

F. CARETTO G. CASCIARO

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Tecnologie e Processi dei Materiali per la Sostenibilità
Laboratorio Materiali Funzionali e Tecnologie
per Applicazioni Sostenibili
Centro Ricerche di Brindisi

G. CANNATARO

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Divisione per lo Sviluppo Sistemi per l'Informatica e l'ICT
Laboratorio Infrastrutture e Servizi di Rete
Centro Ricerche di Brindisi

ANALISI DELL'ADESIONE TRA FIBRA DI BASALTO E MATRICI POLIMERICHE TERMOPLASTICHE

RT/2017/16/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

F. CARETTO, G. CASCIARO

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Tecnologie e Processi dei Materiali per la Sostenibilità
Laboratorio Materiali Funzionali e Tecnologie
per Applicazioni Sostenibili
Centro Ricerche di Brindisi

G. CANNATARO

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Divisione per lo Sviluppo Sistemi per l'Informatica e l'ICT
Laboratorio Infrastrutture e Servizi di Rete
Centro Ricerche di Brindisi

ANALISI DELL'ADESIONE TRA FIBRA DI BASALTO E MATRICI POLIMERICHE TERMOPLASTICHE

RT/2017/16/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina <http://www.enea.it/it/produzione-scientifica/rapporti-tecnici>

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

ANALISI DELL'ADESIONE TRA FIBRA DI BASALTO E MATRICI POLIMERICHE TERMOPLASTICHE

F. Caretto, G. Cannataro, G. Casciaro

Riassunto

I materiali compositi polimerici fibrorinforzati (FRP) strutturali, utilizzati in svariati campi applicativi, combinano l'elevata resistenza e rigidità delle fibre con le proprietà tipiche delle matrici polimeriche (formabilità, resistenza agli urti e agli agenti chimici, etc.) per dare origine a un nuovo materiale caratterizzato da spiccate *proprietà meccaniche specifiche*.

Nel composito finale, rinforzo e matrice mantengono le loro identità chimiche e fisiche originali e interagendo attraverso una zona denominata *interfaccia fibra/matrice*.

Il lavoro descritto in questo rapporto ha come obiettivo la messa a punto di un test di micromeccanica denominato Single Fiber Fragmentation Test (SFFT) che consente di misurare l'entità degli sforzi meccanici di adesione tra fibre di basalto e matrici polimeriche termoplastiche, in particolare Acido PoliLattico (PLA).

Questo rapporto tecnico si inquadra nelle attività di messa a punto di materiali FRP del progetto MATRECO "Materiali Avanzati per TRasporti ECOsostenibili" (PON01_02239).

Parole chiave: Interfaccia fibra/matrice, Fibra di basalto, materiali compositi

Abstract

The polymeric reinforced composite materials (FRPs), used in various application fields, combine the high strength and stiffness of the fibers with the typical properties of polymer matrices (formability, impact resistance and chemical resistance, etc.) to give rise to a new material characterized by marked specific mechanical properties.

In the final composite, reinforcement and matrix retain their original chemical and physical identity and interacting through an area called "fiber / matrix interface."

The work described in this report has as its objective the development of a micromechanical tests called Single Fiber Fragmentation Test (SFFT) which allows to measure the strength of adhesion between basalt fibers and thermoplastic polymer matrices, in particular Polylactic Acid (PLA). This work was partially financed by the Ministero dell'Istruzione, Università e Ricerca (MIUR, Rome, Italy) within the project PON01_02239 "MATRECO-Advanced materials for eco-friendly and sustainable transportation technologies" (within the frame of PON "Ricerca e Competitività 2007-2013).

Keywords: Interface fiber/matrix, Basalt fiber, Composite material

INDICE

INTRODUZIONE	7
1. Le fibre di basalto	9
2. L'adesione fibra matrice	17
3. Materiali e metodi	23
4. Risultati e discussioni	53
5. Conclusioni	92
6. Bibliografia	93
7. Appendice	94

INTRODUZIONE

Nel settore dei trasporti la ricerca e sviluppo di fibre innovative dall'elevata sostenibilità ambientale nasce con l'esigenza di ridurre quanto più possibile l'impatto ambientale dei veicoli. Infatti, stringenti vincoli normativi legati alla riduzione delle emissioni di CO₂ e alla gestione dei rifiuti originati dai veicoli fuori uso, costringono le case produttrici ad alleggerire i propri veicoli e già in fase di progettazione, a fare prevenzione per quel che concerne: sfruttamento di materie prime, riutilizzo, riciclabilità e recuperabilità dei vari componenti.

In particolare, l'alleggerimento dei veicoli e la conseguente riduzione nel consumo di carburante, viene perseguito attraverso l'uso sempre più consistente di materiali compositi Polimerici Fibro-Rinforzati (FRP), materiali che pongono però problemi in termini di riciclabilità, problemi legati soprattutto alla natura della fibra di rinforzo utilizzata.

I compositi FRP ricoprono una vasta gamma di combinazioni fibra-matrice, la più nota è costituita da fibre di vetro inserite in una matrice termoindurente o termoplastica e denominata "vetroresina".

Si stima che la vetroresina costituisca il 90% dei compositi utilizzati a livello mondiale. E' da aggiungere che il mercato della vetroresina sta vivendo un momento di forte espansione oltre che per la richiesta di veicoli sempre più leggeri, anche per la domanda crescente di energia rinnovabile (per mezzo di impianti eolici), di tubazioni ed equipaggiamenti resistenti alla corrosione.

Data l'enorme quantità di FRP prodotti ha sollevato il problema della compatibilità ambientale degli stessi. Su questo tema, l'uso della fibra vetro pone due importanti questioni:

- per produrre la fibra di vetro, occorrono diversi componenti, alcuni dei quali scarsamente presenti in natura (ad esempio l'ossido di boro) e particolarmente "energivori";
- la termovalorizzazione dei componenti in vetroresina giunti a fine vita trova come grosso ostacolo la contaminazione della camera di combustione per via della relativamente bassa temperatura di fusione del vetro.

Le difficoltà nella termovalorizzazione fa sì che i componenti in vetroresina finiscano in discarica. Ovviamente, la discarica è l'extrema ratio nel trattamento dei rifiuti e le altre soluzioni di riciclo sono ad oggi ad un livello di prontezza tecnologica troppo basso, spesso solo a livello di ricerca accademica.

In questo contesto, al fine di evitare gli inconvenienti di carattere ambientale sopra descritti, ENEA ha proposto e studiato la Fibra di Basalto come alternativa alla fibra di vetro.

I vantaggi offerti dalla fibra di basalto sono diversi: la fibra di basalto è una fibra naturale, interamente prodotta dal basalto, minerale diffusissimo sulla crosta terrestre; la fibra di basalto è una fibra completamente inerte che non dà reazioni tossiche con l'acqua o con l'aria.

Inoltre, la fibra di basalto ha una temperatura di fusione di circa 1400°C, contro i circa 900°C della fibra di vetro. Questa caratteristica fa sì che la termovalorizzazione non subisca quei problemi di contaminazione della camera di combustione che si riscontrano con la fibra di vetro.

Inoltre, precedenti studi condotti da ENEA mostrano come le fibre di basalto presentano performance meccaniche superiori a quelle delle fibre di vetro.

Nell'ambito del progetto MATRECO – Materiali Avanzati per TRasporti ECOsostenibili (PON01_02239 - PON MIUR 2007-2013), ENEA ha condotto attività di Ricerca e Sviluppo che hanno migliorato le performance raggiungibili dalle fibre di basalto impiegate come rinforzo di materiali polimerici. In particolare, il lavoro descritto in questo rapporto ha come obiettivo la messa a punto di un test di micromeccanica denominato *Single Fiber Fragmentation Test (SFFT)* che consente di misurare l'entità degli sforzi meccanici di adesione tra fibre di basalto e matrici polimeriche termoplastiche, in particolare acido polilattico (PLA).

1. LE FIBRE DI BASALTO

1.1 Introduzione

Negli ultimi decenni la crescente attenzione verso l'ambiente e le specifiche richieste legislative riguardo alla salvaguardia ambientale e il riciclo dei materiali hanno fatto in modo che la ricerca rivolgesse la propria attenzione verso lo sviluppo di materiali provenienti da fonti rinnovabili e facilmente reperibili o degradabili. La fibra di basalto, conosciuta come "the green industrial material of the XXI century", non è un nuovo materiale ma le sue applicazioni sono certamente innovative in molti settori industriali, da quello automobilistico a quello aeronautico, dall'edilizia all'efficienza energetica. Si stima, difatti, che l'uso di questa fibra dia origine a circa 30.000 utilizzazioni diverse considerate le particolari proprietà di tale materiale.

Immediatamente evidenziabili sono:

- assenza di reazioni tossiche con aria o acqua;
- resistenza al calore, sono incombustibili e a prova di esplosione;
- stabilità chimica e fisica, non producono reazioni che possano danneggiare la salute o l'ambiente a contatto con altre sostanze;
- alta flessibilità e ottimo rapporto resistenza/peso;
- proprietà dielettriche;
- alta qualità di isolamento termico e acustico.

Le fibre di basalto possono sostituire tutte le applicazioni dell'amianto essendo caratterizzate da un diametro superiore al limite di respirabilità fissato a 5 µm e sostituirsi come elemento di rinforzo, nei materiali compositi, alla tradizionale fibra di carbonio e di vetro. Ad esempio, i compositi basati sulle fibre di basalto possono sostituire l'acciaio nelle sue applicazioni, basti pensare che la vasta gamma di tubazioni in fibra di basalto mostra una durata minima di esercizio di 50 anni senza alcuna manutenzione o protezione elettrica o tecnica e fronte di quelle in materiali. Le fibre di basalto sono quindi un prodotto:

- economico;
- con caratteristiche uniche;
- con proprietà superiori a quelle dei rinforzi maggiormente impiegati oggi.

1.2. Composizione e confronto con altre fibre

Il basalto è una roccia ignea effusiva di colore scuro o nero derivante dalla solidificazione della lava. È principalmente composta da plagioclasti, pirosseni e sovente da olivina. I plagioclasti sono una importante serie isomorfa di minerali appartenenti alla famiglia dei feldspati costituiti da miscele sodico-calciche di due silicati, l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e l'anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), in diverse percentuali; i pirosseni costituiscono assieme agli anfiboli, rispetto ai quali hanno struttura più semplice, la sottoclasse degli inosilicati la cui struttura è caratterizzata da catene singole di tetraedri SiO_3 , mentre l'olivina è un silicato di ferro e magnesio con formula $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$. È ovvio che il livello dei minerali e la composizione chimica del basalto differisce

in modo significativo a seconda della posizione geografica del giacimento. Tipici plateaux basaltici sono quelli del Deccan (India), del Paranà (Brasile), dello Snake River (USA).

In Italia le lave basaltiche sono diffuse nell'area veneta (Lessini, Berici, monte Baldo) e, soprattutto, in Sicilia (Iblei ed Etna); il basalto si trova anche sui fondali oceanici in forma di pillow lava e ialoclastiti. In Tab. 1.1 è riportata la classificazione delle rocce di basalto in base al contenuto di SiO₂.


 <p>Roccia di Basalto</p>	Rocce	SiO₂ (% w/w)
	Alcaline	< 42
	Debolmente acide	43 – 46
	Acide	> 46

Tabella 1.1 - Classificazione delle rocce di basalto in base al contenuto di SiO₂

Di seguito, in Tab.1.2, il confronto tra la composizione chimica della fibra di basalto e la fibra di vetro-E:

Componenti chimici	Fibra di Basalto (% w/w)	Fibra di Vetro-E (% w/w)
SiO ₂	51.6 – 57.5	52 – 56
Al ₂ O ₃	16.9 – 18.2	12 - 16
Fe ₂ O ₃	4.0 – 9.5	≤ 0.3
MgO	1.3 – 3.7	0 - 5
CaO	5.2 – 7.8	16 – 25
Na ₂ O	2.5 – 6.4	0.8
K ₂ O	0.8 -4.5	0.2 – 0.8
TiO ₂	1.1	-
B ₂ O ₃	-	5 – 10
F	-	0.3

Tabella 1.2 - Confronto tra la composizione chimica della fibra di basalto e la fibra di vetro-E

Nella Tab.1.3 e Tab.1.4 , rispettivamente, sono messe a confronto le proprietà meccaniche e termiche delle fibre di basalto con altre importanti fibre impiegate come rinforzo nei materiali compositi.

Fibra	Densità (g/cm³)	Resistenza a Trazione (MPa)	Modulo Elastico (GPa)
Basalt	2.75	4840	89
E-glass	2.54	2400	72
S-glass	2.49	4300	86
Carbon HM	1.76	3500	228
Carbon HS	1.77	3100	390
Carbon UHM	1.85	2000	440
Kevlar 49	1.45	3620	131
Boron	2.7	3400	393
SiC	3.08	3440	400

Tabella 1.3 - Confronto tra le proprietà meccaniche delle fibre di basalto con altre fibre

Proprietà	Basalt	E-glass	Unit
Massima temperatura di esercizio	982	650	°C
Minima temperatura di esercizio	-260 °C	-60	°C
Conducibilità termica	0.031-0.038	0.034-0.04	$\frac{W}{m K}$
Temperatura di fusione	1450	1120	°C
Coefficiente espansione termica	8.0	5.4	$\frac{ppm}{°C}$

Tabella 1.4 - Confronto tra le proprietà termiche delle fibre di basalto con altre fibre

1.3. Tecnologia di produzione

Le fibre di basalto sono prodotte attraverso la Spinneret Technology del materiale grezzo fuso, analogamente alla produzione delle fibre di vetro tradizionali. Uno schema di impianto per la produzione di fibre di basalto è mostrato in Fig.1.1.

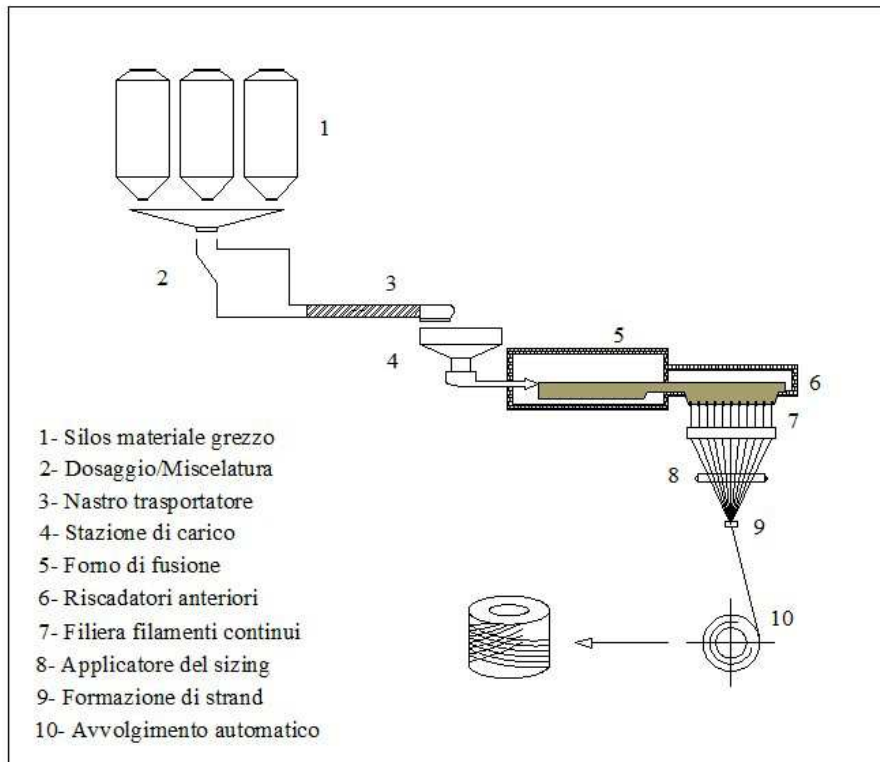


Fig.1.1 – Spinneret Tecnology

La materia prima contenuta in silos viene frantumata, lavata e convogliata mediante nastri trasportatori all'interno del forno riscaldato a gas alla temperatura di 1450-1500°C. Il basalto fuso, per effetto della pressione idrostatica, scorre attraverso una boccia di estrusione di platino-rodio, elettricamente riscaldata, con un numero di 200 fori minimo. Nonostante i severi controlli, però, l'attrito prodotto dal basalto fuso causa in breve tempo il deterioramento della filiera con la conseguenza che la dimensione uniforme del filamento non è sempre facilmente ottenibile. Il diametro dei filamenti continui di basalto varia solitamente tra i 7 e i 24 micron. Successivamente, sulla superficie dei singoli filamenti continui di basalto, così ottenuti, è applicato un composto chimico liquido, detto "size" (Fig.1.3), con funzione di:

- lubrificante al fine di ridurre la rottura delle fibre durante il processo di tessitura e di produzione dei compositi;
- miglioramento dell'adesione fibra-matrice attraverso un aumento della tensione superficiale della fibra;
- regolare le proprietà triboelettriche delle fibre, ossia quantità e segno della carica elettrostatica accumulabile sulle fibre in seguito a frizione.

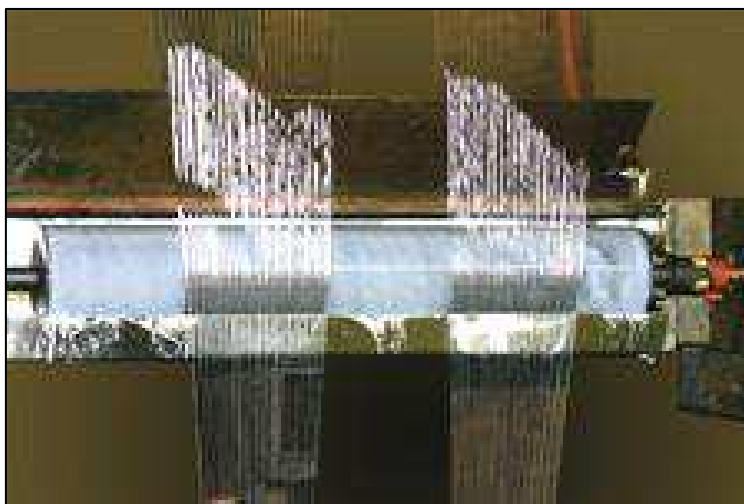


Fig.1.3 – Filiera e applicazione sizing

All'applicazione dell'appretto segue la fase di formazione dello “*strand*”, ovvero di un fascio di singoli filamenti paralleli tenuti insieme per mezzo di un legante (*binder*) e di avvolgimento in bobine.

È di notevole importanza nel processo di produzione delle fibre di basalto che all'interno del forno la temperatura sia distribuita uniformemente, a tal fine è possibile avere due sistemi di riscaldamento, uno meno sofisticato nella zona di preriscaldamento ed uno più preciso nella zona di uscita dal forno che alimenta le boccole di estrusione. Ciò è dovuto soprattutto alle differenti temperature di cristallizzazione dei principali minerali costituenti il basalto: plagioclasio $T_c = 1010\text{ °C}$, pirosseno $T_c = 830\text{ °C}$, magnetite $T_c = 720\text{ °C}$. Fibre di basalto ottenute attraverso un rapido raffreddamento del fuso saranno praticamente amorfe mentre quelle ottenute attraverso un lento raffreddamento mostreranno una struttura cristallina. In conclusione, la qualità della produzione delle fibre di basalto, che come il vetro, è un silicato ma di tipo cristallino, dipende significativamente dalla buona qualità della materia prima che differisce da un luogo geografico all'altro.

1.4. Principali applicazioni

Le fibre di basalto sono vendute sotto molteplici forme molto diverse tra loro; oltre ai prodotti più comuni che possono essere personalizzati secondo le richieste del cliente, ogni azienda ne mette in commercio di sempre più particolari: per questo, il basalto può ormai essere utilizzato in quasi ogni settore, con diversi tipi di impiego. Sia sotto forma di lana che di pannelli e fogli, sia come riempitivo degli spazi interni dei blocchi in laterizio (Fig.1.4), quando sono impastate con opportune matrici cementizie le fibre di basalto tritate trovano vasto impiego nell'ambito dell'isolante termico e acustico nell'edilizia edile e industriale. Utilizzato come rinforzo nella produzione di cementi speciali, chiamati *light concrete*, determina un incremento della resistenza strutturale di circa il 15÷20% rispetto a quella dei cementi con fibre non speciali e della resistenza agli agenti atmosferici e agli attacchi chimici.



Fig.1.4 – Esempi di applicazioni nell'edilizia civile e industriale

Esistono in commercio reti o griglie in barre in fibra di basalto utili per il rivestimento esterno degli edifici (*stucco nets*) o per rinforzare le coperture di strade e autostrade riducendo gli effetti negativi dovuti all'invecchiamento, al carico del traffico e ai cicli termici (*geogrids o reinforcing mesh* in Fig.1.5).

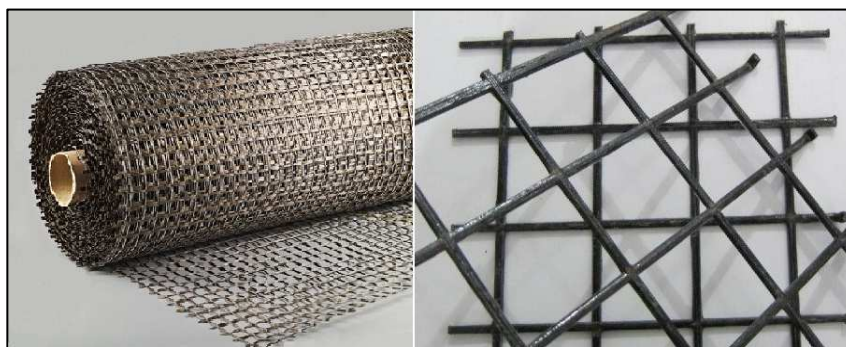


Fig.1.5 – (a) Reinforcing Mesh; (b) Geogrid

Nella forma commerciale di strands, le fibre di basalto trovano impiego nel processo di produzione noto come *'Filament Winding'* in cui, dopo aver attraversato un bagno di resina epossidica, vengono avvolte sotto tensione lungo un mandrino la cui forma determina la geometria del composito da realizzare (Fig.1.6). Tale tecnica consente di ottenere manufatti più resistenti e rigidi mantenendo però il peso e il costo più contenuti rispetto a quelli prodotti con fibre di vetro. Tra questi abbiamo serbatoi e tubazioni, anche di grandi dimensioni, resistenti alla corrosione, recipienti per alta pressione, cilindri per gas naturale compresso e particolari di filtri per scarichi industriali.



Fig.1.6 – Filament Winding

L'industria dell'auto per la quale ridurre i consumi di carburante è ormai un imperativo, ha compreso come una strategia sia quella del contenimento dei pesi dei veicoli andando a sostituire i componenti in lamiera con i più leggeri materiali compositi, pratica ampiamente impiegata in campo aeronautico. Tecniche di impregnazione in PBT termoplastico consentono di ottenere laminati planari a base di tessuti di basalto. Alcuni esempi applicativi, in cui il fattore estetico è secondario, riguardano le traverse anteriori e posteriori con i puntoni, la traversa centrale con integrazione di paraurti, le strutture delle sedute, i supporti di pannellere interne leggere e componenti strutturali sotto scocca. La possibilità di dotare le superfici di differenti finiture estetiche amplia le potenzialità applicative dei compositi in fibra di basalto cofani integrati con cerniere, fender (Fig.1.7-b), specchietti esterni. Sempre in ambito automobilistico può essere utilizzato per la fabbricazione dei materiali soggetti ad attrito come quelli con i quali sono realizzati freni a disco e a tamburo, frizioni e pastiglie dei freni (Fig.1.7-a).

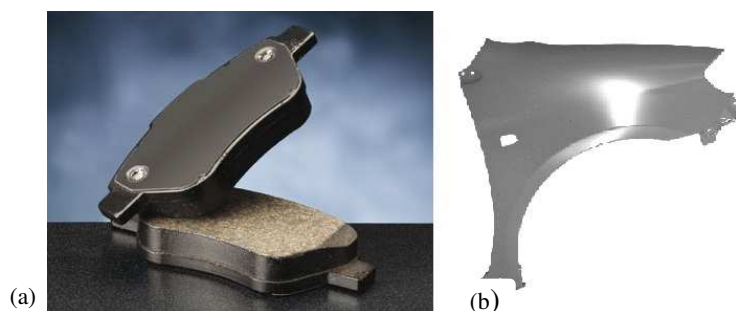


Fig.1.7- (a) Pastiglie freni; (b) Fender;

L'elevata resistenza al fuoco dei tessuti in fibra di basalto consente il loro impiego nella realizzazione di tute protettive da indossare durante le operazioni di emergenza in condizioni pericolose con temperature da -260 a +750°C e di tende taglia fuoco per la protezione degli ambienti di lavoro. La sua efficacia di schermo termico fa sì che il basalto trovi molteplici applicazioni nel settore della difesa in cui è utilizzato sia nella fabbricazione di protezioni e di imbottiture dei mezzi militari, contenitori ignifughi per armamenti, sia per la produzione di giubbotti antiproiettile in sostituzione del kevlar (Fig.1.8).



Fig.1.8 – Giubbotto antiproiettile in fibre di basalto

Le fibre di basalto possono essere impiegate con notevoli vantaggi e risparmi nel settore della cantieristica navale al posto della fibra di vetro utilizzata da molti anni. Un esempio di imbarcazione interamente realizzata in fibra di basalto è rappresentato dalla “Tripesce 29B”, mostrata in Fig.1.9, barca di 29 piedi, lunga 8,85 metri e larga 3,35 nell’ordinata maggiore ideale per chi pratica la pesca turismo.



Fig.1.9 – Tripesce 29B

2. L'ADESIONE FIBRA MATRICE

2.1. Introduzione

La tecnologia dei materiali compositi è basata sullo sfruttamento dell'elevata resistenza e rigidità delle fibre che vengono combinate con matrici polimeriche creando, inevitabilmente, un'interfaccia. Nei compositi le fibre e la matrice, nonostante mantengano le loro identità chimiche e fisiche originali, producono insieme, per via dell'interfaccia, una combinazione di proprietà meccaniche che non potrebbero essere realizzate se uno dei due costituenti agisse da solo.

L'interfaccia non è intesa solo come il confine comune tra fibra e matrice attraverso cui, mediante sforzi di taglio generati dalle differenti deformazioni longitudinali dei due costituenti, avviene il trasferimento di carico, ma anche quella regione caratterizzata da una significativa variazione della composizione chimica che costituisce il legame tra matrice continua e rinforzo disperso. In Fig.2.1 è mostrata una rappresentazione schematica del concetto di interfaccia.

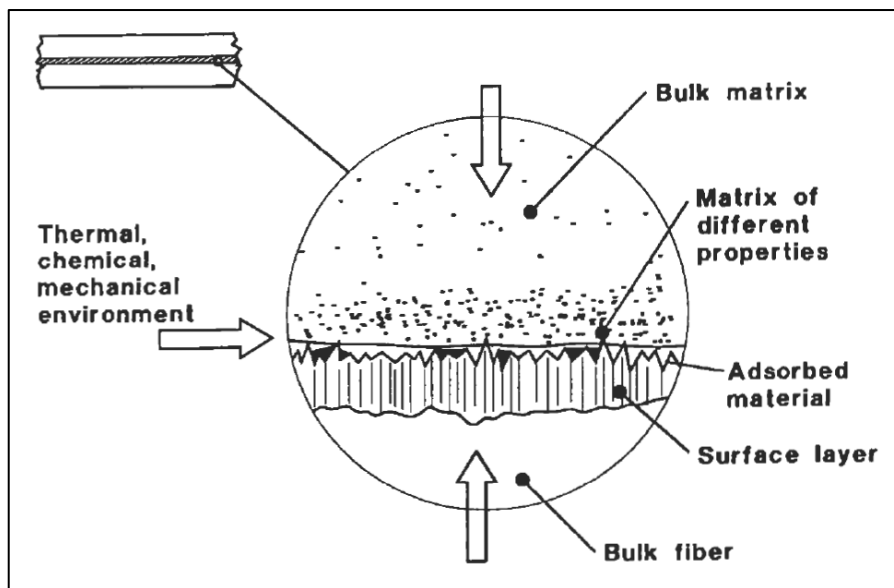


Fig. 2.1 – Rappresentazione schematica dei costituenti l'interfaccia fibra-matrice

È noto che le proprietà dell'interfaccia sono governate in gran parte dalla compatibilità chimica/morfologica, fisica/termodinamica tra fibra e matrice polimerica che spesso limitano le prestazioni complessive del materiale composito. Pertanto, è essenziale comprendere i meccanismi di adesione al fine di progettare compositi caratterizzati da elevate prestazioni e integrità strutturale.

2.2. Teorie di adesione e tipi di legame

La natura dell'adesione non dipende solo dalla disposizione atomica, dalla conformazione molecolare e composizione chimica di fibra e matrice, ma anche dalle proprietà morfologiche del rinforzo e dalla diffusività degli elementi in ciascun costituente. Ne consegue che l'interfaccia è specifica per ogni sistema

fibra-matrice. L'adesione in generale può essere attribuita a meccanismi che includono, ma non solo, l'adsorbimento e la bagnabilità, l'attrazione elettrostatica, il legame chimico e le reazioni di legame, come schematizzato Fig.2.2. Oltre ai principali legami, quali idrogeno, forze van der Waals, possono essere coinvolte anche altre forze caratterizzate da un livello energetico inferiore. Tutti questi meccanismi avvengono non solo in corrispondenza della regione interfacciale, ma anche in zone isolate che, in combinazione a quelli all'interfaccia, contribuiscono alla formazione del legame finale.

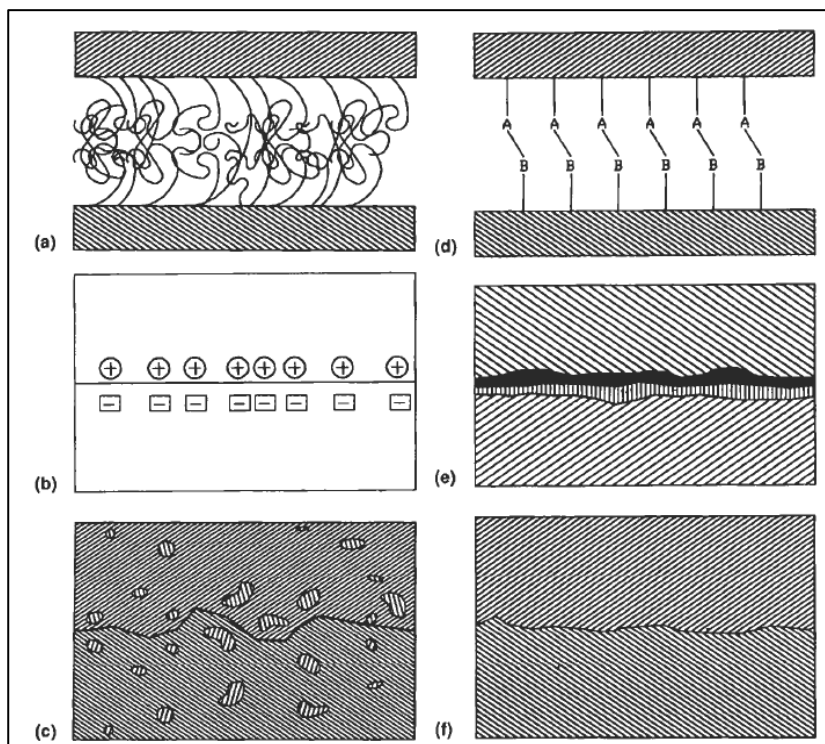


Fig.2.2 – Formazione di legami all'interfaccia: (a) attraverso entanglement molecolare; (b) attrazione elettrostatica; (c) interdiffusione degli elementi; (d) reazione chimica tra un gruppi A presenti su una superficie e i gruppi B presenti sull'altra; (e) formazione di un nuovo composto; (f) ancoraggio meccanico.

2.2.1. Interdiffusione

Un legame tra superfici può essere formato mediante l'interdiffusione di atomi o molecole attraverso l'interfaccia. Una caratteristica fondamentale del meccanismo di interdiffusione è che deve esistere un equilibrio termodinamico tra i due costituenti. La resistenza dei compositi a matrice polimerica dipenderà dalla quantità di *entanglement* molecolari, dal numero di molecole coinvolte e dalla forza dei legami tra le molecole. L'interdiffusione può essere favorita dalla presenza di solventi e la quantità di diffusione dipenderà alla conformazione molecolare, dai costituenti coinvolti e dal movimento molecolare. Per esempio, l'adesione tra le fibre di vetro e le resine polimeriche mediante un agente accoppiante silano può essere spiegata attraverso l'interdiffusione e la formazione di un reticolo compenetrante nella regione d'interfaccia (Plueddemann, 1974; Ishida and Koenig, 1978; Plueddemann and Stark, 1980) come illustrato

in Fig.2.3. Lo strato interfacciale formatosi è caratterizzato da uno spessore sostanziale e le sue proprietà chimiche, fisiche sono diverse sia da quelle della singola fibra che da quelle della matrice.

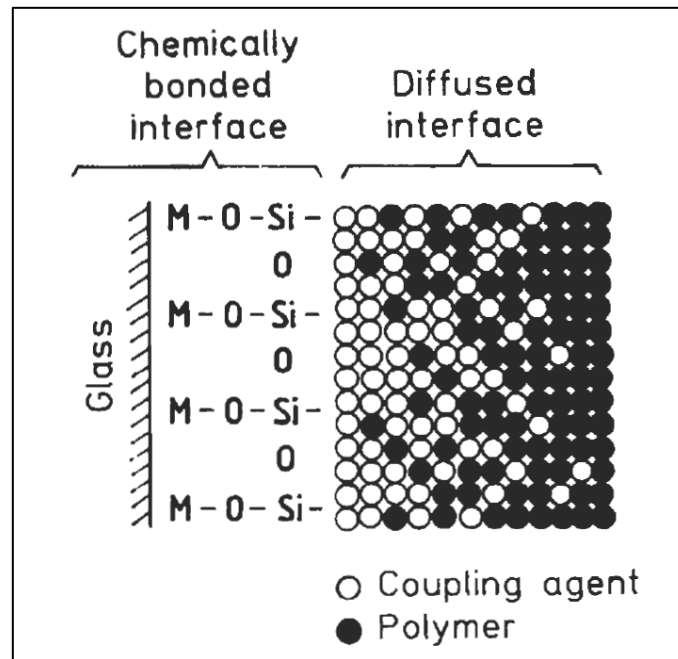


Fig.2.3 - Interdiffusione

Nel caso di materiali compositi a matrice metallica (MMC) l'interdiffusione, oltre a favorire la reazione tra gli elementi dei costituenti, può spesso dare origine a composti indesiderati, in particolare quando sotto l'azione di temperature e pressioni estremamente alte i film di ossido presenti sulle fibre si disgregano completamente (Metcalf, 1974). Al fine di evitare, o almeno ridurre, tali interazioni è necessario applicare una efficace barriera di diffusione sotto forma di rivestimento superficiale della fibra o elementi alliganti nella matrice. La selezione di una barriera appropriata si basa sulla conoscenza dettagliata della natura delle interazioni che si svolgono nella regione di interfaccia che è specifica per ciascun sistema fibra-matrice.

2.2.2. Attrazione elettrostatica

Una differenza di carica elettrostatica all'interfaccia tra i costituenti il materiale composito all'interfaccia, può contribuire alla forza di attrazione di legame. La resistenza all'interfaccia dipenderà dalla densità di carica. Sebbene sia improbabile che tale attrazione offra un'importante contributo alla resistenza finale dell'interfaccia, questa, potrebbe risultare nettamente più efficace nel caso in cui sulla superficie della fibra sia stato depositato uno strato di appretto (*sizing*). L'attrazione elettrostatica spiega come un trattamento superficiale di *sizing* contenete silano sia particolarmente efficace nel caso di rinforzi acidi e neutri, come vetro, silice, allumina, e decisamente meno nel caso di superfici alcaline (Plueddemann, 1974).

2.2.3. Adesione chimica

L'adesione chimica è la più antica e la più conosciuta di tutte le teorie di legame. Mentre i meccanismi di adsorbimento dipendono dalle forze di van der Waals o dall'interazione di tipo polare, il meccanismo di adesione chimica si basa sul legame primario all'interfaccia. La reazione chimica che si svolge all'interfaccia è di particolare interesse nello studio dei materiali compositi a matrice polimerica poiché offre una importante spiegazione sull'uso del silano come agente accoppiante sulla superficie delle fibre di vetro inglobate all'interno di matrici termoidurenti e termoplastiche amorfe.

Ad esempio, in una soluzione acquosa contenente un agente accoppiante silano, un gruppo funzionale presente su un lato dell'atomo centrale di silice della molecola di silano, reagisce con il gruppo ossidrilico presente sulla superficie delle fibre di vetro, mentre il gruppo funzionale presente sull'altro lato, come quello vinile, reagisce col gruppo epossidico presente nella matrice (Fig.2.4).

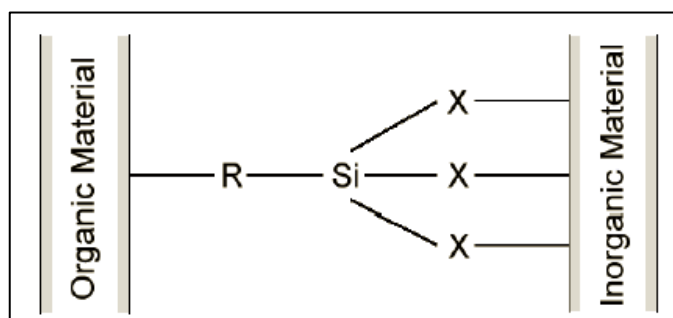


Fig.2.4 - Molecola silano con al centro l'atomo di Si; da un lato un gruppo funzionale (R) [es. vinile, ammino, epossidico] forma legami chimici con materiali organici come le resine, dall'altro, un secondo gruppo reattivo (X) [es. etossile, metossilico] forma legami con materiali inorganici

È noto da tempo che trattamenti superficiali ossidativi delle fibre di carbonio promuovano l'interazione chimica con differenti resine polimeriche. Un recente lavoro (Buxton and Baillie, 1995) ha dimostrato, nel caso delle fibre di carbonio, che l'adesione è un processo che si svolge in due fasi: nella prima si ha la rimozione di un debole strato a struttura grafitica dalla superficie delle fibre soprattutto a bassi livelli di trattamento; nella seconda fase si ha l'adesione chimica nei siti acidi prodotti dai trattamenti ossidativi. In questo meccanismo di adesione, il legame chimico si viene a formare tra i gruppi funzionali presenti sulla superficie delle fibre e i gruppi, chimicamente compatibili, presenti nella matrice attraverso una reazione attivata termicamente.

In Tab.2.1 è possibile notare come la composizione chimica delle fibre sia differente da quella sulla superficie.

Fiber	Bulk	Surface analysis	Functional group
E-glass	Si , O, Al, Ca,Mg, B, F, Fe, Na	S, O, Al	-Si-OH; -Si-O-Si
Carbon	C, O, N, H, metal impurities	C, O, H	-COOH, C-OH; C=O
Boron (B/W core)	W ₂ B ₅ , WB ₄ (inner core) B (outer core)	B ₂ O ₃ as methyl borate	B-OH; B-O-B
Silicon carbide (SiC/W core)	Si, W (inner core) C (outer core), O, N	Si, C	Si-O-Si; Si-OH

Tabella 2.1 - Differenze di composizione chimica delle fibre tra bulk e superficie

2.2.4. Adesione meccanica

L'adesione meccanica riguarda i meccanismi di ancoraggio alla superficie della fibra promosso da trattamenti superficiali di ossidazione. Particolarmente conosciuti sono quelli nei compositi fibre di carbonio-matrici polimeriche che si distinguono in ossidativi (*dry oxidation*, *wet oxidation*) e non ossidativi.

Dry oxidation: trattamento superficiale in fase gassosa condotto con aria, ossigeno o ossigeno contenete gas come azoto e CO₂ a bassa ed elevata temperatura. Una alta temperatura causa drastici cambiamenti delle proprietà superficiali e, spesso, un eccessivo *pitting* della superficie del rinforzo compromettendo la resistenza a rottura delle fibre (Novak, 1969; Greco et al., 2012). In questo processo gli strati superficiali bruciano formando dei difetti puntiformi che coalescono dando origine a uniche cavità con conseguente aumento della rugosità superficiale.

Wet oxidation: diversi tipi di agenti ossidanti in fase liquida, come acido nitrico, perossido di idrogeno, bicarbonato di ammonio e persolfato di potassio sono stati usati ottenendo vari gradi di successo. Questi trattamenti in fase liquida sono generalmente più moderati di quelli condotti in fase gassosa, non causano un eccessivo *pitting* e di conseguenza la degradazione della resistenza a rottura delle fibre. Diversi fattori, quali la concentrazione dell'acido, il tempo e la temperatura di esposizione, le modalità di trattamento, influenzano l'efficacia del processo ossidativo. Generalmente, causa un'apprezzabile perdita di peso e una levigatura della superficie delle fibre rimuovendo le irregolarità superficiali (Donnet and Ehrburger, 1977).

Non-oxidative treatments: differenti tecniche non ossidative sono state sviluppate nel caso delle fibre di carbonio tra cui quelle note come *Whiskerization* e *Plasma deposition* di rivestimenti polimerici organici. La prima tecnica consiste in un processo di nucleazione e crescita di numerosi e resistenti singoli cristalli di composti chimici, come il carburo di silicio (SiC), biossido di titanio (TiO₂) e nitruro di silicio (Si₃N₄), sulla superficie della fibra perpendicolarmente all'asse della fibra stessa (Goan and Prosen, 1969). La tecnica di deposizione al Plasma, invece, impiega polimeri che devono mostrare non solo la capacità di fissarsi sulla superficie delle fibre attraverso legami covalenti ma anche compatibilità con la matrice. Tra di essi si annoverano vapori organici polimerizzabili come poliammide, organosilani e polimeri a blocchi come anidride maleica e stirene.

3. MATERIALI E METODI

3.1. Fibre di basalto ottimizzate OB1-unsized e OB2-sized

Presso il laboratorio ENEA, si è studiato il comportamento meccanico di due tipologie di fibre di basalto:

- fibre di basalto ottimizzate OB1-unsized (senza appretto);
- fibre di basalto ottimizzate OB2-sized (con appretto)

Le fibre di basalto OB1, mostrate in Fig.3.1, sono fibre ottenute attraverso un impianto micropilota (Fig.3.2-a) sulle quali non è stato eseguito alcun trattamento superficiale.



Fig.3.1 – Fibre di basalto OB1 senza appretto

La roccia di basalto utilizzata per l'ottenimento delle fibre, la cui composizione elementare misurata mediante XRF è riportata in Tab.3.1, è immessa all'interno di un forno ad induzione (Fig.3.2-b) e portata alla temperatura di circa 1300°C; successivamente il basalto fuso viene fatto passare attraverso una filiera di estrusione di platino-rodio (Fig.3.2-c).

Elementi	% w/w
Na ₂ O	2.41
MgO	4.93
Al ₂ O ₃	17.70
SiO ₂	46.30
P ₂ O ₅	0.34
K ₂ O	1.70
CaO	10.50
TiO ₂	1.79
Mn ₂ O ₃	0.32
Fe ₂ O ₃	13.40
SrO	0.13
Ossidi alcalini totali	19.54

Tabella 3.1 - Composizione elementare misurata mediante XRF del basalto utilizzat per l'ottenimento delle fibre



Fig.3.2 - (a) Impianto micropilota; (b) Forno ad induzione portato a temperatura;(c) Esempi di filiera

I filamenti continui di basalto ottenuti vengono quindi avvolti mediante un avvolgitore automatico (Fig.3.3-a), su una bobina di circa 30 cm di diametro (Fig.3.3-b). La regolazione della velocità di rotazione consente di regolare il diametro delle fibre. L'impianto, qualora la produzione delle fibre lo preveda, è dotato anche di un dispositivo per la deposizione sulla superficie delle fibre di un appretto.

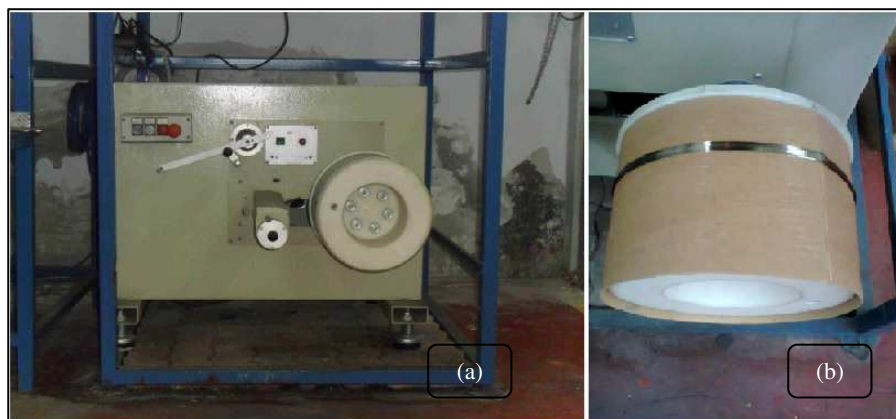


Fig. 3.3 – (a) Avvolgitore automatico;(b) Bobina

La seconda tipologia di fibra di basalto, denominata **OB2** e mostrata in Fig.3.4, è una fibra prodotta attraverso l'impianto di filatura precedentemente descritto sulla cui superficie è stato depositato uno strato di appretto, detto comunemente "sizing".



Fig.3.4 – Fibre di basalto OB2 con appretto

La necessità di depositare sulla fibra uno strato di appretto è giustificata dall'osservazione che le prestazioni e caratteristiche dei materiali compositi dipendono dalle proprietà dei singoli componenti e dalla loro compatibilità. Difatti, l'efficacia con cui la matrice polimerica trasferisce il carico alla fibra in essa dispersa dipende proprio dal grado di adesione interfacciale.

Dal momento che la fibra di basalto presenta una composizione chimica molto simile a quella della fibra di vetro di tipo E (entrambe contengono più del 50% di silice) si è pensato di utilizzare col basalto le stesse conoscenze acquisite circa la compatibilizzazione della fibra di vetro in diversi tipi di matrici polimeriche.

È noto che l'adesione tra le fibre di vetro (basalto) e i polimeri termoplastici non è abbastanza forte a causa dell'assenza di legami chimici o specifiche interazioni. Esempi in tal senso, sono rappresentati dalle matrici in polipropilene (PP) e acido polilattico (PLA) che non sono per loro natura compatibili con la fibra di basalto a causa dell'apolarità della fase continua termoplastica e della polarità del rinforzo dovuta alla presenza di gruppi ossidrilici -OH. È necessario quindi introdurre una fase di compatibilizzazione tra fibra e matrice polimerica.

Alcuni studi (Zinck et al.,1999) hanno dimostrato che l'interazione tra agenti accoppianti, tipo organosilani e fibra di vetro (basalto), è in grado di promuovere la formazione sulla superficie della fibra stessa di una interfase ossia di una struttura basata su tre strati :

- strato interfacciale resistente idroliticamente il quale rimane legato anche dopo estrazione a caldo o in un solvente (es. toluene);
- strato tridimensionale chemiassorbito di posolossani;
- strato assorbito fisicamente di oligomeri di silano.

A questo punto è necessario fare una importante distinzione tra interfaccia e interfase. L'interfaccia fibra-matrice può essere definita come un piano bidimensionale in cui le proprietà mutano, in maniera repentina, da quelle delle fibre a quelle della matrice. L'interfase, invece, è una regione tridimensionale che circonda la matrice in cui le proprietà cambiano gradualmente fino a convergere con quelle della matrice. La formazione di una interfase può essere spiegata considerando che solo una frazione del sizing si dissolve nella matrice, mentre la restante rimane legata alla fibra: più chiaramente alcuni ricercatori hanno rappresentato l'interfase come una miscela tra la matrice e i componenti del sizing.

Nel caso specifico delle fibre di basalto **OB2**, lo strato di appretto depositato sulla superficie è costituito da una soluzione acquosa contenente un *Agente Accoppiante Organosilano: 3-amminopropiltriethossi silano*.

La fase di preparazione dell'appretto e di applicazione durante la formazione del filamento continuo sono visibili in Fig.3.5.



Fig.3.5 – Fase di preparazione e deposizione del sizing

3.1.1. Prova di trazione sul singolo filamento

Le proprietà meccaniche del singolo filamento di basalto, sono state determinate mediante la prova di resistenza a trazione condotta secondo quanto disposto nella normativa ASTM 3379. Il provino, mediante l'ausilio di una macchina di prova materiali, è stato sottoposto, a velocità costante, ad un carico di trazione uniassiale nella direzione della fibra sino a completa rottura.

Secondo quanto prescritto nella designazione, la singola fibra di basalto, estratta a caso dal fascio mediante apposite pinzette, è stata stesa su di un apposito supporto in cartoncino precedentemente sagomato in modo da fornire una base di misura pari a 40 mm. L'operazione di centratura e incollaggio delle estremità del filamento sul sostegno è stata eseguita su:

- 40 filamenti di basalto OB1 senza appretto (Fig.3.6);
- 40 filamenti di basalto OB2 con appretto (Fig.3.7).

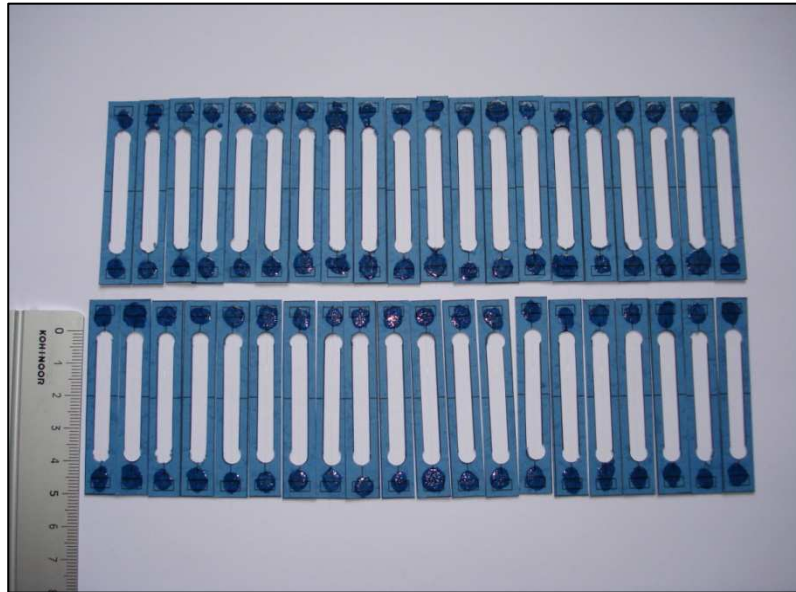


Fig.3.6 – Singoli filamenti di basalto OB1-unsized destinati alla prova di trazione

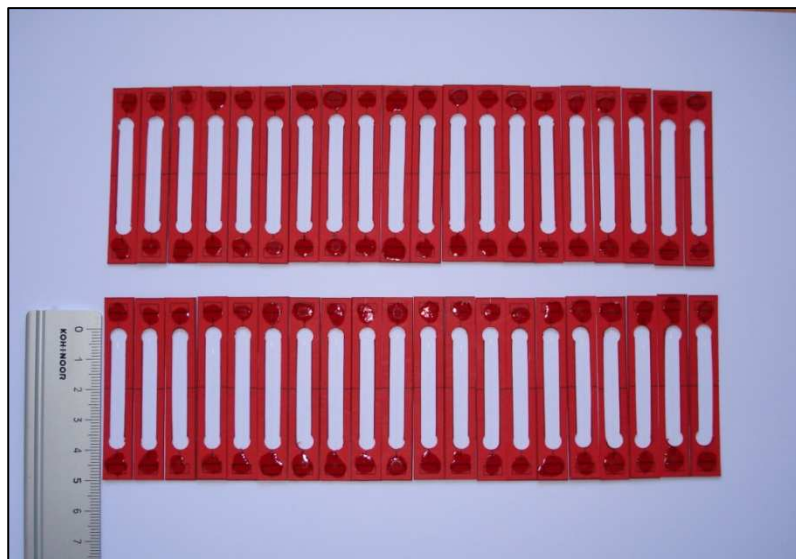


Fig.3.7 - Singoli filamenti di basalto OB2-sized destinati alla prova di trazione

Prima di eseguire la caratterizzazione meccanica del gruppo di fibre si è provveduto alla determinazione del diametro di ciascun filamento mediante il microscopio ottico a trasmissione ZEISS AXIO IMAGER A2 con obiettivo 20X (Fig.3.8).

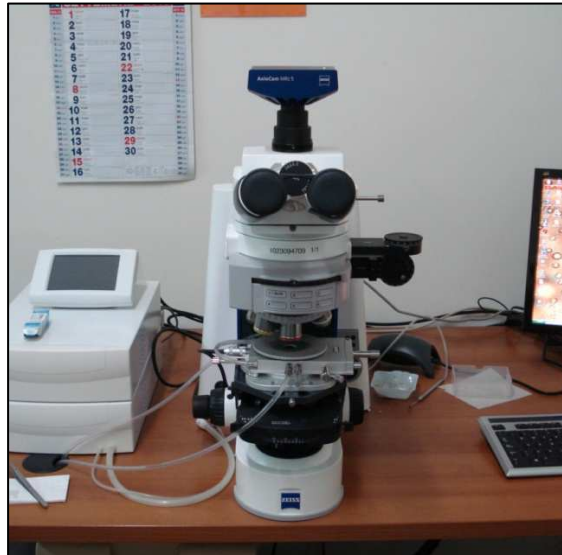


Fig.3.8 – Microscopio ottico a trasmissione

Lo strumento utilizzato per il test di trazione è stato il dinamometro prodotto dalla ZWICK/ROELL con cella di carico da 5 N e afferraggi da 20 N (Fig.3.9).



Fig.3.9 – Dinamometro

Ciascun supporto in cartoncino porta filamento è stato quindi posizionato e bloccato tra gli afferraggi. Prima dell'avvio della prova, si è eseguito il taglio del supporto in cartoncino in corrispondenza di due indicatori centrali, operazione che ha richiesto particolare attenzione (Fig.3.10 e Fig.3.11).

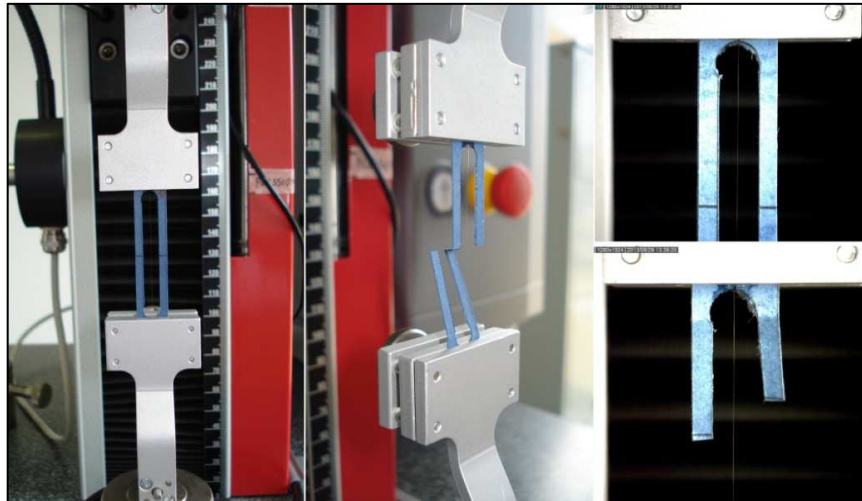


Fig.3.10 – Posizionamento del supporto porta fibra tra gli afferraggi

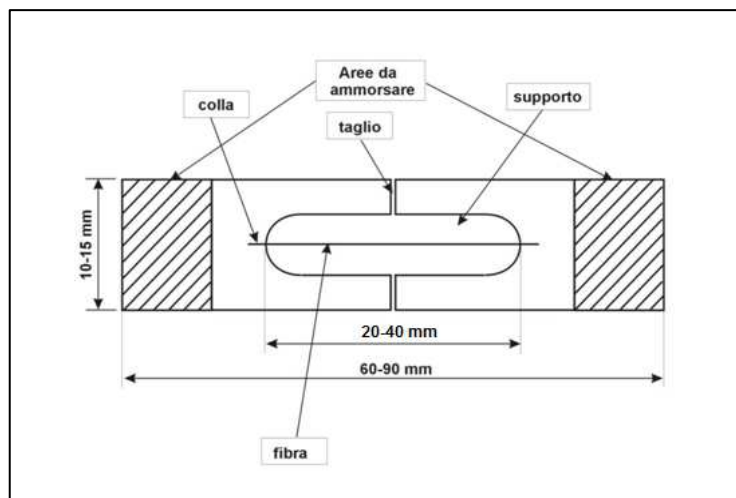


Fig.3.11 – Supporto porta filamento

Fissata una velocità di test costante pari a 1 mm/min, ovvero della traversa mobile a cui uno dei due morsetti è collegato, si è avviata la prova durante la quale la cella di carico da 5 N restituisce in uscita un segnale elettrico proporzionale alla forza assiale applicata crescente. Contemporaneamente la macchina rileva l'allungamento del filamento (Δl) rispetto la base di misura di 40 mm. In tempo reale, quindi, i dati di output acquisiti sino alla rottura del filamento di basalto testato, forniscono un diagramma forza-allungamento, $F-\Delta l$.

Per ottenere un profilo di trazione in termini di sforzo-deformazione occorre calcolare lo *sforzo assiale nominale* σ definito dal rapporto:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3.1)$$

in cui

F è il carico agente sulla fibra espressa in [N] o [g] ;

A_0 è l'area della sezione trasversale iniziale della fibra espressa in [mm²]

e la *deformazione nominale* \mathcal{E} definita dal numero puro

$$\mathcal{E} = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (3.1)$$

in cui $\Delta l = l - l_0$ è la variazione di lunghezza nella direzione di applicazione del carico mostrata dalla fibra durante il test espressa in [mm] e l_0 è la lunghezza iniziale del tratto utile del provino espressa in [mm].

3.1.2. Statistica di Weibull

Le prove di laboratorio molto spesso vengono intese come test per dimostrare l'affidabilità di un componente sulla base di un numero limitato di prototipi. È altresì molto comune, per l'analisi dei dati sperimentali ottenuti dalle prove meccaniche sui materiali, ricorrere alla statistica di Weibull.

Weibull osservò sperimentalmente che la percentuale S di un gruppo di cuscinetti che resistono, sotto l'azione di un fissato carico, ad un numero N di cicli era esprimibile attraverso un'espressione esponenziale del tipo:

$$S = e^{-\left(\frac{N}{N_0}\right)^\beta} \quad (3.3)$$

in cui N_0 e β sono delle costanti chiamate rispettivamente “*vita caratteristica*” e “*pendenza o modulo di Weibull*”.

Nel caso di compositi sottoposti a carichi statici, la probabilità che la fibra resista al carico σ applicato, può essere ancora espressa come:

$$S = e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\beta} \quad (3.4)$$

dove σ_0 e β sono parametri statistici legati al materiale.

Pertanto, la *probabilità di rottura*, ossia la probabilità che la fibra si rompa sotto l'azione del carico σ applicato, è pari a:

$$1 - S = F = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\beta} \quad (3.5)$$

in cui

- σ_0 è il *parametro di scala* della distribuzione e rappresenta la tensione cui corrisponde una probabilità di rottura pari al 63.2% dei provini;
- β è il *parametro di forma* della distribuzione che ne modifica la simmetria.

L'affidabilità S non è altro che una distribuzione cumulativa ossia l'integrale della funzione di densità di probabilità rappresentata della seguente relazione:

$$f(\sigma) = \frac{\beta}{\sigma_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{\beta-1} e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^\beta} \quad (3.6)$$

In Fig.3.12 si evidenzia l'influenza dei parametri di forma e di scala sulla funzione densità di probabilità.

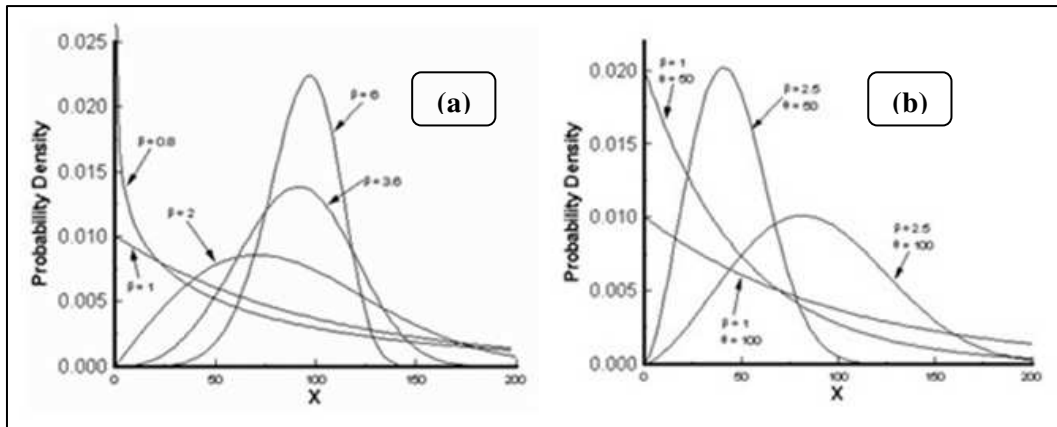


Fig.3.12 – Densità di probabilità: influenza del parametro di forma(a) e di scala (b)

In un diagramma a dispersione doppio logaritmico è possibile individuare il plot di Weibull, ovvero la retta interpolante i punti aventi per coordinate le coppie di valori sperimentali $\left[\ln \sigma, \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] \right]$.

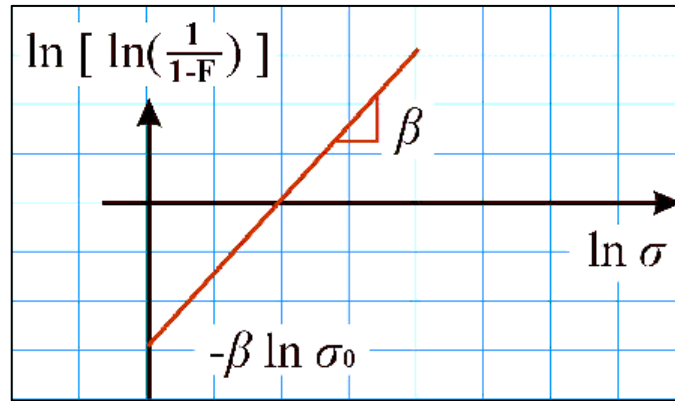


Fig. 3.13 – Retta di best fit

L'equazione della retta di best fit mostrata in Fig.3.13, si ottiene attraverso i seguenti passaggi matematici:

$$1-F = e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\beta} \Rightarrow \ln(1-F) = -\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\beta$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-F}\right) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\beta \Rightarrow \ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-F}\right)\right] = \beta \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = \beta \ln \sigma - \beta \ln \sigma_0$$

Per $\sigma = \sigma_0$ si ha: $\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-F}\right)\right] = 0 \Rightarrow \ln\left(\frac{1}{1-F}\right) = 1 \Rightarrow \ln(1-F) = -1 \Rightarrow F = 1 - e^{-1} = 0.632$

ovvero una probabilità di rottura pari al 63.2% (Fig.3.14).

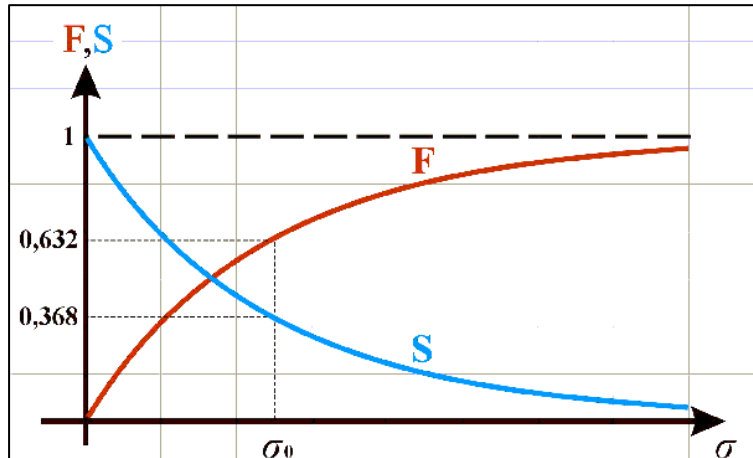


Fig. 3.14 – Andamento della probabilità di rottura F e di affidabilità S

È possibile valutare l'effetto delle dimensioni delle fibre sulla probabilità di rottura.

Indicato con

F_0 la probabilità di rottura per unità di volume V_0

$S_0 = 1 - F_0$ la probabilità di resistenza per unità di volume V_0

per un volume $V_{tot} = kV_0$, dove k è il numero di unità di volume, la probabilità di resistenza è data da:

$$S_V = \prod_{i=1}^k (1 - F_{0i}) \quad (3.7)$$

Nel caso di tensione uniforme: $S_V = (1 - F_0)^k \Rightarrow \ln S_V = k \ln(1 - F_0)$ (3.8)

È possibile osservare in Fig.3.15 come la probabilità di resistenza diminuisca all'aumentare del volume V di una fibra ($V_3 > V_2 > V_1$); se la sezione è costante la S diminuisce al crescere della lunghezza.

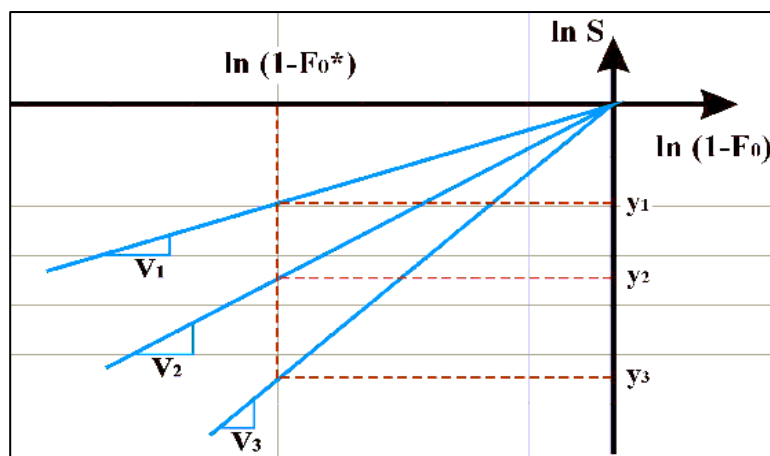


Fig.3.15 – Relazione tra probabilità di resistenza e volume

Introdotta il rischio di rottura (sempre positivo):

$$R = -\ln S_V = -\frac{V}{V_0} \ln(1 - F_0) \quad (3.9)$$

la Fig.3.16 mostra come R aumenti all'aumentare del volume di fibra.

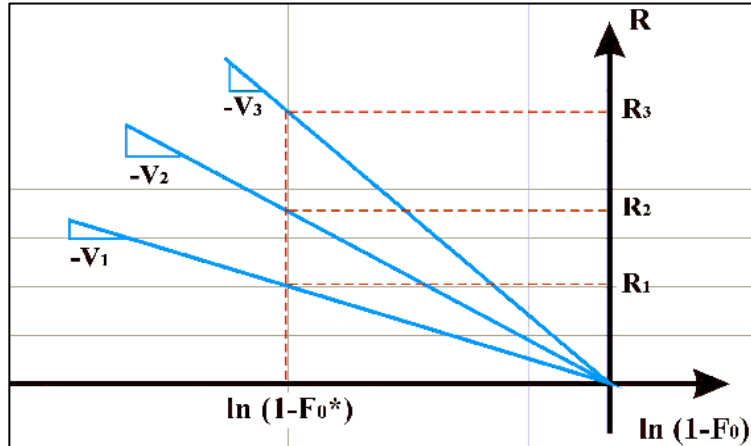


Fig.3.16 – Relazione tra rischio di rottura e volume

Ricordando l'espressione di Weibull

$$\left. \begin{aligned} dR &= -\ln(1 - F_0) \frac{dV}{V_0} \\ -\ln(1 - F_0) &= \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\beta \end{aligned} \right\} dR = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\beta \frac{dV}{V_0} \Rightarrow R = \int_V \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\beta \frac{dV}{V_0}$$

e passando dal discreto al continuo:

$$V_{tot} = kV_0 = kL_0 A = L_f A$$

per una singola fibra sottoposta a trazione si avrà:

$$R = \int_0^{L_f} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\beta \frac{Adx}{AL_0} \quad (3.10)$$

Poiché σ è costante lungo la fibra l'espressione di R diventa:

$$R = \int_0^{L_f} \left(\frac{\sigma(x)}{\sigma_0}\right)^\beta \frac{dx}{L_0} = \frac{L_f}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\beta \quad (3.11)$$

Sfruttando la definizione del rischio di rottura, $R = -\ln S$

e sostituendo

$$S = e^{-R} = e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\beta \frac{L_f}{L_0}} \quad (3.12)$$

nell'espressione della probabilità di rottura F , si ottiene:

$$F = 1 - S = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\beta \frac{L_f}{L_0}} \Rightarrow \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] = \beta \ln \sigma - \beta \ln \sigma_0 + \ln \left(\frac{L_f}{L_0} \right) \quad (3.13)$$

Dopo aver analizzato la teoria di Weibull, si vuole ora descrivere i procedimenti utilizzati per l'analisi dei dati ottenuti dalla prova di trazione sul singolo filamento allo scopo di estrapolare la curva resistenza a rottura vs lunghezza della fibra; come asserito in precedenza, l'incremento del volume della fibra comporta l'aumento della probabilità di rottura a causa del più elevato contenuto di difetti presenti in un volume maggiore.

Occorre, in primo luogo, ordinare i carichi di rottura (carichi massimi sopportati da ogni filamento) ottenuti in ciascuna prova in ordine crescente e attribuire una probabilità di accadimento dell'evento secondo un ordine mediano del tipo:

$$F = \frac{i-0.3}{N+0.4}$$

in cui F è la probabilità di rottura della fibra sotto l'azione dell' i -esimo carico di rottura corrispondente alla i -esima riga, N il numero totale di prove effettuate sui filamenti di una determinata lunghezza.

Segue la costruzione del plot di Weibull ottenuto attraverso un fit lineare dei dati sperimentali. Ottenuti il parametro di forma β corrispondente alla pendenza della retta e il parametro di scala σ_0 ricavato attraverso l'ordinata all'origine, è possibile tracciare le seguenti curve:

- Densità di probabilità (f) in funzione della resistenza a rottura calcolata attraverso la formula (3.6);
- Probabilità di rottura (F) in funzione della resistenza a rottura attraverso la relazione (3.5);
- Affidabilità (S) in funzione della resistenza a rottura attraverso l'espressione (3.4);
- Resistenza a rottura in funzione della lunghezza della fibra con affidabilità del 50% attraverso l'espressione del tipo:

$$\sigma_l = \left(\frac{l^*}{l} \right)^\beta \sigma^* \quad (3.14)$$

in cui:

- σ_l è la resistenza a rottura corrispondente alla lunghezza l della fibra considerata;
- σ^* è la resistenza a rottura, corrispondente alla lunghezza l^* delle fibre sottoposte a trazione per una fissata affidabilità S , determinata attraverso l'inversa della relazione (3.4).

3.2. Acido Polilattico INGEO

Per la fase continua del composito si è utilizzato un film estruso di spessore pari a 0.1 mm (Fig.3.17) di l'acido polilattico(PLA) **INGEO serie 2003D**, biopolimero termoplastico prodotto dalla *NatureWorks LLC* da sorgenti naturali rinnovabili, in particolare dagli zuccheri estratti dal mais. In Appendice Technical Data Sheet PLA serie 2003D.



Fig.3.17 – Film di PLA

3.3. Background del Single Fiber Fragmentation Test (SFFT)

Differenti tecniche sperimentali sono state studiate al fine di investigare le prestazioni meccaniche dei materiali compositi fortemente dipendenti dall'efficacia con cui la matrice polimerica trasferisce il carico alla fibra mediante sforzi di taglio all'interfaccia.

Occorre, in primo luogo, analizzare le basi teoriche che descrivono l'interazione fibra-matrice. Un carico di trazione applicato ad un composito a fibre corte è trasferito dalla matrice alle fibre attraverso sollecitazioni di taglio all'interfaccia. Poiché la matrice ha un modulo elastico inferiore (bassa rigidità estensionale) a quello delle fibre, la deformazione longitudinale nella matrice è maggiore che nelle fibre adiacenti. Nell'ipotesi di perfetta adesione tra i due costituenti e comportamento elastico per entrambi, la differente deformazione longitudinale genera una distribuzione di sforzi di taglio all'interfaccia fibra-matrice. Trascurando l'interazione tra le fibre e la concentrazione di sforzo all'estremità delle fibre, è possibile calcolare la distribuzione dello sforzo normale in una fibra corta attraverso l'equilibrio delle forze in gioco.

Consideriamo un elemento infinitesimo di fibra di lunghezza dx posto a distanza x da uno degli estremi della fibra (Fig.3.18).

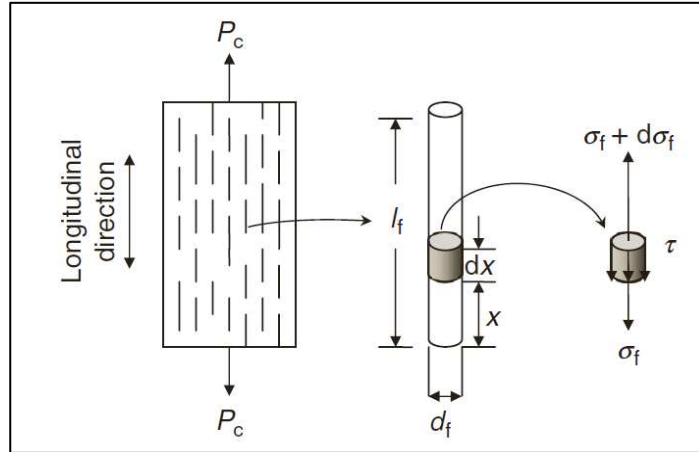


Fig.3.18– Carico di trazione nella fibra corta

L'equazione di equilibrio delle forze è data da:

$$\left(\frac{\pi}{4} d_f^2\right)(\sigma_f + d\sigma_f) - \left(\frac{\pi}{4} d_f^2\right)\sigma_f - (\pi d_f dx)\tau = 0$$

che con le opportune semplificazioni diventa:

$$\frac{d\sigma_f}{dx} = \frac{4\tau}{d_f}$$

in cui

σ_f è lo sforzo di trazione nella fibra a distanza x da una delle due estremità;

τ è lo sforzo di taglio all'interfaccia fibra-matrice; d_f è il diametro della fibra.

Assumendo che non vi sia trasferimento di sforzo all'estremità della fibra, ovvero $\sigma_f = 0$ a $x = 0$, integrando la relazione precedente è possibile determinare la distribuzione dello sforzo assiale nella fibra:

$$\sigma_f = \frac{4}{d_f} \int_0^x \tau dx$$

Per semplicità, se si assume che lo sforzo di taglio all'interfaccia sia costante e pari a τ_i , l'integrazione dell'equazione precedente fornirà:

$$\sigma_f = \frac{4\tau_i}{d_f} x$$

da cui si evince che in un composito contenete fibre corte lo sforzo trasferito alla fibra non è uniforme ma è nullo nelle estremità e cresce linearmente con x lungo la lunghezza della fibra sino al valore massimo nella porzione centrale della fibra stessa (Fig.3.19).

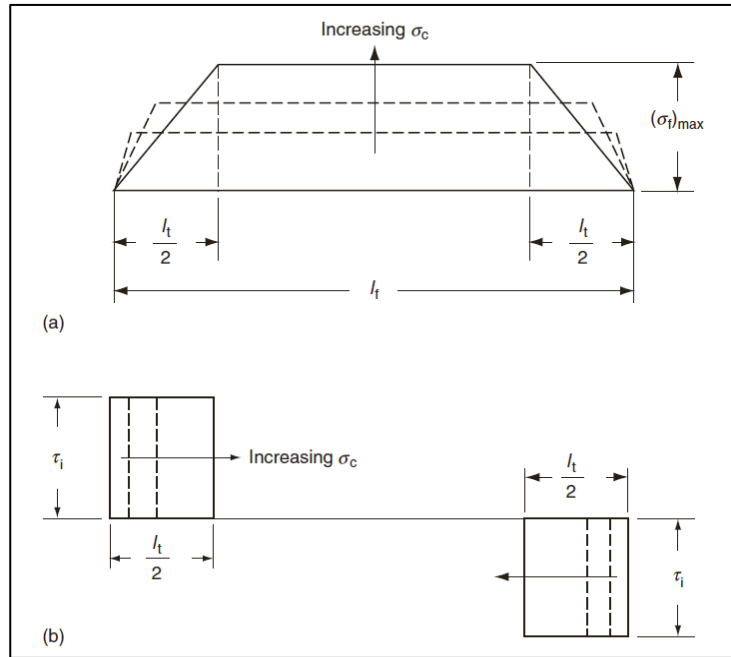


Fig.3.19 – (a) Sforzo longitudinale e (b) distribuzione dello sforzo di taglio lungo una fibra corta sottoposta a carico di trazione

Il massimo sforzo trasferito alla fibra ad un dato carico, è pari a:

$$(\sigma_f)_{\max} = 2\tau_i \frac{l_t}{d_f}$$

dove $x = \frac{l_t}{2}$ è la lunghezza di trasferimento del carico da ogni estremità della fibra. La lunghezza di trasferimento del carico l_t è la minima lunghezza della fibra nella quale lo sforzo massimo è raggiunto.

È possibile calcolare un valore critico di lunghezza della fibra necessario ad avere almeno un punto di essa sottoposto al carico di rottura della fibra stessa. L'espressione della $(\sigma_f)_{\max}$ consente di calcolare la lunghezza critica della fibra l_c , per un dato diametro di fibra, come:

$$l_c = \frac{\sigma_{r,f}}{2\tau_i} d_f$$

in cui $\sigma_{r,f}$ è la resistenza a rottura della fibra (o resistenza ultima σ_{fu});

l_c è la minima lunghezza della fibra richiesta affinché, in corrispondenza del centro della fibra, lo sforzo massimo di trazione sia uguale alla resistenza a rottura della fibra (Fig.3.20) e per la quale si ha rottura per trazione della fibra anziché che per il cedimento di taglio all'interfaccia.

τ_i è la resistenza al taglio dell'interfaccia fibra-matrice.

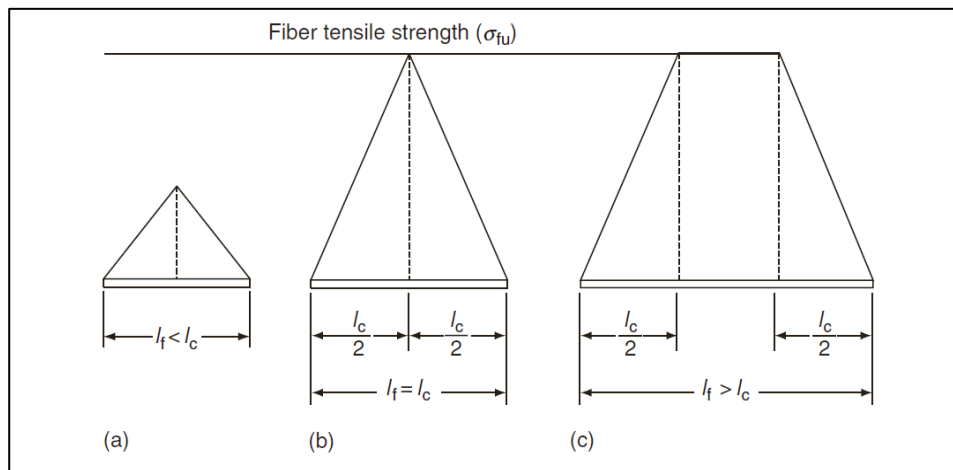


Fig.3.20 – Rilevanza della lunghezza critica della fibra sullo sforzo di trazione in una fibra corta

È possibile osservare che:

Per $l_f < l_c$ lo sforzo massimo trasferibile alla fibra non può mai raggiungere la resistenza a rottura della fibra stessa (Fig.3.20-a). In questo nel composito agiscono meccanismi quali rottura della matrice e pull-out.

Per $l_f > l_c$ lo sforzo massimo trasferibile raggiungere la resistenza a rottura della fibra stessa nella zona centrale (Fig.3.20-c). Tuttavia su una distanza pari a $\frac{l_c}{2}$ da ogni estremità della fibra il trasferimento rimane meno efficace.

Per un fibra di un dato diametro e resistenza, la lunghezza critica l_c può essere controllata aumentando o diminuendo τ_i . Per esempio, la deposizione sulla fibra con un agente accoppiante compatibile con la fibra determina l'aumento della resistenza al taglio τ_i e di conseguenza la riduzione della lunghezza critica l_c . Se la lunghezza critica l_c può essere ridotta rispetto alla lunghezza della fibra l_f attraverso opportuni trattamenti superficiali della fibra, un efficace rinforzo può essere realizzato anche con fibre di lunghezza particolarmente ridotte.

Tra i metodi diretti per lo studio dell'adesione tra fibra e matrice si annovera il *Single Fiber Fragmentation Test*, sviluppato da Kelly-Tyson con lo scopo di valutare il più alto livello di sforzo di taglio trasferibile all'interfaccia fibra-matrice (*interfacial shear strength, ISS*). La prova micromeccanica, la quale si fonda sull'osservazione che le fibre non si rompono se la loro lunghezza è inferiore al valore critico, è condotta su

un provino microcomposito in cui una singola fibra è stata longitudinalmente inglobata all'interno della matrice polimerica.

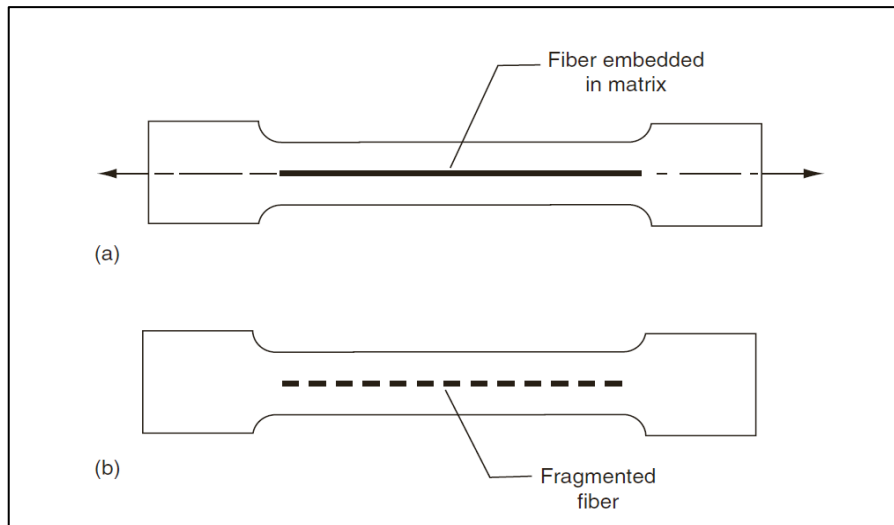


Fig.3.21 – Single Fiber Fragmentation Test

Quando il microcomposito è sottoposto ad una sollecitazione assiale, lo sforzo di trazione è trasferito dalla matrice alla fibra attraverso tensioni tangenziali all'interfaccia fibra-matrice. La rottura della fibra si manifesta quando lo sforzo di trazione massimo nella fibra raggiunge la sua resistenza a rottura. Con l'aumento del carico la fibra si rompe in successione in segmenti più corti fin quando la lunghezza dei frammenti diventa così piccola che lo sforzo di trazione massimo non può più raggiungere la resistenza a rottura della fibra (Fig.3.21). A questo punto le lunghezze dei frammenti di fibra sono teoricamente uguali alla lunghezza critica della fibra, l_c . Tuttavia, le lunghezze dei segmenti di fibra effettivamente misurati

variano tra $\frac{l_c}{2}$ e l_c . Frammenti più lunghi della lunghi di l_c sono attribuiti ad una scarsa adesione fibra-matrice; frammenti più corti di $l_c/2$ sono dovuti a difetti presenti sulla fibra.

Assumendo una distribuzione uniforme per le lunghezze dei frammenti e una lunghezza media dei frammenti uguale $l_m = \frac{3}{4}l_c$ è possibile calcolare la resistenza al taglio all'interfaccia fibra-matrice (*interfacial shear strength, ISS*) mediante la relazione:

$$ISS = \tau = \frac{\sigma_{r,f} d_f}{2 l_c} = \frac{3 \sigma_{r,f} d_f}{8 l_m}$$

3.3.1. Preparazione dei campioni compositi

Il processo di realizzazione del composito è stato studiato ed ottimizzato con l'obiettivo finale di realizzare campioni caratterizzati da:

- matrice polimerica trasparente e priva di difetti;
- fibre di basalto continue e lineari all'interno della matrice termoplastica;
- adesione interfacciale fibra/matrice.

I parametri fondamentali sui quali si è intervenuti durante le fasi del ciclo di produzione dei compositi sono stati:

- la temperatura del forno per il riscaldamento dello stampo;
- la temperatura alla quale estrarre lo stampo dal forno;
- la pressione di stampaggio del predisposto set per l'ottenimento del composito;
- il raffreddamento sino a temperatura ambiente in condizioni statiche (piastre della pressa chiuse).

Nello specifico la strumentazione adoperata è stata:



Fig. 3.22 – Forno ventilato CARBOLITE e Pressa CAMPANA

Forno ventilato CARBOLITE (Fig.3.22)

Le principali caratteristiche della serie LHT sono:

- temperatura massima di esercizio 600 °C / capacità 120 litri;
- ventola a convezione industriale per buona uniformità;
- controller per singola rampa e settaggio digitale temperatura;
- interno in acciaio inox lucidato resistente alla corrosione;

- struttura ad intercapedine per evitare dispersione di calore con l'esterno;
- esterno rivestito in poliestere epossidico e rivestimento in zinco per evitare usura.

Pressa a piatti piani CAMPANA modello P7/91/PL (Fig.3.22)

La Pressa P7/91/PL è idonea allo stampaggio di placchette di materiale plastico ed elastomerico, da cui ricavare provini per le varie prove di caratterizzazione dei materiali, trazione, durezza, resilienza e per le prove di vulcanizzazione, confronto colore, compattazione polveri ecc. Tra le caratteristiche generali si annoverano:

- struttura autoportante con castello montato su 4 colonne;
- piastra inferiore mobile scorrevole verso l'alto guidata su due colonne;
- dimensione piastre 340×340 mm isolate termicamente;
- dimensione massima stampo consigliato 300×300 mm;
- sistema di chiusura oleodinamico / corsa e luce 145 mm;
- temporizzatore digitale per impostazione tempo di stampaggio;
- cancello di protezione con sensore di sicurezza che esclude il movimento della piastra inferiore se aperto;
- ripristino automatico pressione in caso di rilassamento del materiale;
- forza massima di chiusura 30 Ton a 200 bar leggibili sul manometro a contatto che serve anche per impostare la forza di chiusura desiderata;
- temperatura massima delle piastre 240 °C;
- stabilità di temperatura temporale ± 2 °C;
- differenza massima tra i diversi punti a piastre chiuse e a temperatura stabilizzata ± 1 °C entro un diametro di 290 mm.

La metodica ottimizzata adottata per la produzione dei campioni compositi da cui estrarre i provini contenenti un singolo filamento di basalto sui quali condurre l'analisi del grado di adesione fibra-matrice mediante prove di micromeccanica, ha previsto l'impiego dei seguenti materiali e supporti:

- Piastre in Alluminio 120×120 mm;
- Nastro con adesivo in silicone resistente sino a 220 °C di 25 e 50 mm (Fig. 3.23);
- Film di PLA Ingeo 2003D dello spessore di 0.1 mm (Fig.3.23);
- Fibre di basalto OB1-unsized e OB2-sized.

e l'assunzione dei seguenti parametri di processo:

- Temperatura forno ventilato T forno 280°C
- Temperatura piastre T piastre 170°C
- Pressione stampaggio $p=20$ bar



Fig. 3.23 - Film di PLA dello spessore di 0.1 mm

In particolare, la procedura di assemblaggio dei materiali costituenti il campione composito ha previsto, in primo luogo, il rivestimento della superficie interna delle piastre di alluminio con il nastro in poliestere largo 25 mm (successivamente si è utilizzato quello largo 50 mm con la sola motivazione di ridurre le linee di giunzione del nastro sulla piastra) al fine di facilitarne il distacco e permettere alla matrice polimerica termoplastica fusa di fluire agevolmente durante la fase di stampaggio. Successivamente, si sono attentamente allineati 8 filamenti di basalto, in direzione trasversale, tra due film di acido polilattico dello spessore di 0.1 mm inseriti tra le due piastre di alluminio foderate.

In Fig.3.24 e Fig.3.25 sono visibili la sequenza con cui i materiali costituenti il composito sono stati sovrapposti per l'ottenimento del campione composito.

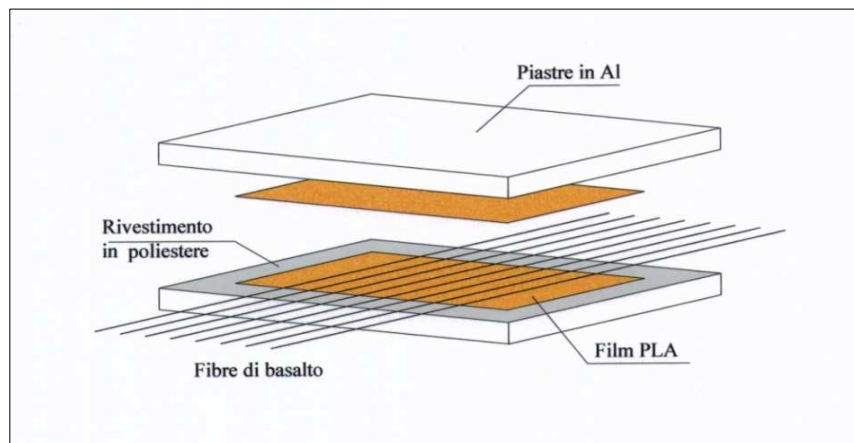


Fig.3.24 – Assemblaggio set formatura

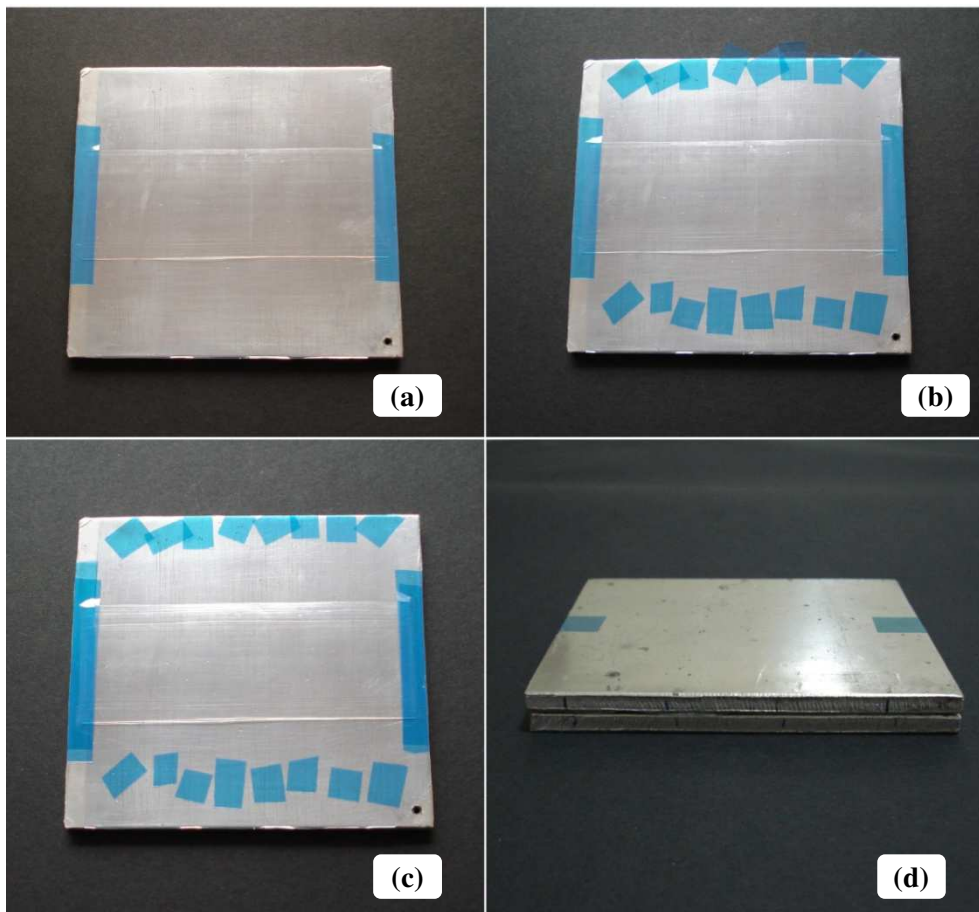


Fig.3.25 – (a) Disposizione del primo film di PLA; (b) Allineamento di 8 fibre di basalto trasversalmente al film; (c) Disposizione del secondo film di PLA; (d) Set di formatura completo.

L'intero set di formatura (Fig.3.25–d) è stato quindi posto, mediante opportune pinze, all'interno del forno ventilato CARBOLITE programmato alla temperatura costante di 280 °C (Fig.3.26-a). Raggiunta la temperatura di 170 °C, controllata attraverso una termocoppia ad esso collegata, il set è stato rimosso dall'interno del forno e posto velocemente tra i piatti della pressa CAMPANA per la fase di stampaggio per compressione (Fig.3.26-b). Tale operazione è stata eseguita impostando il manometro della pressa idraulica alla pressione di 20 bar.

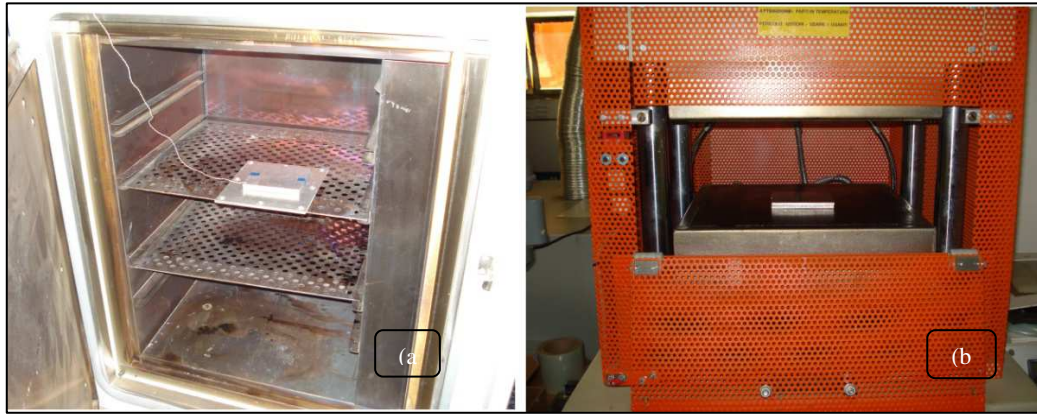


Fig.3.26 –Posizionamento del set di formatura (a) all’interno del forno; (b) tra i piatti della pressa

Lasciato raffreddare in condizioni statiche, lo stampo è stato estratto dalla pressa al raggiungimento sia del piatto inferiore che superiore della temperatura ambiente. Si è quindi provveduto a separare le piastre in Al e a rimuovere il campione composito (Fig.3.27).

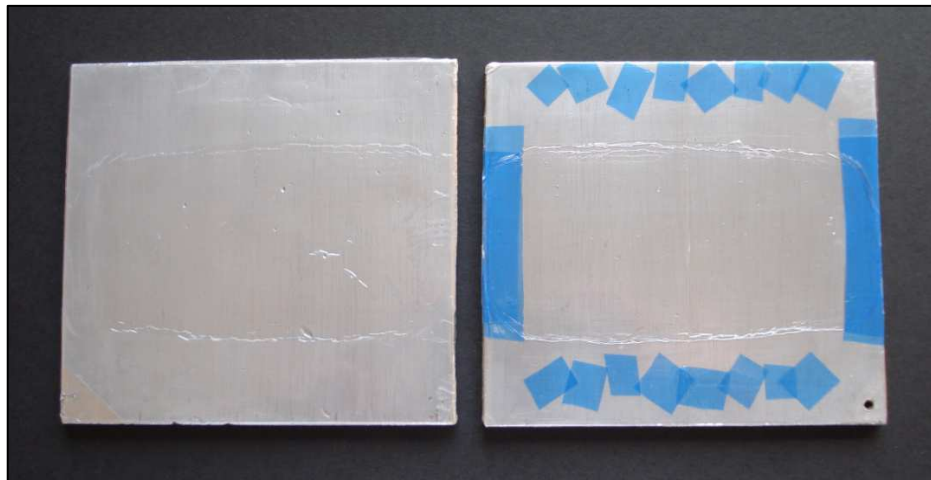


Fig.3.27 – Aperture delle piastre dopo lo stampaggio per compressione

Attraverso tale procedura di sono realizzati:

- 6 campioni composito PLA+OB1
- 5 campioni composito PLA+OB2

da ciascun dei quali, dopo un’attenta osservazione preliminare delle fibre al microscopio digitale, al fine di escludere quelle che presentassero rotture dovute alla fase di stampaggio, si è eseguito il taglio dei provini microcomposito in forma di strisce della larghezza di 4 mm in cui un singolo filamento di basalto è longitudinalmente inglobato all’interno della matrice polimerica termoplastica (Fig. 3.28; Fig. 3.29; Fig. 3.30).

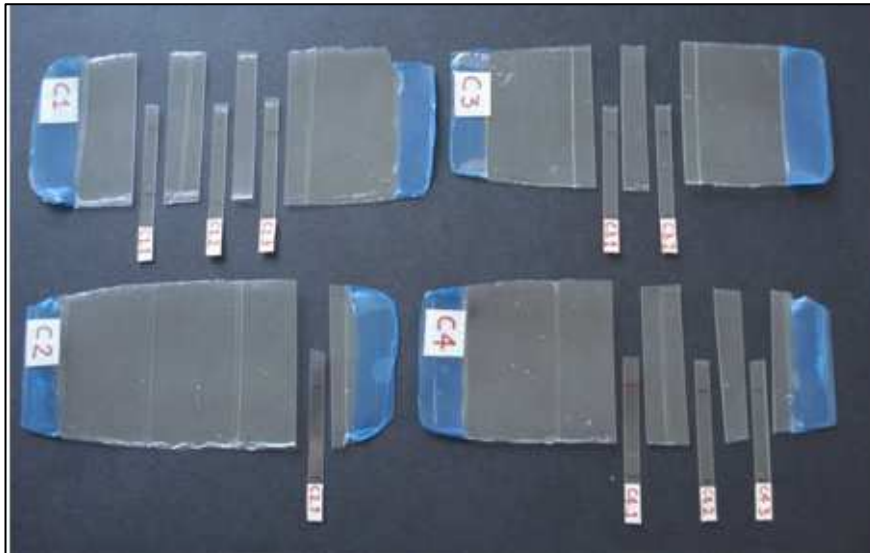


Fig.3.28 – Taglio dei provini monofilamento PLA+OB1 dai campioni composito



Fig.3.29 – Taglio dei provini monofilamento PLA+OB1 dai campioni composito

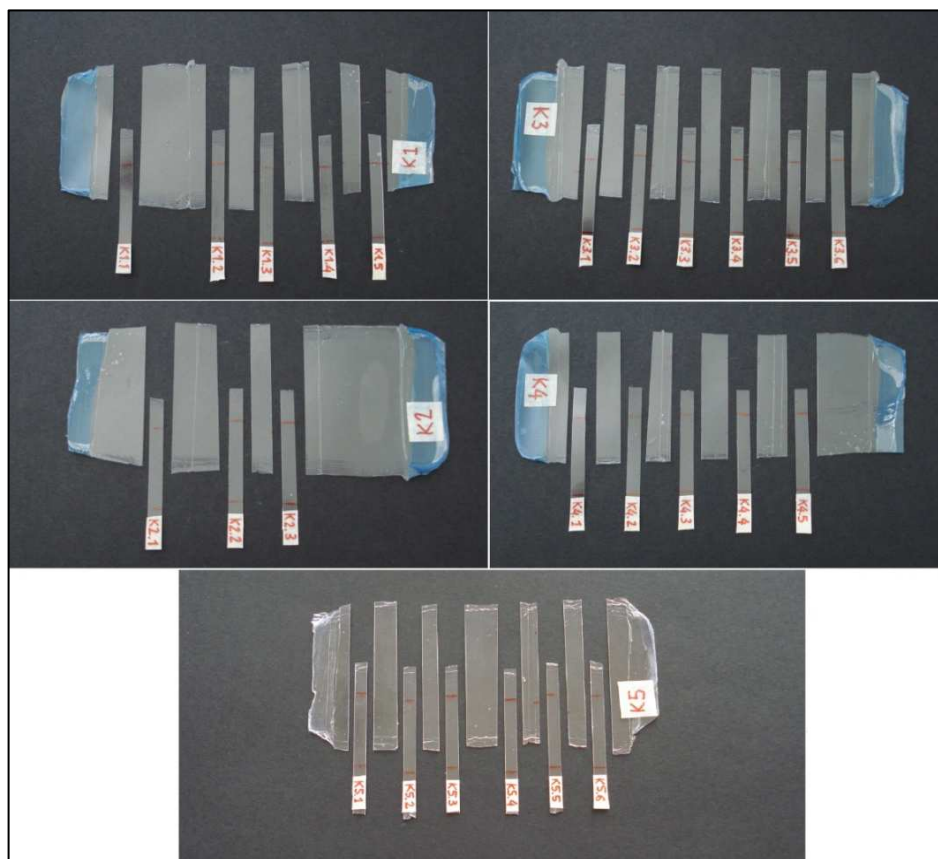


Fig.3.30 – Taglio dei provini monofilamento PLA+OB2 dai campioni composito

Valutati singolarmente, al fine di verificarne l' idoneità, complessivamente si è effettuato il *Single Fiber Fragmentation Test* su:

- 20 provini monofilamento PLA+OB1-unsized;
- 20 provini monofilamento PLA+OB2-sized.

Lo strumento utilizzato per l'esecuzione del SFFT sui microcompositi monofilamento caratterizzati da uno spessore medio di 0.23 mm, larghezza 4 mm e base di misura pari a 25 mm, è stato il dinamometro prodotto dalle ZWICK/ROELL provvisto di una cella di carico da 1 kN. La prova condotta con una velocità costante della traversa mobile fissata a 0.1 mm/min è stata osservata live attraverso l'ausilio del microscopio digitale DINO-LITE (Fig.3.31).

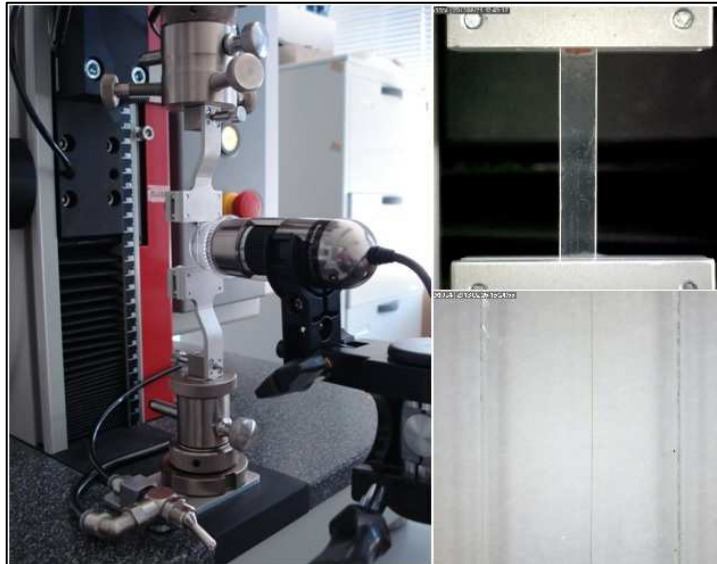


Fig.3.31 – Microcomposito tra gli afferraggi del dinamometro

La temperatura del set di formatura all'interno del forno, assunta pari a 200 °C, non ha comportato fenomeni di degradazione della matrice polimerica termoplastica come dimostrato dall'analisi termica DSC (calorimetria differenziale a scansione) effettuata con l'ausilio dello strumento METTLER TOLEDO su un campione di 5.1 mg di solo PLA estratto dal composito ottenuto secondo la metodica su descritta, secondo il seguente programma termico:

1^a scansione: riscaldamento sino 200°C alla velocità di 10°C/min, isoterma a 200°C per 2 min, raffreddamento sino a 25°C alla velocità di 10°C/min;

2^a scansione: riscaldamento sino 200°C alla velocità di 10°C/min, raffreddamento sino a 25°C alla velocità di 10°C/min. Di seguito, in Fig.3.32, il termogramma ottenuto:

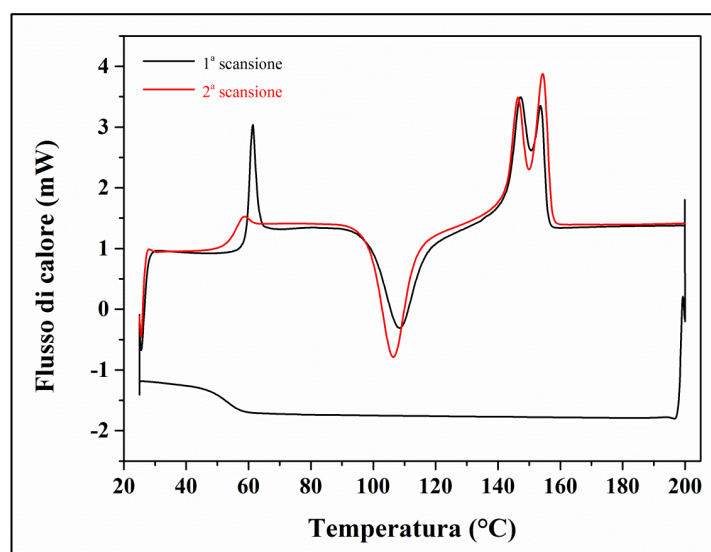


Fig. 3.32 – Termogramma DSC

L'immagine in Fig.3.33 evidenzia come l'adozione di una temperatura non ottimale del set di formatura all'interno del forno ventilato dia origine a fenomeni di sfilamento (pull-out) delle fibra rispetto al polimero che la circonda.



Fig.3.33 – Pull-out del microcomposito ottenuto a 180°C

3.3.2 Preparazione dei campioni in acido polilattico per la caratterizzazione meccanica della matrice

Adottando i parametri di processo stabiliti per la realizzazione dei compositi, si è provveduto a produrre dei campioni in solo acido polilattico Ingeo 2003D inserendo tra le piastre di Al, foderate con il nastro in poliestere, due film di PLA tra loro sovrapposti (Fig.3.34).

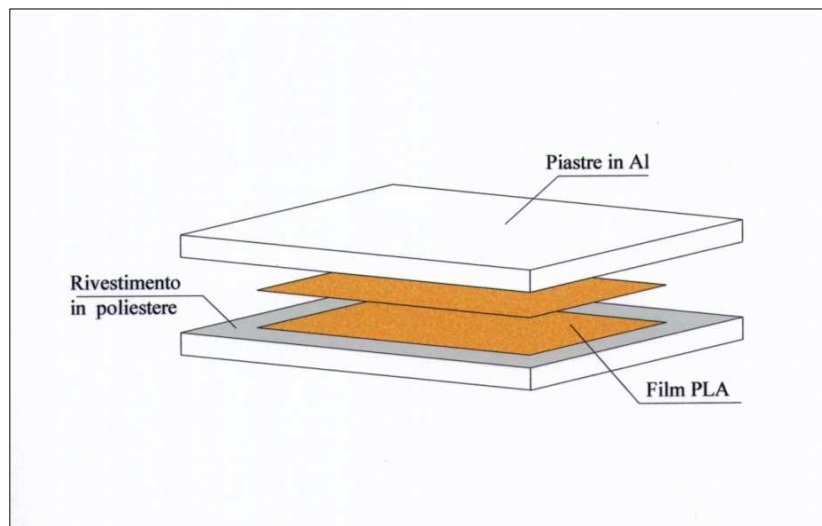


Fig. 3.34 – Assemblaggio set formatura

Il set di formatura è stato quindi posto all'interno del forno ventilato CARBOLITE programmato ad una temperatura costante di 280 °C. Raggiunta la temperatura di 150 °C, anche in questo caso controllata mediante una termocoppia collegata alle piastre, lo stampo è stato estratto dall'interno del forno e posto velocemente tra i piatti della pressa CAMPANA per la fase di stampaggio per compressione eseguita impostando il manometro della pressa idraulica ad una pressione di 20 bar. Lasciato raffreddare in condizioni statiche, al raggiungimento sia del piatto superiore che inferiore della pressa della temperatura ambiente si è provveduto a prelevare il set della pressa e ad aprire le piastre in Al al fine di estrarre il campione di acido polilattico prodotto (Fig.3.35).

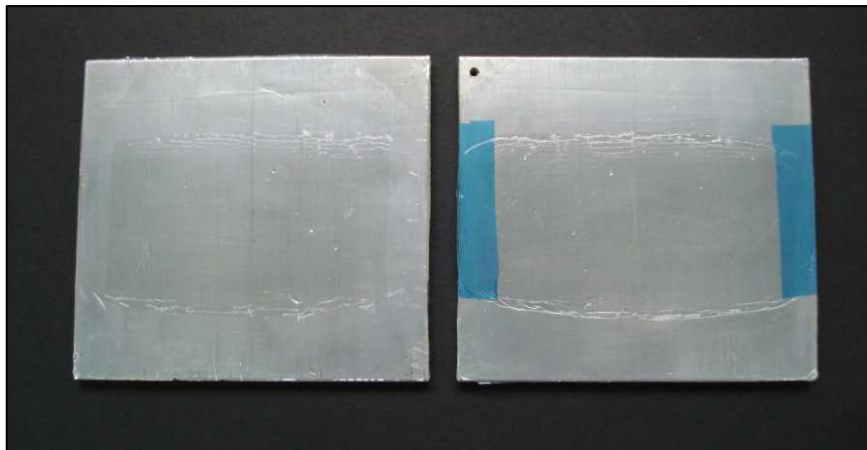


Fig.3.35 – Apertura delle piastre dopo la fase di stampaggio per compressione

Attraverso tale metodica si sono realizzati

3 campioni di acido polilattico Ingeo 2003D

da ciascun dei quali, mediante il taglio di strisce della larghezza di 4 mm, si sono estratti i provini da destinare al test di trazione per la determinazione delle proprietà meccaniche della matrice polimerica termoplastica (Fig. 3.36).

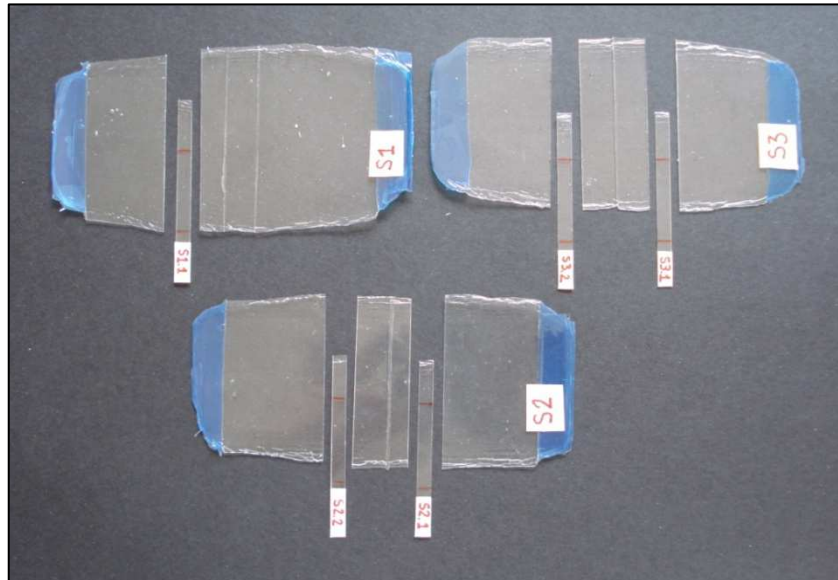


Fig.3.36 – Taglio dei provini in PLA

Lo strumento utilizzato per condurre la prova di trazione sui **5 provini di PLA** aventi larghezza di 4 mm, spessore medio di 0.13 mm e base di misura pari a 25 mm (Fig.3.37) è stato il dinamometro ZWICK/ROELL equipaggiato con una cella di carico da 1 kN. La velocità di test costante è stata fissata a 0.1 mm/min.

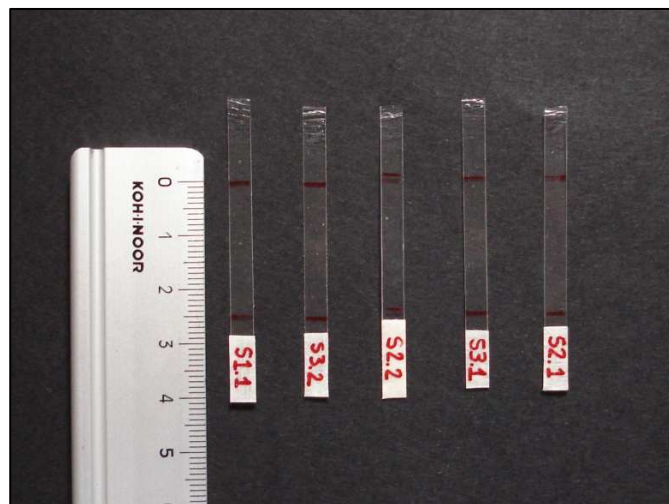


Fig.3.37 – Provini di PLA da sottoporre a test di trazione

4. RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1. Introduzione

È noto che le prestazioni meccaniche dei materiali compositi sono fortemente dipendenti dall'efficacia con cui la matrice polimerica trasferisce il carico alla fibra mediante sforzi di taglio all'interfaccia. Tale processo è controllato principalmente dalle proprietà meccaniche della matrice, della fibra e dal grado di adesione interfacciale. Tra i metodi sperimentali più affidabili per lo studio dell'adesione tra fibra e matrice si annovera la prova micromeccanica nota come *Single Fiber Fragmentation Test* (SFFT) che consente la valutazione del più alto livello di tensione di taglio trasferibile all'interfaccia fibra-matrice, chiamato *interfacial shear strength* (ISS).

4.2. Caratterizzazione meccanica della matrice polimerica termoplastica: acido polilattico (PLA)

Le proprietà meccaniche della matrice polimerica termoplastica sono state determinate sottoponendo a prova di trazione provini ottenuti secondo le modalità descritte nel cap. 3 par. 3.3.2. Il test è stato eseguito su 5 provini di PLA Ingeo 2003D *NatureWorks LLC* eventi larghezza di 4 mm, spessore medio di 0.13 mm e base di misura pari a 25 mm. Lo strumento utilizzato è stato la macchina di prova materiali monocolonna Zwick/Roell dotata di una cella di carico da 1 kN e con una velocità della traversa mobile fissata a 0.02 mm/min.

I valori sperimentali ottenuti relativi a modulo elastico, sforzo massimo e corrispondente deformazione, deformazione ultima di rottura della matrice sono riportate in Tab.4.1.

Provino PLA	E_m (GPa)	$\sigma_{\max,m}$ (MPa)	$\epsilon_{\max,m}$ (%)	$\epsilon_{u,m}$ (%)
1	2.4	28	3.6	7.6
2	2.4	34	3.4	9.6
3	1.8	34	3.4	8.4
4	2.0	33	3.5	4.4
5	2.7	40	3.4	5.2

Tabella 4.1 - Valori sperimentali ottenuti relativi ai provini in PLA

In Fig.4.1 sono mostrate alcune delle più significative curve sforzo-deformazione ricavate dal test di trazione condotto sui vari provini di acido polilattico.

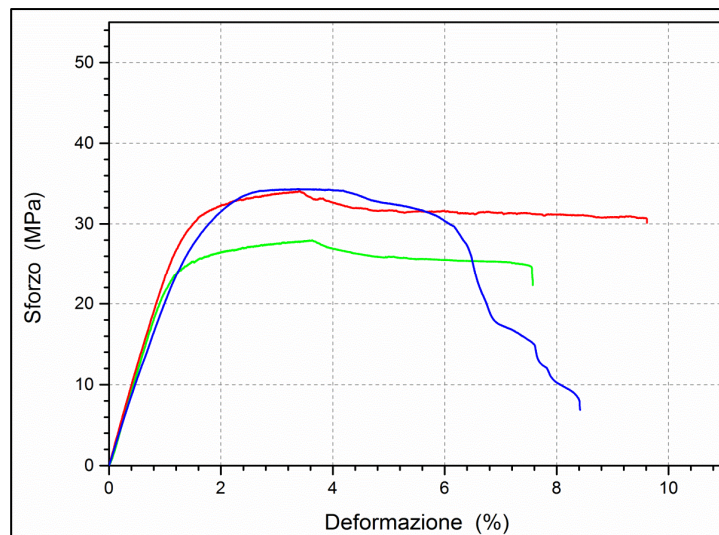


Fig. 4.1 – Curve sforzo-deformazione per vari provini di acido polilattico puro

L'andamento della curva $\sigma-\epsilon$, a temperatura ambiente, ha mostrato un iniziale comportamento elastico-lineare. Il punto di sforzo massimo è coinciso con una riduzione locale della sezione (strizione) seguito da una regione di deformazione plastica di stiro. Nel punto finale della curva si è avuta la rottura del provino termoplastico.

4.3. Caratterizzazione meccanica delle fibre di basalto

La caratterizzazione meccanica del singolo filamento ha riguardato due tipologie di fibre di basalto fornite da ENEA:

fibre di basalto ottimizzate OB1-unsized, ovvero fibre di basalto sulle quali non è stato effettuato alcun trattamento superficiale atto ad introdurre una fase di compatibilizzazione tra rinforzo e matrice polimerica.

fibre di basalto ottimizzate OB2-sized, ovvero fibre sulla cui superficie è stato depositato uno strato di appretto, detto comunemente "sizing", descritto nel cap.3 par.3.1. avente la funzione di migliorare l'adesione interfacciale fibra-matrice e quindi una maggiore efficienza nel trasferimento degli sforzi tra la matrice polimerica termoplastica continua e la fibra di basalto dispersa. Ad un miglioramento dell'adesione segue un incremento delle proprietà meccaniche e della processabilità del composito.

4.3.1. Test di trazione fibre di basalto OB1-unsized

Le caratteristiche meccaniche del singolo filamento di basalto OB1-unsized sono state determinate mediante la prova di resistenza a trazione condotta secondo quanto disposto nella normativa ASTM 3379. Lo strumento utilizzato è stato il dinamometro prodotto dalla Zwick/Roell con cella di carico da 5 N, che ha operato con una velocità costante pari a 1 mm/min.

Il test di trazione è stato condotto su un totale di 40 filamenti di basalto non apprettati di lunghezza $l = 40$ mm dei quali si è preliminarmente determinato il diametro mediante microscopio ottico a luce trasmessa Zeiss Axio Imager A2 con obiettivo 20X.

Di seguito, nella Tab.4.2 si riporta il diametro dei filamenti di basalto.

Provino	Diametro (μm)	Provino	Diametro (μm)
1	15.5	21	16.7
2	17.2	22	15.7
3	13.2	23	16.9
4	16.0	24	16.9
5	17.4	25	15.7
6	17.0	26	15.5
7	12.3	27	16.8
8	17.0	28	16.8
9	16.9	29	16.4
10	17.3	30	16.9
11	17.4	31	17.0
12	16.8	32	15.4
13	16.5	33	15.3
14	17.2	34	15.1
15	17.5	35	16.2
16	16.5	36	16.3
17	17.0	37	15.4
18	16.7	38	15.3
19	15.6	39	16.2
20	15.2	40	15.1

Tabella 4.2 - Diametro dei filamenti di basalto

Sulla base delle misurazioni effettuate, *le fibre di basalto OB1 non apprettate hanno mostrato un diametro nominale pari a $16 \pm 1.1 \mu\text{m}$.*

I valori sperimentali relativi a modulo elastico, resistenza e deformazione a rottura estrapolati dalle prove meccaniche sono riportati in Tab.4.3.

Provino	$\sigma_{r,f}$ (MPa)	$\varepsilon_{r,f}$ (%)	E_f (GPa)
1	911	1,06	66
2	977	0,93	105
3	626	0,83	77
4	572	0,73	78
5	1087	1,22	92
6	723	1,01	74
7	848	1,26	68
8	951	1,41	71
9	928	0,91	103
10	423	0,63	65
11	754	0,81	93
12	659	0,63	106
13	1090	1,04	111
14	680	0,62	111
15	563	0,71	80
16	1034	1,07	97
17	1076	1,03	110
18	791	0,79	100
19	838	0,93	91
20	720	1,29	56
21	1031	1,21	86
22	1065	0,84	127
23	973	0,93	105
24	1030	0,99	108
25	951	1,01	95
26	718	1,54	47
27	1106	1,10	102

28	1011	0,92	111
29	872	0,77	115
30	968	0,96	101
31	1021	0,95	108
32	814	0,95	87
33	771	1,08	72
34	799	1,06	79
35	773	1,02	77
36	891	1,15	79
37	965	1,03	94
38	798	1,15	70
39	1029	1,02	102
40	1039	1,13	103
VALORE MEDIO	872±169	0.99±0.2	90±18

Tabella 4.3 - Modulo elastico, resistenza e deformazione a rottura dei filamenti testati

È possibile osservare che la $\sigma_{r,f}$ determinata per le fibre di basalto OB1 risulta molto inferiore ai valori tipici delle fibre commerciali riportati nel cap.1 Tab.1.3.

In Fig.4.2 sono mostrate le tipiche curve sforzo-deformazione ricavate dalle prove di trazione condotte sulle differenti fibre di basalto OB1-unsized (base di misura $l = 40$ mm). L'andamento delle curve σ - ϵ evidenzia la risposta elastica lineare delle fibre di basalto all'applicazione del carico sino a rottura, tipica dei materiali fragili.

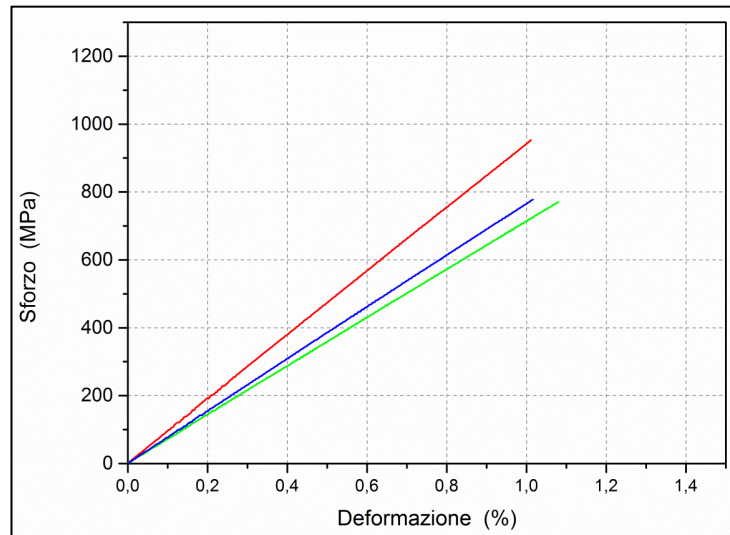


Fig.4.2 – Tipiche curve sforzo-deformazione delle fibre di basalto OB1-unsized

Per dare un'idea sull'ordine di grandezza dei parametri in gioco, il plot lineare di colore rosso del diagramma sforzo-deformazione di Fig.4.2 è stato trasformato in termini di Forza-Allungamento (Fig.4.3). La rottura del filamento testato, sopraggiunge sotto l'azione di una forza di trazione di circa 19 g che si distribuisce su una sezione trasversale di diametro pari a $15.7 \mu\text{m}$. L'allungamento a rottura corrispondente risulta essere uguale a 0.4 mm (rispetto alla lunghezza iniziale della fibra testata di 40 mm).

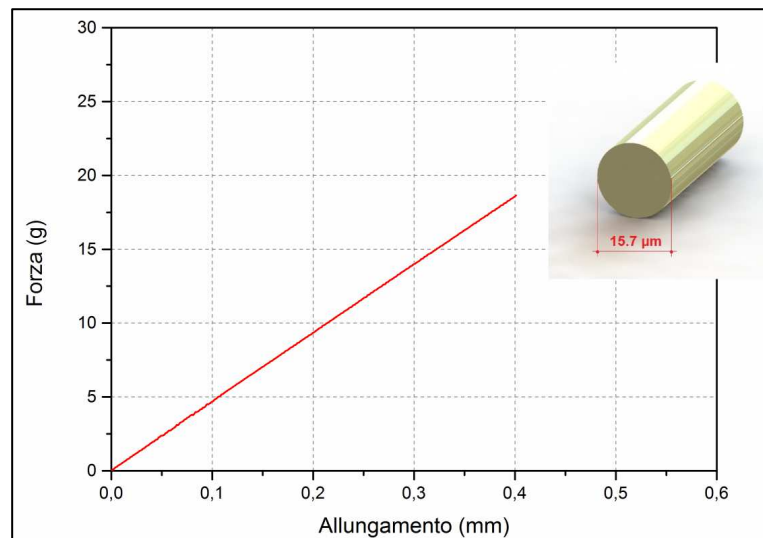


Fig. 4.3 – Plot lineare forza-allungamento filamento di basalto OB1 sottoposto a trazione

4.3.1.1. Analisi statistica di Weibull

Il comportamento meccanico delle fibre di basalto non apprettate, come per i materiali ceramici in genere, è stato caratterizzato, oltre che dalla resistenza a rottura, anche dal concetto di affidabilità, ossia dalla probabilità che la fibra non si rompa sotto un certo carico. Utilizzando i dati sperimentali ottenuti dalle prove di trazione, si è fatto ricorso alla statistica di Weibull che tiene conto dell'influenza che i difetti distribuiti casualmente lungo la fibra hanno sulla resistenza a rottura dei singoli filamenti.

In un diagramma a dispersione doppio logaritmico tra i punti, $\left(\ln \sigma_{r,f}, \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] \right)$, i cui valori numerici sono riportati in Tab.4.4, è possibile individuare una funzione matematica in grado di descrivere la distribuzione del fenomeno osservato.

$\sigma_{r,f}$ (MPa)	i	$F = \frac{i-0.3}{N+0.4}$	$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right]$	$\ln \sigma_{r,f}$
423	1	0,0173	-4,047	6,048
563	2	0,0421	-3,147	6,334
572	3	0,0668	-2,671	6,350
626	4	0,0916	-2,343	6,440
659	5	0,116	-2,090	6,490
680	6	0,141	-1,883	6,523
718	7	0,166	-1,707	6,577
720	8	0,191	-1,554	6,579
723	9	0,215	-1,417	6,583
754	10	0,24	-1,293	6,625
771	11	0,265	-1,179	6,647
773	12	0,29	-1,073	6,651
791	13	0,314	-0,974	6,674
798	14	0,339	-0,881	6,682
799	15	0,364	-0,793	6,683
814	16	0,389	-0,709	6,702
838	17	0,413	-0,629	6,730
848	18	0,438	-0,551	6,743
872	19	0,463	-0,476	6,771
891	20	0,488	-0,402	6,793

911	21	0,512	-0,331	6,814
928	22	0,537	-0,261	6,833
951	23	0,562	-0,192	6,857
951	24	0,587	-0,124	6,858
965	25	0,611	-0,056	6,872
968	26	0,636	0,011	6,875
973	27	0,661	0,078	6,881
977	28	0,686	0,146	6,885
1011	29	0,710	0,214	6,9187
1021	30	0,735	0,284	6,9288
1029	31	0,760	0,355	6,9364
1030	32	0,785	0,429	6,9373
1031	33	0,809	0,505	6,9387
1034	34	0,834	0,586	6,9413
1039	35	0,859	0,672	6,9462
1065	36	0,884	0,766	6,9704
1076	37	0,908	0,872	6,9806
1087	38	0,933	0,995	6,9911
1090	39	0,958	1,153	6,9941
1106	40	0,983	1,400	7,0087

Tabella 4.4 Valori numerici della funzione $\left(\ln \sigma_{r,f}, \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] \right)$

In questo caso la curva interpolante (*funzione di distribuzione a due parametri*) che meglio approssima i dati sperimentali ottenuti per fibre di basalto di lunghezza pari a 40 mm, è la retta di Weibull (Fig.4.4) di equazione:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] = \beta \ln(\sigma) - \beta \ln(\sigma_0) \Leftrightarrow y = 5.5646x - 38.118$$

che consente di valutare:

il *parametro di forma* (o modulo di Weibull) della distribuzione $\beta = 5.5646$, ovvero la pendenza della retta;

il *parametro di scala* $\sigma_0 = 944$ MPa rappresentativo della *Resistenza media a rottura* alla quale corrisponde una probabilità di rottura del 63.2% dei provini, ricavato facilmente dall'intercetta

$$\beta \ln \sigma_0 = 38.118$$

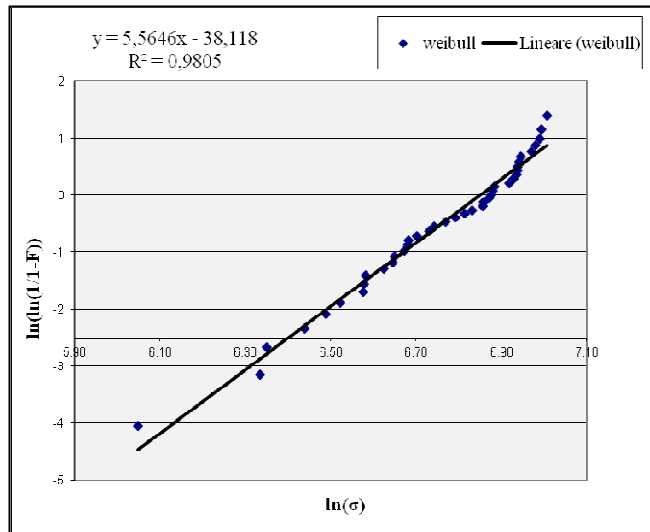


Fig. 4.4 - Plot di Weibull della resistenza a rottura delle fibre di basalto OB1 (base di misura 40 mm)

Ricavati il parametro di forma β e il parametro di scala σ_0 è possibile definire il grafico della:

1. Funzione densità di probabilità di rottura $f(\sigma_{r,f})$ calcolata secondo la relazione (3.6) e mostrata in Fig.4.5;
2. Funzione probabilità di rottura $F(\sigma_{r,f})$ calcolata secondo la formula (3.5) e mostrata in Fig.4.6;
3. L'Affidabilità $S(\sigma_{r,f}) = 1 - F(\sigma_{r,f})$ ricavata attraverso la relazione (3.4) e rappresentata in Fig.4.7;
4. Resistenza a rottura in funzione della lunghezza della fibre (affidabilità assunta pari al 50%) mediante la formula (3.14) e mostrato in Fig.4.8.

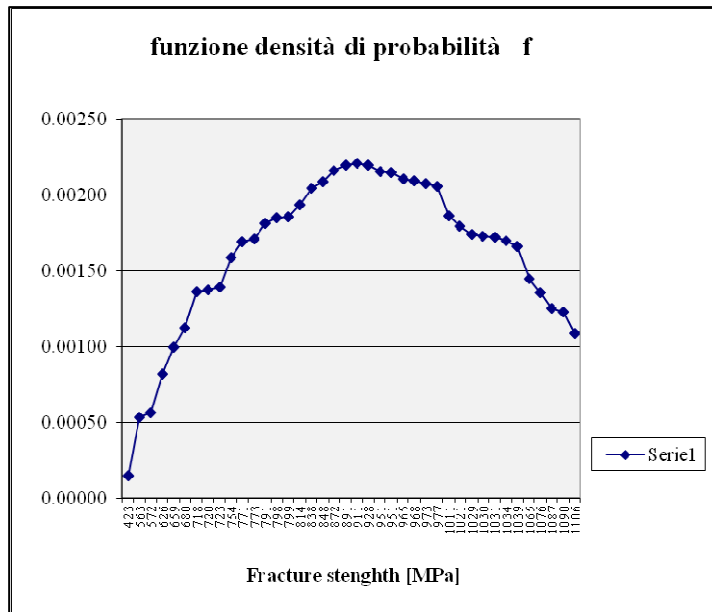


Figura 4.5 Funzione densità di probabilità di rottura $f(\sigma_{r,f})$

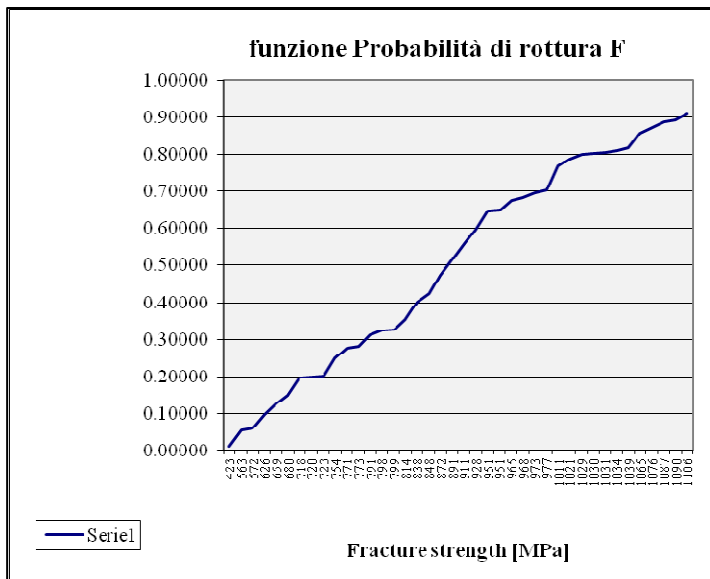


Figura 4.6 Funzione probabilità di rottura $F(\sigma_{r,f})$

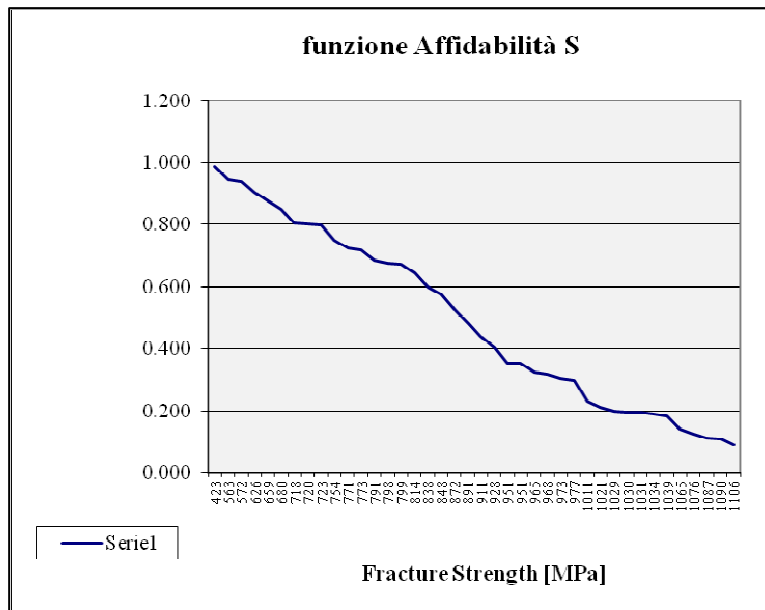


Figura 4.7 - Funzione Affidabilità $S(\sigma_{r,f}) = 1 - F(\sigma_{r,f})$

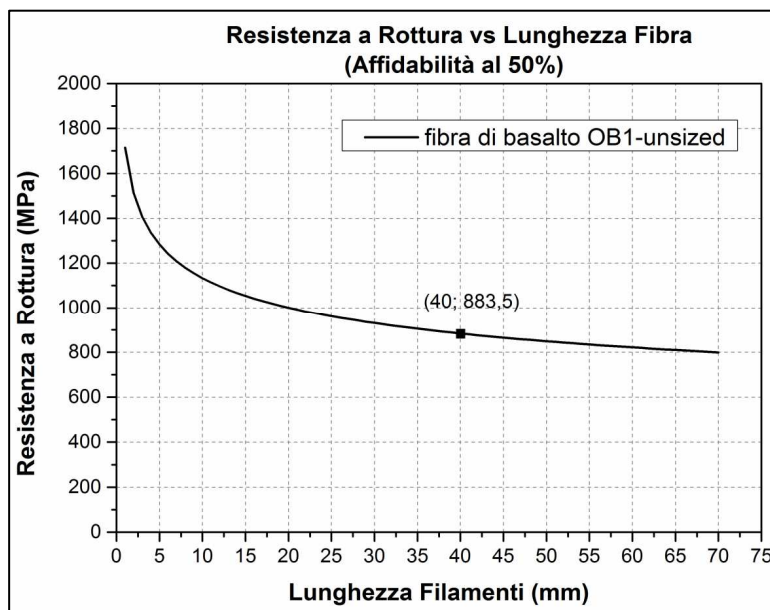


Figura 4.8 - Resistenza a rottura in funzione della lunghezza della fibre

Tale curva, ottenuta per un'affidabilità $S = 0.5$ e parametro di forma $\beta = 5.56$, per i quali si è calcolata la resistenza media a rottura $\sigma_{0.5}^* = 883.5$ MPa per la fibra di basalto testata lunga $l^* = 40$ mm, consente di valutare, al variare della lunghezza della fibra, il corrispondente valore medio di resistenza a rottura. La progressiva riduzione della resistenza a rottura, all'aumentare della lunghezza della fibra a sezione trasversale costante, è giustificata dalla considerazione che col crescere della lunghezza del filamento si ha l'incremento dei difetti superficiali che governano la rottura della fibra.

L'analisi statistica di Weibull è stata utilizzata anche per la determinazione della deformazione media a rottura ε_0 della serie di fibre di basalto OB1 testate. È stato possibile, pertanto, individuare una retta di *best fit* in grado di approssimare i dati sperimentali di deformazione a rottura $\varepsilon_{r,f}$ ricavati dai test di trazione condotti sui 40 singoli filamenti di lunghezza $l = 40$ mm.

L'equazione della retta interpolante i punti aventi per coordinate le coppie di valori sperimentali

$\left(\ln \varepsilon_{r,f}, \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] \right)$ riportati in Tab.4.4.

$\varepsilon_{r,f}$ (%)	i	$F = \frac{i-0.3}{N+0.4}$	$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right]$	$\ln \varepsilon_{r,f}$
0,62	1	0,0173	-4,047	-0,48
0,63	2	0,0421	-3,147	-0,46
0,63	3	0,0668	-2,671	-0,46
0,71	4	0,0916	-2,343	-0,34
0,73	5	0,116	-2,090	-0,31
0,77	6	0,141	-1,883	-0,26
0,79	7	0,166	-1,707	-0,24
0,81	8	0,191	-1,554	-0,21
0,83	9	0,215	-1,417	-0,19
0,84	10	0,24	-1,293	-0,17
0,91	11	0,265	-1,179	-0,094
0,92	12	0,29	-1,073	-0,083
0,93	13	0,314	-0,974	-0,073
0,93	14	0,339	-0,881	-0,073
0,93	15	0,364	-0,793	-0,073
0,95	16	0,389	-0,709	-0,051
0,95	17	0,413	-0,629	-0,051
0,96	18	0,438	-0,551	-0,041
0,99	19	0,463	-0,476	-0,010
1,01	20	0,488	-0,402	0,00995
1,01	21	0,512	-0,331	0,00995
1,02	22	0,537	-0,261	0,0198

1,02	23	0,562	-0,192	0,0198
1,03	24	0,587	-0,124	0,0296
1,03	25	0,611	-0,056	0,0296
1,04	26	0,636	0,011	0,0392
1,06	27	0,661	0,078	0,0583
1,06	28	0,686	0,146	0,0583
1,07	29	0,710	0,214	0,0677
1,08	30	0,735	0,284	0,0770
1,10	31	0,760	0,355	0,0953
1,13	32	0,785	0,429	0,122
1,15	33	0,809	0,505	0,139
1,15	34	0,834	0,586	0,140
1,21	35	0,859	0,672	0,191
1,22	36	0,884	0,766	0,199
1,26	37	0,908	0,872	0,231
1,29	38	0,933	0,995	0,254
1,41	39	0,958	1,153	0,343
1,54	40	0,983	1,400	0,432

Tabella 4.4 - coppie di valori sperimentali $\left(\ln \varepsilon_{r,f}, \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] \right)$

risulta essere:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] = \beta \ln(\varepsilon_f) - \beta \ln(\varepsilon_0) \Leftrightarrow y = 5.6986x - 0.3998$$

che permette di stimare i seguenti parametri della distribuzione:

- il *parametro di forma* della distribuzione $\beta = 5.6986$, ovvero la pendenza della retta, molto simile a quello trovato per le tensioni;
- il *parametro di scala* $\varepsilon_0 = 1.10\%$ rappresentativo della *deformazione media a rottura* a cui corrisponde una probabilità di rottura del 63.2% dei provini, ricavata mediante l'intercetta $\beta \ln \varepsilon_0 = 0.3998$.

Di seguito, in Fig.4.9, il plot di Weibull relativo alla deformazione a rottura delle fibre di basalto non appretate

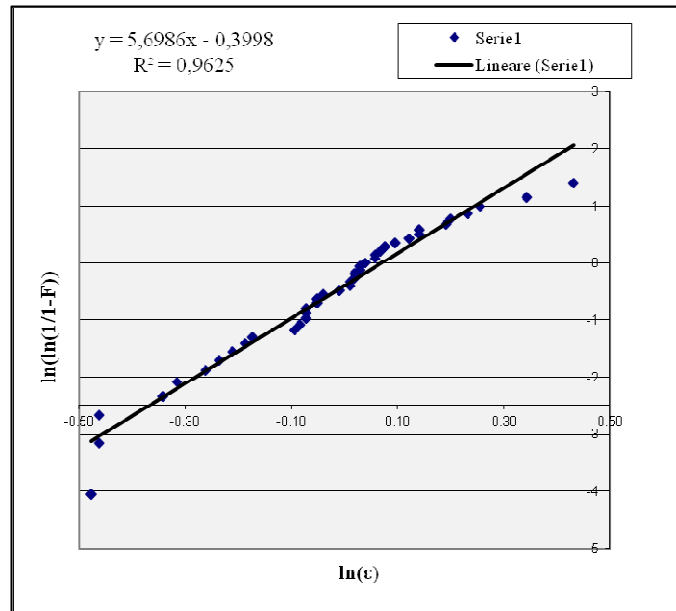


Fig. 4.9 - Plot di Weibull della deformazione a rottura delle fibre di basalto OB1 non appretate

4.3.2. Test di trazione fibre di basalto OB2-sized

Le caratteristiche meccaniche delle fibre di basalto ottimizzate OB2-sized, sono state determinate, come per le fibre OB1, mediante il test di resistenza a trazione condotto con l'ausilio del dinamometro Zwick/Roell con cella di carico da 5 N. Sulla base di quanto disposto nella normativa ASTM 3379, si è operato con una velocità di prova pari a 1 mm/min.

Il test è stato eseguito su un totale di 40 filamenti di lunghezza pari a $l = 40$ mm dei quali si è preliminarmente determinato il diametro mediante microscopio ottico a luce trasmessa Zeiss Axio Imager A2 con obiettivo 20X.

Di seguito, nella Tab.4.7 si riporta il diametro dei filamenti di basalto

Provino	Diametro (μm)	Provino	Diametro (μm)
1	13,8	21	11,8
2	12,5	22	12,2
3	13,6	23	12,3
4	14,3	24	11,9
5	13,3	25	11,4
6	12,9	26	12,4
7	13,2	27	12,4
8	14,2	28	12,0
9	13,6	29	12,3
10	13,0	30	12,0
11	12,4	31	12,3
12	13,6	32	12,5
13	13,8	33	12,4
14	13,4	34	12,3
15	13,2	35	11,9
16	12,9	36	12,9
17	11,8	37	12,7
18	11,7	38	11,8
19	11,8	39	12,4
20	12,2	40	12,5

Tabella 4.7 - Diametro dei filamenti di basalto

Da cui deriva per le fibre di basalto OB2 con appretto un diametro nominale pari a $12.6 \pm 0.7 \mu\text{m}$.

Il modulo elastico, la resistenza e la deformazione a rottura caratterizzanti le fibre con appretto sottoposte a trazione, sono riportati in Tab.4.8.

Provino	$\sigma_{r,f}$ (MPa)	$\epsilon_{r,f}$ (%)	E_f (GPa)
1	1673	2.75	62
2	1754	2.75	68
3	1711	2.75	64
4	1943	3.00	69
5	2391	4.00	62
6	1353	2.50	57
7	1347	2.00	67
8	1898	3.25	59
9	2143	1.50	70
10	872	3.00	62
11	2262	4.00	80
12	2468	3.00	66
13	1564	3.50	54
14	1917	2.00	58
15	1857	2.75	92
16	2082	2.70	90
17	2199	3.82	86
18	2290	2.60	92
19	1786	2.54	79
20	2158	2.29	67
21	2497	3.28	81
22	2367	3.12	77
23	2347	3.36	86
24	2064	2.81	84
25	2572	2.54	109
26	2256	2.43	73
27	1676	3.21	68
28	2068	2.48	73
29	1884	2.94	69
30	1750	2.80	67

31	1357	2.68	70
32	2601	1.97	71
33	1391	1.80	79
34	2391	3.28	75
35	2117	3.02	73
36	2226	3.10	73
37	1791	2.28	80
38	2373	3.17	78
39	2277	2.94	89
40	1306	1.56	85
VALORE MEDIO	1974±406	2.8±0.6	74±12

Tabella 4.8 - Modulo elastico, resistenza e deformazione a rottura delle fibre con appretto

In Fig.4.11 sono presentate le tipiche curve sforzo-deformazione ricavate dal test di trazione eseguito sulle fibre di basalto OB2-sized (base di misura $l = 40$ mm). Il comportamento elastico lineare dei singoli filamenti è osservabile sino a rottura.

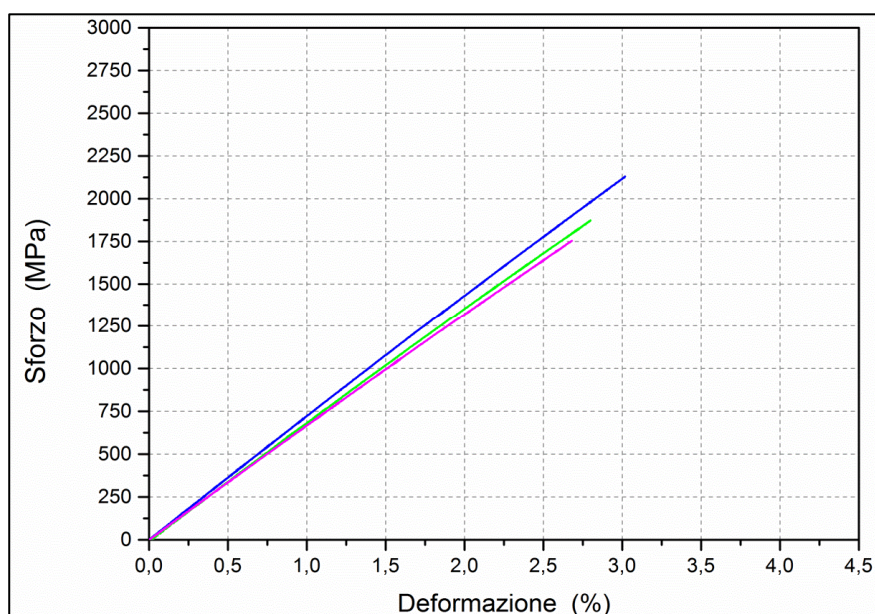


Fig.4.11 – Tipiche curve sforzo-deformazione delle fibre di basalto OB2-sized

Il plot lineare di colore blu nel grafico sforzo-deformazione di Fig.4.11, letto nel diagramma F- Δl (Fig.4.12) mostra che la rottura del filamento testato, di lunghezza iniziale $l = 40$ mm, si è manifestata sotto l'azione di una forza di trazione di 24 g che si distribuisce su una sezione trasversale del diametro di $11.9 \mu\text{m}$. A tale carico di rottura corrisponde un allungamento pari a 1.2 mm.

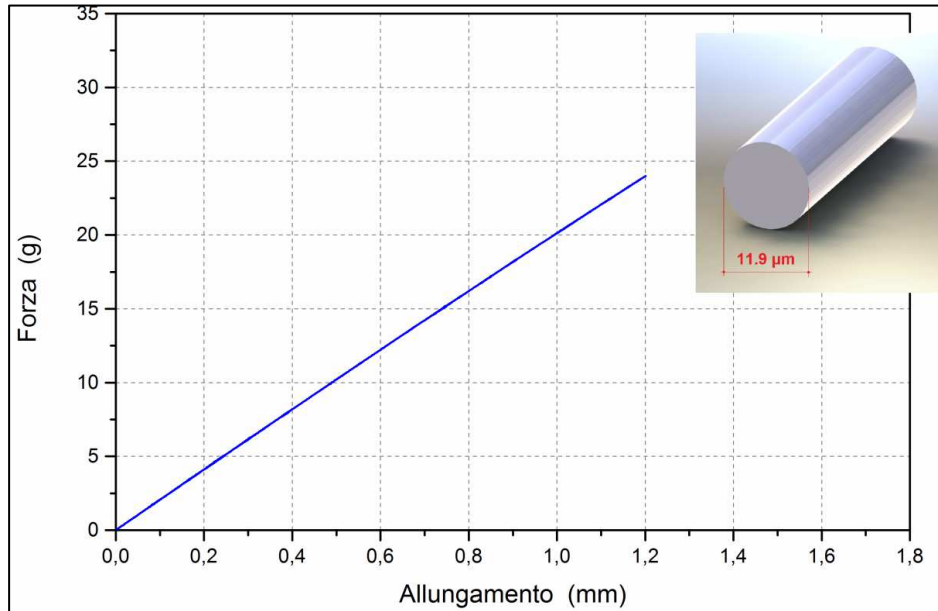


Fig.4.12 – Plot lineare forza-allungamento del filamento di basalto OB2-sized sottoposto a trazione

4.3.2.1. Analisi Statistica di Weibull

Anche per le fibre di basalto OB2-sized i risultati delle prove di trazione eseguite su filamenti di lunghezza $l = 40$ mm sono stati interpretati secondo l'approccio statistico di Weibull.

Inserendo all'interno del predisposto foglio di calcolo i dati di resistenza a rottura ricavati per il gruppo di 40 filamenti testati, in un diagramma a dispersione doppio logaritmico si è individuata la retta interpolante i

punti $\left(\ln \sigma_{r,f}, \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] \right)$ i cui valori numerici sono riportati in Tab.4.9.

$\sigma_{r,f}$ (MPa)	i	$F = \frac{i-0.3}{N+0.4}$	$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right]$	$\ln \sigma_{r,f}$
872	1	0,0173	-4,047	6,771
1306	2	0,0421	-3,147	7,1747
1347	3	0,0668	-2,671	7,2057
1353	4	0,0916	-2,343	7,2104
1357	5	0,116	-2,090	7,2130
1391	6	0,141	-1,883	7,2375
1564	7	0,166	-1,707	7,3551
1673	8	0,191	-1,554	7,4225
1676	9	0,215	-1,417	7,4244
1711	10	0,24	-1,293	7,4449
1750	11	0,265	-1,179	7,4673
1754	12	0,29	-1,073	7,4696
1786	13	0,314	-0,974	7,4876
1791	14	0,339	-0,881	7,4903
1857	15	0,364	-0,793	7,5267
1884	16	0,389	-0,709	7,5410
1898	17	0,413	-0,629	7,5487
1917	18	0,438	-0,551	7,5585
1943	19	0,463	-0,476	7,5718
2064	20	0,488	-0,402	7,6323
2068	21	0,512	-0,331	7,6343
2082	22	0,537	-0,261	7,6412
2117	23	0,562	-0,192	7,6576
2143	24	0,587	-0,124	7,6698
2158	25	0,611	-0,056	7,6769
2199	26	0,636	0,011	7,6959

2226	27	0,661	0,078	7,7078
2256	28	0,686	0,146	7,7214
2262	29	0,710	0,214	7,72391
2277	30	0,735	0,284	7,7308
2290	31	0,760	0,355	7,7363
2347	32	0,785	0,429	7,7608
2367	33	0,809	0,505	7,7694
2373	34	0,834	0,586	7,7717
2391	35	0,859	0,672	7,7795
2391	36	0,884	0,766	7,7797
2468	37	0,908	0,872	7,8110
2497	38	0,933	0,995	7,8223
2572	39	0,958	1,153	7,8524
2601	40	0,983	1,400	7,8637

Tabella 4.9 - Punti $\left(\ln \sigma_{r,f}, \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] \right)$

Dall'equazione della retta di *best fit*, mostrata in Fig.4.13,

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] = \beta \ln(\sigma) - \beta \ln(\sigma_0) \Leftrightarrow y = 5.1415x - 39.448$$

si sono estrapolati i parametri della distribuzione di Weibull:

Il *parametro di scala* $\sigma_0 = 2148 \text{ MPa}$, ovvero la *resistenza media a rottura* delle fibre di basalto OB2 con appretto alla quale corrisponde una probabilità di rottura del 63.2% dei provini.

Il *parametro di forma* $\beta = 5.1415$, coefficiente angolare della retta interpolante, molto prossimo a quello ricavato per le fibre OB1. Questi valori sono tipici dei materiali fragili.

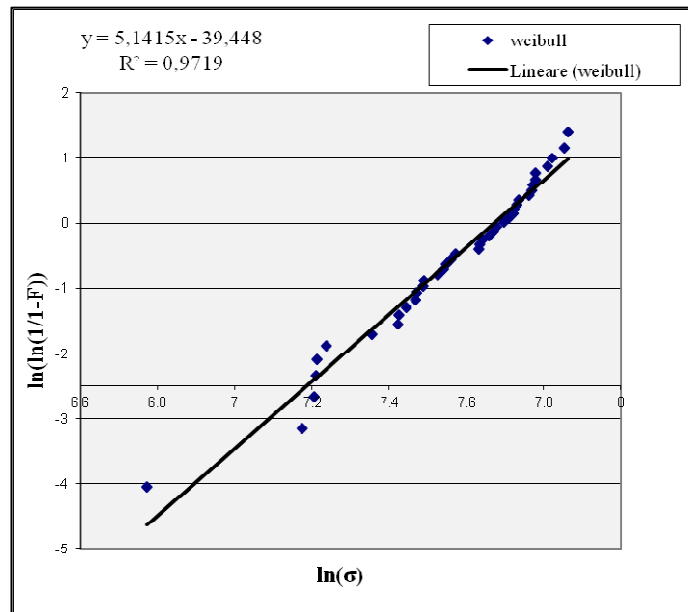


Fig.4.13 - Plot di Weibull della resistenza a rottura delle fibre di basalto OB2 (base di misura 40 mm)

Ricavati il modulo β e il parametro di scala σ_0 è stato possibile definire anche per la fibra di basalto OB2, il grafico della:

1. Funzione densità di probabilità di rottura $f(\sigma_{r,f})$ calcolata secondo la relazione (3.6) e mostrata in Fig.4.14;
2. Funzione probabilità di rottura $F(\sigma_{r,f})$ ricavata attraverso la relazione (3.5) e mostrata in Fig.4.15;
3. Affidabilità $S(\sigma_{r,f}) = 1 - F(\sigma_{r,f})$ calcolata secondo la formula (3.4) e mostrata in Fig.4.16;
4. Resistenza a rottura in funzione della lunghezza della fibre ricavata mediante la formula (3.14) e rappresentata in Fig.4.17.

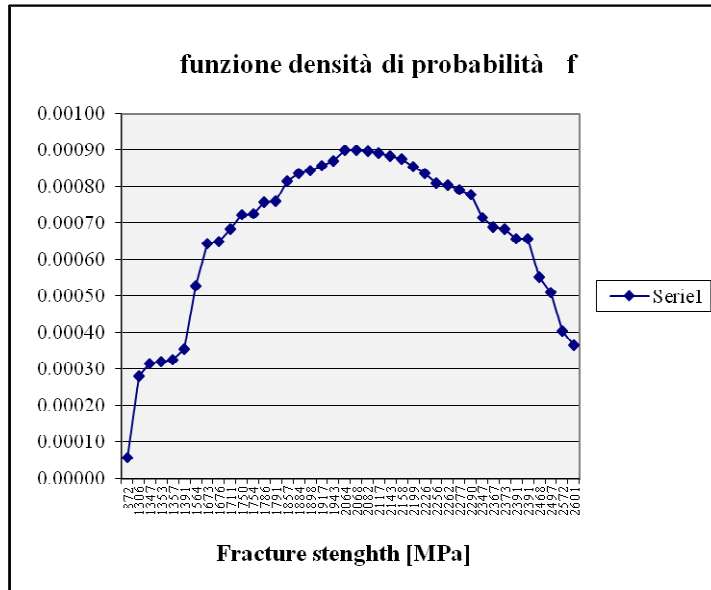


Fig.4.14 - Funzione densità di probabilità di rottura $f(\sigma_{r,f})$

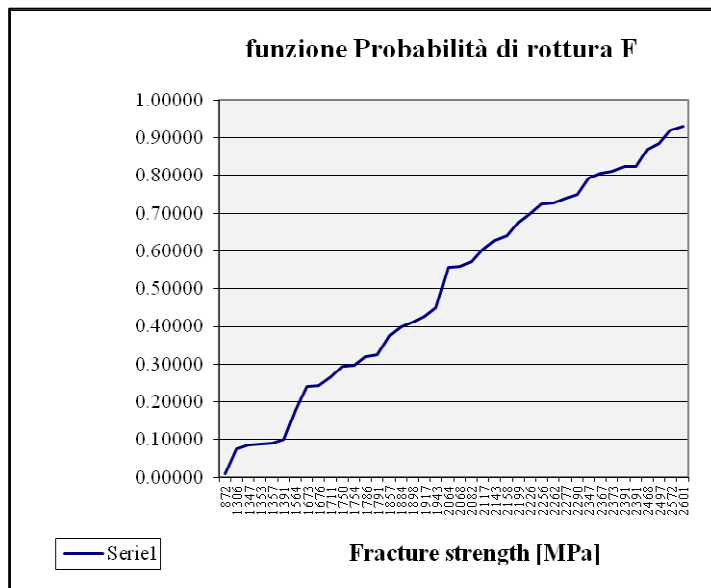


Fig.4.15 - Funzione probabilità di rottura $F(\sigma_{r,f})$

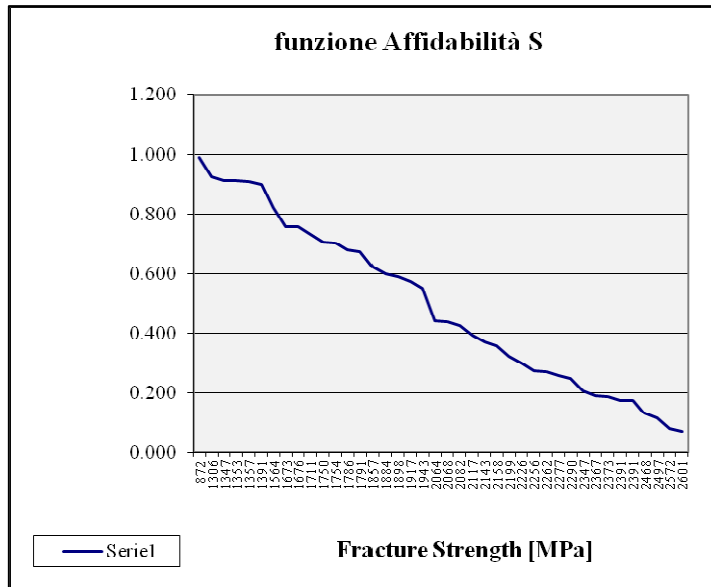


Fig.4.16 - Funzione Affidabilità $S(\sigma_{r,f}) = 1 - F(\sigma_{r,f})$

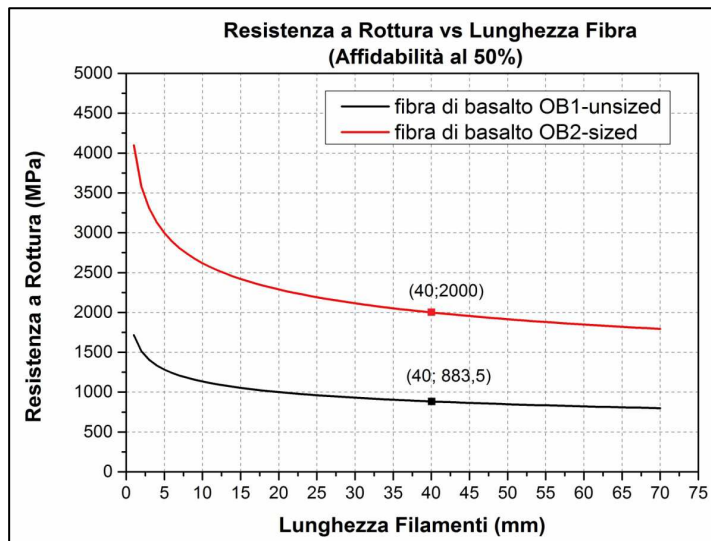


Fig. 4.17 - Resistenza a rottura in funzione della lunghezza della fibre

Tale plot, ottenuto per un'affidabilità $S = 0.5$ e parametro di forma $\beta = 5.1514$, ai quali corrisponde una resistenza media a rottura $\sigma_{0.5}^* = 2000$ MPa per una base di misura $l^* = 40$ mm, consente di valutare, al variare della lunghezza della fibra, il corrispondente valore medio di resistenza a rottura.

L'approccio di Weibull, come per la fibra OB1, è stato utilizzato per il calcolo della deformazione media a rottura ε_0 della fibra di basalto OB2 con appretto per una probabilità di rottura $F = 0.632$.

Interpolando linearmente i punti aventi per coordinate le coppie di valori $\left(\ln \varepsilon_{r,f}, \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] \right)$ riportati in Tab.4.10, nel riferimento doppio logaritmico si è ottenuta la retta

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] = \beta \ln(\varepsilon_f) - \beta \ln(\varepsilon_0) \Leftrightarrow y = 5.3097x - 5.8748$$

che ha consentito di valutare:

- il parametro di forma della distribuzione $\beta = 5.3097$ molto prossimo a quello calcolato per le fibre OB1;
- il parametro di scala $\varepsilon_0 = 3.00$ % ovvero la deformazione media a rottura.

$\varepsilon_{r,f}$ (%)	i	$F = \frac{i-0.3}{N+0.4}$	$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right]$	$\ln \varepsilon_{r,f}$
1,50	1	0,0173	-4,047	0,405
1,56	2	0,0421	-3,147	0,445
1,8	3	0,0668	-2,671	0,588
1,97	4	0,0916	-2,343	0,678
2,00	5	0,116	-2,090	0,693
2,00	6	0,141	-1,883	0,693
2,28	7	0,166	-1,707	0,824
2,29	8	0,191	-1,554	0,829
2,43	9	0,215	-1,417	0,888
2,48	10	0,24	-1,293	0,908
2,50	11	0,265	-1,179	0,916
2,54	12	0,29	-1,073	0,932
2,54	13	0,314	-0,974	0,932
2,60	14	0,339	-0,881	0,956
2,68	15	0,364	-0,793	0,986
2,70	16	0,389	-0,709	0,993

2,75	17	0,413	-0,629	1,012
2,75	18	0,438	-0,551	1,012
2,75	19	0,463	-0,476	1,012
2,75	20	0,488	-0,402	1,012
2,80	21	0,512	-0,331	1,03
2,81	22	0,537	-0,261	1,033
3,10	29	0,710	0,214	1,131
3,12	30	0,735	0,284	1,138
3,17	31	0,760	0,355	1,154
3,21	32	0,785	0,429	1,166
3,25	33	0,809	0,505	1,179
3,28	34	0,834	0,586	1,188
3,28	35	0,859	0,672	1,188
3,36	36	0,884	0,766	1,212
3,50	37	0,908	0,872	1,253
3,82	38	0,933	0,995	1,340
4,00	39	0,958	1,153	1,386
4,00	40	0,983	1,400	1,386

Tabella 4.10. - Coppie di valori $\left(\ln \varepsilon_{r,f}, \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] \right)$

Di seguito in Fig.4.18 il plot di Weibull relativo alla deformazioni a rottura della fibra OB2 con appretto.

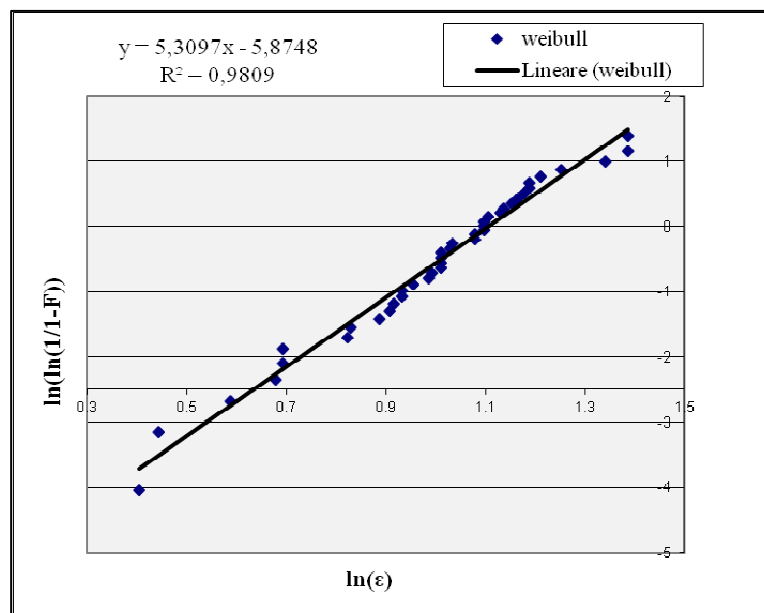


Fig. 4.18 – Plot di Weibull della deformazione a rottura delle fibre di basalto OB2 con appretto.

Dall'osservazione dei dati sperimentali riassunti in Tab.4.12, relativi alle proprietà meccaniche medie determinate per le due tipologie di fibre di basalto testate, è possibile concludere che le fibre OB2 con appretto esibiscono una maggiore resistenza alla sollecitazione assiale e una maggiore capacità di allungamento pur essendo caratterizzate da un diametro e da un modulo elastico inferiore a quella determinata per le fibre OB1 senza appretto, che invece mostrano resistenza e deformabilità inferiori.

Si nota, inoltre, che le fibre OB2 mostrano valori più vicini a quelli delle fibre commerciali riportate nel cap.1 Tab.1.3.

Fibre di basalto OB1 senza appretto						
σ_0 (MPa)	β	$\sigma_{0.5}^*$ (MPa)	ϵ_0 (%)	β	E_0 (GPa)	d (μm)
944	5.56	883.5	1.10	5.70	90 \pm 18	16 \pm 1.1
Fibre di basalto OB2 con appretto						
σ_0 (MPa)	β	$\sigma_{0.5}^*$ (MPa)	ϵ_0 (%)	β	E_0 (GPa)	d (μm)
2148	5.14	2000	3.00	5.31	74 \pm 12	12.6 \pm 0.7

Tabella 4.12 - Proprietà meccaniche medie per le due tipologie di fibre di basalto OB1 e OB2.

È stato dimostrato in letteratura che l'incremento della resistenza e della deformazione media a rottura delle fibre con sizing è dovuto principalmente:

all'interazione tra organosilano costituente l'appretto e la superficie della fibra, in particolare all'interazione del gruppo funzionale alcossido, che dopo idrolisi a silanolo, reagisce con i gruppi -OH presenti sulla superficie della fibra per formare un legame silossano;

alla scomparsa dei gravi difetti superficiali. Assimilabili a fessure microscopiche acute con raggio di fondo nullo (Fig.4.20-a), lo strato di appretto depositato sulla superficie delle fibre svolge un ruolo di riempimento aumentandone il raggio di curvatura (Fig.4.20-b) (Zinck et al., 1999).

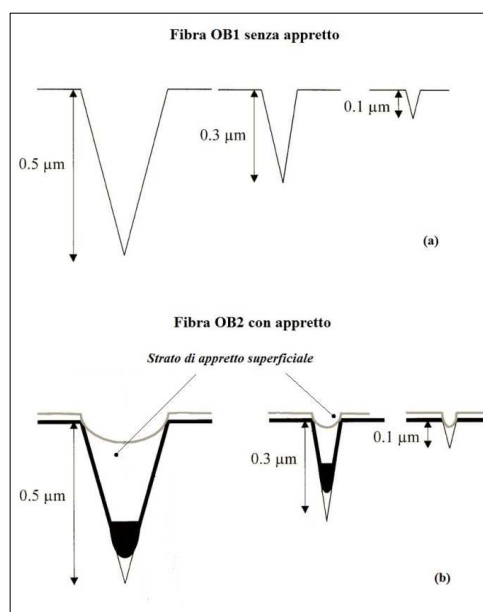


Fig.4.20 – Effetto della deposizione dell'appretto

4.3.3. Dimensionamento del numero di provini

La scelta di condurre il test di trazione su di un gruppo di 40 filamenti di basalto OB1-unsized e OB2-sized ciascuno, è stata dettata dalla necessità di ottenere valori sperimentali di resistenza e deformazione a rottura, modulo elastico il più possibile attendibili.

Dall'analisi della curva del valore medio della resistenza a rottura in funzione del numero di filamenti, ricavati per entrambe le tipologie di fibra, si osserva che gli andamenti si attestano ad un livello asintotico di saturazione (Fig.4.21 e Fig.4.22) in corrispondenza di 25 filamenti.

Ciò fornisce una valida indicazione circa il numero di filamenti sufficienti da sottoporre a test di trazione in successive attività di ricerca. Difatti la caratterizzazione meccanica di 25 filamenti potrà consentire di ottenere dati affidabili con un risparmio del 37.5 % di provini.

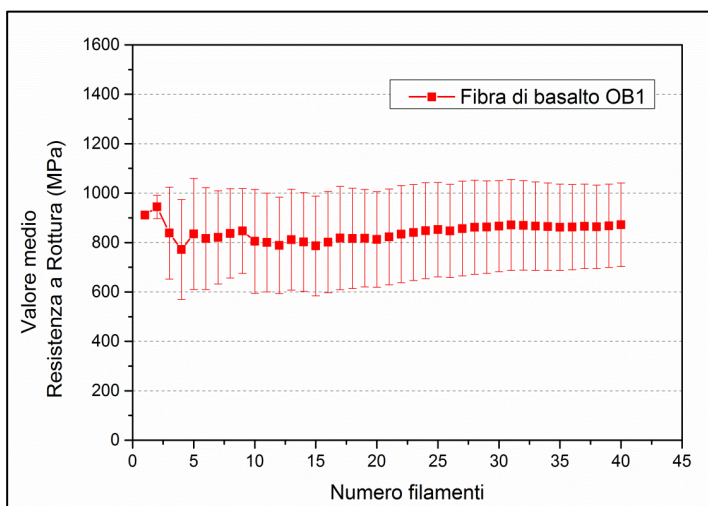


Fig.4.21 - Curva del valore medio della Resistenza a rottura della fibra di basalto OB1 senza appretto in funzione del numero di filamenti.

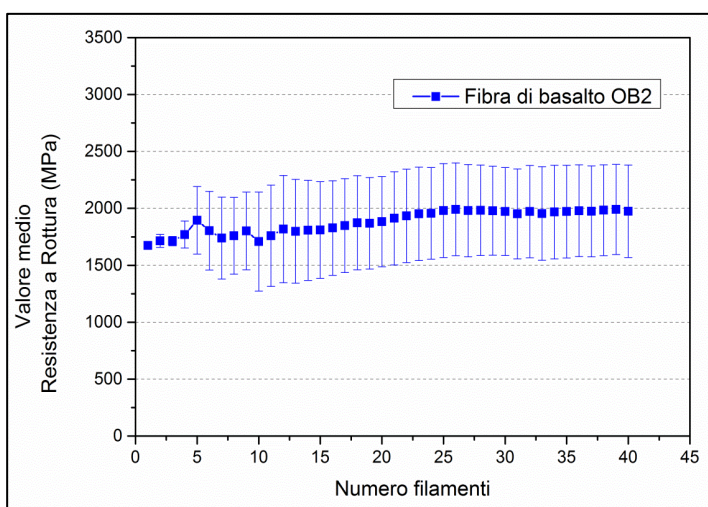


Fig.4.22 – Curva del valore medio della Resistenza a rottura della fibra di basalto OB2 con appretto in funzione del numero di filamenti.

4.4. Caratterizzazione termica e analisi dinamico meccanica della matrice polimerica termoplastica

Il comportamento termico dell'acido polilattico PLA Ingeo 2003D *NatureWorks LLC* è stato valutato mediante l'analisi termica simultanea TGA-DSC, attraverso la quale i segnali TG (relativo alle variazioni di peso) e DSC (relativo ai fenomeni endo o esotermici) sono stati simultaneamente acquisiti durante il riscaldamento controllato. Allo scopo si è utilizzato un analizzatore termico simultaneo STA 429 NETZSCH nell'intervallo di temperatura 25-500°C. Le misure sono state condotte in flusso di aria alla velocità di riscaldamento di 10°C/min e 20°C/min.

Per valutare il comportamento viscoelastico è stato utilizzato un analizzatore dinamico meccanico DMA Q800 TA Instruments. Le misure DMA sono state eseguite nell'intervallo di temperatura -30-100°C, in modalità dual cantilever alla frequenza di 1 Hz e alla velocità di riscaldamento di 3°C/min. Durante le misure DMA sono stati acquisiti i segnali viscoelastici relativi al modulo conservativo, modulo dissipativo e Tan delta delle due matrici termoplastiche citate.

4.4.1. Analisi termica simultanea TGA-DSC dell'acido polilattico

In Fig.4.23 è visibile il termogramma relativo alla scansione termica simultanea TGA-DSC effettuata sul PLA Ingeo 2003D.

Sulla curva DSC, si evidenziano due picchi endotermici: il primo, alla temperatura di 150°C, è associabile al processo di fusione; il secondo picco è riconducibile al processo di decomposizione termica che avviene nell'intervallo di temperatura compreso tra 250-400°C. Infatti, in corrispondenza dello stesso intervallo di temperatura, sulla curva termogravimetrica (perdita di peso in percentuale) si registra la totale perdita di peso del campione.

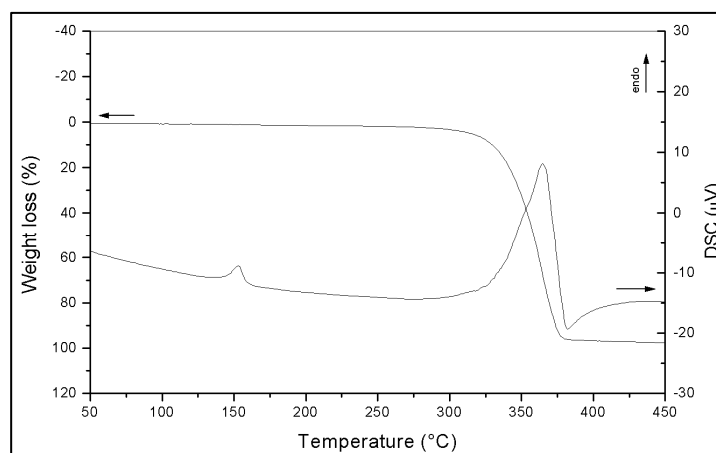


Fig.4.23 - Curve TGA e DSC in flusso di aria del PLA 2003D alla velocità di riscaldamento di 10°C/min

4.4.2. Analisi dinamico meccanica (DMA) dell'acido polilattico

Il plot delle proprietà viscoelastiche in funzione della temperatura relativo alle misure DMA eseguite sul PLA *Ingeo 2003D* è riportato in Fig.4.24.

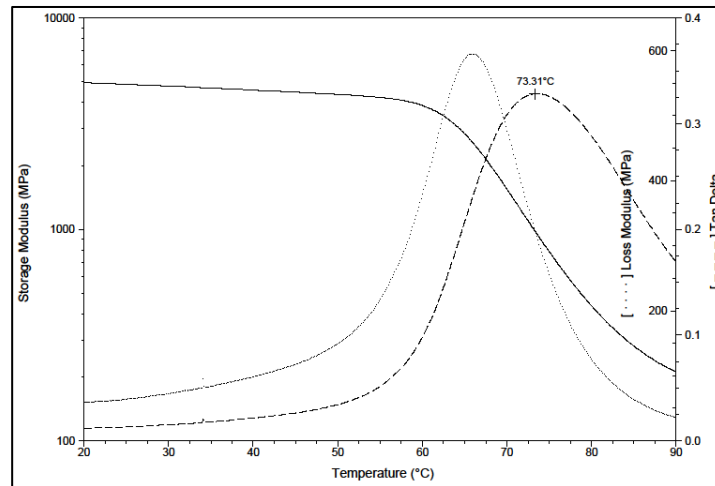


Fig.4.24.- Andamenti dei segnali viscoelastici del PLA 2003D alla velocità di riscaldamento di 3°C/min.

Dal termogramma DMA si evidenzia che il segnale relativo al modulo dinamico (storage modulus) diminuisce in prossimità della transizione vetrosa. Questo andamento è associabile ad una diminuzione della rigidità del materiale.

Nello stesso intervallo di temperatura in cui si registra il fenomeno, si rilevano sulle curve del modulo dissipativo (loss modulus) e di Tan delta i segnali di massima ampiezza. In particolare, il picco registrato a circa 65°C è associabile alla temperatura di transizione vetrosa del PLA analizzato.

4.5. Single Fiber Fragmentation Test (SFFT)

Come già discusso nel cap. 3 par. 3.3, il SFFT è stato eseguito al fine di valutare l'adesione fibra/matrice attraverso la determinazione della resistenza al taglio interfacciale (ISS), ovvero del più alto livello di sforzo di taglio trasferibile all'interfaccia, in accordo con la relazione sviluppata da Kelly-Tyson:

$$ISS = \tau = \frac{\sigma_{0.5}(l_c) d}{2 l_c}$$

in cui:

$\sigma_{0.5}(l_c)$ è la resistenza a rottura della fibra calcolata in corrispondenza della lunghezza critica del filamento, l_c , per una probabilità di rottura $F = 0.5$;

$l_c = \frac{4}{3} l_m$ è la lunghezza critica delle fibra legata alla lunghezza media dei frammenti; d è il diametro della fibra di basalto.

4.5.1. Adesione fibra di basalto OB1-unsized/matrice PLA

Il Single Fiber Fragmentation Test è stato condotto su 20 provini compositi in cui un singolo filamento di basalto OB1 senza appretto è stato longitudinalmente inglobato all'interno della matrice polimerica in acido polilattico secondo le modalità descritte nel cap. 3 par. 3.3.1. Lo strumento utilizzato per l'esecuzione del test di trazione sui microcompositi caratterizzati da uno spessore medio di 0.23 mm, larghezza 4 mm e base di misura di 25 mm, è stato il dinamometro prodotto dall'azienda Zwick/Roell provvisto di una cella di carico da 1 kN e con una velocità costante della traversa mobile fissata a 0.02 mm/min.

Sulla base dei valori sperimentali ottenuti, relativi alla $\epsilon_{\max,m}$ della matrice in PLA, alla deformazione media a rottura delle fibre di basalto con e senza appretto, al fine di garantire la saturazione del processo di frammentazione della fibra, tutti i provini sono stati sottoposti ad un carico di trazione sino al raggiungimento della deformazione ultima pari a $\epsilon_{u,c} = 3.3\%$, prima della strizione locale della matrice. Al termine della prova sperimentale, per ogni composito PLA+OB1, con l'ausilio del microscopio ottico a luce trasmessa Axio Imager A2 con obiettivo 10X e 20X si è effettuato:

1. L'individuazione delle rotture del filamento all'interno della matrice continua (Fig.4.25)

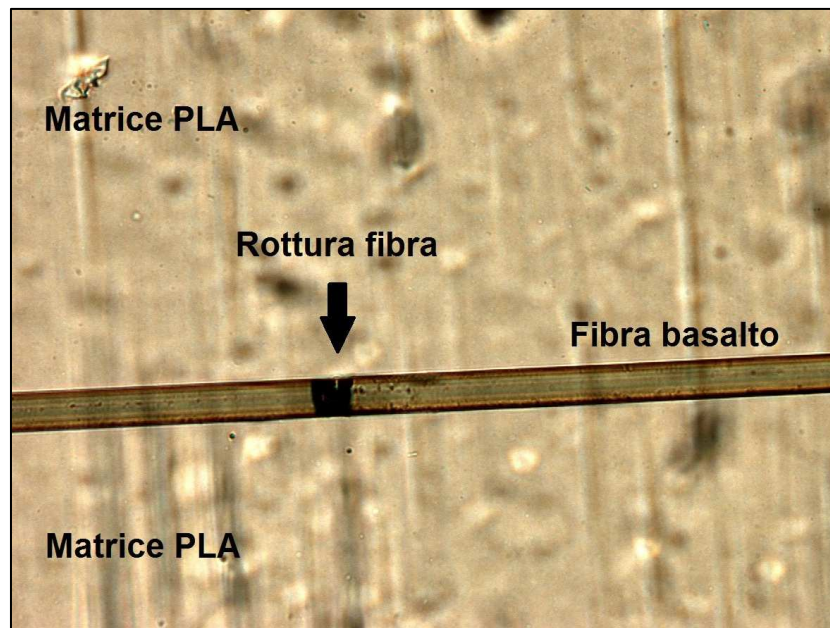


Fig.4.25 – Rottura della fibra al microscopio ottico

2. La misurazione della lunghezza dei segmenti in cui la fibra di basalto si è frammentata (Fig.4.26);

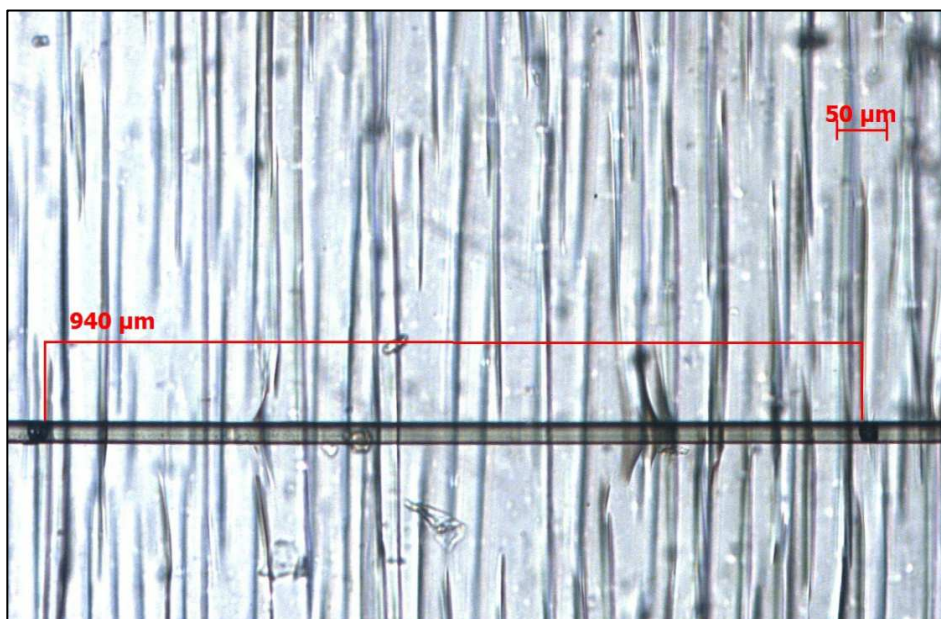


Fig.4.26 – Frammento della fibra

3. Il calcolo della resistenza al taglio interfacciale ISS (*interfacial shear strenght*).

I risultati del Single Fiber Fragmentation Test sono riportati in Tab.4.13.

provino PLA+OB1	n° framm.	l_m (mm)	l_c (mm)	$\sigma_{0,5}(l_c)$ (MPa)	τ (MPa)	d (μm)
1	16	1,5406	2,0542	1506	6,21	16,94
2	12	2,0621	2,7494	1430	4,41	16,95
3	14	1,7651	2,3534	1470	5,11	16,37
4	12	2,0595	2,7460	1430	4,31	16,56
5	13	1,8850	2,5134	1453	4,88	16,87
6	12	2,0456	2,7274	1432	4,23	16,1
7	14	1,7597	2,3463	1470	4,83	15,41
8	12	2,0564	2,7418	1430	4,16	15,94
9	18	1,3618	1,8158	1540	7,10	17,05
10	12	2,0627	2,7503	1429	4,21	16,2
11	16	1,5343	2,0457	1507	5,70	15,48
12	13	1,9063	2,5417	1450	4,64	16,27
13	12	2,0558	2,7411	1430	4,30	16,47
14	17	1,4433	1,9244	1524	6,40	16,16
15	10	2,4774	3,3033	1383	3,50	16,7
16	17	1,4445	1,9260	1524	5,96	15,07
17	18	1,3596	1,8129	1541	7,10	16,7
18	18	1,3676	1,8234	1539	7,03	16,65
19	9	2,7522	3,6695	1357	3,20	17,31
20	9	2,7406	3,6542	1358	3,13	16,85

Tabella 4.13 - Risultati del Single Fiber Fragmentation Test PLA+OB1

I valori sperimentali medi ottenuti per il gruppo di 20 compositi monofilamento PLA+OB1-unsized testati sono riportati in Tab.4.14.

	l_m (mm)	l_c (mm)	τ (MPa)	d (μm)
PLA+OB1	1.88 \pm 1.9	2.51 \pm 0.57	5.02 \pm 1.26	16.4 \pm 0.6

Tabella 4.14 - Valori sperimentali medi ottenuti per il gruppo PLA+OB1-unsized

4.5.2. Adesione fibraOB2-sized/matrice PLA

L'analisi dell'adesione tra fibra di basalto con appretto e matrice polimerica biodegradabile in acido polilattico è stata eseguita su 20 microcompositi PLA+OB2 geometricamente uguali a quelli PLA+OB1. Anche in questo caso, il SFFT, eseguito tramite il dinamometro prodotto dalla Zwick/Roell equipaggiato con una cella di carico da 1 kN e usando una velocità costante della traversa mobile pari a 0.02 mm/min, è stato interrotto al raggiungimento della deformazione ultima fissata a $\epsilon_{u,c} = 3.3\%$.

Anche per i microcompositi PLA+OB2 al termine del SFFT con l'ausilio del microscopio ottico a luce trasmessa Axio Imager A2 con obiettivo 10X e 20X si sono individuate le rotture della fibra, misurate le lunghezze dei frammenti e calcolato la resistenza al taglio all'interfaccia fibra - matrice.

I risultati della prova micromeccanica sono riportati in Tab.4.15.

provino PLA+OB2	n° framm.	l_m (mm)	l_c (mm)	$\sigma_{0.5}(l_c)$ (MPa)	τ (MPa)	d (μm)
1	19	1,2966	1,7289	3684	12,73	12,0
2	18	1,3646	1,8195	3648	12,13	12,1
3	16	1,5390	2,0520	3564	10,07	11,6
4	21	1,1741	1,5654	3756	14,21	11,8
5	16	1,5436	2,0581	3562	10,75	12,4
6	18	1,3606	1,8141	3650	12,20	12,1
7	20	1,2308	1,6411	3722	12,67	11,2
8	17	1,4488	1,9317	3606	10,98	11,8
9	19	1,2950	1,7266	3685	12,42	11,6
10	14	1,7592	2,3456	3472	9,06	12,2
11	17	1,4552	1,9402	3603	11,10	12,0
12	19	1,2920	1,7226	3687	12,87	12,0
13	17	1,4288	1,9051	3616	11,45	12,1
14	21	1,1654	1,5539	3762	13,87	11,5
15	19	1,2944	1,7258	3686	12,39	11,6
16	20	1,2299	1,6398	3723	14,46	12,7
17	16	1,5302	2,0403	3568	10,75	12,3
18	17	1,4199	1,8932	3620	11,91	12,5
19	18	1,3581	1,8108	3650	12,02	11,9
20	15	1,6667	2,2222	3509	10,37	13,1

Tabella 4.15 - Risultati del Single Fiber Fragmentation Test PLA+OB1

I valori sperimentali medi ottenuti per il gruppo di 20 compositi monofilamento PLA+OB2-sized testati sono riportati in Tab.4.16.

	l_m (mm)	l_c (mm)	τ (MPa)	d (μm)
PLA+OB2	1.39 \pm 0.16	1.86 \pm 0.21	11.92 \pm 1.39	12 \pm 0.5

Tabella 4.16 - Valori sperimentali medi ottenuti per il gruppo PLA+OB2 sized

Occorre precisare che l'osservazione al microscopio ottico ha permesso l'individuazione di due fenomeni di frattura presenti sia nei provini PLA+OB1, sia nei PLA+OB2, ma con la predominanza di uno o dell'altro a seconda del microcomposito esaminato.

Nel caso dei compositi PLA+OB1-unsized il fenomeno predominante è risultato *l'interfacial debonding* ovvero la rottura del filamento e il conseguente scivolamento all'interno della matrice (zona nera) in seguito alla perdita di adesione (Fig.4.27).

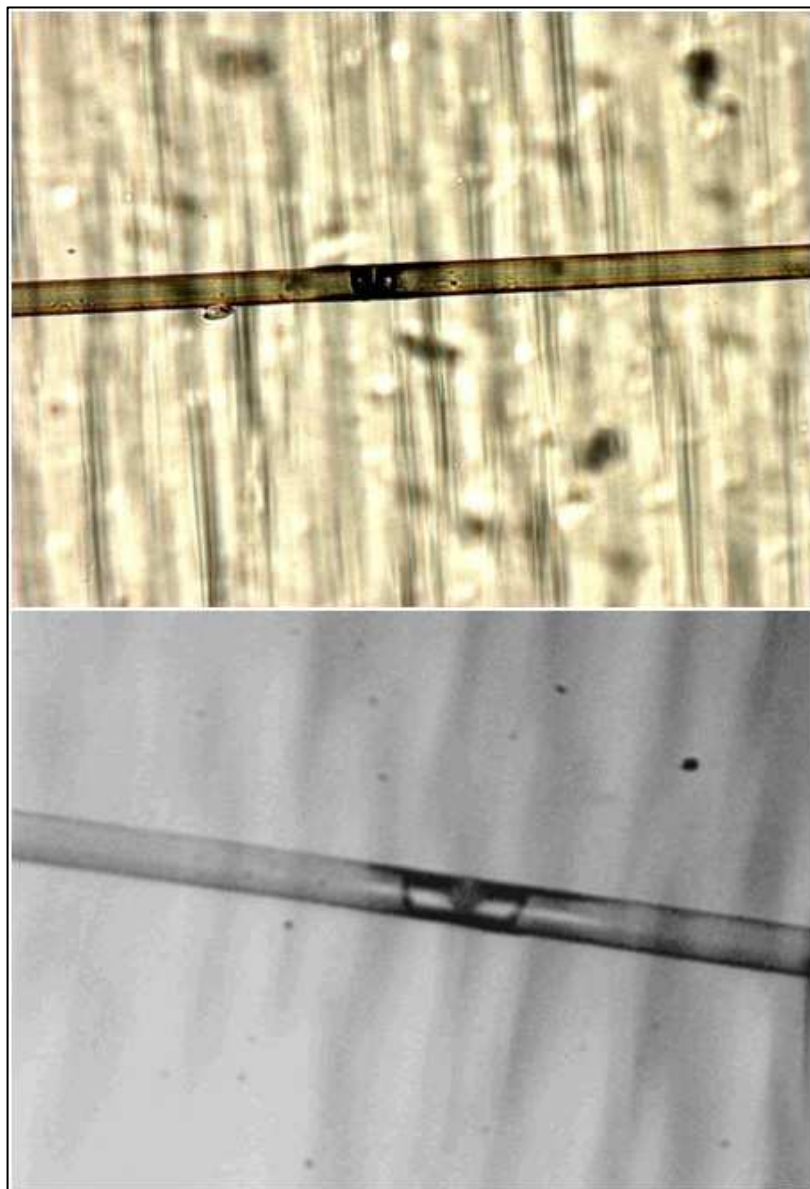


Fig.4.27 - Interfacial debonding

Nel caso invece dei composito PLA+OB2-sized il fenomeno predominante è stato il *trasverse matrix cracks* ovvero la rottura del filamento continuo associato alla propagazione di una cricca nella matrice ortogonalmente all'interfaccia (Fig.4.28).

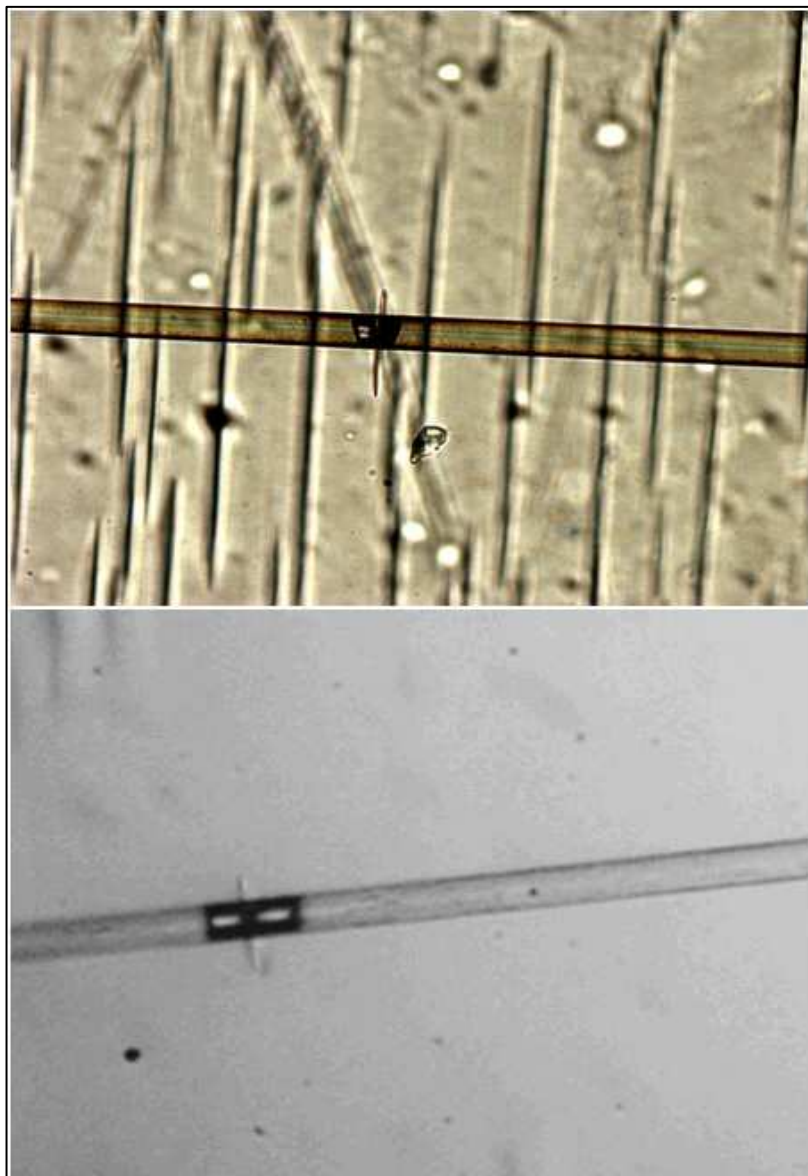


Fig.4.28 - Trasverse matrix cracks

5. Conclusioni

Il confronto dei valori medi dell'ISS riportati in Tab.4.14 e Tab.4.16 mostrano che la resistenza al taglio media all'interfaccia fibra-matrice nei microcompositi PLA+OB2 è più del doppio di quella determinata per i microcompositi PLA+OB1. Tale incremento è associabile allo strato di appretto applicato sulla superficie delle fibre OB2 che di fatto ha determinato un significativo miglioramento dell'adesione fibra/matrice in PLA, quindi della frizione meccanica tra matrice continua e rinforzo disperso. La presenza di un forte legame interfacciale tra l'acido polilattico e la fibra di basalto OB2 è stata sostenuta dall'individuazione di *transverse matrix cracks*, sinonimo di una maggiore efficacia della matrice polimerica termoplastica nel trasferire il carico alla fibra mediante sforzi di taglio all'interfaccia¹ tradottasi, di fatto, in un più alto numero di frammenti e in una minore lunghezza critica l_c dei segmenti in cui la fibra di basalto si è frammentata.

Pertanto, nonostante la matrice in PLA individuata per la realizzazione dei compositi non sia, per sua natura, compatibile con la fibra di basalto a causa della ridotta polarità del polimero termoplastico e della polarità della fibra dovuta alla presenza di gruppi ossidrilici -OH, la deposizione del sizing sulla superficie delle fibre di basalto OB2 ha svolto:

un'azione di compatibilizzazione tra i costituenti il composito dimostrato dall'incremento dello sforzo massimo trasferito dalla matrice alla fibra;

una funzione protettiva capace di arginare i rischi di innesco di fratture in corrispondenza dei difetti superficiali originatisi durante il processo di filatura, comprovata dall'aumento della deformazione a rottura della fibra sottoposta a sforzo assiale di trazione.

¹ L'*interfacial debonding*, invece, nei compositi PLA+OB1 è indice di un legame interfacciale debole.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Jang-Kyo Kim, Yiu-Wing. Mai. *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*. Elsevier 1998.
2. P.K. Mallick, - *Fiber reinforced composites*. CRC Press 2008.
3. Zinck P, Pays MF, Rezakhanlou R and Gerand JF. Mechanical characterisation of glass fibres as an indirect analysis of the effect of surface treatment. *Journal of Materials Science*, 1999; 34: 2121–2133.
4. Greco A., Maffezzoli A., Buccoliero G., Caretto F., Cornacchia G. Thermal and chemical treatments of recycled carbon fibers for improved adhesion to polymeric matrix. *Journal of Composite Materials*, March 2012, 47(3) 369-377.
5. Pegoretti A, Luca F. and Claudio M. Interfacial stress transfer in Nylon-6/E-Glass microcomposites: effect of temperature and strain rate. *Polymer Composites*, June 2000, Vol. 2, No. 3.
6. Plueddemann, E.P. (1974). Interface in Polymer Matrix Composites. *Composite Materials Vol. 6*. (E.P. Plueddemann ed.), Academic Press. New York.
7. Plueddemann, E.P., Stark, G.L. (1980). In Proc. 35th Annual Tech. Conf. Reinf. Plast. Composite. SPI. Section 20-B.
8. Ishida, H., Koenig, J.L. (1978). Fourier transformed infrared spectroscopic study of the silane coupling agent/porous silica interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 64, 555-564.
9. Metcalfe, A.G. (1974). Interfaces in metal matrix composites. *Composite Materials Series Volume 1*. Academic Press, New York, pp. 65-123.
10. Buxton, A and Baillie, C.A. (1995). Predicting the behavior of the carbon-fiber/epoxy interface under different service conditions. *Composite Interfaces* 3, 41 1423.
11. Novak, R.C. (1969). Fracture in graphite filament reinforced epoxy. *Composite Material: Testing and Design*. ASTM STP 460. ASTM, Philadelphia, PA, pp. 540-549.
12. Donnet J.B., Ehrburger, P. (1977). Carbon fiber in polymer reinforcement. *Carbon* 15, 143-152.
13. Goan, J.C., Prosen, S.P. (1969). Interfacial bonding in graphite fiber-resin composites. *Interfaces in Composites*. ASTM STP 452, ASTM, Philadelphia, PA, pp. 3-26.

7. APPENDICE

Ingeo™ Biopolymer 2003D

For Fresh Food Packaging and Food Serviceware

Ingeo biopolymer 2003D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for use in fresh food packaging and food service ware applications. Ingeo biopolymer 2003D is a transparent general purpose extrusion grade that is used naturally or as part of a formulated blend. This is a high molecular weight biopolymer grade that processes easily on conventional extrusion equipment. Extruded roll stock is readily thermoformable. See table at right for properties.

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾		
Physical Properties	Ingeo 2003D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
Melt Index, g/10 min (210°C/2.16kg)	5-7	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.24 (12.81)	D256
Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾		

(1) Typical properties; not to be construed as an

Applications

Potential applications for Ingeo biopolymer 2003D include:

- Dairy containers
- Food service ware
- Transparent food containers
- Hinged-ware
- Cold drink cups

Processing Information

Ingeo biopolymer 2003D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the Ingeo biopolymer sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide; all of which can be found at www.natureworksllc.com.

Machine Configuration

Ingeo biopolymer 2003D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 2003D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymers into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour of resin throughput. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material. Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time.

ENEA
Servizio Promozione e Comunicazione
www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati
giugno 2017