

AIAS – ASSOCIAZIONE ITALIANA PER L'ANALISI DELLE SOLLECITAZIONI

43° CONVEGNO NAZIONALE, 9-12 SETTEMBRE 2014, ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

AIAS 2014 - 344

## ANALISI DELLO STATO TENSIONALE IN RESINE EPOSSIDICHE SOTTOPOSTE AD INVECCHIAMENTO IDROTERMICO MEDIANTE TECNICA FOTOELASTICA

A. Toscano<sup>a</sup>, M. Scafidi<sup>a</sup>, M. Di Filippo<sup>a</sup>, G. Pitarresi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Università degli Studi di Palermo - Dipartimento di Ingegneria Chimica, Gestionale, Informatica e Meccanica (DICGIM).

Viale delle Scienze, 90128 Palermo, e-mail: [andrea.toscano@unipa.it](mailto:andrea.toscano@unipa.it), [michele.scafidi@unipa.it](mailto:michele.scafidi@unipa.it), [maria.difilippo@unipa.it](mailto:maria.difilippo@unipa.it), [giuseppe.pitarresi@unipa.it](mailto:giuseppe.pitarresi@unipa.it)

### Sommario

In questo lavoro si è analizzato lo stato tensionale che nasce in sistemi epossidici DGEBA quando sono sottoposti ad invecchiamento idro-termico, tramite la tecnica fotoelastica a trasmissione, basata sul metodo a variazione di fase di Compensazione di Tardy. I provini, monitorati ad intervalli di tempo regolari durante i processi di assorbimento e desorbimento di acqua, sono stati osservati al polariscopio circolare. La tecnica ha permesso di analizzare, sia qualitativamente, sia quantitativamente, lo stato tensionale indotto dal non uniforme “swelling” durante l’intero processo di invecchiamento. Inoltre, lo studio ha analizzato anche provini criccati di tipo Single Edge Notched Bending; l’analisi fotoelastica ha evidenziato come all’apice della cricca si crea un sistema di frange fotoelastiche peculiari, influenzato dalla presenza della singolarità.

### Abstract

The present work has investigated the stress fields arising in DGEBA epoxy systems during Hydro-thermal aging by means of a Photoelastic Stress Analysis technique. The samples were monitored at regular time intervals during the absorption and desorption process, by placing them into a dark field circular polariscope. A quantitative evaluation of stresses has been obtained by implementing a phase shifting method based on Tardy Compensation. Rectangular beam sample without and with an edge crack (Single Edge Notched Bending samples) were analyzed, allowing the finding of a peculiar stress field arising at samples boundaries and at the crack tip, due to the non-uniform swelling behavior of the material accompanying the water diffusion process.

**Parole chiave:** Tensioni igroscopiche; Invecchiamento idrotermico; Analisi fotoelastica; Resine epossidiche.

### 1. INTRODUZIONE

Le resine epossidiche, utilizzate come matrici per materiali compositi o adesivi per giunti strutturali, spesso si trovano ad essere impiegate anche in ambienti umidi. L’esposizione in tali ambienti provoca l’assorbimento di umidità e tale fenomeno induce sulla resina un decadimento delle caratteristiche meccaniche e chimiche compromettendone l’integrità e l’affidabilità strutturale [1-3].

Il complesso fenomeno dipende da molte variabili che ne rendono complicato lo studio: percentuale di umidità e temperatura esterna, tipologia del polimero, grado di reticolazione del polimero, percentuale di vuoti, tipologie e percentuale delle fibre di rinforzo impiegate.

Per concentrare meglio lo studio, in questo lavoro si è scelto di analizzare il sistema epossidico DGEBA curato con agente di cura DDS e come si evolve lo stato tensionale sia durante il processo di assorbimento, sia durante il processo di desorbimento di acqua.

Si sono realizzati provini rettangolari, che nella prima fase della sperimentazione sono stati immersi in un bagno d'acqua a 90 °C; nella seconda fase, sono stati desorbiti in condizioni controllate in un contenitore sigillato con il sale, cloruro di calcio, per ottenere un ambiente secco privo di umidità.

La trasparenza e l'elevata sensibilità fotoelastica dei provini hanno consentito di implementare la tecnica fotoelastica a trasmissione, basata sul metodo a variazione di fase di Compensazione di Tardy [4-5].

I provini, dunque, sono stati monitorati ad intervalli di tempo regolari e sono stati osservati al polariscopio circolare.

Nella seconda parte del lavoro, sono stati studiati provini Single Edge Notched Bending (SENB) [6], e con lo stesso metodo di analisi utilizzato precedentemente, è stato monitorato lo stato tensionale all'apice della cricca e come si evolve nel corso della sperimentazione. In questo caso, si è osservato un sistema di frange fotoelastiche peculiari, influenzato dalla presenza della singolarità.

## 2. PREPARAZIONE DEI PROVINI

Il materiale utilizzato è una resina epossidica DGEBA con agente di cura DDS. I due componenti sono stati miscelati a 80 °C e mantenuti a 130 °C per 30 minuti. La miscela è stata poi versata in stampi di alluminio. La superficie di contatto è stata prima trattata con materiale antiaderente e la liscia finitura superficiale ha consentito di ottenere pannelli di resina con un'elevata finitura superficiale, trasparenti e di spessore costante. I pannelli, quindi, sono stati curati in forno a 2 °C/min fino a 180 °C, mantenuti a tale temperatura per 2 ore, e poi raffreddati a temperatura ambiente con lo stesso gradiente di temperatura. Successivamente, tramite taglio alla fresa, sono stati realizzati i provini di dimensioni nominali 30x8x3 mm. I provini ottenuti hanno poi subito il processo di post-cura in forno a 200 °C per 2 ore, seguito da un lento raffreddamento fino a temperatura ambiente. Tale processo ha consentito di ottenere provini privi di tensioni residue.

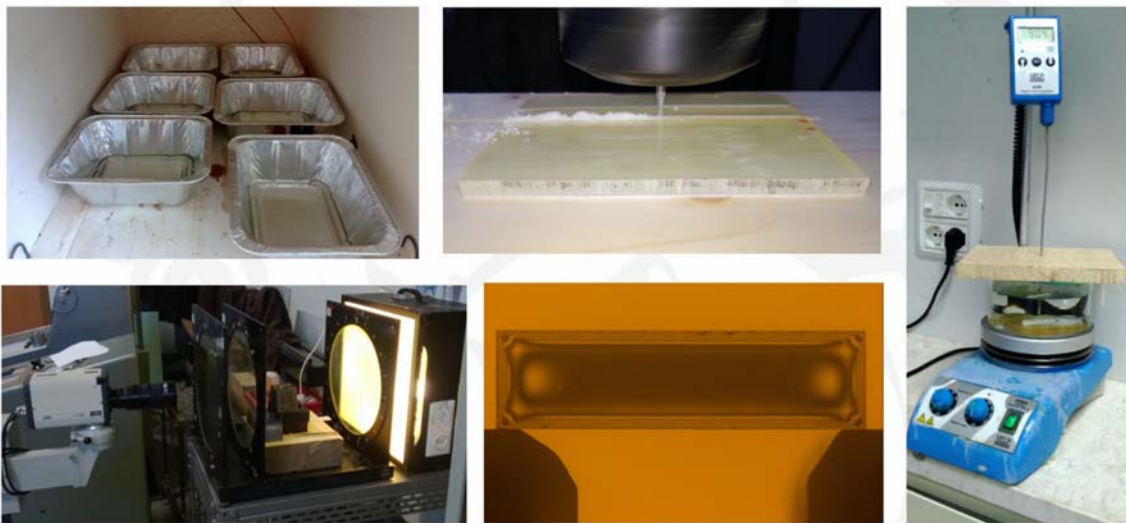


Figura 1 – Fasi di preparazione, condizionamento ed analisi dei provini

## 3. ANALISI TEORICA

L'analisi dello stato tensionale è stata eseguita mediante la tecnica fotoelastica a trasmissione. In particolare è stata utilizzata la tecnica a variazione di fase, basata sul metodo di Compensazione di Tardy. Tale tecnica ha la stessa limitazione del metodo goniometrico di Compensazione di Tardy, ovvero la non conoscenza delle direzioni delle tensioni principali, ma ha il vantaggio che la formula del ritardo non contiene il parametro dell'isocлина.

Inoltre, tale tecnica, richiede solo tre acquisizioni per calcolare il parametro del ritardo ruotando opportunamente solo l'analizzatore: ciò ha consentito di estrarre i provini dall'ambiente sperimentale, solo per il breve tempo necessario ad effettuare le acquisizioni delle immagini fotoelastiche.

Il tipo di sollecitazione agente e la geometria dei provini, hanno consentito di superare la limitazione della tecnica: infatti, lo stato tensionale che nasce è autoequilibrato, i contorni sono liberi da forze esterne e posizionando il provino con i bordi paralleli o ortogonali all'asse  $x$ , la direzione della croce delle tensioni principali coincide con le direzioni di polarizzatore e analizzatore, essendo le direzioni principali tangente e ortogonale al contorno del provino (figura 2). Pertanto ponendosi sull'asse di simmetria verticale del provino è possibile studiare come varia la sola componente di tensione lungo l'asse orizzontale.

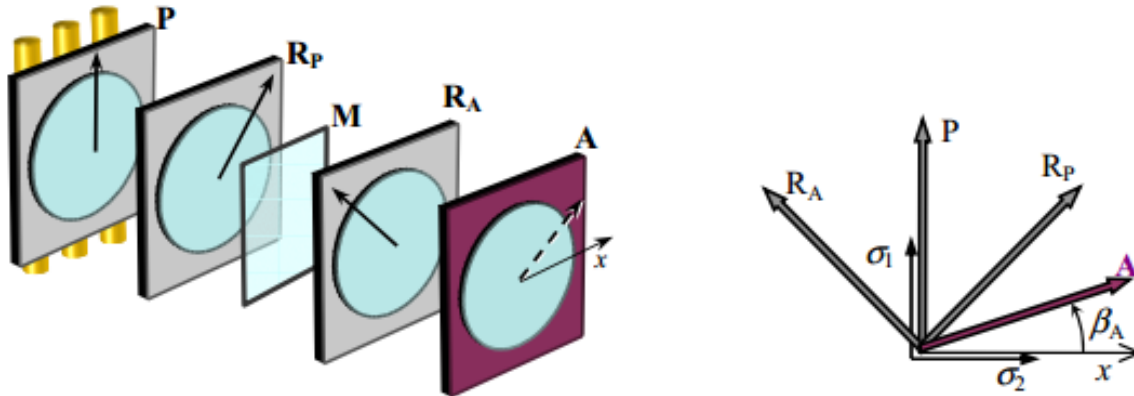


Figura 2 – Disposizione degli elementi ottici per la compensazione con il metodo di Tardy e per l'applicazione del metodo a variazione di fase con un asse di simmetria

Supponendo quindi che la tensione principale maggiore sia allineata con il polarizzatore, l'intensità luminosa emergente dall'analizzatore è:

$$I_i = I_f + \frac{I_0}{2} [1 - \cos(2\pi\delta - 2\beta_i)], \quad \text{con } i = 1,2,3 \quad (1)$$

Essendo tre le incognite,  $I_f$ ,  $I_0$  e  $\delta$ , sono necessarie tre acquisizioni per ottenere il ritardo  $\delta$ . Ruotando pertanto il sonoro analizzatore di angoli  $\beta_1 = 0^\circ$ ,  $\beta_2 = 45^\circ$  e  $\beta_3 = 90^\circ$ , il ritardo  $\delta$  sarà dato quindi da:

$$\tan 2\pi\delta = \frac{I_1 + I_3 - 2I_2}{I_3 - I_1} \quad (2)$$

Data la periodicità della funzione tangente, per ottenere il ritardo continuo si è ricorso a note procedure di eliminazione dei salti (*unwrapping*).

### 3. RISULTATI SPERIMENTALI

I risultati sperimentali ottenuti mostrano come nasce e si evolve lo stato tensionale nel provino nel corso del processo di assorbimento e desorbimento.

In particolare, nella fase di assorbimento, si parte da un provino inizialmente scarico e privo di tensioni residue, infatti, al polariscopio circolare scuro non sono visibili frange fotoelastiche.

Sin dalle prime ore da quando ha inizio l'assorbimento, si assiste alla nascita di un numero elevato di frange fotoelastiche in prossimità dei bordi del provino.

Con il procedere dell'assorbimento, le frange fotoelastiche diminuiscono, fino a quasi annullarsi del tutto, come si può vedere in figura 3. Tale condizione corrisponde ad una totale saturazione del provino.

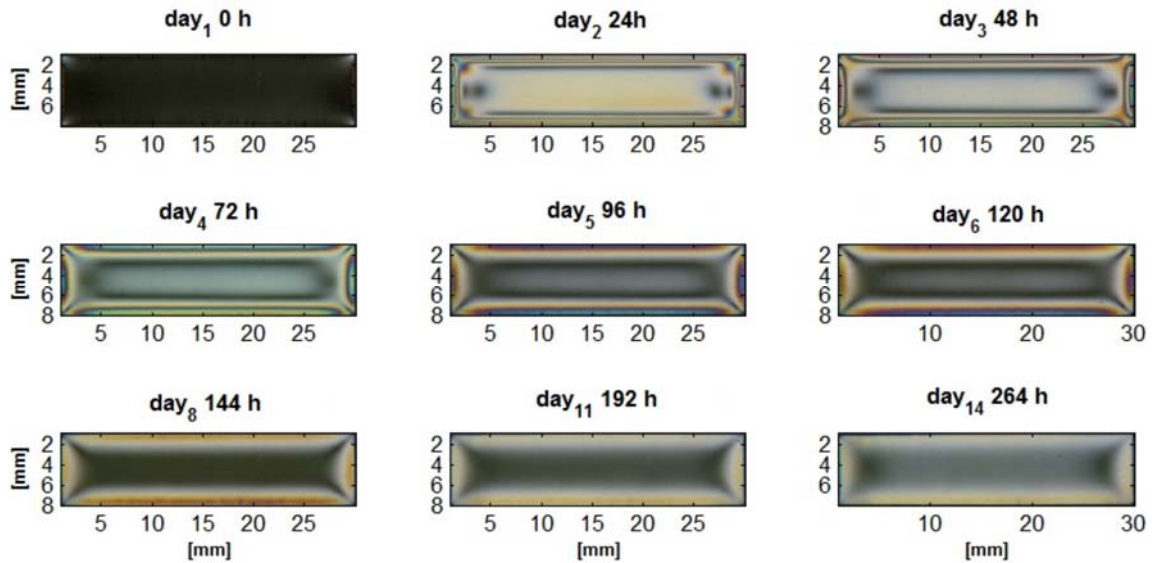


Figura 3 – Evoluzione delle frange fotoelastiche durante la fase di assorbimento

La nascita delle tensioni nelle fasi iniziali è dovuta proprio all'azione non uniforme di *swelling* dell'acqua assorbita tra le zone esterne del provino interessate dall'assorbimento di acqua, e le zone interne dello stesso non ancora interessate dall'assorbimento di acqua. Tale non uniformità provoca uno stato di compressione sui bordi del provino ed essendo la sollecitazione autoequilibrata, nella parte interna del provino nasce uno stato di trazione.

Si ha quindi la presenza di un asse neutro, corrispondente alla frangia nera visibile al polariscopio circolare in luce bianca (figura 4), in cui  $\sigma_x - \sigma_y = 0$ , che si va spostando verso il centro del provino con l'aumentare della quantità di acqua assorbita.

L'analisi delle tensioni è stata eseguita lungo l'asse di simmetria verticale del provino. Si è normalizzata la posizione rispetto la larghezza del provino ( $W = 8 \text{ mm}$ ) e i diagrammi si arrestano al centro del provino, così che  $y/W = 0$  corrisponde al bordo del provino,  $y/W = 0,5$  corrisponde al centro del provino. Si riportano di seguito gli andamenti delle tensioni in funzione della posizione sull'asse di simmetria verticale (figura 5) e del tempo di assorbimento (figura 6).

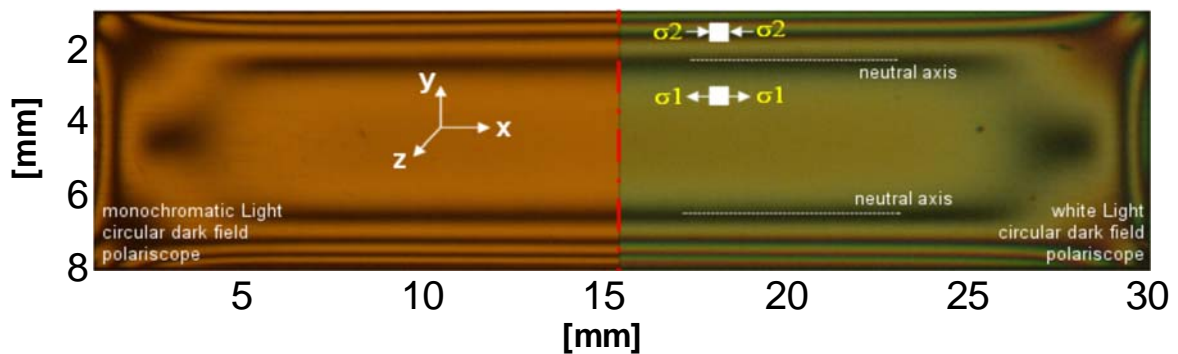


Figura 4 – Immagine fotoelastica in luce bianca del provino durante le prime ore di assorbimento

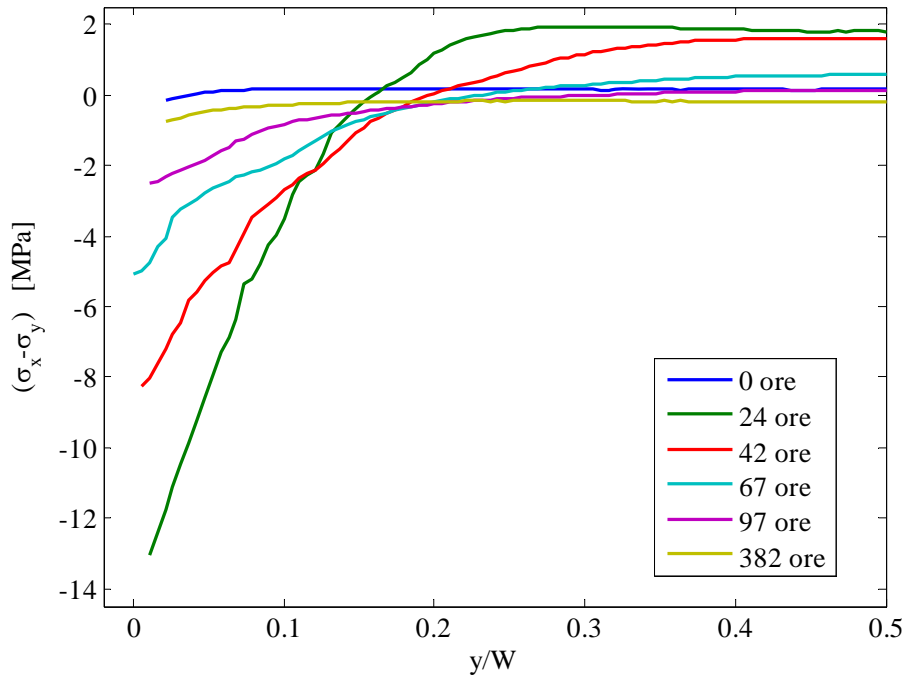


Figura 5 – Andamento delle tensioni in funzione della posizione sull'asse di simmetria del provino in diversi istanti di tempo

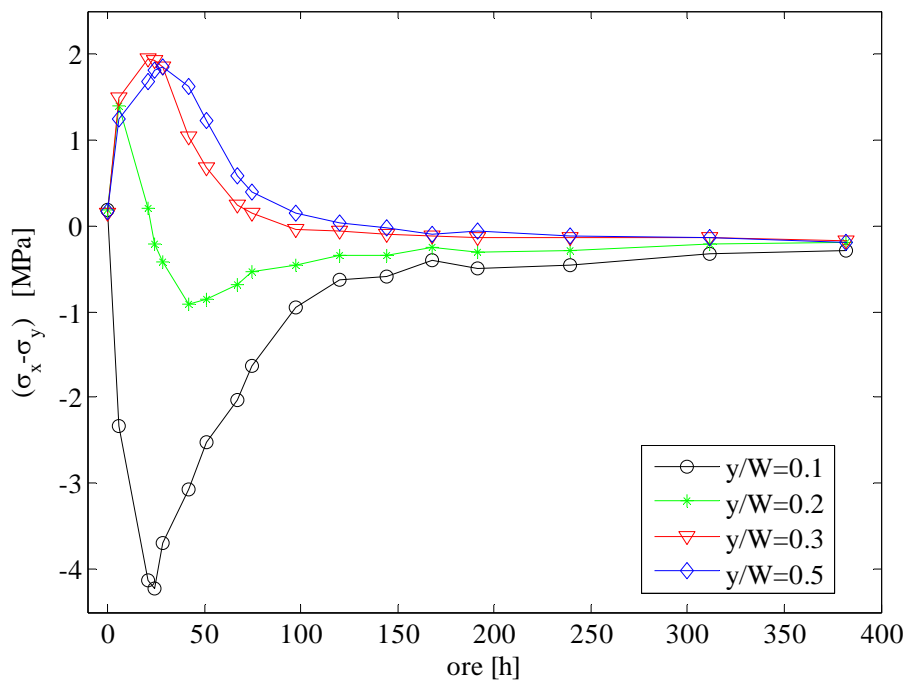


Figura 6 – Andamento delle tensioni in funzione del tempo in diversi punti sull'asse di simmetria del provino

Osservando i diagrammi si può notare come le zone in prossimità del bordo del provino rimangano sempre in compressione e, invece, le zone più interne rimangono sempre in trazione, almeno fino a quando non si raggiunge la saturazione del provino, in cui tutti gli stress tornano ad annullarsi.

Si può notare anche, come ci siano zone in prossimità a  $y/W = 0,2$ , che nella prima parte dell'assorbimento sono in trazione e successivamente in compressione: ciò è dovuto all'azione dell'acqua che al procedere dell'assorbimento attraversa tali zone. Per lo stesso motivo, si assiste anche allo spostamento dell'asse neutro dalle zone più esterne a quelle più interne.

Con il procedere dell'assorbimento fino alla saturazione lo stato di tensione tende a rilassarsi e non sono più visibili frange fotoelastiche.

Inoltre, nelle prime 30 ore di assorbimento si ha il picco di tensione igroscopica che si verifica in prossimità del bordo del provino, di circa 12 MPa; invece all'interno del provino la tensione massima è di 2 MPa. In questo intervallo di tempo, dato l'elevato gradiente di ordine di frange che si crea, l'analisi automatica fallisce nelle zone vicine al bordo ( $0 < y < 0.2$ ). Pertanto, per ricostruire l'andamento del diagramma della tensione in questi punti del provino, è stata necessaria una ricostruzione manuale.

Dai risultati sperimentali è emersa anche la presenza di una tensione residua di compressione al termine dell'assorbimento. Ciò si spiega a causa della geometria del provino.

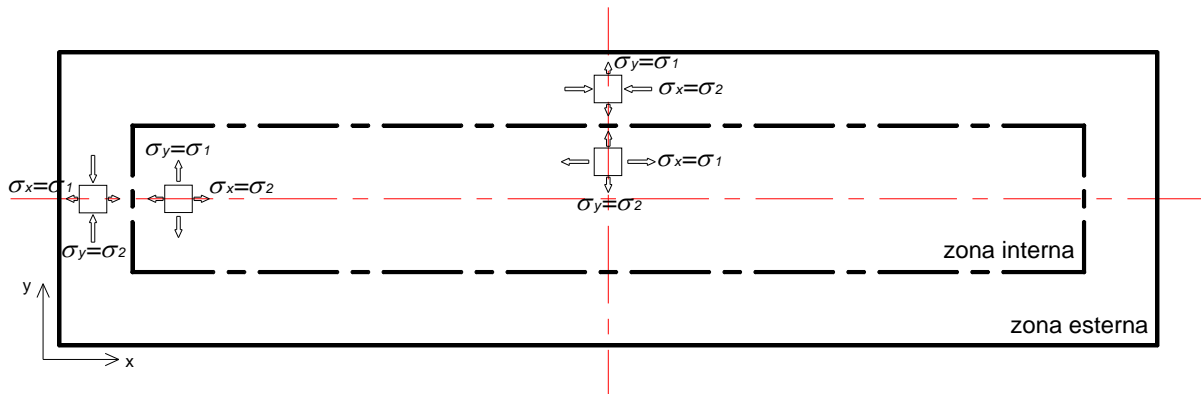


Figura 7 – Schematizzazione dello stato di tensione all'interno del provino

Infatti, come si può vedere dalla figura 7, si possono distinguere due zone durante la fase di assorbimento: una zona più interna ed una più esterna. Lungo l'asse di simmetria verticale, si ha sia una tensione  $\sigma_x$ , sia una tensione  $\sigma_y$ . La prima,  $\sigma_x$ , è dovuta al fenomeno di assorbimento: la parte esterna del provino interessata dall'assorbimento, tende ad espandersi ma è vincolata dalla parte interna, non ancora interessata dall'assorbimento di acqua. Ciò causa il destarsi dello stato di compressione e trazione tra le zone esterne ed interne del materiale.

La tensione  $\sigma_y$ , invece, è nulla al bordo superiore in quanto scarico, e cresce positivamente raggiungendo il massimo al centro del provino. La presenza di tale tensione  $\sigma_y$  è dovuta alla vicinanza dei bordi laterali: infatti anche qui è presente lo stesso fenomeno, come sui lati più lunghi, essendo il provino completamente immerso in acqua.

La fase di desorbimento è stata condotta in condizioni controllate, ponendo i provini all'interno di un contenitore sigillato con il sale, cloruro di calcio, per ottenere un ambiente secco privo di umidità.

Si è partiti da provini completamente saturi e nel corso del desorbimento sono stati monitorati con la stessa tecnica e metodologia utilizzata per la fase di assorbimento.

Il fenomeno che prende luogo in questa fase è esattamente opposto di quello precedente: le zone esterne del provino tendono a desorbire ed espellere acqua prima e più velocemente di quelle interne. Ciò provoca quindi la nascita di uno stato di tensione ancora autoequilibrato, ma stavolta di trazione nella parte esterna del provino e di compressione nella parte interna.

Al termine del processo di desorbimento non si è raggiunto uno stato di rilassamento degli sforzi come nel caso dell'assorbimento, ma si è osservata una condizione in cui nel provino è presente uno stato di tensioni residue.

Nelle immagini fotoelastiche acquisite in luce bianca, riportate in figura 8, si osserva la nascita delle frange fotoelastiche sin dalle prime ore dall'inizio del processo di desorbimento. Tali frange poi rimangono fino al termine del processo.

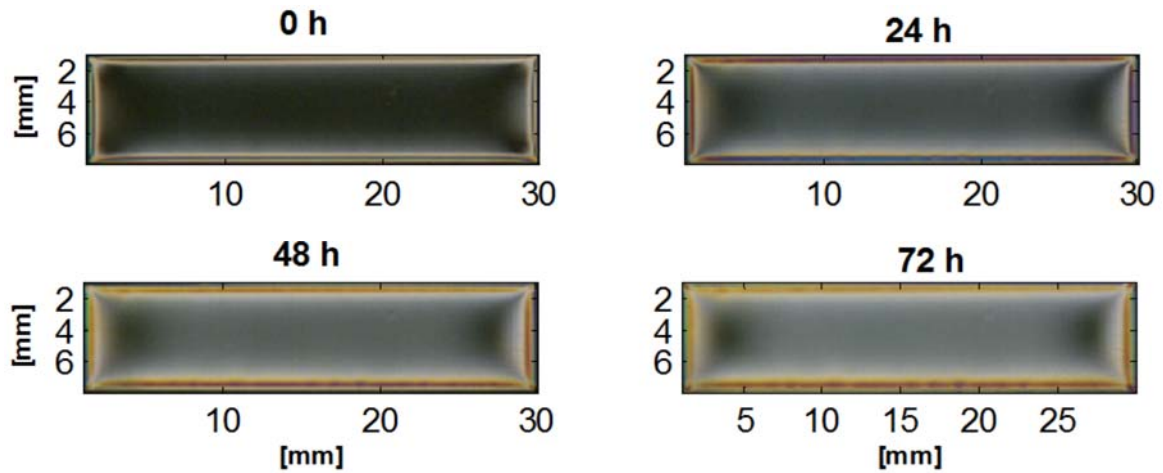


Figura 8 – Immagini fotoelastiche acquisite durante il processo di desorbimento

L'analisi sperimentale delle tensioni, anche in questo caso, è stata eseguita lungo l'asse di simmetria verticale del provino, partendo dal bordo superiore fino al centro, analogamente al caso precedente. Si riportano i diagrammi delle tensioni sia in funzione della posizione sull'asse di simmetria verticale (figura 9), sia in funzione del tempo di desorbimento (figura 10).

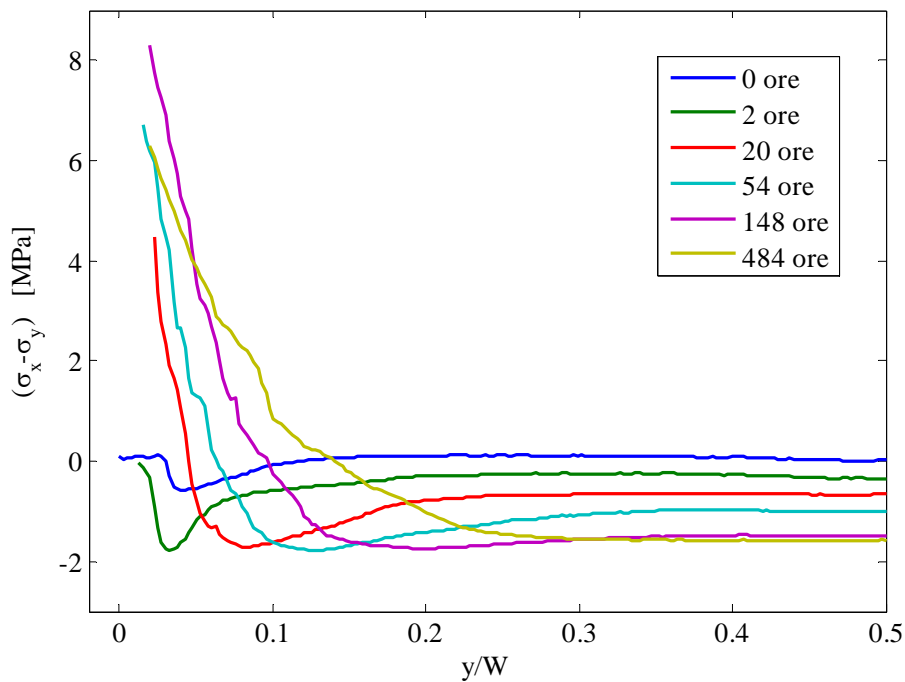


Figura 9 – Andamento delle tensioni in funzione della posizione sull'asse di simmetria del provino in diversi istanti di tempo

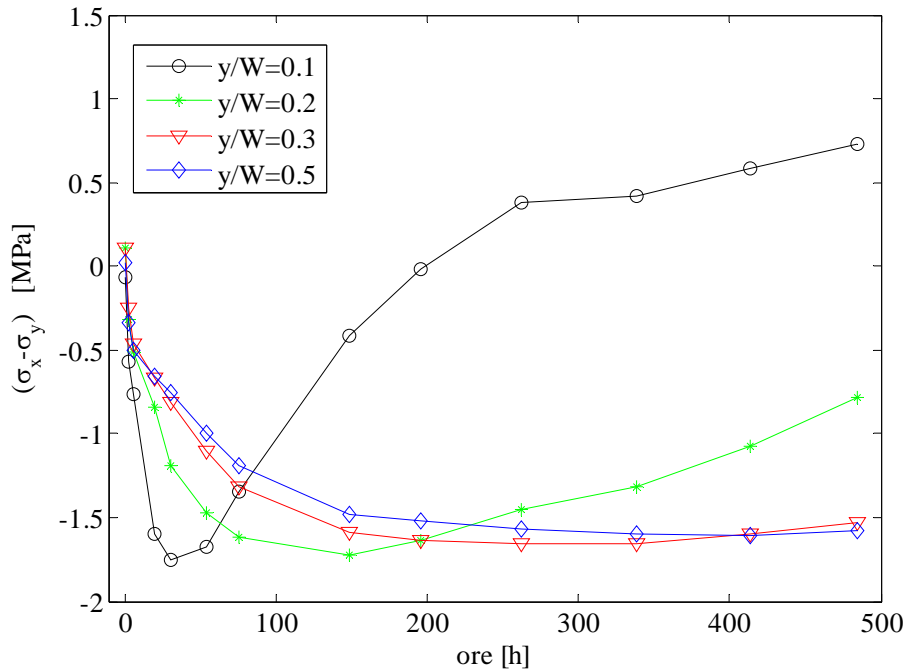


Figura 10 – Andamento delle tensioni in funzione del tempo in diversi punti sull'asse di simmetria del provino

Osservando i diagrammi si può notare come partendo da una condizione di stato tensionale nullo, si assiste ad una crescita delle tensioni al procedere del desorbimento. In particolare le parti esterne, per  $0 < y < 0.2$ , si caricano in un primo momento a compressione e successivamente a trazione; invece la parte più interna si carica compressione e rimane compressa fino al termine del desorbimento.

Al termine del processo di desorbimento quindi non si giunge ad un rilassamento dello stato tensionale come nel caso dell'assorbimento, ma rimane uno stato di tensione residuo all'interno del materiale.

I valori massimi di compressione si hanno nei punti  $0,1 < y < 0,2$  con valori di 2 MPa, invece sui bordi si hanno valori di trazione intorno ai 8 MPa.

Infine, sono stati monitorati durante il processo di assorbimento provini SENB. La cricca è stata realizzata con il metodo del razor tapping e successivamente i provini sono stati immersi nel bagno termico a 90 °C. Ad intervalli regolari sono stati estratti dal bagno termico e posizionati al polariscopio circolare a campo scuro. Di seguito si riportano le immagini acquisite: in figura 11 è possibile vedere l'evoluzione delle frange fotoelastiche durante il processo di assorbimento.

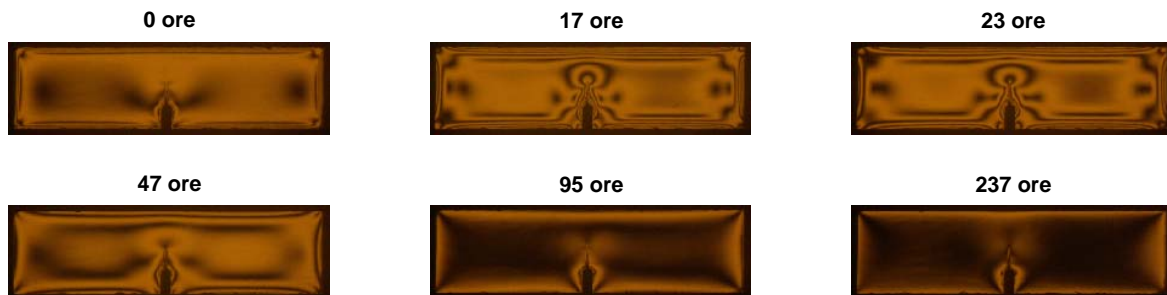


Figura 11 – Andamento delle frange fotoelastiche in un provino SENB al polariscopio circolare a campo scuro durante l'assorbimento

L'immagine seguente (figura 12), mostra più chiaramente il sistema di frange fotoelastiche peculiari che si creano all'apice della cricca, influenzate dalla presenza della singolarità, nelle prime ore di assorbimento, durante le quali si ha il massimo gradiente di tensione, come già osservato nelle analisi precedenti.



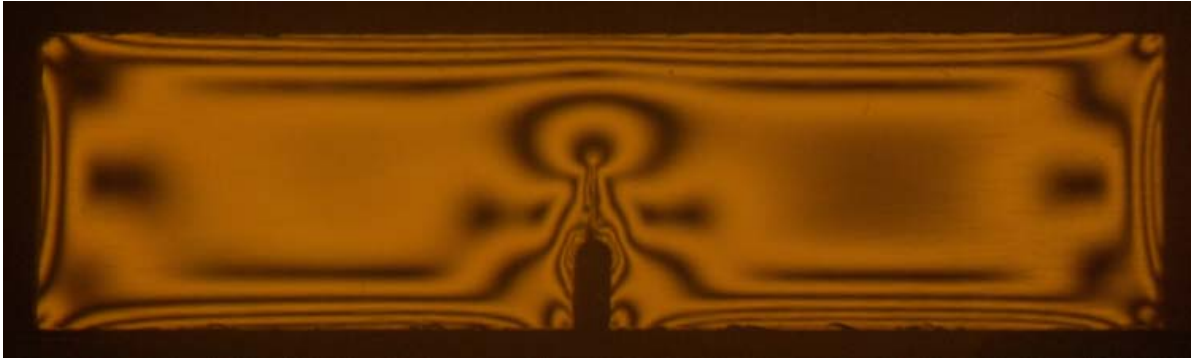


Figura 12 – Immagine fotoelastica al polariscopio circolare a campo scuro del provino SENB durante le prime ore di assorbimento

#### 4. CONCLUSIONI

Nel presente lavoro si è proposta la tecnica fotoelastica a trasmissione per valutare lo stato tensionale che nasce in provini di resina epossidica DGEBA quando sono sottoposti ad invecchiamento idrotermico.

In particolare è stata applicata la tecnica a variazione di fase basata sul metodo di compensazione di Tardy. Sia qualitativamente, sia quantitativamente tale analisi ha permesso di analizzare lo stato tensionale che nasce e si sviluppa durante il processo di assorbimento e desorbimento di acqua. La tecnica è risultata essere versatile, economica e di semplice implementazione.

L'analisi ha permesso di osservare e analizzare come e quali zone di materiale siano più sollecitate: in particolare, nella fase di assorbimento, partendo da provini privi di tensioni residue si assiste alla nascita di uno stato di tensione all'interno del provino dovuto alla non uniformità di assorbimento di acqua tra le zone esterne ed interne del materiale. Ciò provoca uno stato di compressione sui bordi del provino e di trazione al suo interno. Il picco massimo si verifica nelle prime 40 ore di assorbimento, seguito poi da un periodo più lungo di rilassamento quasi totale degli sforzi al procedere dell'assorbimento di acqua. Le tensioni residue registrate al termine dell'assorbimento, sono dovute agli aspetti geometrici del provino. In particolare, la vicinanza dei bordi causa la presenza di una tensione principale nella direzione parallela all'asse di simmetria verticale, luogo dei punti in cui si è condotta l'analisi; tale tensione è nulla al bordo e cresce procedendo verso il centro del provino, e comunque, il suo valore risulta essere di entità trascurabile.

Il processo di desorbimento, inizia con i provini completamente saturi di acqua; anche in questo caso, il desorbimento non uniforme tra le zone esterne ed interne del materiale, causa la nascita di uno stato di tensione all'interno del provino, che a differenza del caso precedente, rimane al termine del processo.

Le zone esterne del provino stavolta sono sollecitate a trazione a causa dell'acqua desorbita, comprimendo così le zone interne del materiale.

Inoltre, lo studio ha interessato anche provini SENB sottoposti al medesimo processo di invecchiamento dei precedenti. Anche in questi provini, è stato studiato come si distribuiscono le frange fotoelastiche in prossimità dell'apice della cricca con il procedere dell'assorbimento. Dalle osservazioni al polariscopio circolare a campo scuro si è potuto osservare come le frange siano influenzate dalla presenza della singolarità.

Futuri sviluppi riguardano l'applicazione della tecnica anche per altri sistemi epossidici per poter confrontare come rispondono da un punto di vista tensionale vari tipi di resine all'invecchiamento idrotermico; inoltre, ci si propone di studiare l'invecchiamento in provini di lunghezza maggiore per escludere gli effetti di bordo, studiando sia lo stato tensionale sia come varia la tenacità alla frattura in provini di diversi sistemi epossidici.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Alessi, D. Conduruta, G. Pitarresi, C. Dispenza, G. Spadaro, “Accelerated ageing due to moisture absorption of thermally cured epoxy resin/polyethersulphone blends, thermal, mechanical and morphological behavior”, *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 642-648, (2011).
- [2] O. Starkova, S. T. Buschhorn, E. Mannov, K. Schulte, A. Aniskevich, “Water transport in epoxy/MWCNT composites”, *European Polymer Journal*, 49(8), 2138-2148, (2013).
- [3] M. B. Jackson, S. R. Heinz, J. S. Wiggins, “Fluid ingress strain analysis of glassy polymer networks using digital image correlation”, *Polymer Test*, 31(8), 1131-1139, (2012).
- [4] A. Ajovalasit, G. Petrucci, M. Scafidi, “Measurement of edge residual stresses in glass by the phase-shifting method”, *Optics and Lasers in Engineering*, 49(5), 652-657, (2011).
- [5] A. Ajovalasit, S. Battaglia, G. Petrucci, M. Scafidi, “Metodi automatici per l’analisi fotoelastica delle tensioni residue nel vetro” in AIAS – Associazione Italiana per l’Analisi delle Sollecitazioni, XXXIX Convegno Nazionale, 7-10 Settembre 2010, Maratea, Italia, AIAS 2010 – 078.
- [6] ASTM D 5045-99, “Standard test methods for plane-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials”, 1999.