



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Ottimizzazione del processo di stampaggio ad iniezione per compositi termoplastici caricati con fibre vegetali e minerali: effetto delle fibre sul comportamento meccanico

Facoltà di Ingegneria Civile e Industriale
Corso di laurea in Ingegneria dei Materiali
Cattedra di Materiali polimerici e compositi

Candidato
Gianni Spagnoli
n° matricola 791585

Relatore
Prof. Ing. Marco Valente

Correlatore
Ing. Fabrizio Sarasini

A/A 2013/2014

*Alla mia famiglia,
e a tutte quelle persone
che non hanno mai smesso
di credere che questo momento
potesse un giorno manifestarsi,
in particolar modo Eleonora,
che ha portato e guidato anche me
lungo tale convinzione*

INDICE

INTRODUZIONE	pg.	1
CAPITOLO 1 STAMPAGGIO AD INIEZIONE DI TERMOPLASTICI		
1.1 Generalità	pg.	4
1.2 Principi base	pg.	6
1.3 Ciclo dettagliato di stampaggio e suoi principali componenti	pg.	8
1.4 Altre variabili del processo	pg.	33
BIBLIOGRAFIA	pg.	47
CAPITOLO 2 LE FIBRE DI BASALTO		
2.1 La fibra di basalto	pg.	48
2.2 Produzione delle fibre di basalto	pg.	52
2.3 Applicazioni delle fibre di basalto	pg.	60
2.4 Caratterizzazione meccanica delle fibre di basalto	pg.	64
2.4.1 Dipendenza delle proprietà meccaniche dalla composizione chimica (temperatura ambiente)	pg.	64
2.4.2 Dipendenza delle proprietà meccaniche da condizioni di elevata temperatura	pg.	70
2.4.3 Influenza sulle proprietà meccaniche di condizioni ambientali chimicamente aggressive	pg.	76
2.5 Comportamento meccanico dei materiali compositi BFRP	pg.	87
2.5.1 Proprietà meccaniche dei compositi BFRP	pg.	88
BIBLIOGRAFIA	pg.	116
CAPITOLO 3 LE FIBRE DI LINO		
3.1 Introduzione	pg.	120
3.2 Il lino	pg.	126
3.3 Compositi rinforzati con fibre di lino	pg.	130

BIBLIOGRAFIA	pg.	136
CAPITOLO 4 MATERIALI E METODI		
4.1 Materiali	pg.	145
4.1.1 Fibre di basalto	pg.	145
4.1.2 Fibre di lino	pg.	146
4.1.3 Fibre di vetro	pg.	148
4.1.4 Matrici termoplastiche	pg.	149
4.2 Fabbricazione dei materiali compositi	pg.	151
4.2.1 Polietilene ad alta densità (HDPE)	pg.	156
4.2.2 Polipropilene (PP)	pg.	161
4.2.3 Acrilnitrile-butadiene-stirene (ABS)	pg.	163
4.3 Caratterizzazione meccanica	pg.	165
4.3.1 Prova di trazione	pg.	165
4.3.2 Prova di flessione	pg.	166
4.3.3 Prova di durezza Shore	pg.	168
4.4 Determinazione della percentuale di rinforzo	pg.	169
4.5 Analisi morfologiche e microstrutturali	pg.	170
BIBLIOGRAFIA	pg.	172
CAPITOLO 5 RISULTATI E DISCUSSIONE		
5.1 Introduzione	pg.	173
5.2 Compositi in matrice di polietilene ad alta densità (HDPE)	pg.	174
5.2.1 Compositi in fibra di vetro e basalto	pg.	174
5.2.2 Compositi in fibra di lino	pg.	206
5.2.3 Compositi ibridi in fibra di lino e basalto	pg.	216
5.3 Compositi in matrice di polipropilene (PP)	pg.	220
5.4 Compositi in matrice di acrilnitrile-butadiene-stirene (ABS)	pg.	225
BIBLIOGRAFIA	pg.	231
CAPITOLO 6 CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	pg.	236

INTRODUZIONE

Lo stampaggio ad iniezione, nel corso del suo perfezionamento e sviluppo tecnologico, ha visto un utilizzo crescente del rinforzo fibroso quale possibile soluzione ai problemi di natura meccanica e di stabilità dimensionale dei polimeri termoplastici. Attualmente la migliore carica da impiegare come rinforzo nella matrice termoplastica è rappresentata dalla fibra di vetro, in virtù dei benefici che tale rinforzo ha apportato nella lavorazione del polimero, soprattutto da un punto di vista di proprietà meccaniche del manufatto finale; inoltre la facile reperibilità sul mercato e i costi sempre più contenuti con il trascorrere degli anni, hanno avvalorato tale pensiero soprattutto in ambito industriale. Le sempre crescenti problematiche di natura ambientale legate al riciclo e allo smaltimento a fine vita dei materiali compositi hanno però posto all'attenzione dell'opinione pubblica e dei legislatori la necessità di trovare materiali a minore impatto ambientale. Il tema principale del presente lavoro di tesi è stato perciò quello di sperimentare, per il processo di stampaggio ad iniezione, dei rinforzi fibrosi naturali, di origine minerale (basalto) e vegetale (lino), come possibile alternativa alle tradizionali fibre di vetro. Si è cercato di ottenere dei compositi a matrice termoplastica, caricati con rinforzi fibrosi diversi per natura e proprietà dalla fibra di vetro, che dessero dei risultati sperimentali confrontabili o addirittura superiori ai tradizionali compositi termoplastici che per decenni hanno monopolizzato il mercato e l'intero processo produttivo. La scelta di questo lavoro e di questo studio è stata dettata quindi sia dalla necessità di trovare delle risposte alle problematiche meccaniche insorte con i polimeri termoplastici, e sia dall'esigenza di avere un processo lavorativo e produttivo con impatti ambientali e di salute molto meno incisivi rispetto al passato. La scelta della matrice termoplastica è stata indirizzata seguendo i consumi mondiali in materia di polimeri, ovvero

utilizzando dei termoplastici ad ampia diffusione: il Polipropilene (PP), il Polietilene ad alta densità (HDPE) e l'Acronitrile-Butadiene-Stirene (ABS). Dopo aver realizzato lo stampo con la forma del campione, necessario per la caratterizzazione meccanica, si è proceduto con l'ottimizzazione dei parametri di processo in funzione delle diverse percentuali in peso del rinforzo da aggiungere alle matrici selezionate. Lo studio sperimentale iniziale è stato quello di verificare le proprietà meccaniche dei compositi stampati, in funzione del tenore di rinforzo e in funzione dell'adesione interfacciale tra fibra e matrice, andando ad analizzare la risposta dei materiali in termini di comportamento a sollecitazioni quasi statiche di trazione e flessione. L'adesione interfacciale è stata modificata mediante l'utilizzo di due promotori di adesione con diversi livelli di funzionalizzazione al variare della loro percentuale in peso. La caratterizzazione meccanica è stata affiancata da analisi microstrutturali condotte al microscopio ottico ed elettronico a scansione, al fine di validare i parametri di stampaggio ed avere una maggiore comprensione dei meccanismi responsabili dei comportamenti meccanici osservati. Come ultima analisi sperimentale del lavoro di tesi, è stato studiato e caratterizzato l'effetto dell'ibridizzazione di fibre di lino sul comportamento meccanico di compositi in fibra di basalto. Per eliminare i costi e le complessità tecnologiche legate ad un preliminare stadio di compounding, è stato deciso di introdurre tutte le tipologie di rinforzo, nelle rispettive percentuali, direttamente nel cilindro di plastificazione della pressa. Questa scelta è stata sia di natura economica ma anche di natura sperimentale, in quanto si è voluto verificare le potenzialità di un processo ad iniezione di compositi a matrice termoplastica rinforzati con fibre di lino e basalto, analizzando la fattibilità di esso con i tenori utilizzati di rinforzo, in prospettiva di un utilizzo su scala commerciale.

L'auspicio che è sorto al termine di questo lavoro sperimentale è che nel futuro dello stampaggio ad iniezione, in ambito industriale e su larga scala, si possa prendere in considerazione un'alternativa alla carica fibrosa che per decenni ha

regnato incontrastata nel mondo dei termoplastici: queste considerazioni ci vengono dettate soprattutto dai risultati conseguiti in questi mesi di stampaggio, di studio, di analisi e interpretazione dei risultati ottenuti con la presente sperimentazione. Ovviamente c'è molto ancora da migliorare, sviluppare e conoscere, come per esempio tutto ciò che riguarda i meccanismi di adesione tra l'appretto commerciale delle fibre e i promotori di adesione e i rapporti di sinergia delle fibre vegetali e minerali nella matrice polimerica.

CAPITOLO 1

STAMPAGGIO AD INIEZIONE DI TERMOPLASTICI (INJECTION MOULDING)

1.1 Generalità

La trasformazione del materiale termoplastico, dalla forma originale di granulo o di scaglia, avviene nella tecnologia dello stampaggio ad iniezione mediante l'utilizzo di una pressa e di uno stampo costruito appositamente per il manufatto che si vuole realizzare. La granulometria del termoplastico e la sua forma possono variare a seconda delle varie case produttrici. Tipicamente le forme dei granuli più diffuse in commercio sono la forma cilindrica, la sferica, l'ovale e come detto prima la scaglia, di lunghezza e forme variabili. In ogni caso stiamo parlando di dimensioni dell'ordine di qualche millimetro per i granuli e inferiori al centimetro per le scaglie di polimero. Nella figura 1.1 è riportato un esempio di un termoplastico granulato a forma cilindrica.



Fig 1.1. Esempio di granuli termoplastici

Nella figura 1.2 una moderna pressa ad iniezione per lo stampaggio di materiale termoplastico.



Fig 1.2. Esempio di pressa ad iniezione

Sulla pressa viene montato lo stampo, progettato e dimensionato per la taglia della pressa sulla quale andrà a lavorare. All'interno di esso il materiale termoplastico (puro o additivato) viene iniettato allo stato fuso, andando a riempire tutte le sue cavità, assumendo con la solidificazione la forma del prodotto finale. Nella figura 1.3 è rappresentato un altro elemento fondamentale per l'intero processo produttivo: lo stampo. Esso è costituito da due parti, la matrice, o parte fissa dello stampo, e il punzone, ovvero la parte mobile, la quale provvederà all'estrazione del pezzo tramite degli opportuni estrattori e che andrà poi a richiudersi perfettamente sulla matrice per la stampata successiva. Lo stampo di figura 1.3 riproduce un oggetto a forma di conchiglia, come si può ben notare.

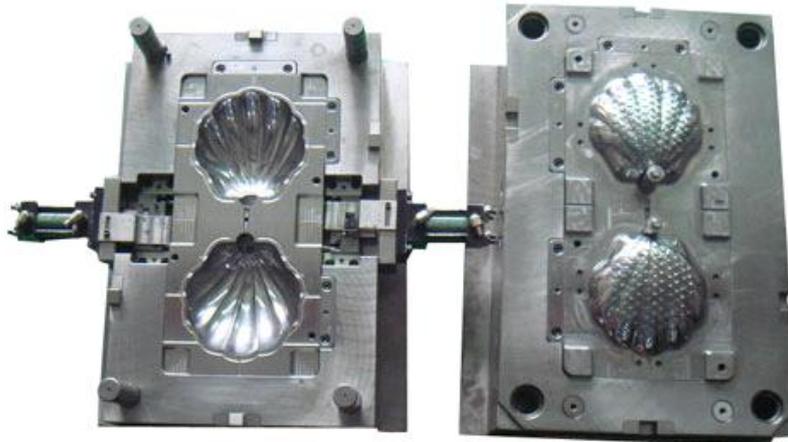
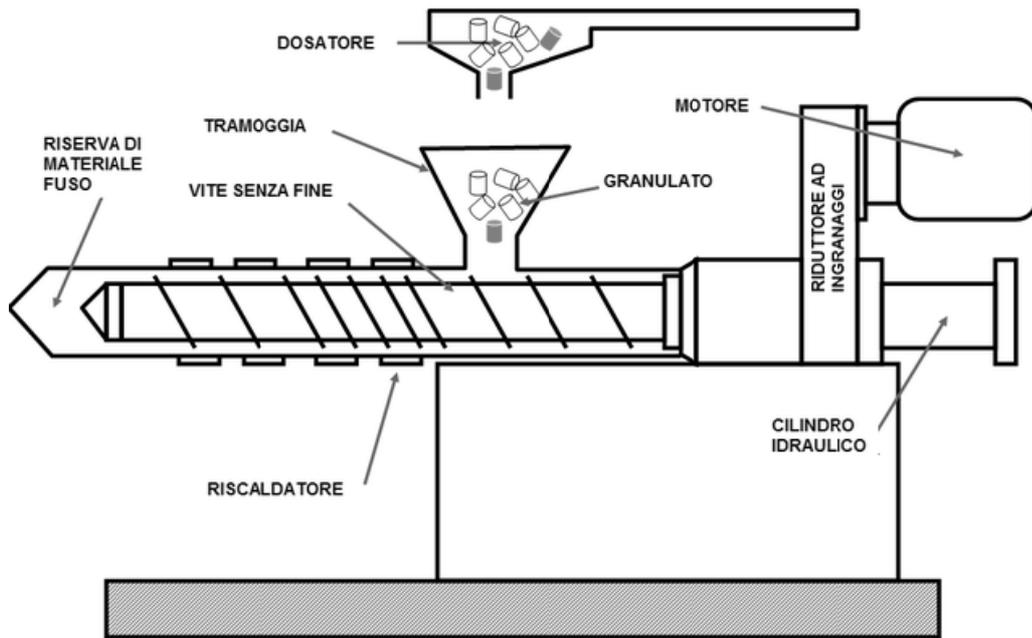


Fig 1.3. Un esempio di stampo: a sinistra la matrice e a destra il punzone

1.2 Principi base

Lo stampaggio ad iniezione di materiali termoplastici prevede l'introduzione del polimero nella pressa attraverso una tramoggia di carica. Nei moderni impianti di stampaggio, la tramoggia è collegata ad un aspiratore controllato elettronicamente, il quale ad intervalli di tempo regolari dosa nella tramoggia una quantità di carica sufficiente ad evitare il fermo macchina e di conseguenza l'intero ciclo produttivo. Nella figura 1.4 è raffigurato il gruppo iniezione di una pressa, collegato ad un opportuno dosatore che introduce la carica all'interno della tramoggia. A titolo di esempio viene rappresentata la carica sotto forma di granulato, ma nulla vieta l'utilizzo di cariche di qualsivoglia natura, come per esempio le scaglie di termoplastico.



SCHEMA DI PRINCIPIO DELL'UNITA' DI INIEZIONE

Fig 1.4. Principio di funzionamento dell'unità d'iniezione

Il granulato termoplastico scende per gravità all'interno del cilindro di plastificazione, che viene mantenuto a temperature di set-up (impostate dall'operatore sulla pressa) tramite delle resistenze elettriche. Le temperature del cilindro variano a seconda del tipo di termoplastico utilizzato e del tipo di pezzo da stampare, ma in ogni caso sono più alte della temperatura di fusione propria del polimero caricato. Nel caso si caricasse nella tramoggia una miscela di vari termoplastici, le temperature del cilindro dovranno tener conto dei singoli punti di fusione affinché si abbia una buona qualità del fuso. All'interno del cilindro è contenuta una vite senza fine a geometria e profilo variabile, la quale assolve il ruolo chiave dell'intero processo: ruotando intorno al proprio asse e arretrando provvede alla discesa del materiale dalla tramoggia e al suo trasporto all'interno del cilindro di plastificazione fino alla estremità del cilindro, provvedendo alla mescola del polimero (o della miscela) e alla sua fusione. Terminata la fase di carica, la vite assolve il suo secondo e fondamentale compito all'interno del processo: spinta dal circuito oleodinamico

della pressa, essa avanza assialmente iniettando il fuso, precedentemente caricato e mescolato, all'interno delle cavità dello stampo. L'iniezione avviene attraverso la testa del cilindro di plastificazione, chiamata ugello, il quale è a contatto con la matrice dello stampo attraverso un foro di iniezione di dimensioni variabili, a seconda delle esigenze realizzative. Sinteticamente i compiti della pressa ad iniezione possono essere così riassunti:

- a. carica del materiale dalla tramoggia e sua fluidificazione;
- b. chiusura dello stampo, ovvero matrice e punzone andranno a combaciare perfettamente con un'opportuna forza di chiusura stabilita in automatico dalla pressa o manualmente dall'operatore;
- c. iniezione del fuso nelle cavità dello stampo;
- d. mantenimento del fuso all'interno dello stampo e sua solidificazione;
- e. apertura dello stampo;
- f. estrazione del pezzo.

1.3 Ciclo dettagliato di stampaggio e suoi principali componenti

Dopo aver montato lo stampo sulla pressa (la cui scelta va effettuata in relazione alle dimensioni del blocco matrice-punzone e di conseguenza alle dimensioni del pezzo da stampare), e dopo aver caricato la tramoggia del polimero puro o delle varie miscele polimeriche, andiamo ad analizzare in dettaglio quello che accade all'inizio del processo. Come già anticipato, la carica di materiale entra nel cilindro di plastificazione su cui esternamente sono applicate delle resistenze elettriche e in cui è posizionata la vite senza fine. Il materiale viene fuso grazie all'azione della temperatura impostata all'interno del cilindro ma anche grazie all'azione rotatoria della vite, la cui velocità aggiunge alla carica un ulteriore apporto termico dovuto all'attrito con i filetti della vite stessa. Mediamente le velocità massima di rotazione delle viti di plastificazione sono di 320 giri/minuto. Un compromesso ottimale è quello di

portare la vite ad una velocità di rotazione pari al 60% del suo valore massimo. Il rischio che si incorre nell'impostare elevate velocità rotative è quello di degradare il polimero per effetto di un errato profilo di temperature sul cilindro non considerando l'elevato ΔT dovuto all'attrito vite-polimero.



Fig 1.5. Cilindro di plastificazione e viti senza fine a geometria variabile

Nella figura 1.5 è raffigurato un cilindro di plastificazione, in cui si può notare la bocca di ingresso del materiale (su cui viene fissata tramite bulloneria la tramoggia e una coppia di viti senza fine a geometria variabile).

La scelta del profilo di temperature da impostare sul cilindro di plastificazione è un passo fondamentale per l'ottenimento di un grado di qualità ottimale del manufatto finale e per un corretto uso della pressa. Possiamo suddividere il

cilindro in quattro zone, chiamate con le lettere A,B,C,D, in cui sono applicate le resistenze elettriche, partendo dalla zona di carica appena sotto la tramoggia e fino ad arrivare alla parte prossima allo stampo, come illustrato in figura 1.6.

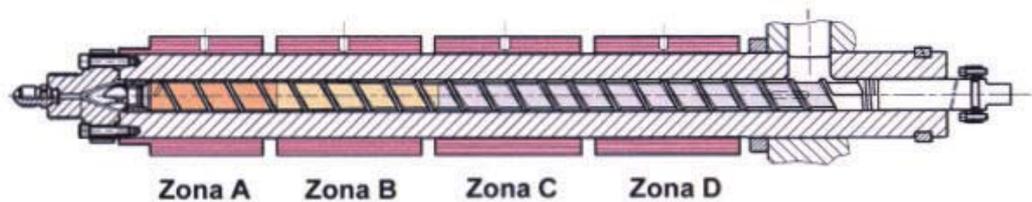


Fig 1.6. Le zone termiche del cilindro di plastificazione

Nella figura 1.6 si può notare come la zona D sia molto vicina al foro d'ingresso della carica. Alcune presse hanno le zone B e C che coincidono presentando quindi un profilo di temperature a tre elementi nel cilindro. La parte terminale del cilindro, l'ugello, attraverso il cui foro il materiale verrà iniettato nello stampo, è altresì munito di resistenza e prevede l'impostazione della T finale del polimero prima della sua fuoriuscita. Il profilo delle temperature va impostato a seconda della quantità della dose che viene caricata nel cilindro. Se la dose di materiale caricata corrisponde al 50% della capacità di carica che la pressa ha a disposizione, allora si utilizza un profilo di temperature costante, con tutte le zone del cilindro alla stessa T. Se invece siamo dinanzi ad una carica di materiale maggiori o uguali al 75% della capacità di carica totale della pressa, allora si utilizza un profilo di temperature decrescente, partendo alti nella zona in prossimità della tramoggia per andare a finire con una temperatura all'ugello di 20° C inferiore alla prima temperatura usata. In questo caso, con dosi di carica elevata si utilizza quindi un profilo decrescente di temperature. Questo accorgimento è dovuto al fatto che una grande quantità di materiale freddo entra nel cilindro e viene a contatto con la vite senza fine. Questo contatto genera usura nella vite se siamo in presenza di polimeri altamente abrasivi o in caso di polimeri rinforzati. Una temperatura alta in ingresso unita alla rotazione

della vite stessa migliorano le condizioni di impatto e facilitano l'intero processo di stampaggio. Al contrario, in presenza di quantità di carica basse, pari o inferiori al 25% della carica totale permessa dalla pressa, possiamo tranquillamente utilizzare dei profili di temperature crescenti, partendo con temperature inferiori in prossimità della zona di alimentazione per salire a temperature massime in prossimità dell'ugello. In entrambi in casi, sia con profili crescenti che con profili decrescenti di temperature, il range massimo è di $\pm 20^{\circ}$ C tra il valore massimo e il valore minimo applicati. E' pratica frequente in ambito industriale prendere come riferimento la soglia del 50% di carica della pressa e confrontarla con la carica in uso. Se la dose è superiore al 50% si utilizzano profili decrescenti di temperature, al contrario se la dose è inferiore al 50%. Osservando la figura 1.7 si può comprendere bene come il profilo di temperature sia influenzato dalla dose percentuale di carica.

Il cilindro di plastificazione è oggetto di usura e abrasione soprattutto quando la carica è un polimero rinforzato o additivato con cariche esterne. Dopo un lungo esercizio dei cilindri nitrurati, destinati soprattutto per lo stampaggio di materiali poco usuranti, ad oggi si utilizzano cilindri bimetallici contenenti Nichel, Cromo e Carbonio, molto resistenti all'abrasione dovuta allo stampaggio di resine polimeriche rinforzate. Molto usati sono i cilindri bimetallici contenenti Cromo e Molibdeno adatti all'abrasione e alla corrosione derivanti dallo stampaggio di Policarbonati, ABS, PA rinforzati con fibra di vetro in percentuali elevate.

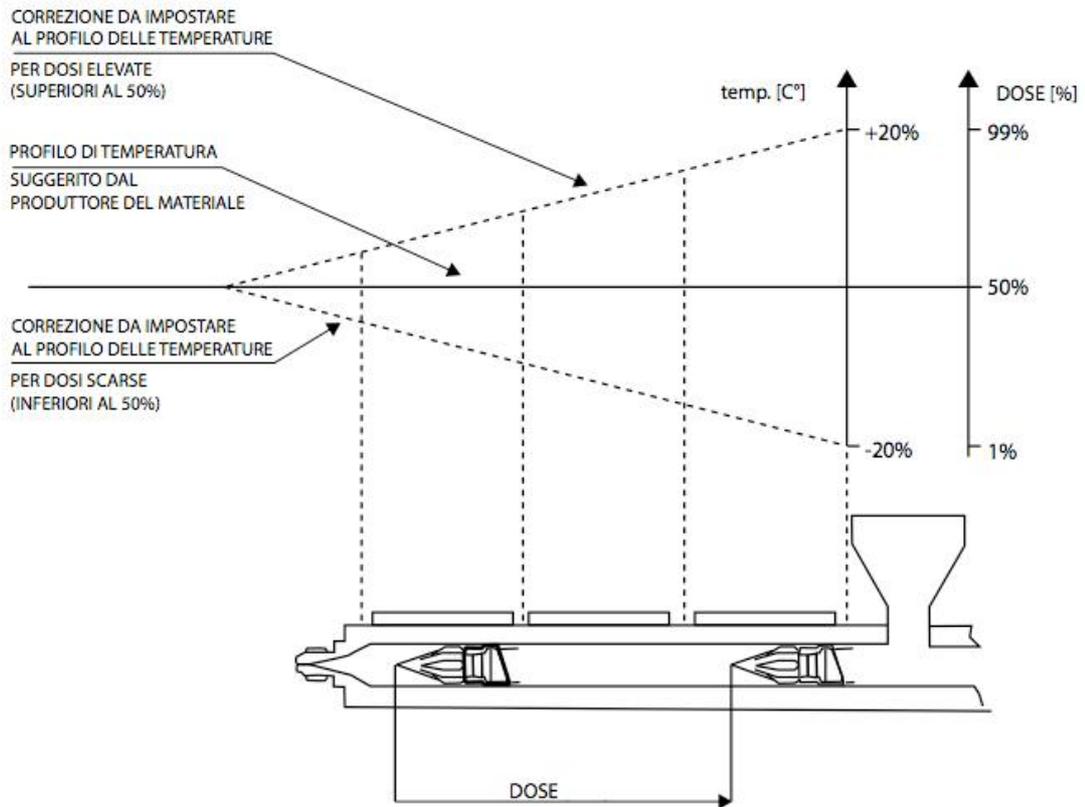


Fig 1.7. Il profilo di T del cilindro di plastificazione funzione della dose %

Il cuore dello stampaggio ad iniezione non è lo stampo come qualcuno erroneamente afferma, bensì la vite senza fine contenuta nel cilindro di plastificazione. Abbiamo evidenziato il suo duplice ruolo nel processo, come generatore di calore attraverso l'attrito dei suoi filetti sul polimero e come pistone di spinta per l'iniezione. A tutto ciò possiamo aggiungere un altro compito fondamentale a cui essa assolve, quale la mescola del fuso, attraverso le sue varie zone a geometria variabile. Possiamo dividere la vite di plastificazione in tre zone:

1. zona di alimentazione, di lunghezza pari al 60% della lunghezza totale della vite, dove il riscaldamento del polimero avviene quasi totalmente per effetto delle resistenze elettriche poste esternamente al cilindro;

2. zona di compressione, pari al 20% della lunghezza totale della vite, in cui il riscaldamento avviene per il 60% ad opera del cilindro e per il restante 40% dalla frizione vite-polimero;
3. zona di omogeneizzazione, di lunghezza pari al 20% della lunghezza totale della vite e in cui l'apporto termico è dovuto per l'80% dalla frizione vite-carica e per il restante 20% dalla conduzione termica del cilindro.

Nella fig. 1.8 le zone di suddivisione di tre tipi diversi di vite di plastificazione.

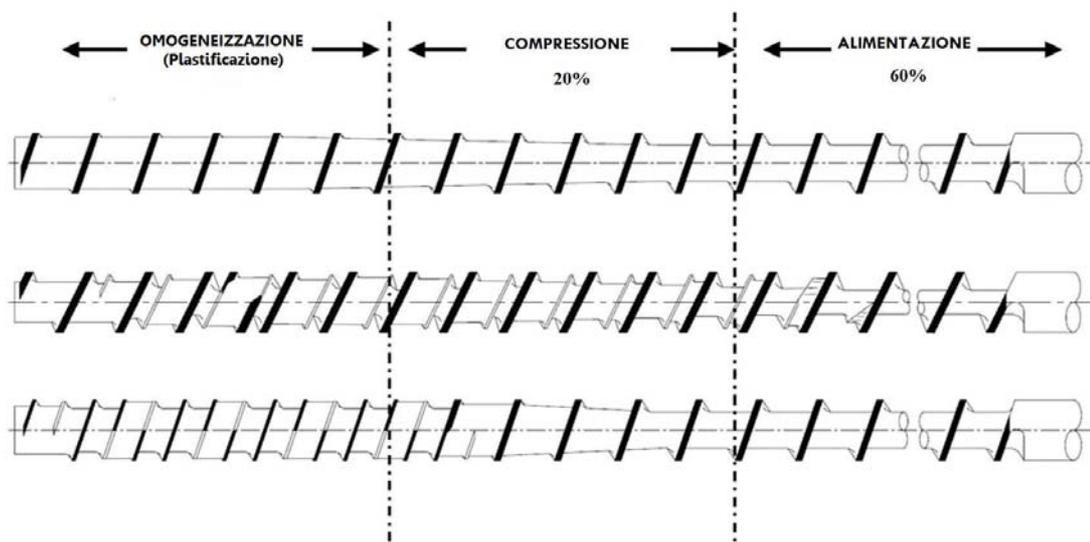


Fig 1.8. Tre viti di plastificazione a geometria diversa con relative zone

Come si può notare dalla figura 1.8, la vite senza fine ha una forma e una geometria variabile durante la sua lunghezza. La prima vite partendo dall'alto verso il basso è una generica vite a tre zone, per un uso generico dei termoplastici, che presenta la zona di alimentazione a diametro del nocciolo costante e quindi con solo effetto di trasporto del polimero, una zona di compressione con diametro del nocciolo crescente con conseguente compressione del polimero, e una zona di omogeneizzazione del fuso a diametro costante con solo effetto di trasporto e miscelazione. Il passo dei filetti è costante sull'intera vite. La vite centrale della figura 1.8, presenta il cosiddetto "Effetto barriera" dovuto alla presenza di un filetto più basso in altezza del

filetto principale, mentre l'ultima vite di plastificazione, rappresentata nella figura 1.8 in basso, presenta un "Effetto barriera" solo nella zona finale di omogeneizzazione. Questa particolare soluzione ingegneristica permette di avere una separazione del fuso dal polimero ancora allo stato solido. Questo perché il polimero è contenuto nella gola generata dai filetti della vite. Con la rotazione della vite, la carica avanza dalla zona di alimentazione fino alla zona di compressione, dove a seguito dell'aumento di diametro del nocciolo della vite, il materiale si verrà a trovare in una gola di dimensioni minori, andando in compressione e conseguentemente in fusione a seguito del calore generato dai frizionamenti e dalle resistenze del cilindro. In una vite classica a solo filetto principale, ogni gola conterrà una percentuale variabile di carica fusa e di carica solida. La differenza con la vite a barriera è proprio qui. Il secondo filetto, di altezza minore al principale crea una seconda gola che permette alla massa fusa di separarsi dalla carica ancora allo stato solido. La massa fusa trafila nella seconda gola lasciando i granuli nella gola principale della vite. Molto frequentemente si possono osservare fusi (a seguito di spurghi nella pressa) con delle quantità di solido granulare al suo interno. Uno dei vantaggi dell'uso di viti con filetto barriera è quello di avere un fuso completamente omogeneo pronto per l'iniezione, il tutto senza aumentare la velocità di rotazione della vite senza fine. Nella figura 1.9 si può notare il percorso di avanzamento della carica in una vite a profilo normale con un termoplastico finale non completamente allo stato liquido, mentre nella fig. 1.10 il polimero finale, nel suo percorso di carica in una vite con profilo barriera, è completamente omogeneo allo stato liquido senza residui solidi al suo interno

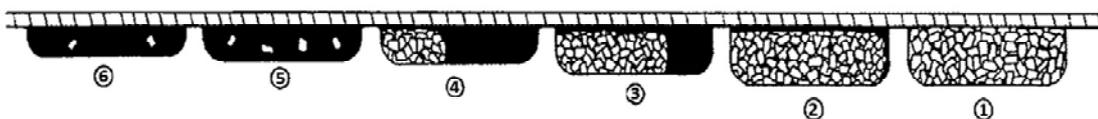


Fig 1.9. Il percorso della carica in una vite a profilo normale

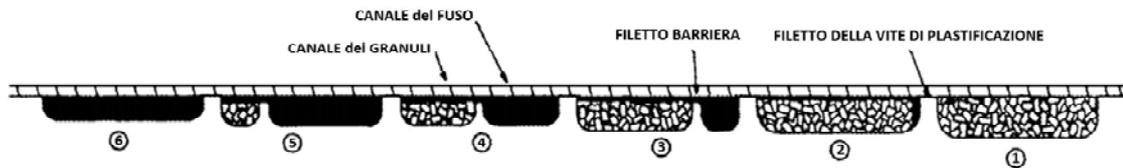


Fig 1.10. Il percorso della carica in una vite con profilo barriera

In commercio si trovano anche viti con effetto compressione esteso su tutta la lunghezza della vite, così come viti con passo del filetto principale non costante e con protuberanze più o meno accentuate a seconda dell'uso a cui sono destinate.

Un parametro di grande importanza per la scelta della pressa su cui iniziare un ciclo produttivo è il rapporto L/D , ovvero il rapporto tra la lunghezza della vite di plastificazione e il suo diametro. Maggiore è tale valore, maggiore sarà il percorso che il materiale deve compiere dall'ingresso nel cilindro sino all'ugello di iniezione. Un valore tipico di una vite ad uso normale, con passo costante ed unico filetto è di 20/21 diametri della vite. La lunghezza della vite viene misurata dal secondo filetto a partire dalla bocca di alimentazione sino all'ultimo filetto prima del puntale. La zona di alimentazione della vite generalmente ha una lunghezza pari a 10 diametri della stessa.

Un altro parametro importante per l'intero processo d'iniezione è il **Rapporto di Compressione della vite, R_c** , definito come il rapporto tra la risultante della differenza del filetto nella zona di alimentazione e il nocciolo della vite e la differenza del filetto con il nocciolo della vite della zona di compressione, come illustrato nella figura 1.11

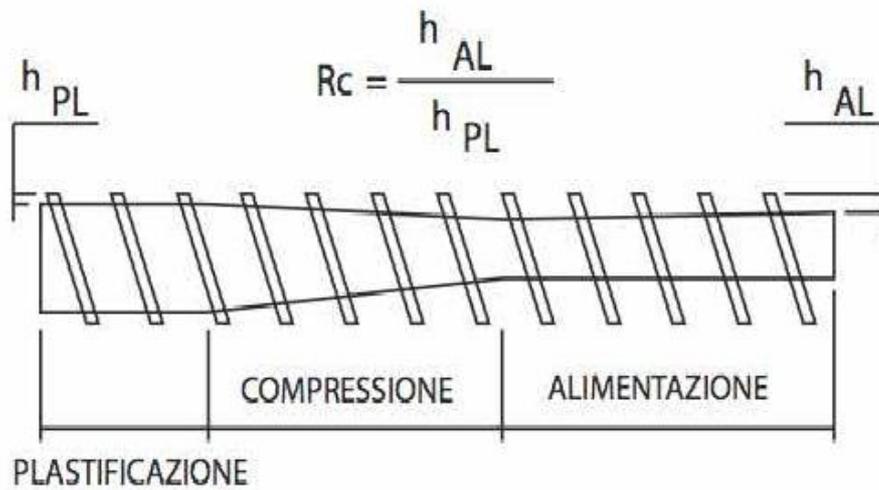


Fig 1.11. Rapporto di compressione di una vite

Nelle viti per polimeri amorfi tale rapporto assume un valore compreso tra 2-2.4, mentre nelle viti per polimeri cristallini tale rapporto sale da un valore di 2,5 sino ad oltre 3. La parte terminale della vite è costituita da 3 elementi, denominati **Puntale**, **Ralla** e **Valvola di non ritorno**, raffigurati nella figura 1.12. Il successo di una buona iniezione è la tenuta fra la ralla, la valvola e il materiale di carica. Una tenuta errata comporta la perdita di materiale dalla camera d'iniezione e il ritorno di esso dalla zona di omogeneizzazione alla zona di compressione, con conseguenze nefaste per il prodotto finale e per l'intero ciclo produttivo.

Puntale a 3 elementi

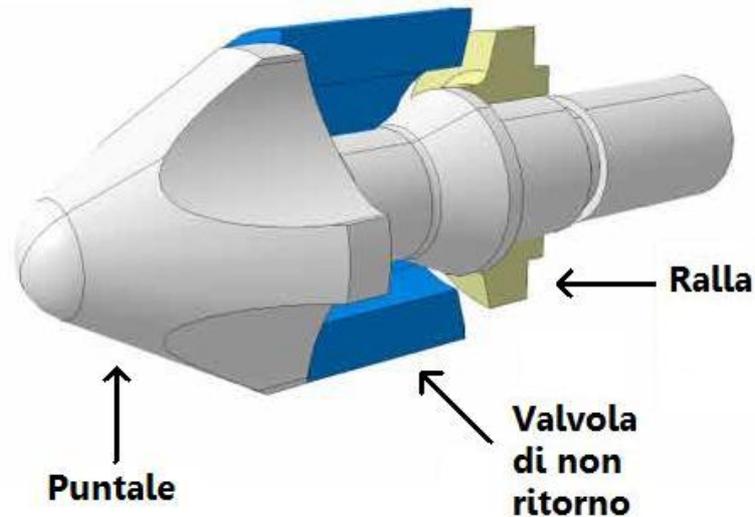


Fig 1.12. Puntale, Valvola di non ritorno, Ralla

Per permettere un'ottima lavorazione, l'insieme puntale-ralla-valvola dovrebbe garantire che durante il percorso della carica sino alla zona prettamente vicino allo stampo, chiamata **Camera d'iniezione**, non si verificino:

1. punti di ristagno del materiale, pericolosi nel caso di cariche additivate con fibre usuranti, quali la Fibra di vetro, con conseguenze abrasive nei confronti della vite;
2. restrizioni di flusso, con conseguenti compressioni sulla carica e possibili gradienti termici localizzati in grado di degradare il termoplastico;
3. tenute imperfette con perdita di materiale dalla camera d'iniezione e conseguente arretramento della vite.

L'ultimo componente del cilindro di plastificazione è l'**ugello**, dal cui foro il materiale allo stato fuso verrà iniettato nelle cavità dello stampo. Esistono molteplici varianti di questo elemento, dai tradizionali ugelli standard con funzione di solo iniettore ad ugelli filtro, in grado di separare impurità del fuso, quali particelle metalliche. Esistono altresì ugelli miscelatori, che permettono l'omogeneizzazione della massa fusa. Essi vengono usati soprattutto qualora la carica sia una miscela di più polimeri, facilitando la loro mescola ed evitano

striature e tensionamenti dovuti a differenti ritiri nel manufatto finale. Frequente inoltre l'uso di ugelli otturatori a molla (**shut-off**), usati in cicli di produzione a base di Nylon, i quali evitano la fuoriuscita di fili e il gocciolamento del fuso dal foro di iniezione. In ogni caso, il foro della bocchetta di iniezione varia da un minimo di 0,5 mm ad 1 mm.

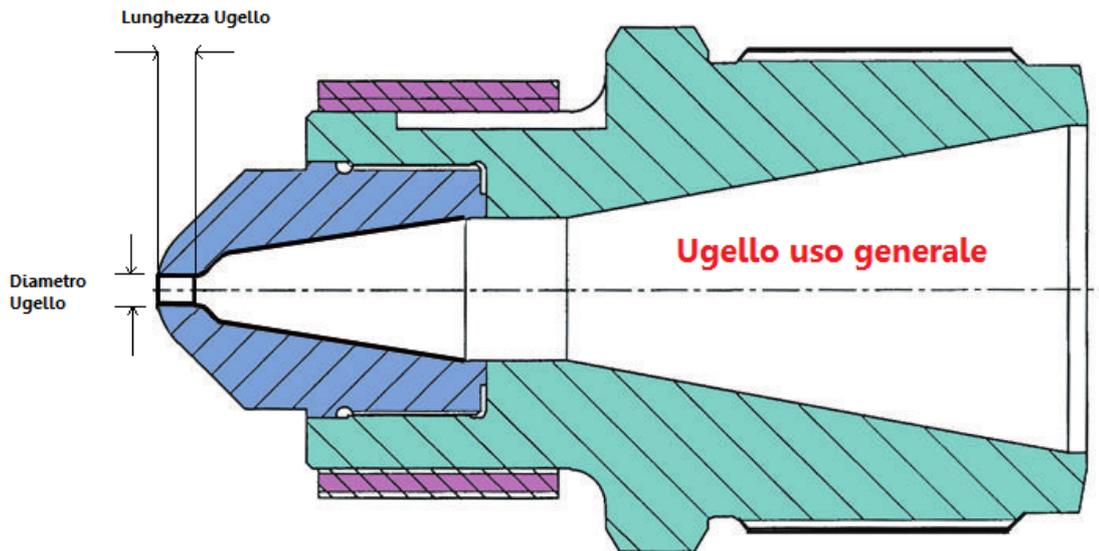


Fig 1.13. Ugello ad uso generale (area blu)

Nella figura 1.13 è rappresentato un ugello ad uso generale, ed in particolare sono evidenziate le aree di passaggio del fuso. Il **Diametro** dell'Ugello deve essere sufficientemente ampio da non costituire una strozzatura per il passaggio del materiale, provocando una caduta di pressione eccessiva, durante la fase di riempimento impronta. Tale caduta di pressione è inversamente proporzionale alla **quarta potenza del Diametro ugello**. La **Lunghezza** dell'ugello, al passaggio del materiale, genera anch'essa (anche se solo in modo proporzionale) una caduta di pressione, pertanto si consiglia di ridurre tale lunghezza alla stessa dimensione del diametro ugello, o poco di più.

Quindi si può affermare che la lunghezza dell'ugello è uguale al diametro dell'ugello, ovvero $L_u = D_u$ con $L_u = 1,5 D_u$.

Usare nello stampaggio di termoplastici ugelli di lunghezza 3-4 volte il diametro, porta a cadute di pressione d' iniezione inimmaginabili, spesso anche di centinaia di bar. Attualmente il mercato offre molteplici tipologie di ugelli, nelle forme e nelle funzionalità più variegata a seconda del polimero termoplastico sottoposto a lavorazione. Le figure 1.14, 1.15, 1.16, 1.17 ne riportano alcuni esempi.



Fig 1.14. Ugelli standard di varie dimensioni



Fig 1.15. Ugello Filtro



Fig 1.16. Ugello miscelatore



Fig 1.17. Ugello otturatore a molla (Shut-Off)

A questo punto siamo in grado di descrivere il ciclo in modo esaustivo, conoscendo tutti i componenti del cilindro di plastificazione. Dopo aver montato lo stampo sulla pressa e collegato ad esso il circuito di raffreddamento ad acqua, sia nella parte mobile che nella parte fissa, si applica un distaccante spray al silicone per facilitare l'estrazione del pezzo. Questo espediente pratico è dovuto al fatto che lo stampo nel primo avviamento del ciclo produttivo è a temperature molto basse. A regime, la temperatura dello stampo, in uno stampaggio ad iniezione senza camere calde si attesta in un intervallo compreso tra i 20/40 °C. Prima di avviare la pressa, si deve attendere che le resistenze sul cilindro raggiungano le temperature di setup impostate. Tale operazione richiede circa 15 minuti. Una volta raggiunte, si procede ad uno spurgo di

materiale e si effettuano due misurazioni. La prima riguarda la temperatura. Con un termometro si va ad indagare in varie parti del fuso per vedere se esso presenta un profilo di temperature costante. Una seconda indagine riguarda il peso della “spurgata”. A questo punto, si procede ad una seconda “spurgata” e si verificano di nuovo le precedenti misurazioni. Importante sarà vedere che il peso del materiale fuso sia lo stesso. In caso di anomalie, si dovrà indagare alle possibili soluzioni, quali temperature di setup errate in relazione alla tipologia di carica, velocità di rotazioni della vite troppo basse, presenza di umidità nel materiale. Ma le cause potrebbero anche essere altre e la loro ricerca immediata eviterà allo stampatore problemi immediati durante la lavorazione. Un errore molto frequente è quello di avviare la macchina, e quindi la chiusura dello stampo e l'accostamento del blocco di plastificazione senza effettuare questi test preliminari. Molti analizzano il prodotto finale solo dalle caratteristiche fisiche del pezzo ignorando completamente il discorso della massa fusa. Conseguenza di ciò saranno elevati scarti iniziali nel ciclo produttivo, e tempo perduto nel capire le cause. Ricapitolando, possiamo affermare che la massa fusa del polimero o delle miscele polimeriche deve presentarsi con le seguenti caratteristiche e proprietà:

- a) Liquida, senza la presenza al suo interno di parti solide di termoplastico;
- b) Omogenea, con un grado di viscosità uniforme;
- c) senza bruciature o macchie al suo interno;
- d) senza bolle dovute all'umidità del materiale o alla presenza di gas;
- e) senza parti schiumose, dovute a ristagno del termoplastico per tempi eccessivi nel cilindro di plastificazione e suo degrado.

Se la qualità del fuso risponde a queste specifiche, possiamo procedere con la carica del materiale dalla tramoggia. Impostiamo il valore di arretramento della vite di plastificazione, tramite il parametro **Quota di Stop Trafila**, espressa in mm, che mi va ad indicare l'arretramento in mm della vite dalla posizione di

iniezione. E' doveroso impostare una quota di trafilatura regolare compatibile con il diametro della vite che noi abbiamo a disposizione.

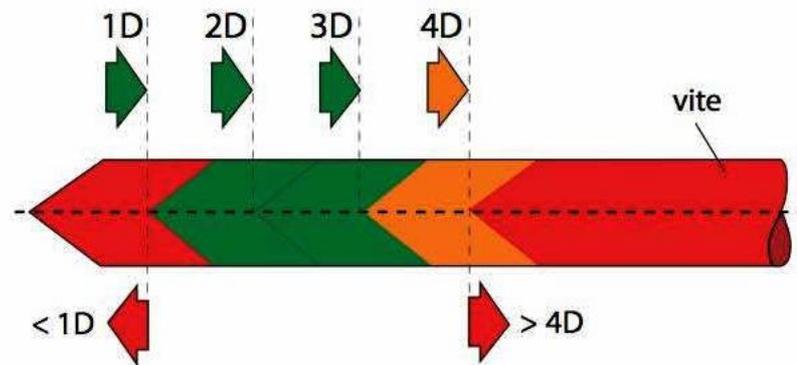


Fig 1.18. Corse di dosaggio ottimali in funzione del diametro della vite

Come si evince dalla figura 1.18, la quota di trafilatura ottimale, ovvero la quantità di carica del materiale consigliata per uno stampaggio di qualità è compresa nell'intervallo 1D-3D, ovvero da una quota in mm pari al diametro della vite di plastificazione sino ad una quota di trafilatura in mm pari a 3 volte il suo diametro. Quote di trafilatura <1D e >4D sono da sconsigliare. Il motivo di questo è da ricercarsi nella possibilità di inglobare aria durante il dosaggio, con conseguenze negative sulla qualità del manufatto finale. Questa difettosità si verifica soprattutto per dosaggi >4D, come illustrato nella figura 1.19. Dosaggi inferiori ad 1D causano invece una cattiva miscelazione del fuso a seguito della ridotta quantità di carica in rapporto al diametro della vite e altresì la possibilità di inglobare aria all'interno del fuso.

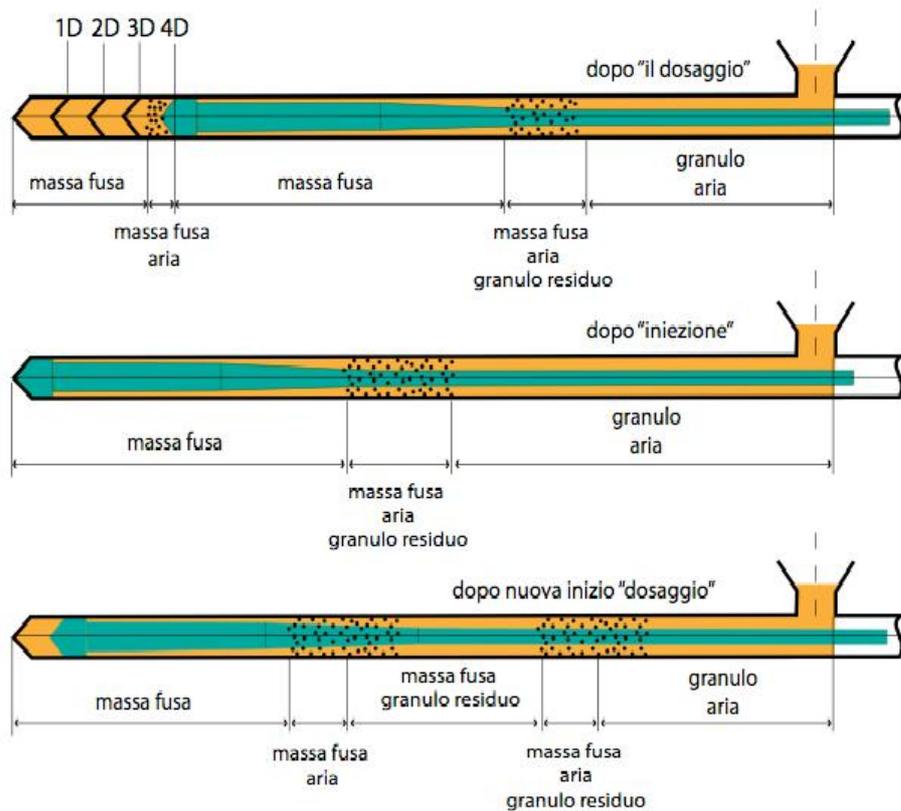


Fig 1.19. Inglobamento d'aria a seguito di dosaggi molto lunghi $>4D$

Sappiamo calcolare il volume massimo d'iniezione che la pressa è in grado di caricare. Esso è definito dal prodotto tra la sezione della vite espressa in cm^2 e la corsa massima di carica, sempre espressa in cm . Quest'ultima dipende dalla lunghezza del cilindro di plastificazione e non dipende dal diametro della vite in essa contenuto.

$$\text{Volume max iniezione (cm}^3\text{)} = \text{Sezione vite} * \text{Corsa max carica} \quad (\text{Eq.1.1})$$

Riprendiamo la nostra analisi dalla **Quota di stop trafila o Quota di stop carica materiale** che andiamo ad impostare manualmente sulla pressa, in relazione al pezzo da stampare, in particolar modo al suo peso. Pezzi con elevato peso avranno quote di stop trafila elevate. Orientativamente possiamo calcolare la Quota di Stop Trafila conoscendo la densità liquida del fuso, quindi il suo

volume occupato e conoscendo il volume occupato dal fuso nel cilindro di plastificazione, prendendo in considerazione per il suo calcolo il Diametro della vite. Una regola pratica ma molto approssimativa è quella di considerare 1 mm di corsa della vite corrispondente a circa 1,5 g di pezzo da stampare, in modo da far partire il ciclo di produzione. Eventuali mancanze nel manufatto finale porteranno ad alzare la quota di stop trafila, come eventuali sbavamenti ed esuberi di materiale porteranno ad una riduzione di tale parametro. Dalla figura 1.20 si possono osservare i parametri di carica sinora descritti e la corsa della vite di plastificazione.

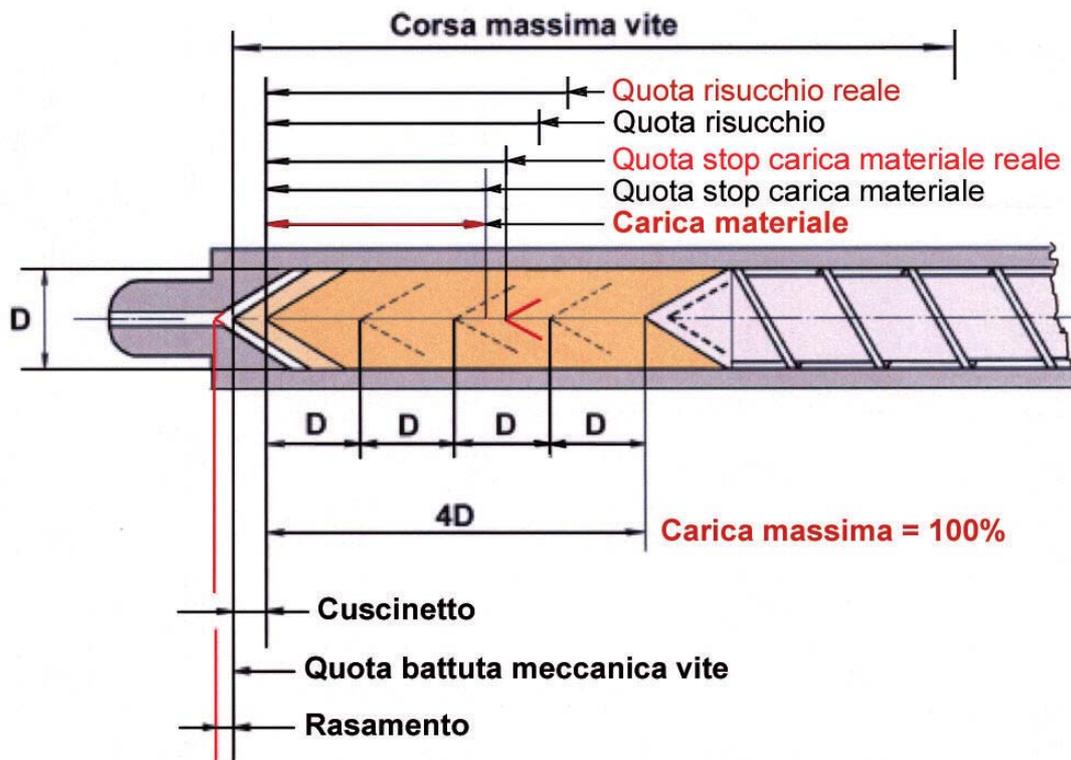


Fig 1.20. Parametri di carica del materiale e corsa della vite

Come spiegato in precedenza, la corsa di dosaggio ottimale della vite consigliata per uno stampaggio di qualità va da $1D$ a $3D$, anche se la quota limite oltre la quale non conviene spingersi, per evitare di imbattersi in inglobamenti d'aria nel fuso, è di 4 volte il diametro della vite. Nella figura 1.20

è stato preso come valore di carica, a titolo di esempio, una quota che rientra nei parametri per uno stampaggio ottimale, ovvero nel range che va da 1D a 3D. Nelle presse moderne la quota di stop carica materiale, o quota di trafila, è espressa in mm. Nella fig.1.20 si può inoltre notare la presenza di un parametro importante, di dimensioni variabili, espresse in mm, chiamato **Cuscinetto** o **Quota di Cuscino**. Tale quota è fondamentale affinché la vite di iniezione non vada durante la sua corsa di avanzamento non vada a battuta. Generalmente la quota di cuscino è pari a 2-3 mm per presse di piccole dimensioni, con capacità di spinta pari a 200 tonnellate, per arrivare a 5-7 mm nel caso di utilizzo di presse di taglia media, con tonnellaggio compreso tra 200-500 unità peso. In ogni caso, è sconsigliabile avere quote di cuscino superiori ai 10 mm in quanto si andrebbe ad annullare l'effetto di eventuali post pressioni dopo l'iniezione nelle cavità dello stampo. Questo è un concetto importante che vedremo quando spiegheremo ciò che accade dopo aver riempito lo stampo. Definita la quota di cuscino, siamo in grado ora di calcolare la carica di materiale introdotta nel cilindro di plastificazione, a seguito dei parametri impostati manualmente sulla pressa dall'operatore, mediante l'eq.1.2

$$\mathbf{Carica\ di\ materiale\ (mm)} = \mathbf{Quota\ trafila} - \mathbf{Quota\ cuscino} \quad \mathbf{(Eq.1.2)}$$

Calcolata la carica del materiale, andiamo ad esprimere il suo valore percentuale relazionando tale grandezza con il diametro della vite e in particolare con la corsa massima della vite.

$$\mathbf{Carica\ materiale\ (\%)} = \frac{\mathbf{Carica}}{\mathbf{4D}} * 100 \quad \mathbf{(Eq.1.3)}$$

Tale valore percentuale deve essere compreso tra il 20% e 80% del parametro di riferimento, che è la carica massima 4D, il tutto per un corretto processo di

stampaggio. Per percentuali inferiori al 20% si può incorrere in problemi di degradazione del polimero a seguito di un tempo di permanenza eccessivo nel cilindro di plastificazione. Cariche con valori percentuale superiori all'80% di 4D possono portare a problematiche relative alla qualità del fuso finale e ad un suo aggiustamento in termini di profili di temperature sul cilindro. Un discorso va fatto per il **TMP**, conosciuto come il tempo massimo di permanenza del materiale nel cilindro di plastificazione. Tutti i termoplastici ne hanno una funzione del profilo di temperature nel cilindro e quindi della temperatura media all'interno di esso. Tale tempo non va superato per non incorrere in degradazione irreversibile delle proprietà del polimero. Esiste una relazione empirica che permette di calcolare il TMP, in relazione al diametro della vite D, alla carica C del materiale, e al rapporto L/D già incontrato durante la trattazione delle viti.

$$\mathbf{TMP (s)} = \frac{C + \frac{(4D-C)}{4} + 4D + \left(\frac{L}{D} - 20\right) \cdot \frac{D}{4}}{C} * \frac{\text{tempo ciclo}}{60} \quad \mathbf{(Eq.1.4)}$$

Questo valore esprime in minuti il tempo massimo che il materiale può restare nel cilindro di plastificazione. Tale tempo, come si evince dalla formula, dipende anche dal tempo dell'intero ciclo. Ovviamente più il ciclo di stampaggio è lungo, maggiore sarà il tempo di sosta che la carica subirà nella camera d'iniezione in prossimità dell'ugello alle temperature impostate. Nella figura 1.21 è riportato un chiaro esempio dell'importanza di tale parametro sulla vita del materiale, in questo caso il polipropilene. Il valore di 240°C è il valore tipico consigliato da molti produttori nello stampaggio del polipropilene.

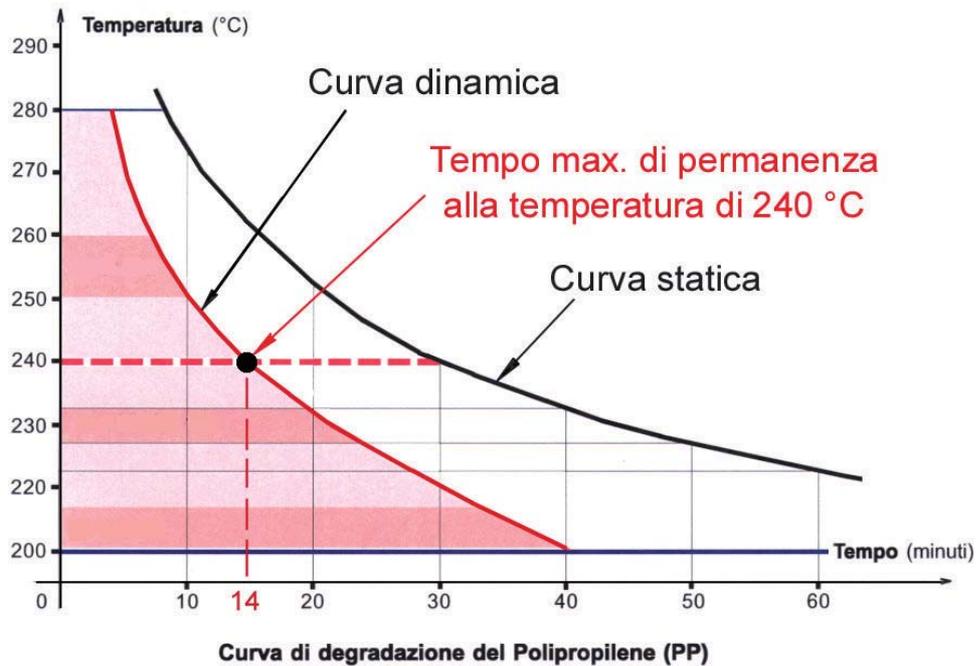


Fig 1.21. Curve di degradazione del polipropilene e suo TMP

Altro parametro di notevole importanza, nella messa a punto della pressa prima del suo avviamento, è la **Quota di Risucchio (post trafilatura)**, anch'essa rappresentata nella figura 1.20. Anche in questo caso stiamo parlando di lunghezze espresse in mm. Il **risucchio (post-trafilatura)** è un arretramento assiale della vite che si esegue per decomprimere la dose in modo che, all'apertura dello stampo, il materiale non esca dall'ugello. Il valore di risucchio (inteso come l'arretramento in mm della vite oltre la Quota stop carica materiale), per ogni tipo di materiale, è proporzionale al valore della carica e a quello della contropressione. L'inconveniente grave di un risucchio eccessivo è quello di risucchiare aria nella dose. Questo provoca l'ossidazione di parte del fuso che può causare diversi difetti sul pezzo. La **quota di risucchio reale** si discosta da quella impostata per effetto della velocità con cui si effettua il risucchio. Valori elevati di velocità possono portare a degli scostamenti di alcuni mm dal valore di setup. Stesso discorso per la quota di stop carica reale del materiale, che può lo stesso discostarsi dal valore impostato sul setup pressa a seguito di velocità di rotazione della vite molto elevate, prossime al valore max, che di norma si

attesta sui 320 giri/minuto. Possiamo adesso ricapitolare tutto l'intero processo, coadiuvati dall'utilizzo della figura 1.22 in cui si evidenziano i vari step sinora descritti.

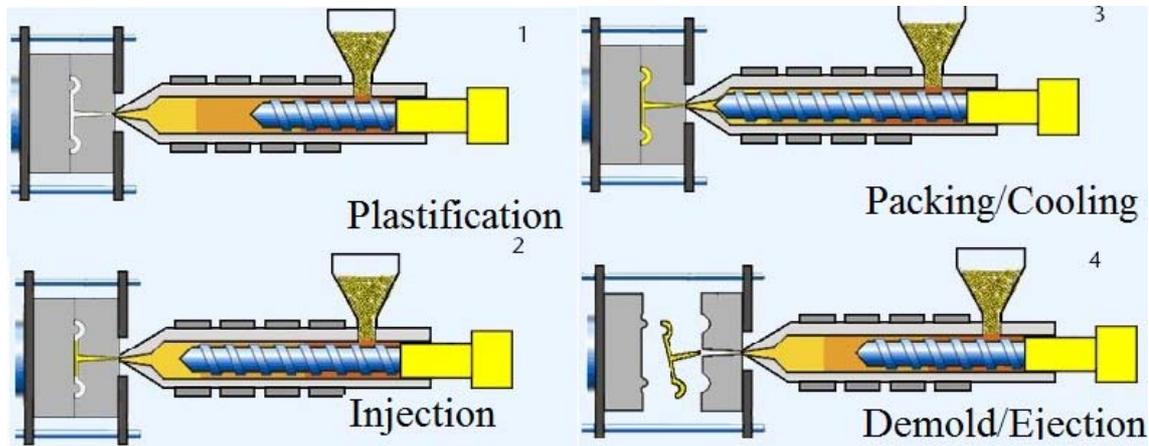
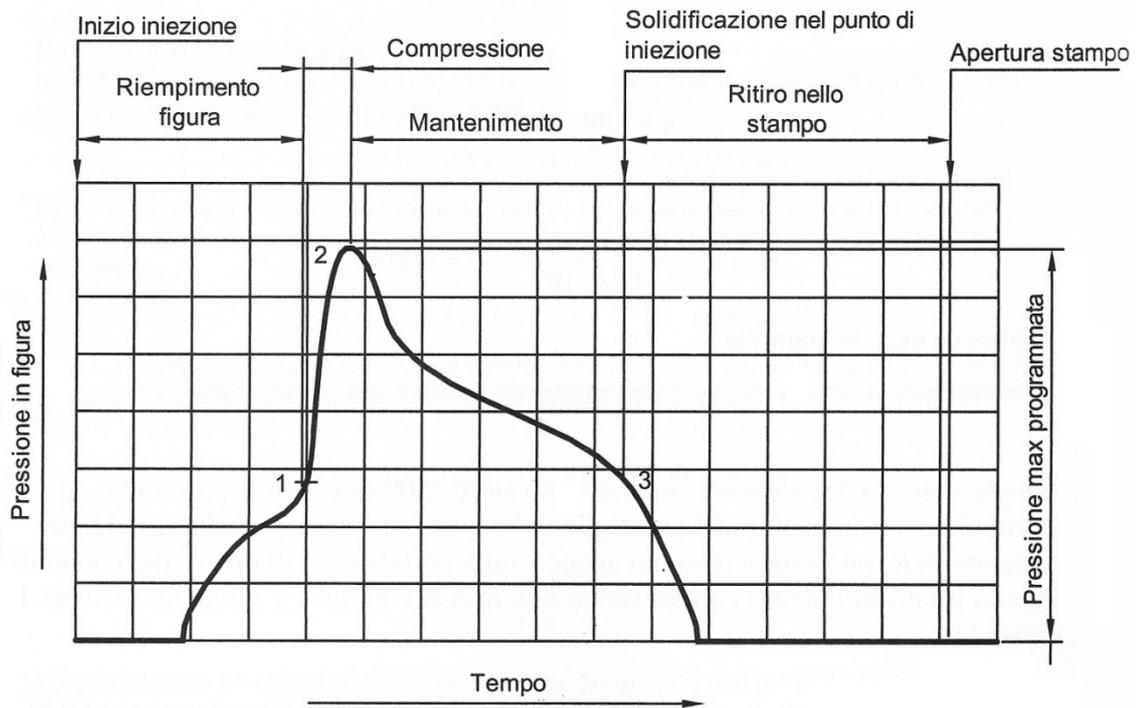


Fig 1.22. Le fasi del processo di stampaggio ad iniezione

Dopo aver verificato che le temperature impostate sul cilindro coincidano con le temperature reali e dopo aver attivato il circuito ad acqua di raffreddamento dello stampo, si può procedere con la prima stampata nel processo di iniezione. Il primo passo è la plastificazione del polimero. Partendo da una situazione in cui il cilindro è vuoto, si procede con la carica del materiale, andando ad arretrare assialmente la vite di una lunghezza pari alla **Quota di Trafila** impostata precedentemente. In questo momento la vite arretra e ruota caricando e fondendo il termoplastico. Questo arretramento, espresso in mm, rappresenta la quantità di carica necessaria per il completamento delle cavità all'interno dello stampo. Il fuso si posizionerà dinanzi alla parte terminale della vite, il **Puntale**, andando a stazionare temporaneamente in una zona denominata **camera d'iniezione**. A questo punto la pressa può chiudere le due parti dello stampo, la mobile e la fissa, andando a creare un unico blocco all'interno del quale verrà iniettato il fuso attraversando i vari canali di iniezione. Nell'iniezione la vite avanzerà assialmente, in questo caso senza ruotare, svolgendo il solo ruolo di iniettore del fuso. La **valvola di non ritorno**

del puntale andrà a chiudersi, evitando in questa fase il ritorno indietro del fuso. Lo stampo sarà chiuso con una certa **forza di chiusura**, che nelle presse attuali viene determinata in automatico, in modo da reggere all'impatto del fuso durante la fase di iniezione. L'impatto di quest'ultimo con lo stampo viene determinato dalla taglia della pressa su cui stiamo lavorando, e può variare dalle poche tonnellate fino alle centinaia. Dopo aver riempito gradualmente tutte le cavità dello stampo, la vite ha percorso circa il 95% della sua corsa, ed ha iniettato una quantità di materiale orientativamente pari al 95% della carica impostata. Dopo questa fase d'iniezione, ha luogo una terza fase iniziale di **compressione o impaccamento**, nella quale viene introdotto del nuovo materiale nella cavità dello stampo. Il fuso introdotto corrisponderà al restante 5% della carica, sfruttando la comprimibilità del polimero, il cui volume si riduce di circa il 10% per effetto di un incremento di pressione nello stampo. Si stima che tale ΔP corrisponda a circa 100 MPa. In questo frangente la camera d'iniezione non viene svuotata completamente, in quanto rimane un certo volume di materiale che noi abbiamo inizialmente impostato sulla pressa: la **quota di cuscono**. Il suo ruolo ha importanza proprio in questa fase, grazie ai suoi 2-3 mm di fuso ancora presenti che permettono il trasferimento della pressione dalla vite al polimero nelle cavità. Se questa quota si azzerava, si potrebbero verificare mancanze di materiale nel pezzo finale, così come valori eccessivi al di sopra dei 10 mm possono portare a solidificazioni premature nelle capillari di iniezione per cadute di pressione. Inizia così l'ultima parte della terza fase d'iniezione dell'intero processo: il **mantenimento in pressione e il raffreddamento del pezzo**. Quando le cavità dello stampo sono riempite, a seguito della circolazione forzata di acqua nello stampo, il termoplastico inizierà a raffreddarsi iniziando la sua solidificazione. In questo momento la sua densità aumenterà, a seguito di una diminuzione di volume verificatosi con il diminuire della temperatura. Tipicamente le temperature degli stampi si aggirano intorno ai 20-40 °C, a seconda della temperatura del fluido

refrigerante. Il mantenimento in pressione serve a compensare questi ritiri di solidificazione. Infatti la vite, dopo aver completato l'iniezione, quindi iniettato quasi tutto il materiale posto nella camera d'iniezione, continua ad esercitare una pressione sul cuscinio di fuso ancora avanzato e di cui abbiamo discusso. Questa pressione permette il riempimento delle zone vuote nelle cavità dello stampo, create con la solidificazione del termoplastico e permette quindi la compensazione del ritiro. Anche in questo caso si può approssimare la pressione che la vite esercita sul polimero pari al 50% della pressione massima. La comunicazione tra camera d'iniezione e capillari d'iniezione ha termine quando il punto (o i punti) d'iniezione solidifica. In questo frangente non può più essere apportato polimero. Il flusso è terminato, e la compensazione dei ritiri con apporto di massa non può più avvenire. Segue una riduzione di pressione sino a quando la vite procede alla trafila di una nuova carica, iniziando la sua rotazione e traslazione assiale verso la tramoggia della pressa. Nel frattempo il pezzo si trova ancora all'interno dello stampo, proseguendo la sua fase di raffreddamento. Terminata la carica, con il nuovo fuso posizionato nella camera d'iniezione, la pressa può aprire lo stampo e estrarre il pezzo finale. Abbiamo raggiunto così l'ultima fase del processo, ovvero l'estrazione dalle cavità dello stampo del manufatto. Quest'ultimo si trova ancora ad alta temperatura, dovendo dissipare un ulteriore 5% circa di calore accumulato, ma la rigidità acquisita ne permette la manipolazione. Quello che accade nella cavità dello stampo, in termini di pressione, tempo e durata delle fasi d'iniezione, può essere descritto nel figura 1.23.



Andamento qualitativo della pressione nella cavità.

Fig 1.23. Andamento della pressione nella cavità dello stampo

Come si evince dalla figura 1.23, a partire dall'origine del tempo, abbiamo che la fase d'iniezione termina al punto 1, dopodiché il ΔP di pressione porta alla fase di compressione, brevissima nel tempo, sino al punto 2 del grafico. La pressione scende fino ad arrivare al punto 3, dove si ha la solidificazione del punto d'iniezione e conseguentemente il tempo in cui si arresta il flusso di fuso nello stampo. La fase di raffreddamento con il ritiro del pezzo nello stampo, questa volta non più compensato, ci conduce alla fase terminale del ciclo, coincidente con l'estrazione del pezzo. Quanto sopra descritto può essere ugualmente spiegato tramite l'utilizzo del diagramma P-V-T tipico dei termoplastici, come illustrato nella fig. 1.24.

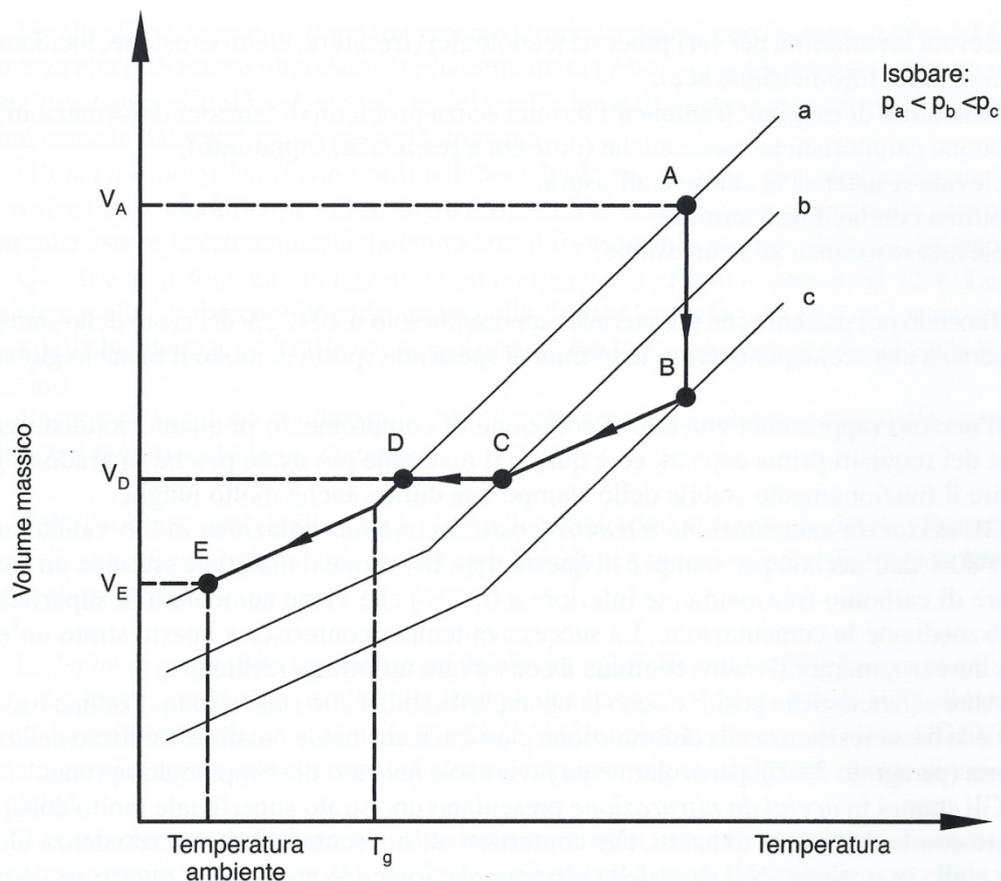


Fig 1.24. Diagramma P-V-T

Nel segmento AB il materiale passa dalla pressione atmosferica p_a alla massima, a temperatura costante, con conseguente riduzione del volume massico. Nel segmento BC il polimero si raffredda e la pressione diminuisce; si ha quindi un'ulteriore riduzione del volume massico: è questa la fase di mantenimento che non deve essere troppo prolungata per evitare tensioni e deformazioni nel pezzo, oltre a linee di giunzione di nuovo materiale entrato. In C il materiale solidifica nel punto d'iniezione. Nel segmento CD ha luogo la contemporanea diminuzione della temperatura e della pressione che raggiunge il valore atmosferico. In corrispondenza del segmento DE si ha infine l'ulteriore raffreddamento del polimero fino alla temperatura presente nello stampo.

1.4 Altre variabili del processo

Passiamo ad analizzare altri parametri fondamentali per avere un prodotto che sia di qualità. Uno di questi è la **Contropressione**, il cui valore va impostato con molta cautela e maestria. Essa rappresenta il valore di pressione idraulica all'interno del cilindro d'iniezione che comprime il fuso con lo scopo di migliorarne la qualità, andando per esempio a ridurre eventuali bolle di aria o gas formate. La contropressione viene esercitata sulla vite durante la sua trafila, quindi durante la carica del materiale dalla tramoggia, andando ad rallentare la sua corsa. Il materiale in questo modo, impiegherà più tempo per raggiungere la camera d'iniezione, a parità di velocità di rotazione della vite, andando ad omogeneizzarsi in modo ottimale. Come poc'anzi scritto, l'aria inglobata nel polimero può causare dei problemi seri sulla qualità finale del manufatto: essa scende dalla bocca della tramoggia con il polimero e non potendo qui essere eliminata, viene trascinata nella zona di compressione della vite. In questa zona, a causa di pressioni molto elevate, dell'ordine delle centinaia di Bar, si surriscalda e può bruciare, generando dei difetti estetici molto evidenti nel pezzo finale. La stessa cosa si può manifestare sempre con le bollicine di aria, questa volta non bruciata però, che rimanendo inglobate nel fuso, portano il prodotto finale ad una qualità non accettabile. Impostare la contropressione significa introdurre stress, sia sul materiale che nel gruppo cilindro-vite, e significa altresì un aumento dei tempi di carica e di conseguenza del tempo totale del ciclo produttivo. Un valore troppo elevato di contropressione provocherebbe un aumento dell'effetto di taglio della vite sul materiale con innalzamento della temperatura della massa plastica a valori talmente elevati da causarne una degradazione e possibilità di fusione anticipata, con difficoltà quindi di espulsione dell'aria attraverso i granuli che si stanno compattando nei pressi della tramoggia. Orientativamente i valori di contropressione sono dettati dalla tipologia del materiale e dalla viscosità dello stesso allo stato fuso;

maggiore è la viscosità e più elevati saranno i profili o il valore di contropressione da impostare. Nel caso in cui il materiale da trasformare contenga rinforzi fibrosi, sarà necessario mantenere, per evitare danneggiamenti delle fibre, valori di contropressione piuttosto bassi. Una particolare attenzione va posta nella trasformazione di quei materiali, come il policarbonato e PMMA, che più facilmente danno origine al fenomeno delle bolle interne ai manufatti; per tali polimeri i valori di contropressione consigliati sono più elevati. Nella pratica, si utilizzano valori di contropressioni bassi, al massimo di 6/7 bar, per giungere ad un buon compresso con tutto quello che abbiamo sinora detto. A questo punto analizziamo altri parametri caratteristici per lo stampaggio, ma prima dobbiamo analizzare la figura 1.25 e capire cosa accade tra il cilindro e il punto d'iniezione nello stampo.

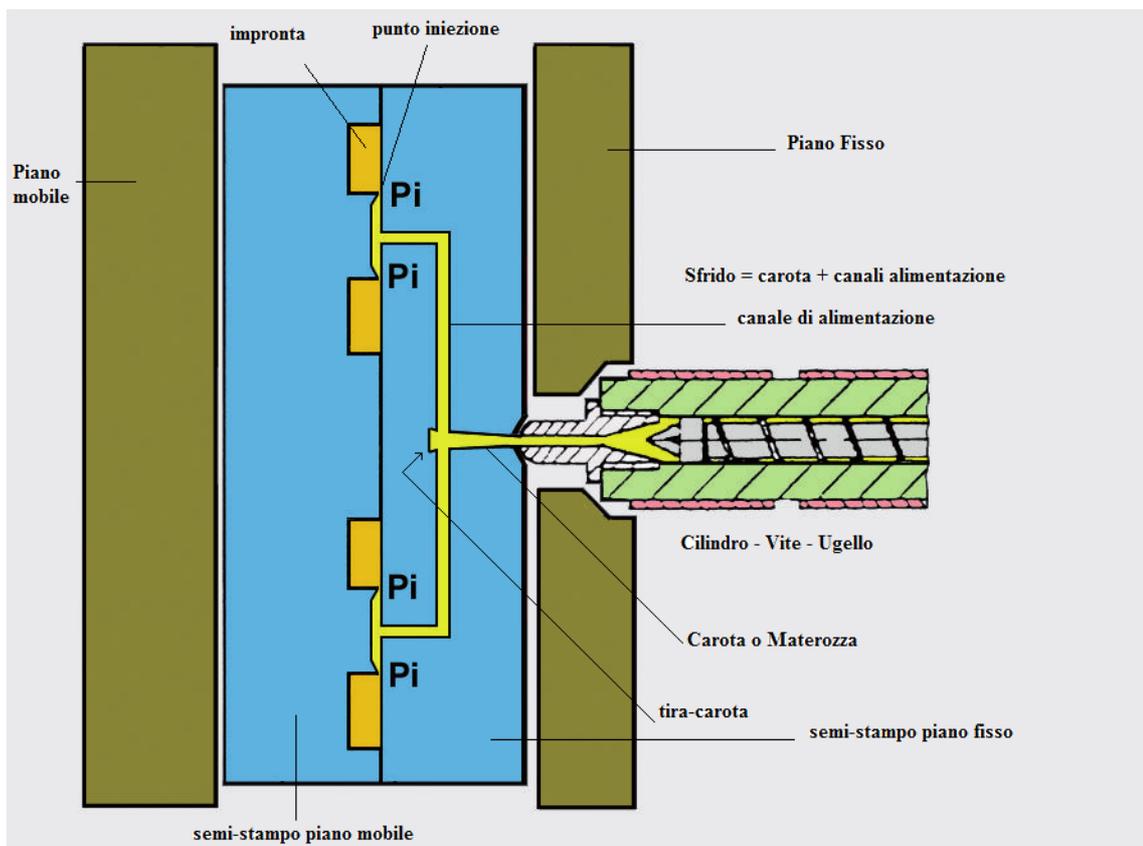


Fig 1.25. Schema gruppo iniezione e stampo a 4 impronte con 4 punti d'iniezione

La **corsa di riempimento sfrido** è la corsa che, partendo dalla **Quota stop carica materiale** (punto dal quale il materiale inizia ad uscire dall'ugello) termina nel punto vite che corrisponde al materiale arrivato al punto d'iniezione. Il tratto di riempimento sfrido viene determinato solo se ha una certa estensione, oppure se si è in presenza di velocità d'iniezione molto basse. La verifica richiede le seguenti operazioni:

1. Pesare l'intera stampata (g);
2. Pesare lo sfrido (g);
3. Calcolare la carica materiale (C), facendo la differenza tra la Quota stop carica materiale e la Quota cuscino;
4. In funzione della Densità liquida del termoplastico , D_L , e la Densità solida, D_s , si determina la Corsa di riempimento sfrido in mm con la formula,

$$\text{Corsa riempimento sfrido (mm)} = C * \frac{D_L}{D_s} * \frac{\text{Peso sfrido}}{\text{Peso stampata}} \quad (\text{Eq.1.5})$$

5. Sottraendo alla **Quota stop carica materiale** la **Corsa di riempimento sfrido**, si ottiene la posizione della vite alla quale il materiale raggiunge il punto, o, contemporaneamente, i punti d'iniezione;
6. L'utilità di questa posizione vite è di poter effettuare questa corsa ad una velocità più elevata, e anche per analizzare, sul grafico di pressione della pressa, l'andamento della curva di pressione che, corrispondendo al riempimento dell'impronta, può individuare irregolarità o anomalie in questa fase.

A questo punto non ci resta che introdurre uno dei parametri principali del processo: la **Velocità d'iniezione**. Come detto, il tratto che ci porta dal cilindro al punto o ai punti d'iniezione deve essere fatto ad una velocità molto elevata. Sulla pressa di norma si possono impostare 7 valori di velocità di iniezione, e conseguentemente avere un profilo di tali velocità collegato alla posizione della

vite all'interno del cilindro. La regola da seguire nella scelta di questo profilo è quella che il fronte di avanzamento del fuso all'interno dell'impronta nello stampo, abbia una velocità uniforme e costante. Questo significa che, ad un allargamento della sezione trasversale, deve corrispondere un aumento della portata e, quindi, della velocità d'iniezione; viceversa, se la sezione trasversale si restringe.

Spesso, come già visto al punto precedente, non è semplice individuare l'aumento e la riduzione della sezione trasversale, all'avanzare del flusso; un valido strumento per farlo è di osservare se la curva del grafico di pressione sul quadro della pressa. Da tale grafico si possono vedere le eventuali perdite di pressione causate da un aumento della sezione trasversale dell'impronta. Se per esempio si osservano delle cadute di pressione tra due punti precisi del grafico, si può ipotizzare di compensare queste cadute con un aumento della velocità d'iniezione. Questo parametro, con la sua quota percentuale che l'operatore inserisce corrispondentemente alla posizione della vite, fino ad ottenere un profilo che nella pratica è quasi sempre decrescente, va ad influenzare e modificare un altro parametro, non impostabile manualmente sulla pressa: **la portata** di materiale. Considerando che il 95% del volume di polimero è trasferito nella fase d'iniezione, mentre la parte restante è fornita durante il mantenimento, nella prima fase sarà importante controllare la velocità di traslazione della vite, e quindi la velocità d'iniezione, mentre nella seconda, a vite oramai quasi ferma, si dovrà controllare la **Pressione**, sia quella d'iniezione ovvero di spinta della vite sul materiale, sia quella all'interno della cavità dello stampo. Prima di passare a ciò, è opportuno calcolare la velocità percentuale d'iniezione in modo teorico. Ogni materiale ha una velocità massima di avanzamento del fronte all'interno dell'impronta. Questo dato lo si può trovare dalle schede tecniche dei fornitori di termoplastici. A questo punto dobbiamo calcolare la sezione trasversale totale, espressa in cm^2 , data dal prodotto della sezione trasversale di un flusso per il numero di flussi di termoplastico e per il

numero di impronte presenti nello stampo. Il calcolo della portata Q_{max} è di facile determinazione.

$$Q_{max} \left(\frac{cm^3}{s} \right) = sez. trasversale * vel. max avanzamento fronte \quad (Eq.1.6)$$

La velocità d'iniezione della vite massima, espressa in cm/s, sarà ottenuta molto semplicemente con la seguente relazione:

$$Velocità iniezione max \left(\frac{cm}{s} \right) = \frac{Q_{max}}{sezione vite} \quad (Eq.1.7)$$

Il valore percentuale della massima velocità di iniezione di riempimento della figura è dato dall'equazione 1.8:

$$Vel. iniezione max (\%) = vel. iniezione max * \frac{100}{vel. fronte avanzamento max} \quad (Eq.1.8)$$

Questo valore teorico che andremo ad impostare come valore max andrà confrontato con il grafico di velocità presente sul quadro di comandi della pressa, nella sezione grafici, che rappresenta l'andamento reale effettivo nello stampaggio. Prima dell'analisi qualitativa dei grafici di posizione e velocità della vite, dobbiamo introdurre un parametro già accennato, quale la **Pressione d'iniezione**. Essa è il valore di pressione fornito, come limite superiore, al cilindro d'iniezione, per eseguire la velocità di riempimento impostata. A seconda della geometria del pezzo, e in modo particolare dello spessore e dal percorso di riempimento, la pressione d'iniezione parte da valori bassi per salire con valori sempre crescenti fino ad un massimo, alla commutazione, di cui parleremo a breve. Per ogni termoplastico esistono dei valori di pressione all'interno delle quali si dovrebbe effettuare lo stampaggio, valori che risentono del grado di cristallinità del polimero e quindi della sua viscosità reale. Per

impostare un corretto profilo di pressioni, come per le velocità d'iniezione, si dovrebbe andare a misurare lo spessore del pezzo e il percorso di riempimento. Se lo spessore pezzo è uguale o superiore a 2 mm, e il percorso di riempimento non supera i 200-300 mm, la pressione d'iniezione non dovrebbe superare il valore minimo della pressione consigliata; Se lo spessore pezzo, è sottile (inferiore a 1,8 mm) e con percorsi di riempimento che superano i 400-500 mm, al punto di commutazione, la pressione d'iniezione deve essere portata al valore di pressione consigliata tramite gradini intermedi, per evitare bruschi rallentamenti alla velocità della vite. Nell'analisi dei grafici reali di pressione d'iniezione si dovranno studiare quei tratti rettilinei in cui si presentano delle cadute di pressione, così come i vari picchi, che possono portare a delle difettosità finali nel manufatto. Il parametro forse più importante da un punto di vista qualitativo nello stampaggio di materiali termoplastici è la **Quota di commutazione**. Con tale termine viene rappresentata la posizione della vite che corrisponde ad un riempimento volumetrico delle cavità stampo intorno al 97%. L'enorme importanza della corretta impostazione di questa quota, per il processo di stampaggio, rende necessaria la sua verifica. Dobbiamo fare a riguardo le seguenti premesse:

1. Poiché alla Quota commutazione (Q_{com}), le cavità stampo sono quasi piene di materiale liquido, mentre alla Quota cuscino (Q_c) queste sono piene di materiale solido, ne segue che la Carica materiale (C) e la corsa, compresa tra la Quota stop carica materiale (Q_{scm}) e la Quota commutazione (Q_{com}), sono rispettivamente proporzionali ai valori di Densità solida, (D_{sol}) e di Densità liquida (D_{liq}) del termoplastico utilizzato.

2. Si calcola, quindi, la Quota di Commutazione teorica con la formula:

$$Q_{com} (mm) = Q_{scm} - C \times \frac{D_{liq}}{D_{sol}} \quad (\text{Eq.1.9})$$

Oppure partendo dalla quota cuscino Q_c , si può calcolare la Q_{com} con la seguente relazione:

$$Q_{com} (mm) = Q_c + C \times \frac{D_{sol} - D_{liq}}{D_{sol}} \quad (\text{Eq.1.10})$$

Si eseguono più iniezioni, con pressione d'iniezione massima si riduce la Q_{com} fino a quando, sul grafico di pressione, compare l'inizio di un picco di pressione. La quota Q_{com} ottimale, è il valore che ha preceduto quello che ha fatto apparire l'inizio del picco di pressione. Collegate a tale parametro ci sono i valori della **Post-pressione 1 (PP1)**, che è la prima pressione di mantenimento e il suo valore dovrebbe essere compreso nella gamma di pressioni consigliate dal fornitore del materiale. La necessità di dover utilizzare pressioni superiori, o di gran lunga inferiori, deriva da una pressione d'iniezione troppo elevata alla commutazione, che riduce la "finestra di stampaggio" a valori talmente ristretti da obbligare lo stampatore ad uscire dai valori consigliati di post-pressione. La Post-pressione 2 (**PP2**) è la seconda pressione di mantenimento. Mentre per i cristallini, quando viene impostata, deve avere lo stesso valore della PP1 (per effettuare il mantenimento a "pressione costante"), per gli amorfi, invece, ha il compito di eseguire il mantenimento a "volume costante" con l'aggiunta, se ciò si verificasse, di eliminare i risucchi al punto d'iniezione. Anche il tempo di mantenimento in pressione (**TMP**) è un fattore decisamente importante nel programma stampo e va impostato scientificamente e non casualmente. E' responsabile della densità solida del pezzo e, di conseguenza, di tutte le sue proprietà meccaniche. Il TMP è il tempo totale di applicazione delle pressioni di mantenimento. La verifica del TMP, che si differenzia tra materiali amorfi e cristallini, richiede le seguenti operazioni. Il mantenimento degli amorfi si deve effettuare a "volume costante", e cioè con valori decrescenti di pressione. Si consiglia di mantenere il valore di PP1 per i 2/3 del TMP e, poi, in base al

numero di post-pressioni, impostare le altre pressioni a valori gradualmente inferiori. Il mantenimento dei cristallini si deve effettuare a “pressione costante”, e cioè con un valore unico di post-pressione. Pertanto, il TMP è il tempo della PP1. Siamo in grado adesso di visionare e interpretare i grafici teorici e reali (sul quadro di comando della pressa) di tutto il ciclo di stampaggio.

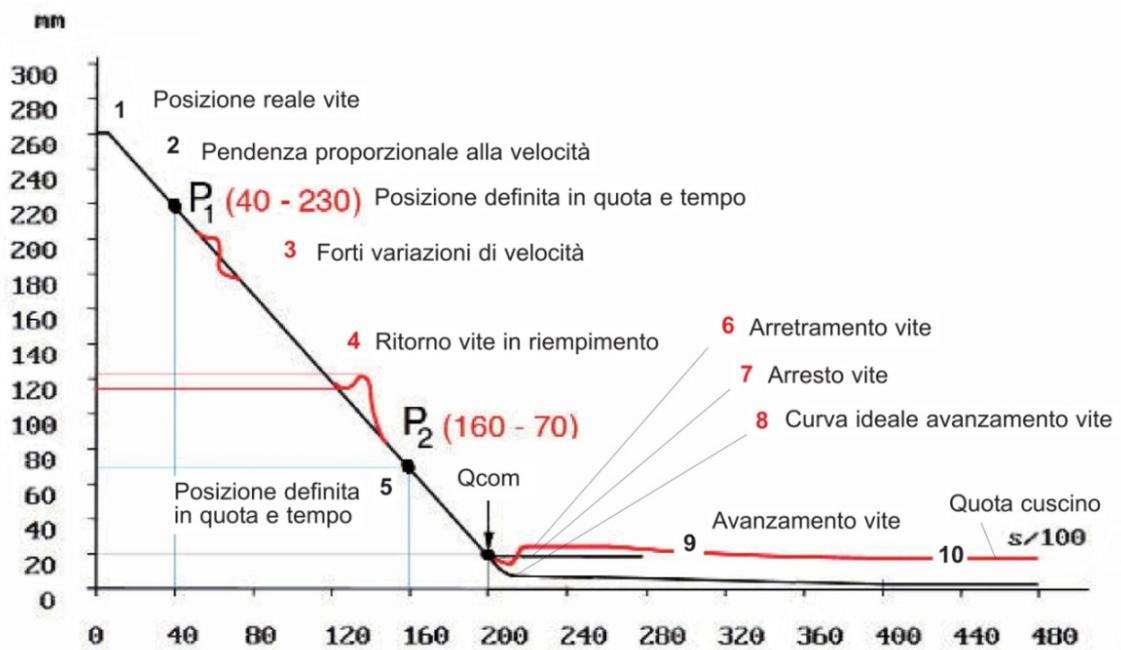


Fig 1.26. Grafico di posizione della vite

Andiamo ad analizzare in modo sintetico quanto già enunciato nel presente capitolo con l’ausilio della fig. 1.26, raffigurante il grafico di posizione della vite.

1. **Posizione iniziale:** questa posizione è quella “reale” in cui si trova la vite, dopo la carica oppure dopo il risucchio post-trafila;
2. **Pendenza della curva:** maggiore è la pendenza della curva e più elevato è il valore di velocità d’iniezione rappresentato;
3. **Ondulazioni sulla curva:** ciò indica forti variazioni di velocità in fase di riempimento (sintomo di gravi problemi di riempimento delle impronte);

4. **Ondulazione ascendente:** ciò indica che la vite si è arrestata ed è tornata indietro (questo è un sintomo molto grave nella fase di riempimento);
5. **Posizione P1 e P2:** con i due punti, presi sul tratto rettilineo della curva, è possibile calcolare la velocità come rapporto tra lo spazio percorso e il tempo impiegato a percorrerlo: $V = (P1 - P2) / (t2 - t1)$;
6. **Gradino di posizione:** la curva, dopo la commutazione, presenta un gradino: ciò significa che la vite torna indietro per l'abbassamento di pressione idraulica nel cilindro d'iniezione con l'ingresso della post-pressione 1;
7. **Curva a tratto orizzontale:** dopo la commutazione, la curva ha un tratto orizzontale: la vite si arresta per il calo di pressione dopo la commutazione;
8. **Curva raccordata:** dopo la commutazione, la curva raccordata indica l'avanzamento ideale della vite in fase di mantenimento;
9. **Curva in pendenza:** la vite avanza piano nella fase di mantenimento;
10. **Curva orizzontale:** verso fine iniezione, la vite raggiunge la sua posizione finale (quota cuscino). Se questa posizione non viene raggiunta, a fine iniezione, significa che il mantenimento non è stato completato, oppure, che il materiale torna indietro lungo la vite per usura anello o del cilindro.

Passiamo ad analizzare il grafico della velocità d'iniezione, come riportato nella figura 1.27. Si fa presente che i valori riportati sono orientativi e come tali non universalmente validi.

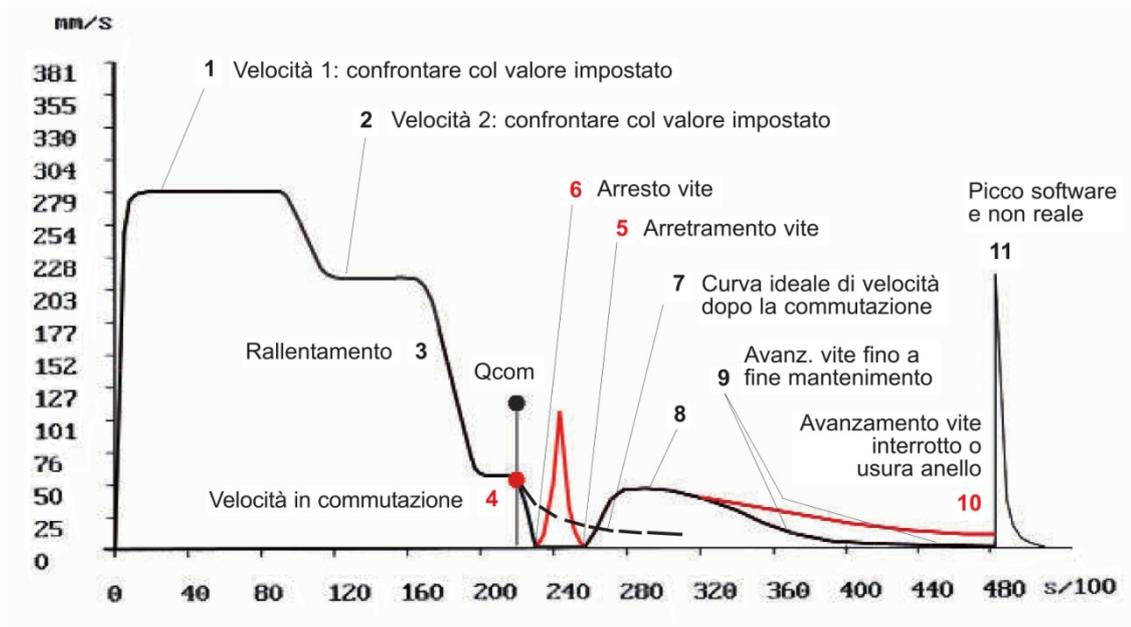


Fig 1.27. Grafico della velocità d'iniezione

Anche qui possiamo interpretare qualitativamente l'andamento della velocità d'iniezione:

1. **Velocità 1:** la linea orizzontale indica la velocità reale (espressa in mm/s) effettivamente raggiunta dalla vite in fase di riempimento;
2. **Velocità 2:** la linea orizzontale, più bassa della precedente, indica un valore di velocità (mm/s) inferiore alla velocità precedente V_1 ;
3. **Curva discendente:** la curva discendente rappresenta il passaggio dalla velocità V_2 alla successiva V_3 del rallentamento nella fase finale;
4. **Velocità alla commutazione:** il valore indica la velocità istantanea in corrispondenza del punto di commutazione (il valore di "Velocità in post-pressione" deve essere superiore a questo valore di velocità);
5. **Picco di velocità tra due zeri:** il picco, compreso tra due valori zero della velocità, indica un arretramento della vite, letto sul grafico di posizione (spesso la velocità rappresentata non riesce a raggiungere lo zero).
6. **Velocità zero:** questo tratto a velocità zero corrisponde ad un arresto della vite, dovuto al calo di pressione avvenuto dopo la commutazione;

7. **Curva ideale di velocità dopo la commutazione:** questa è la curva ottimale tipica di una buona commutazione senza cali di pressione;
8. **Velocità in mantenimento:** dopo l'arretramento, la vite avanza con velocità sempre decrescente, che dipende esclusivamente dal processo di solidificazione e di ritiro del materiale in cavità stampo;
9. **Velocità finale decrescente fino a zero:** la vite continua a rallentare fino a fermarsi a fine iniezione (con mantenimento completato);
10. **Velocità finale decrescente senza raggiungere lo zero:** ciò indica che l'avanzamento della vite viene interrotto allo scadere del tempo d'iniezione; ciò significa che la fase di mantenimento non è stata completata;
11. **Picco di velocità a fine iniezione:** questo picco non ha alcun riferimento con il movimento reale della vite; esso è solo un picco software.

Nella figura 1.28 è rappresentato un andamento della pressione d'iniezione teorico, con valori orientativi tipici di una pressa di grande taglia. Come si può osservare, i valori di post-pressione impostati sono diversi, corrispondenti quindi ad una lavorazione con termoplastici amorfi. Nel caso di termoplastici cristallini, come abbiamo detto in precedenza, il valore della post-pressione deve essere unico, senza gradino.

Profilo della pressione idraulica

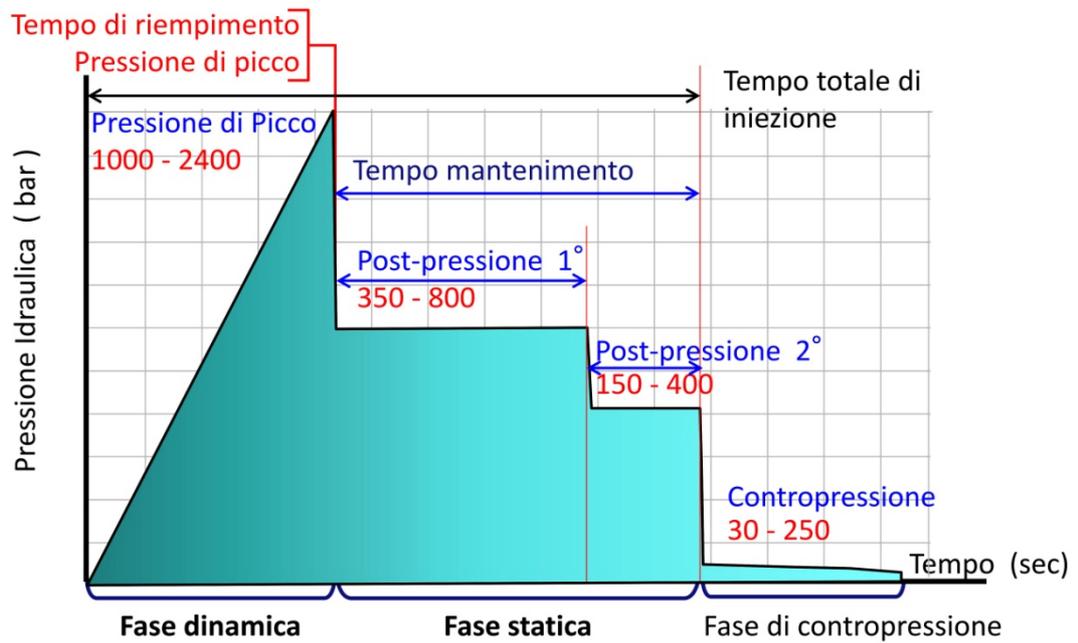


Fig 1.28. Andamento teorico della pressione d'iniezione per termoplastici amorfi

In realtà questo andamento non si visualizzerà mai nella pagina grafici della pressa. L'andamento reale sarà una curva con molteplici andamenti, che per completezza d'informazione riportiamo nella fig 1.29 con relativa spiegazione qualitativa.

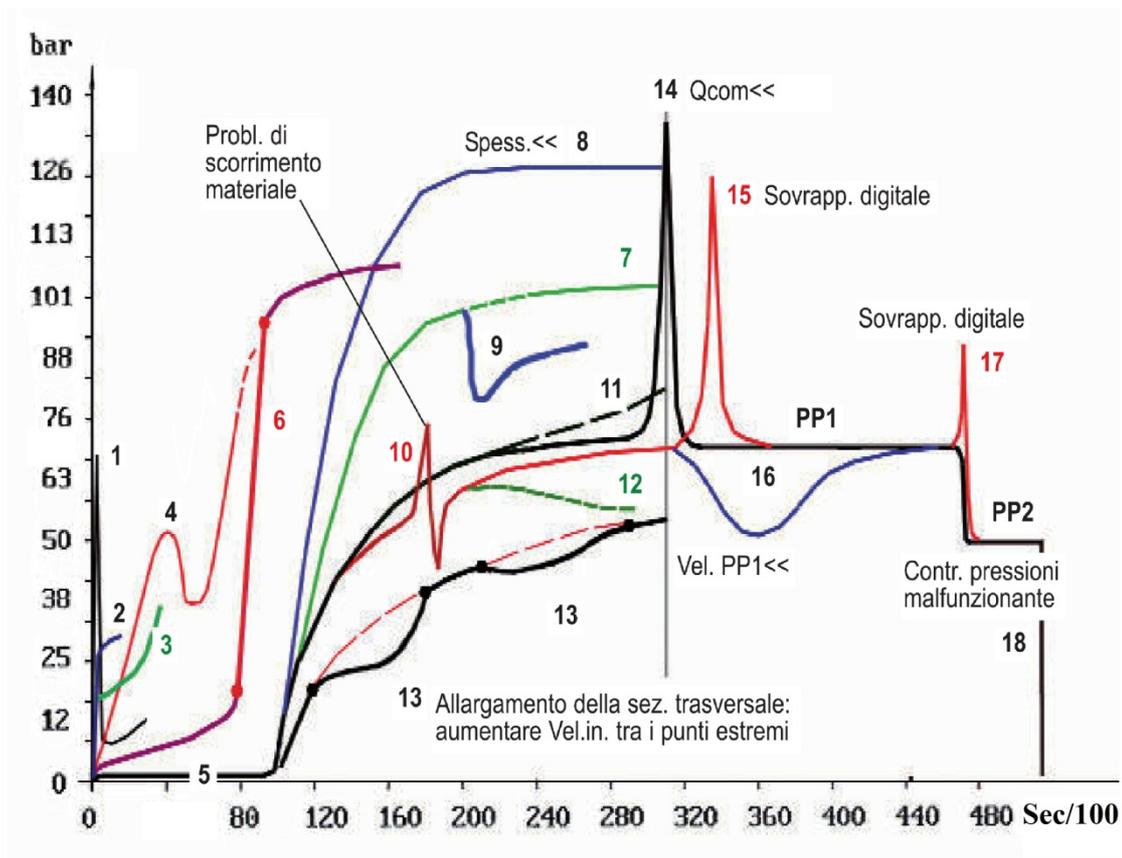


Fig 1.29. Analisi del grafico di pressione

1. **Pressione inizio molto alta:** con PC e PMMA, formazione di un velo di materiale davanti all'ugello, con slitta non accostata e fuori uscita materiale;
2. **Gradino di pressione iniziale:** ugello troppo stretto (anche D minore carota);
3. **Valore di pressione iniziale:** non viene usato il risucchio;
4. **Picco di pressione in fase iniziale:** indurimento materiale all'ugello (tappo);
5. **Pressione 0 iniziale:** la "quota stop risucchio reale" è troppo elevata;
6. **Rampa di pressione:** indica che il Punto d'iniezione è troppo stretto;
7. **Press. iniezione oltre la PP1:** cause: Temperature. di stampaggio e/o Temperatura stampo troppo basse, oppure Velocità d'iniezione troppo elevata;

8. **Pressione molto elevate:** spessori sottili (1-1,5 mm) e percorsi riempimento elevati;
9. **Flessione di pressione:** riduzione a gradino della velocità d'iniezione;
10. **Gravi irregolarità di pressione:** problemi gravi nello scorrimento materiale;
11. **Crescita pressione prima commutazione:** manca rallentamento finale;
12. **Abbassamento pressione:** la velocità d'iniezione diminuisce gradualmente;
13. **Sacche di perdita di pressione:** la sezione trasversale è aumentata: si deve aumentare la velocità d'iniezione tra i punti estremi delle sacche;
14. **Crescita o picco prima della commutazione:** la Q_{com} è troppo bassa;
15. **Picco dopo la commutazione:** la causa è il sistema digitale pressioni;
16. **Calo di pressione dopo la commutazione:** la causa è il valore di "velocità di post-pressione" impostato troppo basso;
17. **Picco al cambio di pressione da PP1 a PP2:** sistema digitale pressioni;
18. **Valori di post-pressione non corrispondenti alle impostazioni:** la causa è un funzionamento non corretto del sistema di controllo delle pressioni.

BIBLIOGRAFIA

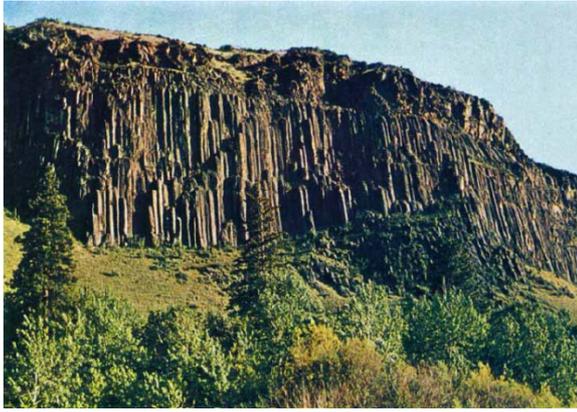
- [1] Adessa F. ,Innovazione per lo stampaggio ad iniezione dei materiali termoplastici,Adessa injection mouldin knowledge, 2014.
- [2] De Filippi A.M., Fabbricazione di componenti in materiali polimerici, Hoepli Editore, 2008.
- [3] Gart MP, Formule e tabelle per lo stampaggio ad iniezione, 2014.
- [4] Di Giovine G.,Progettazione di stampi in conglomerato cementizio per il processo di stampaggio ad iniezione di materiali plastici, scuola di dottorato di ricerca in scienza dell'ingegneria, università politecnica delle Marche, IX ciclo.

CAPITOLO 2

LE FIBRE DI BASALTO

2.1 La fibra di basalto

Il basalto è una roccia ignea effusiva originata dalla solidificazione della lava vulcanica, inerte, densa ed estremamente dura, i cui giacimenti sono presenti in molte parti del mondo. Essendo un materiale naturalmente resistente al fuoco, fibre continue estruse di basalto negli ultimi anni hanno attirato l'attenzione come naturale alternativa alle fibre di amianto. Inoltre, negli ultimi dieci anni il basalto è emerso come estremamente congeniale all'impiego come fibre di rinforzo nei materiali compositi a matrice polimerica, infatti numerosi studi hanno dimostrato che le fibre di basalto (*BF*) vantano prestazioni in alcuni casi confrontabili con quelle delle fibre di vetro S-2 e generalmente analoghe a quelle delle fibre di vetro-E, con un prezzo di vendita leggermente superiore. Oltre a ciò molte industrie sono concordi nel sostenere che, per alcune applicazioni, la fibra di basalto possa costituire un'alternativa alla fibra di carbonio, garantendo in questo caso un risparmio in termini di costi. La denominazione "basalto" è comunemente utilizzata per qualificare una varietà di rocce vulcaniche dalla colorazione scura, tendente al grigio, originate dal magma vulcanico riversatosi in superficie a seguito di eruzioni e solidificatosi all'aria aperta. I giacimenti si presentano secondo diverse forme: compatte formazioni rocciose dalla tipica struttura colonnare che si estendono in altezza per almeno 200 metri, affioramenti delle cosiddette colonne basaltiche, affioramenti denominati "a pillows", e sono per lo più localizzati in Asia Orientale e Centro-Orientale e nel Nord America. Meno frequenti sono affioramenti subacquei originatisi da eruzioni sottomarine (Fig. 2.1.).



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.2.1. Tipiche conformazioni delle rocce basaltiche: alte formazioni rocciose alla struttura colonnare (a), affioramenti delle "colonne basaltiche" (b), affioramenti superficiali "a pillows"(c), affioramenti sottomarini "a pillows" (d)

I più consistenti depositi di rocce basaltiche si trovano in Russia, negli Urali, nella Kamchatka, nella Siberia Nord-Occidentale e nella Trans-Caucasia.

Il basalto è un materiale composto da minerali di plagioclasio, pirosseno e olivina. Il plagioclasio è costituito da una serie di minerali della famiglia dei feldspati, mentre i pirosseni sono un gruppo di minerali inosilicati che si trovano in molte rocce ignee e metamorfiche. Una roccia è denominata ignea quando ha origine dal raffreddamento e dalla solidificazione del magma vulcanico; la roccia metamorfica è il risultato della trasformazione di un tipo di roccia esistente, il protolito, in un processo chiamato metamorfosi (cioè

“cambiamento di forma”). Il minerale denominato olivina è un silicato di magnesio e ferro rappresentato dalla formula chimica $(Mg, Fe)_2SiO_4$.

I livelli di minerali presenti nella roccia di basalto e la sua composizione chimica possono differire in modo significativo a seconda dell'ubicazione dei giacimenti, mentre la velocità di raffreddamento del magma fuso ha influenza sulla struttura cristallina. Tali aspetti incidono inevitabilmente sulle proprietà meccaniche della fibra di basalto, delle quali si avrà modo di discutere in seguito. Detto ciò, rimandando a discussioni successive una trattazione più approfondita, affinché si abbia conoscenza della composizione chimica della roccia di basalto, e quindi delle fibre da essa prodotte, in Tabella 1 se ne riporta un esempio confrontando i valori con quelli caratteristici della fibra di vetro-E. Si può evincere come le composizioni delle due fibre siano molto simili [2].

<i>Composizione chimica</i>	<i>Fibra di basalto [%]</i>	<i>Fibra di vetro-E [%]</i>
SiO ₂	50,5	53,5
Al ₂ O ₃	13,4	13,6
Fe ₂ O ₃	5,4	0,2
MgO	4	1,2
CaO	8,9	21,4
FeO	8,4	0,2
K ₂ O	1,6	0,5
TiO ₂	2,8	0,3
Na ₂ O	2,9	0,5
P ₂ O ₅	0,3	0,1
MnO	0,2	0

Tab.1: Composizione chimica della fibra di basalto e della fibra di vetro-E.

Benché la roccia di basalto sia diffusa in varie zone del mondo e la sua reperibilità sia pressoché immediata, dato il naturale affioramento in superficie, poche decine di luoghi al mondo presentano una roccia analizzata e qualificata per la produzione di filamenti continui sottili destinati all'impiego come

rinforzo nei materiali compositi. Per la loro composizione chimica le formazioni basaltiche situate in Russia e in Ucraina risultano le più idonee alla produzione di fibre ed è questa la ragione per la quale i primi tentativi di impiego delle fibre di basalto come fase di rinforzo nei materiali compositi furono operati nella ex Unione Sovietica negli anni '70, nell'ambito di programmi militari e aerospaziali per molti anni coperti da segreto militare.

Le fibre di basalto non hanno alcuna reazione tossica con l'aria o l'acqua, così come in caso di contatto con altre sostanze chimiche non producono reazioni dannose per la salute o per l'ambiente; non sono combustibili e sono antideflagranti (a prova di esplosione); presentano buona durezza, eccellenti proprietà di isolamento termico e acustico e ragguardevoli proprietà meccaniche e termiche, per le quali, come accennato, costituiscono l'alternativa ideale all'amianto, che invece può mettere seriamente a rischio la salute danneggiando il sistema respiratorio [2]. Queste caratteristiche gli consentono di avere applicazioni anche come materiale da costruzione sostitutivo all'acciaio: il cosiddetto calcestruzzo leggero è ottenuto utilizzando la fibra di basalto.

Come fase di rinforzo nei materiali compositi a matrice polimerica le fibre di basalto hanno attirato l'attenzione per l'elevato modulo elastico e l'elevata resistenza a trazione, superiori a quelle delle fibre di vetro-E, e per il basso valore della densità, confrontabile con quello delle fibre di vetro. Si riportano in Tabella 2 le proprietà meccaniche e fisiche delle fibre di basalto confrontate con quelle di altre tipologie di fibre tradizionalmente impiegate come rinforzo in matrici polimeriche [2-4].

PROPRIETA'	Basalto (CBF)	Vetro-E	Vetro-S	Carbonio
<i>Carico di rottura (MPa)</i>	3000-4840	3100- 3800	4020- 4650	3500- 6000
<i>Modulo elastico (GPa)</i>	70-93	65-75	80-90	230-600
<i>Allungamento a rottura (%)</i>	2,7-3,6	4-5	5,3-6	0,8-2,2
<i>Densità (g/cm³)</i>	2,6-2,7	2,5-2,6	2,4-2,5	1,7-1,9
<i>Densità lineare (tex)</i>	60-4200	40-4200	40-4200	60-2400
<i>Diametro della fibra (μm)</i>	8-20	8-20	8-20	5-15
<i>Prezzo (USD/kg) (2007)</i>	2,5	1,1	1,5	30

Tab.2: Proprietà meccaniche e fisiche delle fibre di basalto

In Tabella 3 si riportano le proprietà termiche della fibra di basalto confrontate con quelle della fibra di vetro-E:

PROPRIETÀ TERMICHE	Basalto	Vetro-E
<i>Temperatura max di esercizio (°C)</i>	980	650
<i>Temperatura min di esercizio (°C)</i>	-260	-60
<i>Temperatura di esercizio prolungata (°C)</i>	700	480
<i>Temperatura di fusione (°C)</i>	1280	1120
<i>Conducibilità termica (W/m K)</i>	0,031-0,038	0,034-0,04
<i>Coefficiente di dilatazione termica (ppm/°C)</i>	8	5,4

Tab.3: Confronto tra le proprietà termiche della fibra di basalto e della fibra di vetro-E

2.2 Produzione delle fibre di basalto

Sebbene la roccia di basalto possa trovarsi in diverse composizioni, solo alcune di esse sono ritenute adatte alla produzione di filamenti finalizzati all'impiego come rinforzo nei materiali compositi, ad esempio un contenuto di SiO₂ nella

roccia pari al 46% è considerato congeniale a tale scopo, mentre un contenuto inferiore non consente una corretta filabilità della roccia [1].

In un singolo stadio del processo di produzione, le fibre continue di basalto (CBF) vengono ricavate dalla roccia per fusione e successiva estrusione. Le fibre di basalto possono essere prodotte attraverso la tecnologia denominata *Junkers*, che consiste in un processo continuo illustrato schematicamente in Figura 2.2 [2].

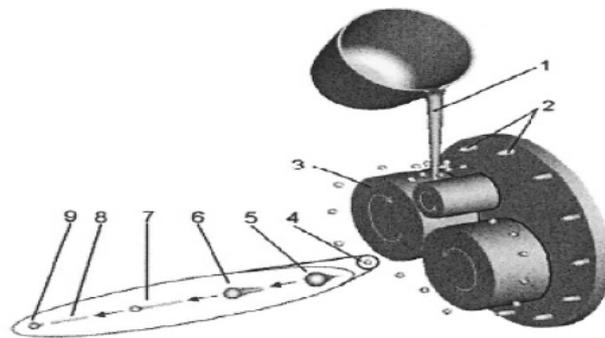


Fig.2.2. Schema della produzione delle fibre di basalto di tipo Junkers tramite soffiaggio del fuso.1. roccia basaltica fusa; 2. valvole di soffiaggio; 3. di fibrillazione; 4. goccioline di basalto fuso; 5.7. formazione delle fibre attraverso il soffiaggio; 8. fibra; 9. testa della fibra

La roccia basaltica proveniente dalla cava viene frantumata, lavata e caricata in un contenitore collegato a nastri di trasporto che trasferiscono il materiale in bagni di fusione costituiti da forni riscaldati a gas. Il processo si mostra meno oneroso e impegnativo di quello relativo alla formazione delle fibre di vetro, in quanto la composizione della fibra di basalto è sì analoga, ma mentre essa non necessita di alcuna variazione rispetto alla composizione della roccia da cui ha origine, la fibra di vetro esige l'integrazione di ulteriori materiali in fase di produzione. Il vetro è tipicamente composto per oltre il 50% da silice ed è costituito da ossido di boro, di alluminio e diversi altri minerali, i quali devono alimentare in modo indipendente un sistema di misurazione prima di entrare nel forno. A differenza delle fibre di vetro, le fibre di basalto non necessitano di

materiali secondari per la loro produzione, pertanto il processo richiede una sola linea di alimentazione per trasferire il basalto frantumato nel forno di fusione. La conseguenza di tale prerogativa è però la manifesta variabilità delle proprietà meccaniche caratteristiche delle fibre di basalto in quanto, come chiarito in precedenza, la composizione della roccia dipende fortemente dalla sua collocazione geografica. Le proprietà meccaniche delle fibre di vetro sono contenute in un range molto più ristretto, in conseguenza del fatto che la loro composizione chimica è determinata artificialmente in fase di produzione e monitorata da precise normative. Inoltre, poiché la roccia di basalto non è ottenuta artificialmente, i produttori delle fibre hanno un controllo meno diretto sulla purezza e sulla consistenza della roccia grezza. Basalto e vetro sono entrambi silicati e il vetro fuso, quando raffreddato, forma un solido non cristallino (amorfo) e la velocità di raffreddamento ne influenza la struttura. Il basalto frantumato entra nel forno per essere liquefatto ad una temperatura di circa 1500 °C (il punto di fusione varia tra i 1400 °C e i 1600 °C). Essendo opaco, il basalto assorbe piuttosto che trasmettere energia infrarossa, a differenza del vetro che è trasparente. L'uso dei bruciatori a gas generalmente utilizzati nei forni convenzionali per il vetro incontrano maggiore difficoltà nel riscaldare uniformemente l'intero composto di basalto, pertanto l'impiego di questi forni determina che il basalto fuso debba essere tenuto al loro interno per diverse ore, al fine di garantirne l'omogeneità nella temperatura. I produttori di fibre di basalto sono ricorsi a diverse strategie per assicurare un riscaldamento uniforme del fuso di basalto, inclusa l'immersione di elettrodi nel bagno; infine è stato adottato un regime di riscaldamento a due stadi, che presenta zone separate dotate di sistemi di riscaldamento a comando indipendente. Solamente il sistema di controllo della temperatura nella zona di uscita dal forno, che alimenta le boccole di estrusione, necessita di grande precisione, per cui un sistema di controllo termico meno sofisticato e accurato può essere impiegato nella zona di riscaldamento iniziale.

La produzione delle fibre di basalto prevede due differenti tecnologie.

La cosiddetta tecnologia a soffiaggio del fuso, con cilindri centrifughi, viene utilizzata per la produzione di fibre di qualità inferiore e minor costo, di lunghezza pari a 60 – 100 mm e diametro pari a 8 – 20 μm , utilizzate come rinforzo nei compositi termoplastici e termoindurenti, soprattutto nel settore delle costruzioni come materiali da isolamento e nell'industria automobilistica, laddove comunque non siano richieste rilevanti prestazioni meccaniche. Le fibre di basalto qui considerate vengono prodotte con la già citata tecnologia Junkers, per la quale il basalto fuso proveniente dal forno ad una temperatura di 1580 °C alimenta una macchina ad albero orizzontale per la filatura della fibra; questa possiede tre teste rotanti che consistono in un cilindro di accelerazione e due di fibrillazione. Le fibre prodotte per effetto della forza centrifuga vengono soffiate fuori da aria ad alta pressione, come mostrato in Figura 2.2

Per le applicazioni più onerose dal punto di vista del comportamento meccanico sono necessarie fibre continue (CBF), le quali vengono prodotte mediante tecnologie tessili, in particolare ricorrendo a processi di filatura da fuso analoghi al tradizionale metodo di fabbricazione delle fibre di vetro (Figura 2.3).

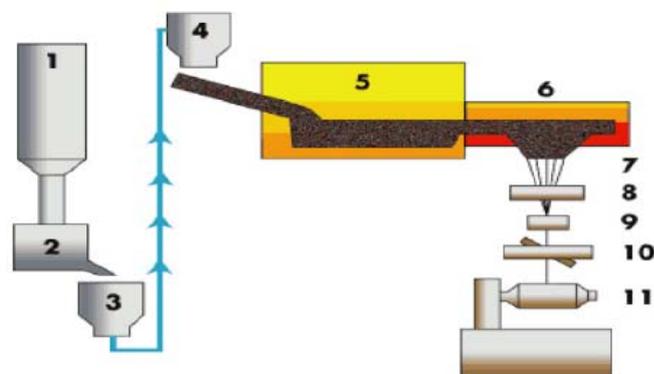


Fig.2.3. Schema del processo di filatura della fibra continua di basalto

Nella fig. 2.3 si può osservare :

1. silo contenente la roccia frantumata;
2. stazione di carico;
3. sistema di trasporto della roccia frantumata;
4. stazione di carica della partita di roccia da processare;
5. zona di fusione iniziale con controllo non accurato della temperatura;
6. zona di fusione secondaria con controllo accurato della temperatura;
7. formazione dei filamenti;
8. applicazione del sizing;
9. formazione dello strand;
10. sistema di tensionamento della fibra;
11. sistema di avvolgimento della fibra.

Queste fibre continue, del diametro di 10 – 14 μm , possono essere realizzate in forma di rovings, costituiti da fasci contenenti un certo numero di filamenti. Dal forno, il basalto fuso viene alimentato attraverso il canale di alimentazione, il quale è messo in comunicazione anche con il sistema di recupero; l'alimentatore dispone di una finestra con una flangia collegata a una boccia a fessura e riscaldata dal gas di scarico del forno. La massa fusa scorre poi attraverso il sistema di estrusione costituito da una filiera realizzata in platino e rodio e riscaldata elettricamente; a questo punto dal fuso si ricavano i filamenti applicando una pressione idrostatica che impone il loro passaggio attraverso i fori e il successivo raffreddamento ne determina l'indurimento. La fase seguente consiste nell'applicazione del sizing ai filamenti che conferisce ad essi proprietà lubrificanti, maggiore integrità e compatibilità con la resina; la successiva aggregazione dei filamenti determina la formazione di strands ai quali si somministra maggiore tensione per poter essere ritorti e avvolti intorno a una bobina. Tale processo prevede anche che le fibre possano essere tagliate ad una specifica lunghezza mediante un processo di taglio a secco che permette di ottenere fibre corte. Il contenuto di umidità della fibra finale è inferiore all'1%, ma l'aggiunta del sizing ne può comportare un aumento secondo un

range che va dall'1 al 2%. La tecnologia Junkers, che prevede il soffiaggio del materiale fuso per ricavare le fibre, è efficiente e soprattutto economica, ma presenta degli evidenti svantaggi. Il basalto fuso, una volta sottoposto al getto d'aria, si raffredda gradualmente da temperature molto alte a quelle di ottenimento della fibra, e ciò che si verifica è che alle loro estremità permangono "teste" di dimensione più o meno elevata a seconda della lunghezza della fibra (Figura 2.3). Le conseguenze di questo per la fibra sono negative dal punto di vista delle proprietà di resistenza.

Il basalto è una roccia costituita da una composizione non omogenea di diversi minerali, e quindi nella fase di fusione non presenta una distribuzione uniforme della temperatura; al fine di conferire maggiore uniformità si rende necessario operare un riscaldamento in più fasi, da un preriscaldamento alla fusione, con un preciso sistema di mantenimento e controllo della temperatura. Tuttavia, diversamente da quanto accade per le fibre di vetro, l'eterogeneità nella composizione e la non uniformità termica del materiale fuso sono causa del principale problema che si riscontra nella fabbricazione delle fibre di basalto, cioè la graduale cristallizzazione di diversi componenti della struttura del basalto, come il plagioclasio, la magnetite e il pirosseno. Questo si verifica soprattutto per effetto della diversa temperatura di cristallizzazione (T_c) dei citati elementi ($T_{c\text{-magnetite}}=720\text{ °C}$; $T_{c\text{-pirosseno}}=830\text{ °C}$; $T_{c\text{-plagioclasio}}=1010\text{ °C}$). Le fibre di basalto presentano una struttura praticamente amorfa se raffreddate rapidamente, ma a causa dell'azione dell'alta temperatura esse sviluppano la capacità di cristallizzare parzialmente, per cui un raffreddamento lento comporta una più o meno completa cristallizzazione. Ciò si verifica già nella fase di filatura della roccia fusa causando l'abrasione e la deformazione degli orifizi di estrusione e determinando quindi una non uniformità in sezione dei diversi filamenti, una perdita in finitura superficiale, nonché un aggravio dei costi di manutenzione e sostituzione dell'apparato di filatura. Potendo agire direttamente sulla composizione, e quindi sulle temperature di cristallizzazione

da non raggiungere, nella produzione delle fibre di vetro questo problema è scongiurato; l'impossibilità di influire sulla composizione rende molto difficile effettuare un setup risolutivo delle temperature di processo per le fibre di basalto. Sono in corso ricerche finalizzate ad ottimizzare in tal senso la produzione.

Le fibre di basalto prodotte possono presentarsi sia avvolte intorno a rocchetti sia successivamente tessute a formare tessuti da laminazione o preforme (Figura 4):

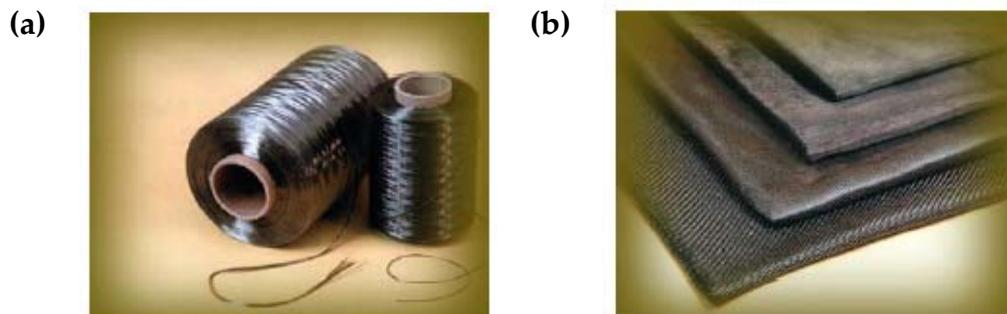


Fig.2.4. Roving avvolto intorno al rocchetto (a), preforme (b)

La tenacità a frattura del materiale composito può essere incrementata sfruttando la caratteristica conformazione delle fibre determinata dalla tecnologia di produzione Junkers. Si è descritto infatti come tale tecnica comporti la formazione di teste al termine delle fibre, come mostrato dalle osservazioni di un composito al microscopio elettronico a scansione (SEM) di Figura 2.5, che si oppongono durante la sollecitazione al pull-out delle fibre (sfilamento delle fibre dalla matrice) per cedimento dell'interfaccia. La tenacizzazione, relativamente al pull-out, apportata dalle teste delle fibre di basalto è schematizzata in Figura 2.6.

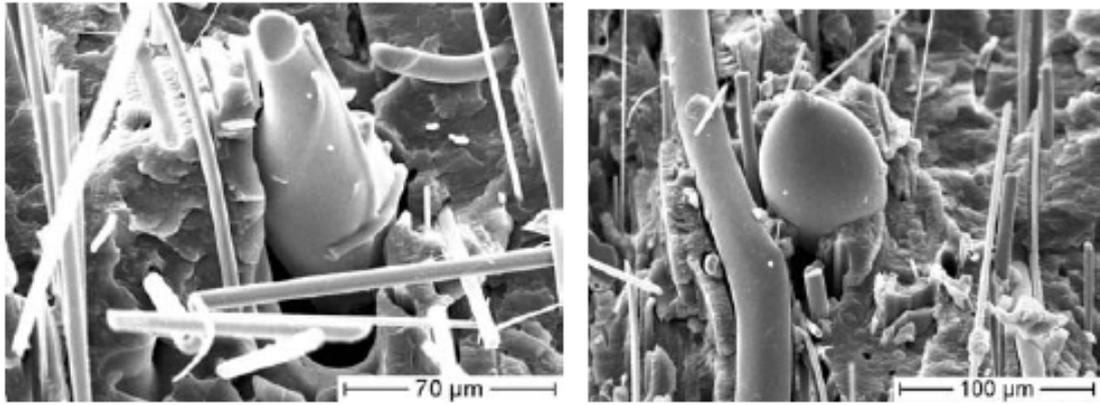


Fig.2.5. Immagini SEM della presenza nel composito di fibre di basalto caratterizzate dal rigonfiamento all'estremità tipico della tecnologia Junkers

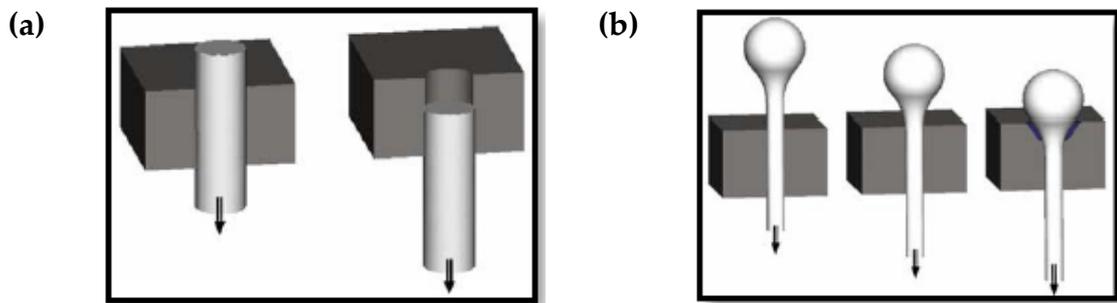


Fig.2.6. Schematizzazione della fuoriuscita della fibra dalla matrice (a) e dell'azione tenacizzante della testa delle fibre (b)

La produzione delle fibre di basalto con metodo Junkers è stata negli ultimi tempi ottimizzata, soprattutto in relazione alle dimensioni delle teste delle fibre, agendo sulla temperatura del fuso, sulla velocità dei cilindri rotanti e sul flusso d'aria. Tali modifiche hanno richiesto la messa a punto di un modello che analizzasse l'influenza della variazione dei parametri tecnologici sulle dimensioni e sulle proprietà delle fibre, proponendosi così di fornire delle linee guida di produzione, data la sua complessità.

Il basalto fuso esce dal forno riscaldato a gas ad una temperatura superiore a 1500 °C e va ad alimentare i tre dischi rotanti ad asse orizzontale per la formazione delle fibre, cioè il disco di accelerazione, di diametro minore e velocità maggiore, porta avanti il fuso imponendone il passaggio attraverso i successivi due dischi responsabili della formazione delle fibre (Figura 2.7 (a)). Si

sviluppa in questo modo uno strato di materiale fuso (Figura 2.7 (b)) sulla superficie di questi ultimi la cui rotazione genera forze centrifughe che fanno sporgere gocce di fuso dallo strato; il raggiungimento di una dimensione critica causa il distacco delle gocce che nel precipitare trascinano materiale con conseguente formazione delle fibre.

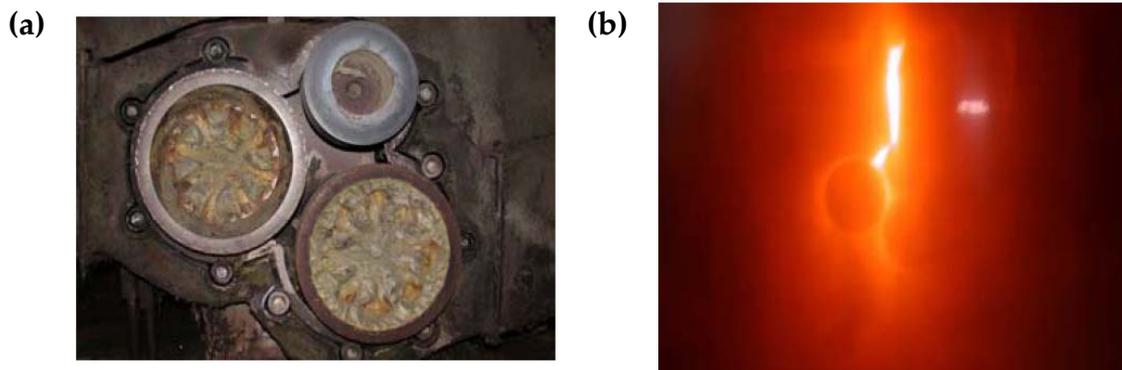


Fig.2.7. Processo di filatura della fibra di basalto: i tre dischi rotanti (a), formazione dello strato di basalto fuso (b)

È stato rilevato che la dimensione iniziale delle gocce di basalto fuso è inversamente proporzionale al numero di giri, quindi alla velocità di rotazione dei dischi responsabili della formazione delle fibre; pertanto si può concludere che la variazione della velocità dei dischi è una strada efficace per ottenere una migliore produzione di fibre e ottimizzare la geometria delle teste.

2.3 Applicazioni delle fibre di basalto

Considerando le esigenze economiche e ambientali sempre più rilevanti anche nell'ambito della realizzazione di rinforzi per i compositi a matrice polimerica, l'impiego di nuovi materiali per tali finalità è oggetto di studio da parte dei più importanti istituti di ricerca del mondo. La fibra di basalto si mostra adatta a costituire il materiale di rinforzo nei compositi a matrice polimerica, sia termoindurente che termoplastica, e per le sue proprietà meccaniche si presenta

come la naturale alternativa alle fibre di vetro, soprattutto di tipo E. Come per le fibre di vetro, si è dimostrato che il trattamento superficiale delle fibre di basalto mediante silani ne migliora l'adesione alla matrice, con evidenti miglioramenti nel comportamento meccanico del composito.

Il crescente ricorso alle fibre di basalto come materiale isolante si può riscontrare nell'ambito delle costruzioni e dell'industria automobilistica, in quanto non risultano dannose per la salute a differenza delle fibre di amianto. Laminati compositi polimerici in fibra di basalto, sia unidirezionali che in configurazione tessuta, possono essere impiegati per scopi strutturali e; le applicazioni strutturali riguardano diversi componenti di aerei, automobili e navi, nonché le pale dei generatori eolici e strutture destinate alla schermatura elettromagnetica. Ai fini strutturali, tessuti di diversa densità superficiale (grammatura) vengono prodotti in relazione alla particolare applicazione, con un range di valori che va da 160 a 1100 g/m². La lavorazione delle fibre di basalto non necessita di speciali attrezzature e tecnologie, possono cioè essere impiegati tutti i processi conosciuti per le altre tipologie di rinforzo inclusi pultrusione, filament winding, SMC/BMC (Sheet/Bulk Molding Compound) e, come per gli altri materiali di rinforzo, possono prevedere la realizzazione di normali tessuti trama-ordito, tessuti non-tessuti, UD e multi-assiali. Si riporta una breve descrizione delle principali applicazioni per le quali le fibre di basalto risultano particolarmente adatte [1]:

- Applicazioni legate all'energia nucleare

Importante caratteristica del basalto è quella di non assorbire le emissioni radioattive, pertanto può essere considerato come potenziale materiale da impiegare per componenti schermanti nella produzione e nella trasformazione di materiali radioattivi e nelle centrali nucleari. Il basalto è in grado di offrire la migliore protezione per la salute umana e per l'ambiente dai rifiuti radioattivi.

- Costruzioni civili e rinforzo del calcestruzzo

I requisiti di rafforzamento delle strutture civili e di un'elevata resistenza antincendio possono essere soddisfatti con l'impiego del basalto. L'applicabilità delle fibre di basalto come rinforzo di componenti strutturali in calcestruzzo è stata dimostrata per durata e proprietà meccaniche, soprattutto a flessione. Le fibre di basalto trovano applicazione nelle strutture ubicate in zone ad elevato rischio sismico e come rinforzo di lastre in cemento nelle costruzioni idrauliche. Attualmente la maggior parte delle strutture in calcestruzzo è rinforzata mediante tondini in acciaio, ma l'umidità può penetrare all'interno attaccando il metallo e procurandone la corrosione. Il basalto può sostituire l'acciaio essendo chimicamente inerte, nonché non magnetico e elettricamente non conduttore. Nell'ingegneria civile, ma anche nell'industria aeronautica e automobilistica, vengono impiegati compositi polimerici rinforzati con tessuti in fibra di basalto, i quali, oltre all'elevata stabilità chimica e alle proprietà ignifughe e anticorrosione tipiche del materiale, garantiscono proprietà meccaniche praticamente isotrope nel piano e una facile ma ottimale impregnazione da parte della resina data la loro porosità.

- Applicazioni elettrotecniche

I tessuti in fibra di basalto possono essere impiegati con successo per scopi elettrotecnici come base per la produzione di componenti isolanti, avendo in tal senso proprietà superiori rispetto alle fibre di vetro, nonché un superiore range di temperature di utilizzo (si veda Tab.2.3), che ne permette l'impiego nelle più differenti condizioni. Nastri realizzati in fibra di basalto trovano applicazione nei cavi elettrici antincendio come materiale isolante per il contrasto ai rischi di incendio durante la trasmissione di elettricità.

- Filtraggio dei gas caldi

La salvaguardia delle proprietà alle alte temperature da parte delle fibre di basalto ne ha imposto l'impiego in ambito industriale come materiale destinato al filtraggio dei gas caldi. Le fibre di vetro hanno temperature di utilizzo inferiori, mentre le fibre di poliammide garantiscono buone prestazioni, ma sono inclini a un significativo restringimento a 260 °C. Filtri in composito realizzato con tessuti in fibra di basalto possono essere impiegati per la depurazione di gas corrosivi caldi o di aria contaminata da particelle calde disperse, aventi una temperatura superiore agli 800 °C.

- Applicazioni industriali e dagli elevati requisiti di prestazione

L'elevato modulo elastico, l'elevato carico di rottura a trazione (si veda Tab. 2), e le buone proprietà di impregnazione fanno delle fibre di basalto un materiale adatto alla realizzazione di compositi dalle elevate prestazioni. Soprattutto se in configurazione tessuta consentono notevoli prestazioni a sollecitazioni flessionali e di impatto, anche alle elevate temperature e in ambienti chimicamente aggressivi. L'industria aeronautica, automobilistica e navale, stanno sempre più ricorrendo alle fibre di basalto, preimpregnate con resine termoindurenti epossidiche o fenoliche, nelle applicazioni per le quali le sollecitazioni da fronteggiare non necessitano dell'esclusivo impiego della fibra di carbonio.

Di grande importanza è la possibilità di riciclo delle fibre di basalto, in quanto può fornire una parziale soluzione al problema dello smaltimento dei rifiuti industriali.

Le fibre di basalto si sta rivelando per gli scienziati dei materiali una scelta sempre più accreditata alla sostituzione dell'acciaio, delle fibre di vetro e, in taluni casi, delle fibre di carbonio per l'elevata rigidità, il basso allungamento

a rottura e l'elevata tenacità, caratteristiche che lo rendono un materiale di indubbio successo nelle applicazioni dei materiali compositi presenti e future.

Dalla trattazione fin qui condotta si è avuto modo di comprendere come le fibre di basalto, per composizione e proprietà meccaniche, rappresentino il principale competitor delle fibre di vetro, in particolare di tipo E, per tutte le applicazioni, attualmente innumerevoli, in cui esse vengono impiegate.

Lo scopo della successiva discussione sarà quello di approfondire il confronto tra i due materiali sulla base delle prerogative di prestazione presentate tanto dalle fibre "secche" quanto dai compositi polimerici che li adottano come fase di rinforzo.

2.4 Caratterizzazione meccanica delle fibre di basalto

2.4.1 Dipendenza delle proprietà meccaniche dalla composizione chimica (temperatura ambiente)

Negli ultimi due decenni il basalto è sempre più emerso come materiale di rinforzo nei compositi e si è accennato in precedenza a come giacimenti di questo minerale siano comuni in molte parti del mondo. È stato tuttavia puntualizzato che la composizione chimica della roccia basaltica è fortemente dipendente dalla sua collocazione geografica e che non tutte le composizioni sono idonee alla produzione di fibre di rinforzo e al loro impiego nei compositi, sia per problemi di filabilità del materiale sia perché le proprietà della fibra risultano legate in modo significativo al tenore dei minerali costituenti.

Si è chiarito come i componenti principali della struttura chimica del basalto siano SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , FeO e che essa risulti molto simile a quella del vetro; tutti gli ossidi costituenti formano una macromolecola tenuta insieme da legami primari, per cui il basalto e il vetro presentano una struttura confrontabile con quella dei polimeri. Le rocce basaltiche vengono

comunemente classificate in base al loro contenuto di SiO₂: pertanto si definiscono basalti alcalini quelli con un tenore di SiO₂ non superiore al 42 %, basalti lievemente acidi quelli con un tenore di SiO₂ compreso tra il 43 % e il 46 % e basalti acidi se il tenore di SiO₂ è superiore al 46 %. Per la produzione di fibre continue la roccia di basalto deve soddisfare i requisiti seguenti: contenuto di SiO₂>46%, capacità di fusione omogenea, cioè senza presenza di residui solidi, viscosità del fuso appropriata alla produzione di fibre, capacità di solidificazione in una fase vetrosa senza una sensibile cristallizzazione.

Deak e Czigány [4] hanno investigato sperimentalmente l'influenza della composizione chimica della roccia di basalto sulle proprietà meccaniche della fibra e su come la composizione delle fibre di vetro determini la distinzione nelle proprietà tra i due materiali. I test sono stati effettuati su tre tipi di fibre: fibre continue di vetro-E in roving, fibre corte di basalto prodotte con metodo Junkers e fibre continue di basalto in roving provenienti da tre diversi produttori. La Tabella 4 mostra la tipologia e i produttori delle fibre esaminate e le loro proprietà meccaniche sono state stimate mediante prove di trazione effettuate a temperatura ambiente. La resistenza a trazione considerata è il valore dello sforzo ottenuto in corrispondenza della rottura della fibra, mentre il modulo elastico è stato stimato dalla pendenza delle curve sforzo-deformazione tra 0,05 e 0,25 % di deformazione nominale.

Marking	Type of fiber	Manufacturer
SB	Short basalt fiber	Toplan Ltd., Hungary
CB1	Continuous basalt fiber	Kamenny Vek Co., Russia
CB2	Continuous basalt fiber	D.S.E. Group, Israel
CB3	Continuous basalt fiber	Technobasalt Co., Ukraine
GF	E-glass fiber	Skoplast Ltd., Slovakia

Tab.4: Designazione, tipologia e produttori delle fibre esaminate

La composizione chimica delle varie tipologie di fibre è stata determinata mediante spettroscopia di emissione al plasma (ICP-OES) ed è presentata in Tabella 5, dalla quale si nota che l'elemento base sia della fibra di basalto che della fibra di vetro è l'ossido di silicio (SiO_2).

Element	Oxide	SB		CB1		CB2		CB3		GF	
		Element	Oxide								
m%	m%	m%	m%	m%	m%	m%	m%	m%	m%	m%	m%
Al	Al_2O_3	9.17	17.35	8.20	15.44	6.49	14.21	9.51	17.97	6.30	11.86
Si	SiO_2	19.76	42.43	26.04	55.69	24.95	53.36	23.66	50.62	27.24	58.25
Ca	CaO	6.35	8.88	5.31	7.43	5.54	7.74	6.32	8.85	15.05	21.09
Fe	Fe_2O_3	8.17	11.68	7.55	10.80	7.68	10.98	7.77	11.11	0.21	0.30
K	K_2O	1.94	2.33	1.25	1.51	0.88	1.06	1.43	1.73	0.36	0.43
Mg	MgO	5.70	9.45	2.45	4.06	3.22	5.35	3.13	5.19	0.32	0.54
Na	Na_2O	2.81	3.67	1.78	2.40	2.81	3.79	1.76	2.38	0.22	0.30
Ti	TiO_2	1.53	2.55	0.74	1.23	1.04	1.73	0.66	1.10	0.25	0.41

Tab.5: Composizione chimica delle fibre di basalto e vetro esaminate

I cinque componenti principali delle fibre di basalto sono SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 e MgO , i primi tre sono condivisi nella loro importanza anche dalle fibre di vetro, mentre Fe_2O_3 e MgO sono in esse quasi del tutto assenti; ciò al pari di altri composti, presenti in percentuale quasi irrilevante nelle fibre di vetro, ma costituenti il basalto con percentuali superiori all'1%, quali K_2O , Na_2O e TiO_2 . Pertanto sono questi i componenti che determinano le differenze tra basalto e vetro, ad esempio la colorazione scura e la maggiore resistenza termica delle fibre di basalto sono per lo più causate dal maggior contenuto di ferro rispetto alle fibre di vetro. L'indagine sperimentale ha previsto di testare 100 campioni per ogni materiale, così da calcolare valori medi e deviazioni standard e per ognuno dei campioni il diametro è stato misurato in tre punti diversi vista la potenziale non uniformità in sezione delle fibre di basalto, determinata nella fase di filatura dalla parziale cristallizzazione. I risultati delle misurazioni delle densità delle fibre e delle prove di trazione sono sintetizzati in Tabella 6.

Marking	Diameter	Cross-section	Maximum force	Extension at failure	Tensile strength	Breaking strain	Elastic modulus	Density
	D_{av} [μm]	A_t [μm^2]	F_{fs} [N]	Δl_{fs} [mm]	σ_{fs} [MPa]	ϵ_{fs} [%]	E_f [GPa]	ρ [g/cm^3]
SB	10.3 ± 3.1	90.2 ± 56.7	0.05 ± 0.04	0.32 ± 0.12	602 ± 295	1.29 ± 0.48	48.2 ± 20.6	2.66
CB1	14.2 ± 1.4	160.2 ± 30.3	0.32 ± 0.09	0.89 ± 0.22	2016 ± 434	3.56 ± 0.89	61.9 ± 3.5	2.56
CB2	12.7 ± 1.5	128.1 ± 31.5	0.21 ± 0.07	0.68 ± 0.17	1608 ± 350	2.72 ± 0.67	62.0 ± 3.6	2.64
CB3	14.1 ± 2.9	163.5 ± 63.3	0.30 ± 0.13	0.87 ± 0.18	1811 ± 331	3.47 ± 0.70	53.2 ± 7.4	2.63
GF	16.8 ± 1.6	223.4 ± 42.0	0.32 ± 0.08	0.68 ± 0.22	1472 ± 395	2.71 ± 0.86	57.0 ± 3.0	2.61

Tab.6: Risultati delle misurazioni di densità e delle prove di trazione

La Figura 2.8 mostra i diagrammi σ - ϵ delle prove di trazione di tutte le tipologie di fibre testate:

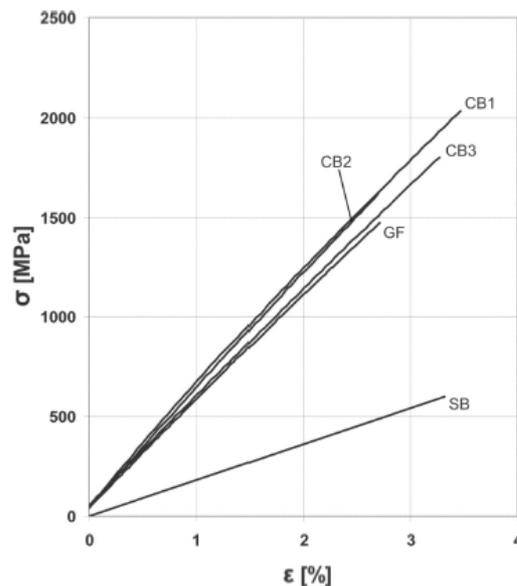


Fig.2.8. Curve di trazione delle fibre di basalto e vetro

Dai risultati ottenuti si nota che la resistenza e il modulo elastico a trazione delle fibre corte di basalto sono notevolmente inferiori rispetto alle fibre continue, con il modulo che presenta anche un'elevata dispersione dei valori. I moduli delle fibre continue di basalto e vetro risultano confrontabili, evidenziando però una maggiore cedevolezza da parte delle fibre CB3 e vetro. Tutte le fibre testate presentano un comportamento fragile, privo di

apprezzabile deformazione plastica, pertanto oltre al modulo anche la modalità di rottura di tutte le fibre continue risultano analoghi. Le fibre di basalto continue e corte presentano due differenze principali: le SB presentano maggiori deviazioni nel diametro e nel modulo, mentre le CB mostrano valori decisamente più elevati di resistenza e modulo. Entrambe possono essere imputate in prevalenza a ragioni tecnologiche: la produzione delle fibre di basalto continue è caratterizzata da lunghe fasi di fusione, vetrificazione, degasaggio, omogeneizzazione e raffreddamento del fuso, che possono assicurare quanto più possibile uniformità di diametro in fase di filatura e soddisfacenti proprietà fisico-chimiche. D'altra parte le SB sono prodotte con la tecnologia Junkers, per la quale il tempo di fusione e filatura del materiale non è sufficiente per uniformare la composizione chimica mediante diffusione termica e stabilizzare il processo di vetrificazione. Presumibilmente la non omogeneità della fusione è la ragione principale delle maggiori irregolarità dimensionali e delle proprietà delle fibre corte.

Generalmente, la resistenza a trazione presenta una deviazione standard maggiore rispetto al modulo elastico; la presenza di difetti di volume e superficiali come micro-cricche e rigonfiamenti ha un effetto irrilevante sul modulo, ma induce significative riduzioni della resistenza.

In accordo anche con altre indagini in merito [5–7], è stato accertato che il comportamento meccanico delle fibre di basalto, di vetro e ceramiche è fortemente dipendente dal contenuto di Al_2O_3 . Tale consapevolezza ha condotto a tentativi di aumentare la resistenza di queste fibre aggiungendo ulteriore allumina alla composizione, ma è importante sottolineare anche che l'elemento principale costituente le fibre di basalto e vetro è l'ossido di silicio. Ciò ha portato a considerare la possibilità di ottenere un rapporto ottimale tra il contenuto di questi due ossidi e le proprietà meccaniche, anche se dall'indagine di riferimento di questa trattazione [4] non si evince una correlazione tra la resistenza o il modulo elastico a trazione e il contenuto di SiO_2 e Al_2O_3 . Questi

composti sono classificati come ceramici e la Figura 2.9 mostra la relazione tra la resistenza a trazione (Figura 2.9 (a)), il modulo elastico a trazione (Figura 2.9 (b)) delle fibre esaminate e il tenore percentuale in peso di questi elementi in esse presenti:

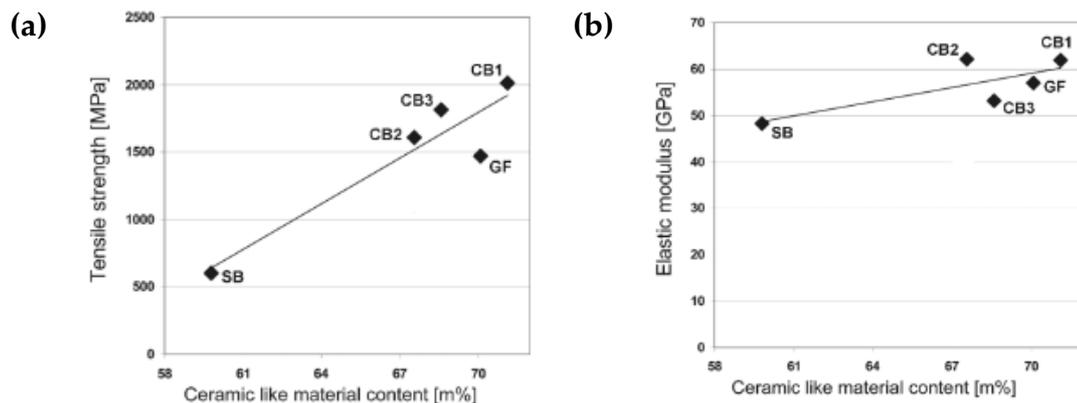


Fig.2.9. Relazione tra la resistenza a trazione (a), il modulo elastico a trazione (b) delle fibre esaminate e il contenuto di ossidi ceramici (SiO_2 e Al_2O_3)

La resistenza delle fibre di basalto aumenta in funzione del contenuto di SiO_2 e Al_2O_3 , per le fibre di vetro si nota una resistenza minore rispetto alle fibre di basalto continue sebbene il contenuto dei due composti non sia inferiore. Tuttavia va considerato il maggior diametro medio delle fibre di vetro che per la dipendenza della resistenza da esso può aver contribuito alla sua diminuzione. Per il modulo elastico si nota un comportamento analogo a quello riscontrato per la resistenza. Nel complesso quindi si nota la maggiore competitività meccanica a temperatura ambiente delle fibre di basalto continue rispetto alle fibre di vetro; com'era da aspettarsi le fibre di basalto corte non godono di proprietà meccaniche paragonabili, ma le loro applicazioni non contemplano certo la necessità di elevate prestazioni.

2.4.2 Dipendenza delle proprietà meccaniche da condizioni di elevata temperatura

In precedenza si è accennato all'ottimo comportamento delle fibre di basalto alle elevate temperature, per il quale esse trovano applicazione sia in condizioni particolarmente gravose dal punto di vista termico sia come materiali ignifughi. Ovviamente tale caratteristica è da imputare alla composizione chimica che le contraddistingue. In condizioni di forti sollecitazioni termiche assumerà importanza anche la conoscenza delle deformazioni termiche delle fibre nella caratterizzazione del comportamento termo-meccanico; ciò si rivela molto utile per ottenere un quadro completo delle potenzialità dei materiali compositi risultanti. Cerny et al. [3] hanno studiato il comportamento a trazione di due tipologie di fibre di basalto continue (naturalmente di diversa composizione in quanto ottenute da rocce di diversi giacimenti) sottoposte a temperature molto elevate, confrontandone le proprietà con quelle delle fibre di vetro, stimate in identiche condizioni.

Le fibre di basalto e vetro esaminate nella ricerca sono riportate in Tabella 7 e le rispettive composizioni chimiche sono indicate in Tabella 8.

	Producer	Type of product
B1	Bazaltex	CBF
B2	Kamennyj Vek	CBF
G1	S. Gobain Vetrotex	R-glass
G2	S. Gobain Vetrotex	E-glass

Tab.7: Designazione, produttori e tipologie delle fibre esaminate

	B1 measured (%)	B1 reported (%)	B2 measured (%)	G1 measured (%)	G1 reported (%)	G2 measured (%)	G2 reported (%)
SiO ₂	50.5	57.5	53.6	57.2	58 ± 60	53.5	53 ± 57
TiO ₂	2.8	1.1	1.1	0.2	N/A	0.3	N/A
Al ₂ O ₃	13.4	16.9	17.4	23.6	23 ± 25	13.6	12 ± 15
Fe ₂ O ₃	5.4	9.5	4.7	0.3	N/A	0.2	0.5
FeO	8.4	N/A	4.4	0.4	N/A	0.2	N/A
MnO	0.2	N/A	0.1	0	N/A	0	N/A
MgO	4	3.7	4.1	5.8	14 ± 17	1.2	22 ± 26
CaO	8.9	7.8	8.5	8.8	14 ± 17	21.4	22 ± 26
Na ₂ O	2.9	2.5	2.6	0.4	N/A	0.5	< 1
K ₂ O	1.6	0.8	1.6	0.85	N/A	0.5	< 1
P ₂ O ₅	0.3	N/A	0.2	0.2	N/A	0.1	N/A

Tab.8: Composizione chimica delle fibre di basalto e vetro esaminate

Per la fibra di vetro denominata G2 il contenuto residuo non identificato pari all'8% è attribuito dai ricercatori al composto B₂O₃, che essi affermano non sia stato possibile rilevare date le strumentazioni a disposizione.

I diametri e le sezioni dei filamenti sono stati determinati mediante osservazione microscopica, mentre i valori di sezione del tow da essi costituito sono stati stimati moltiplicando i valori medi della sezione del singolo filamento e del numero di filamenti; i valori medi e le relative deviazioni standard sono riportati in Tabella 9:

	Average filament cross-section (μm^2)	Average number of filaments in a tow	Total tow cross-section (mm^2)
B1	131.3 ± 61.5	1095 ± 8	0.143
B2	129.6 ± 29.3	974 ± 5	0.126
G1	89.9 ± 16.6	3980 ± 17	0.358
G2	145.5 ± 35.8	770 ± 3	0.111

Tab.9: Valori di sezione dei filamenti e del tow

In Figura 2.10 è schematizzata l'apparecchiatura di prova per sottoporre le fibre a trazione in condizioni di elevata temperatura:

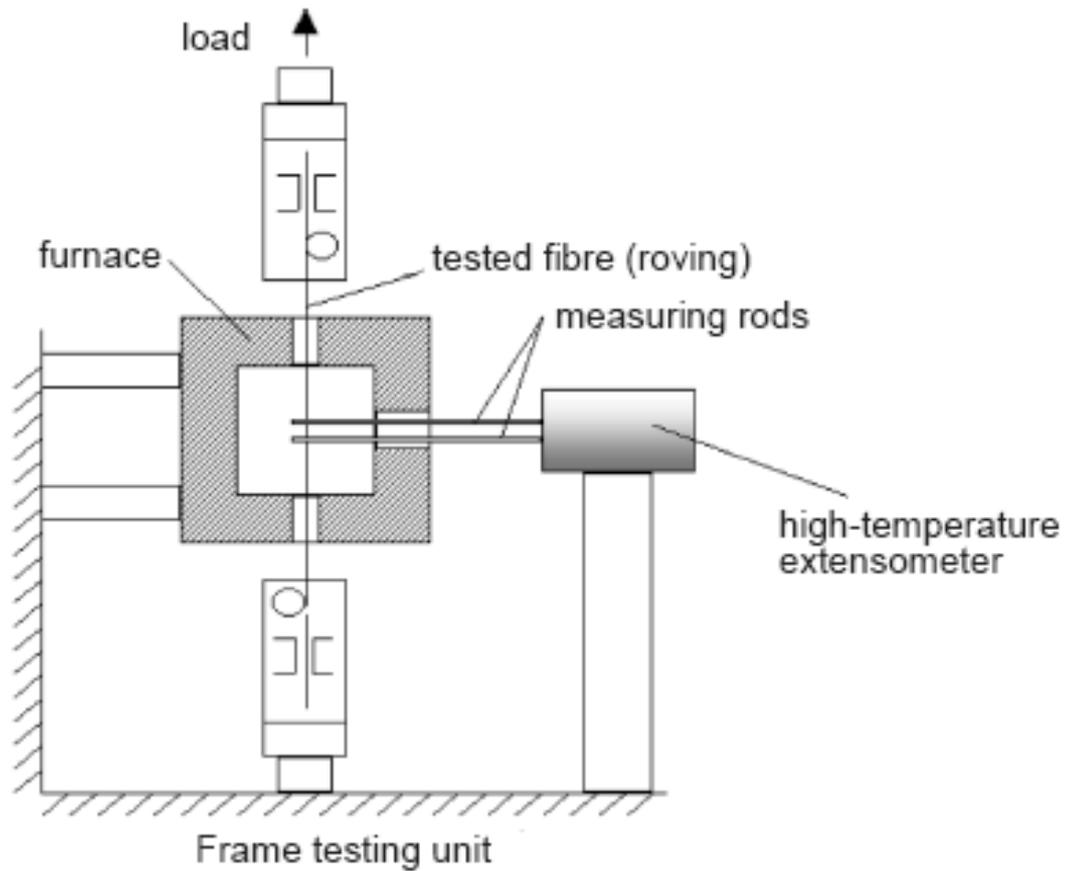


Fig.2.10. Schematizzazione della strumentazione per la prova di trazione ad elevata temperatura

Il comportamento all'aumentare della temperatura delle fibre testate, sottoposte ad una sollecitazione di trazione di 10 MPa, è riportato in Figura 2.11:

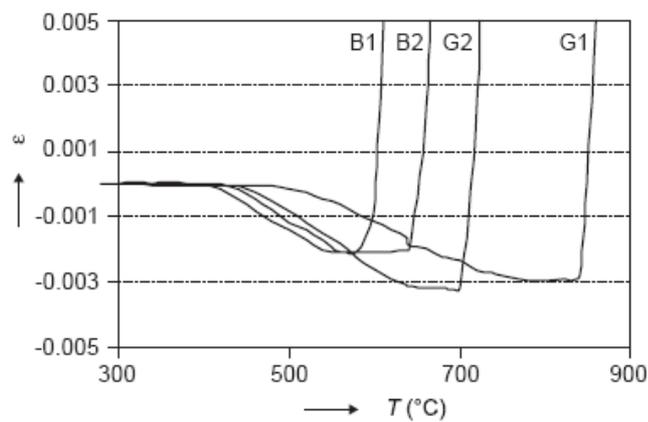


Fig.2.11. Allungamento delle fibre di basalto e vetro soggette ad un carico di trazione costante all'aumentare della temperatura

Tutte le fibre denotano un restringimento a partire da temperature di poco superiori ai 400 °C, dovuto probabilmente a recuperi di deformazioni plastiche indotte nel processo di produzione. La temperatura di innesco dei meccanismi di creep è diversa a seconda della tipologia di fibra, infatti per la fibra B1 è pari a circa 580 °C, per la fibra B2 è circa 640 °C, per la G1 circa 840 °C e per la G2 circa 700 °C. Le fibre di basalto mostrano una maggiore resistenza alla trazione ad elevate temperature rispetto alle fibre di vetro, comportamento riconducibile al maggior contenuto di ossidi alcalini (Na₂O, K₂O, CaO, MgO) presenti nella struttura chimica (Tabella 8). I moduli elastici a trazione sono stati misurati in corrispondenza di bassi carichi e fino a temperature di 500-600 °C; si riscontrano valori che non si differenziano molto per le varie tipologie di fibre variando da 70 GPa a 80 GPa. Si può concludere pertanto che la dipendenza dalla temperatura del modulo elastico è analoga per le fibre di basalto e vetro testate. In Figura 2.12 si riporta l'andamento dei moduli elastici alla temperatura T (E_T) normalizzati rispetto ai valori dei moduli elastici ottenuti a temperatura ambiente (E_{RT}); l'incertezza dei tracciati, ottenuti dai valori medi, è inferiore a $\pm 0,02$.

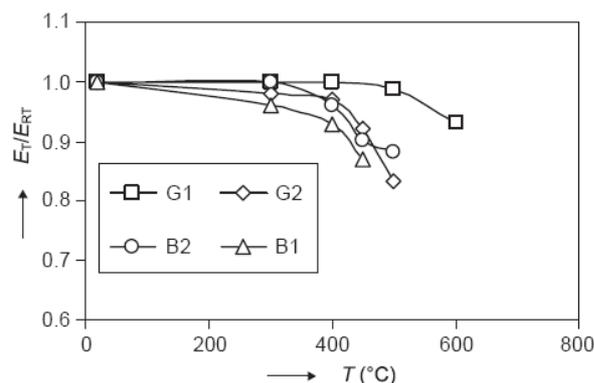


Fig.2.12. Dipendenza dalla temperatura del modulo elastico a trazione normalizzato delle fibre esaminate

Si rileva che le fibre di vetro G1 (vetro-R) mantengono intatto il loro modulo fino alla temperatura di circa 450 °C, cedendo l'8 % del valore E_{RT} alla

temperatura di circa 600 °C. Le fibre di vetro G2 (vetro-E) e di basalto B2 presentano una dipendenza analoga del modulo elastico dalla temperatura, per valori di essa non molto elevati: si ha una perdita del modulo E_{RT} del 3-4 % alla temperatura di circa 400 °C; a circa 450 °C la riduzione del modulo diviene dell'8-10 %; a temperature più elevate, circa 500 °C, le fibre di basalto B2 evidenziano un comportamento migliore delle fibre di vetro-E, infatti la diminuzione del modulo è di circa il 12 % per le fibre B2 e di circa il 17 % per le fibre G2. Le fibre di basalto B1 mostrano una perdita di modulo elastico del 13 % già a 450 °C e dunque è la tipologia dal comportamento termo-meccanico peggiore tra quelle testate. Nel complesso quindi l'influenza della temperatura sul modulo elastico a trazione è in linea con il comportamento rappresentato in Figura 11, evidenziando il fatto che la fibra G1 presenti un minor degrado delle proprietà meccaniche in condizioni di elevate sollecitazioni termiche, rispetto alle altre tipologie di fibre valutate.

È possibile concludere che le fibre di basalto continue esaminate nello studio di Cerny et al. [3] presentano proprietà meccaniche in temperatura confrontabili con quelle delle fibre di vetro convenzionali, pertanto si rivelano adatte a costituire la fase di rinforzo di compositi a matrice polimerica sollecitati termicamente; in combinazione con una matrice termicamente stabile conservano la loro utilità fino a temperature di 550-600 °C, ma è necessario tenere conto della significativa perdita di rigidità che può verificarsi al di sopra dei 400 °C. La temperatura iniziale di deterioramento delle proprietà meccaniche nelle fibre di basalto può essere legata al verificarsi di fenomeni di cristallizzazione. La resistenza termica delle fibre di basalto può tuttavia essere ancora migliorata in fase di produzione delle fibre integrando opportuni additivi al materiale fuso prima del processo di filatura.

Militky et al. [8] hanno studiato il comportamento a trazione delle fibre di basalto dal punto di vista della variazione dello sforzo a rottura a seguito di trattamenti termici praticati sulle fibre a temperature crescenti e per diversi

intervalli di tempo. Le fibre utilizzate nella ricerca sono state prodotte da rocce di basalto provenienti dal sito di Vestany, in Repubblica Ceca.

La prima fase dell'indagine ha visto la stima della resistenza a trazione e della deformazione a rottura di fibre di basalto e fibre di vetro sollecitate mediante un carico di trazione successivamente alla loro esposizione a temperature di 50, 100, 200 e 300 °C per un intervallo di tempo pari a 60 minuti. Le variazioni delle proprietà a seguito dei trattamenti termici sono state studiate attraverso l'analisi della varianza e si è appreso che soltanto la temperatura di 300 °C ha comportato una perdita statisticamente significativa delle suddette proprietà meccaniche. Tale comportamento ha trovato giustificazione da parte dei ricercatori nei mutamenti della struttura cristallina delle fibre causati dall'esposizione termica di maggiore intensità.

Nella seconda fase della sperimentazione è stata misurata la distribuzione della resistenza a trazione su campioni di fibre di basalto sottoposti a temperature di 20 (T_{ambiente}), 50, 100, 200, 300, 400 e 500 °C per intervalli di tempo crescenti di 1, 15 e 60 minuti. La distribuzione dei valori di resistenza è risultata quasi gaussiana; i valori medi e le varianze sono riportati in Tabella 10:

T_T (°C)	t_T (min)					
	1		15		60	
	σ_p (GPa)	σ^2 (GPa ²)	σ_p (GPa)	σ^2 (GPa ²)	σ_p (GPa)	σ^2 (GPa ²)
20	1.01	0.0075	1.01	0.0075	1.01	0.0075
50	0.997	0.0110	1.05	0.0110	1.07	0.0150
100	1.03	0.0095	0.991	0.0140	1.01	0.0100
200	0.986	0.0091	1.01	0.0083	1.09	0.0110
300	0.893	0.0140	0.743	0.0150	0.424	0.0100
400	0.743	0.0061	0.701	0.0091	0.112	0.00150
500	0.254	0.0048	0.348	0.0026	0.094	0.00300

Tab.10: Medie e varianze dei valori di resistenza a trazione delle fibre trattate termicamente

La dipendenza della resistenza a trazione dalla temperatura ha presentato due regioni all'incirca lineari: una a bassa temperatura, 180 °C, alla quale la

resistenza è pressoché costante, e l'altra fino a circa 340 °C, con una sensibile perdita della resistenza. I valori dello sforzo ultimo a trazione σ_1 alla temperatura $T_1 = 180$ °C, e σ_2 alla temperatura $T_2 = 340$ °C, sono stati calcolati mediante i minimi quadrati; tali valori, ai quali è associato il rateo di perdita di resistenza D ricavato dalla relazione

$$D = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)}{160} \quad [GPa \text{ deg}^{-1}] \quad (\text{Eq.2.1})$$

sono riportati in Tabella 11:

t_T (min)	σ_1 (GPa)	σ_2 (GPa)	D (GPa deg ⁻¹)
1	1.0074	0.756	0.0016
15	1.1070	0.343	0.0048
30	1.1750	0.158	0.0064

Tab.11: Valori della resistenza delle fibre alle temperature per le quali la dipendenza è lineare

È evidente dai valori che aumentando il tempo di applicazione del trattamento termico si ha un'accelerazione dei mutamenti strutturali delle fibre, che comporta un'accentuazione della diminuzione di resistenza e quindi un aumento del tasso D .

2.4.3 Influenza sulle proprietà meccaniche di condizioni ambientali chimicamente aggressive

Fibre caratterizzate da elevate prestazioni meccaniche vengono impiegate nei materiali compositi per conferire resistenza e rigidità alla matrice debole, ma in ambienti operativi chimicamente aggressivi la corrosione chimica si rivela un problema spesso inevitabile. Per esempio tubazioni, componenti di piattaforme off-shore e impiegati in applicazioni marine possono subire corrosione a seguito

di un lungo periodo di servizio in ambiente alcalino, con conseguente deterioramento delle proprietà meccaniche. Si ritiene che uno dei principali ostacoli ad un impiego più ampio dei materiali compositi sia la mancanza di durabilità e di dati sulle prestazioni quando si interviene in ambienti critici. Di conseguenza, relativamente alle fibre di basalto, è di estrema importanza comprendere a quale conoscenza la ricerca attuale ha condotto sul loro comportamento in tali circostanze.

Molti degli studi finora compiuti sulla degradazione delle fibre di rinforzo in ambienti critici [9–12] sono stati incentrati direttamente sui materiali compositi risultanti, cioè in cui le fibre sono inglobate nella matrice polimerica. Si evidenzia che la resistenza del filamento alla corrosione chimica dipende principalmente dalla resistenza alla corrosione della matrice e che la propagazione di una cricca per corrosione è legata anche alla tenacità della matrice. Poca attenzione è stata rivolta finora al comportamento della fibra stessa, e quindi va constatata la mancanza di una conoscenza completa ed esauriente a livello sperimentale dei meccanismi fondamentali di danneggiamento e degrado delle fibre, soprattutto perché essi si manifestano dopo una prolungata esposizione in ambiente aggressivo. In particolare per le fibre di vetro sono stati condotti di recente studi sulla variazione delle proprietà a seguito dell'esposizione ad agenti chimici e sulla loro resistenza in tali condizioni [13,14]. Si è appreso che esse risultano molto sensibili ad un ambiente corrosivo, sia durante l'applicazione di una sollecitazione sia dal punto di vista del deterioramento delle proprietà conseguente all'esposizione.

Riguardo al comportamento delle fibre di basalto, Wei et al. [15,16] hanno studiato e messo a confronto gli effetti diretti dell'esposizione a NaOH e HCl sulle prestazioni delle fibre di basalto e vetro-E, escludendo l'influenza della matrice e verificando in modo circostanziato la loro risposta alla corrosione chimica. Le proprietà di partenza delle fibre di basalto e vetro esaminate sono riportate in Tabella 12:

Property	Basalt	Glass (E-glass)
Tensile strength (MPa)	2600	2500
Filament diameter (μm)	13	12
Yarn fineness (tex)	800	1200
Elastic modulus (MPa)	90	75
Elongation at failure (%)	3.1	4.7
Sizing content (%)	0.1	0.2

Tab.12: Proprietà di base delle fibre di basalto e vetro oggetto della sperimentazione

Poiché nel lungo termine la resistenza chimica delle fibre minerali non può essere espressamente misurata o determinata, esse vengono generalmente confrontate dopo invecchiamento accelerato in condizioni sperimentali fissate. La velocità di corrosione è determinata da numerosi parametri quali la temperatura, il tempo di invecchiamento, la composizione delle fibre, la concentrazione della soluzione di invecchiamento, il sizing applicato alle fibre. Le fibre di basalto esaminate hanno origine da giacimenti situati in Cina e sono state prodotte dall'Accademia di Tecnologia Aerospaziale "Shenzhen" (Cina). La loro composizione chimica, unitamente a quella delle fibre di vetro, è presentata in Tabella 13:

Element	O	Si	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Fe
Basalt fiber	41.8	26.9	2.6	2.9	8.2	1.3	5.3	2.6	8.4
Glass fiber	45.5	27.0	0.5	2.6	8.2	0.4	15.0	0.3	0.5

Tab.13: Composizione chimica delle fibre di basalto e vetro-E esaminate (percentuale in peso)

Le due tipologie di fibre sono state trattate in soluzioni acquose di NaOH e HCl con una concentrazione di 2 mol/l rispettivamente, il tempo di trattamento è variato da 0,5 a 3 h, la temperatura di prova è stata mantenuta a 97 °C per la soluzione acida e a 98 °C per la soluzione alcalina durante l'intero processo.

A seguito del trattamento è stata valutata anche la perdita di massa delle fibre, infatti definendo M_0 la massa iniziale delle fibre misurata prima del trattamento

e M_1 la massa delle fibre trattate, il rapporto di perdita di massa è dato dalla relazione:

$$M [\%] = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq.2.2})$$

Le proprietà meccaniche sono state valutate attraverso la stima della resistenza a trazione, ottenuta da prove effettuate sui campioni prima e dopo il trattamento chimico con una velocità di applicazione del carico di 200 mm/min. Il valore medio dei dati ottenuti è stato considerato come il valore misurato. La morfologia superficiale delle fibre prima e dopo il trattamento è stata valutata attraverso visualizzazione al microscopio elettronico a scansione equipaggiato con spettrometro a raggi X a dispersione di energia (EDS) per la determinazione della composizione chimica.

Trattamento in soluzione acquosa di HCl

In Figura 2.13 è riportato l'andamento del rapporto di perdita di massa di entrambe le tipologie di fibre in funzione del trattamento in soluzione acida:

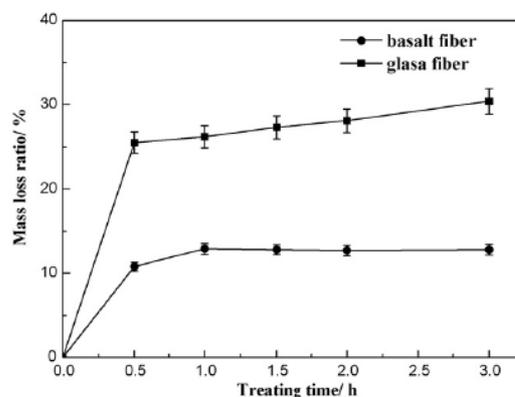


Fig.2.13. Andamento del rapporto di perdita di massa al variare del tempo di trattamento in soluzione acida

Come si nota, la perdita di massa aumenta notevolmente prima di 0,5 h di trattamento per entrambe le tipologie di fibre, ma con conseguenze decisamente più marcate sulle fibre di vetro; l'effetto di diminuzione di massa continua ad aumentare passando a 1 h di trattamento, ma con un'incidenza di molto inferiore. Aumentando ulteriormente il tempo di esposizione (intervallo 1 h – 3 h) l'azione sulle fibre di basalto diviene ininfluente e il valore della massa si mantiene stabile, mentre la massa delle fibre di vetro continua a diminuire durante l'intero periodo di trattamento. Nel complesso la perdita di massa delle fibre di basalto risulta molto inferiore, circa i 2/3, a quella delle fibre di vetro, dimostrando una resistenza alla corrosione acida di molto superiore.

Il comportamento a trazione, rispetto al valore di resistenza originario, successivo al trattamento dei due tipi di fibre è riportato in Figura 2.14:

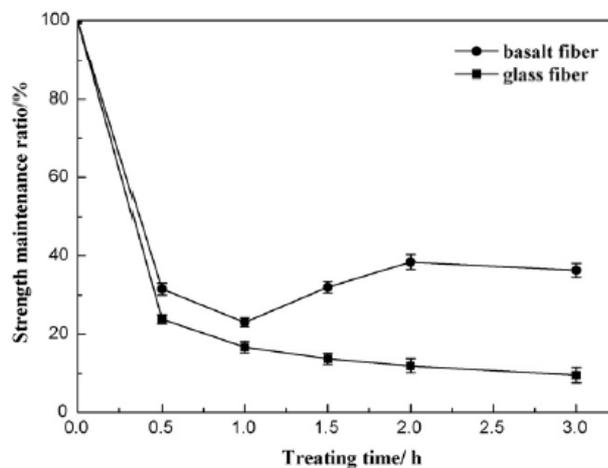


Fig.2.14. Rapporto di mantenimento della resistenza a trazione iniziale al variare del tempo di trattamento in soluzione acida

Rispetto al valore di partenza, la resistenza a trazione diminuisce drasticamente per entrambe le tipologie di fibre durante l'intervallo di trattamento 0 h – 0,5 h, ma con una maggiore conservazione da parte delle fibre di basalto; successivamente le fibre di vetro continuano a vedere diminuita la loro resistenza durante l'intero arco temporale del processo (intervallo 0,5 h – 3 h), benché in modo molto meno accentuato; le fibre di basalto invece mostrano

un'ulteriore perdita di resistenza nell'intervallo 0,5 h – 1 h, per poi registrare addirittura un incremento fino alle 2 h di esposizione e una successiva lieve diminuzione fino al termine del processo.

Le morfologie superficiali delle fibre di vetro non trattate e trattate sono mostrate nelle immagini SEM di Figura 2.15:

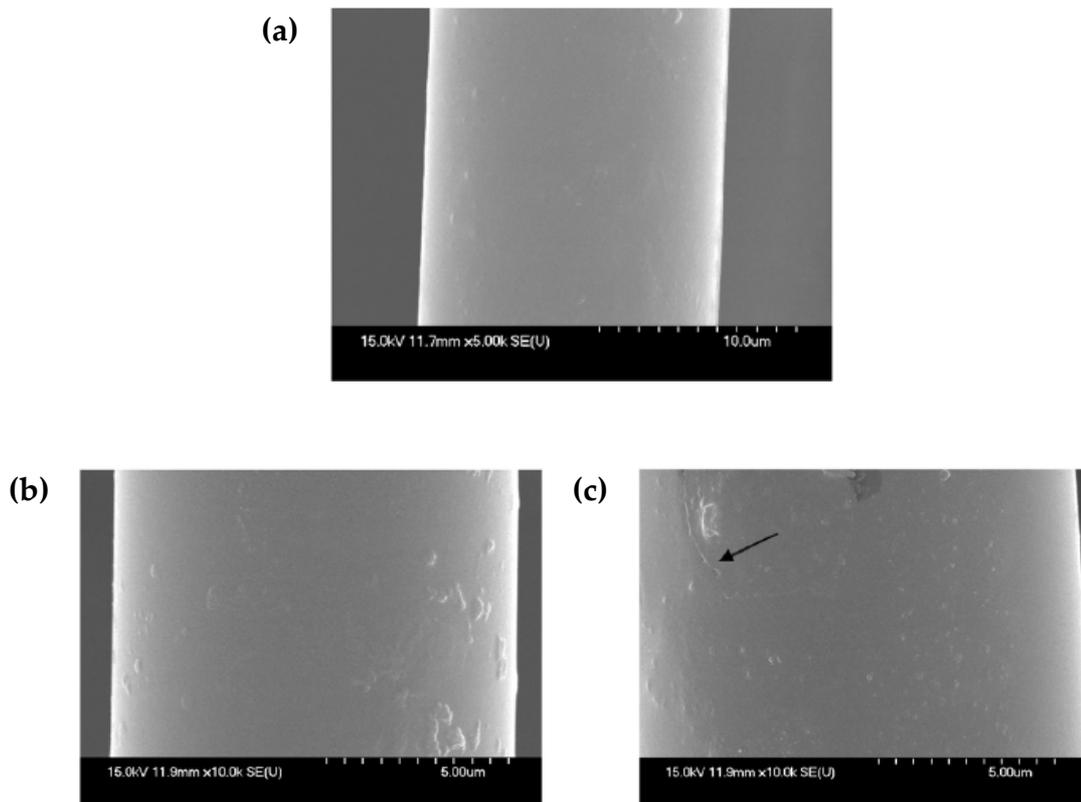


Fig.2.15. Immagini SEM delle superfici delle fibre di vetro prima e dopo il trattamento in soluzione di HCl ((a) non trattate, (b) dopo 1 h di trattamento, (c) dopo 3 h di trattamento)

In apparenza l'esposizione alla soluzione acida non ha comportato significative variazioni, ma si possono notare cricche superficiali di dimensione dell'ordine di 10^2 nm (si veda la freccia in Figura 2.15 (c)). Sono proprio queste fratture a determinare la notevole diminuzione della resistenza a trazione.

In relazione alle fibre di basalto, la Figura 2.16 mostra le immagini SEM relative alle alterazioni superficiali e gli spettri EDS che registrano le variazioni nella composizione a seguito del trattamento.

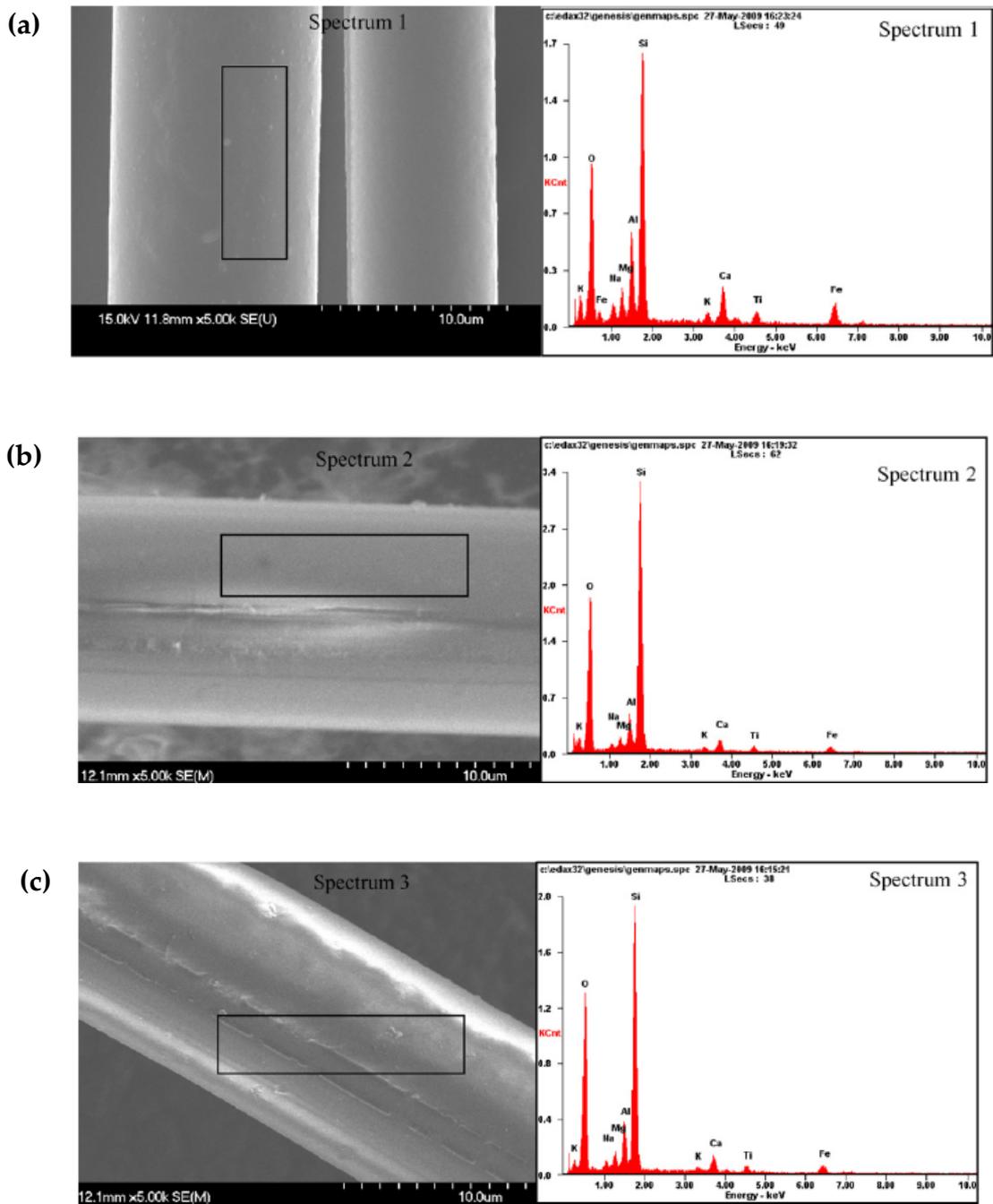


Fig.2.16. Immagini SEM e spettri EDS delle superfici delle fibre di basalto prima e dopo il trattamento in soluzione di HCl ((a) non trattate, (b) dopo 1 h di trattamento, (c) dopo 3 h di trattamento)

Le superfici delle fibre di basalto risultano gravemente danneggiate dopo 1 h di trattamento (Figura 2.16 (b)), con le fratture che procedono sia in direzione assiale sia all'interno delle fibre; ciò è alla base della drastica diminuzione della resistenza a trazione (oltre il 70 %) dopo 1 h di trattamento (Figura 2.14). Dopo 3 h (Figura 2.16 (c)) le zone danneggiate risultano parzialmente sanate,

probabilmente a causa del fatto che alcuni prodotti di reazione hanno colmato le fessure; ciò può spiegare l'aumento della resistenza a trazione verificatosi dopo 1 h di trattamento.

Ricordando la composizione chimica iniziale delle fibre di basalto, presentata in Tabella 13, le variazioni conseguenti al trattamento acido, determinate mediante EDS, sono mostrate in Tabella 14:

	Element	O	Si	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Fe
1 h	Corrosion layer	38.9	32.9	1.7	2.2	7.7	1.1	4.9	2.5	8.1
	Fiber core	36.4	29.8	1.65	3.3	9.4	1.5	5.6	2.4	9.9
3 h	Corrosion layer	35.4	52.5	0.2	0.7	3.4	0.4	1.9	2.2	3.3
	Fiber core	32.1	31.7	1.8	3.3	9.7	1.6	6.1	2.6	11.1

Tab.14: Composizioni chimiche superficiali e interne delle fibre di basalto dopo il trattamento acido (percentuali in peso)

Sulla superficie corrosa la concentrazione di tutti gli elementi diminuisce ad eccezione di quella del Si e del Ti e la diminuzione diviene sempre più marcata con l'aumento del tempo di trattamento. La concentrazione di Si aumenta notevolmente con il tempo di trattamento fino a raggiungere il 52 % in peso, mentre la concentrazione di Ti non cambia, probabilmente a causa delle sue proprietà chimiche stabili. Il fatto che la resistenza a trazione non diminuisca ulteriormente dopo 1 h di trattamento, anzi aumenti, può essere dovuto proprio all'aumento di SiO₂ sullo strato superficiale delle fibre, che risulta benefico per la resistenza a corrosione e va a compensare l'effetto dannoso della soluzione acida.

Trattamento in soluzione acquosa di NaOH

Il rapporto di perdita di massa in funzione del tempo di trattamento in ambiente alcalino per le due tipologie di fibre è mostrato in Figura 2.17:

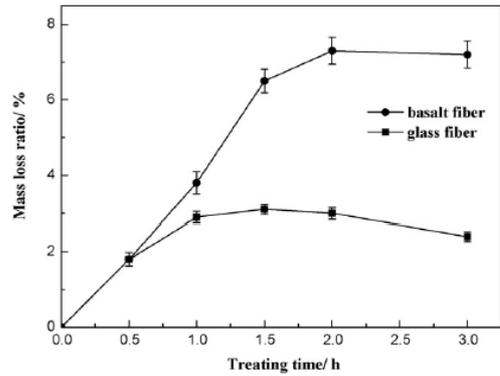


Fig.2.17. Andamento del rapporto di perdita di massa al variare del tempo di trattamento in soluzione alcalina

La massa delle fibre di basalto diminuisce bruscamente dopo 2 h di trattamento, per poi mantenersi stabile nella successiva ora; per le fibre di vetro la diminuzione di massa è molto meno marcata, raggiunge il suo massimo in corrispondenza di 1,5 h di esposizione all'ambiente alcalino, per poi invertire lievemente la tendenza.

Riguardo al comportamento a trazione, la perdita di resistenza delle due tipologie di fibre all'aumentare del tempo di trattamento in soluzione alcalina è rappresentata in Figura 2.18:

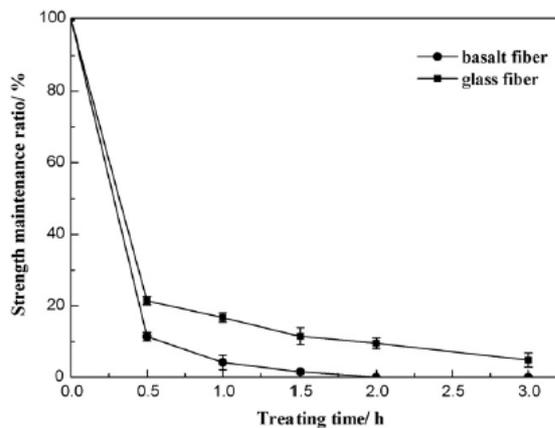


Fig.2.18. Rapporto di mantenimento della resistenza a trazione iniziale al variare del tempo di trattamento in soluzione alcalina

Rispetto al valore garantito dalle fibre non trattate, la resistenza a trazione diminuisce drasticamente dopo 0,5 h di trattamento raggiungendo circa il 20 %

per le fibre di vetro e circa il 10 % per le fibre di basalto; proseguendo con il processo la resistenza continua a ridursi divenendo praticamente nulla per le fibre di basalto dopo soltanto 2 h, mentre le fibre di vetro conservano una condotta lievemente resistente al termine del processo. È stato accertato che il calcio ha un effetto inibitorio sulla corrosione in soluzione alcalina, pertanto, essendo il contenuto di molto superiore nelle fibre di vetro rispetto alle fibre di basalto, trova giustificazione la maggiore aggressività della soluzione di NaOH su queste ultime.

L'azione della soluzione alcalina causa la formazione di uno strato di rivestimento fragile sulla superficie delle fibre di vetro e di basalto, riscontrato già dopo due ore di trattamento (Figura 2.19). Quindi sebbene la loro composizione chimica non sia identica, entrambe le fibre reagiscono in modo analogo.

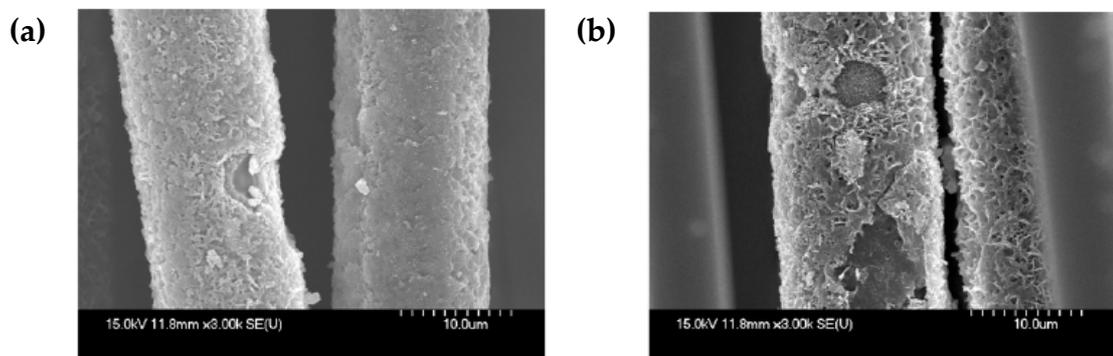


Fig.2.19. Immagini SEM delle superfici delle fibre di vetro e di basalto dopo il trattamento in soluzione di NaOH ((a) fibra di vetro, (b) fibra di basalto)

Le fibre di basalto e le fibre di vetro sembrano avere caratteristiche di deterioramento simili in ambiente alcalino e dimostrano una perdita di massa e resistenza meccanica più rapida in condizioni alcaline che in condizioni acide. In Tabella 15 sono presentati i risultati delle misurazioni EDS relative alle variazioni della composizione chimica delle fibre di basalto e di vetro derivanti

da 1 h di trattamento, rispetto alla composizione iniziale presentata in Tabella 13.

	Element	O	Si	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Fe
Basalt fibers	Corrosion layer	31.0	9.4	n.	8.0	2.1	n.	22.4	5.7	21.4
	Fiber core	43.6	25.2	2.2	2.8	8.8	1.4	5.6	2.3	8.1
E-glass fibers	Corrosion layer	43.6	8.2	n.	6.8	1.4	n.	38.6	0.1	1.3
	Fiber core	47.8	25.8	0.6	2.0	8.6	0.5	13.9	0.4	0.4

Tab.15: Composizioni chimiche superficiali e interne delle fibre di basalto e vetro dopo 1 h di trattamento in soluzione di NaOH (percentuali in peso; n. = non rilevabile)

Lo strato superficiale corrosivo delle fibre di vetro, costituito dal citato guscio di corrosione, rivela un'elevata concentrazione di calcio, la riduzione del contenuto di silicio e la completa dissoluzione di sodio e potassio. La composizione dell'anima delle fibre differisce di poco dalla costituzione iniziale, ciò suggerisce la conclusione che l'anima delle fibre di vetro sia stata in qualche modo salvaguardata dal guscio di rivestimento costituitosi in seguito all'azione corrosiva del composto alcalino.

La composizione chimica delle fibre di basalto è più complessa di quella delle fibre di vetro-E e si distingue essenzialmente per il suo alto contenuto di ossidi di ferro e di alluminio. Superficialmente, dopo il trattamento in soluzione di NaOH il tenore di alluminio diminuisce notevolmente, i composti del sodio e gli ossidi di potassio non sono più rilevabili nel guscio di corrosione superficiale, denotando la quasi totale dissoluzione. Viceversa, in esso è presente un arricchimento in calcio, titanio, magnesio e ferro. Analogamente alle fibre di vetro e per le stesse motivazioni, l'anima delle fibre di basalto non presenta variazioni significative della composizione rispetto allo stato iniziale.

In conclusione, le ricerche condotte da Wei et al. [15,16] hanno dimostrato che le fibre di basalto e vetro-E vengono danneggiate notevolmente se trattate in soluzioni acide e alcaline, la resistenza a trazione di entrambe può risentirne seriamente e in modo direttamente proporzionale al tempo di permanenza nella

soluzione. Le fibre di basalto mostrano maggiore tolleranza delle fibre di vetro agli ambienti acidi; di contro denotano un peggior comportamento se sottoposti all'azione di ambienti alcalini. Nel complesso tuttavia la stabilità chimica delle fibre di basalto può dirsi certamente migliore, pertanto il suo impiego in ambienti chimicamente aggressivi è maggiormente indicato laddove sia richiesto un servizio a lungo termine. I risultati descritti, in termini di resistenza delle fibre all'azione di composti chimici alcalini, trovano conferma in altri studi presenti in letteratura [17].

2.5 Comportamento meccanico dei materiali compositi BFRP¹

Attualmente l'impiego dei materiali compositi sta diventando sempre più importante in relazione alla realizzazione di strutture leggere e performanti. Diverse tipologie di materiali compositi sono stati introdotti e studiati per far fronte alle più diverse finalità operative, ma se si fa riferimento al rinforzo di matrici polimeriche mediante fibre lunghe, decisamente le più considerate nella ricerca delle elevate prestazioni meccaniche, le fibre di carbonio, di vetro e aramidiche sono di gran lunga le più impiegate nelle applicazioni attuali. Negli ultimi anni però molti studi sono stati incentrati sulle caratteristiche di nuovi materiali di rinforzo, come le fibre ceramiche, poliammidiche e minerali, con la grande attenzione rivolta alle fibre di basalto. La trattazione seguente è volta a fornire una descrizione dei risultati conseguiti attualmente dalla ricerca internazionale sulle prestazioni garantite dai materiali compositi polimerici rinforzati con fibre di basalto, comparandole con quelle dei più collaudati compositi in fibra di carbonio, aramidica e soprattutto dei compositi in fibra di vetro, dei quali si rivelano essere il vero competitor.

¹ BFRP – Basalt Fiber Reinforced Polymer

2.5.1 Proprietà meccaniche dei compositi BFRP

Il confronto presentato in Tabella 2 tra le proprietà fisiche e meccaniche delle fibre di basalto e quelle delle fibre attualmente più impiegate nella realizzazione dei materiali compositi ad elevate prestazioni, cioè carbonio e vetro-E/S, è utile per la successiva comparazione delle proprietà dei compositi da esse ottenuti e per la comprensione delle potenziali applicazioni dei materiali BFRP.

I valori evidenziano che le fibre di basalto si rivelano adatte a colmare parzialmente il divario tra le fibre di vetro e le fibre di carbonio, le più resistenti ma molto più costose; infatti possono vantare migliori proprietà delle fibre di vetro-E, analoghe in alcuni casi a quelle delle fibre di vetro-S, e prestazioni inferiori a quelle delle fibre di carbonio.

Studi approfonditi riguardanti le proprietà meccaniche dei materiali compositi rinforzati in fibra di basalto sono sì recenti, ma ancora presenti in letteratura in quantità abbastanza esigua, a dimostrazione del carattere innovativo di questo materiale; peraltro gran parte delle ricerche documentate è incentrata sul comportamento a fatica.

Colombo et al. [18] hanno fornito un esauriente contributo in tal senso. Il loro studio ha affrontato la caratterizzazione meccanica di compositi rinforzati con tessuti biassiali in fibra di basalto di grammatura pari a 600 g/m^2 , valutando l'influenza sui parametri indagati apportata da due tipologie di matrice polimerica termoindurente, nello specifico costituite da resina vinilestere e resina epossidica. La designazione scelta per identificare le due tipologie di composito è rispettivamente BV e BE. La frazione in volume di rinforzo è in entrambi i casi pari al 50 %. La definizione del comportamento dei suddetti materiali ha visto nella ricerca l'esecuzione di diverse prove meccaniche eseguite a temperatura ambiente: test di trazione e compressione statiche, di delaminazione statica, di fatica, in modo da ottenere un quadro quanto più completo e trasversale possibile.

La sequenza di laminazione adottata nella fabbricazione dei compositi da esaminare è simmetrica, al fine di evitare o quanto meno ridurre i problemi di accoppiamento nelle deformazioni che possono presentarsi sia a seguito dei carichi esterni applicati sia durante la fase di cura del laminato e comportare distorsioni. Lo spessore nominale dei pannelli laminati testati è stato dichiarato pari a 3,5 mm.

I risultati ottenuti sui compositi BFRP sono stati inoltre confrontati con i valori delle proprietà di compositi GFRP e CFRP.

Prove statiche

I test di trazione sono stati eseguiti in controllo di spostamento con una velocità della traversa pari a 2 mm/min; i test di compressione hanno visto l'impiego di un dispositivo particolare costituito da morsetti che permette il perfetto allineamento del campione rispetto all'asse longitudinale dell'apparato di prova (dispositivo anti-buckling), ciò al fine di evitare che una flessione eccessiva possa provocare una rottura prematura del campione e quindi una stima molto imprecisa del modulo elastico. Le prove di delaminazione sono state praticate con riferimento al modo I di apertura e sono finalizzate al calcolo della tenacità a frattura interlaminare, indicata nello studio dalla grandezza G_{IC} ; il carico è applicato dalla macchina di trazione con una velocità di 4 mm/min. I campioni impiegati sono costituiti da doppie travi a sbalzo (DCB), la cui preparazione ha richiesto l'introduzione di un inserto non adesivo nel piano medio della lamina durante la fabbricazione della piastra laminata, in modo da assicurare sia una pre-apertura del campione sia un controllo dell'insorgenza della delaminazione. La Figura 2.20 chiarisce la modalità di esecuzione della prova di delaminazione:



Fig.2.20. Setup sperimentale della prova di delaminazione

I risultati relativi alle prove di trazione e compressione sono presentati in Tabella 16:

	BV	BE	Percentage increase (%)
Ultimate tensile strength, σ_{UT} (MPa)	317.3 ± 8.5	409.2 ± 9.2	+29.0
Elastic modulus, E (MPa)	17,902 ± 782	20,338 ± 738	+13.6
Ultimate compression strength, $ \sigma_{UC} $ (MPa)	169.3 ± 14.1	311.8 ± 16.7	+84.3
Strain at failure, compression $ \epsilon_{fc} $ (mm/mm)	1.41 ± 0.11	2.62 ± 0.14	+86.0

Tab.16: Risultati delle prove di trazione e compressione

È evidente come l'impiego della resina epossidica migliori le proprietà meccaniche statiche del composito in fibra di basalto rispetto all'adozione di una matrice in vinilestere: il carico di rottura a trazione dei campioni BE è stato stimato superiore a quello dei campioni BV del 29 % e un aumento, anche se di minore entità, si nota anche per il modulo elastico; tuttavia i miglioramenti più rilevanti si riscontrano nel comportamento a compressione (> 80 %), per il quale è la matrice, attraverso l'interfaccia, piuttosto che le fibre a garantire la resistenza.

La Figura 2.21 mostra invece un confronto tra gli andamenti della resistenza a trazione e a compressione delle due tipologie di materiali testati:

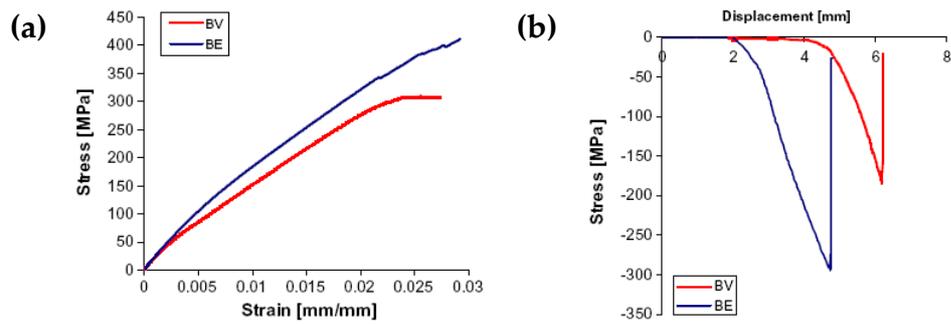


Fig.2.21. Confronto tra le curve di resistenza dei materiali BV e BE: (a) trazione, (b) compressione

Dalla Figura 2.21 (a) è evidente che l'andamento dei campioni BV e BE presenti una pendenza analoga nella regione lineare (la variazione del modulo elastico è solo del 13 %), mentre all'aumentare del carico applicato le curve divergono mostrando un trend diverso, più performante nel caso della matrice epossidica (maggiore carico di rottura). Inoltre, se la rottura di BV si verifica in modo graduale con un andamento costante dello sforzo, il cedimento di BE si manifesta all'improvviso, denotando un comportamento più fragile. Le prove di trazione attestano anche che la resina epossidica garantisce una migliore adesione alle fibre di basalto rispetto alla resina vinilestere, ciò potrebbe anche suggerire che i trattamenti compatibilizzanti applicati alle fibre di basalto in uso risultano più adeguati al tipo di matrice epossidica adottata. Il comportamento a compressione (Figura 2.21 (b)) mostra l'elevata superiorità di prestazioni fornita dai campioni BE, tuttavia l'andamento si mostra analogo, denotando un comportamento simile di BV e BE, inclusa la modalità di rottura.

Il riscontro di proprietà meccaniche statiche superiori nei campioni BE ha indotto l'esecuzione delle prove di delaminazione esclusivamente su di essi. Un esempio dei risultati di cedimento interlaminare è mostrato in Figura 2.22:

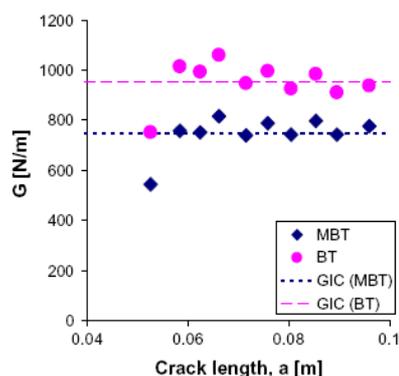


Fig.2.22. Esempio di applicazione della teoria della trave modificata per il calcolo di G_{IC} : grafico $G-a$.

La teoria della trave modificata (MBT) è stata adottata per ottenere risultati più precisi rispetto alla teoria della trave semplice (BT), in quanto nella conduzione della prova il campione non è fissato nella direzione fuori dal piano. I due valori di G_{IC} sono presentati, per lo stesso campione, in Figura 2.22: la differenza evidenziata denota una grande influenza degli spostamenti fuori dal piano. La prova è stata effettuata per due campioni, ottenendo il valore medio $G_{IC}=644$ N/m.

Prove di fatica

Lo scopo è stato la valutazione della curva $\sigma_{max}-\log N_f$. I parametri di fatica adottati sono stati: ampiezza di sforzo costante; rapporto di sforzo $R=0,1$ (cicli pulsanti, fatica da carichi di trazione); frequenza $f=10$ Hz; numero di cicli considerati per terminare la prova pari a $5 \cdot 10^6$.

In Tabella 17 e in Figura 2.23 sono sintetizzati i risultati ottenuti dai test di fatica eseguiti sui campioni BV e BE:

Specimen	σ_{max} (MPa)	N_f (cycles)	Specimen	σ_{max} (MPa)	N_f (cycles)
BV1	175	1189	BE1	250	1032
BV2	150	5778	BE2	210	12,191
BV3	125	23,671	BE3	180	5477
BV4	125	21,659	BE4	180	4698
BV5	110	82,547	BE5	180	11,850
BV6	110	171,314	BE6	165	40,957
BV7	90	321,543	BE7	150	98,836
BV8	80	1585,199	BE8	150	62,022
BV9	75	Run out	BE9	120	4468,365
BV10	75	Run out	BE10	84	Run out

Tab. 17: Risultati delle prove di fatica ad ampiezza di sforzo costante sui campioni BV e BE

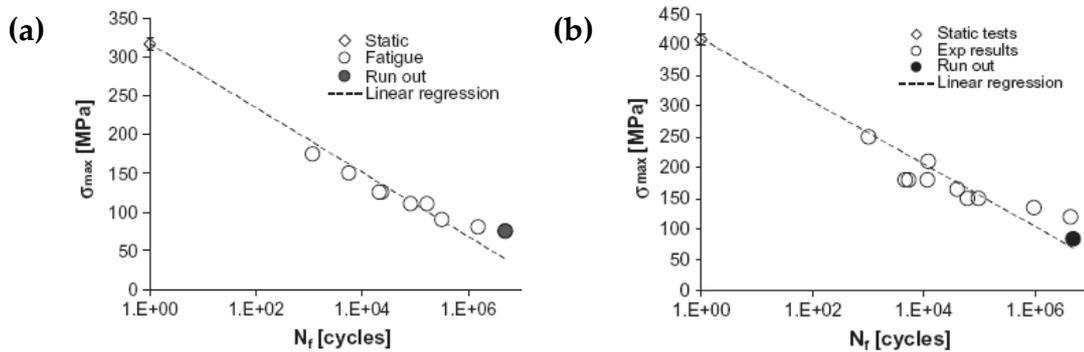


Fig.2.23. Diagrammi $\sigma_{max}-\log N_f$: (a) campioni BV, (b) campioni BE

I dati mostrano una dispersione molto bassa e la retta di fitting dei dati sperimentali presenta un buon parametro di regressione; i grafici $\sigma_{max}-\log N_f$ comprendono anche i risultati delle prove statiche, σ_{UT} per numero di cicli a rottura $N_f=1$, e la curva di fitting dei dati è vincolata a passare per questo punto. I campioni della serie BV sopravvissuti a $5 \cdot 10^6$ cicli a seguito delle trazioni cicliche sono stati nuovamente testati per valutare la resistenza σ_{UT} e la rigidità E residue; i valori medi sono stati confrontati con i rispettivi ottenuti dai campioni non sottoposti a fatica e i risultati sono visibili in Tabella 18.

Specimen	σ_{UT} (MPa)	E (MPa)
BV9	208.3	18,037
BV10	205.0	16,921
Average	207.6	17,479
% Difference with non-cycled specimens	-34.9	-2.4

Tab.18: Risultati delle prove di trazione statica eseguiti sui campioni BV integri al termine della trazione ciclica

La resistenza statica ha subito una riduzione significativa (-34,9 %), evento questo sintomatico del danneggiamento da fatica accumulato dai campioni, mentre il modulo elastico è rimasto pressoché inalterato (-2,4 %).

Ciò che si evince dai risultati è che i materiali compositi in fibra di basalto e a matrice epossidica (BE) mostrano superiori proprietà meccaniche, rispetto ai compositi BV, se sottoposti tanto a sollecitazioni statiche quanto a sollecitazioni cicliche.

Il grafico in Figura 2.24 mostra tutti i risultati ottenuti come valori normalizzati σ_{max}/σ_{UT} :

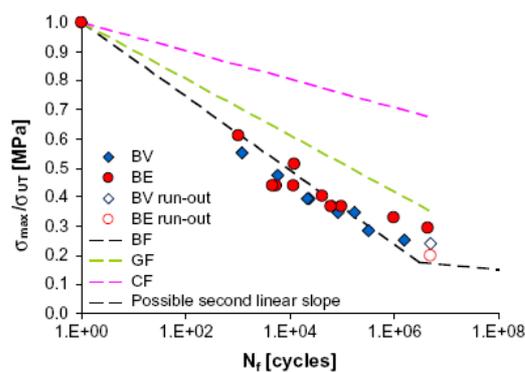


Fig.2.24. Valori di resistenza a fatica normalizzata dei compositi in fibra di basalto esaminati

In primo luogo si nota un andamento analogo dei dati di fatica dei compositi BV e BE. La retta interpolante evidenzia un progressivo decadimento delle proprietà meccaniche di entrambi, indice di un danneggiamento continuo e irreversibile nei materiali, tipico della maggior parte dei compositi sottoposti a carichi di fatica. Per numero di cicli elevati ($N_f > 10^6$) e a livelli di carico più bassi sembra che possa mutare il danneggiamento dei campioni, dal momento che si nota un cambio di pendenza della retta. Questa variazione può essere giustificata considerando che a livelli di stress più elevati i cedimenti sono più da imputarsi a macrofratture o a fenomeni di debonding fibra-matrice, mentre per carichi inferiori difetti preesistenti possono dar luogo a microfratture.

Il confronto dei compositi in fibra di basalto analizzati (architettura del rinforzo: tessuto biassiale) con analoghi compositi GFRP e CFRP sottolinea un peggior comportamento a fatica delle fibre di basalto rispetto alle fibre di vetro-E, oggetto del confronto, (circa -20 % in pendenza della retta), ma soprattutto rispetto alle fibre di carbonio (circa -60 % in pendenza della retta).

Il confronto tra le prestazioni a fatica dei compositi BFRPs rispetto a quelle dei GFRPs e CFRPs è stato approfondito anche da Dorigato e Pegoretti [19]. La loro indagine ha interessato compositi in resina epossidica ottenuti per laminazione, mediante hand lay up, di tessuti bidirezionali bilanciati, di non specificato stile di tessitura, in fibra di basalto con duplice grammatura di 200 e 280 g/m², vetro-E e carbonio con grammature pari a 200 g/m² (rispettivamente designati come BF200, BF280, GF200, CF200).

Le prove hanno previsto una trazione ciclica con frequenza di 10 Hz, σ_{\max} variabile dal 10 al 90 % della resistenza quasi-statica e rapporto di sforzo fissato per tutte le prove a 0,1. Lo spessore, la densità, la frazione in volume di rinforzo e il contenuto di vuoti dei laminati studiati sono sintetizzati in Tabella 19:

Sample	Thickness (mm)	Density (g·cm ⁻³)	Φ_f (%)	Φ_v (%)
Epoxy-CF200	0.89 ± 0.02	1.51 ± 0.01	63.5	0.15
Epoxy-GF200	0.72 ± 0.02	1.92 ± 0.01	56.3	2.56
Epoxy-BF200	0.68 ± 0.02	1.98 ± 0.02	61.3	2.33
Epoxy-BF280	1.01 ± 0.03	1.86 ± 0.02	54.1	4.13

Tab.19: Valori medi e deviazioni standard di spessore, densità, frazione in volume di rinforzo (Φ_f) e contenuto di vuoti (Φ_v) dei laminati testati

Nei compositi rinforzati con tessuti di uguale grammatura il carbonio ha consentito di ottenere una percentuale di vuoti molto minore, probabilmente a causa della sua migliore bagnabilità con la matrice epossidica selezionata, mentre per il composito Epoxy-BF280 la maggiore grammatura del tessuto ha

influito su una buona laminazione manuale determinando una più elevata quantità di aria intrappolata.

Le proprietà meccaniche (modulo elastico, sforzo a rottura e deformazione a rottura) a trazione quasi-statica dei materiali testati sono presentate in Tabella 20:

Sample	E (GPa)	σ_b (MPa)	ε_b (%)
Epoxy-CF200	65.1 ± 5.3	728 ± 67	1.1 ± 0.2
Epoxy-GF200	25.2 ± 2.1	461 ± 25	2.3 ± 0.2
Epoxy-BF200	29.6 ± 2.7	600 ± 36	2.6 ± 0.2
Epoxy-BF280	26.5 ± 1.9	502 ± 26	2.4 ± 0.2

Tab.20: Proprietà meccaniche a trazione quasi-statica dei materiali testati

Non sorprende il fatto che la fibra di carbonio apporti superiori proprietà meccaniche, invece si nota che il composito Epoxy-BF280 presenta un minore sforzo a rottura rispetto al corrispondente più leggero Epoxy-BF200, ciò si deve probabilmente al contenuto di rinforzo inferiore e alla maggiore quantità di vuoti del primo.

I risultati delle prove di fatica sono riportati in Figura 2.25:

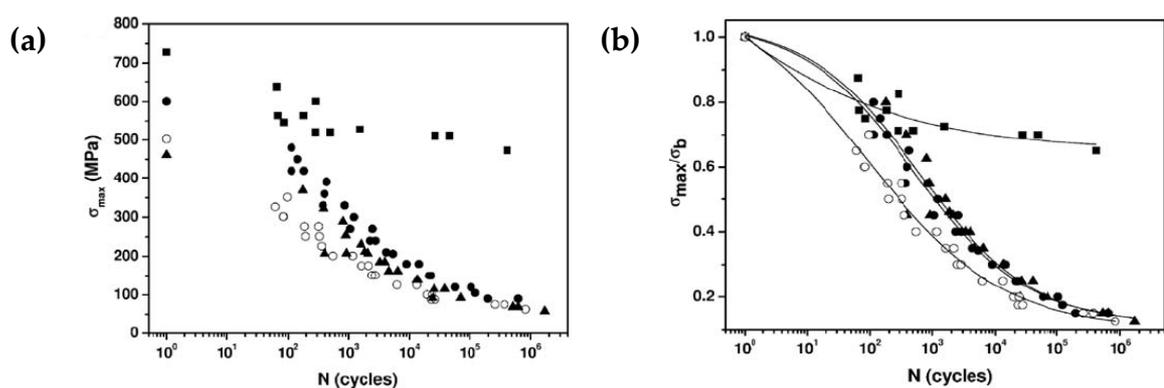


Fig.2.25. Comportamento a fatica dei compositi testati: (a) $\sigma_{max}/\log N$; (b) $\sigma_{max}/\sigma_b - \log N$.
 (■) Epoxy-CF200, (●) Epoxy-BF200, (▲) Epoxy-GF200, (○) Epoxy-BF280

Il grafico sforzo massimo – numero di cicli a fatica (Figura 2.25 (a)) evidenzia l'elevata resistenza a fatica del laminato in fibra di carbonio, mentre la maggiore

resistenza a trazione del composito in fibra di basalto rispetto al corrispettivo in fibra di vetro implica la sua migliore performance anche a fatica. Riguardo al laminato Epoxy-BF280, anche il comportamento a fatica è negativamente influenzato dal maggior contenuto di vuoti e dalla minore percentuale di rinforzo.

Normalizzando i valori di sforzo massimo rispetto allo sforzo a rottura e ponendo il numero di cicli in scala logaritmica si ottiene il grafico di Figura 2.25 (b). La maggiore resistenza alla sollecitazione ciclica apportata dalla fibra di carbonio è anche qui ben visibile, mentre la superiorità del composito in fibra di basalto rispetto a quello ottenuto dalla fibra di vetro di pari grammatura è meno evidente, anzi da questo grafico sembrerebbe che si equivalgano. Tuttavia tale considerazione manca di concretezza dinanzi alla presa d'atto che le prestazioni quasi-statiche di Epoxy-BF200 sono superiori per circa il 30 % a quelle di Epoxy-GF200; da ciò scaturisce anche la maggiore resistenza a fatica, confermata sperimentalmente dai risultati di Figura 2.25 (a).

Ulteriori indicazioni sul comportamento di questi materiali alla sollecitazione ciclica provengono dalla valutazione delle superfici di frattura, visualizzate mediante elaborazioni SEM e mostrate in Figura 2.26:

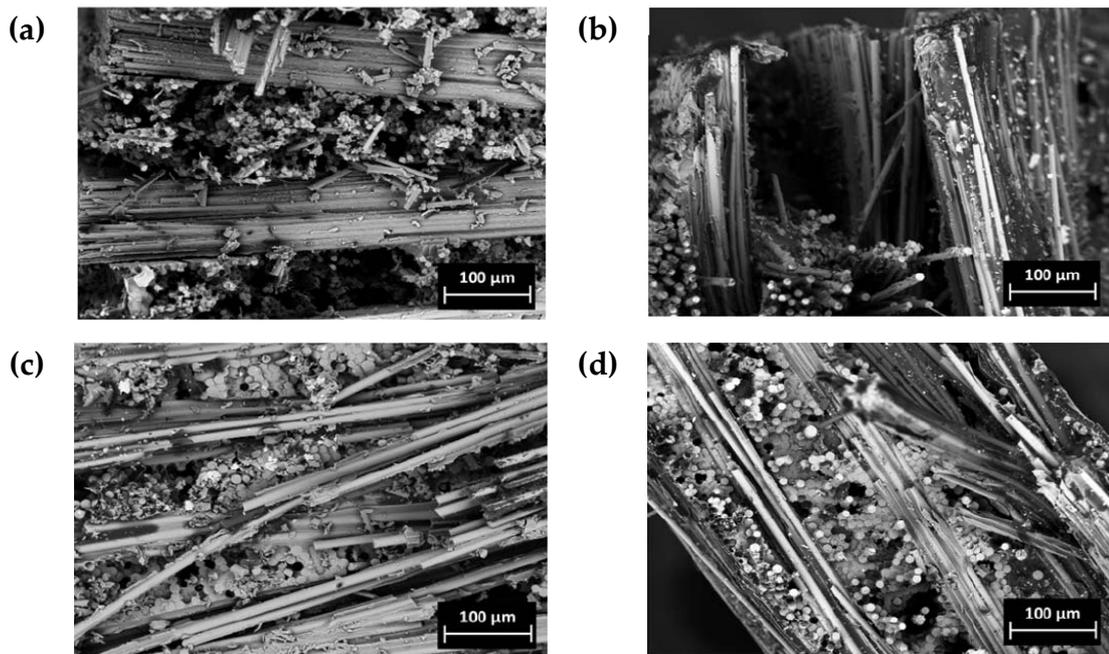


Fig.2.26. Visualizzazioni SEM delle superfici di frattura dei laminati testati: (a) Epoxy-CF200, (b) Epoxy-GF200, (c) Epoxy-BF200, (d) Epoxy-BF280

Nei compositi rinforzati in fibra di carbonio, la sollecitazione di fatica è effettivamente trasferita lungo le fibre, che quindi possono garantire al meglio la resistenza, mentre nei compositi basalto e vetro-rinforzati una maggiore quantità di sforzo è condivisa con la matrice; ciò ha comportato che fratture trasversali si propagassero in essa, favorendo così fenomeni di delaminazione. Non è da escludere però che tali eventi si manifestino per effetto della minore adesione al tipo di resina epossidica selezionata, rispetto a quanto non accada con il carbonio. A conferma di ciò, le immagini SEM di Figura 2.26 mostrano che, anche se le differenze non sono molto evidenti, nei compositi in BF e GF fenomeni di debonding in direzione trasversale sono presenti in misura maggiore rispetto ai compositi in CF, dimostrando l'influenza della rigidità delle fibre sulle modalità di cedimento dei materiali.

Lo scopo del presente capitolo è quello di fornire una conoscenza concettuale dello stato dell'arte attuale in merito alle proprietà dei compositi polimerici in fibra di basalto, cercando di porre la trattazione sul piano della

caratterizzazione del rinforzo dal punto di vista delle varie configurazioni in cui esso può figurare.

Procedendo in quest'ottica, è indicativo lo studio effettuato da Lopresto et al. [20]. La loro ricerca verte su un'indagine globale di confronto sul comportamento meccanico di laminati in matrice epossidica e rinforzo costituito da tessuti bidirezionali tipo plain di basalto (grammatura 200 g/m²) e vetro-E (grammatura 290 g/m²), fabbricati mediante la tecnologia del sacco a vuoto.

Questi materiali sono stati sottoposti a test di trazione, flessione, compressione, taglio e impatto a bassa velocità per caduta di peso. Per ottenere le geometrie necessarie al loro compimento laminati di diverso spessore sono stati ottenuti attraverso la sovrapposizione di un diverso numero di strati; inoltre, la differente grammatura dei due rinforzi adottati comporta differenze nello spessore delle singole lamine, pertanto per i rispettivi laminati è stato considerato un diverso numero di strati, al fine di assicurare l'equivalenza degli spessori. Nelle Tabelle 21-23 sono riportate, per entrambi i materiali e per ciascuna tipologia di prova, le normative di riferimento, le sequenze di laminazione e le specifiche geometriche dei campioni:

Test	Standard test method	Reinforcement	Stacking sequence	Thickness (mm)	Width (mm)	Total length (mm)
Tensile	ASTM D 3039/D 3039M-00	Basalt	[(0/90)] ₁₆	~2.5	25	280
		Glass	[(0/90)] ₈	~2.5	25	280
Compression	ASTM D 695-02a	Basalt	[(0/90)] ₂₅	~4.0	12.7	79
		Glass	[(0/90)] ₁₀	~4.0	12.7	79

Tab.21: Caratteristiche dei campioni per i test di trazione e compressione

Test	Standard test method	Reinforcement	Stacking sequence	Thickness (mm)	Width (mm)	Span (mm)
Flexural	ASTM D 790-03	Basalt	[(0/90)] ₁₆	~2.6	13	40
		Glass	[(0/90)] ₁₀	~2.6	13	40
Shear	ASTM D 2344/D 2344M-00	Basalt	[(0/90)] ₆₄	~10	20	60
		Glass	[(0/90)] ₃₆	~10	20	60

Tab.22: Caratteristiche dei campioni per i test di flessione e taglio

Test	St. test method	Reinforcement	Stacking sequence	Thickness (mm)	Plane dimension (mm)
Low velocity impact test	EN 6038	Basalt	$[(0/90)]_{20}$	~ 3	90×90
		Glass	$[(0/90)]_{10}$	~ 3	90×90

Tab.23: Caratteristiche dei campioni per il test di impatto a bassa velocità

Le frazioni in volume di rinforzo misurate sono state:

- campioni per prove di trazione, flessione e taglio: basalto 51 %, vetro 46 %;
- campioni per prove di compressione e impatto: basalto 47 %, vetro 40 %.

Va sottolineato che il test di impatto ha previsto un singola collisione, ma tale da provocare la completa penetrazione dei campioni. A tale scopo i parametri di prova sono stati impostati in modo da ottenere un'energia di impatto pari a 100 J.

I risultati, in valore medio e deviazione standard, ottenuti dalle prove sono presentati nelle figure seguenti. La Figura 2.27 riporta i valori dei moduli elastici (27 (a)) e degli sforzi a rottura (27 (b)) ricavati dalle prove di trazione, flessione e compressione eseguite sui due compositi:

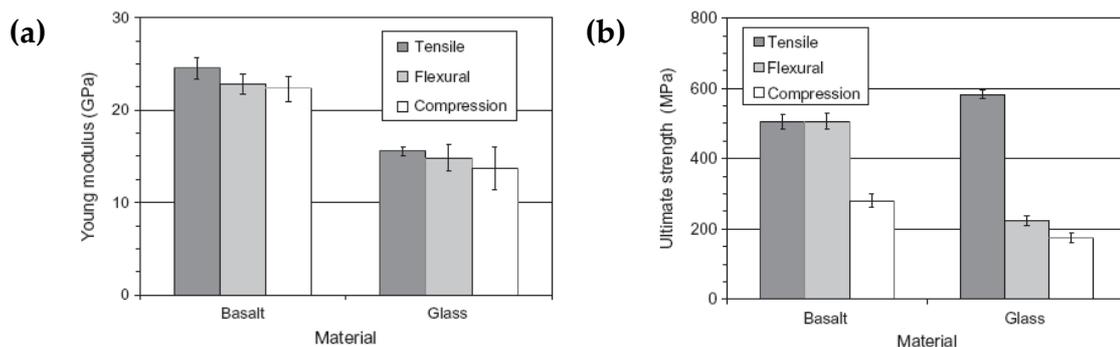


Fig.2.27. Confronto tra le proprietà meccaniche a trazione, flessione e compressione dei compositi testati: (a) modulo elastico, (b) sforzo a rottura

Per tutte le prove considerate il composito in fibra di basalto dimostra di possedere una rigidità superiore a quella ottenuta con l'impiego della fibra di vetro del 35 – 40%, inoltre il comportamento meccanico in termini di rigidità non appare influenzato dalla specifica prova, in quanto non vengono

riscontrate significative variazioni tra i moduli elastici ricavati dalle diverse prove meccaniche (Figura 2.27 (a)). Le considerazioni riguardanti il valore della resistenza ultima (Figura 2.27 (b)) differiscono per il fatto che il composito in fibra di vetro mostra a trazione migliori prestazioni del competitor in fibra di basalto, tuttavia tale risultato trova disaccordo nella ricerca condotta da Liu et al. [21], la quale dimostra analoghe proprietà meccaniche a trazione, oltre che a flessione e a compressione, in compositi a matrice epossidica rinforzati con tessuto in basalto e vetro-E. È inoltre interessante notare dalla Figura 2.27 (b) che il composito rinforzato in fibra di basalto presenta valori di sforzo a rottura del tutto analoghi a trazione e a flessione, a dimostrazione del fatto che il cedimento più significativo nella flessione sia avvenuto in corrispondenza del lato sollecitato a trazione. Lo stesso non può dirsi per il composito in fibra di vetro, il quale mostra valori di resistenza a flessione e a compressione molto inferiori, indicando nella flessione il verificarsi del cedimento in corrispondenza del lato in compressione.

I risultati delle prove di taglio su travi corte sono mostrati in Figura 2.28:

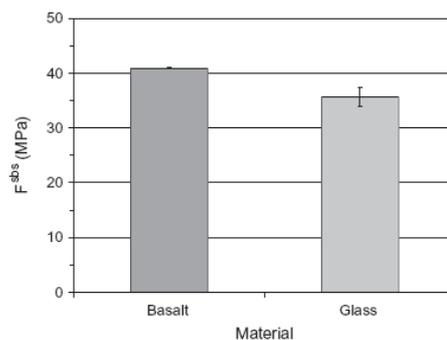


Fig.2.28. Resistenza a taglio dei compositi in fibra di basalto e vetro-E

Per tutti i campioni testati la modalità di rottura osservata è stata quella di taglio interlaminare di tipo I e il basalto ha dimostrato di conferire al composito proprietà di resistenza (F^{SBS} , short-beam strength) superiori a quelle fornite dalle fibre di vetro. Questo risultato, coerente con quanto dimostrato da Liu et al.

[21], è indice di una migliore adesione interfacciale della fibra di basalto rispetto alla fibra di vetro, ma potrebbe anche soltanto attestare la maggiore compatibilità della fibra di basalto con il tipo di matrice epossidica selezionata. Dalla caratterizzazione ad impatto non sono pervenute differenze sostanziali tra i due sistemi compositi posti a confronto. La Figura 2.29 mostra un valore di forza di picco leggermente superiore per il composito in fibra di vetro-E, mentre la fibra di basalto ha determinato un valore di energia assorbita superiore per circa il 10%.

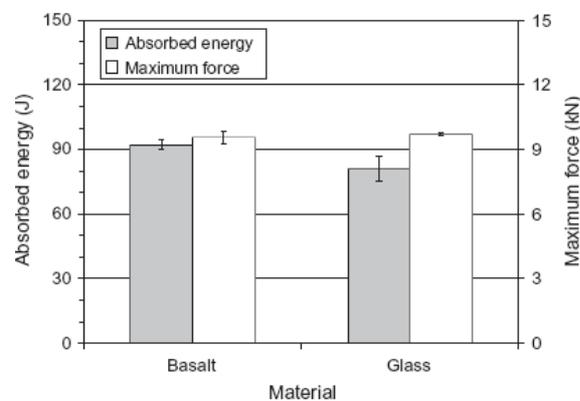


Fig.2.29. Prova di impatto a bassa velocità: energia assorbita e forza di picco per i compositi in fibra di basalto e vetro-E testati

Una migliore comprensione delle caratteristiche ad impatto dei materiali compositi in fibra di basalto, aspetto di primaria importanza per le applicazioni in campo aeronautico e automobilistico, necessita di più ampie indagini, che esaminino ad esempio il comportamento del materiale per differenti energie di impatto. Uno studio così concepito è stato realizzato da Sfarra et al. [22], i quali hanno condotto prove di impatto per caduta di peso considerando 3 diverse energie di impatto a bassa velocità (7,5; 15; 22,5 J), al fine di confrontare le prestazioni di laminati compositi in matrice di vinilestere rinforzati con tessuti plain in fibra di basalto e vetro-E di uguale grammatura (220 g/m²). Inoltre è stata effettuata la valutazione del danneggiamento indotto attraverso indagini non distruttive di SPT (Square Pulse Thermography), DSP (Digital Speckle

Photography) e HI (Holographic Interferometry). I laminati da sottoporre alle prove sono stati fabbricati mediante tecnologia RTM (Resin Transfer Moulding).

In Tabella 24 sono riportati i valori della forza di picco e della rigidezza lineare ottenuti alle diverse energie di impatto:

Sample	Peak load (N)	Linear stiffness (N/mm)
G 7.5 J	3309	788
G 15 J	6098	1097
G 22.5 J	7189	1171
B 7.5 J	3895	841
B 15 J	6034	1164
B 22.5 J	7000	1281

Tab.24: Valori di forza di picco e rigidezza lineare dei laminati testati alle diverse energie di impatto

La rigidezza lineare esprime la pendenza della curva forza-spostamento al raggiungimento della forza di picco (forza massima) e descrive la rigidezza del laminato quando esso è sottoposto ad eventi di impatto.

Il grafico di Figura 2.30 riporta gli andamenti forza-spostamento rappresentativi del comportamento dei compositi testati alle diverse energie di impatto:

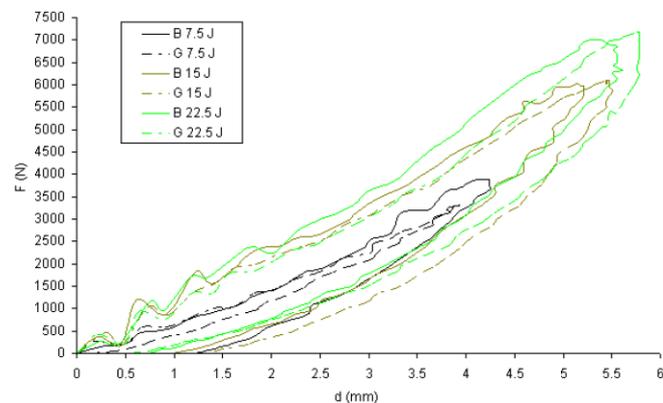


Fig.2.30. Cicli di isteresi forza-spostamento dei laminati testati alle diverse energie di impatto

Queste curve definiscono le proprietà ad impatto dei compositi interessati anche dal punto di vista delle capacità di assorbimento energetico, essendo l'energia assorbita espressa dall'area racchiusa dal ciclo.

A parità di energia di impatto i due laminati non mostrano differenze significative relativamente alla forza di picco e alla rigidità lineare, ma presentano differenti propensioni all'assorbimento energetico soprattutto alla minore energia d'impatto, per la quale il composito in fibra di basalto mostra superiori capacità. Anche altri studi [23] sono concordi nel sostenere che tale differenza sia dovuta anche al fatto che il principale meccanismo di assorbimento energetico dei compositi in fibra di basalto sia la rottura delle fibre, mentre per i compositi in fibra di vetro la delaminazione rappresenta la modalità di danneggiamento predominante.

Le tecniche di indagine non distruttiva sono state impiegate per valutare il danneggiamento dei campioni impattati alla massima energia (22,5 J). In Figura 31 sono visibili i risultati forniti dalla tecnica DSP, da cui si nota come la tendenza dei laminati in fibra di basalto (Figura 2.31 (b)) vada verso la direzionalità del danneggiamento (rispetto alla direzione di impatto) con una limitata area interessata, la cui forma richiama una croce; ciò a conferma anche del fatto che la rottura delle fibre costituisca il principale meccanismo di danneggiamento. Gli ovali rossi in Figura 2.31 (b) rappresentano delaminazioni periferiche alla zona di impatto, che risultano quasi inesistenti. I laminati in fibra di vetro presentano invece aree di danneggiamento decisamente più vaste (cerchio nero in Figura 2.31 (a)), indice di rilevanti delaminazioni occorse, le quali appaiono molto pronunciate anche nelle zone periferiche del campione (ovalini rossi in Figura 2.31 (a)).

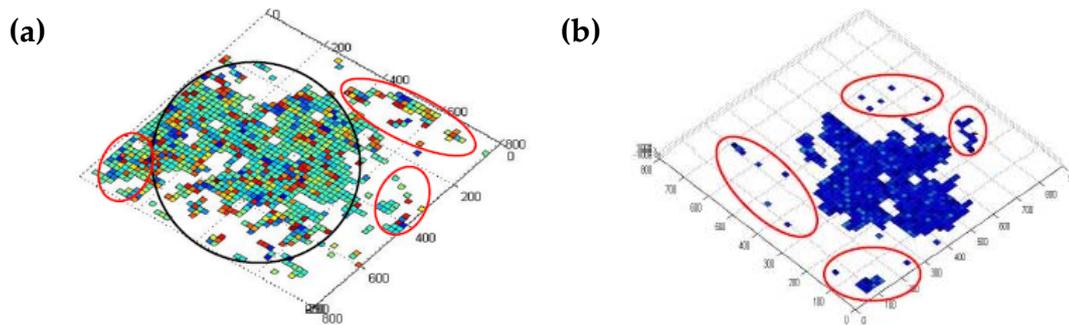


Fig.2.31. Risultati DSP dei laminati impattati a 22,5 J: (a) fibra di vetro-E , (b) fibra di basalto

Una conoscenza approfondita delle caratteristiche di un materiale composito non dovrebbe prescindere dalla valutazione dell'influenza sul suo comportamento meccanico di trattamenti chimici applicati alle fibre. In relazione ai compositi in fibra di basalto, l'indagine condotta da Manikandan et al. [24] ha affrontato questo argomento studiando gli effetti di modifiche superficiali delle fibre indotte da trattamenti chimici di NaOH e H₂SO₄ sulle proprietà meccaniche di compositi in matrice di poliestere rinforzati con tessuti plain di basalto e vetro-E (grammatura = 220 g/m²). L'esposizione delle fibre all'azione degli agenti chimici è stata predisposta prima della fabbricazione dei compositi, avvenuta mediante hand lay up, ed è stata effettuata attraverso l'immersione in soluzioni di NaOH e H₂SO₄ per 24 h a temperatura ambiente. Il comportamento meccanico dei laminati è stato valutato mediante prove di trazione, taglio interlaminare (ILSS – Inter-Laminar Shear Strength) e impatto Izod senza intaglio sul campione. Come discusso in precedenza, i meccanismi di aggressione degli agenti chimici sulle fibre di basalto e vetro sono diversi in quanto dipendenti dalla loro composizione chimica, e ciò determina anche una differente variabilità delle proprietà meccaniche dei compositi da esse prodotti. La resistenza all'azione di elementi acidi aumenta all'aumentare del contenuto di SiO₂, mentre la resistenza all'azione di sostanze alcaline viene incrementata dall'aumento del contenuto di Al₂O₃. In Tabella 25 è riportata la notazione impiegata dai ricercatori per distinguere i materiali testati:

Sl. no.	Notations used	Explanation
1	GUT	"Untreated glass fibre, unsaturated polyester composite"
2	BUT	"Untreated basalt fiber, unsaturated polyester composite"
3	GAT	"Acid treated glass fiber, unsaturated polyester composite"
4	BAT	"Acid treated basalt fiber, unsaturated polyester composite"
5	GBT	"Base treated glass fiber, unsaturated polyester composite"
6	BBT	"Base treated basalt fiber, unsaturated polyester composite"

Tab.25: Notazione scelta per la designazione dei materiali testati

La Figura 2.32 mostra la variazione di resistenza a trazione nei laminati testati nel caso di fibre trattate e non trattate:

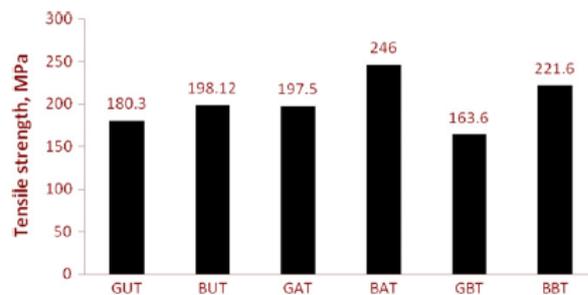


Fig.2.32. Effetto dei trattamenti chimici sulla resistenza a trazione dei compositi in fibra di basalto e vetro-E

Si nota come l'impiego della matrice di poliestere abbia portato ad un aumento delle proprietà a trazione dei compositi in fibra di basalto precedentemente trattate sia in soluzione acida che in soluzione alcalina. L'incremento maggiore della resistenza a trazione si riscontra nei compositi in fibra di basalto trattata in ambiente acido. Il confronto delle proprietà a trazione dei compositi testati sulla base del trattamento applicato ai tessuti è mostrato in Tabella 26:

Comparisons	Increased by (%)
GUT > GBT	10.20
GAT > GUT	9.539
GAT > GBT	20.72
BAT > BUT	24.15
BAT > BBT	11.01
BBT > BUT	11.85

Tab.26: Confronto delle proprietà a trazione dei compositi testati

Il composito rinforzato con fibra di basalto non trattata presenta una resistenza a trazione maggiore di circa il 10 % rispetto al corrispettivo in fibra di vetro, analogamente il trattamento acido delle fibre ha prodotto una differenza in favore del composito in fibra di basalto di circa il 25 % e il trattamento alcalino di circa il 35 % (Figura 2.32).

Immagini SEM delle superfici di frattura di compositi in fibra di basalto e vetro sono state acquisite per determinare i meccanismi di frattura a trazione; la Figura 2.33 mostra le immagini relative alle fibre di vetro e basalto trattate in ambiente acido:

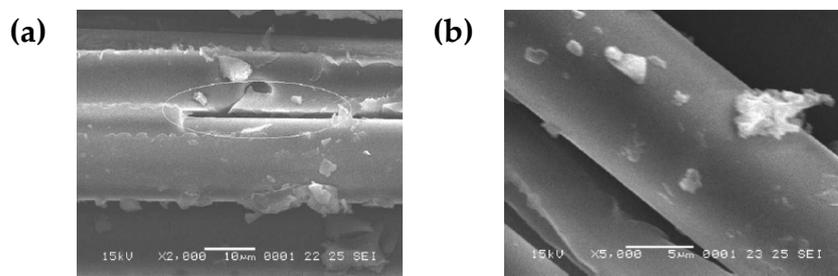


Fig.2.33. Immagini SEM delle superfici di frattura a trazione delle fibre trattate in soluzione di H_2SO_4 : (a) fibre di vetro-E , (b) fibre di basalto

La Figura 2.33 (a) mostra un'evidente formazione di cricche sulla superficie della fibra di vetro che, essendo assente nella fibra di basalto (Figura 2.33 (b)), ha probabilmente comportato una diminuzione di resistenza a trazione rispetto a quest'ultima.

La prova di taglio interlaminare è stata eseguita con lo scopo di valutare l'efficienza meccanica dell'interfaccia tra le lamine e tra fibra e matrice; un'efficiente interfaccia è condizione necessaria per l'ottimizzazione delle proprietà meccaniche dei compositi. La resistenza a taglio interlaminare dei compositi in fibra di vetro e basalto esaminati, trattati e non trattati, è presentata in Figura 2.34:



Fig.2.34. Effetto dei trattamenti chimici sulla resistenza a taglio interlaminare dei compositi in fibra di basalto e vetro-E

La resistenza a taglio interlaminare dei laminati in fibra di basalto (BUT, BAT e BBT) è maggiore di quella riscontrata nei laminati in fibra di vetro (GUT, GAT e GBT), dimostrando così l'instaurazione di migliori meccanismi di adesione interfacciale tra la fibra di basalto e la matrice di poliestere. Anche la maggiore resistenza a trazione e, si vedrà, la maggiore resistenza ad impatto Izod vanno a sostegno di questa conclusione, poiché una più efficiente interfaccia incide necessariamente sulle prestazioni meccaniche complessive dei compositi. Il composito in fibra di vetro trattato in ambiente alcalino (GBT) presenta il valore più basso di ILSS, indicando una carente adesione interfacciale, che può costituire una causa scatenante di eventi di debonding fibra-matrice come meccanismi di cedimento predominanti.

In Tabella 27 è riportato il confronto tra le caratteristiche di resistenza a taglio interlaminare dei laminati testati sulla base del trattamento applicato ai tessuti:

Comparisons	Increased by (%)
GUT > GBT	6.84
GAT > GUT	4.48
GAT > GBT	11.64
BAT > BUT	11.94
BAT > BBT	9.49
BBT > BUT	2.23

Tab.27: Confronto tra i valori di resistenza a taglio interlaminare dei compositi testati.

Il composito rinforzato con fibra di basalto non trattata presenta una resistenza a taglio interlaminare maggiore di circa il 30 % rispetto al corrispettivo in fibra di vetro, analogamente l'esposizione delle fibre ad ambiente acido ha prodotto

una differenza in favore del composito in fibra di basalto di circa il 40 % e il trattamento alcalino di circa il 45 % (Figura 2.34). La Figura 2.35 mostra le immagini SEM relative alle fratture a taglio interlaminare prodotte nei compositi in fibra di vetro e basalto trattate in ambiente acido:

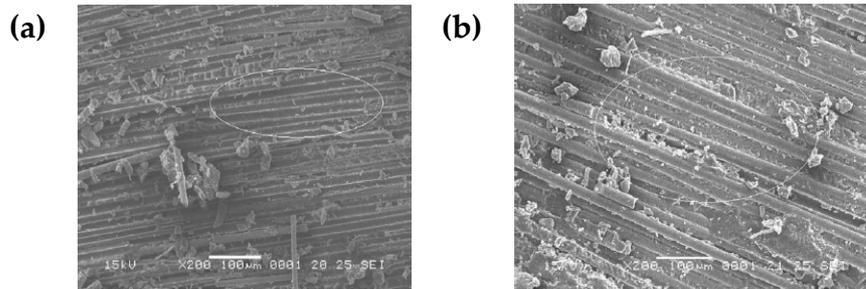


Fig.2.35. Immagini SEM delle fratture a taglio interlaminare nei compositi rinforzati con fibre trattate in soluzione di H_2SO_4 : (a) fibre di vetro-E, (b) fibre di basalto

È visibile la minore adesione interfacciale delle fibre di vetro con la matrice di poliestere rispetto a quanto si verifica per le fibre di basalto (aree cerchiata in Figura 2.35).

La resistenza all'impatto di un materiale composito può essere definita come la misura dell'energia totale dissipata prima che sopraggiunga la rottura definitiva. In Figura 2.36 sono indicati i valori di resistenza ad impatto Izod dei compositi in fibra di vetro e basalto esaminati, trattati e non trattati:

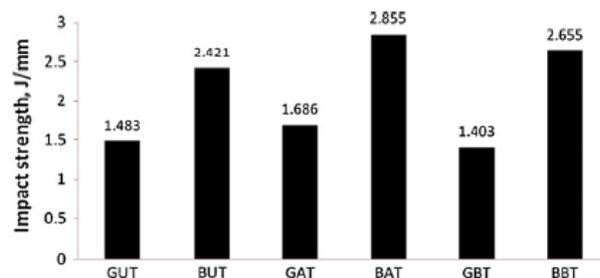


Fig.2.36. Effetto dei trattamenti chimici sulla resistenza a impatto Izod dei compositi in fibra di basalto e vetro-E

I compositi rinforzati con fibre di basalto, al di là del trattamento chimico subito, presentano maggiori proprietà di resistenza all'impatto Izod dei

compositi in fibra di vetro: il composito rinforzato con fibra di basalto non trattata presenta una resistenza a impatto maggiore di oltre il 60 % rispetto al corrispettivo in fibra di vetro, allo stesso modo l'esposizione delle fibre ad ambiente acido e ad ambiente alcalino ha prodotto una differenza in favore del composito in fibra di basalto di circa il 90 %.

Il composito rinforzato con fibre di basalto trattate in soluzione acida è dotato della resistenza a impatto più elevata.

La Tabella 28 riporta il confronto tra le caratteristiche di resistenza ad impatto Izod dei laminati testati sulla base del trattamento applicato ai tessuti:

Comparisons	Increased by (%)
GUT > GBT	5.7
GAT > GUT	13.6
GAT > GBT	20.14
BAT > BUT	17.91
BAT > BBT	7.6
BBT > BUT	9.58

Tab.28: Confronto tra i valori di resistenza a impatto dei compositi testati

I trattamenti acidi e alcalini migliorano in modo significativo la tenacità dei materiali compositi in fibra di basalto, in modo particolare la soluzione acida potenzia l'adesione meccanica (interlocking) fibra-matrice consentendo un miglioramento dei meccanismi di assorbimento energetico durante l'urto.

Negli ultimi anni, la sempre più insistente richiesta di sostenibilità ambientale dei materiali impiegati ha condotto a progetti di ricerca incentrati sul compromesso tra proprietà meccaniche e caratteristiche di biodegradabilità. Nell'ambito dei materiali compositi la strada intrapresa è quella di combinare materiali di rinforzo non inquinanti a matrici polimeriche biodegradabili e rinnovabili, pur perseguendo il vincolo delle valide prestazioni meccaniche. Le fibre di basalto, come si è avuto modo di constatare, sembrano rispondere in modo soddisfacente a tali esigenze, tuttavia permangono interrogativi, soprattutto per quanto riguarda la matrice polimerica.

Kracalik et al. [25] hanno valutato sperimentalmente le proprietà meccaniche a trazione di un composito in fibra di basalto e matrice termoplastica in PET (polietilene tereftalato) riciclato, ma recentemente la termoplastica in acido polilattico (PLA)² è stata considerata come uno dei candidati più promettenti in contrasto alle convenzionali matrici polimeriche. Tuttavia, esistono alcuni problemi di applicabilità legati soprattutto alle caratteristiche di tenacità e stabilità termica, infatti il PLA si presenta come un polimero fragile.

Un interessante studio sui compositi in fibra di basalto e matrice in PLA, preparati mediante estrusore bivate (twin-screw extruder), è stato condotto da Liu et al. [26], i quali hanno valutato l'effetto del contenuto di fibre di basalto sulle proprietà meccaniche del composito finale. La ricerca ha previsto l'impiego di particelle di tre tipi di elastomero: etilene-propilene-diene innestato con anidride maleica (EPDM-g-MAH), poliossietilene innestato con anidride maleica (POE-g-MAH) e etilene-acrilato-glicidil metacrilato (EAGMA), miscelati alla resina allo stato liquido, al fine di migliorare l'elasticità e la stabilità termica del materiale composito. È stato effettuato inoltre il confronto con le proprietà meccaniche di un analogo composito in matrice di PLA e rinforzo in fibra di vetro-E, allo scopo di valutare la validità meccanica della fibra di basalto.

La caratterizzazione meccanica ha visto l'esecuzione di prove di trazione, flessione e impatto Charpy senza intaglio sul campione, effettuate in ambiente condizionato a 25 °C. Per le prove di trazione la velocità della traversa imposta è stata di 5 mm/min mentre per le prove di flessione la velocità della traversa è stata impostata a 2 mm/min. In Figura 2.37 sono riportate le curve relative alla resistenza a trazione, a flessione e a impatto Charpy dei compositi BF/PLA e GF/PLA testati, in funzione del contenuto in peso di rinforzo.

² *Acido polilattico (PLA)* è un poliestere termoplastico alifatico, cioè un composto contenente carbonio e idrogeno, derivato da risorse rinnovabili come ad esempio l'amido di mais o la canna da zucchero.

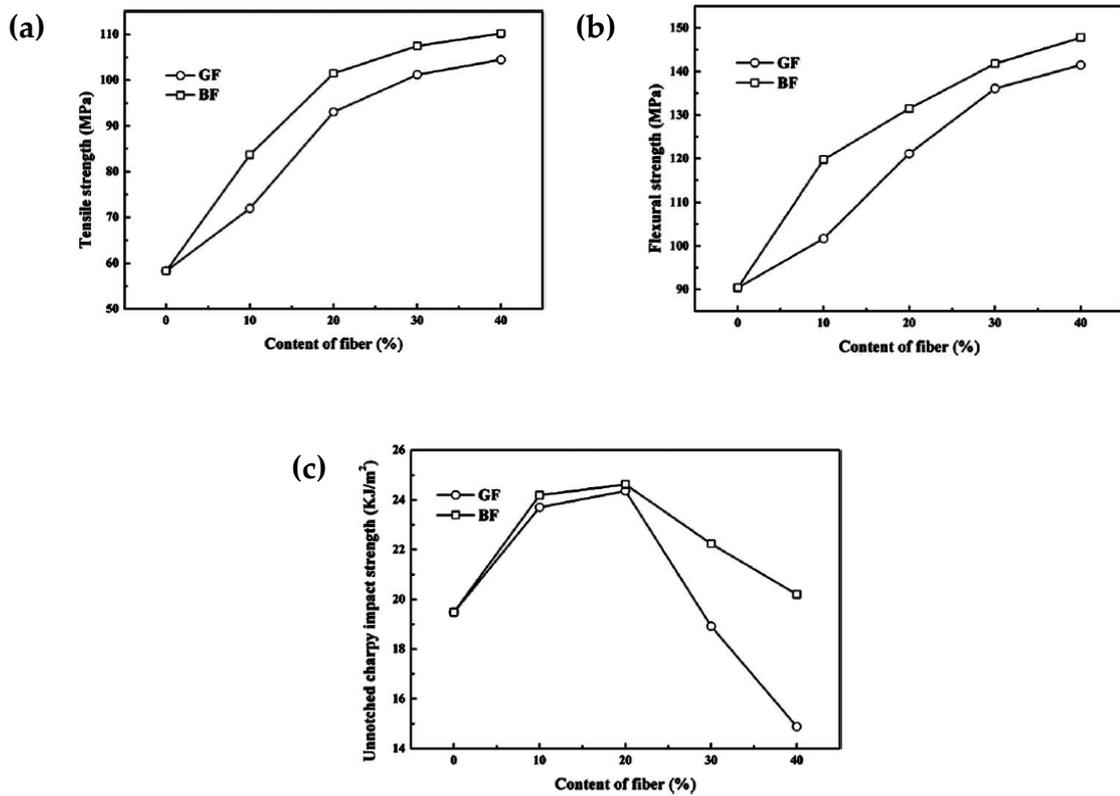


Fig.2.37. Comportamento meccanico dei compositi BF/PLA e GF/PLA testati in funzione della percentuale in peso di rinforzo: (a) trazione, (b) flessione, (c) impatto Charpy

Come mostrato in Figura 2.37, a parità di contenuto di rinforzo le proprietà meccaniche a trazione, flessione e impatto garantite dall'impiego della fibra di basalto sono superiori a quelle dei compositi rinforzati in fibra di vetro-E. All'aumentare della percentuale in peso di rinforzo le proprietà a trazione e a flessione dei compositi testati mostrano un notevole incremento, in particolare nel composito BF/PLA la resistenza a trazione aumenta da 58 MPa per il PLA puro a 110 MPa per un tenore di fibre del 40%, così come la resistenza a flessione aumenta da 90 MPa a 184 MPa. La resistenza ad impatto invece aumenta con la percentuale di rinforzo fino al suo valore massimo, in corrispondenza del 20%, per poi diminuire notevolmente aumentando ancora la presenza delle fibre; tale comportamento è particolarmente accentuato nel composito in fibra di vetro per il quale portare la quantità di rinforzo a percentuali in peso superiori al 30 % equivale ad ottenere valori di resistenza ad

impatto Charpy addirittura inferiori a quelli ottenuti testando la sola matrice PLA. Per il composito in fibra di basalto la perdita di prestazione è notevole, ciononostante il suo valore minimo, ottenuto per 40% di fibre continua ad essere superiore a quello della sola matrice.

L'aggiunta degli elastomeri è stata considerata per il composito BF/PLA allo scopo di fornire maggiore elasticità e migliorare così le caratteristiche di tenacità; la Figura 38 mostra la variazione delle proprietà meccaniche in relazione al contenuto percentuale di elastomeri.

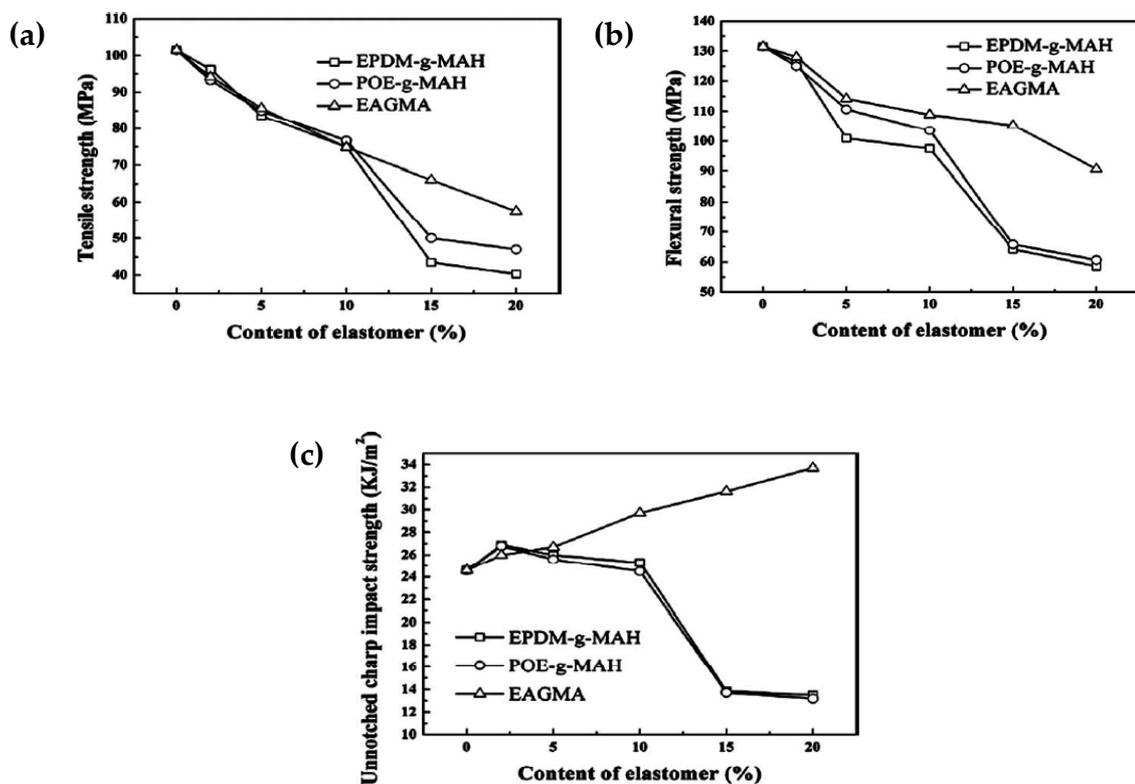


Fig.2.38. Comportamento meccanico dei compositi BF/PLA/Elastomero in funzione della percentuale in peso di elastomeri impiegata: (a) trazione, (b) flessione, (c) impatto Charpy

Avendo appreso che la resistenza ad impatto ha il suo valore massimo in corrispondenza della frazione in peso di fibra di basalto pari al 20 %, nel valutare l'incidenza del contenuto di elastomeri sulle proprietà meccaniche,

sono stati testati compositi BF/PLA/elastomero nei quali la percentuale di rinforzo è stata fissata a tale valore.

È noto che all'aumentare del contenuto di elastomero la temperatura di transizione vetrosa si sposta a valori più bassi, promuovendo la tenacità del materiale.

In Figura 2.38 (c) si osserva l'aumento di tenacità nei compositi BF/PLA a seguito dell'aggiunta di EAGMA, in modo proporzionale al suo contenuto e corrispondente ad un aumento della resistenza ad impatto: la resistenza ad impatto Charpy del composito BF/PLA/EAGMA raggiunge il suo valore massimo, pari a 34 kJ/m², con un contenuto del 20 % in peso di elastomero, ottenendo un incremento del 37 % rispetto al valore fornito dal composito BF/PLA per un tenore di fibre del 20 % (25 kJ/m²).

Sarebbe stato da prevedersi che anche l'integrazione degli altri due elastomeri (EPDM-g-MAH e POE-g-MAH) avesse apportato analoghi benefici al materiale composito, ma ciò non si è verificato: la massima resistenza ad impatto si è ottenuta in corrispondenza al 2% di contenuto di elastomero, dopo il quale si verifica il decadimento, molto accentuato, a partire dal 10 %. La dimensione delle particelle di questi due elastomeri può aver inciso in maniera rilevante su tale comportamento, infatti è probabile che all'aumentare del contenuto di EPDM-g-MAH e POE-g-MAH aumenti la dimensione delle particelle nei compositi, causando la perdita di prestazione.

La resistenza a trazione (Figura 2.38 (a)) e a flessione (Figura 2.38 (b)) decadono all'aumentare del contenuto di elastomeri, con risultati meno severi dall'aggiunta del EAGMA, che quindi si è rivelato l'elastomero migliore da integrare ai compositi in fibra di basalto per la loro tenacizzazione.

Dall'analisi della letteratura presentata in precedenza, emerge chiaramente come la maggior parte degli studi riguardi compositi con fibre lunghe (unidirezionali o sotto forma di tessuti) per potenziali applicazioni strutturali. I compositi a fibre lunghe sono caratterizzati da un'elevata resistenza e rigidità

nella direzione delle fibre unita ad una bassa resistenza e rigidità in direzione trasversale. Noto quindi lo stato tensionale nel componente in progetto, l'uso di tali compositi permette di orientare opportunamente le fibre nella direzione della massima tensione. Al contrario il loro uso non risulta vantaggioso laddove lo stato tensionale è prossimo a quello idrostatico o può subire significative variazioni nelle diverse condizioni di esercizio. Sebbene a partire da lamine unidirezionali possano essere facilmente ottenuti laminati globalmente isotropi, in questi casi risulta più vantaggioso l'uso di lamine ottenute con rinforzo discontinuo orientato in modo casuale. L'uso infatti di laminati globalmente isotropi può dar luogo a fenomeni di rottura locale nelle lamine superficiali in direzione ortogonale alle fibre a causa della bassissima resistenza in questa direzione. Compositi rinforzati con fibre corte orientate in modo pressoché casuale rappresentano una soluzione attraente in virtù della loro versatilità di proprietà e dei costi di fabbricazione relativamente bassi. Infatti tali compositi possono essere fabbricati mediante le tradizionali tecniche di produzione delle materie plastiche pure, primo fra tutti lo stampaggio a iniezione che ben si presta alla fabbricazione di componenti su larga scala con conseguente abbattimento dei costi. In questo scenario il numero di studi riguardanti compositi in fibre corte di basalto risulta essere piuttosto limitato [27–31], evidenziando perciò la necessità di approfondire le prestazioni di tali compositi a base di matrici di largo consumo come il polietilene, il polipropilene e l'acrilonitrile-butadiene-stirene. In questo quadro è da collocarsi il presente lavoro di tesi con il duplice obiettivo da un lato di chiarire le correlazioni struttura-parametri di processo-proprietà di compositi in fibra corta di origine naturale e dall'altro di ottenere materiali caratterizzati da un minore impatto ambientale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Singha K. A short review on basalt fiber. *Int J Text Sci* 2012;1:19–28.
- [2] Czigány T, Vad J, Poloskei K. Basalt fiber as a reinforcement of polymer composites. *Period Polytech SER MECH ENG* 2005;49:3–14.
- [3] Cerny M, Glogar P, Golias V, Hruska J, Jakes P, Sucharda Z, et al. Comparison of mechanical properties and structural changes of continuous basalt and glass fibres at elevated temperatures. *Ceramics* 2007;51:82–8.
- [4] Deak T, Czigany T. Chemical Composition and Mechanical Properties of Basalt and Glass Fibers: A Comparison. *Text Res J* 2009;79:645–51.
- [5] Jung T, Subramanian RV. Strengthening of basalt fiber by alumina addition. *Scr Metall Mater* 1993;28:527–32.
- [6] Czigány T. Basalt Fiber Reinforced Hybrid Polymer Composites. *Mater. Sci. Forum*, vol. 473-474, 2004, p. 59–66.
- [7] Gutnikov SI, Malakho AP, Lazoryak BI, Loginov VS. Influence of alumina on the properties of continuous basalt fibers. *Russ J Inorg Chem* 2009;54:191–6.
- [8] Militký J, Kovačič V, Rubnerová J. Influence of thermal treatment on tensile failure of basalt fibers. *Eng Fract Mech* 2002;69:1025–33.
- [9] Mertiny P, Ursinus K. A methodology for assessing fatigue degradation of joined fibre-reinforced polymer composite tubes. *Polym Test* 2007;26:751–60.
- [10] Belarbi A, Bae S-W. An experimental study on the effect of environmental exposures and corrosion on RC columns with FRP composite jackets. *Compos Part B Eng* 2007;38:674–84.

- [11] Kumosa L, Armentrout D, Kumosa M. An evaluation of the critical conditions for the initiation of stress corrosion cracking in unidirectional E-glass/polymer composites. *Compos Sci Technol* 2001;61:615–23.
- [12] Akdemir A, Tarakcioglu N, Avci A. Stress corrosion crack growth in glass/polyester composites with surface crack. *Compos Part B Eng* 2001;32:123–9.
- [13] Shokrieh M, Nasir V, Karimipour H. Strength behavior and crack-formation mechanisms of E-glass fiber exposed to sulfuric acid environment. *J Compos Mater* 2011;46:765–72.
- [14] Gu H. Tensile behaviours of quartz, aramid and glass filaments after NaCl treatment. *Mater Des* 2009;30:867–70.
- [15] Wei B, Cao H, Song S. Environmental resistance and mechanical performance of basalt and glass fibers. *Mater Sci Eng A* 2010;527:4708–15.
- [16] Wei B, Cao H, Song S. Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment. *Mater Des* 2010;31:4244–50.
- [17] Coricciati A, Corvaglia P, Mosheyev G. Durability of fibers in aggressive alkaline environment. ICCM17, Edinburgh: 2009.
- [18] Colombo C, Vergani L, Burman M. Static and fatigue characterisation of new basalt fibre reinforced composites. *Compos Struct* 2012;94:1165–74.
- [19] Dorigato A, Pegoretti A. Fatigue resistance of basalt fibers-reinforced laminates. *J Compos Mater* 2012;46:1773–85.
- [20] Lopresto V, Leone C, De Iorio I. Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic. *Compos Part B Eng* 2011;42:717–23.
- [21] Liu Q, Shaw MT, Parnas RS, McDonnell A-M. Investigation of basalt fiber composite mechanical properties for applications in transportation. *Polym Compos* 2006;27:41–8.
- [22] Sfarra S, Ibarra-Castanedo C, Santulli C, Paoletti A, Paoletti D, Sarasini F, et al. Effect of fiber reinforcement on the low velocity impact behavior of woven fabric reinforced composites: integrated contribution of the

- thermographic, interferometric and speckle inspections. 16th Int. Conf. Compos. Struct., Porto: 2011.
- [23] Dehkordi MT, Nosraty H, Shokrieh MM, Minak G, Ghelli D. Low velocity impact properties of intra-ply hybrid composites based on basalt and nylon woven fabrics. *Mater Des* 2010;31:3835–44.
- [24] Manikandan V, Winowlin Jappes JT, Suresh Kumar SM, Amuthakkannan P. Investigation of the effect of surface modifications on the mechanical properties of basalt fibre reinforced polymer composites. *Compos Part B Eng* 2012;43:812–8.
- [25] Kráčalík M, Pospíšil L, Šlouf M, Mikešová J, Sikora A, Šimoník J, et al. Recycled poly(ethylene terephthalate) reinforced with basalt fibres: Rheology, structure, and utility properties. *Polym Compos* 2008;29:437–42.
- [26] Liu T, Yu F, Yu X, Zhao X, Lu A, Wang J. Basalt fiber reinforced and elastomer toughened polylactide composites: Mechanical properties, rheology, crystallization, and morphology. *J Appl Polym Sci* 2012;125:1292–301.
- [27] Tabi T. Chopped basalt fibres: A new perspective in reinforcing poly(lactic acid) to produce injection moulded engineering composites from renewable and natural resources. *Express Polym Lett* 2012;7:107–19.
- [28] Bashtannik PI, Ovcharenko VG, Boot YA. Effect of combined extrusion parameters on mechanical properties of basalt fiber-reinforced plastics based on polypropylene. *Mech Compos Mater* 1997;33:600–3.
- [29] Zhang Y, Yu C, Chu PK, Lv F, Zhang C, Ji J, et al. Mechanical and thermal properties of basalt fiber reinforced poly(butylene succinate) composites. *Mater Chem Phys* 2012;133:845–9.
- [30] Bashtannik PI, Kabak AI, Yakovchuk YY. The Effect of Adhesion Interaction on the Mechanical Properties of Thermoplastic Basalt Plastics. *Mech Compos Mater* 2003;39:85–8.

- [31] Akinci A, Yilmaz S, Sen U. Wear Behavior of Basalt Filled Low Density Polyethylene Composites. *Appl Compos Mater* 2011;19:499–511.

CAPITOLO 3

LE FIBRE DI LINO

3.1 Introduzione

È possibile eseguire diverse classificazioni dei materiali compositi al variare del parametro preso in considerazione. La classificazione più usata, ed in definitiva più utile, è comunque quella che si basa sul meccanismo di resistenza, strettamente legato a forma ed orientamento del rinforzo. Si distinguono così (figura 3.1) materiali *compositi fibro-rinforzati* (compositi fibrosi) e materiali *compositi rinforzati con particelle*. Questi ultimi a loro volta possono essere rinforzati con particelle orientate in modo casuale oppure con orientamento preferenziale. I compositi fibro-rinforzati possono essere invece costituiti da una singola lamina fibro-rinforzata o da più lamine eguali variamente orientate (laminato) o diverse (ibridi).

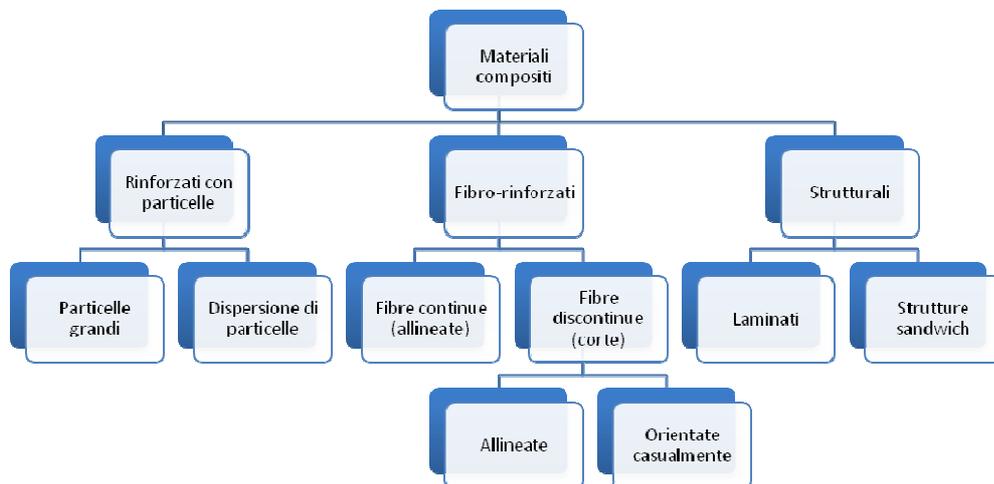


Fig.3.1. Classificazione schematica dei materiali compositi in base alla forma ed all'orientamento del rinforzo

I compositi fibrosi sono di gran lunga quelli più utilizzati nelle applicazioni industriali. Il successo di tali compositi è strettamente legato all'elevato rapporto resistenza/peso (resistenza specifica) ed all'elevato rapporto rigidità/peso (modulo specifico) uniti alla possibilità di modulare il grado di anisotropia intervenendo per esempio sulla concentrazione ed orientamento del rinforzo. L'elevata resistenza specifica dei compositi fibrosi è essenzialmente legata alla elevata resistenza delle fibre ed alla bassa densità di fibre e matrice. Sperimentalmente si osserva che la resistenza di un dato materiale aumenta significativamente se esso viene prodotto in fibre sottili. Per ovvi motivi le fibre non possono essere usate tal quali per l'ottenimento di componenti e strutture, per questo esse vengono annegate in una matrice a formare il composito fibroso. I compositi fibrosi rappresentano la categoria di compositi di gran lunga più utilizzata grazie alle elevate proprietà meccaniche che è possibile ottenere.

I compositi fibrosi possono presentarsi nella configurazione a singola lamina oppure a più lamine variamente orientate, i cosiddetti laminati. La singola lamina ha solitamente uno spessore molto piccolo, dell'ordine di 0,1-1 mm e pertanto solitamente non è utilizzata direttamente. Se l'elemento composito viene ottenuto sovrapponendo più lamine ma senza variarne l'orientamento si parla anche in questo caso di "single layer", mentre se l'orientamento viene fatto variare in accordo con lo specifico progetto, si parla invece di laminati se le singole lamine sono tutte eguali, di laminati ibridi se le lamine non sono invece tutte eguali ma possono per esempio essere costituite da materiali diversi. Per quanto concerne la geometria della fibre, si distinguono infine due categorie di compositi fibrosi: a fibre lunghe (o continue) ed a fibre corte (o discontinue).

Nei compositi a fibre lunghe si può assumere che il carico sia direttamente applicato alle fibre e che la componente del carico in direzione delle fibre sia in pratica interamente sopportata dalle sole fibre. La funzione principale della matrice è quindi quella di tenere insieme le fibre e distribuire il carico. La

resistenza e soprattutto le modalità di rottura di questi compositi sono pertanto fortemente legate alle caratteristiche delle fibre. Elementi meccanici in composito a fibre lunghe si ottengono solitamente a partire da sottili lamine con rinforzo unidirezionale già impregnate di matrice non completamente polimerizzata (prepregs). Tali lamine vengono sovrapposte con orientamento fisso (single layer) o variabile. Poiché tali lamine hanno in pratica una elevata resistenza nella direzione delle fibre ma una bassissima resistenza in direzione ortogonale, affidata unicamente alla matrice, sovente in esse sono presenti anche delle fibre disposte nella direzione ortogonale alle fibre principali.

I compositi a fibre corte, che rappresentano l'oggetto del presente lavoro di tesi, sono invece caratterizzati da fibre di lunghezza inferiore a quella del manufatto. Le fibre ora possono essere disposte con orientamento casuale o preferenziale. Questa ultima condizione si ottiene per esempio quando il composito è prodotto mediante estrusione o procedimenti simili che determinano un orientamento delle fibre nella direzione del flusso. Tali compositi non consentono di ottenere proprietà meccaniche confrontabili con quelle dei compositi a fibre lunghe, ma permettono di ottenere materiali con un comportamento meccanico isotropo (nel caso di orientazione casuale) a fronte di metodi di produzione che ben si adattano alla produzione su vasta scala associata a sensibili riduzioni dei costi di fabbricazione. In questa categoria di compositi si trovano tipicamente quelli a matrice termoplastica che consentono di ottenere un giusto bilanciamento tra costi e prestazioni.

I materiali compositi, in virtù della possibilità di realizzare manufatti con proprietà ottimizzate in relazione alla particolare applicazione, hanno pertanto avuto un'evoluzione tecnologica molto rapida ed una sempre maggiore diffusione. Queste caratteristiche hanno permesso ai compositi una penetrazione in settori di mercato tradizionalmente occupati da altri materiali. Di conseguenza, negli ultimi anni il volume di produzione dei materiali compositi ha registrato una continua crescita, passando dalle 6,94 Mt del 2007

alle oltre 8,64 Mt del 2013. Il rapido sviluppo di applicazioni realizzate in materiale composito sia a matrice termoindurente che termoplastica in vari settori: trasporti, aeronautico, nautico, costruzioni, elettrico/elettronico, beni di largo consumo, energia eolica, serbatoi e tubazioni, ecc ha posto sempre più in evidenza, in seguito alle problematiche ambientali, il tema del “riciclo” di questi materiali, sia come scarti di produzione che soprattutto come prodotti a fine vita. Negli ultimi decenni, proprio la crescente attenzione verso l’ambiente e le specifiche richieste legislative riguardo alla salvaguardia ambientale e il riciclo dei materiali, hanno incentivato la ricerca e lo sviluppo di materiali provenienti da fonti rinnovabili e degradabili a fine uso [1–3]. Si è cercato perciò, soprattutto in Europa, di sostituire nei compositi di più largo consumo (a base di resine epossidiche [4–7] e poliolefiniche [8–11]) le fibre sintetiche (vetro e carbonio) con rinforzi eco-sostenibili come le fibre naturali. Circa 43000 tonnellate di fibre naturali sono state utilizzate come rinforzo in materiali compositi nella sola Unione Europea nel corso del 2003 [12]. Tale quantità è aumentata fino a circa 315000 tonnellate nel 2010, costituendo perciò il 13% di tutte le fibre utilizzate come rinforzo nei materiali compositi. Si stima che circa 830000 tonnellate di fibre naturali saranno impiegate entro il 2020 e la percentuale salirà al 28% del totale [13].

Le fibre naturali e rinnovabili vengono distinte in tre tipologie principali sulla base della loro origine: vegetali, animali e minerali (figura 3.2) [1].

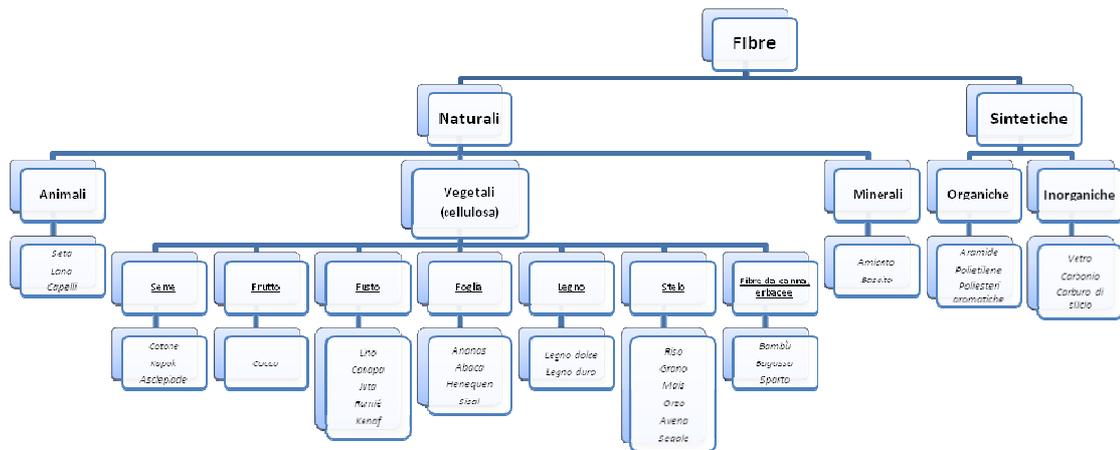


Fig.3.2. Classificazione schematica delle fibre naturali e sintetiche

Tra le fibre animali due delle più famose sono la lana e la seta, ampiamente diffuse nel settore tessile. Per l'applicazione nei materiali compositi le fibre vegetali sono le più interessanti e diffuse. Le fonti principali di fibre vegetali per applicazioni nei materiali compositi sono di due tipi: residui agricoli di piante coltivate per altri scopi (come la bagassa della canna da zucchero e le paglie cereali) e piante coltivate espressamente per la produzione di fibre (come le piante tessili). L'estrazione delle fibre da specie naturali avviene in parti diverse della pianta e, in particolare, dalle foglie di grandi strutture vegetali (tipicamente esotiche: per esempio palme, banani, agavi, canne), oppure dallo stelo di arbusti (malvacee, linacee). Alcuni tentativi si sono fatti dalle leguminose, dalle graminacee e dalle urticacee, per la grande disponibilità e spontaneità.

Le fibre vegetali nel loro servizio presentano una serie di problematiche come ad esempio l'assorbimento dell'umidità, una parte della quale è già presente nella struttura, con conseguente possibile azione di funghi e microbi e formazione di muffe. La natura idrofila, da un lato causa instabilità dimensionale (rigonfiamento) e suscettività a macerare, e dall'altro riduce la

compatibilità con le matrici polimeriche per la realizzazione di materiali compositi [2,3]. Si ha poi una disponibilità delle fibre molto variabile con marcato effetto della stagione, conseguente dal fatto di avere uno, o al massimo due, raccolti all'anno. Inoltre, la degradazione delle fibre naturali con la temperatura inizia circa a 200°C, per quanto normalmente si completi a temperature assai più alte, specie per quanto riguarda la componente lignina. Va infine considerato che le proprietà delle fibre naturali sono molto variabili, com'è tipico dei materiali biologici, in particolare modificandosi a seconda della zona d'origine, del tempo (stagione) di raccolta e del metodo di estrazione delle fibre. A fronte di questi svantaggi, rispetto ai rinforzi tradizionali (fibre di vetro, di carbonio...) le biofibre presentano numerosi vantaggi: sono meno costose, sono facilmente reperibili ed abbondanti, causano meno problemi respiratori e dermatologici per gli addetti alla lavorazione, sono biodegradabili e biocompatibili, sono meno abrasive per le apparecchiature di lavorazione, hanno una densità minore rispetto alle fibre di vetro e confrontabile con quella delle altre fibre convenzionali e grazie alla loro natura cellulare e cava, incrementano l'isolamento acustico e termico dei compositi. Tuttavia se si considerano le proprietà meccaniche delle fibre tradizionali e le si confrontano con quelle delle fibre vegetali, si può trarre la seguente conclusione: la resistenza e il modulo a trazione delle fibre vegetali sono inferiori anche se tale differenza viene sensibilmente ridotta se si prendono in considerazione le proprietà meccaniche specifiche (tabella 1) [2,3,14].

Le proprietà fisiche delle fibre vegetali sono intimamente legate alla loro struttura interna e alla composizione chimica che dipende in primo luogo dalle condizioni di crescita, quindi dal tipo di terreno, dal clima e dalle condizioni di invecchiamento. Le fibre vegetali sono delle strutture legno-cellulosiche composte da cellulosa, emicellulosa, lignina ed altri costituenti minori come pectina, cere, e sali inorganici. In termini generali, si può affermare che è il tenore di cellulosa a controllare le proprietà meccaniche delle fibre, mentre un

aumento dei costituenti non cellulósici tende a ridurre la resistenza ed il modulo delle fibre, influenzando in modo significativo le prestazioni dei compositi rinforzati con fibre naturali [15].

Fibra	Densità (g/cm ³)	Carico di rottura (MPa)	Modulo di Young (GPa)	Resistenza specifica (GPa/g/cm ³)	Rigidezza specifica (GPa/g/cm ³)	Allungamento percentuale a rottura (%)
Juta	1,3-1,4	393-773	13-26,5	0,3-0,5	10-18,3	1,16-1,5
Lino	1,50	345-1100	27,6	0,2-0,7	18,4	2,7-3,2
Canapa	1,14	690	30-60	0,6	26,3-52,6	1,6
Ramie	1,50	400-938	61,4-128	0,3-0,6	40,9-85,3	1,2-3,8
Sisal	1,45	468-640	9,4-22,1	0,3-0,4	6,4-15,2	3-7
PALF	1,52	413-1627	34,5-82,51	0,3-1,1	22,7-54,3	1,6
Cotone	1,5-1,6	287-800	5,5-12,6	0,2-0,5	3,7-7,8	7-8
Vetro-E	2,5	2000-3500	70	0,8-1,4	28	2,5
Vetro-S	2,5	4570	86	1,8	34,4	2,8
Aramide	1,4	3000-3150	63-67	2,1-2,2	45-47,8	3,3-3,7

Tab.1. Proprietà meccaniche di fibre utilizzate come rinforzo nei materiali compositi a matrice polimerica

3.2 Il lino

Esiste una grande varietà di fibre vegetali che possono essere utilizzate come rinforzo nei materiali compositi. Lino, canapa, juta e sisal rappresentano quelle maggiormente impiegate a causa delle loro proprietà e disponibilità. In particolare, il lino è la fibra tessile che si ricava dal fusto dell'omonima pianta erbacea appartenente alla famiglia delle linacee. Il lino è una fibra liberiana (come la canapa e la juta) ricavata cioè dai vasi liberiani che si trovano in fasci disposti ad anello all'interno della corteccia del *Linum usitatissimum* composta per circa il 70-80 % da cellulosa [3]. Tale fibra nel corso degli ultimi anni è stata oggetto di particolare interesse da parte dell'industria dei materiali compositi in

virtù delle sue migliori proprietà rispetto a quelle di altre fibre vegetali. In particolare, il carico di rottura ed il modulo di Young presentano valori rispettivamente di 450-1500 MPa e 27,6-38 GPa che, se rapportati alla bassa densità ($\sim 1,50 \text{ g/cm}^3$), sono confrontabili con quelli delle fibre di vetro E [3,14]. Tali elevate proprietà specifiche hanno incentivato gli studi su questa fibra come potenziale fase di rinforzo in compositi a matrice polimerica [16–22], e negli ultimi anni la fibra di lino è stata quella maggiormente utilizzata nel settore automobilistico europeo che da solo rappresenta oltre il 70 % dell'impiego delle fibre naturali [23].

Il Canada rappresenta il maggiore produttore ed esportatore di lino a livello mondiale dal 1994, mentre altre nazioni molto importanti in tal senso sono la Francia, il Belgio e l'Olanda con circa 130000 acri di terreno coltivati all'anno. Il ciclo di crescita del lino è molto corto, con soli 150 giorni tra la semina in Marzo e la raccolta in Luglio nelle regioni dell'Europa occidentale.

La vista schematica della struttura multi-scala della fibra di lino a partire dal fusto dell'omonima pianta fino alle fibrille di cellulosa è mostrata nella figura 3.3 [24,25].

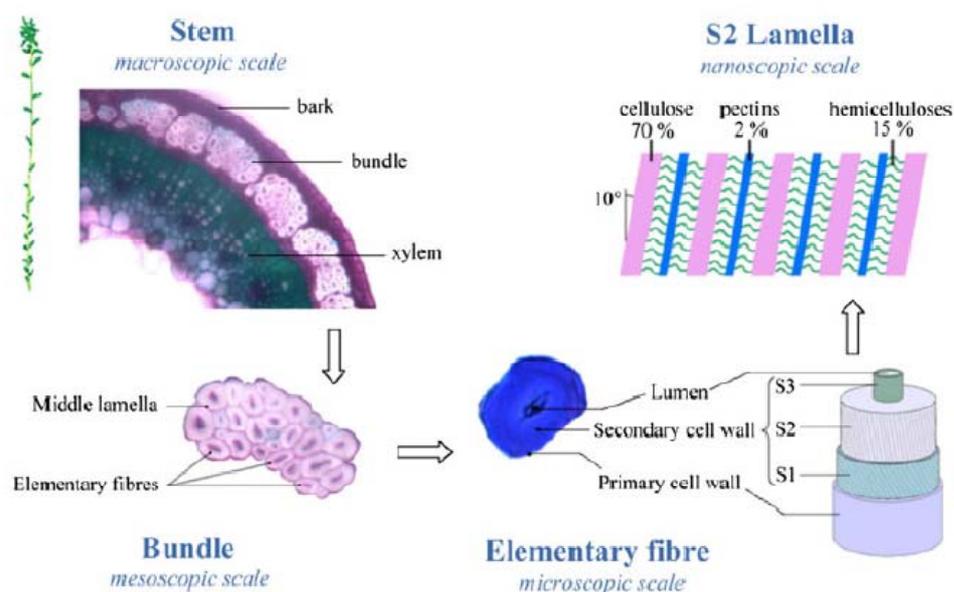


Fig.3.3. Struttura multi-scala del lino

In riferimento alle fibre vegetali, il termine fibra (fibra tecnica) in realtà indica un fascio di fibre singole, dette elementari. Una fibra elementare può essere considerata essa stessa come una struttura composta cava ove le fibrille di cellulosa agiscono da rinforzo mentre l'emicellulosa, la lignina, la pectina e gli altri costituenti amorfi agiscono da fase matrice tenendo insieme le fibrille. Le fibre vegetali sono caratterizzate da una morfologia (struttura gerarchizzata) molto particolare che le contraddistingue dagli altri tipi di rinforzo per materiali compositi. Esse presentano una struttura tubolare, che è ciò che rimane della cellula dopo la sua morte biologica che, quindi, coincide con la parete cellulare. Tale struttura è a sua volta composta da due strati coassiali, detti parete primaria e secondaria. La parete primaria consiste in un unico strato sottilissimo, praticamente un'epidermide, che ricopre la più spessa parete secondaria dall'esterno verso l'interno. La parete secondaria, invece, è a sua volta composta da tre strati, identificati comunemente con S1, S2, S3. Di essi, il più spesso è lo strato intermedio, S2 (figura 3.4). È proprio la parete secondaria, dal momento che costituisce la maggior parte della struttura, la principale responsabile della resistenza della fibra. La parete primaria rappresenta il primo strato ad essere depositato durante la crescita della cellula e contiene emicellulosa e cellulosa. La parete secondaria consiste principalmente di microfibrille di cellulosa disposte con avvolgimento elicoidale secondo un angolo dipendente dalla specie e dall'origine della pianta (angolo microfibrillare). Tali microfibrille sono formate da 30 a 100 molecole di cellulosa con un diametro di circa 10-30 nm e forniscono la resistenza meccanica alla fibra. Data la morfologia appena descritta, l'aspetto assunto dalla sezione retta delle fibre vegetali non è cilindrico ma di tipo poligonale (figura 3.5). Tuttavia, ciò che è sempre presente e ben riconoscibile è il foro centrale (lumen) di cui la sezione di tutte le fibre è dotata. L'angolo microfibrillare influenza in modo significativo le proprietà meccaniche delle fibre in quanto il modulo elastico e la resistenza tendono ad aumentare al diminuire di tale angolo [3].

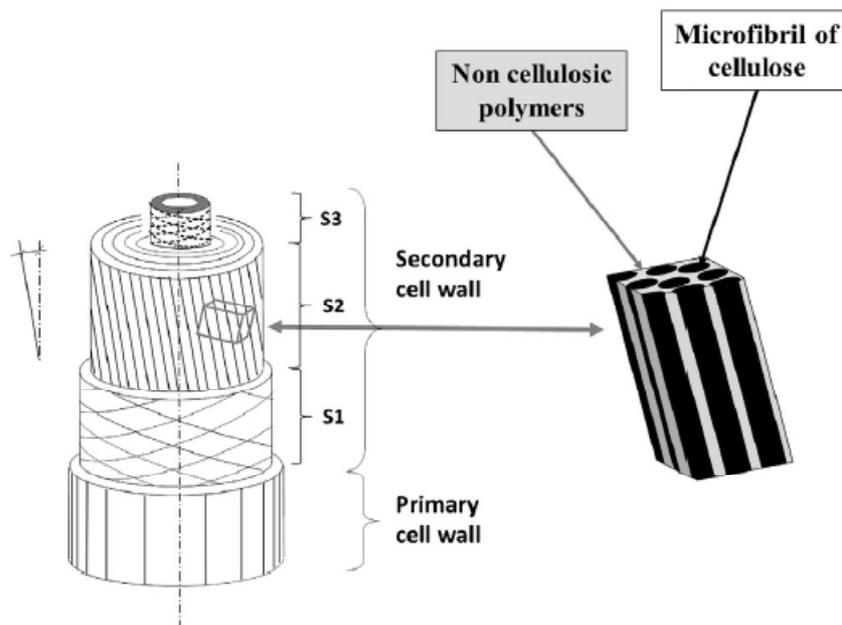


Fig.3.4. Rappresentazione schematica della struttura gerarchizzata di una fibra di lino [26]

La presenza di difetti nelle fibre è un altro fattore responsabile dell' ampia dispersione delle proprietà meccaniche delle fibre vegetali contrariamente a quanto accade per quelle sintetiche. Il cedimento delle fibre di lino in risposta ad una sollecitazione di trazione spesso si verifica in corrispondenza di difetti noti come "kink bands", un esempio dei quali è rappresentato nella figura 3.6 [27].

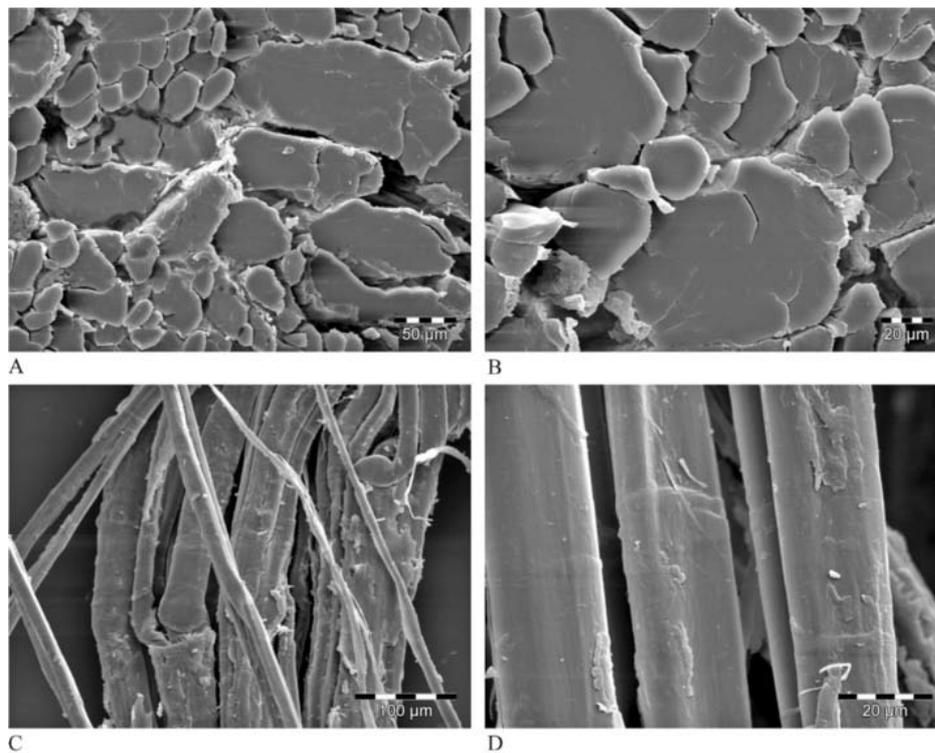


Fig.3.5. Sezioni trasversali (A-B) e longitudinali (C-D) di fibre di lino [28]

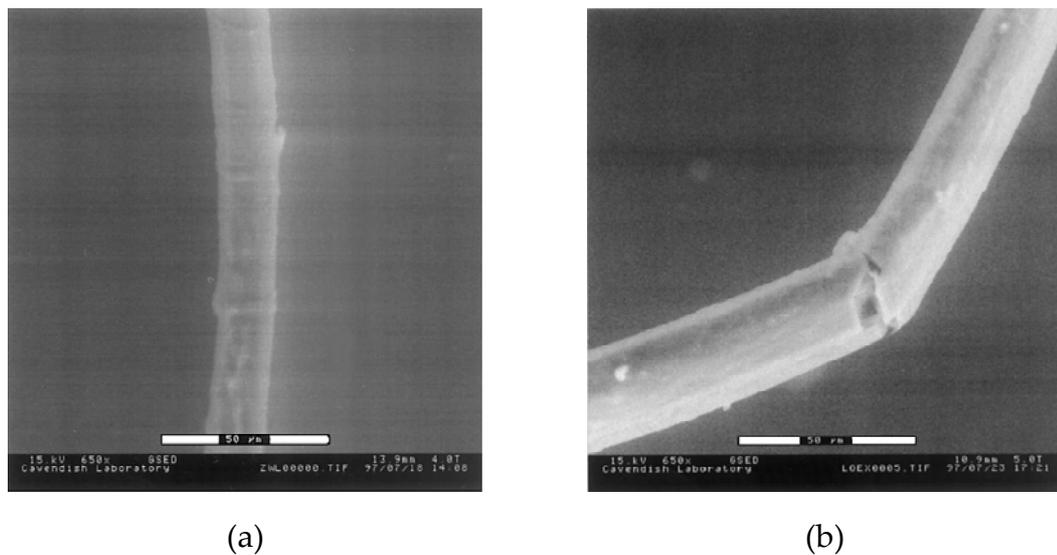


Fig.3.6. Presenza di kink bands in fibre di lino e cedimento in corrispondenza di una kink band

3.3 Compositi rinforzati con fibre di lino

Recentemente Ditterber e Ganga Rao [29] hanno affermato che tra le fibre vegetali a disposizione, quelle di lino offrono la migliore combinazione in termini di basso costo, leggerezza, elevata resistenza e rigidità per

applicazioni semi-strutturali. Le fibre di lino come rinforzo in materiali compositi sono state considerate non solo sotto forma di monofilamento [30,31]. I monofilamenti possono essere infatti ulteriormente processati per formare mat ([32–34]), roving ([35,36]), yarn ([37]) e tessuti ([18,38–41]) (figura 3.7).

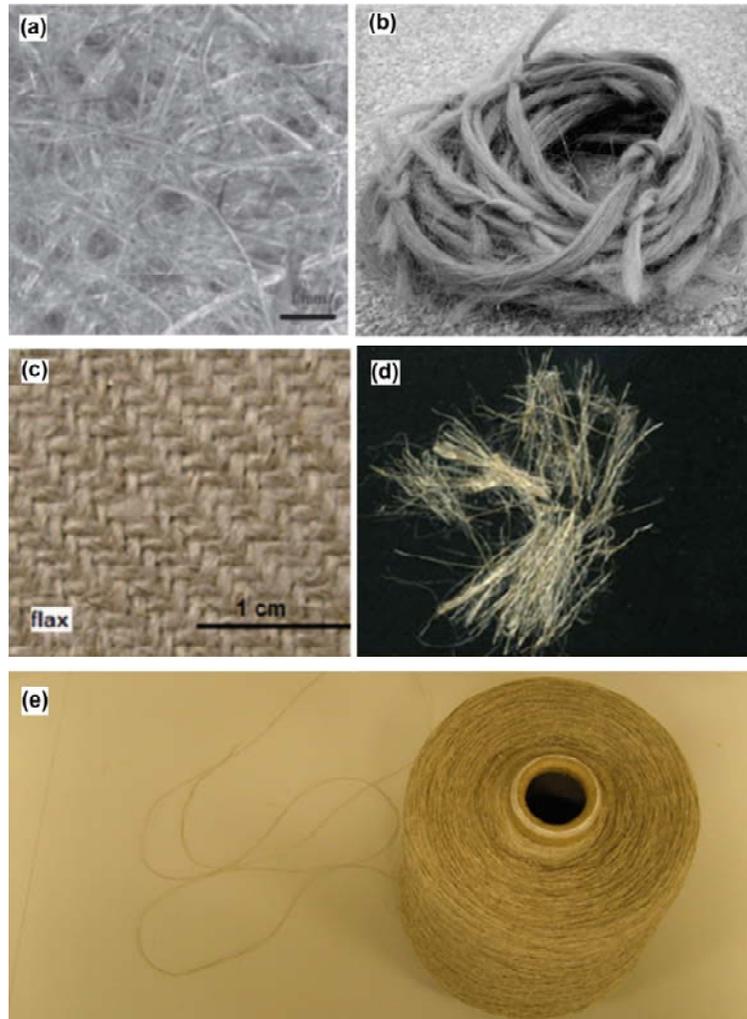


Fig.3.7. Diverse configurazioni delle fibre di lino: (a) mat, (b) roving, (c) tessuto, (d) monofilamento e (e) yarn [13]

Monofilamenti di lino come rinforzo di diverse matrici polimeriche sono stati considerati e studiati da molti ricercatori. Barkoula et al. [30] hanno investigato l'effetto del tenore di fibre (0, 20, 30 e 40% in vol) e del tenore di idrossivalerato (HV) in peso (0, 8 e 12%) sulle proprietà meccaniche di compositi in fibra di lino e matrice in poliidrossibutirrato-co-valerato (PHBV). È stato inoltre affrontato lo studio relativo agli effetti di due diversi processi di fabbricazione (stampaggio a

compressione di mat (NMT) e stampaggio a iniezione di fibre discontinue) sul comportamento meccanico dei medesimi compositi. I risultati hanno evidenziato un aumento della resistenza all'impatto e del modulo elastico all'aumentare del tenore di fibre, mentre la resistenza a trazione ha mostrato un comportamento pressoché costante con l'aumento della frazione in volume di fibre (figura 3.8). In figura 3.9 si può invece osservare come non si sia riscontrato un effetto significativo del processo di produzione sulla rigidezza, resistenza e allungamento a rottura dei materiali compositi investigati.

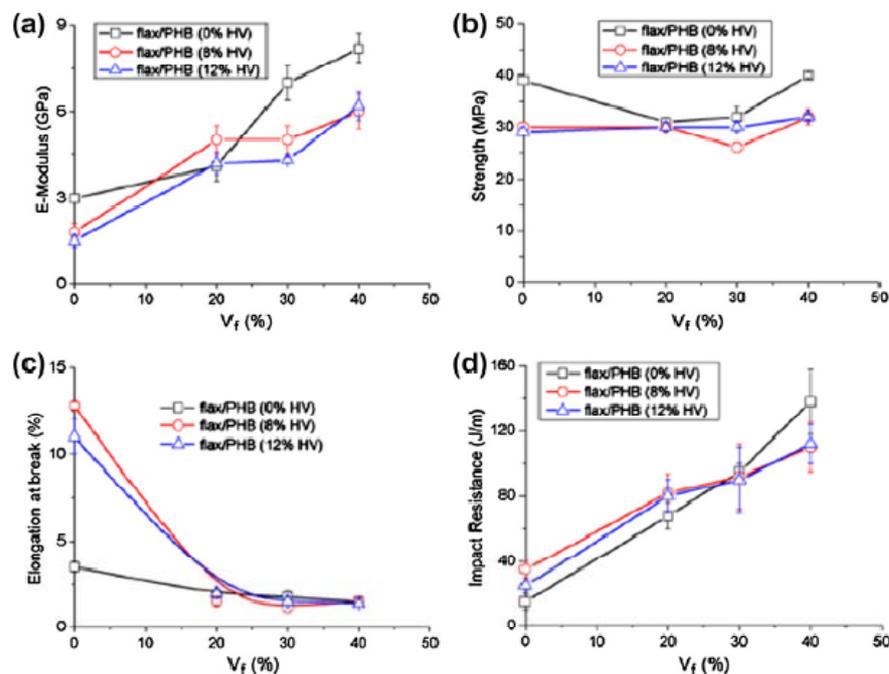


Fig.3.8. Effetto del tenore di fibre e del contenuto di HV su (a) modulo elastico, (b) resistenza a trazione, (c) allungamento a rottura e (d) resistenza all'impatto Izod di compositi lino/PHBV/HV

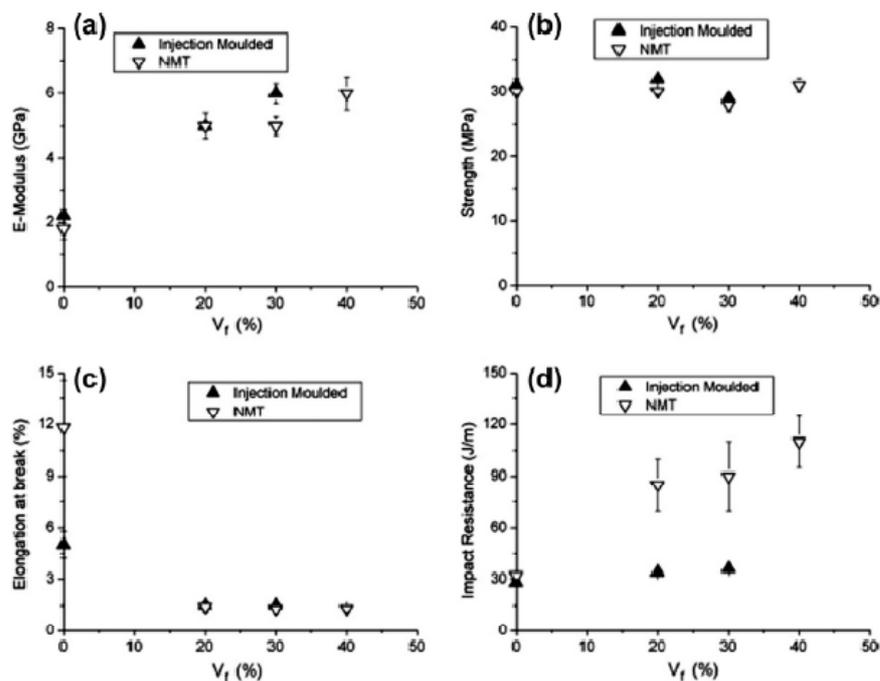


Fig.3.9. Modulo elastico, (b) resistenza a trazione, (c) allungamento a rottura e (d) resistenza all'impatto Izod di compositi lino/PHBV al variare del tenore di fibre e del processo di produzione

Dall'analisi della letteratura disponibile è emerso che il sistema più studiato e caratterizzato è quello lino/PP e che esiste una sostanziale mancanza di dati su sistemi a base di polietilene, in particolare per quanto riguarda il polietilene ad alta densità (HDPE) [42,43]. Lo scopo del presente lavoro di tesi è perciò quello di colmare questa lacuna indagando l'effetto del tenore di fibre, del tenore e tipo di compatibilizzante e delle condizioni di processo sul comportamento meccanico di compositi lino/HDPE.

Nei casi in cui si richieda una particolare resistenza strutturale, può essere considerato inappropriato produrre un composito del tutto in fibra vegetale. In questo caso, viene seguito un approccio intermedio, l'ibridazione, consistente nel laminare insieme ply di fibra vegetale e sintetica. I compositi ibridi esibiscono delle caratteristiche peculiari che possono essere impiegate per soddisfare i più diversi e stringenti requisiti di progetto in modo più economicamente sostenibile di quanto possano fare i compositi tradizionali [44]. L'idea è quella di introdurre una piccola percentuale di fibre vegetali con

l'obiettivo di avere un vantaggio in termini di sostenibilità ambientale con una modesta riduzione delle prestazioni meccaniche, magari migliorando qualche limitazione dei compositi con rinforzo tradizionale. In letteratura esistono molti dati relativi a compositi ibridi basati su fibre sintetiche (principalmente vetro e carbonio) e fibre naturali o su diversi tipi di fibre naturali [45–47] ma non esistono studi che abbiano preso in considerazione l'ibridazione tra fibre di lino e fibre di basalto (tabella 2). Lo scopo della presente tesi è perciò anche quello di proporre la sostituzione di parte delle fibre di basalto con fibre di lino con il triplice obiettivo di ottenere un composito a maggiore compatibilità ambientale, dai costi ridotti e dalle maggiori proprietà meccaniche specifiche per impieghi non e semi-strutturali.

Tipologie di fibre	Matrice polimerica	Riferimento bibliografico
Palma da olio/vetro	Polipropilene (PP)	[48]
Juta/vetro	Polipropilene (PP)	[49]
Sisal/vetro	Polipropilene (PP)	[50–52]
Sisal/vetro	Polietilene (PE)	[53]
Banana/vetro	Polipropilene (PP)	[54,55]
Banana/vetro	Polistirene (PS)	[56]
Bambù/vetro	Polipropilene (PP)	[57–62]
Canapa/vetro	Polipropilene (PP)	[63,64]
Lino/vetro	Polipropilene (PP)	[65]
Cotone/vetro	Polietilene (PE)	[66]
Farina di legno/vetro	Polivinilcloruro (PVC)	[67]
Farina di legno/vetro	Polietilene (PE)	[68]
Farina di legno/vetro	Polipropilene (PP)	[68]
Cotone/seta	Policarbonato (PC)	[69]
Cocco/sisal	Gomma naturale	[70–72]
Palma da olio/vetro	Gomma naturale	[73]
Kenaf/vetro	Gomma naturale	[74]
Sisal/palma da olio	Gomma naturale	[75–81]

Tab.2. Principali lavori su compositi ibridi a matrice termoplastica contenenti fibre naturali

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bledzki A, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog Polym Sci* 1999;24:221–74.
- [2] Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog Polym Sci* 2012;37:1552–96.
- [3] Fuqua MA, Huo S, Ulven CA. Natural Fiber Reinforced Composites. *Polym Rev* 2012;52:259–320.
- [4] George J, Verpoest I, Ivens J. Mechanical properties of flax fibre reinforced epoxy composites. *Die Angew Makromol Chemie* 1999;272:41–5.
- [5] Hepworth D., Vincent JF., Jeronimidis G, Bruce D. The penetration of epoxy resin into plant fibre cell walls increases the stiffness of plant fibre composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2000;31:599–601.
- [6] Shih Y-F, Cai J-X, Kuan C-S, Hsieh C-F. Plant fibers and wasted fiber/epoxy green composites. *Compos Part B Eng* 2012;43:2817–21.
- [7] De Rosa IM, Santulli C, Sarasini F. Mechanical and thermal characterization of epoxy composites reinforced with random and quasi-unidirectional untreated Phormium tenax leaf fibers. *Mater Des* 2010;31:2397–405.
- [8] Paul S, Joseph K, Mathew G, Pothen L, Thomas S. Preparation of polypropylene fiber/banana fiber composites by novel commingling method. *Polym Compos* 2009;31:816–24.
- [9] Vilaseca F, Valadez-Gonzalez A, Herrera-Franco PJ, Pèlach MA, López JP, Mutjé P. Biocomposites from abaca strands and polypropylene. Part I: Evaluation of the tensile properties. *Bioresour Technol* 2010;101:387–95.
- [10] Hujuri U, Chattopadhyay S. Effect of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene on the Mechanical and Morphological Properties of

Chemically Modified Short-Pineapple-Leaf-Fiber-Reinforced Polypropylene Composites. *J Appl Polym Sci* 2008;107:1507–16.

- [11] George J, Bhagawan S, Prabhakaran N, Thomas S. Short pineapple leaf fiber reinforced low density polyethylene composites. *J Appl Polym Sci* 1995;57:843–54.
- [12] Liu Q, Stuart T, Hughes M, Sharma HSS, Lyons G. Structural biocomposites from flax – Part II: The use of PEG and PVA as interfacial compatibilising agents. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2007;38:1403–13.
- [13] Yan L, Chouw N, Jayaraman K. Flax fibre and its composites – A review. *Compos Part B Eng* 2014;56:296–317.
- [14] Mohanty A, Misra M, Hinrichsen G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromol Mater Eng* 2000;276/277:1–24.
- [15] John M, Thomas S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydr Polym* 2008;71:343–64.
- [16] Bos H, Van Den Oever M, Peters O. Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites. *J Mater Sci* 2002;37:1683–92.
- [17] Summerscales J, Dissanayake N, Virk A, Hall W. A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2010;41:1329–35.
- [18] Assarar M, Scida D, El Mahi A, Poilane C, Ayad R. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: flax-fibres and glass-fibres. *Mater Des* 2011;32:788–95.
- [19] Lamy B, Baley C. Stiffness prediction of flax fibers–epoxy composite materials. *J Mater Sci Lett* 2000;19:979–80.
- [20] Xiao-Yun W, Qiu-Hong W, Gu H. Research on mechanical behavior of the flax/polyactic acid composites. *J Reinf Plast Compos* 2010;29:2561–7.

- [21] Charlet K, Jernot J, Gomina M, Bizet L, Breard J. Mechanical properties of flax fibers and of the derived unidirectional composites. *J Compos Mater* 2010;44:2887–96.
- [22] Di Bella G, Fiore V, Valenza A. Effect of areal weight and chemical treatment on the mechanical properties of bidirectional flax fabrics reinforced composites. *Mater Des* 2010;31:4098–103.
- [23] Fiore V, Valenza A, Di Bella G. Mechanical behavior of carbon/flax hybrid composites for structural applications. *J Compos Mater* 2012;46:2089–96.
- [24] Charlet K, Baley C, Morvan C, Jernot JP, Gomina M, Bréard J. Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2007;38:1912–21.
- [25] Hughes M. Defects in natural fibres: their origin, characteristics and implications for natural fibre-reinforced composites. *J Mater Sci* 2011;47:599–609.
- [26] Lefeuvre A, Bourmaud A, Morvan C, Baley C. Elementary flax fibre tensile properties: Correlation between stress–strain behaviour and fibre composition. *Ind Crops Prod* 2014;52:762–9.
- [27] Bos HL, Donald AM. In situ ESEM study of the deformation of elementary flax fibres. *J Mater Sci* 1999;34:3029–34.
- [28] Mussig J. Industrial applications of natural fibres. John Wiley & Sons, Ltd; 2010.
- [29] Dittenber DB, GangaRao HVS. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2012;43:1419–29.
- [30] Barkoula NM, Garkhail SK, Peijs T. Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate. *Ind Crops Prod* 2010;31:34–42.

- [31] Modniks J, Andersons J. Modeling elastic properties of short flax fiber-reinforced composites by orientation averaging. *Comput Mater Sci* 2010;50:595–9.
- [32] Oksman K. High Quality Flax Fibre Composites Manufactured by the Resin Transfer Moulding Process. *J Reinf Plast Compos* 2001;20:621–7.
- [33] Singleton ACN, Baillie CA, Beaumont PWR, Peijs T. On the mechanical properties, deformation and fracture of a natural fibre/recycled polymer composite. *Compos Part B Eng* 2003;34:519–26
- [34] John MJ, Anandjiwala RD. Chemical modification of flax reinforced polypropylene composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2009;40:442–8.
- [35] Oksman K, Skrifvars M, Selin J-F. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Compos Sci Technol* 2003;63:1317–24.
- [36] Andersons J, Joffe R. Estimation of the tensile strength of an oriented flax fiber-reinforced polymer composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2011;42:1229–35.
- [37] Rask M, Madsen B, Sørensen BF, Fife JL, Martyniuk K, Lauridsen EM. In situ observations of microscale damage evolution in unidirectional natural fibre composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2012;43:1639–49.
- [38] Liu Q, Hughes M. The fracture behaviour and toughness of woven flax fibre reinforced epoxy composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2008;39:1644–52.
- [39] Miao M, Shan M. Highly aligned flax/polypropylene nonwoven preforms for thermoplastic composites. *Compos Sci Technol* 2011;71:1713–8.
- [40] Liang S, Gning PB, Guillaumat L. A comparative study of fatigue behaviour of flax/epoxy and glass/epoxy composites. *Compos Sci Technol* 2012;72:535–43.

- [41] Yan L, Chouw N, Yuan X. Improving the mechanical properties of natural fibre fabric reinforced epoxy composites by alkali treatment. *J Reinf Plast Compos* 2012;31:425–37.
- [42] Wang B, Panigrahi S, Tabil L, Crerar W. Pre-treatment of Flax Fibers for use in Rotationally Molded Biocomposites. *J Reinf Plast Compos* 2007;26:447–63.
- [43] Li X, Tabil LG, Oguocha IN, Panigrahi S. Thermal diffusivity, thermal conductivity, and specific heat of flax fiber–HDPE biocomposites at processing temperatures. *Compos Sci Technol* 2008;68:1753–8.
- [44] Sarasini F, Tirillò J, Valente M, Ferrante L, Cioffi S, Iannace S, et al. Hybrid composites based on aramid and basalt woven fabrics: Impact damage modes and residual flexural properties. *Mater Des* 2013;49:290–302.
- [45] Nunna S, Ravi Chandra P, Shrivastava S, Jalan A. A review of mechanical behaviour of natural fibre based hybrid composites. *J Reinf Plast Compos* 2012;31:759–69.
- [46] Jawaid M, Abdul Khalil HPS. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: a review. *Carbohydr Polym* 2011;86:1–18.
- [47] Ashori A. Hybrid composites from waste materials. *J Polym Environ* 2010;18:65–70.
- [48] Rozman HD, Tay GS, Kumar RN, Abusamah A, Ismail H, Mohd. Ishak ZA. The effect oil extraction of the oil palm empty fruit bunch on the mechanical properties of polypropylene-oil palm empty fruit bunch-glass fibre hybrid composites. *Polym Plast Technol Eng* 2001;40:103–15.
- [49] Esfandiari A. Mechanical properties of PP/Jute and glass fibers composites: The statistical investigation. *J Appl Sci* 2007;7:3943–50.
- [50] Jarukumjorn K, Suppakarn N. Effect of glass fiber hybridization on properties of sisal fiber–polypropylene composites. *Compos Part B Eng* 2009;40:623–7.

- [51] Nayak SK, Mohanty S. Sisal Glass Fiber Reinforced PP Hybrid Composites: Effect of MAPP on the Dynamic Mechanical and Thermal Properties. *J Reinf Plast Compos* 2009;29:1551–68.
- [52] Schmidt TM, Goss TM, Amico SC, Lekakou C. Permeability of Hybrid Reinforcements and Mechanical Properties of their Composites Molded by Resin Transfer Molding. *J Reinf Plast Compos* 2008;28:2839–50.
- [53] Kalaprasad G, Francis B, Thomas S, Kumar CR, Pavithran C, Groeninckx G, et al. Effect of fibre length and chemical modifications on the tensile properties of intimately mixed short sisal/glass hybrid fibre reinforced low density polyethylene composites. *Polym Int* 2004;53:1624–38.
- [54] Nayak SK, Mohanty S, Samal SK. Influence of interfacial adhesion on the structural and mechanical behavior of PP-banana/glass hybrid composites. *Polym Compos* 2009:NA–NA.
- [55] Samal SK, Mohanty S, Nayak SK. Banana/Glass Fiber-Reinforced Polypropylene Hybrid Composites: Fabrication and Performance Evaluation. *Polym Plast Technol Eng* 2009;48:397–414.
- [56] Haneefa A, Bindu P, Aravind I, Thomas S. Studies on Tensile and Flexural Properties of Short Banana/Glass Hybrid Fiber Reinforced Polystyrene Composites. *J Compos Mater* 2008;42:1471–89.
- [57] Nayak SK, Mohanty S, Samal SK. Influence of short bamboo/glass fiber on the thermal, dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene hybrid composites. *Mater Sci Eng A* 2009;523:32–8.
- [58] NAYAK SK, MOHANTY S, SAMAL SK. Hybridization Effect of Glass Fibre on Mechanical, Morphological and Thermal Properties of Polypropylene-Bamboo/Glass Fibre Hybrid Composites. *Polym Polym Compos* n.d.;18:205–18.
- [59] Samal SK, Mohanty S, Nayak SK. Polypropylene--Bamboo/Glass Fiber Hybrid Composites: Fabrication and Analysis of Mechanical,

- Morphological, Thermal, and Dynamic Mechanical Behavior. *J Reinf Plast Compos* 2008;28:2729–47.
- [60] Thwe MM, Liao K. Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo–glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2002;33:43–52.
- [61] Thwe MM, Liao K. Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Compos Sci Technol* 2003;63:375–87.
- [62] Thwe MM, Liao K. Environmental effects on bamboo-glass/polypropylene hybrid composites. *J Mater Sci* 2003;38:363–76.
- [63] Panthapulakkal S, Sain M. Injection-molded short hemp fiber/glass fiber-reinforced polypropylene hybrid composites—Mechanical, water absorption and thermal properties. *J Appl Polym Sci* 2007;103:2432–41.
- [64] Reis PNB, Ferreira JAM, Antunes FV, Costa JDM. Flexural behaviour of hybrid laminated composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2007;38:1612–20.
- [65] Arbelaiz A, Fernández B, Cantero G, Llano-Ponte R, Valea A, Mondragon I. Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2005;36:1637–44.
- [66] Foulk JA, Chao WY, Akin DE, Dodd RB, Layton PA. Analysis of Flax and Cotton Fiber Fabric Blends and Recycled Polyethylene Composites. *J Polym Environ* 2006;14:15–25.
- [67] Jiang H, Pascal Kamdem D, Bezubic B, Ruede P. Mechanical properties of poly(vinyl chloride)/wood flour/glass fiber hybrid composites. *J Vinyl Addit Technol* 2003;9:138–45.
- [68] Valente M, Sarasini F, Marra F, Tirillò J, Pulci G. Hybrid recycled glass fiber/wood flour thermoplastic composites: Manufacturing and mechanical characterization. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2011;42:649–57.

- [69] Taşdemir M, Koçak D, Usta İ, Akalin M, Merdan N. Properties of Recycled Polycarbonate/Waste Silk and Cotton Fiber Polymer Composites. *Int J Polym Mater* 2008;57:797–805.
- [70] Haseena AP, Dasan KP, Namitha R, Unnikrishnan G, Thomas S. Investigation on interfacial adhesion of short sisal/coir hybrid fibre reinforced natural rubber composites by restricted equilibrium swelling technique. *Compos Interfaces* 2004;11:489–513.
- [71] HASEENA AP, PRIYA DASAN K, UNNIKDSHNAN G, THOMAS S. Mechanical properties of sisal/coir hybrid fibre reinforced natural rubber. *Prog Rubber, Plast Recycl Technol* n.d.;21:155–81.
- [72] Haseena AP, Unnikrishnan G, Kalaprasad G. Dielectric properties of short sisal/coir hybrid fibre reinforced natural rubber composites. *Compos Interfaces* 2007;14:763–86.
- [73] Anuar H, Ahmad SH, Rasid R, Daud NSN. Tensile and Impact Properties of Thermoplastic Natural Rubber Reinforced Short Glass Fiber and Empty Fruit Bunch Hybrid Composites. *Polym Plast Technol Eng* 2006;45:1059–63.
- [74] Wan Busu WN, Anuar H, Ahmad SH, Rasid R, Jamal NA. The Mechanical and Physical Properties of Thermoplastic Natural Rubber Hybrid Composites Reinforced with Hibiscus cannabinus , L and Short Glass Fiber. *Polym Plast Technol Eng* 2010;49:1315–22.
- [75] Jacob M, Francis B, Thomas S, Varughese KT. Dynamical mechanical analysis of sisal/oil palm hybrid fiber-reinforced natural rubber composites. *Polym Compos* 2006;27:671–80.
- [76] Jacob M, Jose S, Thomas S, Varughese KT. Stress Relaxation and Thermal Analysis of Hybrid Biofiber Reinforced Rubber Biocomposites. *J Reinf Plast Compos* 2006;25:1903–17.

- [77] Jacob M, Varughese KT, Thomas S. Dielectric characteristics of sisal–oil palm hybrid biofibre reinforced natural rubber biocomposites. *J Mater Sci* 2006;41:5538–47.
- [78] Jacob M, Thomas S, Varughese KT. Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites. *Compos Sci Technol* 2004;64:955–65.
- [79] Jacob M, Thomas S, Varughese KT. Natural rubber composites reinforced with sisal/oil palm hybrid fibers: Tensile and cure characteristics. *J Appl Polym Sci* 2004;93:2305–12.
- [80] Jacob M, Thomas S, Varughese KT. Biodegradability and Aging Studies of Hybrid Biofiber Reinforced Natural Rubber Biocomposites. *J Biobased Mater Bioenergy* 2007;1:118–26.
- [81] John MJ, Francis B, Varughese KT, Thomas S. Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2008;39:352–63.

CAPITOLO 4

MATERIALI E METODI

4.1 Materiali

Nel corso di questo paragrafo si provvederà alla presentazione e alla descrizione dei materiali impiegati nella realizzazione dei campioni da sottoporre alle prove di caratterizzazione meccanica e microstrutturale.

4.1.1 Fibre di basalto

Nel presente lavoro di tesi sono state utilizzate fibre discontinue di basalto (B) (*chopped basalt fibers*) fornite dalla Incotology GmbH. Le caratteristiche fisico-meccaniche delle fibre sono riassunte in tabella 1 facendo riferimento alla scheda tecnica del fornitore. Le fibre sono dotate di un appretto specificatamente ottimizzato per i polimeri termoplastici.

Tipologia di fibra	<i>Fibra continua di basalto</i>
Densità (senza appretto) [g/cm ³]	2,67
Diametro del filamento [μm]	13 ± 0,5
Lunghezza [mm]	3,27 (± 10%)
Carico di rottura a trazione [MPa]	4200
Modulo di Young [GPa]	93
Intervallo di fusione [°C]	1460-1500
Temperatura di cristallizzazione [°C]	1250
Conducibilità termica [W/m·K]	0,031-0,038

Tab.1. Caratteristiche fisiche e termo-meccaniche delle fibre corte di basalto impiegate nella sperimentazione

In figura 4.1 è possibile notare la morfologia delle fibre di basalto a diversi ingrandimenti.

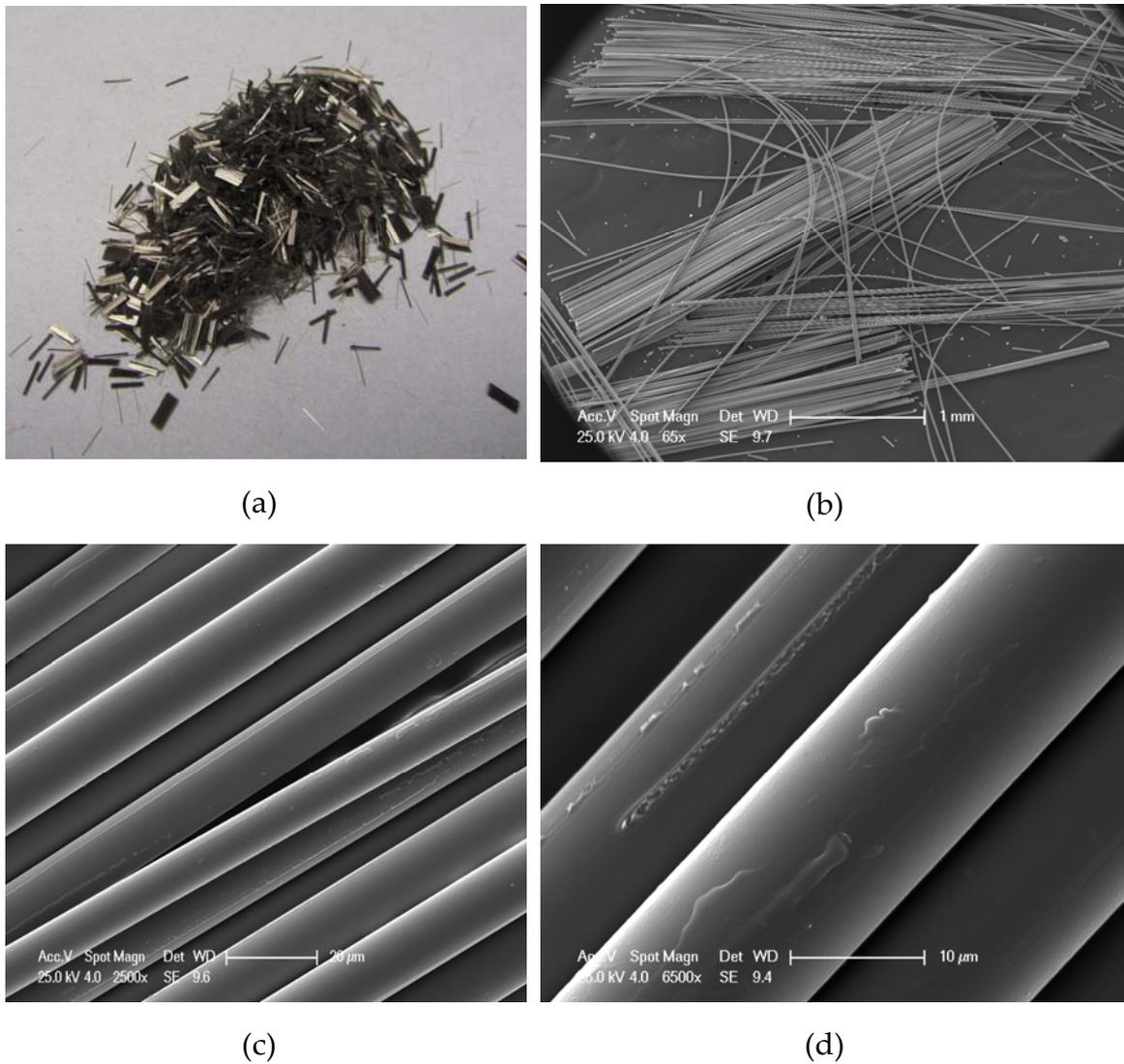


Fig.4.1. Particolare fotografato e (b-d) micrografie al microscopio elettronico a scansione (SEM) delle fibre corte di basalto

4.1.2 Fibre di lino

Nel presente lavoro di tesi sono state utilizzate fibre discontinue di lino (L) (*chopped flax fibers*) fornite dalla società francese Groupe Depestele della lunghezza nominale di 2 mm. Le fibre sono state impiegate così come fornite dal produttore senza ulteriori trattamenti. In figura 4.2 è possibile notare la

morfologia delle fibre di lino a diversi ingrandimenti. È evidente come le fibre di lino siano completamente diverse da quelle sintetiche presentando diametri variabili da fibra a fibra e non costanti lungo la lunghezza della fibra stessa. La sezione trasversale appare irregolare e di tipo poligonale. Le fibre di lino sono state essiccate per 24h a 105°C prima di essere utilizzate per lo stampaggio a iniezione.

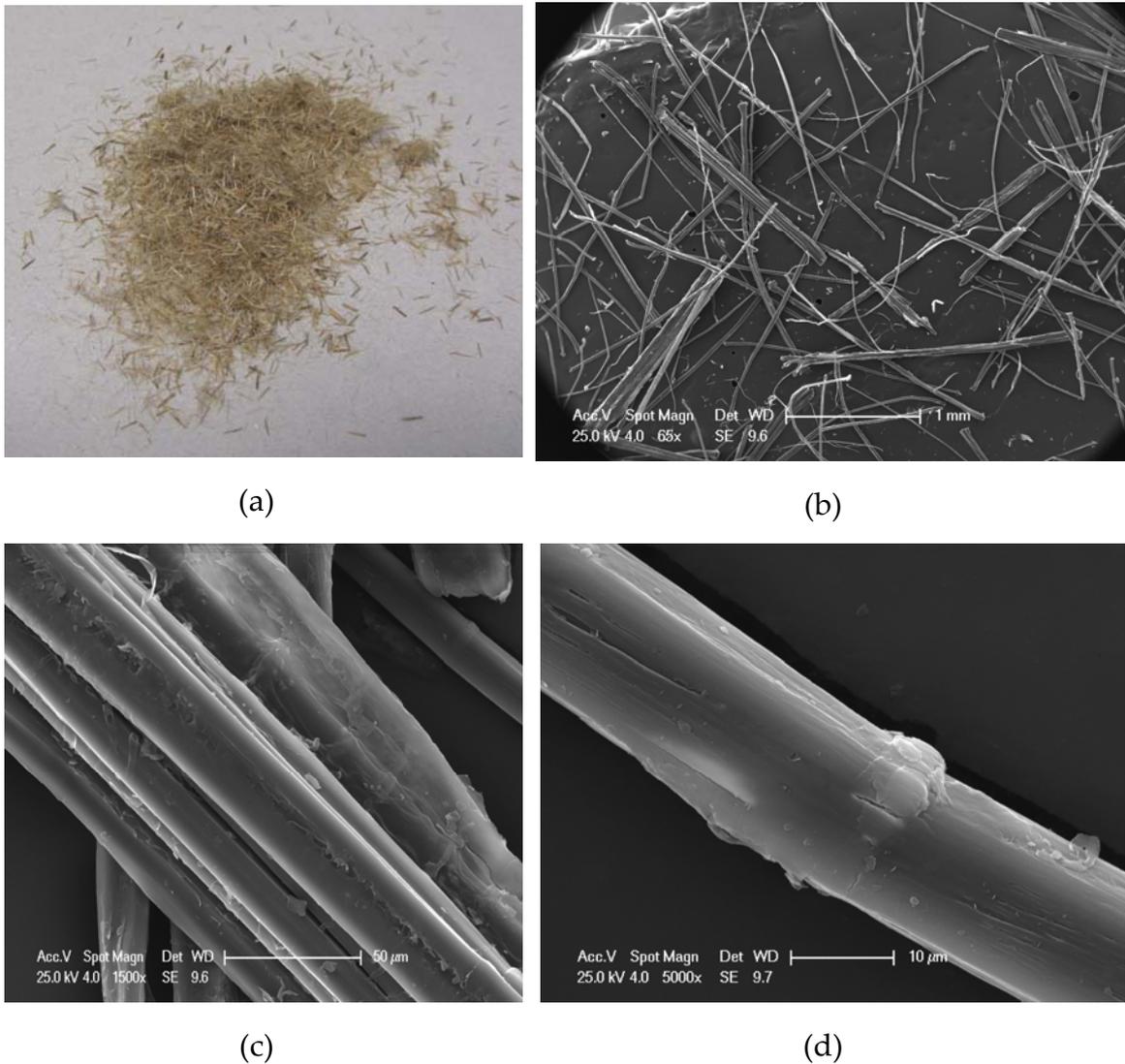


Fig.4.2. Particolare fotografato e (b-d) micrografie al microscopio elettronico a scansione (SEM) delle fibre corte di lino

4.1.3 Fibre di vetro

Nel presente lavoro di tesi sono state utilizzate fibre discontinue di vetro E (V) (*chopped glass fibers*) fornite dalla T & T Metalli e Compositi S.p.A come indicato nella tabella 2.

Tipologia di fibra	<i>Fibra continua di vetro</i>
Densità (senza appretto) [g/cm ³]	2,54
Diametro del filamento [μm]	10 ± 0,2
Lunghezza [mm]	3,27 (± 10%)
Carico di rottura a trazione [MPa]	3450
Modulo di Young [GPa]	72
Conducibilità termica [W/m·K]	0,034-0,040

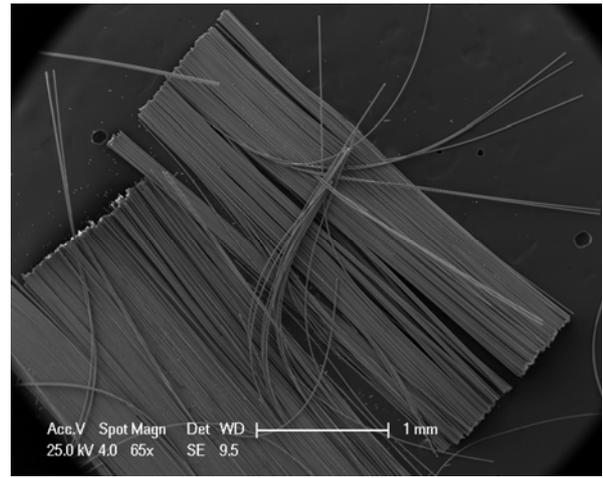
Tab.2. Caratteristiche fisiche e termo-meccaniche delle fibre corte di vetro impiegate nella sperimentazione casa produttrice: PPG Industries

Le fibre sono dotate di un appretto specificatamente ottimizzato per i polimeri termoplastici.

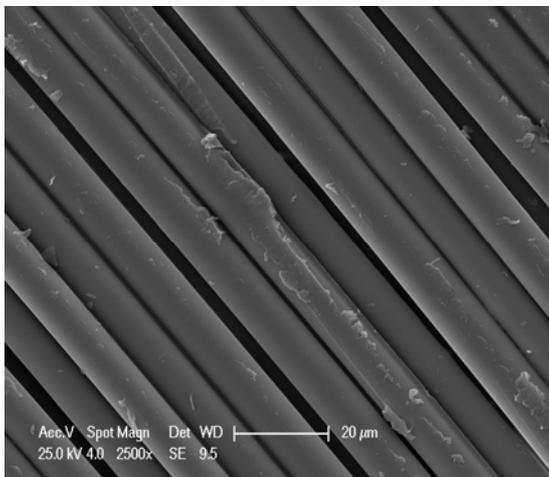
In figura 4.3 è possibile notare la morfologia delle fibre di vetro a diversi ingrandimenti.



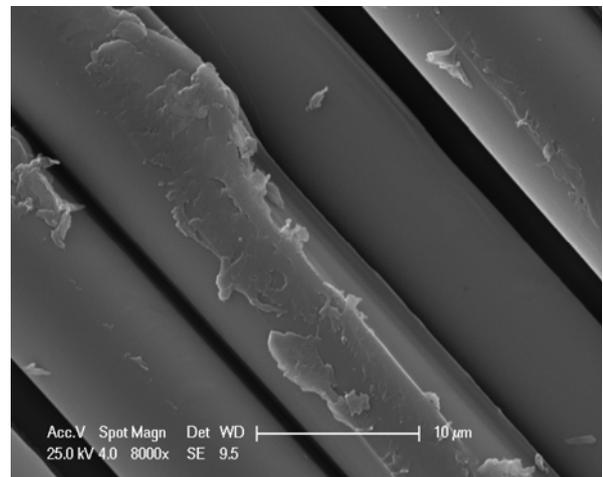
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.4.3. Particolare fotografato e (b-d) micrografie al microscopio elettronico a scansione (SEM) delle fibre corte di vetro E

4.1.4. Matrici termoplastiche

Nel presente lavoro sperimentale sono state prese in considerazione tre diverse matrici termoplastiche: polietilene ad alta densità (HDPE), polipropilene (PP) e acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS). Per tutte le matrici si riportano nella tabella 3 le principali caratteristiche così come da scheda tecnica dei produttori.

Matrice	Nome commerciale	Produttore	Densità (g/cm ³)	Melt flow rate (g/10min)	Temperatura di rammollimento Vicat (°C)
HDPE	Eraclene MP90	Polimeri Europa	0,96	7 _{190°C/2,16kg}	128 _{10N-50°C/h}
PP	Moplen EP300K	Lyondellbasell	0,90	4 _{230°C/2,16kg}	150 _{10N-50°C/h}
ABS	Ansalac V0	Ansa Termoplastici	1,18	16 _{220°C/10kg}	96 _{50N-120°C/h}

Tab.3 Principali caratteristiche delle matrici polimeriche impiegate nella sperimentazione

Prima di procedere alla stampaggio dell'ABS è stato necessario essiccare il polimero a 70°C per 4h.

Al fine di modificare l'adesione interfacciale tra fibra e matrice, nel caso del polietilene ad alta densità è stato utilizzato anche un agente compatibilizzante noto come polietilene funzionalizzato con anidride maleica (HDPE-g-MA). In particolare sono stati utilizzati due diversi compatibilizzanti caratterizzati da diversi livelli di anidride maleica forniti dalla Addivant Corporation. In tabella 4 sono riportate le principali caratteristiche dei due compatibilizzanti sulla base delle schede tecniche dei fornitori.

Compatibilizzante	T _f (°C)	Densità (g/cm ³)	Melt flow rate (g/10min)	Tenore di anidride maleica (wt%)
Polybond® 3009	127	0,95	5 _{190°C/2,16kg}	0,8-1,2
Polybond® 3029	130	0,96	4 _{190°C/2,16kg}	1,6-1,8

Tab.4. Principali caratteristiche dei compatibilizzanti impiegati nella sperimentazione

4.2 Fabbricazione dei materiali compositi

I materiali compositi oggetto del presente lavoro di tesi sono stati ottenuti mediante stampaggio a iniezione (*injection moulding*) mediante una pressa ad iniezione termoidraulica prodotta da MIR S.p.A., modello MPO 50, con forza di chiusura pari a 50 tonnellate. La pressa è caratterizzata da un rapporto L/D pari a 2,5; inoltre è dotata di un sistema di chiusura dello stampo a pistone controllato elettronicamente. La vite montata nel cilindro di plastificazione è una tipica vite per termoplastici cristallini con un diametro di 34 mm. La capacità di carico nella tramoggia è di 25 kg. Il puntale presente è un tipico puntale a tre elementi con ugello, valvola di non ritorno e ralla. Nella figura 4.4 si può osservare la pressa utilizzata per lo stampaggio dei provini, mentre nella figura 4.5 è rappresentato il gruppo iniezione della suddetta macchina.



Fig.4.4. Pressa ad iniezione MIR MPO 50

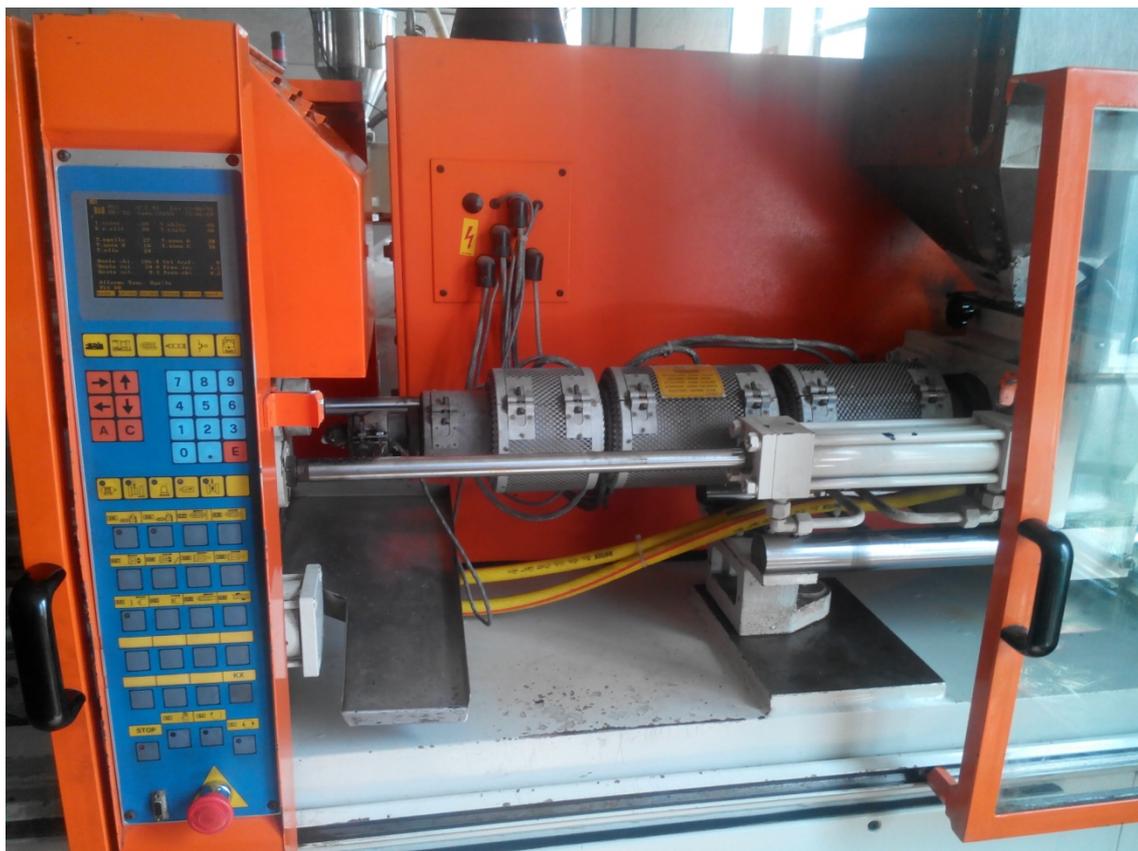


Fig.4.5. Gruppo iniezione della MIR MPO 50

Sono stati realizzati i campioni per le prove meccaniche di trazione mediante uno stampo appositamente progettato e realizzato in accordo con la normativa ASTM D 638 - *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*.

Lo stampo realizzato per lo stampaggio di provini è costituito da una parte fissa e una parte mobile, con la particolarità che la parte mobile (punzone) funge anche da matrice del campione, mentre la parte fissa ha la funzione di solo veicolo canalare dei termoplastici. Lo stampo è dotato di canali di raffreddamento con due ingressi e due uscite posizionati sui due lati verticali. L'estrazione è stata progettata tramite due estrattori posizionati sulle palette del provino campione senza l'ausilio della molla di ritorno (di tipologia elicoidale). La lavorazione è stata effettuata tramite fresa a controllo numerico per la realizzazione dell'unica impronta presente, e successivamente tramite rettifica fine dei due semipiani. Il materiale utilizzato è un acciaio C40 da lavorazione

alle macchine utensili per un peso complessivo di 90 kg. Nella figura 4.6 un'immagine dei due semipiani dello stampo.

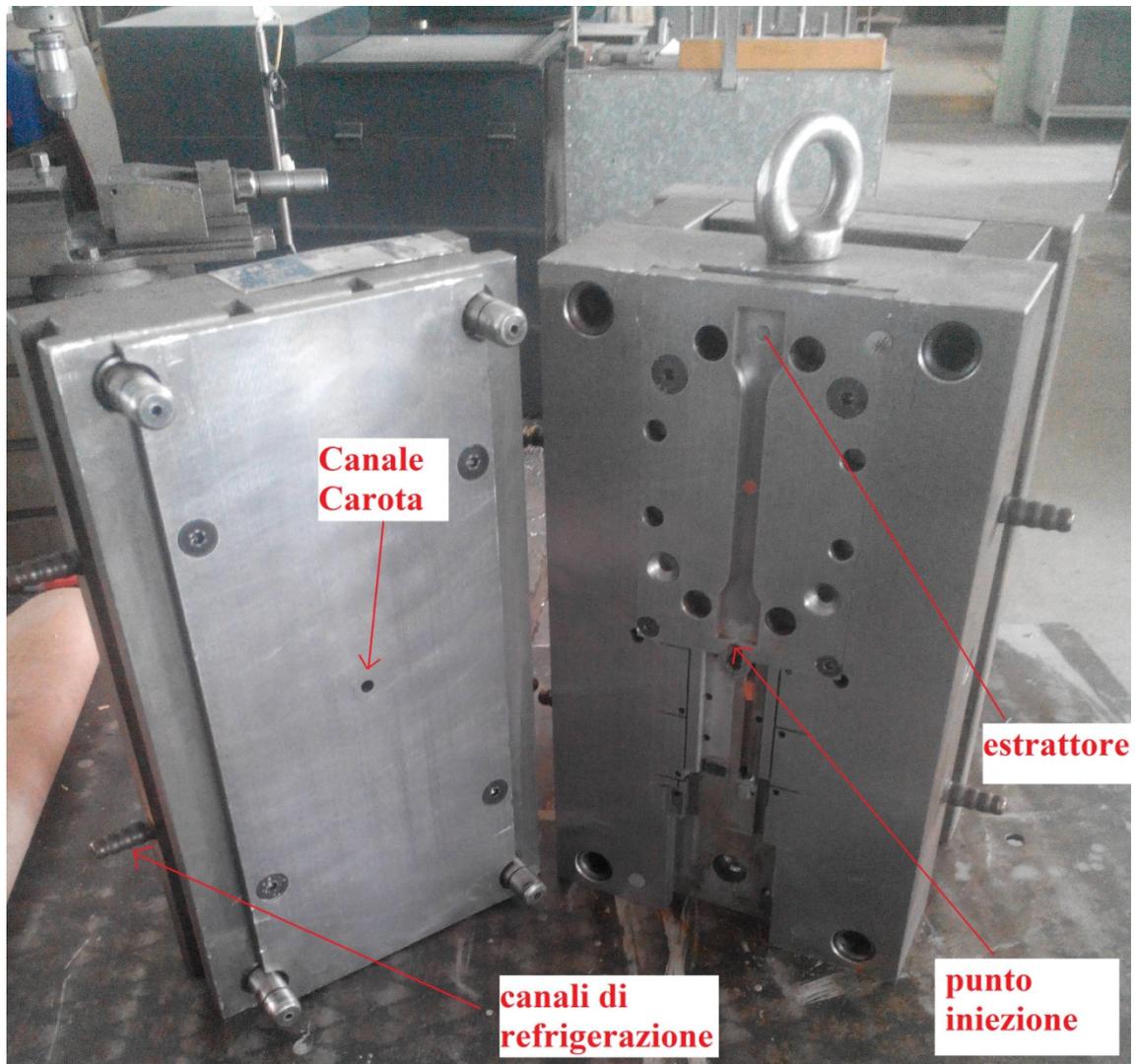


Fig.4.6. Parte fissa (a sinistra) e parte mobile (a destra) dello stampo

In figura 4.7 lo stampo montato sulla pressa MIR MPO50. La tenuta sui piani della macchina è garantita da due staffe di bloccaggio per la parte fissa e quattro staffe per la parte mobile.



Fig.4.7. Stampo montato sulla pressa

In figura 4.8. è possibile apprezzare la geometria e le dimensioni dei campioni realizzati.

Unità misura: mm
Spessore provino: 4 mm

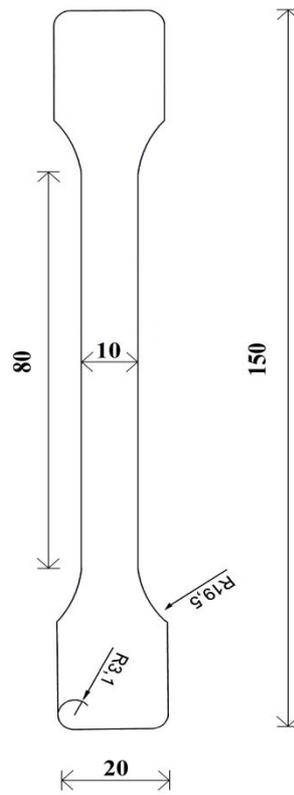


Fig.4.8. Geometria dei campioni per le prove di trazione e particolare fotografato di alcuni di essi

I parametri fondamentali relativi allo stampaggio a iniezione (si veda per la loro definizione il capitolo 1) sono stati ottimizzati in funzione del tipo di matrice, del tipo e della frazione in peso di rinforzo al fine di garantire una dispersione uniforme ed omogenea del rinforzo all'interno della matrice polimerica. I dettagli del processo di stampaggio a iniezione sono riportati nel seguito per ciascuna matrice polimerica. Il tempo di iniezione è stato compreso tra 5 e 10 s a seconda del tipo di rinforzo, con i tempi più lunghi nel caso del tenore maggiore di fibre.

4.2.1 Polietilene ad alta densità (HDPE)

L'elenco completo dei compositi realizzati con questa particolare matrice polimerica è riportato nella tabella 5. I parametri di processo sono riassunti nelle tabelle 6-8 per le varie tipologie di rinforzo.

Designazione dei campioni	HDPE (wt%)	Fibre di basalto (wt%)	Fibre di vetro (wt%)	Fibre di lino (wt%)	Compatibilizzante <i>Polybond 3009</i> (wt%)	Compatibilizzante <i>Polybond 3029</i> (wt%)
H_Neat	100	-	-	-	-	-
H_10B	90	10	-	-	-	-
H_20B	80	20	-	-	-	-
H_30B	70	30	-	-	-	-
H_40B	60	40	-	-	-	-
H_10V	90	-	10	-	-	-
H_20V	80	-	20	-	-	-
H_30V	70	-	30	-	-	-
H_40V	60	-	40	-	-	-
H_10L	90	-	-	10	-	-

H_20L	80	-	-	20	-	-
H_30L	70	-	-	30	-	-
H_20B_09_2	78	20	-	-	2	-
H_20B_09_5	75	20	-	-	5	-
H_20B_09_8	72	20	-	-	8	-
H_20V_09_2	78	-	20	-	2	-
H_20V_09_5	75	-	20	-	5	-
H_20V_09_8	72	-	20	-	8	-
H_20B_29_2	78	20	-	-	-	2
H_20B_29_5	75	20	-	-	-	5
H_20B_29_8	72	20	-	-	-	8
H_20V_29_2	78	-	20	-	-	2
H_20V_29_5	75	-	20	-	-	5
H_20V_29_8	72	-	20	-	-	8
H_10L_09_2	88	-	-	10	2	-
H_10L_09_5	85	-	-	10	5	-
H_20L_09_2	78	-	-	20	2	-
H_20L_09_5	75	-	-	20	5	-
H_25B_5L	65	25	-	5	5	-
H_20B_10L	65	20	-	10	5	-
H_15B_15L	65	15	-	15	5	-

Tab.5. Formulazione dei campioni realizzati in matrice HDPE

Parametro	Valore
Pressione di iniezione	5-30 bar
Velocità della trafilatura	190 giri/min
Tempo di post-pressione	5 s
Contropressione	6 bar
Temperatura della prima zona	185 °C
Temperatura della seconda zona	190 °C
Temperatura della terza zona	190 °C
Temperatura dell'ugello	195 °C
Temperatura dello stampo	30 °C

Tab.6. Parametri del processo di stampaggio a iniezione per HDPE puro

Parametro	Valore
Pressione di iniezione	Variabile a seconda del tenore di rinforzo (intervallo di variazione: 30-80 bar)
Velocità della trafilatura	190 giri/min
Tempo di post-pressione	6 s
Contropressione	6 bar
Temperatura della prima zona	200 °C (210 °C per 40wt%)
Temperatura della seconda zona	210 °C (220 °C per 40wt%)
Temperatura della terza zona	220 °C (230 °C per 40wt%)
Temperatura dell'ugello	230 °C (240 °C per 40wt%)
Temperatura dello stampo	30 °C

Tab.7. Parametri del processo di stampaggio a iniezione per HDPE con fibre di basalto e vetro

Parametro	Valore
Pressione di iniezione	Variabile a seconda del tenore di rinforzo (intervallo di variazione: 45-90 bar)
Velocità della trafilatura	190 giri/min
Tempo di post-pressione	5 s
Contropressione	6 bar
Temperatura della prima zona	175 °C
Temperatura della seconda zona	180 °C
Temperatura della terza zona	185 °C
Temperatura dell'ugello	190 °C
Temperatura dello stampo	30 °C

Tab.8. Parametri del processo di stampaggio a iniezione per HDPE con fibre di lino e per i compositi ibridi

Nel caso dello stampaggio di compositi con fibre naturali, particolare cura deve essere riservata al profilo delle temperature al fine di non incorrere nella degradazione delle fibre stesse. Molti autori hanno studiato la degradazione termica delle fibre naturali ed in particolare di quelle di lino a temperature prossime a 200 °C [1-3] trovando che la degradazione termica non è significativa nei primi cinque minuti o in seguito ad esposizione a temperature inferiori. In [1] gli autori hanno mostrato come le fibre di lino mantengano inalterata la loro resistenza meccanica durante una esposizione di 120 minuti a 170 °C, mentre perdano circa il 50% della resistenza se esposti a 210 °C per lo stesso intervallo temporale. Ciò che emerge da questi studi è che se i parametri di processo, specialmente la temperatura ed il tempo di permanenza alla stessa, sono adeguatamente controllati, la produzione di compositi con fibre di lino è possibile senza incorrere in rilevanti perdite di resistenza e rigidità. La causa principale di perdita di resistenza alle alte temperature è comunque da

ascrivere alla diminuzione del peso molecolare delle catene cellulosiche della parete cellulare.

Per valutare l'effetto dell'appretto commerciale sul comportamento meccanico dei compositi, sia le fibre di basalto che quelle di vetro sono state sottoposte ad un trattamento termico in aria a 550°C per 3h per la rimozione dello stesso (TT) e successivamente utilizzate per la realizzazione dei compositi elencati in tabella 9. Tali compositi sono stati stampati con gli stessi parametri elencati nella tabella 7.

Designazione dei campioni	HDPE (wt%)	Fibre di basalto (wt%)	Fibre di vetro (wt%)	Compatibilizzante <i>Polybond 3009</i> (wt%)
H_10V_TT	90	-	10	-
H_10V_TT_09	85	-	10	5
H_30V_TT	70	-	30	-
H_30V_TT_09	65	-	30	5
H_10B_TT	90	10	-	-
H_10B_TT_09	85	10	-	5
H_30B_TT	70	30	-	-
H_30B_TT_09	65	30	-	5

Tab.9. Formulazione dei campioni realizzati in matrice HDPE dopo la rimozione per via termica dell'appretto

4.2.2 Polipropilene (PP)

L'elenco completo dei compositi realizzati con questa particolare matrice polimerica è riportato nella tabella 10. I parametri di processo sono riassunti nelle tabelle 11-12 per le varie tipologie di rinforzo.

Designazione dei campioni	PP (wt%)	Fibre di basalto (wt%)	Fibre di vetro (wt%)
PP_Neat	100	-	-
PP_10B	90	10	-
PP_20B	80	20	-
PP_30B	70	30	-
PP_40B	60	40	-
PP_10V	90	-	10
PP_20V	80	-	20
PP_30V	70	-	30
PP_40V	60	-	40

Tab.10. Formulazione dei campioni realizzati in matrice PP

Parametro	Valore
Pressione di iniezione	5-35 bar
Velocità della trafilatura	190 giri/min
Tempo di post-pressione	5 s
Contropressione	6 bar
Temperatura della prima zona	210 °C
Temperatura della seconda zona	220 °C
Temperatura della terza zona	230 °C
Temperatura dell'ugello	240 °C
Temperatura dello stampo	30 °C

Tab.11. Parametri del processo di stampaggio a iniezione per PP puro

Parametro	Valore
Pressione di iniezione	Variabile a seconda del tenore di rinforzo (intervallo di variazione: 40-85 bar)
Velocità della trafilatura	200 giri/min
Tempo di post-pressione	6 s
Contropressione	7 bar
Temperatura della prima zona	215 °C
Temperatura della seconda zona	225 °C
Temperatura della terza zona	235 °C
Temperatura dell'ugello	245 °C
Temperatura dello stampo	30 °C

Tab.12. Parametri del processo di stampaggio a iniezione per PP con fibre di vetro e basalto

4.2.3 Acrilnitrile-butadiene-stirene (ABS)

L'elenco completo dei compositi realizzati con questa particolare matrice polimerica è riportato nella tabella 13. I parametri di processo sono riassunti nelle tabelle 14-15 per le varie tipologie di rinforzo.

Designazione dei campioni	ABS (wt%)	Fibre di basalto (wt%)	Fibre di vetro (wt%)
ABS_Neat	100	-	-
ABS_10B	90	10	-
ABS_20B	80	20	-
ABS_30B	70	30	-
ABS_40B	60	40	-
ABS_10V	90	-	10
ABS_20V	80	-	20
ABS_30V	70	-	30
ABS_40V	60	-	40

Tab.13. Formulazione dei campioni realizzati in matrice ABS

Parametro	Valore
Pressione di iniezione	5-30 bar
Velocità della trafilatura	190 giri/min
Tempo di post-pressione	5 s
Contropressione	6 bar
Temperatura della prima zona	190 °C
Temperatura della seconda zona	200 °C
Temperatura della terza zona	210 °C
Temperatura dell'ugello	220 °C
Temperatura dello stampo	30 °C

Tab.14 Parametri del processo di stampaggio a iniezione per ABS puro

Parametro	Valore
Pressione di iniezione	Variabile a seconda del tenore di rinforzo (intervallo di variazione: 35-70 bar)
Velocità della trafilatura	190 giri/min
Tempo di post-pressione	6 s
Contropressione	6 bar
Temperatura della prima zona	195 °C
Temperatura della seconda zona	205 °C
Temperatura della terza zona	215 °C
Temperatura dell'ugello	230 °C
Temperatura dello stampo	30 °C

Tab.15. Parametri del processo di stampaggio a iniezione per ABS con fibre di vetro e basalto

4.3 Caratterizzazione meccanica

Il comportamento meccanico dei materiali compositi è stato caratterizzato mediante prove di trazione, flessione e durezza Shore.

4.3.1. Prova di trazione

Le prove di trazione sono state condotte su tutte le tipologie di compositi descritte in precedenza su almeno 6 campioni per ciascun tipo. I test di trazione sono stati eseguiti, conformemente alla normativa ASTM D 638 - *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, utilizzando la macchina di prova universale Zwick/Roell Z010 equipaggiata con cella di carico da 10 kN, adottando i seguenti parametri di prova:

- Pre-carico = 2 MPa
- Velocità della traversa = 10 mm/min
- Lunghezza tratto utile = 40 mm

Per la determinazione della deformazione è stato utilizzato un estensimetro a contatto (figura 4.9).

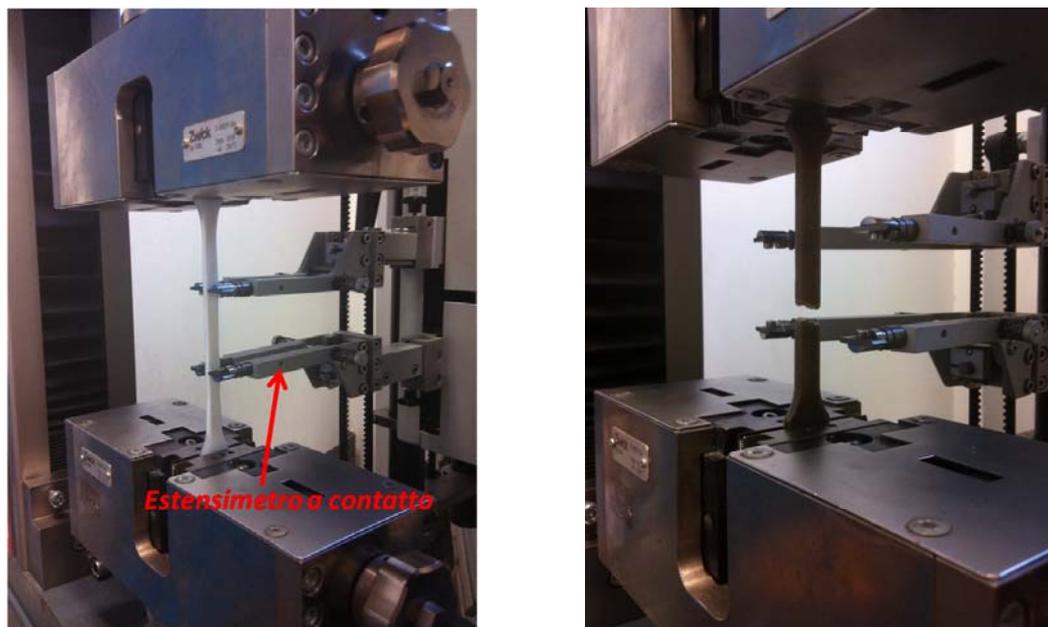
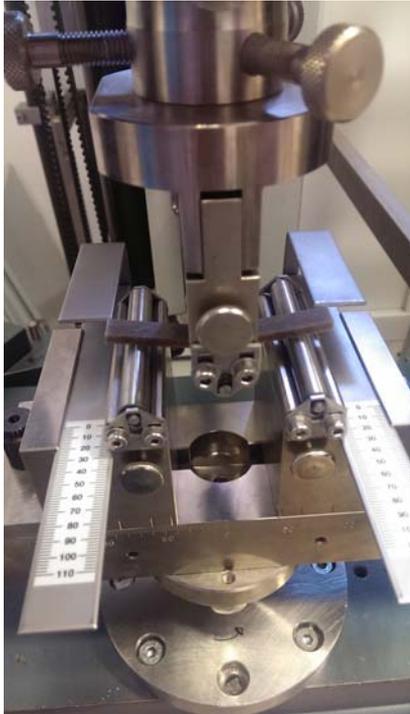


Fig.4.9. Set-up per prova di trazione ed esempio di campione al termine della prova di trazione

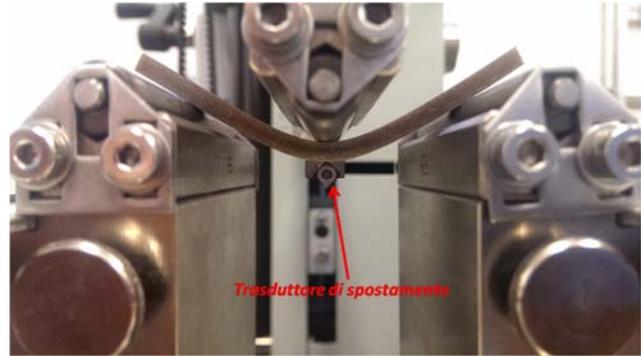
4.3.2. Prova di flessione

Le prove di flessione a tre punti sono state condotte su tutte le tipologie di compositi descritte in precedenza su almeno 6 campioni per ciascun tipo. I campioni, di dimensioni 80 mm × 10 mm × 4 mm, sono ottenuti da quelli di trazione. I test di flessione sono stati eseguiti, conformemente alla normativa ASTM D 790 - *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, utilizzando la macchina di prova universale Zwick/Roell Z010 equipaggiata con cella di carico da 10 kN (figura 4.10), adottando i seguenti parametri di prova:

- Pre-carico = 4 MPa
- Velocità della traversa = 2,5 mm/min
- Span-to-thickness ratio = 16:1



(a)



(b)

Fig.4.10. (a) Set-up sperimentale per prova di flessione a tre punti; (b) particolare relativo al trasduttore di spostamento

La sollecitazione a flessione (σ_f) è stata calcolata mediante la relazione (1):

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad \text{(Eq.1)}$$

ove P rappresenta il carico applicato, L è la distanza di separazione dei coltelli, b è la larghezza del campione mentre d è lo spessore del campione. Il modulo elastico E_f è stato ottenuto mediante la relazione (2):

$$E_f = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad \text{(Eq.2)}$$

ove L rappresenta la distanza di separazione dei coltelli, b è la larghezza del campione, d è lo spessore del campione ed m è la pendenza della tangente al tratto iniziale lineare della curva carico-deflessione. La deflessione nelle prove

di flessione a 3 punti è stata valutata mediante apposito trasduttore di spostamento (figura 4.10 (b)).

4.3.3. Prova di durezza Shore

Le prove di durezza sono di carattere non distruttivo in quanto il campione non viene né fratturato né eccessivamente deformato, l'unica deformazione che rimane è una piccola impronta sulla superficie del materiale. La durezza è definita come la resistenza che un materiale oppone nel farsi deformare in modo plastico e permanente ad opera di un piccolo penetratore forzato a penetrare attraverso la superficie del materiale da analizzare. I penetratori variano nella forma della punta, che può essere piramidale, sferica, troncoconica o conica, e nel carico applicato. Esistono diverse scale a seconda del materiale da caratterizzare; la scala Shore è pensata per testare la durezza degli elastomeri e delle materie plastiche. Per le prove di durezza è stato utilizzato il durometro digitale Shore S1 della Instron con funzionamento manuale (figura 4.11). Essendo i campioni classificabili come plastiche dure, nel durometro Shore è stato necessario impiegare il penetratore tipo D a punta conica secondo quanto specificato dalla norma ASTM D2240 - *Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness*. Sono state effettuate 36 misure di durezza per ciascuna tipologia di materiale composito.



Fig.4.11. Durometro Shore modello S1

4.4. Determinazione della percentuale di rinforzo

Per i compositi rinforzati con fibre di vetro e di basalto sono state determinate le frazioni effettive in massa dei costituenti al termine del processo di stampaggio a iniezione al fine di ottimizzare lo stesso anche per la fabbricazione dei successivi campioni con le fibre di lino. Le frazioni in massa del rinforzo e della matrice sono state determinate sperimentalmente mediante *“ignition loss method”* in accordo con la norma ASTM D3171 - *Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials*. In tale metodo la matrice viene eliminata mediante trattamento termico per 4h a 500°C in un forno tubolare. I pesi sono stati determinati mediante bilancia analitica con risoluzione di 0,01 mg. Le frazioni in peso reali hanno evidenziato una variazione massima pari al 4%.

4.5. Analisi morfologiche e microstrutturali

Le osservazioni microstrutturali e morfologiche sono state condotte mediante microscopia ottica (Nikon Eclipse 150L) ed elettronica a scansione (SEM - Philips XL40) (figura 4.12). La determinazione della distribuzione delle fibre all'interno dei compositi è stata condotta su sezioni trasversali di campioni sottoposti a preparazione metallografica dopo essere stati preventivamente inglobati con resina epossidica. La procedura di lucidatura, effettuata mediante PRESI Mecatech 334 (figura 4.13), ha comportato il passaggio alle carte in carburo di silicio (P 1200) e a sospensioni diamantate con diverse granulometrie (9, 6, 3 e 1 μm). Per la determinazione della lunghezza delle fibre in seguito al processo di stampaggio a iniezione, sono state condotte misurazioni su almeno 500 fibre estratte dalla matrice mediante trattamento termico per 4h a 500°C in un forno tubolare. Le fibre sono state successivamente disperse in acetone e depositate su apposito vetrino portaoggetti per l'osservazione al microscopio ottico. La lunghezza delle fibre è stata determinata mediante il software di analisi di immagine Lucia Measurement (figura 4.14). La morfologia delle superfici di frattura è stata analizzata su campioni resi conduttivi da un sottile film di oro depositato mediante sputtering.



(a)



(b)

Fig.4.12. Microscopio ottico Nikon Eclipse L150; (b) SEM Philips XL40

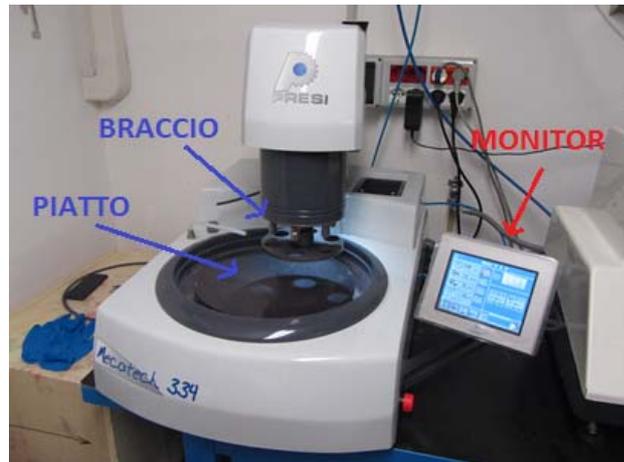


Fig.4.13. Lappatrice PRESI Mecatech 334



Fig.4.14. Esempio di fibre estratte dalla matrice polimerica (a) con relativa misura della lunghezza (b)

Bibliografia

- [1] Gassan J, Bledzki AK. Thermal degradation of flax and jute fibers. J Appl Polym Sci 2001;82:1417–22.
- [2] Van De Velde K, Kiekens P. Thermal degradation of flax: The determination of kinetic parameters with thermogravimetric analysis. J Appl Polym Sci 2002;83:2634–43.
- [3] Wielage B, Lampke T, Marx G, Nestler K, Starke D. Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene. Thermochim Acta 1999;337:169–77.

CAPITOLO 5

RISULTATI E DISCUSSIONI

5.1 Introduzione

I materiali compositi con rinforzo discontinuo stanno trovando sempre maggiori applicazioni in molti settori dell'ingegneria e dei beni di consumo. Tali compositi sono in grado di offrire una combinazione unica di proprietà o possono essere semplicemente usati perché maggiormente economici rispetto ad altri materiali concorrenti [1–8]. I compositi fibro-rinforzati con le migliori proprietà meccaniche sono quelli con rinforzo continuo. Tali materiali tuttavia non possono essere facilmente adattati alla produzione di massa e sono spesso confinati in prodotti e applicazioni ove i vantaggi prestazionali superano i costi elevati. Al contrario i compositi con fibre discontinue possono essere processati con tecnologie simili a quelle delle matrici non rinforzate e, nel caso di quelle termoplastiche, metodi di produzione di massa per la realizzazione di forme complesse come lo stampaggio a iniezione sono facilmente disponibili e implementabili. Tale processo può causare un allineamento delle fibre che spesso è accompagnato da risvolti positivi. Le proprietà sono infatti determinate in parte dalla composizione (tenore in volume di fibre) e in parte dal particolare processo di fabbricazione, offrendo in tal modo al progettista un ampio intervallo di combinazioni proprietà-costi. Le elevate proprietà meccaniche dei compositi con fibre continue derivano sia dalla natura continua del rinforzo sia dall'elevato grado di orientamento dello stesso, mentre nei compositi con fibre discontinue la distribuzione dell'orientazione delle fibre è molto meno perfetta e spesso del tutto casuale. Una conseguenza di ciò è il minore grado di anisotropia rispetto a compositi con rinforzo continuo.

Attraverso la mirata scelta delle fibre e di fattori controllanti come il rapporto di forma, il grado di dispersione e orientazione delle fibre, l'adesione fibra/matrice è possibile ottenere significativi miglioramenti in termini di rigidità, resistenza, stabilità termica (creep) e dimensionale senza sacrificare la processabilità dei materiali mediante tecnologie consolidate come lo stampaggio a iniezione.

5.2 Compositi in matrice di polietilene ad alta densità (HDPE)

5.2.1 Compositi in fibra di vetro e basalto

In generale per ottenere un materiale composito con fibre corte dalle elevate prestazioni meccaniche è necessario introdurre un elevato tenore di fibre, perciò l'effetto della percentuale di fibre sulle proprietà meccaniche assume una importanza rilevante. È stato spesso osservato che la rigidità e la resistenza aumentano all'aumentare del contenuto di fibre [1,2,5,9,10] unitamente alla tenacità se la tenacità della matrice di partenza è bassa [11]. Tuttavia, per compositi prodotti mediante stampaggio a iniezione, la lunghezza di partenza delle fibre viene drasticamente ridotta durante il processo di stampaggio a causa di tre processi principali: interazione fibra-polimero, interazione fibra-fibra e interazione fibra-strumentazione di processo [8,12]. Tale effetto è particolarmente sentito all'aumentare della frazione in volume di fibre [2,6,9,12-14] in conseguenza di maggiori interazioni fibra-fibra e fibra-superficie del cilindro di plastificazione e tale riduzione di lunghezza delle fibre comporta una diminuzione dell'efficienza di rinforzo delle fibre stesse. Questa è almeno in parte la ragione del perché l'aggiunta di fibre corte in matrici polimeriche non comporta i vantaggi attesi in termini di resistenza [2,3], rigidità [10,15] e tenacità [11]. È stato inoltre mostrato come le proprietà meccaniche (resistenza, rigidità e tenacità) aumentino all'aumentare della lunghezza delle fibre

[8,13,16,17], perciò l'effetto del tenore di fibre sulle proprietà meccaniche di compositi con fibre corte ottenuti per stampaggio a iniezione deve essere combinato con l'effetto della lunghezza delle fibre e saranno proprio questi due effetti in competizione tra loro a determinare le proprietà meccaniche finali del composito. Tali considerazioni hanno inciso sulla scelta effettuata in questo studio sperimentale di rinunciare ad uno stadio preliminare di miscelazione (tipicamente mediante estrusione) aggiungendo direttamente rinforzo e polimero nel cilindro di plastificazione.

L'effetto del tenore di fibre di vetro e basalto sulla lunghezza media delle fibre al termine del processo di stampaggio a iniezione è riportato in figura 5.1, mentre le figure 5.2 e 5.3 rappresentano le distribuzioni della lunghezza delle fibre. La figura 5.1 mostra sia per le fibre di basalto che per quelle di vetro un andamento decrescente per tenori crescenti di fibre, come già osservato in altri studi [2,10,12,18]. Si può notare come il processo di produzione abbia comportato una significativa riduzione della lunghezza delle fibre a partire dal valore iniziale di 3,27 mm.

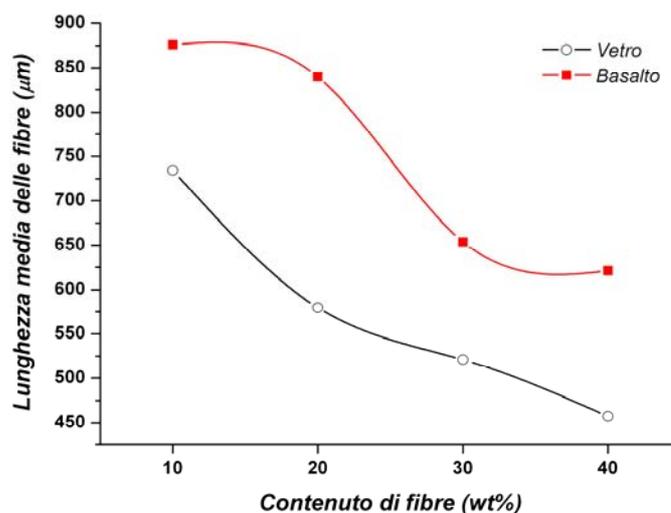


Fig.5.1. Lunghezza media delle fibre in funzione del tenore di rinforzo

L'aumento del danneggiamento delle fibre con il crescere della frazione in peso è da imputare ad una maggiore interazione fibra-fibra e ad un aumento della viscosità apparente del fuso polimerico con conseguenti maggiori sforzi di flessione esercitati sulle fibre. Si nota inoltre come l'effetto di riduzione della lunghezza sia più sentito per le fibre di vetro rispetto a quelle di basalto in conseguenza della migliore combinazione resistenza-duttilità delle fibre di basalto e della diretta proporzionalità tra lunghezza residua e diametro delle fibre in compositi prodotti per stampaggio a iniezione [18,19].

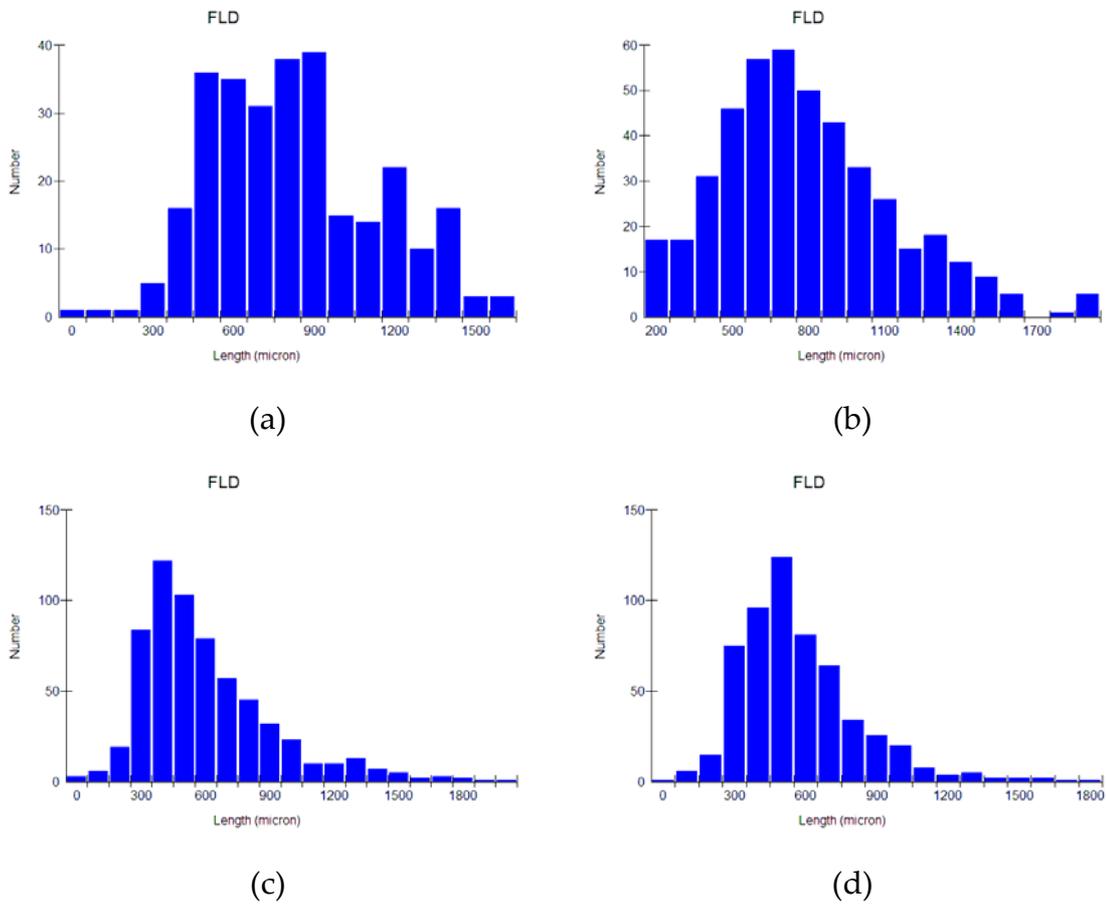


Fig.5.2. Distribuzione della lunghezza delle fibre di basalto al termine del processo di stampaggio a iniezione: per compositi al (a) 10 %, (b) 20 %, (c) 30 % e (d) 40 %

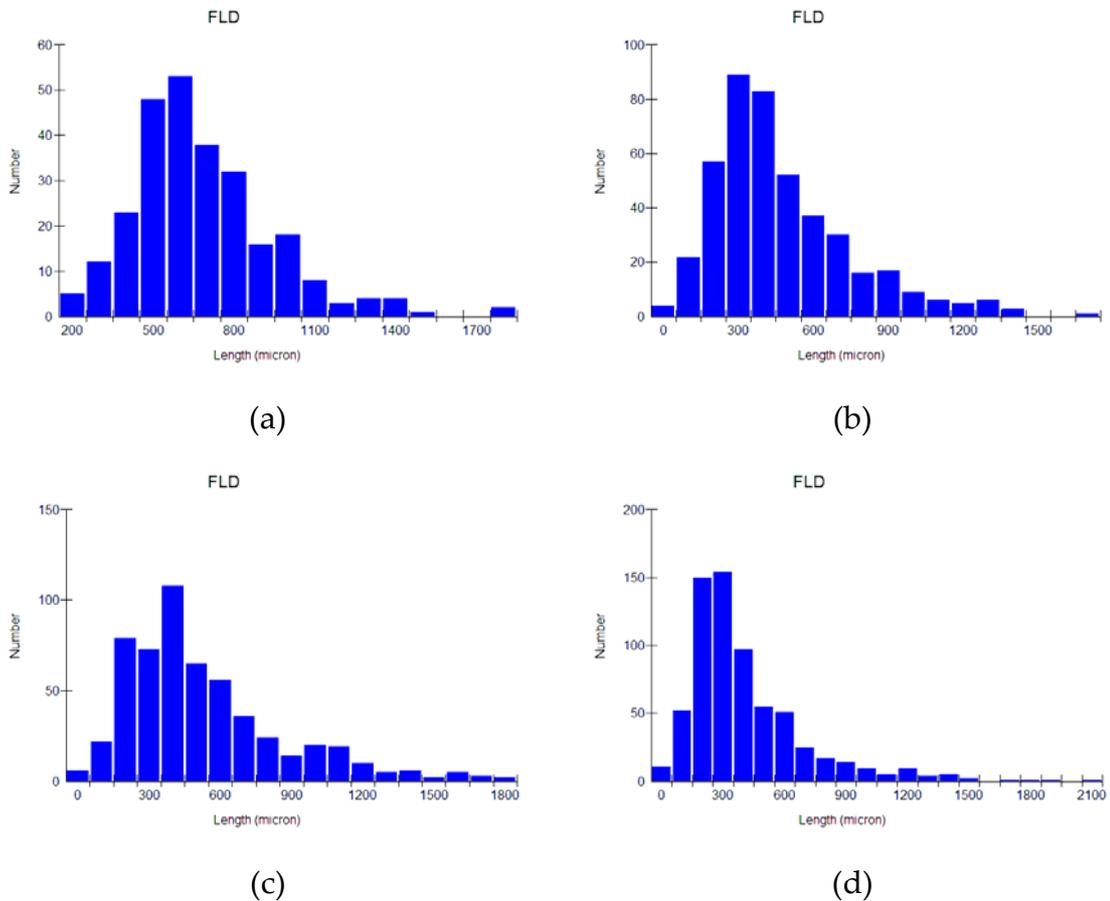
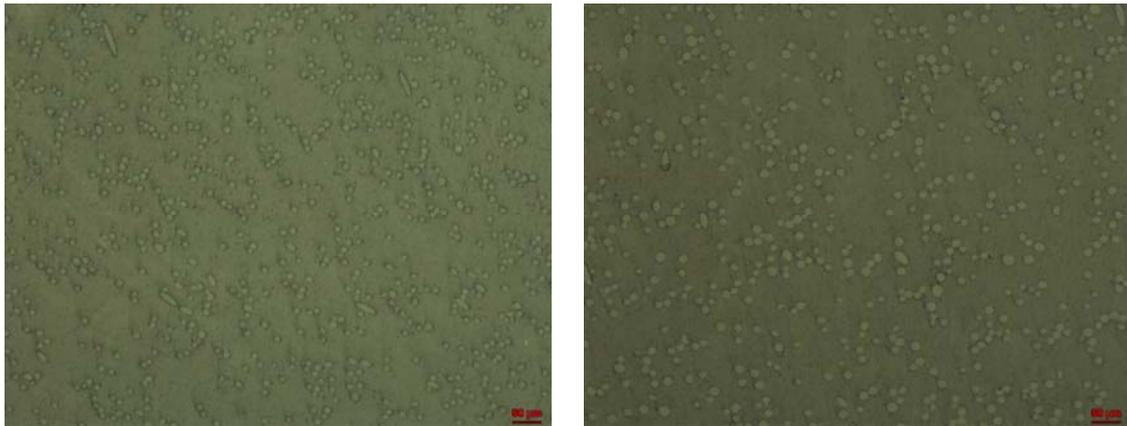


Fig.5.3. Distribuzione della lunghezza delle fibre di vetro al termine del processo di stampaggio a iniezione per compositi al (a) 10 %, (b) 20 %, (c) 30 % e (d) 40 %

I compositi prodotti per stampaggio a iniezione spesso esibiscono una distribuzione complessa dell'orientazione delle fibre a seguito delle interazioni tra le proprietà del fuso e dei parametri di stampaggio [18]. Polimeri non rinforzati mostrano una struttura multistrato con una tipica morfologia detta "skin-core" con una regione superficiale di spessore dell'ordine di 0,1-0,4 mm che è abbastanza differente dallo strato più interno. La ragione è da ricercare nelle diverse velocità di raffreddamento tra superficie e strati interni. La superficie infatti tende a raffreddarsi più velocemente quando il fuso entra in contatto con le pareti dello stampo, mentre il materiale interno si raffredda molto più lentamente a causa della bassa conducibilità termica del polimero. La velocità di raffreddamento vicino alla superficie è in genere troppo elevata per consentire un sufficiente recupero delle macromolecole che si erano orientate

nella direzione del flusso durante il riempimento dello stampo. In questo modo, nella strato esterno ("skin") si mantiene gran parte dell'orientazione molecolare indotta dal flusso. Nella zona interna il raffreddamento procede a velocità nettamente inferiori e tali da consentire una riorganizzazione significativa delle macromolecole conferendo così al "core" un grado di orientazione decisamente inferiore. Tale morfologia skin-core è in generale molto più pronunciata ed evidente nei polimeri semicristallini rispetto a quelli amorfi. La presenza di rinforzi può influenzare tale morfologia in tre modi differenti. In primo luogo le fibre o le particelle possono modificare le condizioni di flusso del fuso polimerico cambiandone perciò la morfologia. In secondo luogo, nel caso di polimeri che hanno tendenza a cristallizzare, le cariche possono agire da agenti di nucleazione influenzando perciò sia le dimensioni che l'orientazione locale dei cristalliti. Inoltre, la stessa distribuzione delle cariche all'interno della massa polimerica e la variazione della loro orientazione hanno una marcata influenza sulla morfologia e sulle proprietà risultanti. Alcune volte si può osservare in compositi prodotti per stampaggio a iniezione una stratificazione di regioni caratterizzate da (1) orientazione preferenziale delle fibre parallelamente alla direzione del flusso; (2) orientazione preferenziale in direzione trasversale alla direzione del flusso; (3) orientazione casuale nelle tre dimensioni. Tali orientazioni preferenziali hanno una diretta e marcata influenza sulle proprietà meccaniche dei compositi risultanti. Per questo motivo sono state ricavate delle sezioni trasversali dei campioni prodotti e sono state osservate al microscopio ottico per verificare la presenza di tali orientazioni preferenziali. In figura 5.4 sono riportate due micrografie tipiche per compositi al 30 % in peso di vetro (a) e basalto (b).



(a)

(b)

Fig.5.4. Immagini al microscopio ottico della sezione trasversale di compositi al 30 % in peso di fibre di vetro (a) e basalto (b)

Dall'osservazione della figura 5.4 si evince una marcata orientazione preferenziale delle fibre lungo la direzione del flusso, senza evidenti differenze di orientazione tra zone interne e superficiali, a conferma della validità dei parametri di processo adottati nel corso dello stampaggio.

La curva di trazione sforzo-deformazione per il polietilene ad alta densità è mostrata in figura 5.5

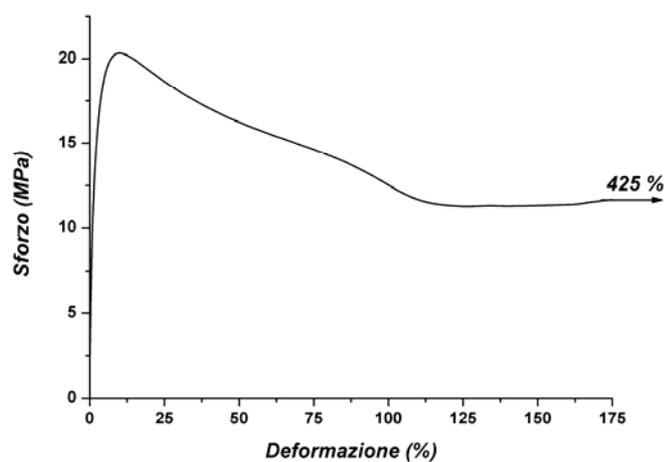


Fig.5.5. Tipica curva di trazione sforzo-deformazione per il polietilene ad alta densità

Tale curva evidenzia un comportamento duttile per il polietilene ad alta densità con un allungamento a rottura pari a 425 %. Le curve sforzo-deformazione per i compositi in fibra di vetro e basalto sono riportate nella figura 5.6 in funzione del tenore di fibre.

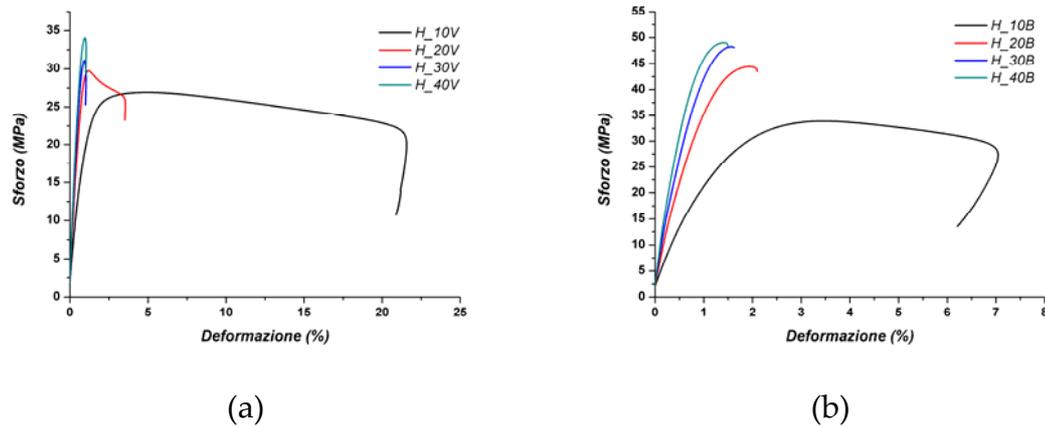


Fig.5.6. Tipiche curve di trazione sforzo-deformazione per compositi in fibra (a) di vetro e di basalto (b) al variare del tenore di rinforzo

Ad eccezione dei compositi a minore frazione in peso di rinforzo, i compositi esibiscono un comportamento macroscopicamente fragile con una deformazione lineare a basse sollecitazioni ed una deformazione non lineare alle alte sollecitazioni. Facendo riferimento alla figura 5.7, la curva mostra un comportamento a tre stadi, osservato anche in tutti gli altri compositi sebbene ci siano delle differenze in termini di pendenze e durate dei diversi stadi.

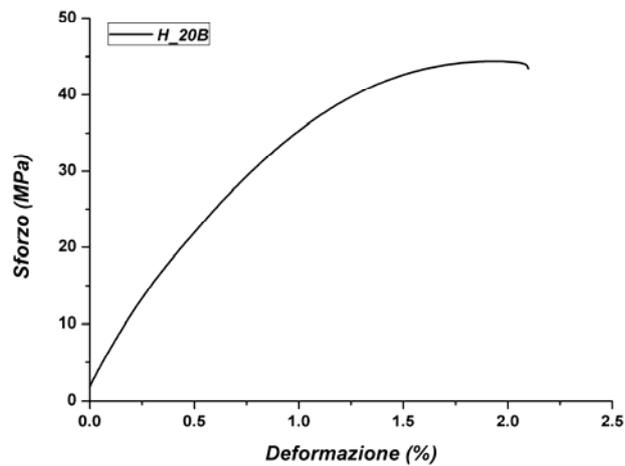


Fig.5.7. Tipica curva di trazione sforzo-deformazione per compositi in fibra di basalto al 20 % in peso

Il primo stadio è lineare, il secondo stadio è parabolico mentre il terzo stadio non può essere descritto con un modello semplice in quanto la transizione è graduale e non ben definita. Nel primo stadio il comportamento è essenzialmente quello di un composito con fibre continue ma bisogna tenere conto del disallineamento delle fibre corte [20]. Per piccole deformazioni, quando gli effetti di concentrazione della sollecitazione alle estremità delle fibre possono essere trascurati, la rigidezza E_c del composito può essere espressa mediante una semplice legge delle miscele che include un fattore di allineamento delle fibre C :

$$E_c = CE_fV_f + E_m(1 - V_f) \quad (\text{Eq.5.1})$$

All'aumentare della deformazione del composito, le fibre più corte, in corrispondenza di deformazioni relativamente basse, cesseranno di contribuire ulteriormente alla capacità di sopportare i carichi da parte del composito [21]. La lunghezza critica di fibra per questo comportamento in corrispondenza di una particolare deformazione del composito ε_c è L_{e_c} , ove

$$L_e = \frac{\sigma_f r_f}{\tau} = \frac{\varepsilon_c E_f r_f}{\tau} \quad (\text{Eq.5.2})$$

La sollecitazione agente sul composito in corrispondenza di una deformazione pari a ε_c può quindi essere espressa dall'equazione 3, ove il primo termine tra parentesi tiene conto degli effetti di intensificazione della sollecitazione alle estremità delle fibre [22] mentre σ_f e σ_m sono le sollecitazioni agenti sulle fibre e sulla matrice:

$$\sigma_c = C\sigma_f V_f \left(1 - \frac{L_e}{2L}\right) + \sigma_m (1 - V_f) \quad (\text{Eq.5.3})$$

Tale equazione è valida ammesso che la lunghezza media delle fibre superi L_e . Assumendo condizioni di isodeformazione nel composito ($\varepsilon_f = \varepsilon_m = \varepsilon_c$) e sostituendo l'espressione di L_e dall'equazione 2, si arriva alla equazione 4 per il comportamento sforzo-deformazione:

$$\sigma_c = \varepsilon_c \left[C E_f V_f + E_m (1 - V_f) \right] - \varepsilon_c \left[\frac{C E_f^2 r_f V_f}{2L \tau} \right] \quad (\text{Eq.5.4})$$

Tale equazione predice un comportamento parabolico, come quello osservato sperimentalmente nel secondo stadio. In generale la presenza di fibre comporta una marcata riduzione della duttilità del polimero che sembra meno evidente, almeno fino al 20 % in peso di fibre, per il vetro rispetto al basalto. I compositi in fibra di vetro mostrano infatti un comportamento duttile (al 10 %) sia dal punto di vista macroscopico che microscopico, mentre a percentuali superiori (fino al 20 %) sia quelli in vetro che in basalto esibiscono solo duttilità su scala microscopica (figura 5.8).

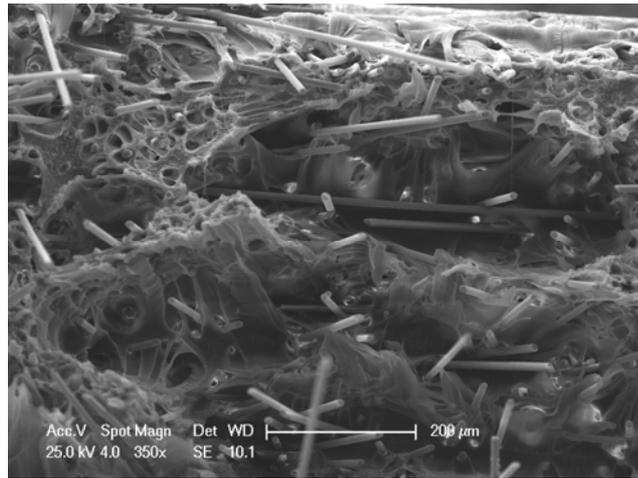


Fig.5.8. Micrografia SEM della superficie di frattura di un composito con 20 % in peso di fibre di vetro

La riduzione nell'allungamento percentuale a rottura è causata da un effetto di infragilimento dovuto all'aumento della rigidezza a seguito dell'aumento del tenore delle fibre. La causa di questo effetto può essere ascritta alla formazione di cricche nella matrice in prossimità delle estremità delle fibre che si comportano da intensificatori di sollecitazione nella matrice adiacente [23]. Gli effetti di queste concentrazioni di sollecitazioni possono essere bilanciati solo da deformazione plastica della matrice, debonding o da cricche nella matrice. Nei compositi rinforzati con vetro, a basse percentuali di rinforzo, la deformazione plastica della matrice è meno ostacolata dalle fibre di vetro rispetto a quelle di basalto che sono più rigide e, come effetto generale, la deformazione a rottura dei rispettivi compositi è maggiore. In corrispondenza del 30 % in peso di rinforzo, i compositi perdono completamente anche a livello microscopico la duttilità e il cedimento è completamente fragile (figura 5.9). Infatti, all'aumentare della sollecitazione sul materiale, le cricche si formano in prossimità delle estremità delle fibre, inizialmente in corrispondenza delle fibre più lunghe in virtù della loro capacità di sopportare i carichi maggiori, e successivamente in corrispondenza di quelle più corte e disallineate. Il cedimento finale si verifica quando l'estensione di questo fenomeno di microcricatura della matrice attraverso la sezione più debole del composito

raggiunge un livello critico in corrispondenza del quale le fibre e la matrice circostanti non sono più in grado di sopportare ulteriori aumenti della sollecitazione applicata.

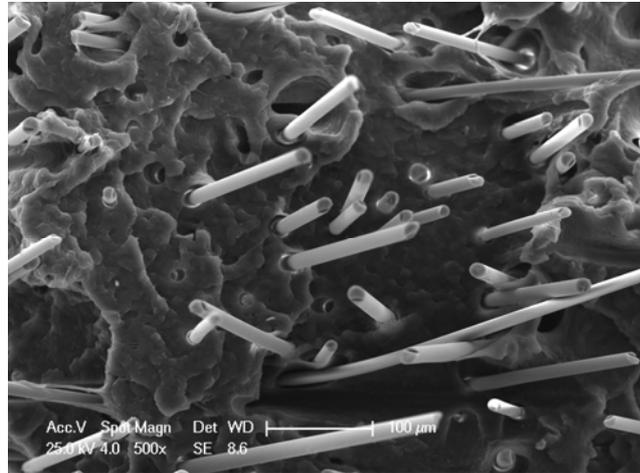


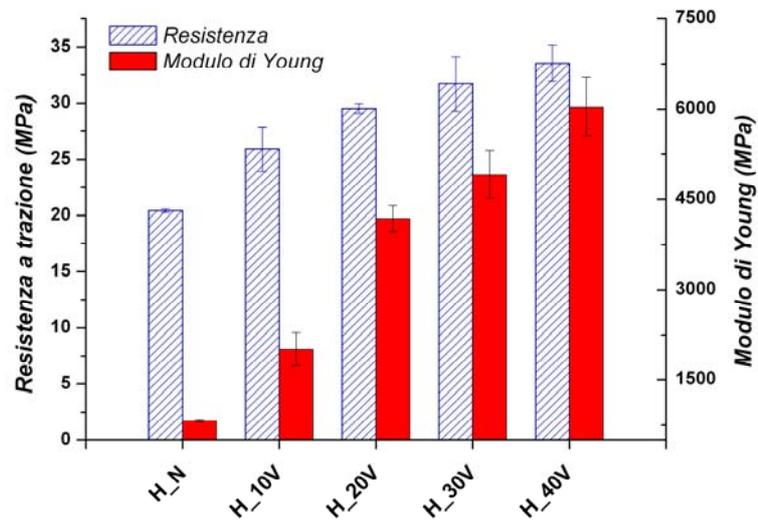
Fig.5.9. Micrografia SEM della superficie di frattura di un composito con 30 % in peso di fibre di basalto

Da queste considerazioni si evince come la deformazione ultima sia intimamente legata alle estremità delle fibre e, più in particolare, al loro numero. Tale numero è proporzionale alla frazione in volume di fibre ed inversamente proporzionale alla lunghezza delle fibre e al quadrato del loro raggio [24]:

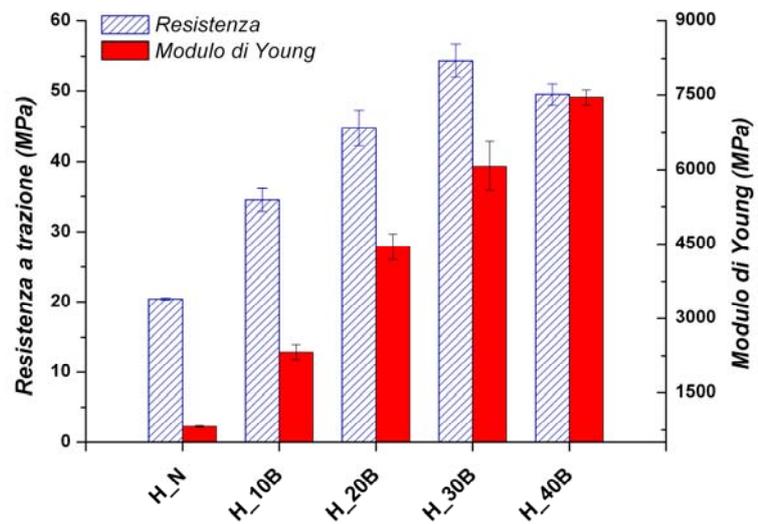
$$\varepsilon_c \propto \left(\frac{l_m r_f^2}{V_f} \right)^n \quad \text{(Eq.5.5)}$$

ove n è una costante del valore pari a 1/3 [24]. Tale modello spiega perché all'aumentare della frazione in volume e al diminuire della lunghezza media delle fibre la deformazione ultima del composito diminuisca, con un effetto che sembra maggiore nel caso delle fibre di vetro ove, ad alte frazioni in volume, diventa dominante il ruolo della minore lunghezza delle fibre rispetto a quelle di basalto.

La figura 5.10 mostra la variazione del carico di rottura e del modulo elastico a trazione in funzione del tenore di rinforzo per i compositi in fibra di vetro e basalto.



(a)

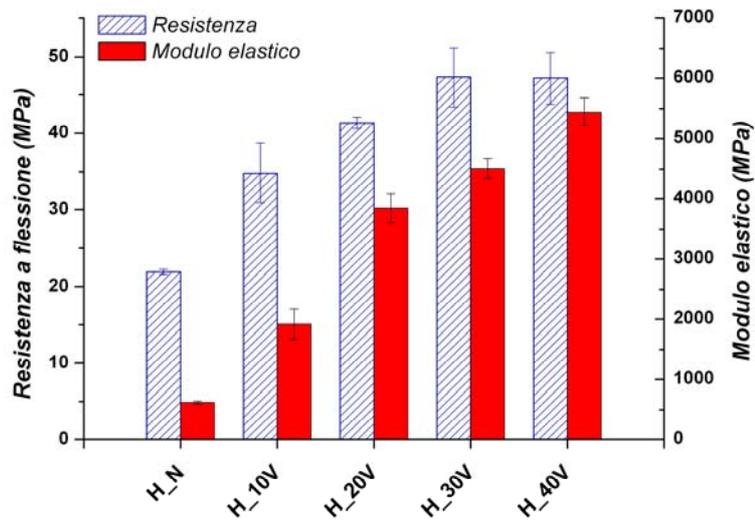


(b)

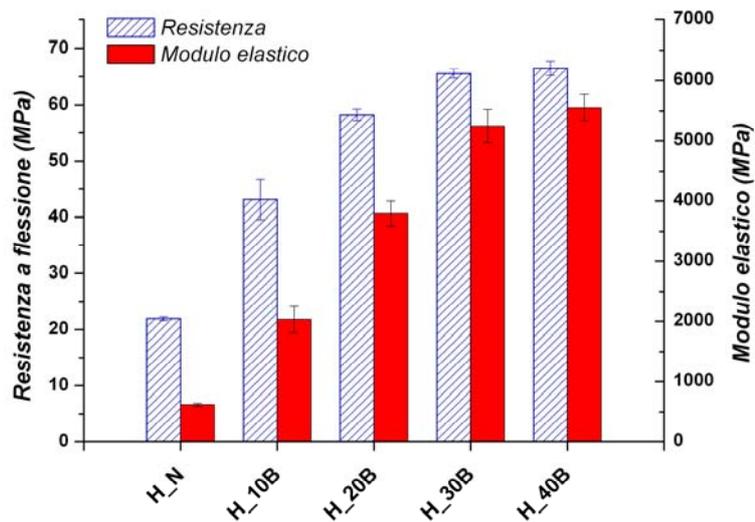
Fig.5.10. Carico di rottura a trazione e modulo elastico in funzione del tenore di fibre per compositi in fibra di vetro (a) e di basalto (b)

Come si nota dalla figura 5.10, sia le fibre di vetro che quelle di basalto comportano un aumento del carico di rottura e del modulo elastico del polietilene ad alta densità e gli incrementi maggiori li ha fatti registrare la fibra di basalto. L'effetto dell'aggiunta delle fibre è più marcato nel caso del modulo elastico rispetto al carico di rottura, a conferma che il modulo elastico è molto più sensibile alla frazione in volume di rinforzo rispetto alla lunghezza delle fibre. Il contrario accade invece per il carico di rottura che aumenta in modo molto meno marcato all'aumentare della frazione in volume di fibre, dimostrando la dipendenza del carico di rottura, oltre che dalla adesione fibra/matrice, dalla lunghezza media delle fibre. La riduzione della resistenza del composito causata dalla diminuzione della lunghezza media delle fibre quasi controbilancia l'aumento della resistenza dovuto al crescente tenore di fibre.

Le stesse considerazioni possono essere estese al comportamento in flessione. La figura 5.11 mostra la variazione del carico di rottura e del modulo elastico in funzione del tenore di rinforzo per i compositi in fibra di vetro e basalto. Anche in questo caso le fibre di basalto, a parità di percentuale in peso, mostrano delle proprietà meccaniche superiori a quelle offerte dalle fibre di vetro in termini carico di rottura e di rigidità.



(a)



(b)

Fig.5.11. Carico di rottura a flessione e modulo elastico in funzione del tenore di fibre per compositi in fibra di vetro (a) e di basalto (b)

È stato inoltre valutato l'effetto del tipo di fibra e del relativo tenore sulla durezza dei compositi risultanti. In figura 5.12 sono riportati i valori di durezza Shore D per i compositi in fibra di vetro e basalto al variare della percentuale di rinforzo. Non si notano variazioni significative tra i due tipi di fibre in aggiunta ad un leggero aumento rispetto alla matrice non rinforzata.

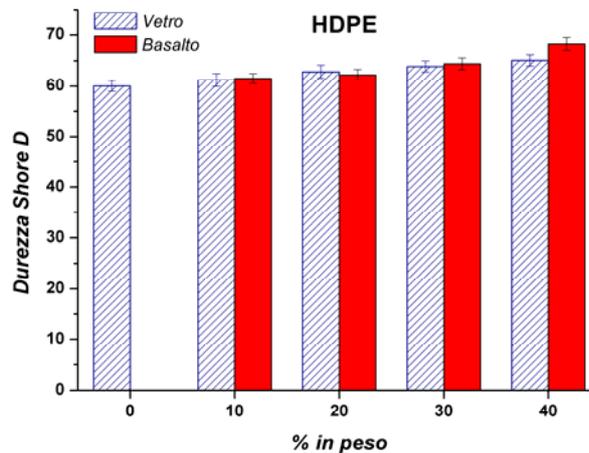
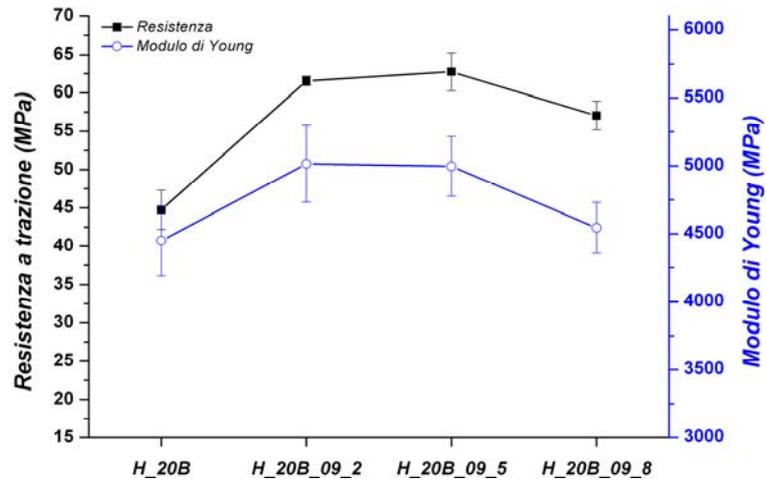


Fig.5.12. Durezza Shore D per compositi in fibra di vetro e basalto al variare del tenore di rinforzo

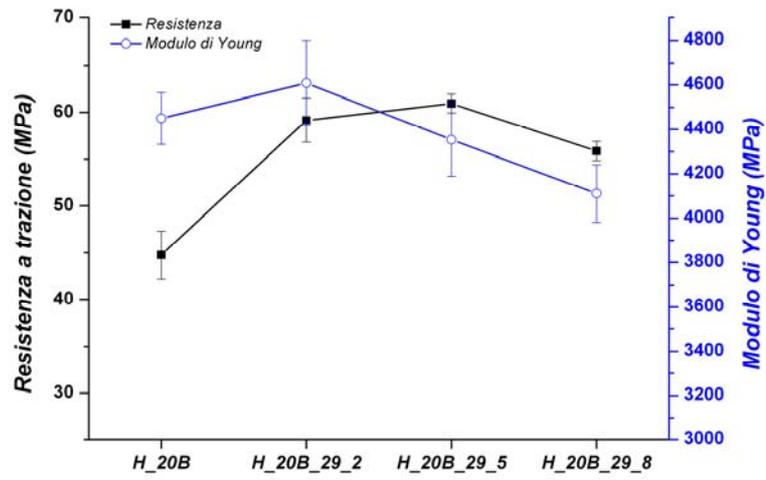
Un ruolo determinante per il comportamento meccanico dei compositi è svolto dall'adesione fibra/matrice. Una buona adesione fibra/matrice si traduce in un efficiente trasferimento di sforzi dalla matrice alla fibra con conseguente aumento delle proprietà meccaniche. In generale le fibre di vetro e di basalto non mostrano una buona compatibilità con le matrici polimeriche idrofobe in conseguenza del loro carattere idrofilo dovuto alla presenza di gruppi OH in superficie. Per ovviare a questo problema si devono trovare delle sostanze in grado di ancorarsi sia sulla fibra che sulla matrice. Tale obiettivo può essere perseguito in due modi principali: modificando la matrice mediante l'aggiunta di promotori di adesione (tipicamente composti graffiati con anidride maleica nel caso di poliolefine) o modificando la superficie della fibra rendendola meno idrofoba mediante aggiunta di sizing specifici (tipicamente silani bifunzionali) [25]. Le fibre oggetto della presente sperimentazione sono state fornite con un apposito sizing per matrici termoplastiche di tipo commerciale. Per incrementare la proprietà meccaniche dei compositi, l'adesione fibra/matrice è stata modificata mediante aggiunta alla matrice di due promotori di adesione a base di anidride maleica (Polybond 3009 e Polybond 3029) con diverse percentuali in peso. Esistono almeno due proprietà fondamentali delle

poliolefine funzionalizzate che influenzano significativamente la loro efficacia come compatibilizzanti: (1) la struttura chimica ed il peso molecolare che possono influenzare la miscibilità con la matrice vergine e (2) il grado di funzionalizzazione. I due agenti compatibilizzanti sono stati scelti in modo da offrire una ottima miscibilità con la matrice vergine (entrambi sono infatti a base di HDPE) ma con gradi di funzionalizzazione e pesi molecolari differenti al fine di valutarne l'influenza sul comportamento meccanico dei compositi risultanti. Per valutare l'effetto dei diversi compatibilizzanti e della relativa percentuale in peso è stata fissata una unica frazione in peso di fibre sia per il basalto che per il vetro pari al 20 %.

In figura 5.13 sono riportate le proprietà meccaniche dei compositi additivati con fibra di basalto e i due diversi compatibilizzanti in funzione della loro percentuale in peso. Dall'esame della figura si evince come il compatibilizzante comporti un significativo aumento del carico di rottura e, in misura molto meno marcata, anche del modulo elastico. Questo comportamento è senza dubbio ascrivibile ad una migliore adesione fibra-matrice, come si può osservare dalle micrografie al SEM di figura 5.14. Risultati analoghi sono stati ottenuti anche nel caso del comportamento in flessione, come si può chiaramente notare dalla figura 5.15.

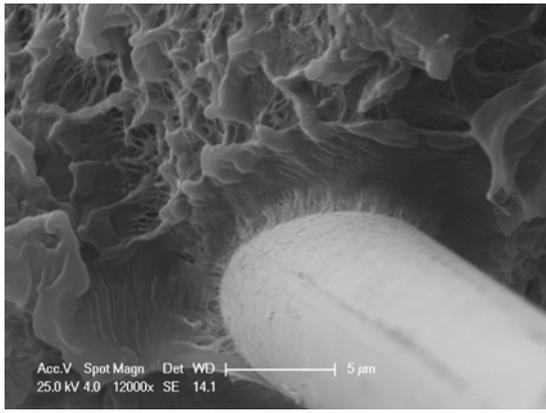


(a)

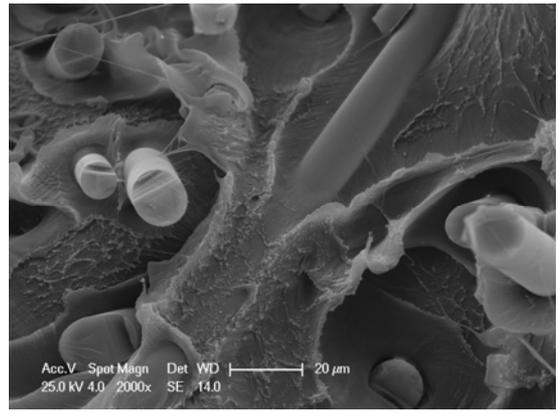


(b)

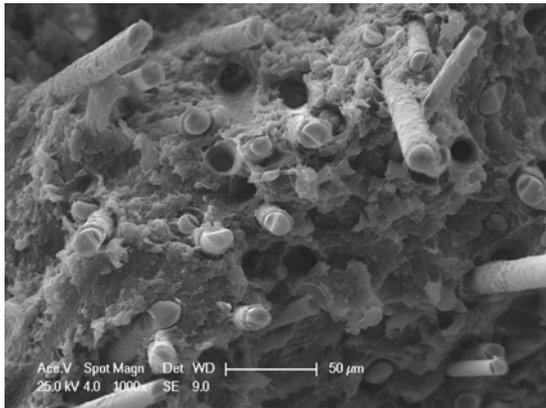
Fig.5.13. Carico di rottura a trazione e modulo elastico per compositi con il 20% in fibra di basalto in funzione del tipo e della percentuale di compatibilizzante



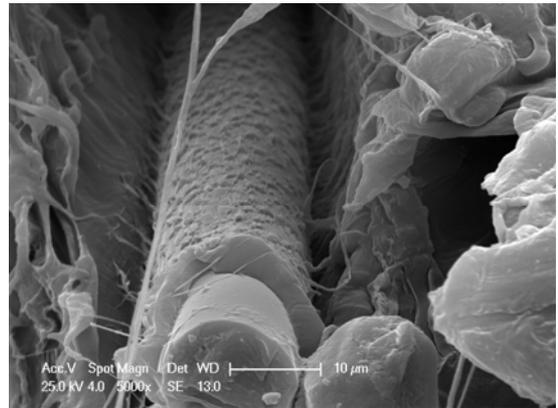
(a)



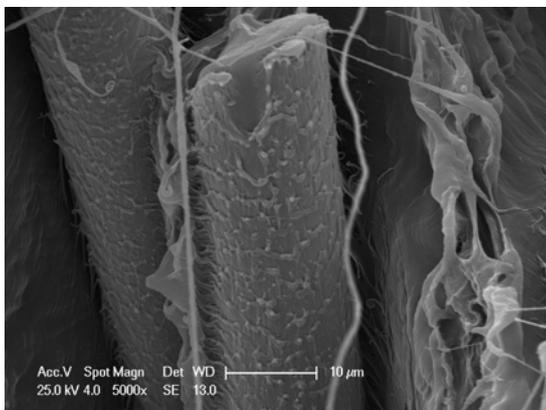
(b)



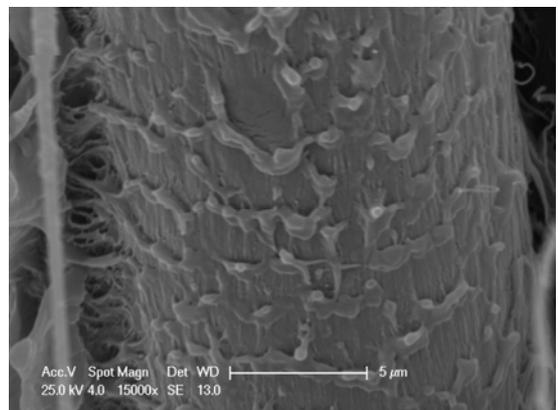
(c)



(d)

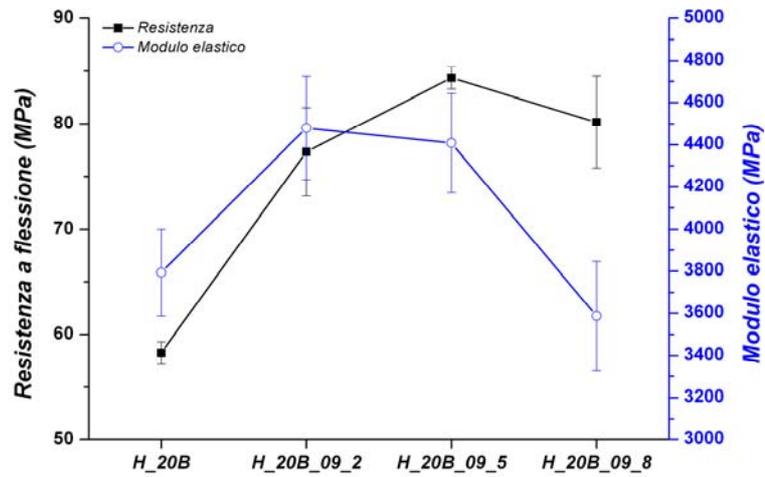


(e)

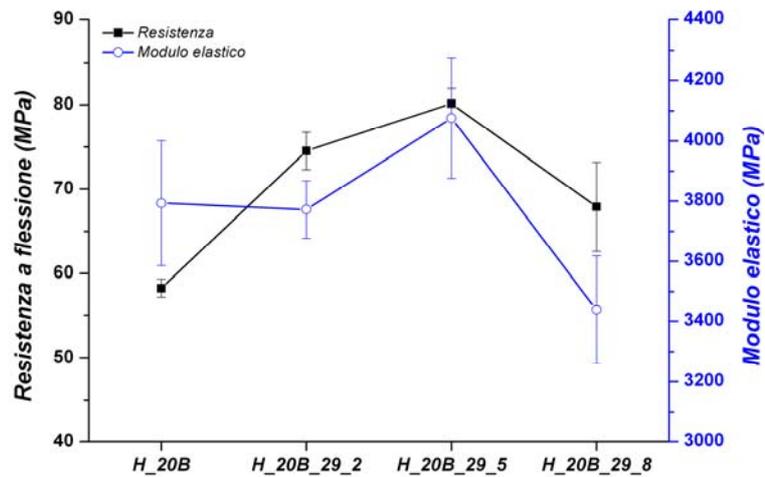


(f)

Fig.5.14. Micrografie SEM della superficie di frattura di compositi H_20B_09_5



(a)

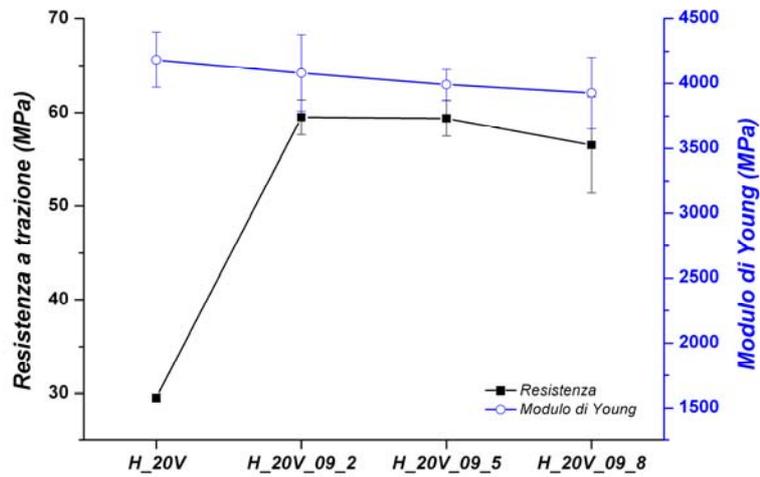


(b)

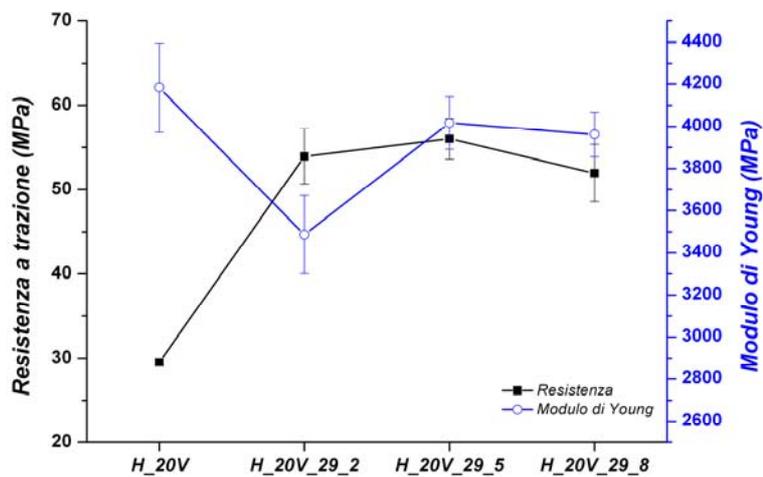
Fig.5.15. Carico di rottura a flessione e modulo elastico per compositi con il 20% in fibra di basalto in funzione del tipo e della percentuale di compatibilizzante

In figura 5.16 sono riportate le proprietà meccaniche dei compositi additivati con fibra di vetro e i due diversi compatibilizzanti in funzione della loro percentuale in peso. Dall'esame della figura si evince come il compatibilizzante comporti un significativo aumento del carico di rottura e, in misura molto meno marcata, anche del modulo elastico. Questo comportamento è senza dubbio

ascrivibile ad una migliore adesione fibra-matrice, come si può osservare dalle micrografie al SEM di figura 5.17.



(a)



(b)

Fig.5.16. Carico di rottura a trazione e modulo elastico per compositi con il 20% in fibra di vetro in funzione del tipo e della percentuale di compatibilizzante

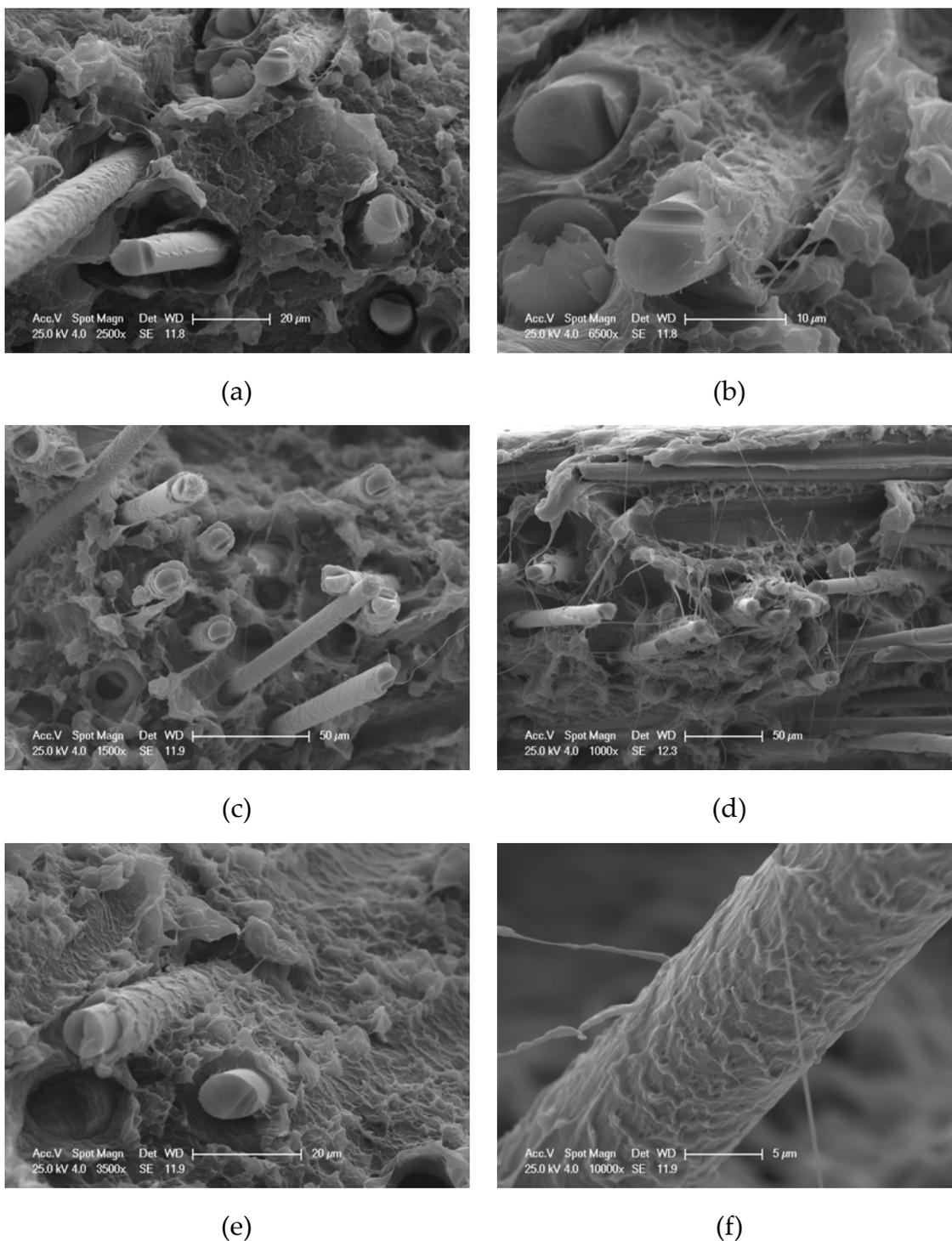
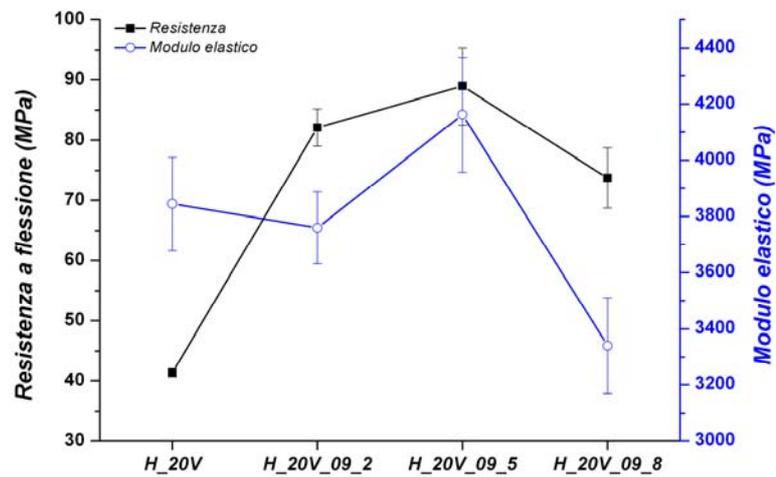


Fig.5.17. Micrografie SEM della superficie di frattura di compositi H_20V_09_5

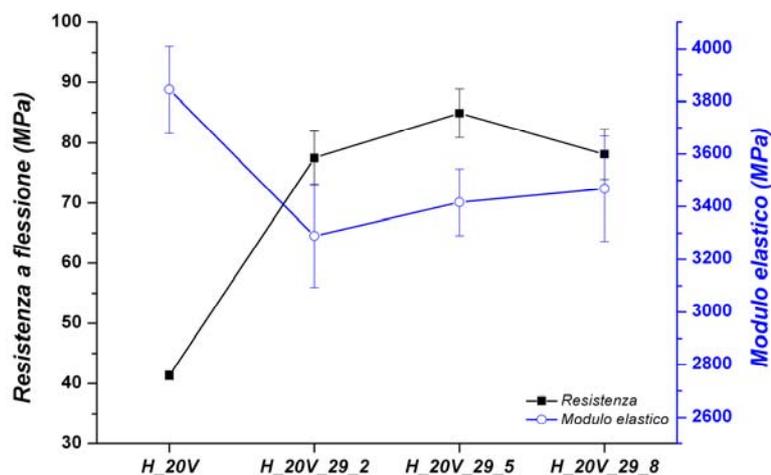
Risultati analoghi sono stati ottenuti anche nel caso del comportamento in flessione, come si può chiaramente notare dalla figura 5.18.

Dall'analisi dei risultati precedenti si evince come il grado di funzionalizzazione, il peso molecolare e la concentrazione del compatibilizzante

rappresentino tre parametri importanti ai fini dell'adesione interfacciale in sistemi HDPE/basalto/vetro. Le proprietà meccaniche dei compositi risultanti sono state influenzate dalle interazioni tra questi tre parametri. Come commento generale, una elevata concentrazione presenta un effetto negativo sulla resistenza interfacciale e sulle proprietà meccaniche mentre il peso molecolare offre un contributo positivo. Nel presente studio non si avevano a disposizione dati sul peso molecolare dei due compatibilizzanti, ma la differenze sono state dedotte dal diverso melt flow rate.



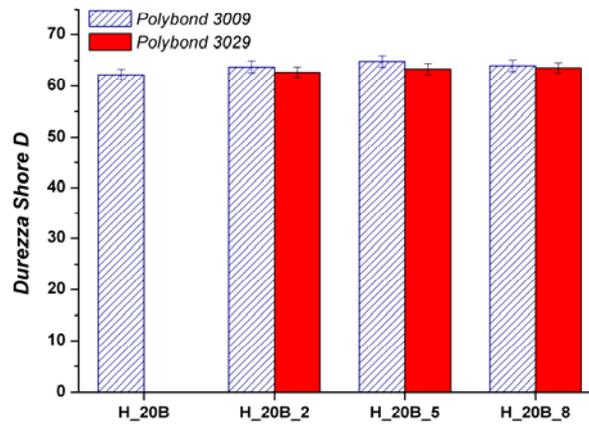
(a)



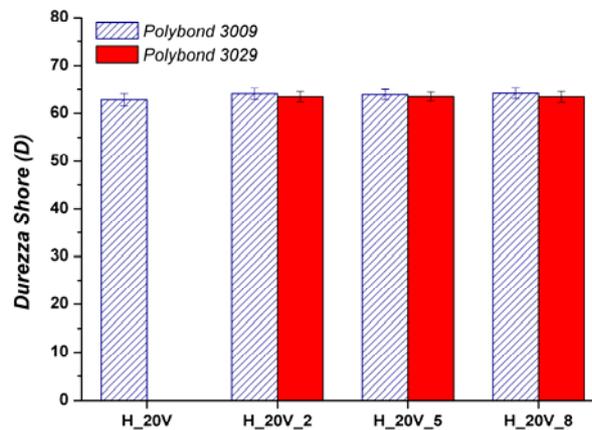
(b)

Fig.5.18. Carico di rottura a flessione e modulo elastico per compositi con il 20% in fibra di vetro in funzione del tipo e della percentuale di compatibilizzante

La combinazione di livello di funzionalizzazione, peso molecolare e concentrazione può pertanto avere un impatto significativo sull'efficienza di accoppiamento. L'agente di accoppiamento con peso molecolare prossimo a quello della matrice vergine, un moderato livello di funzionalizzazione ed una bassa concentrazione offre la combinazione ottimale per migliorare le proprietà meccaniche di tali sistemi. Nel caso in esame, il Polybond 3009 ad una percentuale del 5 % si è rivelata la scelta ottimale [26]. Le prove di durezza hanno evidenziato come l'aggiunta di compatibilizzante non comporti significativi aumenti di durezza rispetto ai compositi con matrice non modificata, sia per le fibre di vetro che per quelle di basalto (figura 5.19).



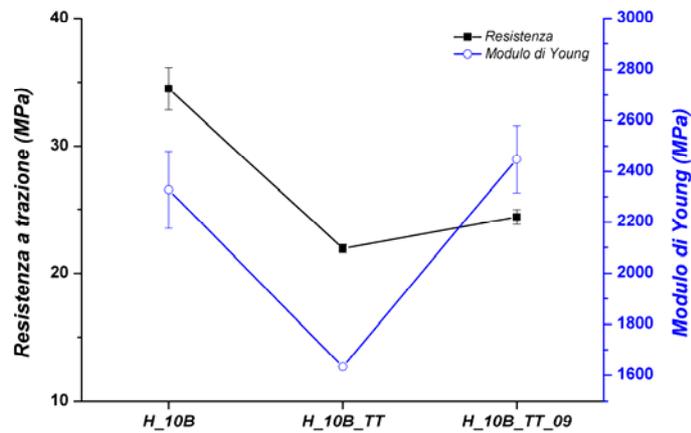
(a)



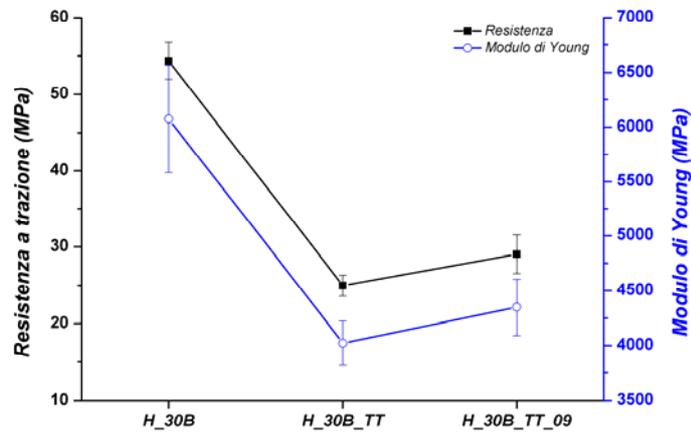
(b)

Fig.5.19. Durezza Shore D in funzione del tipo e del tenore di compatibilizzante per compositi in fibra di basalto (a) e di vetro (b)

Per verificare la possibilità di effetti sinergici tra il sizing commerciale delle fibre ed il promotore di adesione, sono stati effettuati dei test eliminando il sizing e aggiungendo il promotore ottimale individuato nel corso della precedente sperimentazione, vale a dire il Polybond 3009 al 5 %. Tali attività sono state effettuate su compositi al 10 e al 30 % in peso di fibre di vetro e di basalto.



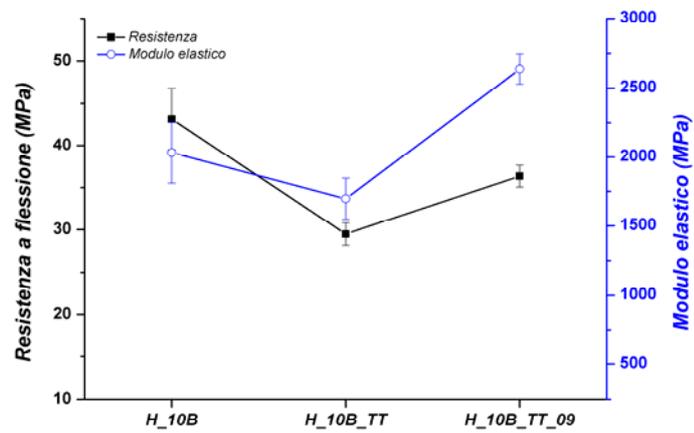
(a)



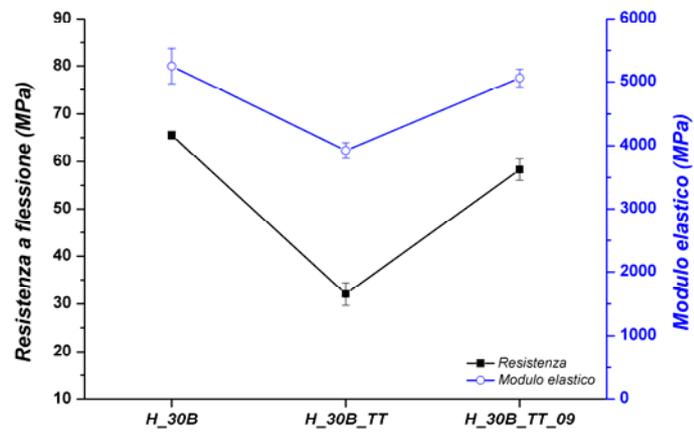
(b)

Fig.5.20. Carico di rottura a trazione e modulo elastico per compositi in fibra di basalto dopo eliminazione del sizing commerciale al (a) 10 % e al (b) 30 % in peso

Nelle figure 5.20 - 5.23 sono riportati i dati relativi ai compositi in fibra di basalto e vetro dopo eliminazione del sizing commerciale. Si può notare come sia per il vetro che per il basalto le proprietà meccaniche a trazione e a flessione si mantengono inferiori a quelle ottenute per i compositi con presenza del sizing. Dai risultati si può concludere come il sizing e il compatibilizzante svolgano un ruolo sinergico e l'effetto combinato che ne risulta sia ottimale ai fini del miglioramento delle proprietà meccaniche.



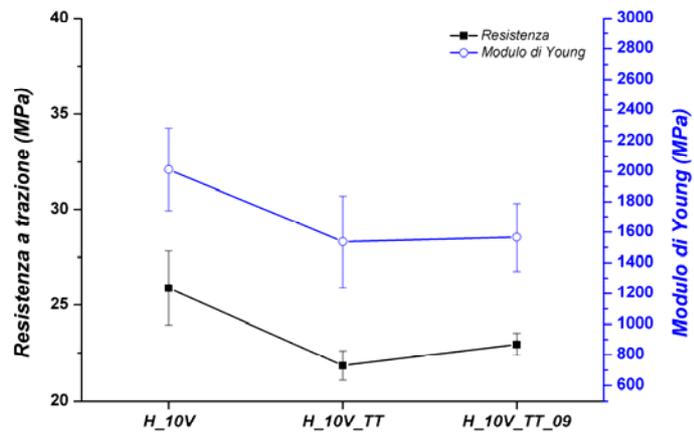
(a)



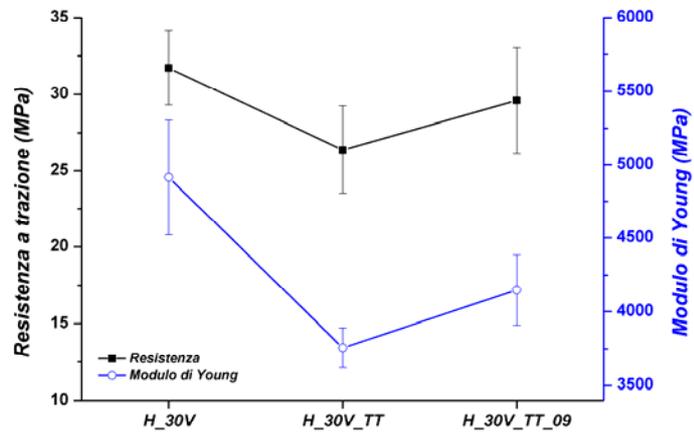
(b)

Fig.5.21. Carico di rottura a flessione e modulo elastico per compositi in fibra di basalto dopo eliminazione del sizing commerciale al (a) 10 % e al (b) 30 % in peso

Nessun miglioramento significativo si è riscontrato nel caso della durezza, come evidente dall'osservazione delle figure 5.24 – 5.25.

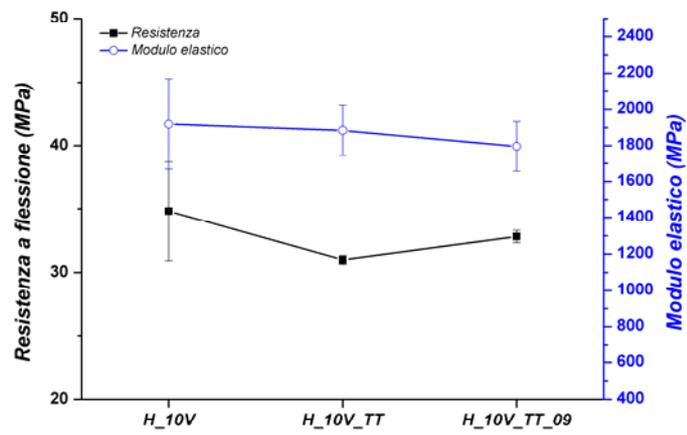


(a)

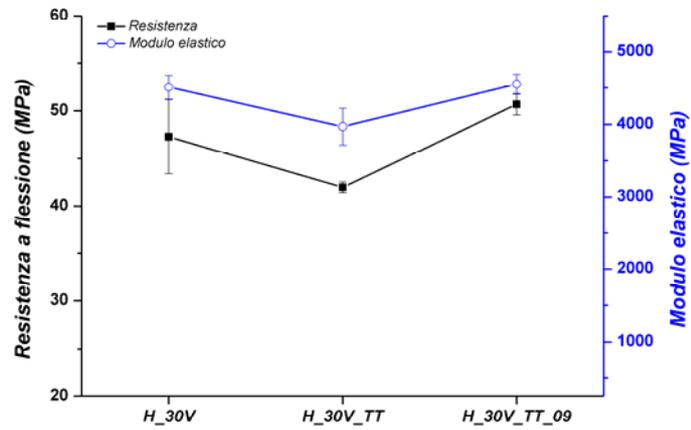


(b)

Fig.5.22. Carico di rottura a trazione e modulo elastico per compositi in fibra di vetro dopo eliminazione del sizing commerciale al (a) 10 % e al (b) 30 % in peso

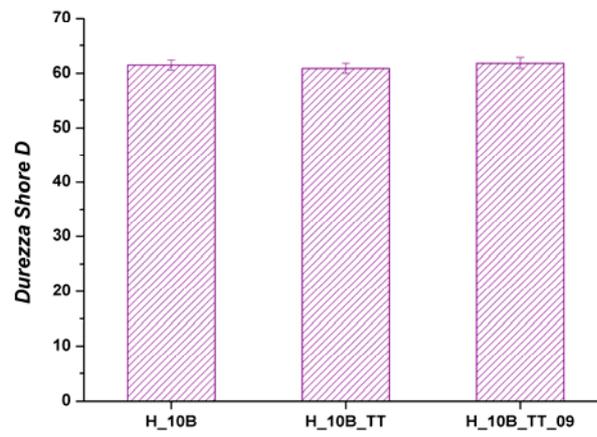


(a)

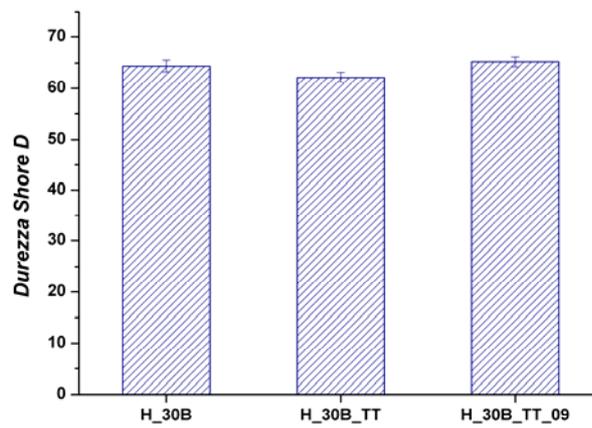


(b)

Fig.5.23. Carico di rottura a flessione e modulo elastico per compositi in fibra di vetro dopo eliminazione del sizing commerciale al (a) 10 % e al (b) 30 % in peso

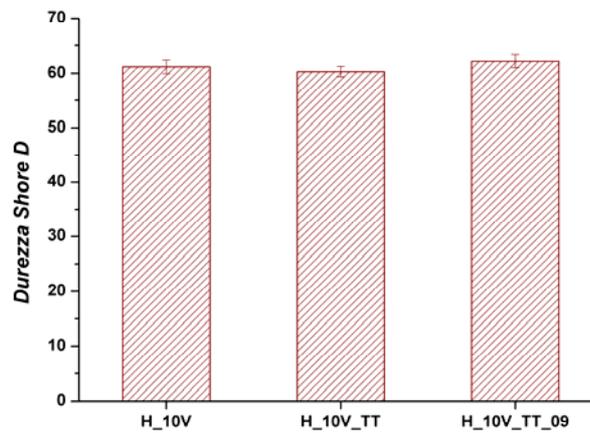


(a)

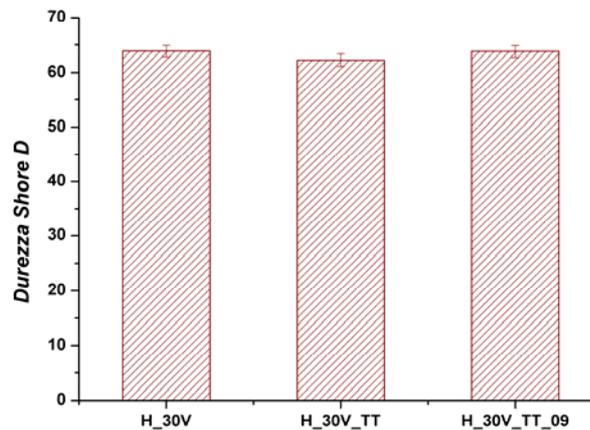


(b)

Fig.5.24. Durezza Shore D per compositi in fibra di basalto dopo eliminazione del sizing commerciale al (a) 10 % e al (b) 30 % in peso



(a)



(b)

Fig.5.25. Durezza Shore D per compositi in fibra di vetro dopo eliminazione del sizing commerciale al (a) 10 % e al (b) 30 % in peso

A conferma dei dati meccanici, la figura 5.26 riporta le micrografie al SEM di un composito al 30 % in peso di fibra di vetro dopo l'eliminazione del sizing. È evidente come l'adesione interfacciale sia completamente diversa da quanto osservato in precedenza, con la presenza di evidenti fenomeni di pull-out (figure 5.26 b e c) e debonding (figura 5.26 a) indicativi di una adesione fibra/matrice non ottimale. Inoltre si è riscontrata una maggiore difficoltà nel raggiungere una distribuzione uniforme ed omogenea delle fibre all'interno

della matrice polimerica a causa della mancanza del sizing commerciale che spesso è una combinazione di diversi agenti tra i quali anche dei lubrificanti che hanno il compito di impedire la formazione di cluster di fibre (figura 5.26 d). Anche il minor grado di dispersione delle fibre può essere all'origine delle inferiori proprietà meccaniche.

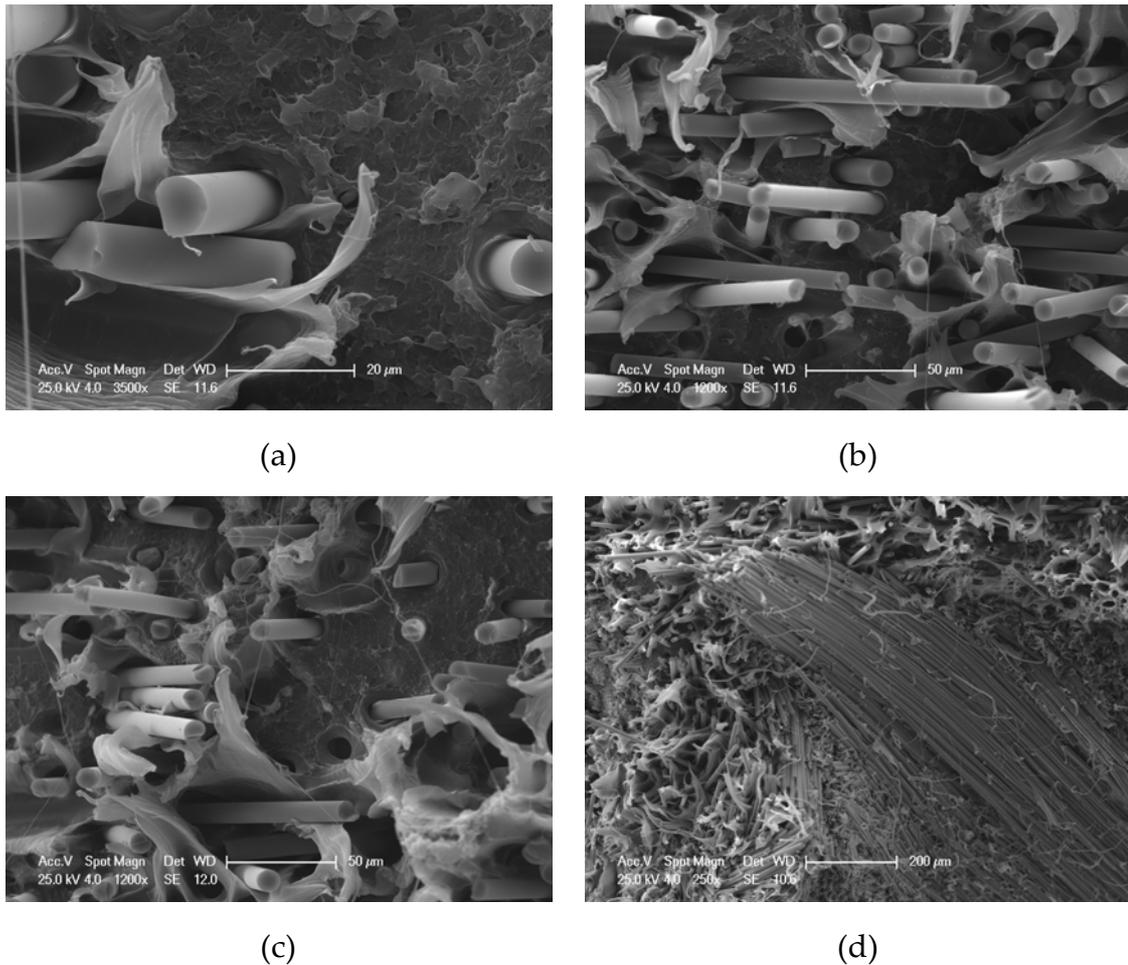
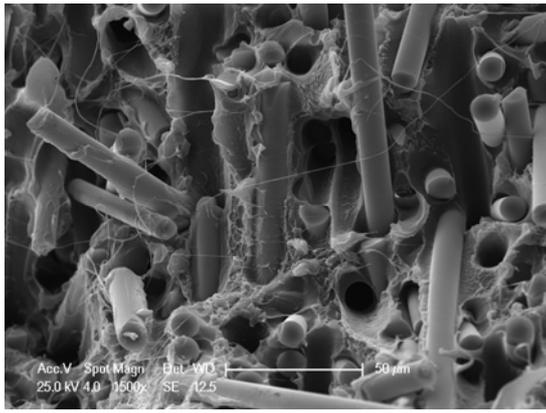
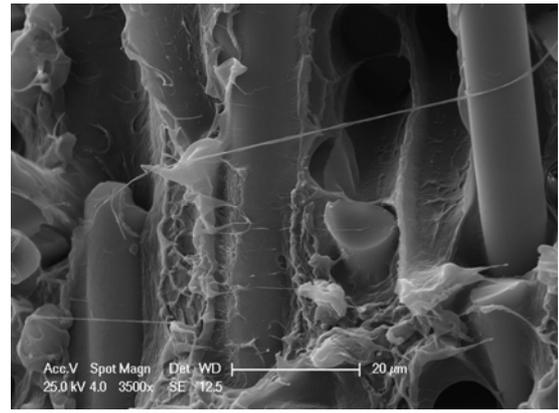


Fig.5.26. Micrografie SEM della superficie di frattura di un composito H_30V_TT

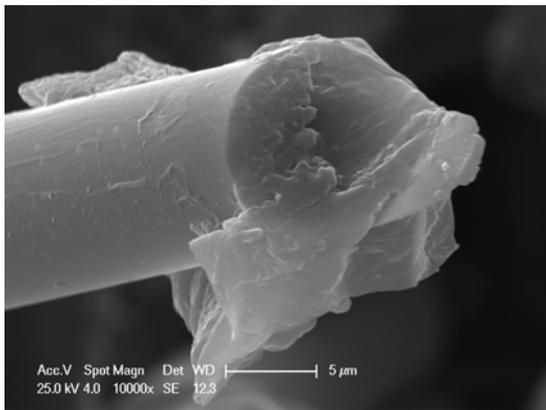
L'aggiunta del compatibilizzante alle fibre prive di sizing commerciale ha comportato un incremento delle proprietà meccaniche anche se inferiore a quanto ottenuto con la combinazione dei due. Tale incremento è ascrivibile alla migliore interfaccia anche se dalle micrografie SEM (figura 5.27) non si è riscontrato lo stesso grado di compatibilità mostrato in precedenza.



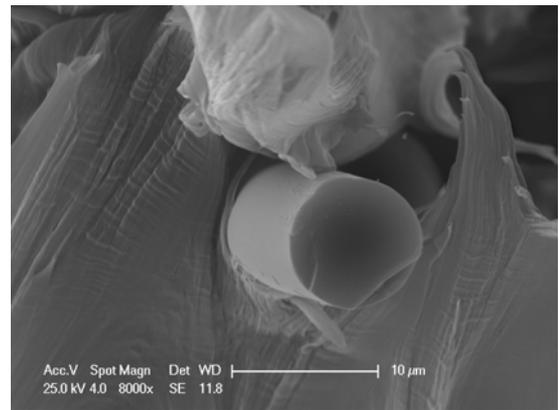
(a)



(b)



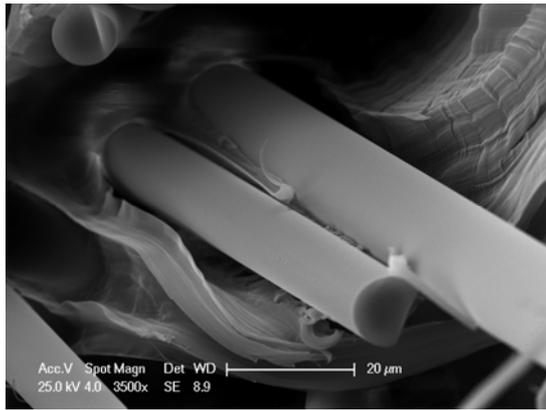
(c)



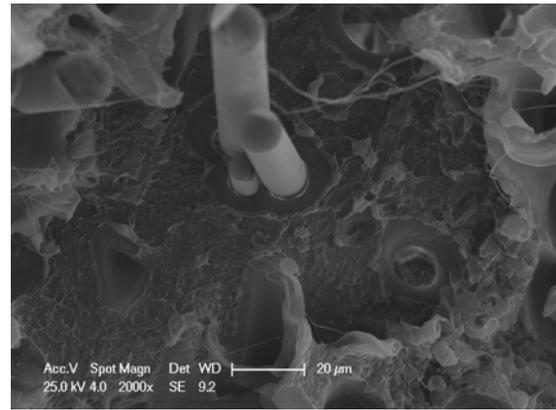
(d)

Fig.5.27. Micrografie SEM della superficie di frattura di un composito H_30V_TT_09

Analoghe considerazioni possono essere fatte per i compositi in fibra di basalto (figura 5.28), passando da una interfaccia non ottimale (figura 5.28 a) ad una interfaccia decisamente migliore (figure 5.28 b - d).



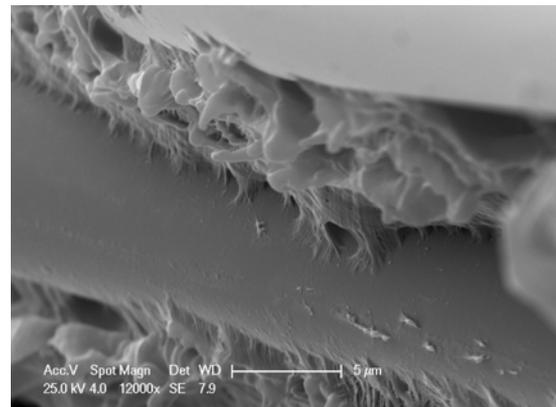
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.5.28. Micrografie SEM della superficie di frattura di un composito (a) H_30B_TT e (b-d) H_30B_TT_09

5.2.2 Compositi in fibra di lino

In figura 5.29 sono riportate le tipiche curve di trazione sforzo-deformazione per i compositi con fibre di lino in funzione del tenore di rinforzo. Ad eccezione del composito con il 10 % di fibre, le percentuali maggiori di rinforzo comportano il passaggio da un comportamento duttile ad uno fragile. Anche per il lino le curve mostrano una deformazione lineare per bassi valori di deformazione, ove la matrice e le fibre si comportano in modo lineare, ed una deformazione non lineare per elevati valori di deformazione che si protrae fino al cedimento ultimo del composito. La deformazione non lineare del composito rappresenta (1) l'inizio di microcricche in prossimità delle estremità delle fibre,

(2) deformazione plastica delle matrici e (3) apertura delle microcricche e loro lenta propagazione attraverso la matrice deformata. Alla fine si verifica la propagazione catastrofica delle cricche sfilando (pull-out) le fibre dalla matrice. La presenza di fibre di lino non trattate comporta un aumento del modulo elastico sia a trazione che a flessione della matrice polimerica vergine, come si evince dalla figura 5.30.

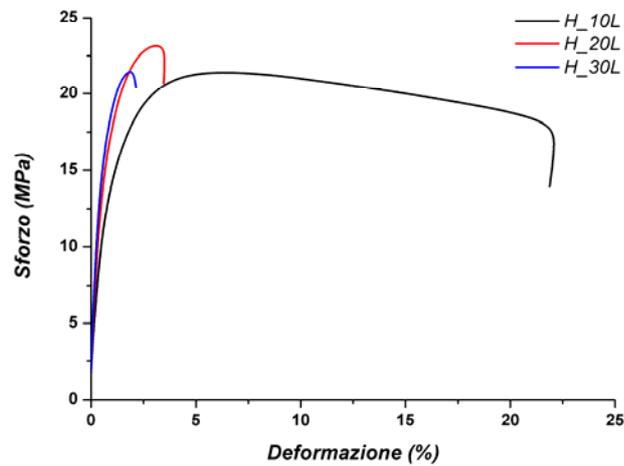
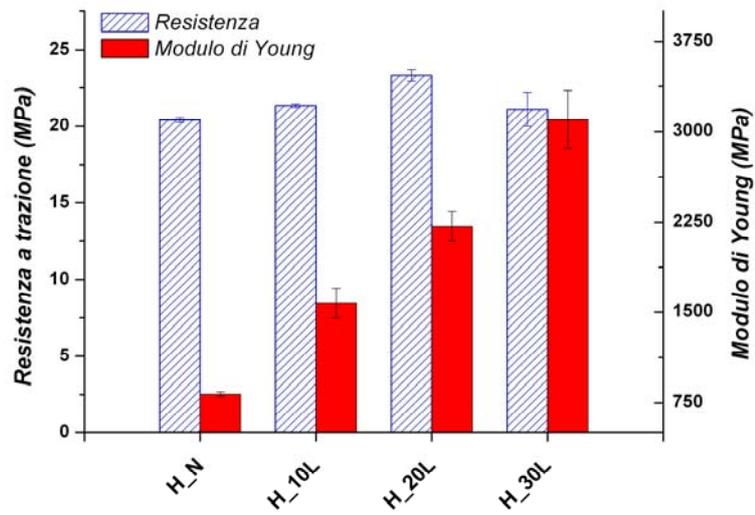
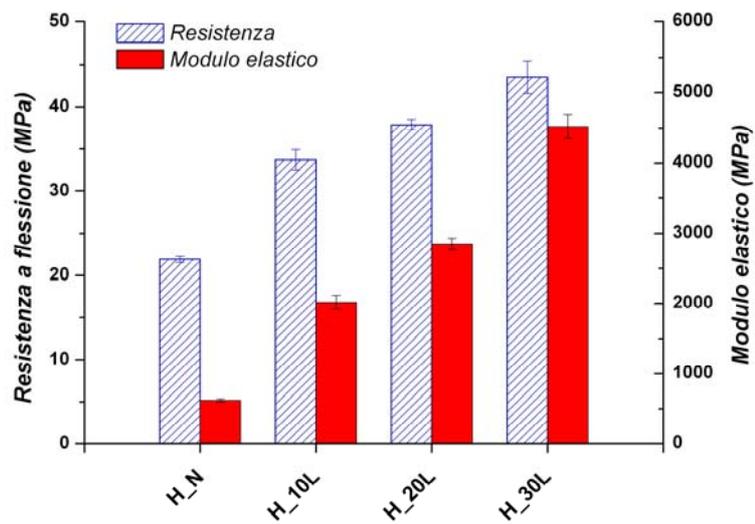


Fig.5.29. Tipiche curve di trazione sforzo-deformazione per compositi con tenore di fibre di lino variabile



(a)



(b)

Fig.5.30. Carico di rottura e modulo elastico in funzione del tenore di fibre per compositi in fibra di lino a trazione (a) e a flessione (b)

Anche per il lino, mentre il modulo elastico aumenta linearmente con il tenore di fibre, il carico di rottura aumenta meno marcatamente e sembra manifestare un massimo in corrispondenza del 20 % in peso [27]. Nel caso della resistenza a flessione invece si è registrato un aumento significativo al crescere del tenore di

fibre ascrivibile al complesso stato di sollecitazione che caratterizza tale tipologia di prova meccanica [28].

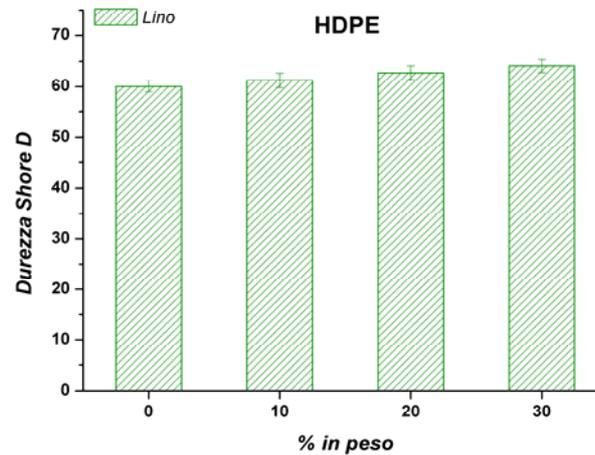


Fig.5.31. Durezza Shore D in funzione del tenore di fibre di lino

L'aggiunta di fibre di lino non ha inoltre influenzato in modo significativo la durezza del polietilene (figura 5.31).

La bassa adesione interfacciale tra le fibre di lino idrofile e la matrice polimerica idrofoba deve essere alla base delle non ottimali proprietà resistenziali in trazione. Tale ipotesi è confermata dalle osservazioni al microscopio elettronico, come riportato in figura 5.32.

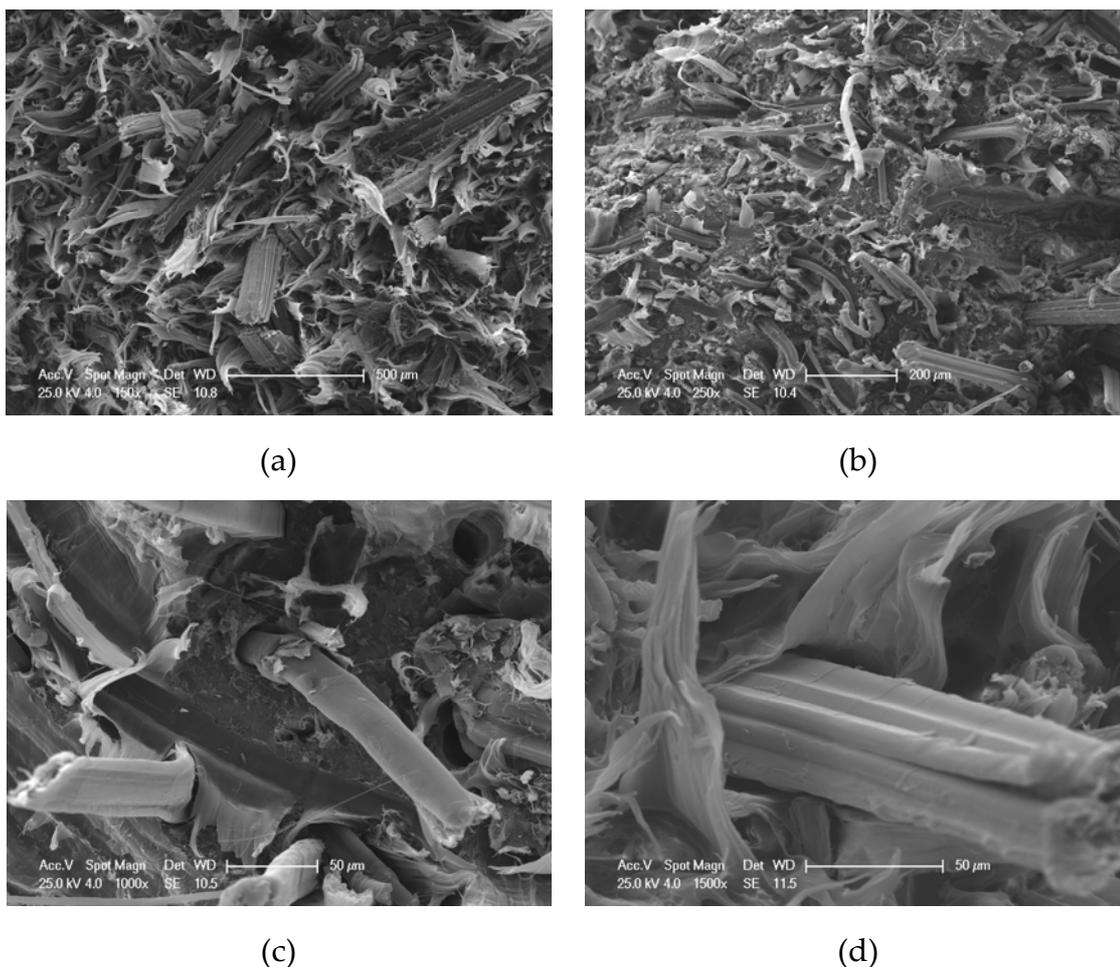


Fig.5.32. Micrografie SEM della superficie di frattura di compositi in fibra di lino al 20 % (a-c) e al (d) 30 %

Sono evidenti estesi fenomeni di pull-out e debonding anche se si nota una elevata separazione delle fibre tecniche in fibre elementari che potrebbe aver aumentato il rapporto di forma delle fibre bilanciando la non ottimale adesione interfacciale e causando la non diminuzione delle proprietà meccaniche rispetto alla matrice vergine.

Una forte adesione all'interfaccia è necessaria per avere un efficace trasferimento degli sforzi e distribuzione del carico attraverso l'interfaccia [29,30]. In questo caso, al fine di migliorare le proprietà meccaniche dei compositi, si deve aumentare la compatibilità tra le fibre e la matrice. La formazione di un' interfase tra la fase lignocellulosica e il polimero, con le macromolecole polimeriche legate alle fibre, rappresenta probabilmente la

migliore soluzione al problema. Anche in questo caso si è cercato di aumentare l'adesione interfacciale mediante l'aggiunta di un compatibilizzante (Polybond 3009) a due diverse percentuali in peso, rispettivamente il 2 e il 5 %. In figura 5.33 è rappresentato schematicamente il meccanismo di adesione tra il polietilene compatibilizzato e le fibre cellulosiche.

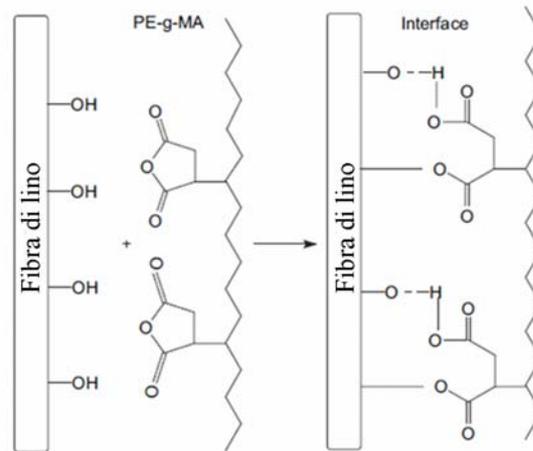
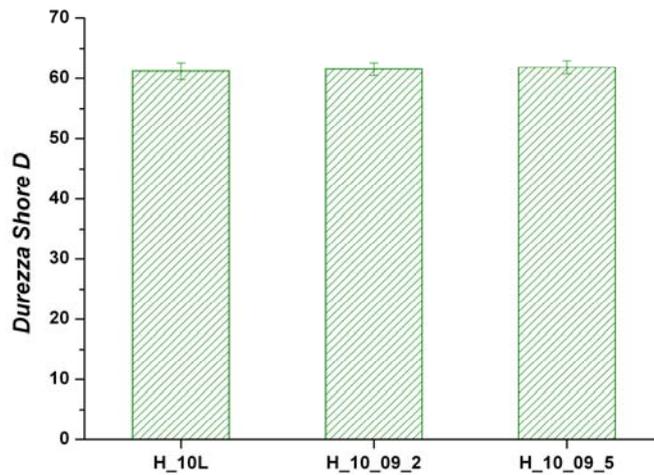
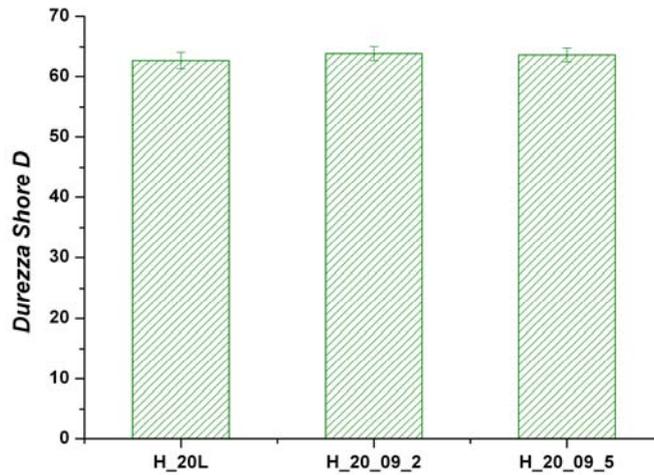


Fig.5.33. Rappresentazione schematica della reazione all'interfaccia tra la fibra di lino e PE-g-MA

I risultati di questa attività sono mostrati nelle figure 5.34 – 5.36. Come per il vetro e il basalto, la presenza del compatibilizzante non sembra influenzare la durezza dei compositi risultanti (figura 5.34).



(a)

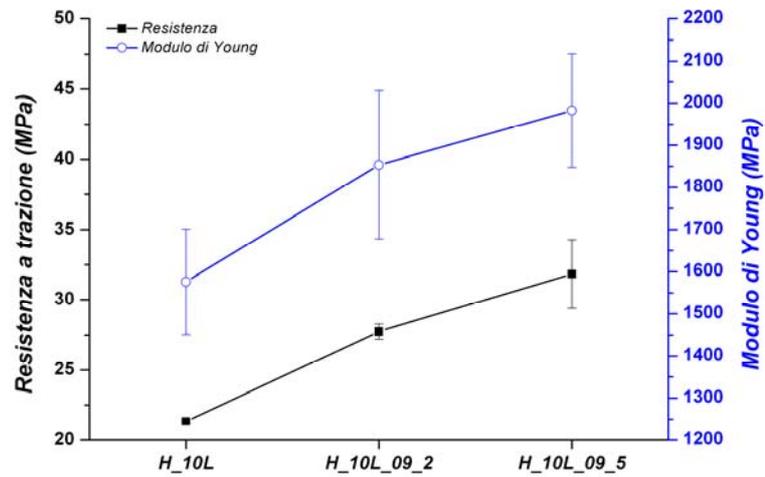


(b)

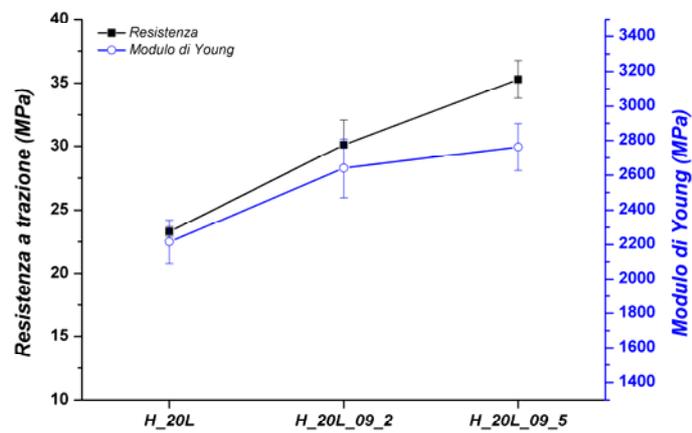
Fig.5.34. Durezza Shore D in funzione del tenore di compatibilizzante per compositi al 10 % (a) e al (b) 20% in peso di fibre di lino

Dall'osservazione delle figure si evince il ruolo positivo svolto dal compatibilizzante nell'aumentare significativamente sia il carico di rottura che il modulo elastico, confermando i risultati ottenuti in altri studi [28,31]. In genere il modulo elastico è il parametro che risente di meno dell'aggiunta del compatibilizzante mantenendosi pressoché costante, anche se esistono studi in letteratura che confermano i risultati ottenuti nel presente lavoro di tesi

[28,31,32]. Nelle figure 5.37 – 5.38 è possibile trovare evidenza sperimentale della migliore adesione interfacciale tra la fibra di lino e la matrice polimerica.

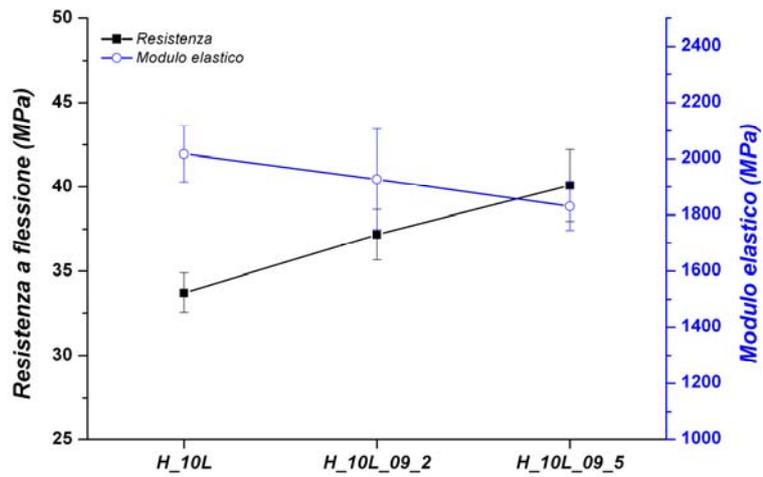


(a)

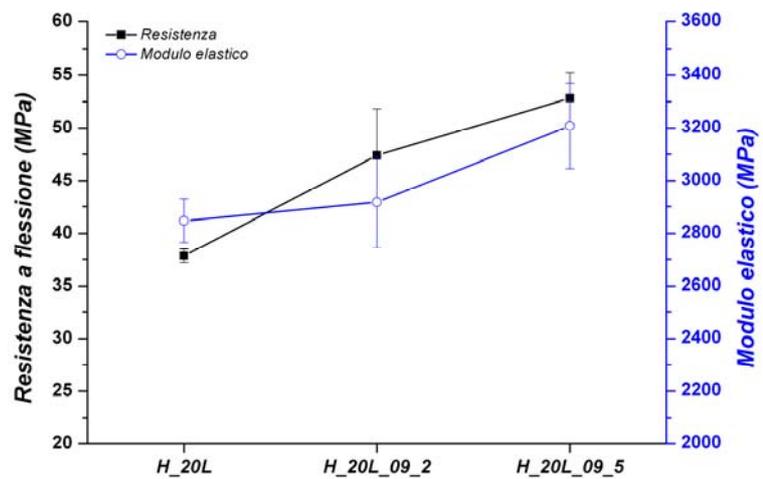


(b)

Fig.5.35. Resistenza a trazione e modulo elastico in funzione del tenore di compatibilizzante per compositi in fibra di lino



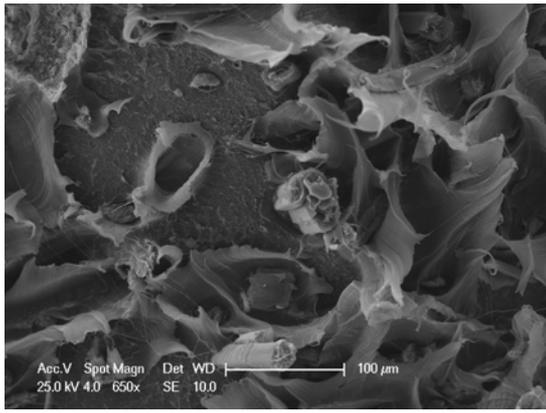
(a)



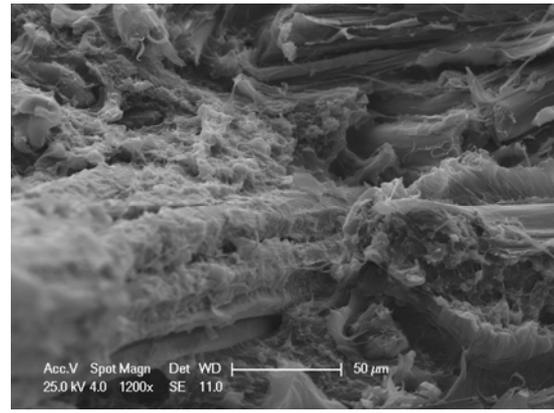
(b)

Fig.5.36. Resistenza a flessione e modulo elastico in funzione del tenore di compatibilizzante per compositi in fibra di lino

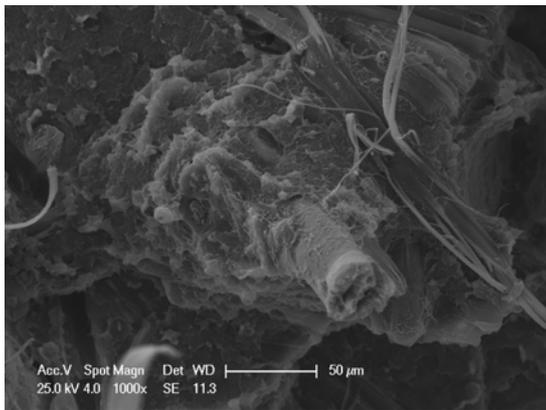
Non sono più visibili fenomeni di debonding e anche l'estensione del pull-out è notevolmente ridotta con fibre che risultano essere completamente avvolte dalla matrice polimerica.



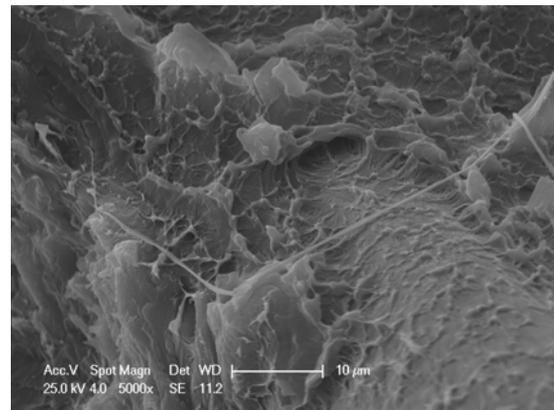
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.5.37. Micrografie SEM della superficie di frattura di compositi in fibra di lino al 10 % compatibilizzati con Polybond 3009 al 5 %

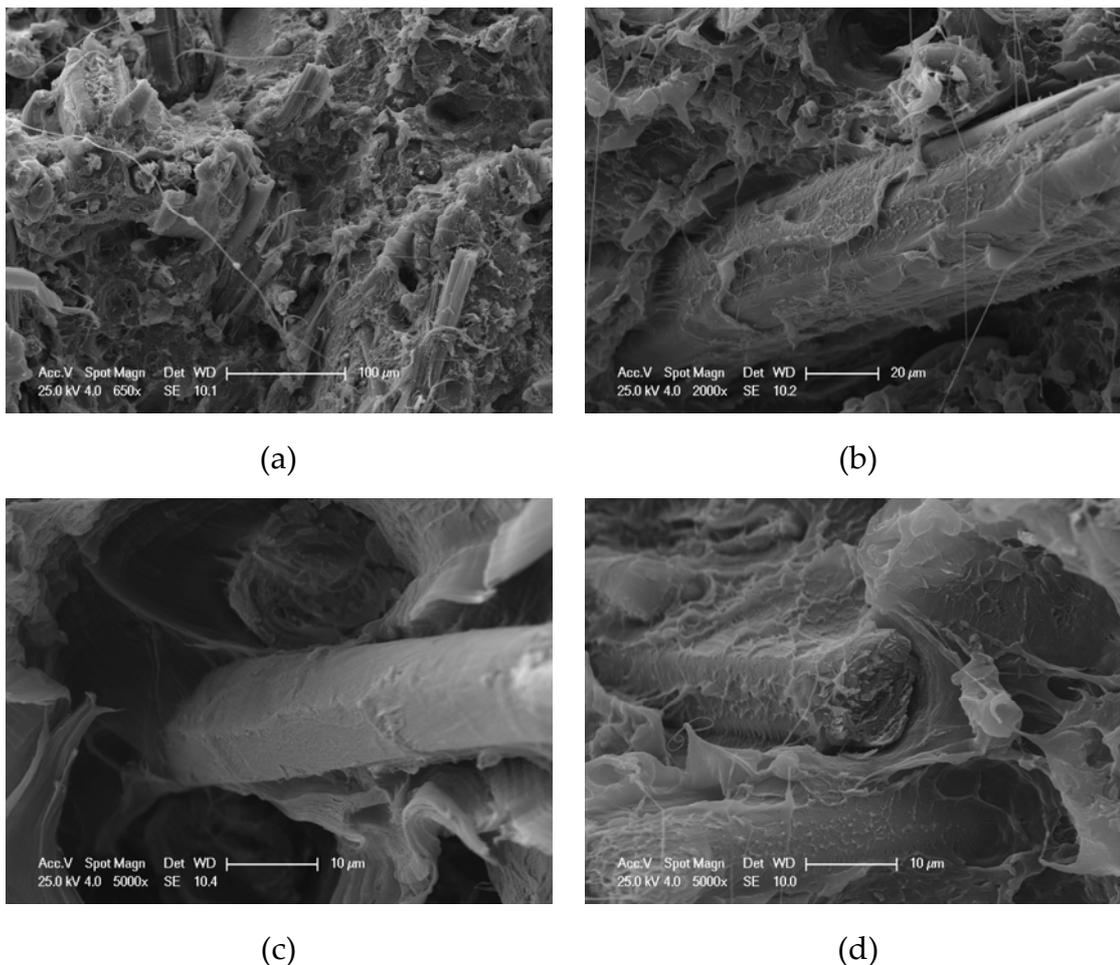


Fig.5.38. Micrografie SEM della superficie di frattura di compositi in fibra di lino al 20 % compatibilizzati con Polybond 3009 al 5 %

5.2.3 Compositi ibridi in fibra di lino e basalto

Mediante ibridizzazione è possibile raggiungere un compromesso tra le prestazioni e i costi dei materiali compositi che non sarebbe ottenibile utilizzando una sola tipologia di fibra. Scegliendo opportunamente i rinforzi e la tecnologia produttiva è perciò possibile ingegnerizzare il materiale per farlo rispondere al meglio alle esigenze di progetto con indubbi vantaggi sotto il profilo economico. Molti studi hanno riportato come l'ibridizzazione delle fibre naturali (juta, sisal, farina di legno, bambù, ananas) con fibre di vetro sia in matrici termoidurenti che termoplastiche abbia comportato un aumento delle prestazioni dei compositi risultanti [33–39]. Nel presente lavoro di tesi si è

cercato di sviluppare compositi in polietilene ad alta densità di elevate prestazioni utilizzando fibre di lino e di basalto come rinforzo in vista di possibili applicazioni semi-strutturali, come ad esempio nel settore automobilistico.

Le curve sforzo-deformazione per i compositi ibridi testati in trazione sono riportate nella figura 5.39. Anche i compositi ibridi si comportano in modo macroscopicamente fragile. Il modulo elastico e la resistenza del polietilene ad alta densità aumentano in seguito all'introduzione delle fibre di rinforzo. La resistenza del composito aumenta all'aumentare del tenore di fibre di basalto mostrando un massimo per 25 % in peso di basalto, comportamento questo ascrivibile alla maggiore resistenza delle fibre di basalto rispetto a quelle di lino. Anche la deformazione a rottura dei compositi ibridi diminuisce all'aumentare del tenore di fibre di basalto a causa della natura fragile delle fibre di basalto rispetto a quelle di lino.

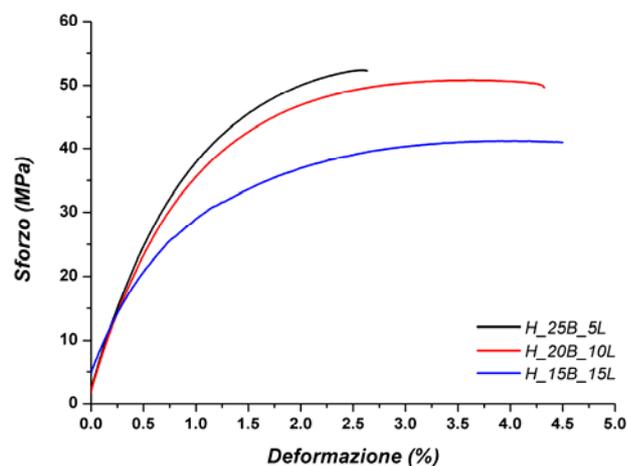


Fig.5.39. Tipiche curve sforzo-deformazione a trazione per compositi ibridi basalto/lino

Le proprietà meccaniche dei compositi ibridi sono riassunte nelle figure 5.40 - 5.41. Il contenuto totale di fibre nei compositi è stato mantenuto pari al 30 % in peso con un tenore di basalto variabile da 0 a 25 % in peso. Tutti i compositi

contengono 5 % in peso di Polybond 3009 per migliorare la compatibilità interfacciale tra fibra e matrice. È interessante notare come nel caso della flessione ci sia un effetto positivo dell'ibridizzazione basalto/lino con un migliore comportamento sia in termini di modulo elastico che di carico di rottura rispetto ai compositi con fibre di basalto non compatibilizzate. Tale comportamento deve essere interpretato in termini dei complessi fenomeni che si verificano durante lo stampaggio a iniezione con interazioni tra fibre di lino e di basalto [40] e al complesso stato di sollecitazione esistente in una flessione a tre punti.

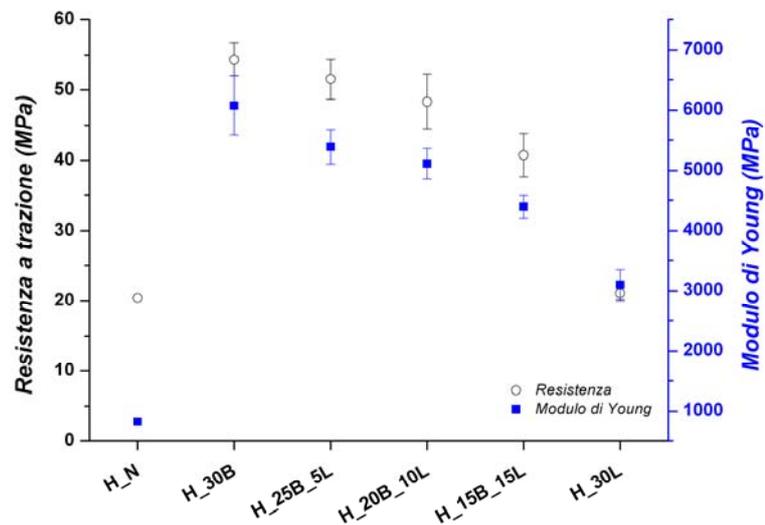


Fig.5.40. Effetto del rapporto basalto/lino sulla resistenza a trazione e sul modulo di Young dei compositi ibridi

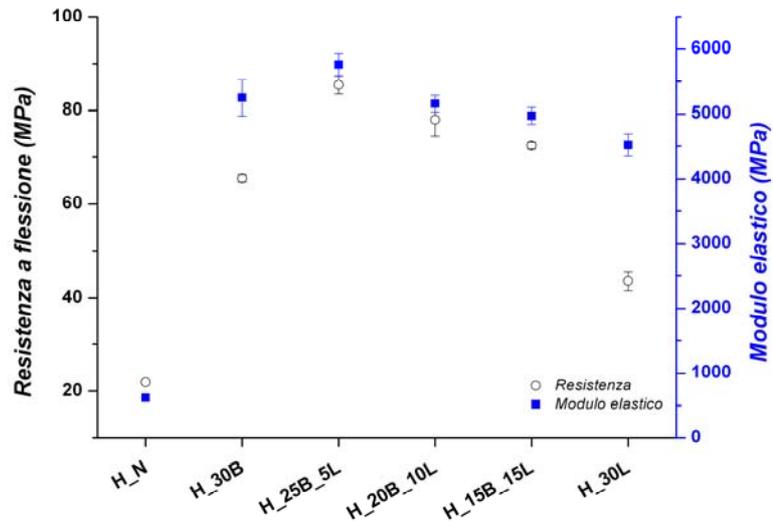


Fig.5.41. Effetto del rapporto basalto/lino sulla resistenza a flessione e sul modulo di elastico dei compositi ibridi

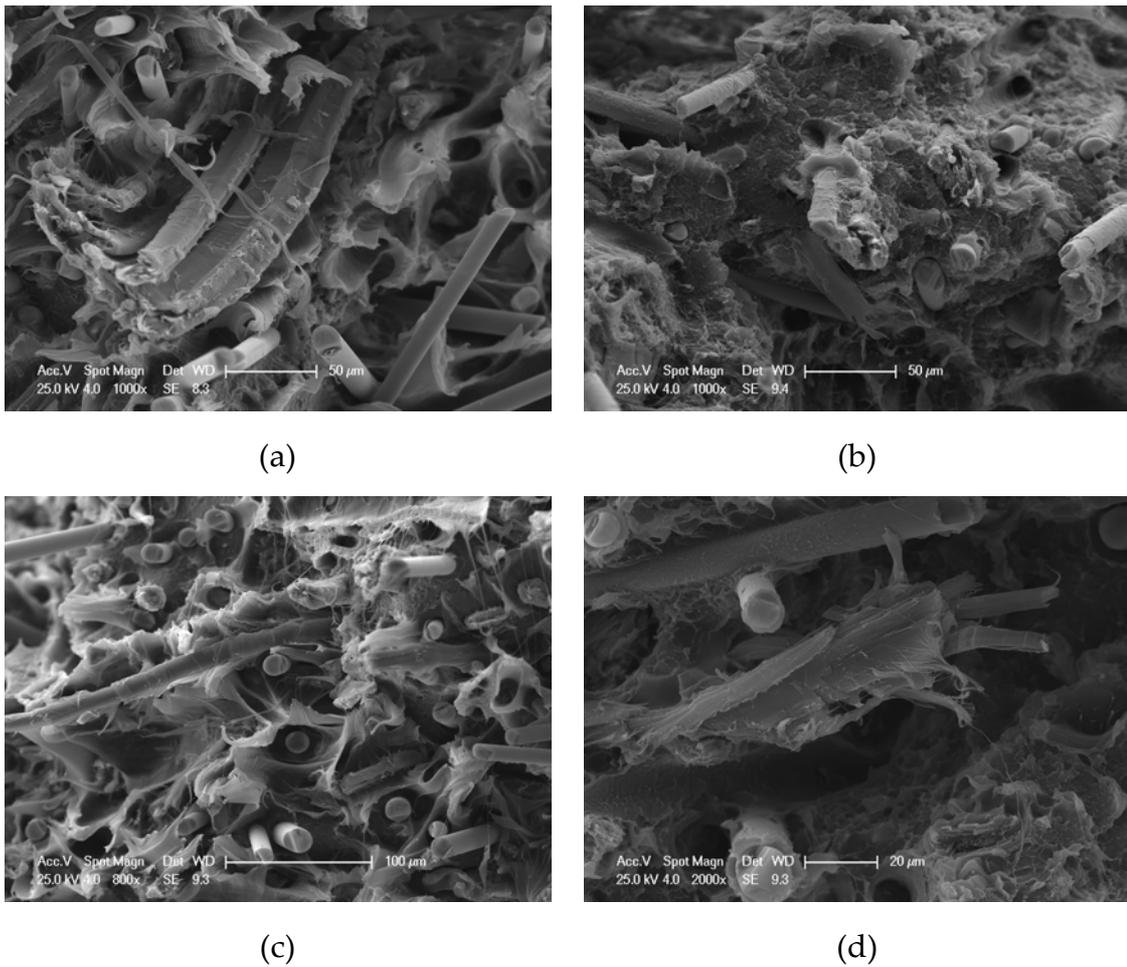


Fig.5.42. Micrografie SEM della superficie di frattura di compositi ibridi basalto/lino: (a-b) H_20B_10L; (c-d) H_15B_15L

In figura 5.42 si può notare sia come le fibre di basalto e di lino siano intimamente miscelate e disperse all'interno della matrice polimerica sia come si sia realizzata una efficace compatibilità interfacciale che giustifica i dati meccanici ottenuti.

Un effetto positivo dell'ibridizzazione basalto/lino è stato osservato anche per la durezza, come riportato in figura 5.43, con un massimo per l'ibrido con 25 % di fibre di basalto e 5 % di fibre di lino.

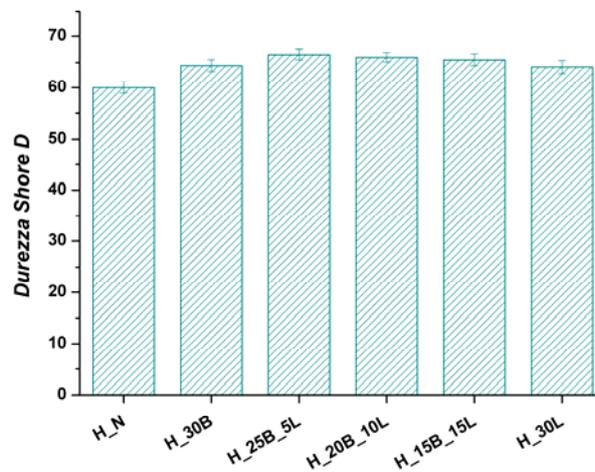


Fig.5.43. Durezza Shore D per i compositi ibridi basalto/lino

5.3 Compositi in matrice di polipropilene (PP)

Per verificare la possibilità di sostituire le fibre di vetro con quelle di basalto come rinforzo in matrici termoplastiche, è stato analizzato il comportamento meccanico a trazione e a flessione al variare del contenuto in peso di fibre fino ad un massimo del 40 %. Le fibre sono state utilizzate come ricevute dal fornitore e non si è provveduto a modificare la matrice polimerica con promotori di adesione. Il polipropilene ha mostrato un comportamento duttile (figura 5.44) che si è ridotto progressivamente in seguito all'introduzione delle fibre di vetro e di basalto (figure 5.45 – 5.46).

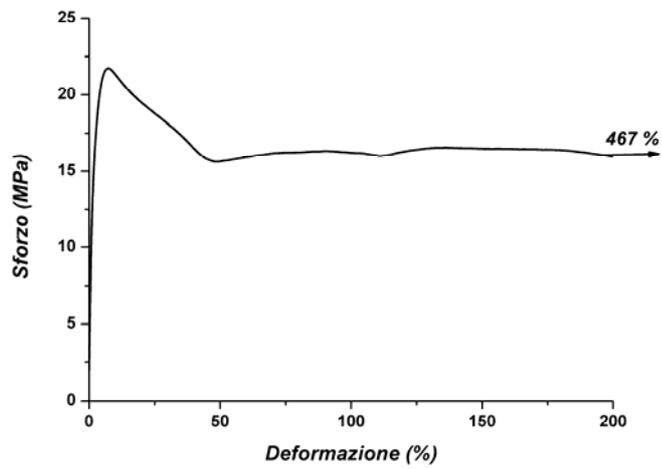


Fig.5.44. Tipica curva di trazione sforzo-deformazione per il polipropilene

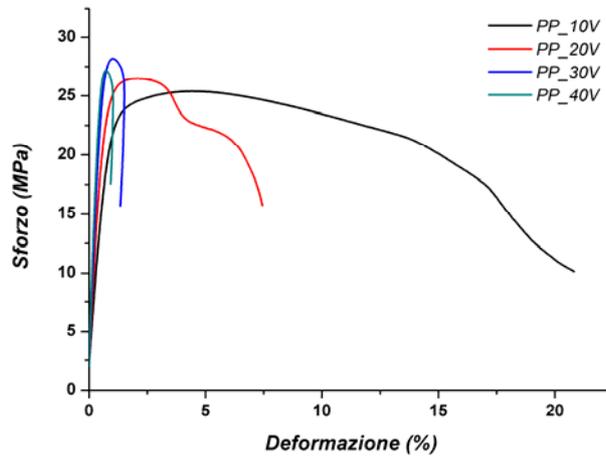


Fig.5.45. Tipiche curve di trazione sforzo-deformazione per compositi in fibra di vetro al variare del tenore di rinforzo

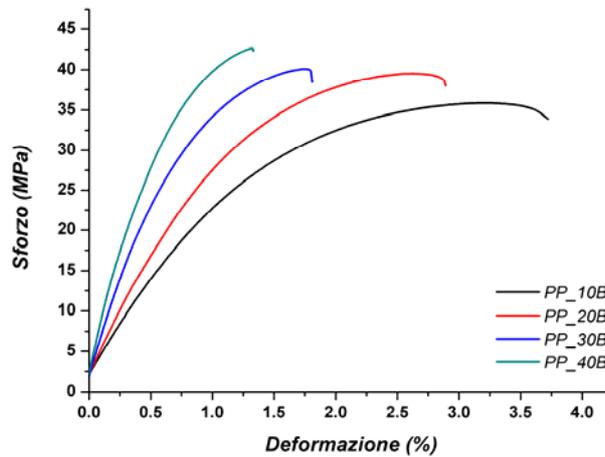


Fig.5.46. Tipiche curve di trazione sforzo-deformazione per compositi in fibra di basalto al variare del tenore di rinforzo

Dal confronto dei dati meccanici (figure 5.47 – 5.50) emerge come le fibre di basalto abbiano comportato un sostanziale aumento delle proprietà resistenziali sia a trazione che a flessione rispetto alle fibre di vetro. La rigidezza del polipropilene è stata decisamente influenzata dall’aggiunta del rinforzo con valori sostanzialmente molto simili tra le due tipologie di rinforzo.

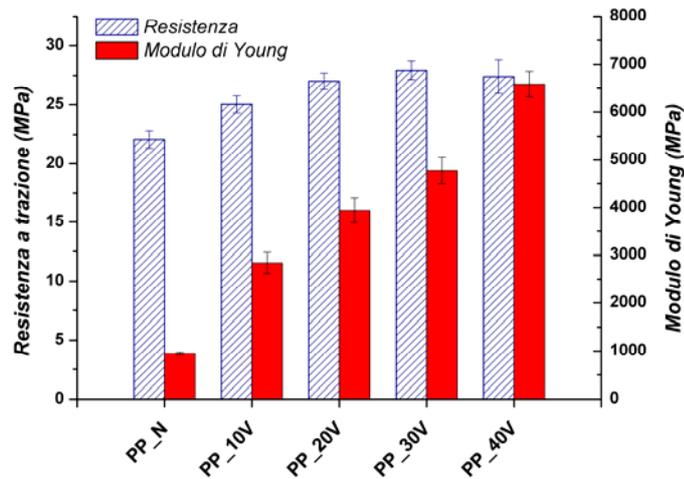


Fig.5.47. Carico di rottura a trazione e modulo elastico in funzione del tenore di fibra di vetro

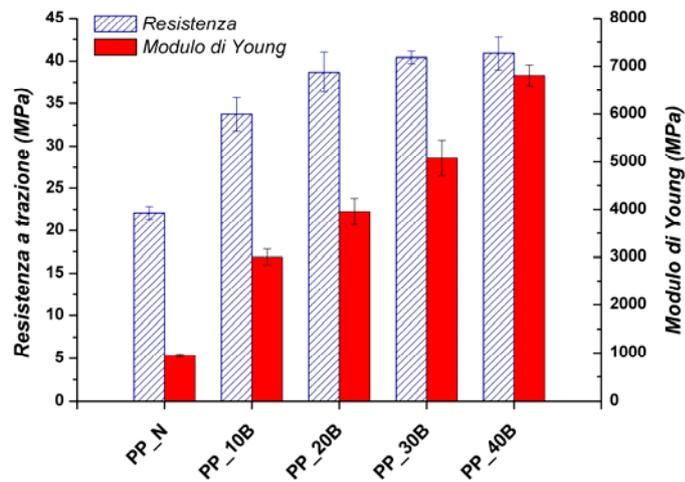


Fig.5.48. Carico di rottura a trazione e modulo elastico in funzione del tenore di fibra di basalto

Il ridotto aumento della resistenza causato dalle fibre di vetro rispetto al basalto può essere ascritto alla diversa compatibilità interfacciale frutto del sizing commerciale applicato alle fibre.

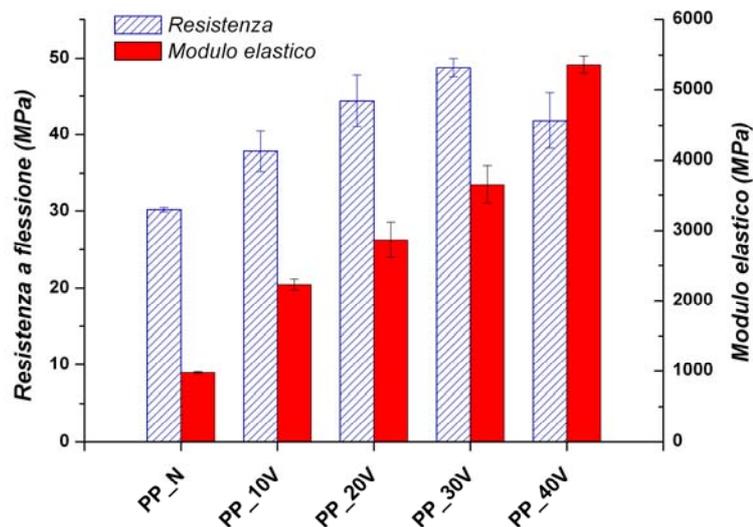


Fig.5.49. Carico di rottura a flessione e modulo elastico in funzione del tenore di fibra di vetro

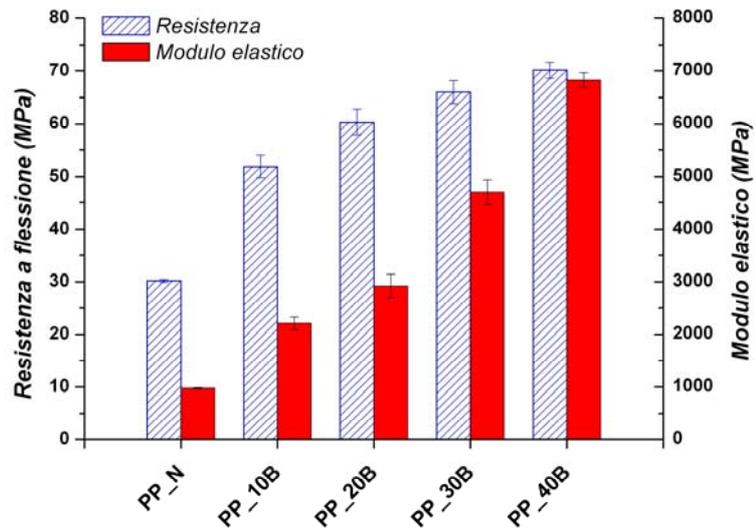


Fig.5.50. Carico di rottura a flessione e modulo elastico in funzione del tenore di fibra di basalto

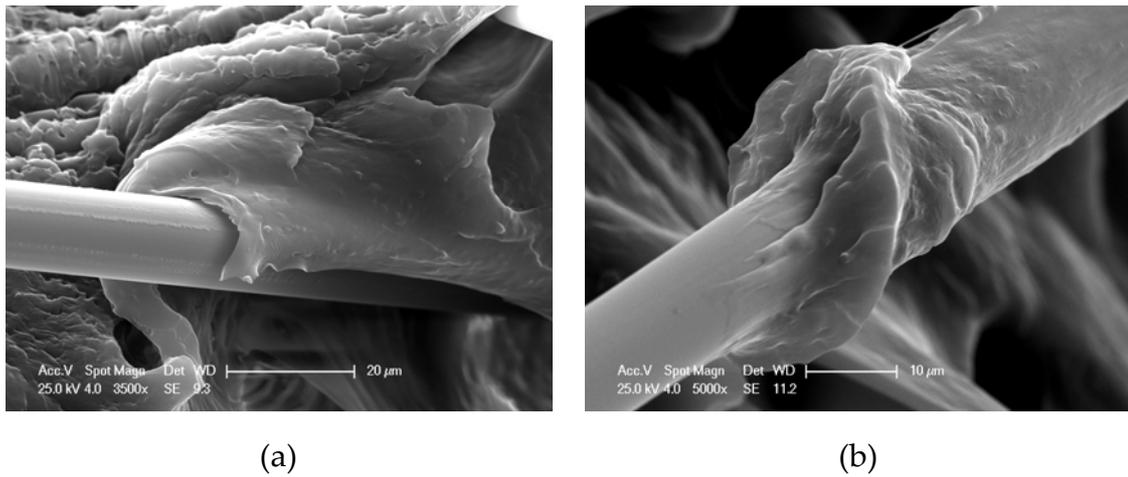


Fig.5.51. Micrografie SEM della superficie di frattura di compositi in fibra di (a) vetro e di (b) basalto

Anche la durezza, sebbene influenzata in misura minore rispetto al modulo e al carico di rottura, appare migliore nel caso dei compositi in fibra di basalto (figura 5.52).

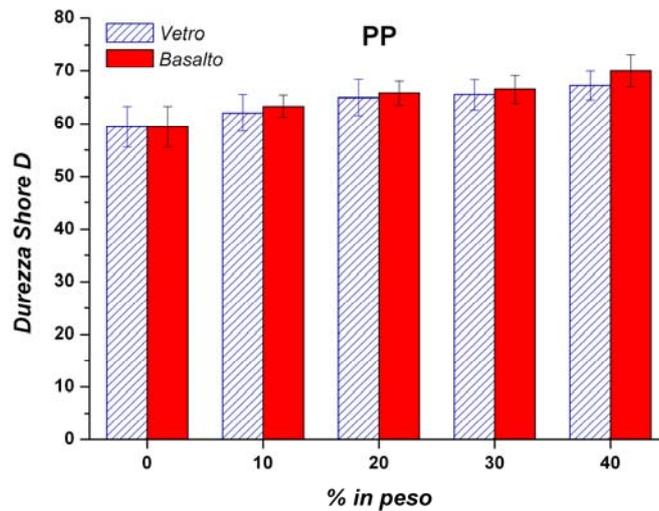


Fig.5.52. Durezza Shore D per compositi in fibra di vetro e basalto al variare del tenore di rinforzo

5.4 Compositi in matrice di acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS)

L'ultimo confronto tra l'efficacia di rinforzo delle fibre di basalto e di vetro ha riguardato i compositi in matrice ABS. Le curve di trazione dei compositi sono riportate nella figura 5.53 mentre nelle figure 5.54 – 5.57 è possibile apprezzare il confronto tra le proprietà meccaniche ricavate dalle prove di trazione e di flessione.

Nel caso dell'ABS le migliori prestazioni, soprattutto in termini di carico di rottura a trazione e a flessione, sono garantite dalla fibra di vetro in virtù della migliore adesione interfacciale. Anche la durezza sembra seguire la stessa tendenza del carico di rottura (figura 5.58).

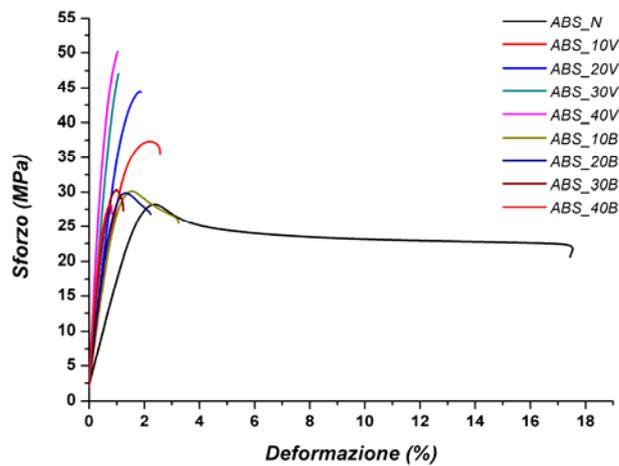


Fig.5.53. Tipiche curve sforzo-deformazione a trazione per compositi in fibra di vetro e basalto al variare del tenore di rinforzo

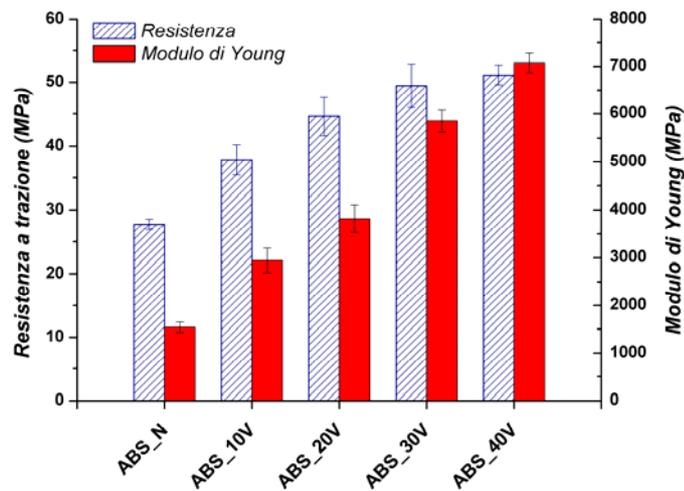


Fig.5.54. Carico di rottura a trazione e modulo elastico in funzione del tenore di fibra di vetro

Dalle figure 5.59 – 5.60 il comportamento fragile della matrice risulta evidente come la presenza di esteso pull-out sia per le fibre di basalto che per quelle di vetro. Nel caso delle fibre di vetro però l'interfaccia appare migliore (figure 5.60 c - d), a sostegno delle migliori proprietà meccaniche dei relativi compositi.

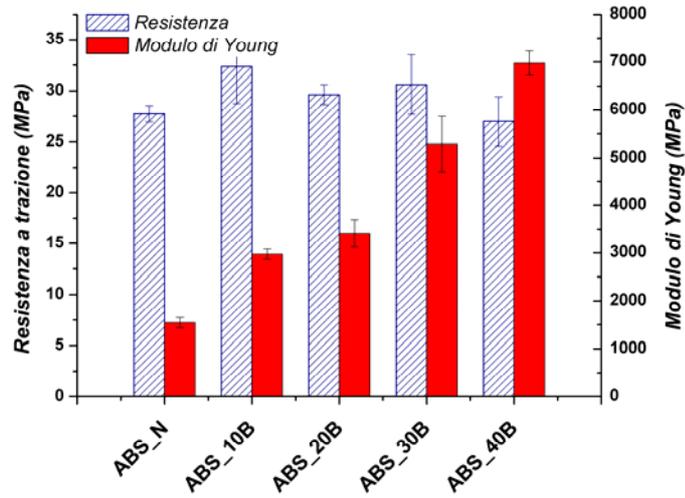


Fig.5.55. Carico di rottura a trazione e modulo elastico in funzione del tenore di fibra di basalto

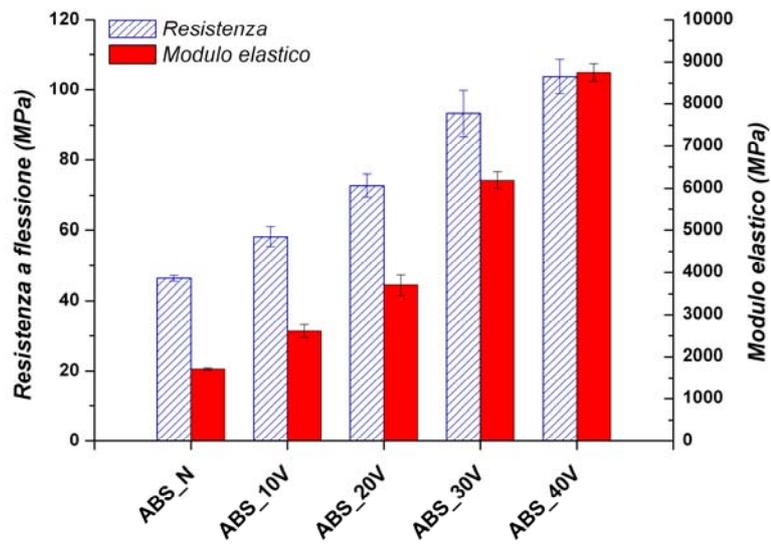


Fig.5.56. Carico di rottura a flessione e modulo elastico in funzione del tenore di fibra di vetro

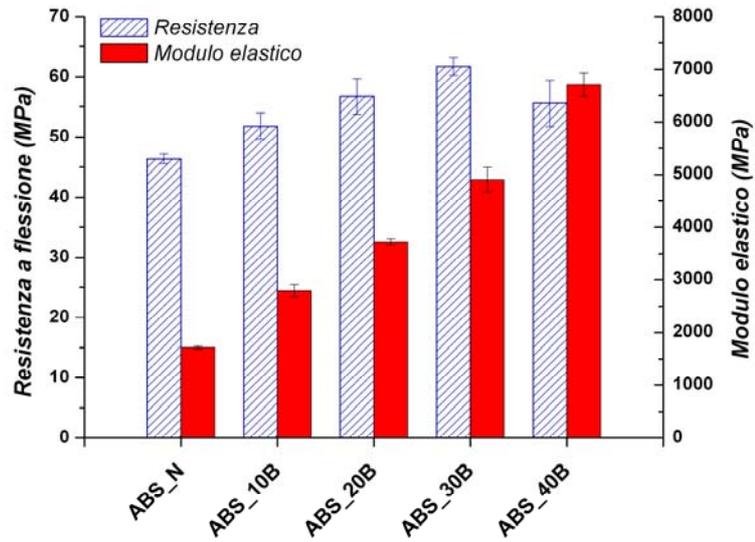


Fig.5.57. Carico di rottura a flessione e modulo elastico in funzione del tenore di fibra di basalto

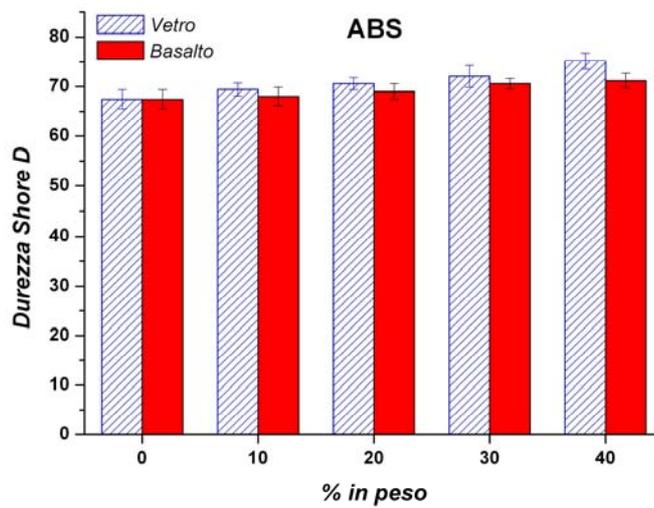
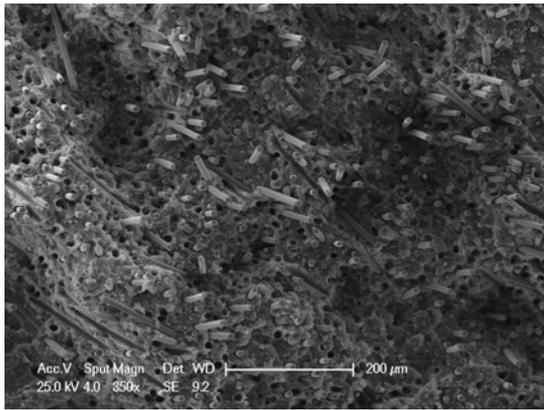
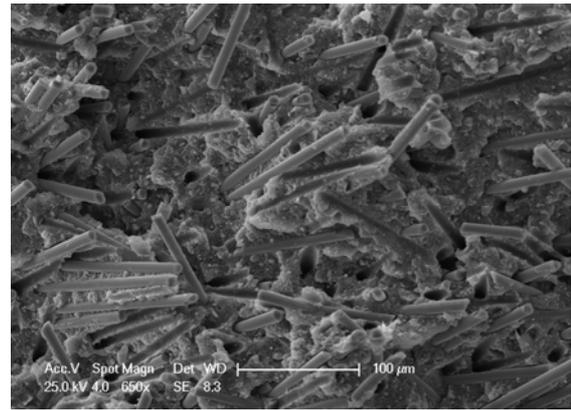


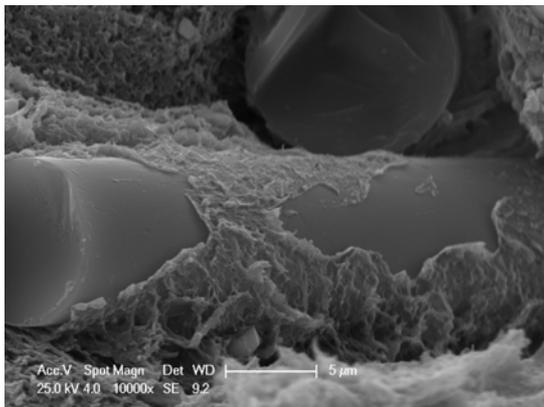
Fig.5.58. Durezza Shore D per compositi in fibra di vetro e basalto al variare del tenore di rinforzo



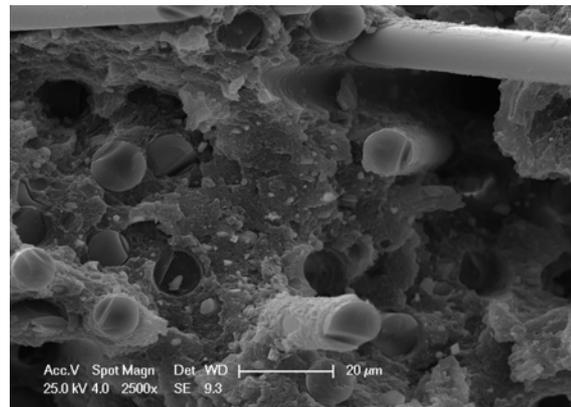
(a)



(b)

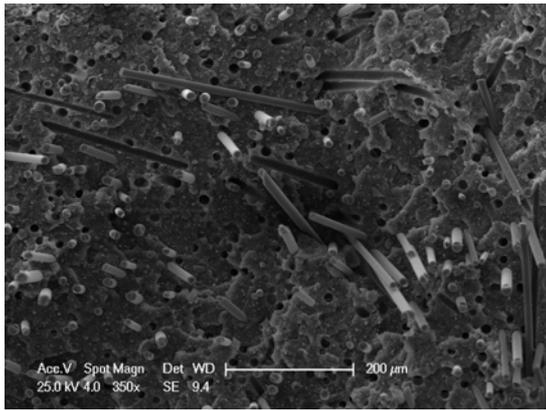


(c)

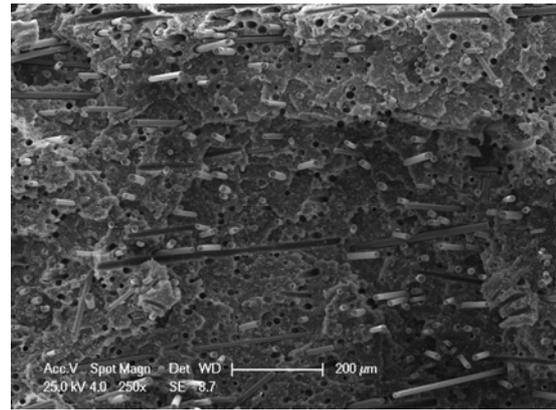


(d)

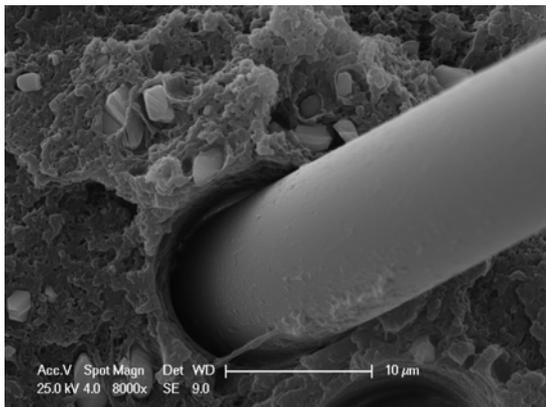
Fig.5.59. Micrografie SEM della superficie di frattura di compositi ABS/vetro (30 % in peso)



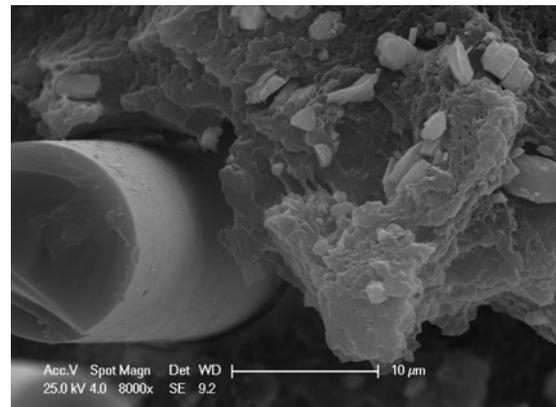
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.5.60. Micrografie SEM della superficie di frattura di compositi ABS/basalto (30 % in peso)

Bibliografia

- [1] Curtis PT, Bader MG, Bailey JE. The stiffness and strength of a polyamide thermoplastic reinforced with glass and carbon fibres. *J Mater Sci* 1978;13:377–90.
- [2] Denault J, Vu-Khanh T, Foster B. Tensile properties of injection molded long fiber thermoplastic composites. *Polym Compos* 1989;10:313–21.
- [3] Doshi SR, Charrier J-M. A simple illustration of structure-properties relationships for short fiber-reinforced thermoplastics. *Polym Compos* 1989;10:28–38.
- [4] Fu S-Y, Lauke B. Characterization of tensile behaviour of hybrid short glass fibre/calcite particle/ABS composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1998;29:575–83.
- [5] HO K-C, HWANG J-R, DOONG J-L. Tensile properties of short glass fibre reinforced polycarbonate. *Polym Polym Compos* n.d.;4:563–75.
- [6] Sarasua JR, Remiro PM, Pouyet J. The mechanical behaviour of PEEK short fibre composites. *J Mater Sci* 1995;30:3501–8.
- [7] Singh P, Kamal MR. The effect of processing variables on microstructure of injection molded short fiber reinforced polypropylene composites. *Polym Compos* 1989;10:344–51.
- [8] FU S-Y, HU X, YUE C-Y. Effects of fiber length and orientation distributions on the mechanical properties of short-fiber-reinforced polymers : A review. *Mater Sci Res Int* n.d.;5:74–83.
- [9] Joshi M, Maiti SN, Misra A, Mittal RK. Influence of fiber length, fiber orientation, and interfacial adhesion on poly (butylene terephthalate)/polyethylene alloys reinforced with short glass fibers. *Polym Compos* 1994;15:349–58.

- [10] Shiao ML, Nair S V., Garrett PD, Pollard RE. Effect of glass-fibre reinforcement and annealing on microstructure and mechanical behaviour of nylon 6,6. *J Mater Sci* 1994;29:1739–52. Friedrich K. Microstructural efficiency and fracture toughness of short fiber/thermoplastic matrix composites. *Compos Sci Technol* 1985;22:43–74.
- [11] Von Turkovich R, Erwin L. Fiber fracture in reinforced thermoplastic processing. *Polym Eng Sci* 1983;23:743–9.
- [12] Chin W-K, Liu H-T, Lee Y-D. Effects of fiber length and orientation distribution on the elastic modulus of short fiber reinforced thermoplastics. *Polym Compos* 1988;9:27–35. Fisa B. Mechanical degradation of glass fibers during compounding with polypropylene. *Polym Compos* 1985;6:232–41.
- [13] Weis EM, Wilke W. Structure and mechanical behaviour of short glass fibre-reinforced ethylene-tetrafluoroethylene copolymers. *J Mater Sci* 1992;27:1883–91.
- [14] Fu S-Y, Lauke B. The elastic modulus of misaligned short-fiber-reinforced polymers. *Compos Sci Technol* 1998;58:389–400.
- [15] Thomason JL, Vlug MA. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 1. Tensile and flexural modulus. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1996;27:477–84.
- [16] Thomason JL. Micromechanical parameters from macromechanical measurements on glass reinforced polyamide 6,6. *Compos Sci Technol* 2001;61:2007–16.
- [17] Thomason J. The influence of fibre properties on the performance of glass fibre reinforced polyamide 6,6. *Compos Sci Technol* 1999;59:2315–28.
- [18] Cox HL. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *Br J Appl Phys* 1952;3:72–9.

- [19] Bader MG, Bowyer WH. The mechanical properties of thermoplastics strengthened by short discontinuous fibres. *J Phys D Appl Phys* 1972;5:2215–25.
- [20] Kelly A, Tyson WR. Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum. *J Mech Phys Solids* 1965;13:329–38.
- [21] Barker RM, Maclaughlin TF. Stress Concentrations Near a Discontinuity in Fibrous Composites. *J Compos Mater* 1971;5:492–503.
- [22] Fu S-Y, Lauke B, Mäder E, Yue C-Y, Hu X. Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2000;31:1117–25.
- [23] Nechwatal A, Reussmann T, Bohm S, Richter E. The Dependence between the Process Technologies and the Effect of MAH-PP- Adhesives in Natural Fibre Reinforced Thermoplastic Composites. *Adv Eng Mater* 2005;7:68–73.
- [24] Lu JZ, Wu Q, Negulescu II. Wood-fiber/high-density-polyethylene composites: Coupling agent performance. *J Appl Polym Sci* 2005;96:93–102.
- [25] Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog Polym Sci* 2012;37:1552–96.
- [26] Arbelaiz A, Fernández B, Cantero G, Llano-Ponte R, Valea A, Mondragon I. Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2005;36:1637–44.
- [27] Fung KL, Li RKY, Tjong SC. Interface modification on the properties of sisal fiber- reinforced polypropylene composites. *J Appl Polym Sci* 2002;85:169–76.

- [28] Caulfield DF, Feng D, Prabawa S, Young RA, Sanadi AR. Interphase effects on the mechanical and physical aspects of natural fiber composites. *Die Angew Makromol Chemie* 1999;272:57–64.
- [29] Habibi Y, El-Zawawy WK, Ibrahim MM, Dufresne A. Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues. *Compos Sci Technol* 2008;68:1877–85.
- [30] Rozman HD, Saad MJ, Mohd Ishak ZA. Modification of oil palm empty fruit bunches with maleic anhydride: The effect on the tensile and dimensional stability properties of empty fruit bunch/polypropylene composites. *J Appl Polym Sci* 2003;87:827–35.
- [31] Kalaprasad G, Thomas S, Pavithran C, Neelakantan NR, Balakrishnan S. Hybrid Effect in the Mechanical Properties of Short Sisal/Glass Hybrid Fiber Reinforced Low Density Polyethylene Composites. *J Reinf Plast Compos* 1996;15:48–73.
- [32] Clark RA, Ansell MP. Jute and glass fibre hybrid laminates. *J Mater Sci* 1986;21:269–76.
- [33] Rozman HD, Tay GS, Kumar RN, Abusamah A, Ismail H, Mohd. Ishak ZA. Polypropylene–oil palm empty fruit bunch–glass fibre hybrid composites: a preliminary study on the flexural and tensile properties. *Eur Polym J* 2001;37:1283–91.
- [34] Thwe MM, Liao K. Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo–glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2002;33:43–52.
- [35] Idicula M, Neelakantan NR, Oommen Z, Joseph K, Thomas S. A study of the mechanical properties of randomly oriented short banana and sisal hybrid fiber reinforced polyester composites. *J Appl Polym Sci* 2005;96:1699–709.

- [36] Sreekala MS, George J, Kumaran MG, Thomas S. The mechanical performance of hybrid phenol-formaldehyde-based composites reinforced with glass and oil palm fibres. *Compos Sci Technol* 2002;62:339–53.
- [37] awaid M, Abdul Khalil HPS. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: a review. *Carbohydr Polym* 2011;86:1–18.
- [38] Panthapulakkal S, Sain M. Injection-molded short hemp fiber/glass fiber-reinforced polypropylene hybrid composites—Mechanical, water absorption and thermal properties. *J Appl Polym Sci* 2007;103:2432–41.

CAPITOLO 6

CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Il presente lavoro di tesi ha riguardato la produzione e la caratterizzazione di materiali compositi a matrice termoplastica rinforzata con fibre naturali di origine minerale e vegetale, con l'obiettivo di realizzare materiali a minore impatto ambientale di quelli tradizionali con rinforzo di origine sintetica. A tal fine sono state prese in considerazione tre diverse matrici termoplastiche: polietilene ad alta densità (HDPE), polipropilene (PP) e acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS). I compositi realizzati rientrano nella classe dei materiali compositi a rinforzo discontinuo molto diffusi in ambito industriale in tutte le applicazioni non strutturali. Tali materiali devono la loro diffusione alla possibilità di bilanciare buone prestazioni meccaniche con costi non elevati in virtù delle tecnologie di produzione che sono quelle tipiche dell'industria delle materie plastiche adatte alla produzione di massa. Il crescente impiego di tali materiali comporta però problematiche legate al loro smaltimento a fine vita con la tendenza a migliorare il profilo ambientale mediante l'utilizzo di fibre naturali. In questo quadro il presente lavoro sperimentale ha preso in considerazione due tipi di fibre naturali: il basalto, di origine minerale e il lino, di origine vegetale. I compositi sono stati prodotti mediante stampaggio a iniezione. Inizialmente è stata necessaria una fase di ottimizzazione dei parametri di processo al fine di garantire una dispersione uniforme ed omogenea del rinforzo all'interno della matrice. Terminata la fase di ottimizzazione, sono stati prodotti i campioni da sottoporre alla caratterizzazione sia dal punto di vista microstrutturale mediante microscopia ottica ed elettronica sia dal punto di vista meccanico con prove di flessione, trazione e durezza. Le proprietà ottenute sono state confrontate con quelle di analoghi compositi rinforzati con fibre di vetro che rappresentano attualmente

lo standard di riferimento. Nell'ottica di un miglioramento costante delle prestazioni, è stato valutato l'effetto di due agenti promotori di adesione (PE-g-MA) e del loro relativo tenore sulle proprietà meccaniche dei compositi in fibra di lino, basalto e vetro. L'ultima parte della attività sperimentale ha previsto la realizzazione di compositi ibridi basalto/lino al fine di migliorare il comportamento dei compositi in fibra naturale per renderli adatti all'impiego in applicazioni semi-strutturali.

Dai risultati ottenuti si possono trarre le seguenti conclusioni:

- le fibre di basalto migliorano le proprietà resistenziali, di rigidità e durezza delle matrici termoplastiche analizzate. Nel caso del polietilene e del polipropilene i miglioramenti ottenuti sono stati superiori a quelli prodotti dalle fibre di vetro, rendendo perciò tecnicamente fattibile la sostituzione delle fibre di vetro con quelle di basalto;
- la combinazione di grado di funzionalizzazione, peso molecolare e concentrazione ha un impatto significativo sull'efficienza di accoppiamento. Ai fini dell'incremento delle proprietà meccaniche, è da preferire come agente compatibilizzante un composto dotato di peso molecolare prossimo a quello della matrice vergine, un moderato livello di funzionalizzazione ed una bassa concentrazione nel composito;
- il sizing commerciale delle fibre e il compatibilizzante svolgono un ruolo sinergico e l'effetto combinato che ne risulta è ottimale ai fini del miglioramento delle proprietà meccaniche dei compositi risultanti;
- per una frazione in peso di fibre costante (30 %) e accettando una modesta riduzione delle proprietà meccaniche, l'ibridizzazione ha permesso di ottenere un materiale composito più leggero ed economico rispetto ad un analogo composito in sola fibra di basalto; nel caso del comportamento a flessione, si è registrato un effetto positivo dell'ibridizzazione con una deviazione positiva dalla regola delle miscele.

Esiste tuttavia la necessità di approfondire i meccanismi che regolano l'adesione interfacciale tra fibra e matrice e le complesse reazioni tra sizing commerciali, promotori di adesione e matrice polimerica in vista di una loro ulteriore ottimizzazione. La durabilità e la tenacità di tali materiali deve essere analizzata così come il complesso effetto sinergico tra fibre vegetali e minerali. Nonostante queste criticità, tali materiali mostrano buone potenzialità per usi non o semistrutturali nel settore automobilistico.

RINGRAZIAMENTI

Alla fine di questo duro lavoro, sperimentale e teorico, ho il piacere e il dovere di ringraziare alcune persone, che hanno permesso e contribuito alla sua realizzazione.

- Il Prof. Ing Marco Valente, con cui casualmente, una sera di molti mesi fa, scambiai delle mail in cui nacque l'idea e successivamente la messa a punto e realizzazione di questo progetto. Un docente molto preparato, umano, disponibile e cordiale.
- L'Ing. Fabrizio Sarasini, un amico ritrovato con cui molti anni prima avevo condiviso molti esami del corso di laurea, molte lezioni e molto studio. La sua collaborazione ha portato in me un valore aggiunto, sia da un punto di vista umano e sia da un punto di vista scientifico-culturale. La sua passione per la scienza e per il sapere mi hanno arricchito profondamente. Oltre ad aver lavorato con un grande professionista nel campo dell'ingegneria dei materiali compositi, penso e sono convinto sempre più di aver incontrato nel cammino della mia vita una bellissima persona.
- L'Ing. Jacopo Tirillò, da cui ho appreso i segreti e i trucchi dell'ingegnere di campo, pratico e diretto al perseguimento delle strategie e degli obiettivi prefissati. Un Ingegnere sapiente e instancabile che tutte le aziende vorrebbero avere nei propri ranghi, oltre ad un nuovo e inaspettato amico.
- I miei genitori, Adriana e Renzo, che mi hanno messo a disposizione l'azienda con la pressa per tutte le prove e sperimentazioni necessarie al presente lavoro di tesi.
- Giovanni, il tecnico che ha realizzato lo stampo ascoltando ogni singola esigenza durante le fasi di lavorazione

- Eleonora, la mia compagna, che ha sopportato i miei ritardi serali dovuti allo stampaggio e che ha seguito ogni secondo nell'evolversi di tutto ciò
- Per ultimo, ma non certamente per importanza, mia sorella Luisa, che ha svolto un lavoro fantastico di revisione e d'impaginazione del presente scritto, contribuendo alla sua stesura definitiva rimuovendo tutti gli errori di editing da me prodotti.