

A coloro che si sono rivolti a me con frasi del tipo: "sei un bluff", "non andrai da nessuna parte" o "non combinerai mai nulla nella vita". Voi siete stati la forza che mi ha fatto arrivare al traguardo spingendo ancora più forte.

Al DTG. Non avrei mai pensato un giorno di essere qui a scrivere queste parole. Con il passare degli anni ho imparato ad apprezzare lo studio, lo stare in biblioteca fino a tarda ora o il semplice discorrere nel chiosco di San Nicola. Tutto questo non sarebbe stato possibile senza un substrato così favorevole.

Infine, ringrazio il mio relatore Prof. Marino Quaresimin, per avermi affidato un argomento di tesi innovativo e stimolante e per avermi messo sotto la guida di un Dottorando brillante e gentile quale Francesco Panozzo.

È stato un percorso intenso e ricco di molteplici emozioni, e Io sono stato felice di averlo affrontato assieme ad ognuno di Voi.

Sommario

Introduzione	1
Capitolo 1	1
Ricerca bibliografica	1
1.1 Gao L. et al, Sensing of Damage Mechanism in Fiber-Reinforced Composites under Cyclic Loading using Carbon Nanotubes [1].....	1
Experimental.....	1
Risultati sperimentali.....	2
1.2 Boger et al, Load and health monitoring in glass fibre reinforced composites with an electrically conductive nanocomposite epoxy matrix [2].....	4
Experimental.....	4
Risultati sperimentali.....	5
Capitolo 2	7
Attività sperimentale	7
2.1 Materiali utilizzati.....	7
2.1.1 Sistema resina/indurente	7
2.1.2 Fibre.....	8
2.2 Attrezzature utilizzate	8
2.2.1 Impianto di colata/pompaggio a vuoto	8
2.2.2 Stampi	9
2.3 Produzione dei provini.....	9
2.3.1 Stesura delle fibre e sacco a vuoto.....	9
2.3.2 Preparazione del sistema resina/indurente.....	10
2.3.3 Colata.....	11
2.3.4 Rifinitura.....	11
2.3.5 Preparazione elettrica.....	12
Capitolo 3	13
Caratterizzazione dei provini	13
3.1 Caratterizzazione Elettrica.....	13
3.1.1 Modalità di misurazione	13
3.1.2 Analisi dei risultati.....	14
3.2 Caratterizzazione Meccanico/Elettrica	15
3.2.1 Prova DCB.....	15
3.2.2 Prova di Trazione.....	19
Capitolo 4	26
Conclusioni e sviluppi futuri	26
Bibliografia	27

Introduzione

L'uso crescente negli ultimi anni di materiali compositi rinforzati attraverso fibre nelle applicazioni strutturali ha portato all'attenzione la necessità di poter monitorare la salute, sotto il profilo del danneggiamento, di queste strutture.

È stato stabilito che l'aggiunta di piccole quantità di nanoparticelle, come i nanotubi in carbonio (Carbon NanoTubes – CNTs), possano riuscire a determinare il danneggiamento anche minimo di un componente.

Essi infatti, possono modificare in maniera sensibile le proprietà meccanico-fisiche del materiale, senza alterare la bassa densità e ottima processabilità caratteristica dei polimeri.

Caratteristiche principali dei nanotubi in carbonio sono la elevata conducibilità termica ed elettrica, unita ad elevata rigidità e resistenza ma bassa densità.

In particolare si è visto che, essendo tali nanotubi circa tre ordini di grandezza più piccoli delle tradizionali fibre, essi possano rendere conduttivo un materiale che in origine non lo sia, come la fibra di vetro.

Questo tipo di materiale, “drogato” dalla presenza di nanotubi, è definito nanocomposito.

Per le notevoli potenzialità applicative, questo tipo di materiali sono visti con molto interesse in vari campi: da quello elettronico, a quello automotive od aerospaziale.

In questa tesi sarà approfondito l'uso di particolari fibre di vetro che, attraverso una particolare tecnica di additivazione con nanotubi di carbonio, presentano proprietà elettriche riscontrabili tradizionalmente in un semiconduttore.

Questo permette di poter ottenere informazioni in tempo reale su deformazione e danneggiamento senza dover ricorrere ad altri strumenti, come gli estensimetri, acquistando proprietà che sono definite come “self-sensing”, in altri termini diventando allo stesso tempo un sensore di deformazione o danneggiamento.

Molte componenti strutturali che sono realizzati in materiale polimerico rinforzati attraverso fibre (Fiber Reinforced Polymers-FRPs) sono progettati al fine di poter resistere ad un elevato livello di carico prolungato nel tempo.

Ciò comporta una progressiva diminuzione delle proprietà meccaniche, come la rigidità, a causa del danneggiamento.

È quindi fondamentale, al fine di poter incrementare il grado di affidabilità di queste strutture, possedere informazioni precise relative all'avanzamento in tempo reale del danneggiamento del componente stesso.

Già in passato si sono provati diversi metodi al fine di poter monitorare questo aspetto del componente: si possono annoverare infatti la variazione di resistenza elettrica nei compositi rinforzati attraverso fibra di carbonio o la variazione dell'indice di rifrazione di fibre ottiche inserite all'interno del materiale.

Se nel secondo caso lo scarso successo è dovuto alla bassa sensibilità del monitoraggio e alla presenza di un effetto di intaglio all'interno del materiale, nel primo lo scoglio più grande risiede nell'impossibilità di monitorare compositi aventi rinforzi in fibre isolanti, diversamente dalla fibra di carbonio, come le fibre di vetro o kevlar.

Nel nostro caso ci occuperemo di compositi avente matrice polimerica rinforzati attraverso fibre di vetro, le cui fibre sono ricoperte di nanotubi in carbonio al fine di variarne le proprietà elettriche, rendendole conducibili.

Al fine di poter illustrare le capacità e le potenzialità di self-sensing su questo tipo di materiali, sono state riportate alcune prove sperimentali tratte da letteratura.

L'attività sperimentale è stata invece volta a determinare l'efficacia o meno di questo tipo di nanomodificazione delle fibre al fine del monitoraggio, ed alle eventuali modificazioni sotto il punto di vista meccanico dovuto ad essa.

Il materiale è stato caratterizzato sotto il punto di vista elettrico, effettuando misure di conducibilità, e successivamente sotto il profilo meccanico; infine è stata ricercata una relazione tra queste due diverse proprietà, analizzando i dati ottenuti in laboratorio.

Capitolo 1

Ricerca bibliografica

In questo capitolo riporteremo gli aspetti di delle varie attività sperimentali eseguite da molteplici ricercatori riguardanti il self-sensing di provini in materiale nanocomposito.

Forniremo quindi una panoramica sul tipo di materiali ed attrezzature utilizzate più frequentemente e dei risultati sperimentali degni di nota.

1.1 Gao L. et al, Sensing of Damage Mechanism in Fiber-Reinforced Composites under Cyclic Loading using Carbon Nanotubes [1]

In questa pubblicazione vengono trattate le proprietà di damage sensing di provini in materiale nanocomposito cross-ply trifasici epoxy-glass fiber-CNT, determinando la variazione di resistenza elettrica in relazione alla deformazione, durante prove di trazione statiche e cicliche.

Al fine di misurare la crack density, viene effettuata una replica superficiale del provino durante le prove cicliche.

Experimental

I materiali che sono stati utilizzati durante queste prove sperimentali comprendono una resina epossidica EPON 862, indurente EPIKURE W (Hexion Specialty Chemicals), e fibre di vetro di tipo E.

I nanotubi che sono stati utilizzati sono del tipo MWCNT (multy wall carbon nanotubes) in una percentuale pari allo 0.5 wt.%.

Relativo agli stessi, sono stati forniti con una purezza superiore al 95% ed utilizzati senza alcun tipo di ulteriore modificazione.

I laminati cross-ply hanno una sequenza di laminazione $[0,90_n,0]$ con n pari a 1,2,5.

Al fine di isolare elettricamente il provino rispetto agli strumenti, sono state incollate delle tab in GFRP ai due estremi del provino, mentre per facilitare le misure di resistenza elettrica si è applicata una vernice a base di argento sempre alle due estremità del provino, fissando i cavi sopra queste zone.

La velocità di deformazione durante la prova di trazione è stata costante e pari ad un valore di $1.27 \frac{mm}{min}$. Durante le prove di tipo ciclico è stata utilizzata la stessa velocità di deformazione, ed il carico è stato aumentato di 444 N ad ogni ciclo sino a rottura.

La deformazione è stata misurata attraverso un estensimetro resistivo, ed il carico massimo è stato mantenuto per circa 7 minuti, al fine di poter eseguire una replica superficiale ed individuare la quantità di cricche formatesi nel campione.

Risultati sperimentali

La Figura 1 riporta il grafico relativo ad una prova di trazione ciclica effettuata su un laminato cross-ply, dove in ascissa è riportato il tempo.

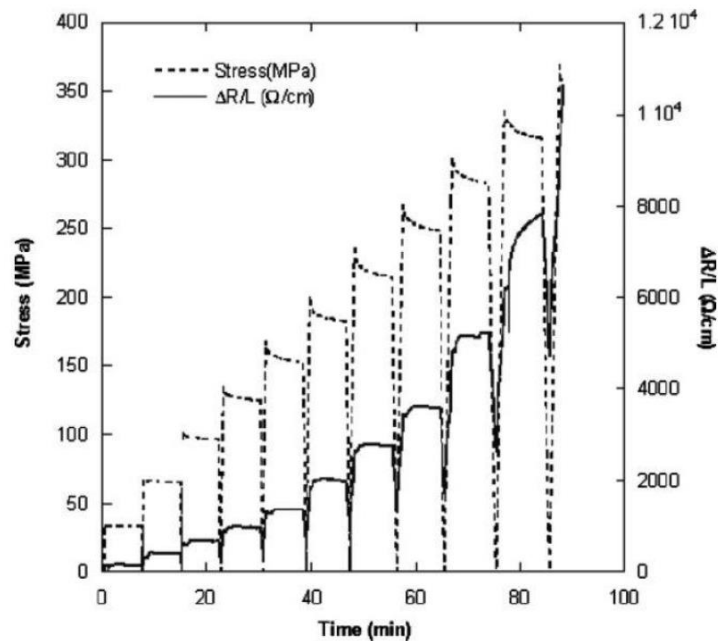


Figura 1 – Risultati di una prova a trazione ciclica per un laminato cross-ply [1]

Insieme alla curva $\sigma - t$, è stato riportato l'andamento della grandezza $\frac{\Delta R}{L}$: notiamo che oltre un certo numero di cicli, anche se il carico è nullo, la resistenza è diversa da zero.

Ciò è correlabile ad un fenomeno di danneggiamento irreversibile, come la formazione di cricche e delaminazioni.

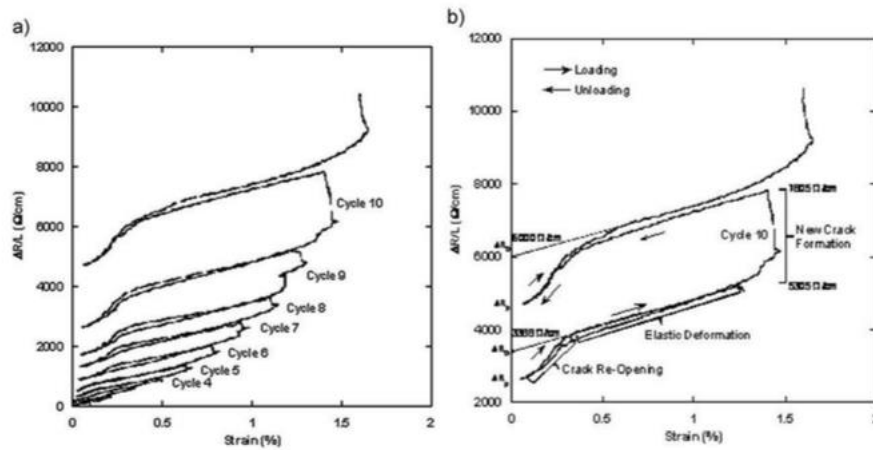


Figura 2 – (a) curva resistenza/deformazione mostra isteresi durante i vari cicli (b) analisi del singolo ciclo [1]

In Figura 2 è possibile notare la variazione di resistenza conseguentemente all'aumento di deformazione del provino: anche in questa immagine è possibile notare l'aumento di resistenza irreversibile.

È possibile notare come, in prossimità della deformazione nulla del provino, la resistenza cali con pendenza più elevata: ciò è imputabile alla chiusura delle cricche formatesi durante i cicli precedenti.

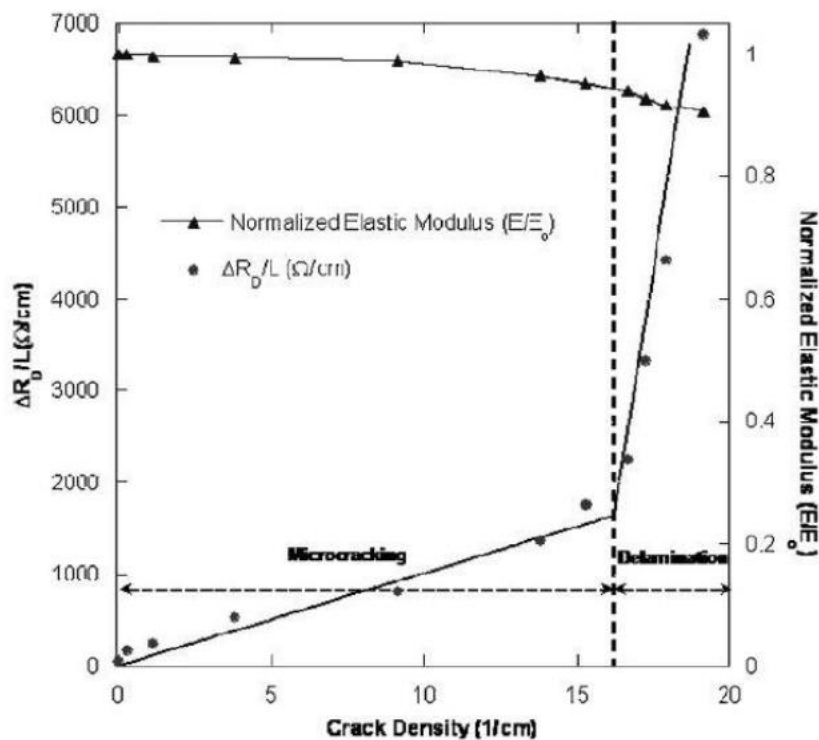


Figura 3 – Variazione di resistenza elettrica e modulo elastico in funzione della crack density per un laminato [0,90,0], [1]

In Figura 3 è possibile notare come, nonostante la crack density aumenti in maniera considerevole, il modulo elastico totale del laminato subisca variazioni contenute, anche dopo la formazione di delaminazioni.

Da ciò possiamo quindi dedurre che la variazione della rigidità di un laminato non è un buon indicatore relativamente al danneggiamento di un componente.

1.2 Boger et al, Load and health monitoring in glass fibre reinforced composites with an electrically conductive nanocomposite epoxy matrix [2]

In questa pubblicazione vengono riportati i risultati relativi a prove effettuate su compositi in fibra di vetro aventi matrice epossidica, modificati attraverso l'aggiunta di nanoparticelle come carbon black e nanotubi in carbonio nella matrice.

Sono state effettuate prove elettriche e meccaniche simultaneamente al fine di evidenziare le proprietà di self sensing di questi compositi: in particolare sono state effettuate prove per valutare la resistenza interlaminare uniti a test di trazione statici e ciclici.

Experimental

I materiali constano di una resina epossidica Araldite LY 556, indurente Aradur 917 e fibre di vetro unidirezionali.

I materiali sono stati nanoadattati con lo 0.3wt.% utilizzando nanoparticelle come DWCNT (double wall carbon nanotubes), MWCNT (multy wall carbon nanotubes) e Carbon black.

I laminati hanno un volume di fibre pari al 35% e la sequenza di laminazione è [0,+45,90,-45,+45,90-45,0].

Alle superfici dei provini è stata applicata una vernice a base di argento al fine di renderle conduttive; per ciascun tipo di prova sono state realizzate misure di resistenza in direzione longitudinale è attraverso lo spessore.

Risultati sperimentali

Al fine di valutare l'interlaminar shear stress (ILSS), sono stati realizzati dei test secondo la norma ASTM D-2344: è possibile notare come i provini che utilizzino una matrice nanomodificata presentino un ILSS superiore rispetto a quelli che utilizzano resina base.

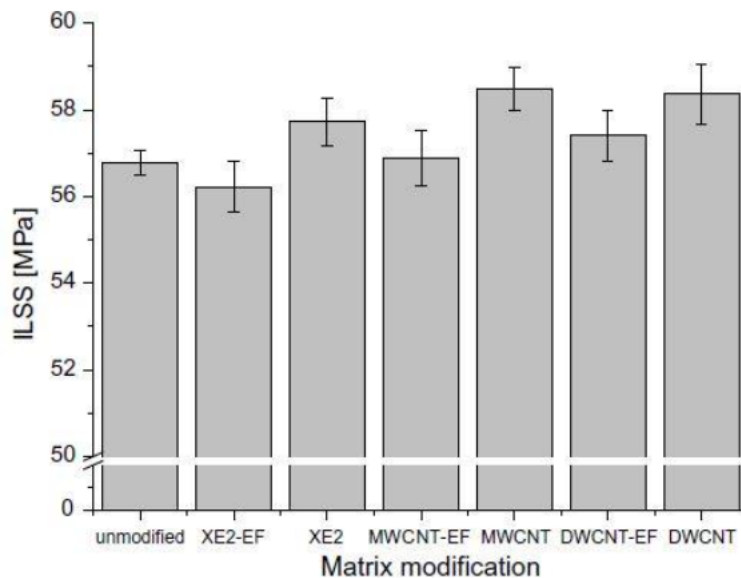


Figura 4 ILSS del materiale nanomodificato (EF=electric field) [2]

Durante lo svolgimento di questa prova sono state effettuate misure di resistenza lungo la direzione longitudinale e trasversale, senza applicare estensimetri al provino al fine di non influenzare la misura.

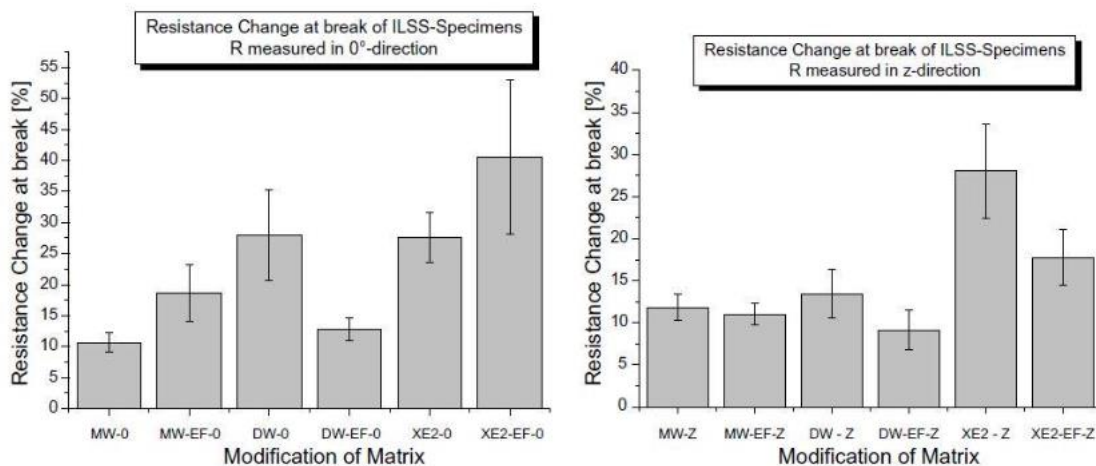


Figura 5 – Aumento di resistenza al momento della delaminazione per i vari materiali [2]

Dalle Figure 4 e 5 è possibile notare il differente aumento di resistenza lungo le direzioni 0° e z alla delaminazione dei provini: ciò è spiegabile con l'interruzione dei percorsi conduttivi all'interno della matrice.

La misura della resistenza lungo z si è resa necessaria dal momento in cui la delaminazione non è un fenomeno localizzato ma si propaga lungo lo spessore.

Sono stati realizzati dei test a tensione incrementale su di un provino avente matrice rinforzata con lo 0.3 wt.% di MWCNT. Il campione è stato sottoposto a cicli di trazione con velocità di deformazione costante, ed a ogni ciclo è stata aumentata la deformazione massima, per poi essere riportata a zero.

In questo caso la resistenza è stata misurata lungo l'asse z del provino.

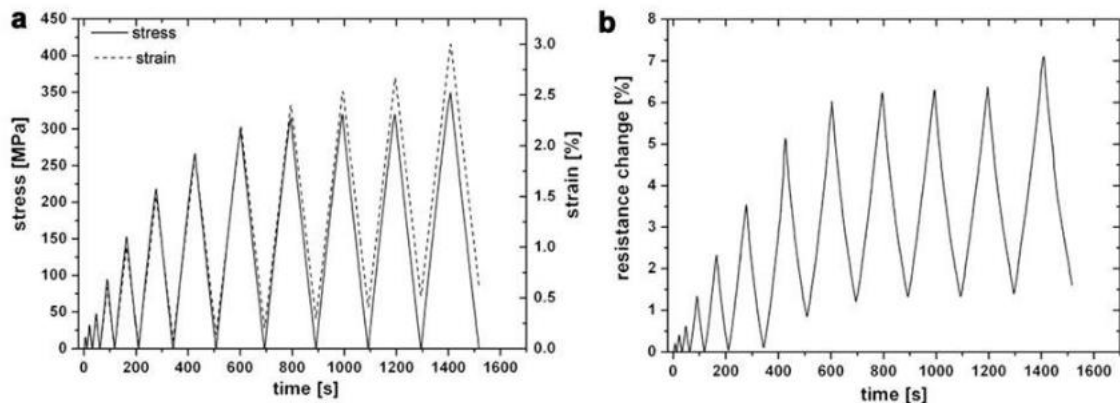


Figura 6 – (a) Tensione e deformazioni misurate (b) Variazione di resistenza Elettrica [2]

È facilmente notabile che la resistenza elettrica vari con la deformazione del provino, e che al quinto ciclo, la resistenza elettrica a provino scarico sia diversa da quella iniziale: ciò è dovuto alla deformazione residua visibile in Figura 6.

Capitolo 2

Attività sperimentale

L'aspetto più importante di questa tesi consiste nell'attività sperimentale: dalla produzione fino al test dei provini realizzati.

Verrà quindi illustrato il metodo di produzione di un laminato in fibra di vetro attraverso il processo liquido di infusione, la preparazione dei provini al fine di poterne misurare le proprietà elettriche e meccaniche e le procedure atte alla misurazione di tali proprietà.

2.1 Materiali utilizzati

2.1.1 Sistema resina/indurente

I provini realizzati in laboratorio sono stati realizzati utilizzando un sistema epossidico bicomponente composto da resina EC157 ed indurente W152LR, entrambi prodotti da ELANTAS Italia Srl, con rapporto 100:30.

Le proprietà tipiche del sistema resina indurente sono state riassunte nella tabella 1:

Tabella 1 Caratteristiche tipiche del sistema EC 157/W 152 LR [3]

Caratteristiche tipiche del sistema resina/indurente (cura a 72h a TA + 8h a 60°C)		
Proprietà	Valore	Unità di misura
Densità a 25°C	1.08 – 1.12	g/ml
Tempo di utilizzo a 25°C	40 – 50	min
Temperatura di transizione vetrosa (Tg)	56 – 62	°C
Temperatura di esercizio massima	90	°C
Modulo di elasticità a flessione	3200 – 3600	MPa
Resistenza a trazione	67 – 75	MPa
Deformazione a rottura	6.0 – 8.0	%

2.1.2 Fibre

Le fibre di vetro grezze sono prodotte dalla Gurit, e sono il modello UT-E500. In Tabella 2 sono riportate le caratteristiche salienti:

Tabella 2 – Caratteristiche tipiche delle fibre grezze [4]

Caratteristiche tipiche della fibra		
Proprietà	Valore	Unità di misura
Larghezza	500	mm
Stile	Unitex unidirezionale	
Grammatura	500	g/m ²
Tipo di fibra primaria	Vetro E	

Queste sono state nanomodificate dal CSM (Composite and Smart Materials Lab) facente parte del dipartimento di Ingegneria dei Materiali dell'Università di Ioannina, tramite una tecnica di innesto chimico dei MWCNTs sulle fibre di vetro.

La figura 7 rappresenta un riassunto delle principali reazioni chimiche facenti parte del processo:

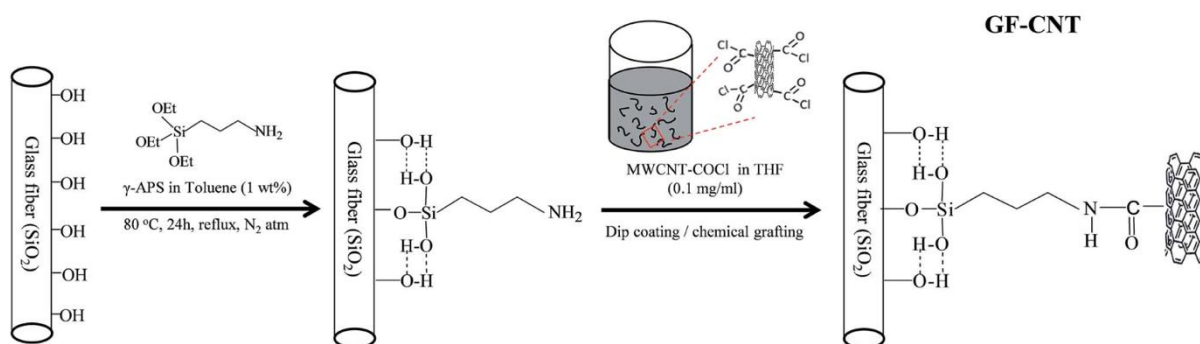


Figura 7 – Illustrazione schematica delle reazioni atte al deposito dei MWCNTs sulle fibre di vetro. [5]

2.2.1 Impianto di colata/pompaggio a vuoto

All'interno del laboratorio è presente un impianto di aria compressa: esso è utilizzato ai fini di creare il vuoto all'interno del sacco dove è presente lo stampo e di svolgere la colata della resina all'interno dello stampo, ove sono presenti le fibre di vetro nanomodificate.

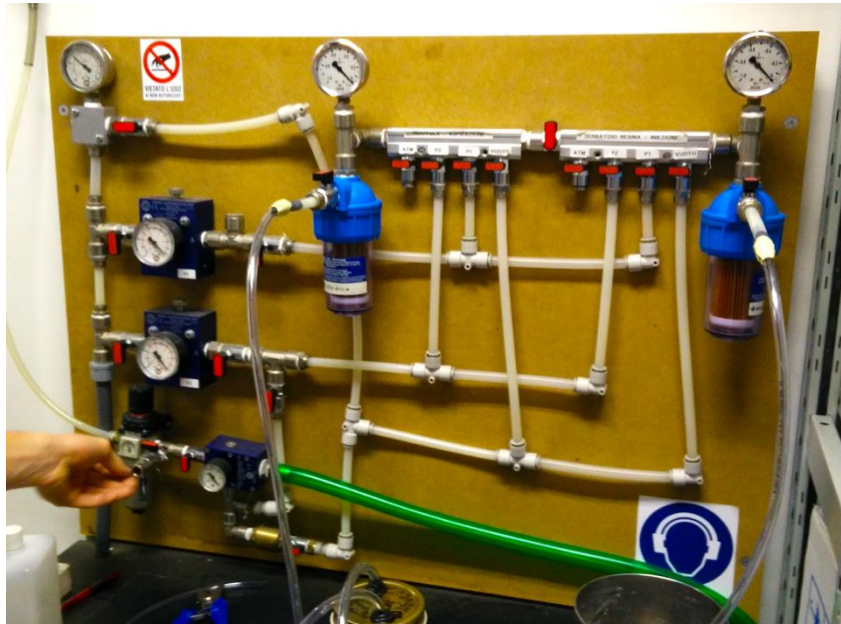


Figura 8 – Impianto di pompaggio.

2.2.2 Stampi

Al fine della realizzazione dei provini è stato utilizzato uno stampo piano in vetro avente le dimensioni di 300x250mm. Da questo è stato possibile ricavare 9 provini di forma rettangolare.

2.3 Produzione dei provini

2.3.1 Stesura delle fibre e sacco a vuoto

La produzione dei provini incomincia con il taglio delle fibre a misura e la stesura delle stesse sullo stampo in vetro, su cui precedentemente era stato posto uno strato di peel-ply.

È stata individuata una zona in cui porre del film distaccante tra gli strati di fibre per la produzione dei provini da sottoporre alla prova DCB.

Successivamente su di questi è stata posta la rete per infusione, unita ai tubi forati atti a far scorrere la resina sulle fibre.

Infine lo stampo è stato posto all'interno del sacco a vuoto, che è stato chiuso attraverso l'utilizzo del butilene.



Figura 9 – Procedimento del sacco a vuoto.

2.3.2 Preparazione del sistema resina/indurente

La resina è stata miscelata sotto cappa, al fine di non respirare vapori tossici: resina ed indurente erano in rapporto 100:30, e sono stati preparati circa 500g di miscela.

Attività importante al fine della riuscita del processo di infusione è il degasaggio: la resina infatti, durante la fase di miscelazione meccanica comporta un inglobamento di bolle d'aria.

Se il gas intrappolato non viene efficacemente rimosso, il provino presenterà un elevato numero di vuoti, che comporterà una evidente diminuzione delle proprietà meccaniche.

In figura 10 è rappresentato l'impianto utilizzato in laboratorio per il degasaggio.

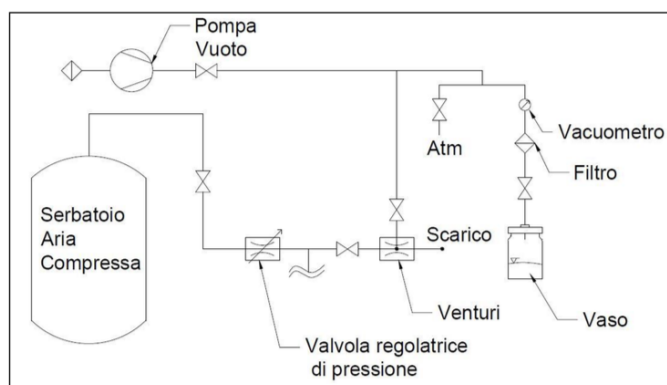


Figura 10 – Schema impianto di degasaggio.

2.3.3 Colata

Dopo aver effettuato l'importante fase di degasaggio della resina, sarà possibile effettuare la colata della resina all'interno dello stampo: essa sarà preceduta dalla formazione del vuoto all'interno del sacco.

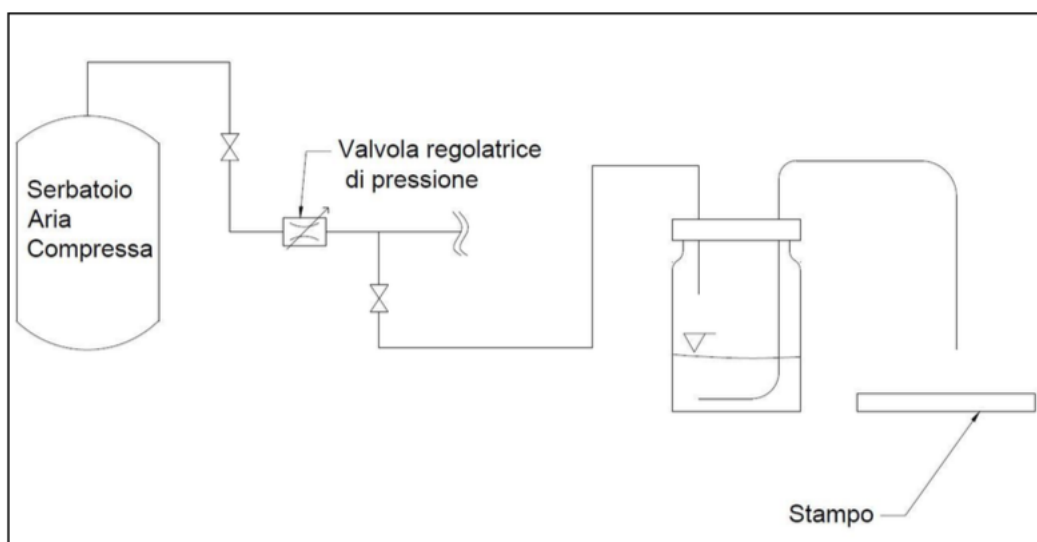


Figura 11 – Schema impianto del vuoto.

La colata viene svolta attraverso lo stesso impianto di aria compressa utilizzato per il degasaggio: la resina viene spinta a risalire lungo la tubazione flessibile applicando una pressione al contenitore nel quale è contenuta, e da tale tubazione giungerà allo stampo dove infonderà le fibre. Successivamente la resina eccedente sarà recuperata attraverso un ulteriore contenitore definito come "trappola".

La fase di colata è stata seguita da una fase di cura a temperatura ambiente per circa 72h e di 8h a 60° C in forno.

2.3.4 Rifinitura

Al fine di diminuirne la rugosità superficiale, i provini sono stati sottoposti a lucidatura tramite dischi abrasivi. A tale scopo è stata utilizzata una lappatrice a disco rotante, utilizzando carte di diverso grado.

Essendo la resina non conduttiva, si è posta particolare attenzione alla rimozione dello strato superficiale sulle facce dei provini, al fine di mettere in evidenza le fibre.

Per quanto riguarda i provini di tipo Cross-Ply, essi sono stati lucidati con particolare attenzione e dedizione sulle superfici laterali, al fine di poter eseguire poi un'analisi microscopica.

2.3.5 Preparazione elettrica

Dopo la fase di lucidatura, in determinate zone dei provini è stata applicata della vernice a base di argento, su cui successivamente verranno posti gli elettrodi: ciò è stato necessario al fine di ridurre la resistenza di contatto tra provino ed elettrodo.

Sopra tali zone argentate sono state applicate delle strisce adesive ramate, su cui poi verranno saldati gli elettrodi.

Quindi si è preparati dei cavi a misura, applicati dei faston ad una delle estremità di essi e saldati sulle strisce ramate sull'altra estremità.

Successivamente si è ricoperto con del film adesivo termoresistente le zone in cui sono presenti gli elettrodi.

Capitolo 3

Caratterizzazione dei provini

3.1 Caratterizzazione Elettrica

3.1.1 Modalità di misurazione

Al fine di compiere le misure di conducibilità sui provini realizzati è stato utilizzato un sourcemeeter Keithley SMU 2604b: tale apparecchiatura combina al suo interno un voltmetro, un amperometro ed una sorgente controllata in tensione o corrente.

Esso è inoltre in grado di elaborare i segnali misurati e di fornirli a schermo in maniera diretta.

Le specifiche tecniche sono riportate in tabella 3:

Tabella 3 – Specifiche Sourcemeeter [6]

Sourcemeeter Keithley 2604b			
Range	Risoluzione	Accuratezza	Rumore
Accuratezza Generatore di corrente			
100.000 nA	2 pA	0.06% + 100pA	5 pA
1.00000 μ A	20 pA	0.03% + 800pA	25 pA
Accuratezza Voltmetro			
2.000000 V	10 μ V	0.02% + 350 μ V	
20.00000 V	100 μ V	0.015% + 5mV	
Accuratezza Amperometro			
100.000 nA	1 pA	0.06% + 100 pA	
1.00000 μ A	10 pA	0.025% + 500 pA	

Al fine di poter eliminare discostamenti dal valore reale di resistenza del provino, dovuto alle resistenze di contatto degli elettrodi e dei cavi di alimentazione, si è provveduto con la misurazione della resistenza a quattro terminali, secondo lo schema riportato in figura 12:

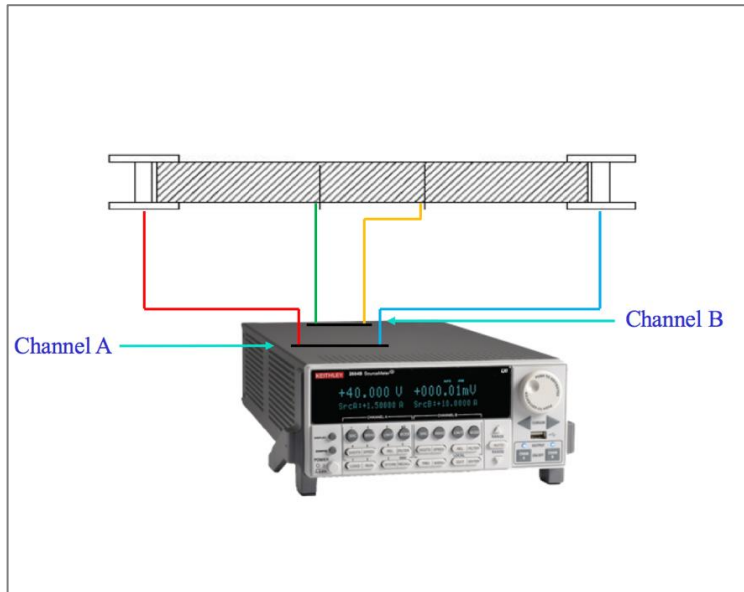


Figura 12 – Schema di cablaggio provino/sourcemeeter.

Come è possibile notare, il canale A è collegato agli elettrodi agli estremi del provino, mentre il canale B agli elettrodi posti al centro del provino.

3.1.2 Analisi dei risultati

Tabella 4

0°	
σ_1 [S/m]	$\sigma_m + \text{St.dev}$ [S/m]
1,43E+00	1,55E+00 ± 1,48E-01
1,57E+00	
1,73E+00	
1,37E+00	
1,71E+00	
1,49E+00	

Tabella 5

90°	
σ_2 [S/m]	$\sigma_m + \text{St.dev}$ [S/m]
7,01E-02	7,15E-02 ± 2,06E-03
7,30E-02	

Tabella 6

Spessore	
σ_z [S/m]	$\sigma_m + \text{St.dev}$ [S/m]
2,73E-03	3,39E-03 ± 9,27E-04
4,70E-03	
4,02E-03	
2,56E-03	
2,93E-03	

Come era possibile prevedere, la conducibilità è maggiore lungo la direzione delle fibre, ovvero quella a 0°, in virtù della nanomodificazione delle stesse.

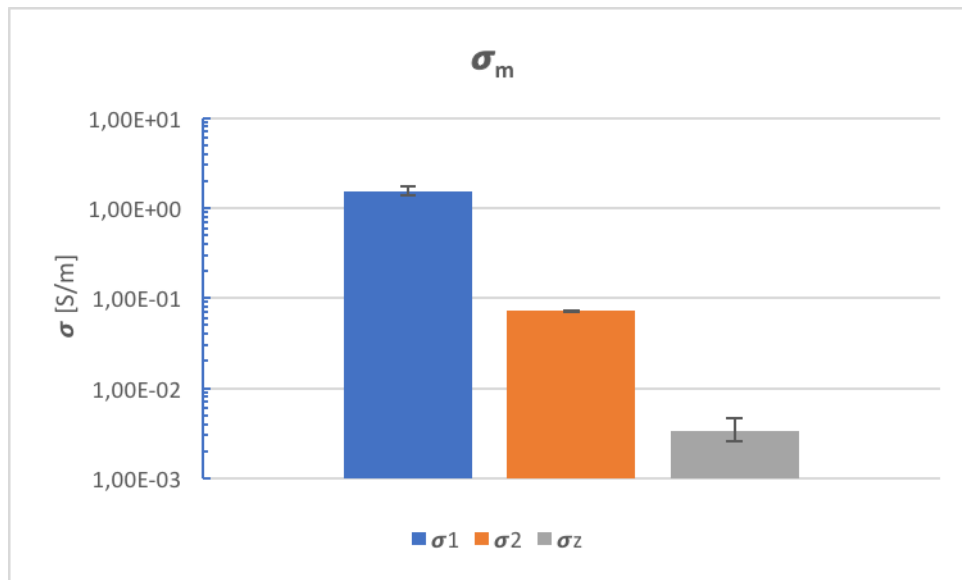


Figura 13 – Confronto della conducibilità nelle varie direzioni.

3.2 Caratterizzazione Meccanico/Elettrica

Sono state eseguite delle prove di tipo meccanico al fine di poter correlare la variazione delle proprietà meccaniche, come la rigidità, o il danneggiamento del provino alla variazione delle proprietà elettriche, come la conducibilità.

3.2.1 Prova DCB

Generalmente la prova DCB (Double Cantilever Beam) permette di determinare le caratteristiche di tenacità interlaminare di un provino in materiale composito. Nel nostro caso questa tipologia di test verrà utilizzata al fine di correlare l'avanzamento della cricca in direzione longitudinale e l'aumento di resistenza elettrica del provino.

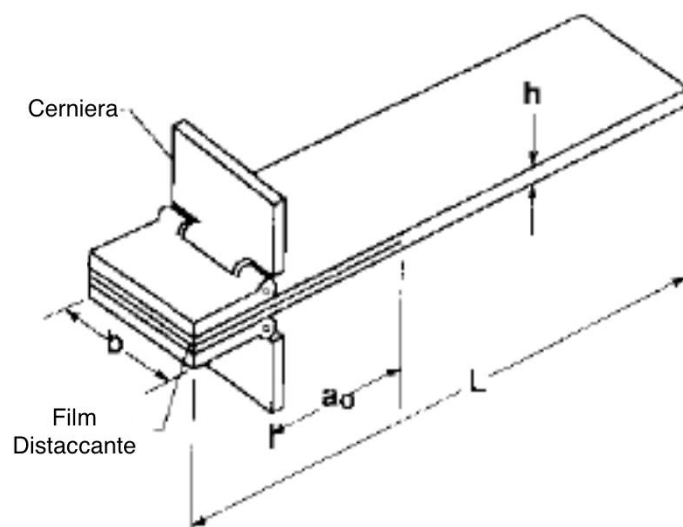


Figura 14 – Schema prova DCB.

L'applicazione del carico avviene attraverso l'impiego di cerniere che, vincolati alla macchina di prova, permettono di allontanare le due semitravi ad una velocità definita in un intervallo compreso tra 1 e 5mm/min.

Nel nostro caso è stata scelta una velocità di allontanamento di circa 2mm/min. Le cerniere permettono la rotazione degli estremi caricati del provino, evitando l'introduzione di momenti flettenti concentrati al fine di mantenere il provino orizzontale durante la prova.

Al provino è stata applicata una striscia millimetrata al fine di poter misurare precisamente l'avanzamento della cricca, ed a determinati intervalli di tempo la prova è stata interrotta per poter effettuare delle fotografie del provino.

Dopo aver interrotto la prova ed aver effettuato le fotografie, il provino è stato scaricato e riportato alle condizioni iniziali.

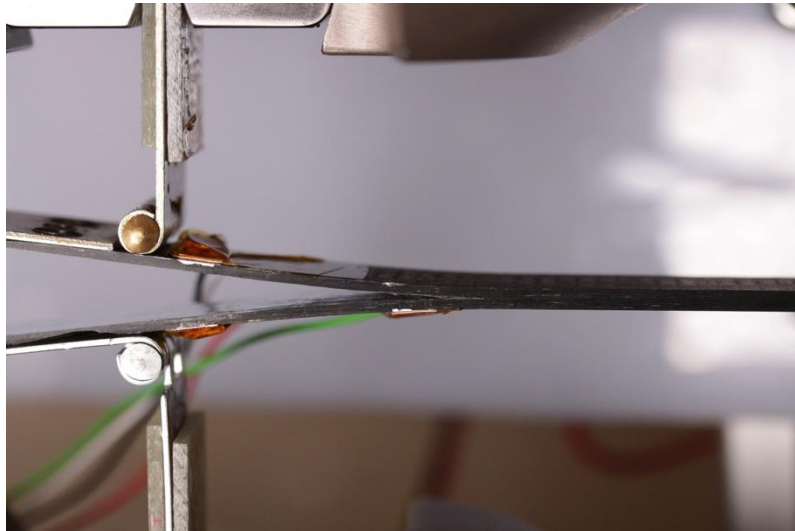


Figura 15 – Provino in macchina, test DCB.

Inoltre il provino è stato cablato e collegato al sourcemeter, in modo tale da poter misurare la resistenza durante l'avanzamento della prova.

La macchina di trazione utilizzata è una MTS Mini Bionix 858 ad azionamento oleodinamico.

In seguito è riportato l'andamento della resistenza e dello spostamento in relazione al tempo del provino PG-01, al fine di poter rappresentare l'andamento della prova (Figura 16).

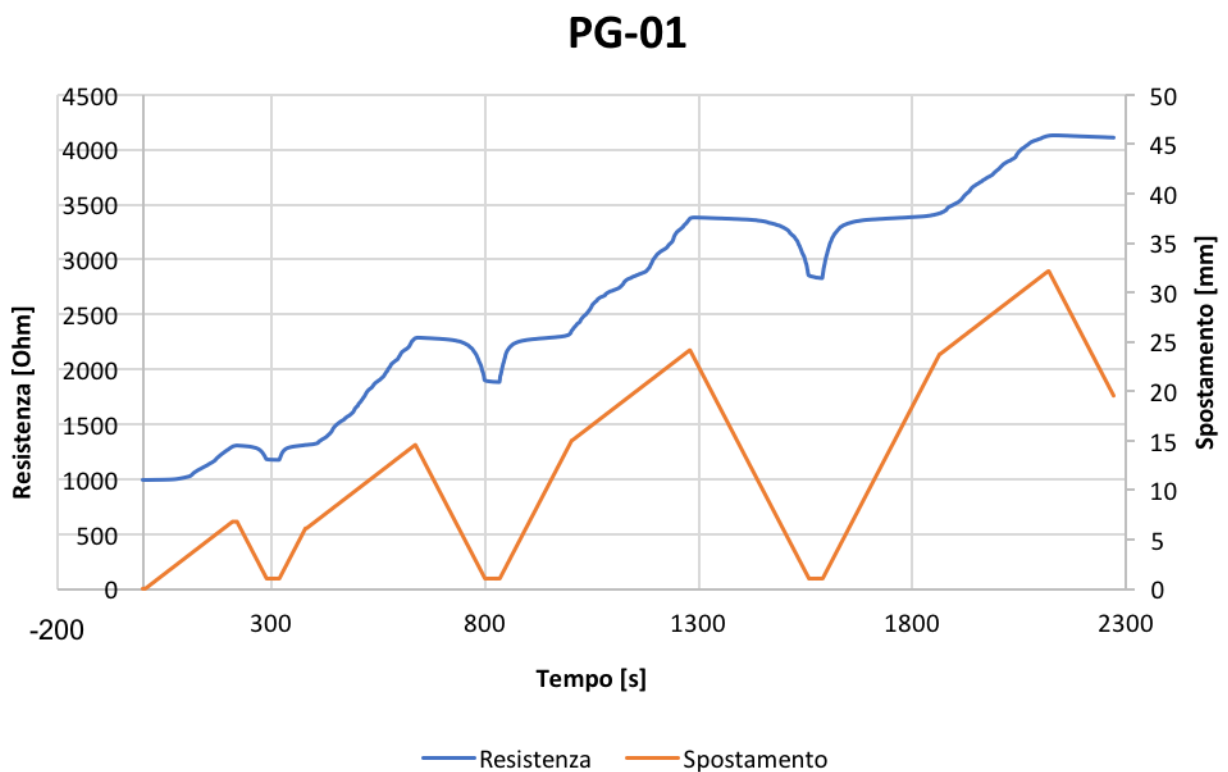


Figura 16 – Andamento temporale prova DCB.

Come è possibile notare la resistenza non ritorna al valore iniziale dopo che il provino è stato scaricato. Chiaramente il danneggiamento dovuto all'avanzamento della cricca comporta delle modificazioni in senso negativo dei percorsi conduttivi, aumentando il valore della resistenza.

Allo stesso tempo è possibile notare come ci sia una chiara differenza tra quando il provino è completamente chiuso a quando esso è aperto: la resistenza in questo caso diminuisce quando il provino è chiuso, dal momento in cui le fibre, nonostante siano strutturalmente separate, tornano a contatto, permettendo il passaggio di corrente.

Tale fenomeno è definito bridging, ed è visibile nella figura 17.

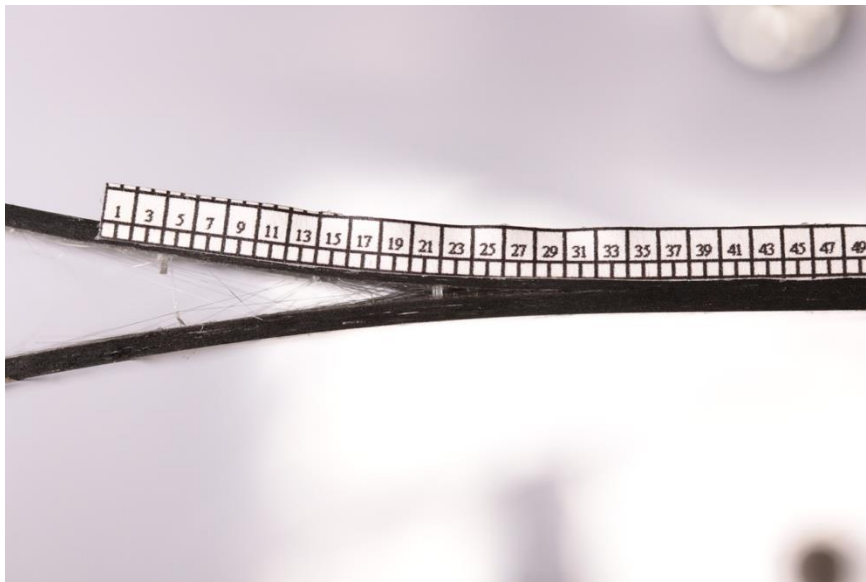


Figura 17 – Fenomeno del Bridging.

Nel grafico sottostante è stata messa in relazione l'aumento percentuale della resistenza del provino con l'avanzamento della cricca.

Tutti e tre i provini sembrano comportarsi in maniera pressoché identica, con una corrispondenza lineare. Anche in questo caso è possibile vedere come la resistenza vari tra provino aperto e provino chiuso, sempre per il fenomeno del bridging.

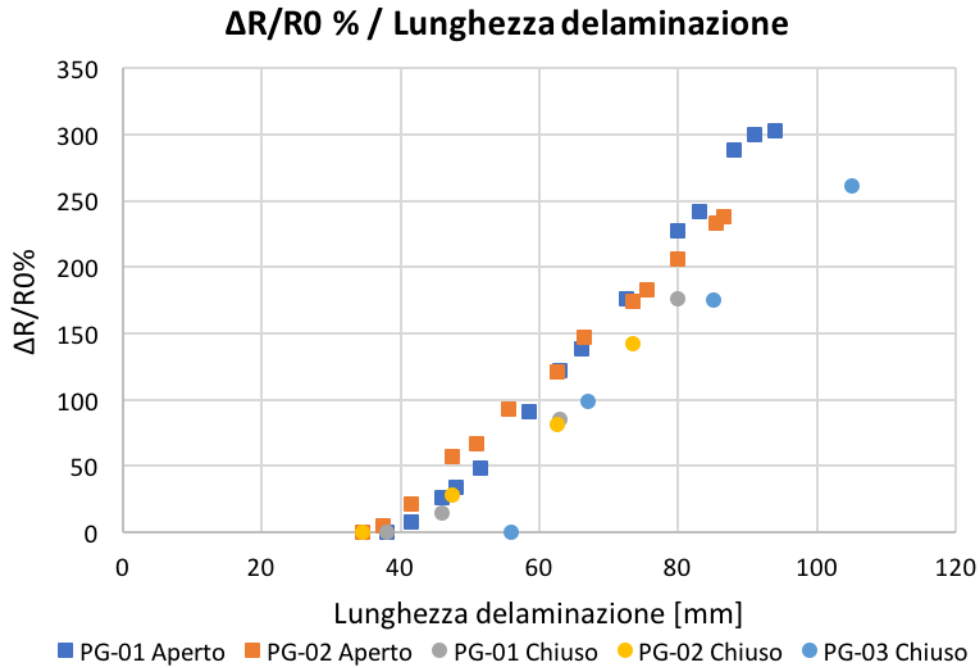


Figura 18 – Relazione tra incremento resistenza percentuale e lunghezza delaminazione.

3.2.2 Prova di Trazione

I test di trazione sui provini unidirezionali e cross-ply sono stati effettuati su una macchina bi-assiale MTS 809, controllando in spostamento e seguendo varie velocità, variabili da 0.25 a 1mm/min.

Al fine di permettere al provino di essere posizionato senza rovinarsi nelle ganasce della macchina di trazione, sono state incollate delle tab in fibra di vetro agli estremi del provino stesso.

Di seguito sono riportate le caratteristiche dell'estensometro utilizzato (Tabella 7):

Tabella 7 – Specifiche estensometro.

Estensometro monoassiale MTS 634.12F-24		
Proprietà	Valore	Unità di Misura
Lunghezza di misura iniziale	25 ± 0.05	mm
Spostamento negativo massimo	-2.5	mm
Spostamento positivo massimo	12.5	mm

In figura 19 è riportata l'immagine del provino in macchina, dopo che esso è stato portato a rottura.

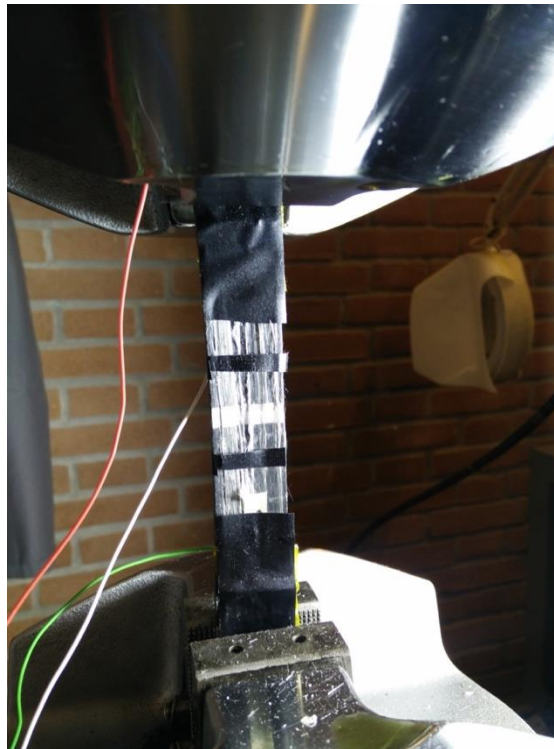


Figura 19 – Provino portato a rottura dopo prova di trazione.

Sono state effettuate diverse rampe di carico, ognuna di esse avente carico incrementale. Purtroppo durante alcune di queste rampe è stato identificato un comportamento anomalo del macchinario, identificabile in degli slittamenti del provino sulle ganasce.

Ciò ha portato a delle alterazioni dei dati, specialmente sulle misure di allungamento del provino: è stato ritenuto che questo fenomeno sia stato causato da una scarsa corsa delle ganasce stesse unite ad una scarsa resistenza delle tab in vetro, che sono state inesorabilmente distrutte dai denti delle ganasce stesse. In un caso, il provino non ha nemmeno resistito alla chiusura delle ganasce, letteralmente “esplosando” in macchina.

Una volta identificati e risolti questi problemi si è ritenuto conveniente portare direttamente a rottura il provino, utilizzando solo una rampa di carico per l'analisi delle variazioni delle proprietà elettriche del provino.

Per quanto riguarda i provini cross-ply, essi sono stati tolti dalla macchina al fine di effettuare una analisi al microscopio ottico: ciò è stato necessario al fine di poter identificare il tipo di danneggiamento sul provino all'aumentare del carico.

Per i provini unidirezionali, come riferito precedentemente, si è voluto tenere in considerazione solo le rampe che hanno portato a rottura i provini, per via dei problemi di slittamento.

Durante la prova si è notato come i provini presentassero scarse prestazioni meccaniche: la curva relativa al carico presentava un appiattimento dovuto alla saturazione di cricche del provino già a circa 12 MPa, un valore scarso per un provino in fibra di vetro.

Di seguito è riportato un grafico che mette in relazione la variazione di resistenza percentuale con l'allungamento percentuale misurato attraverso l'estensometro (Figura 20).

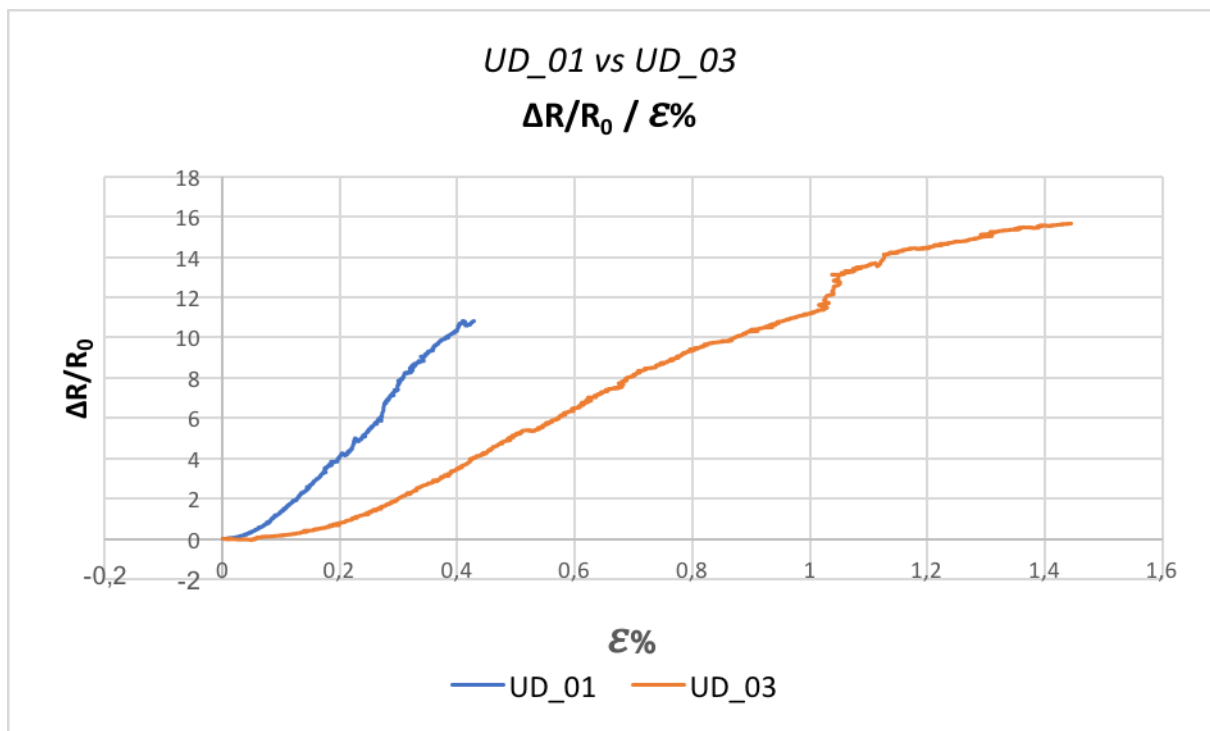


Figura 20 – Relazione tra incremento resistenza percentuale e deformazione percentuale.

Come è possibile vedere dal grafico in Figura 20 non è possibile identificare alcun incremento di resistenza netto, in corrispondenza della formazione di delaminazioni e quindi della rottura del provino.

Inoltre, già dopo la prima fase di scarico si notava come la variazione di resistenza elettrica fosse molto piccola, dimostrando come le proprietà elettriche variassero solo relativamente alla deformazione e non al danneggiamento del provino stesso.

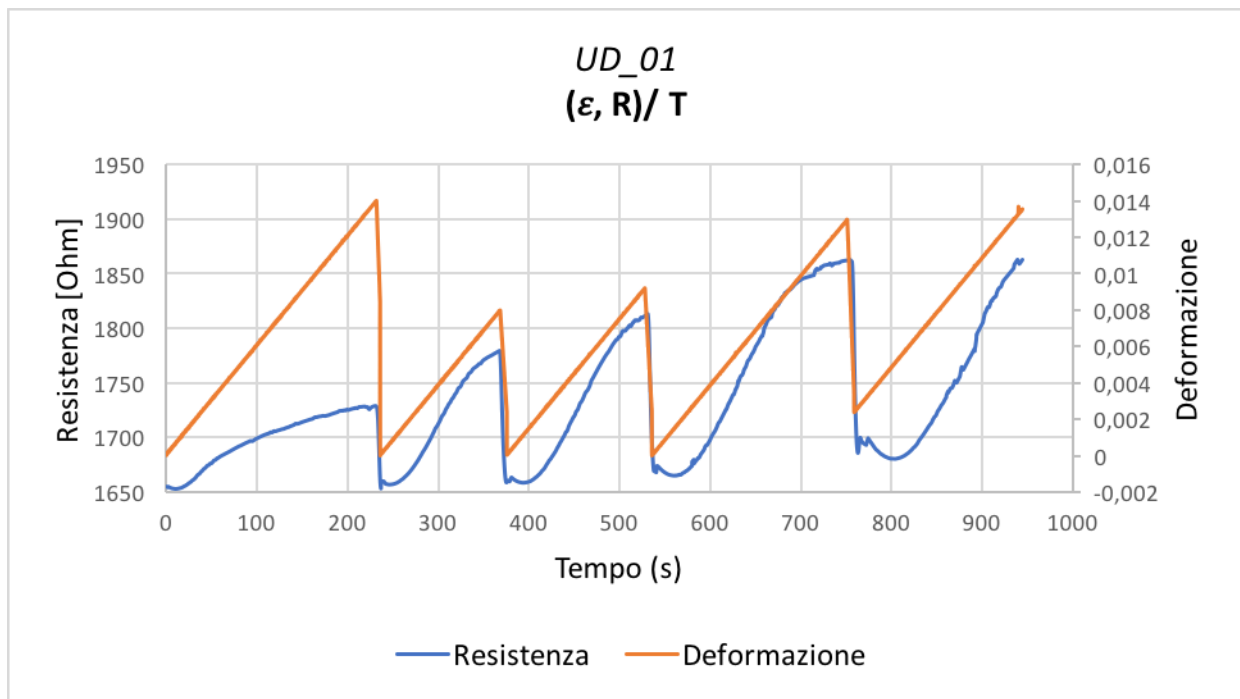


Figura 21 – Andamento temporale prova di trazione.

Per quanto riguarda i provini cross-ply, dopo ogni ciclo di carico è stata effettuata un'analisi microscopica, al fine di poter identificare il tipo e la quantità di danneggiamento che aveva subito il provino durante la prova di trazione.

Anche in questo caso si è riscontrato come i provini avessero scarse proprietà meccaniche: da questa prova, si è potuto determinare che le basse prestazioni del materiale siano dovute ad un scarso legame interfacciale, ovvero il legame presente tra matrice e fibre.

Nelle immagini seguenti, ricavate al microscopio, è infatti possibile notare come, assieme alle normali cricche presenti lungo lo spessore, siano presenti fenomeni di branching, cricche longitudinali e debonding.

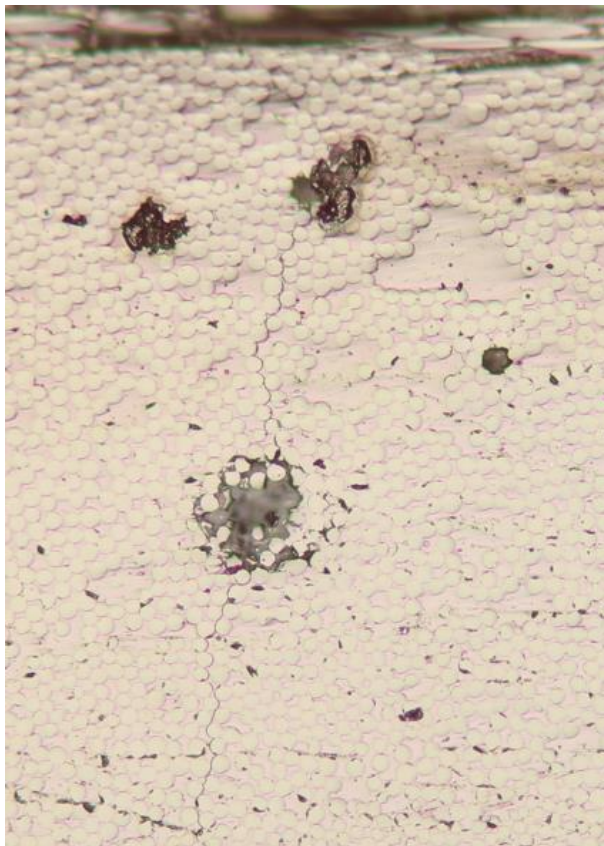


Figura 22 – Cricca trasversale



Figura 23 – Cricca longitudinale

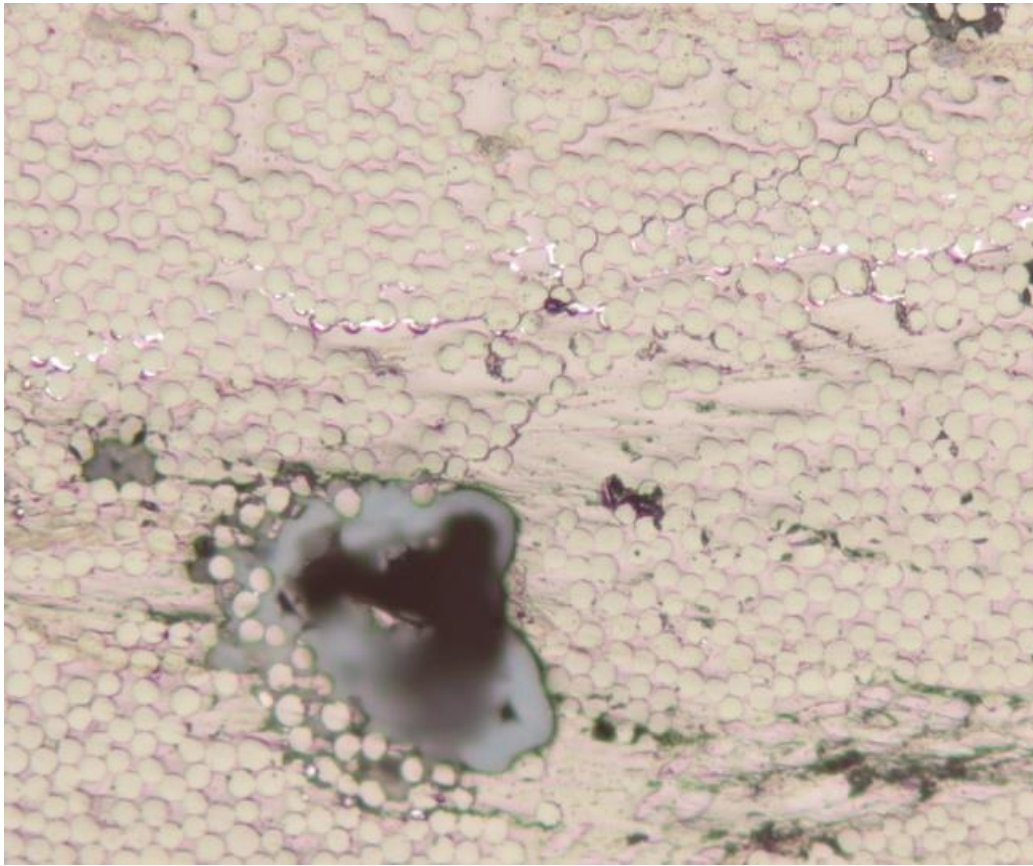


Figura 25 – Fenomeno del Branching

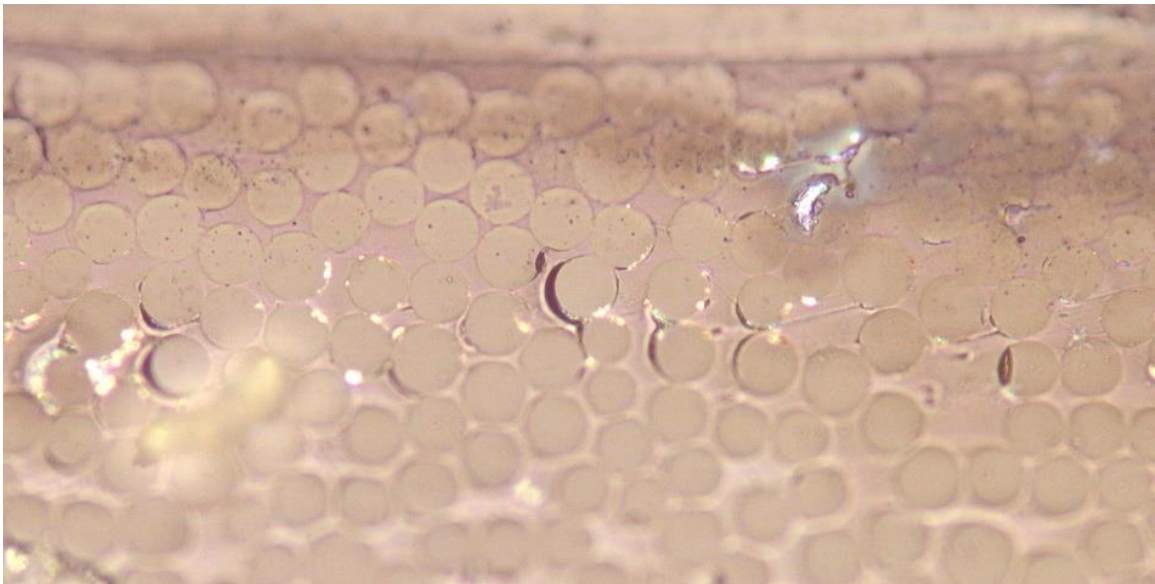


Figura 24 - Debonding

Come nel caso dei provini unidirezionali, abbiamo tenuto conto solo delle ultime rampe, sempre per evitare di comprendere nella nostra analisi i fenomeni di slittamento verificatesi durante lo svolgimento della prova.

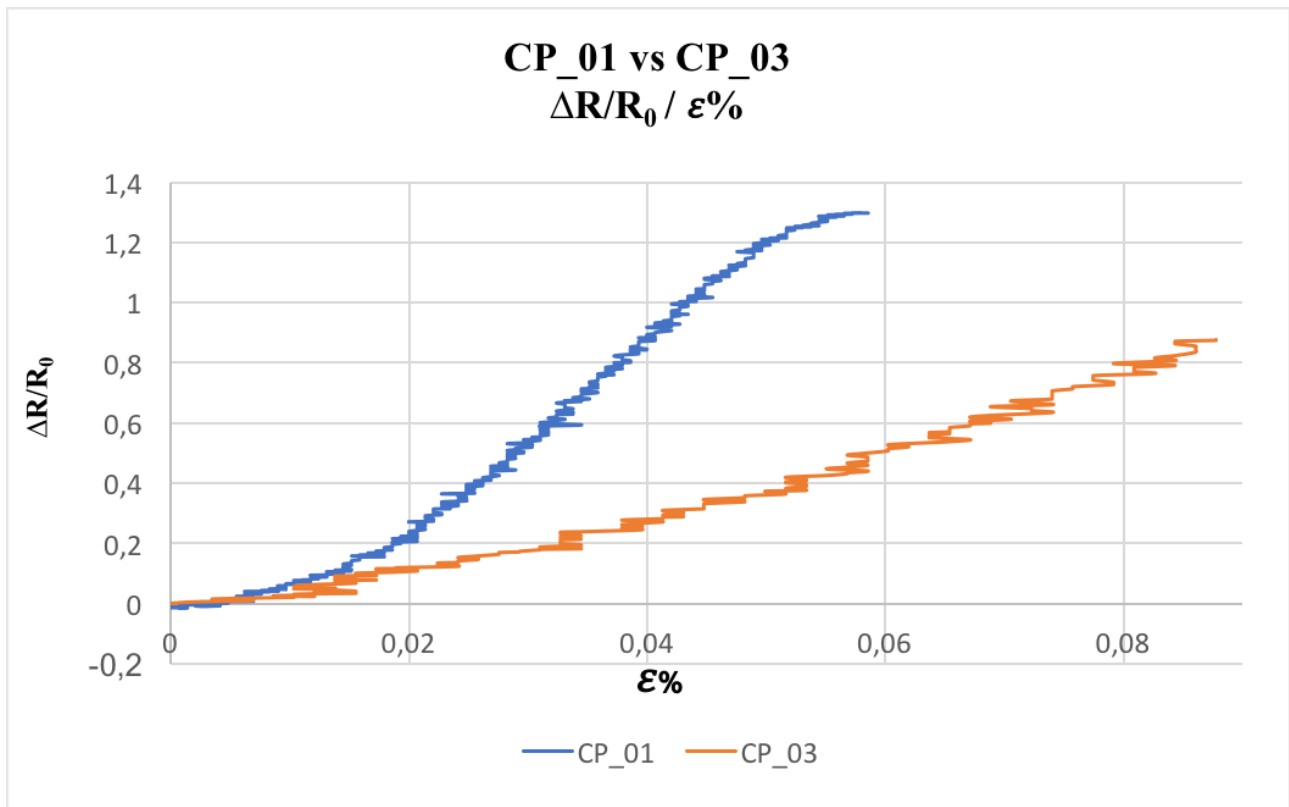


Figura 26 – Relazione tra incremento resistenza percentuale e deformazione percentuale (provini Cross-Ply).

Analogamente a quanto già verificato con i provini unidirezionali, la resistenza elettrica del provino è variata solo in relazione alla deformazione e non al danneggiamento stesso del provino: in questo caso si è ancor più certi di questa affermazione in quanto è stato possibile verificare il danneggiamento tramite le repliche superficiali effettuate dopo le successive fasi di carico.

Come nel caso dei provini unidirezionali, anche qui si notano differenze sostanziali nei comportamenti dei due provini: siamo portati a pensare che ciò sia dovuto sia agli slittamenti avuti nelle rampe precedenti, sia alle proprietà meccaniche scarse dei provini realizzati.

Allo stesso modo, siamo portati a pensare che la nanomodificazione delle fibre abbia influenzato negativamente sul legame interfacciale tra fibre e matrice: purtroppo al momento non ci è dato sapere quanto e come.

Relativamente alle proprietà elettriche, in virtù del fatto che non si notano evidenti cambiamenti nella resistenza elettrica in maniera analoga a quanto visto durante la prova DCB, possiamo concludere che anche in questo caso sia presente il fenomeno del bridging, e in maniera molto più pronunciata.

Capitolo 4

Conclusioni e sviluppi futuri

Durante il lavoro di tesi sono stati affrontati le applicazioni e gli aspetti più importanti riguardanti i compositi modificati con nanotubi di carbonio, al fine di avere proprietà di self-sensing.

Purtroppo l'attività sperimentale ha evidenziato come la nanomodificazione delle fibre rispetto alla nanomodificazione della matrice sia ancora acerba e necessaria di ulteriori sviluppi.

Infatti, anche non tenendo conto delle scarse proprietà meccaniche evidenziate dai vari provini, non si sono raggiunti gli obiettivi di self-sensing durante le prove di trazione.

Non essendo presenti lavori simili su questo tipo di materiale in letteratura, non è possibile fare confronti tra l'attività sperimentale da noi svolta e altre analoghe; sarà necessario quindi svolgere ulteriori studi a riguardo.

Inoltre, volendo anche immaginare una possibile applicazione industriale, sono presenti delle complicazioni dovute al processo di nanomodificazione delle fibre, allo stesso modo di quanto già visto con le analoghe applicazioni sulla matrice.

D'altro canto c'è da dire come, se un giorno verranno raggiunti risultati soddisfacenti dal punto di vista meccanico, elettrico e di processo, questa applicazione possa essere di notevole importanza, in quanto sensibile alla rottura delle fibre, contrariamente a quanto visto con la nanomodificazione della matrice.

Bibliografia

[1] Limin Gao, Erik T Thostenson, Zuoguang Zhang, and Tsu-Wei Chou, "Sensing of Damage Mechanisms in Fiber-Reinforced Composites under Cyclic Loading using Carbon Nanotubes," *Advanced Functional Materials*, no. 19, pp. 123-130, 2009.

[2] Lars Boger, Malte H. G. Wichmann, Leif Ole Meyer, and Karl Schulte, "Load and health monitoring in glass fibre reinforced composites with an electrically conductive nanocomposite epoxy matrix," *Composites science and technology*, no. 68, pp. 1886-1894, 2008.

[3] ELANTAS Camattini S.p.A, "Product information," BOLLETTINO TECNICO 2008.

[4] Gurit UT-E500 data sheet.

[5] L. Tzounis, M. Liebscher, A. Tzounis, E. Petinakis, A. S. Paipetis, E. Mader^a and M. Stamm "CNT-grafted glass fibers as a smart tool for epoxy cure monitoring, UV-sensing and thermal energy harvesting in model composites", *The Royal Society of Chemistry*, fig 2, pp. 2, 2016.

[6] Keithley, "Series 2600B, System SourceMeter Instruments," Data Sheet.