



**Università
degli Studi
di Palermo**

AREA RICERCA E TRASFERIMENTO TECNOLOGICO
SETTORE DOTTORATI E CONTRATTI PER LA RICERCA
U. O. DOTTORATI DI RICERCA

Dottorato di ricerca in Mechanical, Manufacturing, Management and Aerospace Innovation
Dipartimento di Ingegneria
Settore Scientifico Disciplinare ING-IND/14

ANALISI DI LAMINATI E SANDWICH IN BIOCOSMOSITTO AD ELEVATE PRESTAZIONI

IL DOTTORE
Ing. Francesco Bongiorno

IL COORDINATORE
Prof. ssa Giovanna Lo Nigro

IL TUTOR
Prof. Bernardo Zuccarello

CO TUTOR
Prof. Giuseppe Aiello

CICLO XXXVI
ANNO CONSEGUIMENTO TITOLO 2022/2023

INDICE

INDICE.....	1
1 INTRODUZIONE	4
1.1 Sostenibilità ambientale e materiali ecocompatibili	4
1.2 Laminati compositi	6
1.3 Laminati biocompositi	10
1.3.1 Proprietà meccaniche statiche di fibra e matrice	11
1.3.2 Adesione fibra matrice.....	15
1.3.3 Proprietà meccaniche statiche del biocomposito	17
1.3.4 Proprietà meccaniche dinamiche dei biocompositi	23
1.4 Laminati sandwich.....	26
1.4.1 Meccanismi di rottura	27
1.5 Obiettivo della tesi	30
2 MANIFATTURA DEI LAMINATI	32
2.1 Laminati in biocomposito rinforzati con fibre lunghe di sisal.....	32
2.1.1 Unidirezionali	35
2.1.2 Angle-ply, braided, cross-ply e mat	36
2.2 Laminati in biocomposito rinforzati con fibre corte di sisal e nanotubi di carbonio	38
2.3 Laminati in biocomposito rinforzati con fibre lunghe di lino.....	41
2.4 Laminati sandwich green	44
3 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DELLA LAMINA UNIDIREZIONALE RINFORZATA CON FIBRE LUNGHE DI SISAL E RELATIVI MODELLI DI MICROMECCANICA	50
3.1 Test di trazione longitudinale.....	51
3.2 Test di trazione trasversale.....	54
3.3 Test di taglio.....	59

3.4	Test di compressione longitudinale.....	62
3.5	Test di compressione trasversale.....	65
3.6	Test di impatto a bassa velocità	68
4	CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DI BIOCOMPOSITI ANGLE-PLY RINFORZATI CON FIBRE LUNGHE DI SISAL.....	72
4.1	Test di trazione.....	72
4.2	Test di impatto a bassa velocità	75
4.2.1	Valutazione del danneggiamento	78
4.2.2	Confronto con i risultati di letteratura.....	85
4.3	Test di frattura translaminare	90
4.3.1	Simulazioni FEM.....	91
4.3.2	Risultati sperimentali	92
4.3.3	Valutazione della cedevolezza	97
4.3.4	Valutazione della lunghezza di cricca equivalente	99
4.3.5	Valutazione dell'estensione della zona SDZ.....	101
4.3.6	Valutazione attraverso l'approccio della LEFM	102
4.3.7	Valutazione attraverso approccio energetico	106
4.3.8	Analisi comparativa e stime di accuratezza	110
4.3.9	Confronto con i risultati di letteratura.....	111
4.4	Test di fatica.....	114
4.4.1	Valutazione del danneggiamento	121
4.4.2	Confronto con altri biocompositi e compositi sintetici.....	122
4.5	Test di invecchiamento	126
4.5.1	Invecchiamento accelerato.....	126
4.5.2	Analisi visiva dopo l'invecchiamento accelerato	127
4.5.3	Test di trazione	128

4.5.4	Degrado percentuale e previsione dell'evoluzione dell'invecchiamento in condizioni di servizio sotto carico di trazione	134
4.5.5	Test taglio interlaminare "ILSS"	137
4.5.6	Meccanismi di danneggiamento dei laminati biocompositi invecchiati	140
5	CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DI BIOCOMPOSITI RINFORZATI CON FIBRE LUNGHE DI LINO	143
5.1	Test di trazione	143
5.2	Test di compressione	145
5.3	Test di taglio intralaminare "Three rail"	147
5.4	Test di taglio intralaminare "Trazione con fibre a $\pm 45^\circ$ "	149
5.5	Test di taglio interlaminare "ILSS"	151
5.6	Confronto con altri biocompositi e materiali tradizionali	153
6	CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DI SANDWICHES GREEN IN BIOCOMPOSITO	154
6.1	Test di compressione flatwise	154
6.1.1	Confronto dei risultati delle prove di compressione flatwise relative ai diversi cores analizzati	160
6.2	Test di taglio	162
6.2.1	Confronto dei risultati delle prove di taglio	169
6.3	Test di flessione	170
6.3.1	Confronto dei test di flessione a tre punti	187
7	MIGLIORAMENTO DELLE PRESTAZIONI MECCANICHE DI BIOCOMPOSITI A FIBRE CORTE MEDIANTE NANOTUBI DI CARBONIO	191
7.1	Test sperimentali	191
7.1.1	Test di trazione	192
7.1.2	Test di fatica	197
8	CONCLUSIONI	206
	BIBLIOGRAFIA	216

1 INTRODUZIONE

1.1 Sostenibilità ambientale e materiali ecocompatibili

La sostenibilità ambientale e l'uso di materiali ecocompatibili sono due elementi chiave nell'ambito della conservazione dell'ambiente e della riduzione dell'impatto ambientale delle attività umane. Nella sostenibilità economica le attività umane dovrebbero essere economicamente sostenibili nel lungo periodo, evitando lo sfruttamento eccessivo delle risorse e promuovendo pratiche commerciali che contribuiscano al benessere economico senza danneggiare l'ambiente. Nella sostenibilità ambientale le attività umane devono essere condotte in modo da ridurre al minimo l'impatto sull'ambiente, preservare la biodiversità, ridurre l'inquinamento e mitigare i cambiamenti climatici. Nella sostenibilità sociale invece le attività umane dovrebbero essere giuste ed equamente distribuite in modo che le comunità possano prosperare, garantendo l'accesso a risorse e opportunità per tutti. La sostenibilità ambientale richiede quindi un bilanciamento tra i bisogni umani e la protezione dell'ambiente, promuovendo un utilizzo responsabile delle risorse naturali. I materiali ecocompatibili sono materiali progettati e fabbricati con l'obiettivo di ridurre al minimo il loro impatto ambientale. Ciò può comportare diverse pratiche, tra cui la riciclabilità in cui i materiali devono essere facilmente riciclabili o compostabili, riducendo la quantità di rifiuti destinati alle discariche; la riduzione delle emissioni ovvero la produzione di materiali ecocompatibili dovrebbe generare il minor numero possibile di emissioni inquinanti; l'uso di risorse rinnovabili preferendo materiali provenienti da fonti rinnovabili, come legno da foreste gestite in modo sostenibile; la minimizzazione dell'uso di risorse non rinnovabili, come i combustibili fossili, nella produzione di materiali. L'aumento della durabilità, progettando materiali ecocompatibili per resistere all'usura e all'obsolescenza programmata, aumentando la loro vita utile; la minimizzazione dell'uso di prodotti e sostanze chimiche pericolose e dannose nella produzione di materiali.

Esempi di materiali ecocompatibili includono il legno certificato FSC (Forest Stewardship Council), materiali riciclati come l'acciaio riciclato e materiali biodegradabili come la plastica biodegradabile. L'uso di materiali ecocompatibili è un aspetto essenziale nella promozione della sostenibilità ambientale, poiché i materiali sono alla base di molte attività umane e delle infrastrutture e possono avere un impatto significativo sull'ambiente se non sono progettati e utilizzati in modo responsabile. L'esponenziale consumo delle risorse ambientali, dovuto

all'eccessivo sviluppo dell'economia, ha infatti portato ad un crescente aumento dell'inquinamento ambientale.

La crescente sensibilità verso la tutela dell'ambiente e le recenti leggi contro l'inquinamento ambientale che sono state attuate a causa della produzione di elevate quantità di materiali sintetici basati sulla chimica del petrolio, hanno portato ad una diffusa attenzione verso i biocompositi, ovvero i compositi polimerici eco-compatibili prodotti da una matrice ecosostenibile o rinnovabile rinforzata da fibre naturali. Se opportunamente combinate con matrici o biopolimeri "verdi", le fibre naturali potrebbero consentire la produzione di biocompositi parzialmente o completamente rinnovabili. Questi biocompositi possono essere facilmente biodegradati a fine vita mediante compostaggio e possono così essere utilizzati come miglioratori/fertilizzanti nei terreni agricoli. I polimeri biodegradabili e le fibre naturali sono estremamente attraenti perché possono sostituire la matrice sintetica ottenuta dall'industria del petrolio e possono produrre materiali compositi con interessanti proprietà meccaniche come una buona resistenza a trazione, una sufficiente rigidità e un'elevata tenacità. Inoltre, molte fibre naturali presentano altre proprietà molto apprezzate in campo industriale, ad esempio bassa danneggiabilità, buon isolamento termico e acustico, bassa irritabilità cutanea, elevata disponibilità sul mercato attuale, bassa energia incorporata e costo estremamente basso. Le fibre naturali sono state utilizzate per rinforzare matrici termoplastiche (polipropilene, polietilene, poliuretano, polistirene, PVC, ecc.) caratterizzate da una maggiore tenacità e da una più facile riciclabilità, e matrici termoindurenti (resine poliesteri, fenoliche, epossidiche, ecc.) che presentano migliori caratteristiche meccaniche, ma minore riciclabilità e compatibilità ambientale. Nonostante queste interessanti proprietà, i biocompositi sono finora utilizzati solo per applicazioni non strutturali (materiale di riempimento, insonorizzazione, isolamento termico, imballaggio, ecc.) in vari settori della produzione industriale, dell'imballaggio e dell'automotive (grandi produttori come BMW, Volvo, Mercedes-Benz, Ford, GM, Toyota, ecc., sempre più spesso utilizzati biocompositi per la produzione di cruscotti, elementi isolanti, porte, schienali, ecc.), nell'industria navale e nelle costruzioni civili (pannelli, sandwich ecc.), dove la loro leggerezza e il basso costo, entrambi inferiori a quelli di qualsiasi materiale composito rinforzato con fibre sintetiche, sono particolarmente apprezzati. Nelle tipiche applicazioni non strutturali, tali biocompositi sono costituiti da matrici termoindurenti verdi (parzialmente bio-based) o termoplastiche (riciclabili e/o rinnovabili), rinforzate da fibre naturali corte o discontinue orientate in modo casuale; Sono tipicamente prodotti mediante processi di stampaggio o

estrusione e sono caratterizzati da una resistenza meccanica relativamente bassa combinata con una rigidità sufficiente. Sebbene vari lavori recenti siano stati dedicati all'implementazione di biocompositi ad alte prestazioni che possono essere utilizzati per applicazioni strutturali (pannelli autoportanti o portanti, ecc.), e anche al miglioramento preliminare delle proprietà delle fibre, lo sviluppo di biocompositi ecologici o rinnovabili ad alte prestazioni rinforzati con fibre naturali è un obiettivo atteso dalla comunità scientifica, non ancora pienamente raggiunto. Una interessante sintesi dei biocompositi sviluppati fino ad ora è riportata in vari articoli di revisione pubblicati su riviste di alta qualità dedicate ai materiali compositi. L'obiettivo primario di questo capitolo è quello di presentare le proprietà meccaniche statiche e dinamiche dei compositi polimerici eco-compatibili descritti in letteratura, nonché di presentare al lettore alcune basi scientifiche per valutare correttamente l'adesione fibra/matrice e interpretare il comportamento meccanico di tali materiali. Ciò può essere ottenuto anche utilizzando recenti modelli micromeccanici sviluppati per particolari biocompositi. Tale approccio, può essere esteso all'intera famiglia di compositi polimerici ecologici rinforzati con fibre naturali.

1.2 Laminati compositi

Negli ultimi decenni i materiali compositi hanno certamente dominato il campo dei cosiddetti materiali innovativi o non convenzionali. Il numero e l'importanza delle loro applicazioni è cresciuto negli ultimi anni in modo esponenziale ed oggi giorno applicazioni dei compositi nel campo, per esempio, degli articoli sportivi (caschi, carenature ecc.), dell'industria dell'automobile (paraurti, accessori, ecc.), sono note a tutti. Con il termine "materiale composito" si intende un materiale costituito da due o più fasi o componenti tale che: sia possibile individuare, a scala macroscopica, la superficie di interfaccia; le fasi siano chimicamente distinte e abbiano caratteristiche fisico-meccaniche significativamente diverse. Più propriamente nel campo della progettazione meccanica si parla di materiale composito allorché questi è costituito non solo da fasi con caratteristiche fisico-meccaniche diverse, ma anche in proporzioni tali che le caratteristiche fisico-meccaniche del composito risultano significativamente diverse da quelle dei singoli costituenti. Per esempio, con riferimento agli usuali compositi bicomponenti, passando da un componente all'altro le principali caratteristiche meccaniche differiscono in genere di un fattore maggiore o uguale cinque e la percentuale di ciascun componente è compresa tra il 10% ed il 90%; in queste condizioni le caratteristiche del composito sono strettamente legate alla percentuale relativa dei singoli costituenti presenti. Negli usuali compositi bicomponenti, il componente più resistente è solitamente presente sotto

forma di fase discontinua fibre e prende il nome di “rinforzo” mentre il componente meno resistente è presente sotto forma di fase continua e prende il nome di “matrice”. Le proprietà fisico-meccaniche dei materiali compositi sono strettamente legate alle: proprietà fisico-meccaniche dei singoli materiali componenti; concentrazione, forma, dimensione, distribuzione, orientamento. Per una completa descrizione di un materiale composito è necessario, pertanto, indicare non solo la natura e la percentuale dei costituenti, ma anche la loro geometria, dimensione, orientamento, distribuzione ecc. La concentrazione dei componenti che costituiscono un materiale composito è solitamente il principale parametro da cui dipendono le caratteristiche del composito. Essa è in genere espressa in termini di volume o, più raramente, di peso. Per quanto concerne il legame tra le proprietà del composito e quelle dei singoli costituenti, in molti casi la generica proprietà del composito P_c è data dalla media $P_{c,mp}$ pesata secondo le concentrazioni (in volume o in peso) delle corrispondenti proprietà dei materiali componenti. Per esempio, per un generico composito bicomponente (rinforzo, matrice) si ha in molti casi:

$$P_c = P_{c,m} = \frac{P_r X_r + P_m X_m}{X_r + X_m} \quad (1.1)$$

avendo indicato con X_i ($i=r,m$) la concentrazione in peso o volume di rinforzo (r) e matrice (m) rispettivamente. La relazione (1.1), indicata solitamente come “regola delle miscele”, non è valida in presenza di fenomeni di interazione tra i materiali componenti o in presenza di fenomeni di sinergismo. In questi casi, infatti, le proprietà del composito possono risultare diverse (interazione) o anche significativamente superiori (sinergismo) a quelle corrispondenti alla semplice media pesata [1,2]. Per quanto concerne poi la forma dei costituenti, nei compositi usati nella progettazione meccanica la fase discontinua (rinforzo) può essere presente sotto forma di cilindri, sfere, nastri ecc., ma anche in alcuni casi particolari sotto forma di cubi, prismi a sezione rettangolare o piccole piastre. Per quanto concerne invece le dimensioni della fase discontinua, queste possono variare in un campo molto ampio. La dimensione della fase discontinua determina, assieme alla forma ed alla percentuale in volume, l’entità dell’area di interfaccia tra i componenti che riveste un ruolo importante nella interazione di questi e quindi nel comportamento del composito. La distribuzione della concentrazione dei componenti è pure un parametro importante che definisce la qualità di un materiale composito. Ad una distribuzione irregolare corrisponde infatti sempre un decadimento delle proprietà del

composito. Per esempio, ad una distribuzione non uniforme del rinforzo corrisponde una diminuzione della resistenza complessiva del composito essendo “più vulnerabili” le zone ove il rinforzo è presente in concentrazione inferiore. L’orientamento della fase discontinua (rinforzo) influenza l’anisotropia del composito. Se la fase discontinua è distribuita con orientamento random il composito ha in pratica un comportamento isotropo, cioè, esibisce in scala macroscopica proprietà fisico-meccaniche indipendenti dalla direzione. È questo, per esempio, il caso di compositi con rinforzo costituito da particelle più o meno regolari o da fibre corte distribuite in modo casuale. Se invece la fase discontinua ha un orientamento fisso, allora il composito esibisce un comportamento anisotropo essendo le proprietà fisico-meccaniche dipendenti dalla direzione considerata. È questo, per esempio, il caso classico dei compositi con rinforzo costituito da fibre lunghe orientate lungo una o più direzioni prefissate. In questo caso il grado di anisotropia del composito può essere controllato variando la concentrazione e l’orientamento del rinforzo. Si costruiscono per esempio compositi con rinforzo in fibra unidirezionale, bidirezionale ecc. È possibile eseguire diverse classificazioni dei materiali compositi al variare del particolare parametro preso in considerazione. La classificazione più usata, ed anche più utile, è comunque quella che si basa sul meccanismo di resistenza, strettamente legato a forma ed orientamento del rinforzo. In base alla forma si distinguono così compositi *fibro-rinforzati* (o compositi fibrosi) e materiali compositi *rinforzati con particelle*. In base all’orientamento del rinforzo questi ultimi a loro volta si suddividono in compositi con particelle con *orientamento casuale* e compositi rinforzati con particelle con *orientamento preferenziale*. I compositi fibro-rinforzati possono essere invece costituiti da una *singola lamina* fibro-rinforzata o da più lamine eguali variamente orientate (*laminati*) o diverse (*ibridi*). I compositi a singola lamina inoltre possono essere del tipo a *fibra continua/lunga* e a *fibra discontinua/corta*. I primi, infine, possono essere con *rinforzo unidirezionale* o *bidirezionale* (tessuti), mentre i secondi possono avere fibre con *orientamento random* ovvero con *orientamento preferenziale*. I compositi *fibro-rinforzati* sono di gran lunga quelli più utilizzati nella progettazione e produzione di componenti strutturali. Il successo di tali compositi è strettamente legato all’elevato rapporto resistenza/peso (resistenza specifica) ed all’elevato rapporto rigidità/peso (rigidità specifica), oltre che alla possibilità di variare a piacimento il grado di anisotropia variando per esempio la concentrazione e l’orientamento delle fibre. L’elevata resistenza specifica dei compositi rinforzati con fibre è legata al basso peso specifico di fibre e matricema soprattutto alla elevata resistenza delle fibre. Sperimentalmente si osserva

che la resistenza di un generico materiale aumenta significativamente se esso viene prodotto in fibre sottili. Inoltre, la resistenza della fibra aumenta al diminuire delle dimensioni della sezione trasversale. La spiegazione di tale notevole fenomeno è diversa a seconda della specifica natura del materiale. Per quanto concerne la geometria delle fibre, come sopra accennato si distinguono invece due categorie di compositi fibrosi: a fibre lunghe (o continue) ed a fibre corte (o discontinue). Si parla di compositi a fibre lunghe quando la lunghezza delle fibre è confrontabile con quella dei manufatti. In questi compositi si può assumere che il carico in direzione parallela a quello delle fibre sia in pratica direttamente applicato alle fibre ed interamente sopportato da queste. La funzione della matrice è quindi quella di tenere insieme le fibre e distribuire il carico, oltre che proteggere le fibre da agenti ambientali e corrosivi. La resistenza e soprattutto le modalità di rottura di questi compositi sono pertanto fortemente legate alle caratteristiche delle fibre. Elementi meccanici in composito a fibre lunghe si possono ottenere facilmente a partire da sottili lamine con rinforzo unidirezionale già impregnate di matrice non completamente polimerizzate detti *prepregs*. In questi semilavorati, disponibili in una vasta gamma di dimensioni e sovente presenti in commercio sotto forma di rotoli o nastri, la polimerizzazione è generalmente bloccata tenendo il prodotto a bassa temperatura (in frigorifero). Tali lamine prepreg vengono sovrapposte con orientamento fisso (single-layer) o variabile (multi-layer) e si fa completare la polimerizzazione a temperatura ambiente o mediante opportuno riscaldamento ottenendo in questo modo i cosiddetti *laminati* compositi. Nella pratica costruttiva si parla di compositi a fibre corte allorché questi sono rinforzati con fibre aventi lunghezza compresa tra 1 e 8 cm circa. Più propriamente si parla di compositi a fibre corte quando la lunghezza delle fibre è interna al campo in cui le proprietà fisico-meccaniche del composito variano con la lunghezza delle fibre stesse. Le fibre corte possono essere disposte facilmente con orientamento casuale o random, sebbene sia possibile ottenere anche manufatti con fibre corte con orientamento preferenziale. Quest'ultima condizione si ottiene per esempio quando il composito è prodotto mediante estrusione o con procedimenti simili (forgiatura ad iniezione ecc.) che determinano un orientamento delle fibre nella direzione del flusso. A parità di ogni altra condizione, i compositi a fibre corte sono meno resistenti di quelli a fibre lunghe allineate col carico esterno applicato. Tale minore resistenza, oltre che al minor carico sopportato dalle fibre è dovuta anche alla minore quantità di fibre (max 50%) che può essere utilizzata a rinforzare il materiale, a causa di evidenti maggiori difficoltà a bagnare le fibre quando queste presentano orientamento random. Tali materiali compositi sono

essenzialmente costituiti da una matrice e da un rinforzo di tipo sintetico. Tenendo conto che la matrice ha essenzialmente il compito di tenere insieme le fibre, di trasmettere il carico e di proteggere le fibre da azioni meccaniche di taglio e da agenti atmosferici e corrosivi, una buona matrice deve avere una buona resistenza meccanica, una buona resistenza allo scorrimento fibra-matrice ed una buona resistenza agli agenti atmosferici (umidità, ultravioletti) ed alla corrosione. Vari materiali rispondono in modo soddisfacente a tali requisiti e diversi sono attualmente utilizzati come matrice di compositi strutturali, ovvero matrici polimeriche, matrici metalliche e matrici ceramiche. Tra tutti, i materiali compositi di gran lunga più utilizzati per usi “strutturali” sono i PMCs (polymer-matrix composites). Solitamente la matrice di questi materiali è costituita da resine termoindurenti o termoplastiche. I materiali termoindurenti sono comunque di gran lunga più utilizzati in quanto realizzano facilmente catene spaziali complesse relativamente resistenti e soprattutto sono caratterizzati da bassa viscosità che permette di bagnare facilmente le fibre. Ciò consente di ottenere una buona adesione fibra- matrice ed al tempo stesso di raggiungere rapporti volumetrici fibra-matrice sino al 70% circa. Con i termoplastici, invece, nonostante i notevoli miglioramenti compiuti negli ultimissimi anni, tale rapporto difficilmente può superare il 60%, ed a causa della viscosità relativamente elevata i costi di produzione sono ancora piuttosto elevati. Le fibre più usate nella produzione di materiali compositi a matrice polimerica sono le fibre di vetro (*glass*) e le fibre di carbonio (*carbon, graphite*). Pure usate sono le fibre di aramide (*aramid polymer*, indicate correntemente col nome commerciale Kevlar® della Du Pont), le fibre di boro (*boron*), molto leggere e costose e le fibre di basalto (*basalt*) anch’esse molto leggere e costose anche se derivano da un materiale di origine naturale (rocce vulcaniche) [3].

1.3 Laminati biocompositi

I compositi polimerici ecologici possono essere ottenuti utilizzando diversi tipi di matrici e varie fibre naturali di rinforzo. Ovviamente le proprietà statiche e dinamiche di tali biocompositi sono strettamente correlate alle caratteristiche meccaniche dei materiali costituenti nonché ai parametri funzionali primari quali l’adesione fibra/matrice, il processo di fabbricazione e la frazione volumetrica delle fibre. Considerando i materiali utilizzati come matrice, l’analisi dei numerosi lavori di ricerca riportati in letteratura mostra che sono stati presi in considerazione sia polimeri termoindurenti che termoplastici caratterizzati da un impatto ambientale variabile, dalle matrici verdi ottenute con un processo di fabbricazione eco-compatibile [4-9], alle matrici parzialmente bio-based [10-14], a matrici completamente rinnovabili ottenute utilizzando

biopolimeri adeguati, come PLA e simili [15-17]. Di conseguenza, l'impatto ambientale di un composito incluso nell'ampia famiglia dei biocompositi a matrice polimerica rinforzati con fibre naturali può variare in un ampio intervallo; in pratica, la rinnovabilità può variare da circa il 20-30% (biocomposito prodotto dal 20-30% del peso di fibre naturali miste a matrici sintetiche tradizionali) a circa il 100% (biocompositi prodotti da matrice rinnovabile rinforzata con fibre naturali ottenute da processi di estrazione da fonti rinnovabili).

1.3.1 Proprietà meccaniche statiche di fibra e matrice

Le proprietà meccaniche statiche delle matrici che costituiscono i biocompositi sono generalmente determinate mediante prove di trazione, anche se diversi ricercatori hanno utilizzato anche opportune prove di flessione. In generale, le matrici e le fibre presentano un comportamento elasto-plastico con fase plastica variabile; in termini di scattering sperimentale, le matrici mostrano valori allineati a quelli delle comuni plastiche, con deviazioni standard inferiori al 3-5%, mentre uno scattering più elevato caratterizza i test su singola fibra utilizzati per la caratterizzazione delle fibre. La Tabella 1.1 mostra le caratteristiche meccaniche delle matrici polimeriche primarie utilizzate in letteratura [5,15-18,36] per la produzione di biocompositi rinforzati da varie fibre naturali. Si vede come la resistenza a trazione e il relativo modulo di trazione di varie matrici termoindurenti (epossidiche, poliestere, vinilestere, fenoliche, ecc.) rientrano in un intervallo relativamente piccolo: la resistenza a trazione da 35 a 100 MPa; il modulo di Young da 2,0 a 4,8 GPa. La deformazione di rottura, tuttavia, rientra in un intervallo più ampio, con variazioni di circa un ordine di grandezza: dall'1% all'8%, circa.

Tab. 1.1 Proprietà meccaniche dei polimeri utilizzati come matrice nei biocompositi.

Tipo	Polimero	ρ [g/cm ³]	σ_R [MPa]	E [GPa]	ϵ_R [%]	Impatto [J/m ²]	Referenze
Termoindurente	Poliestere	1.0-1.5	40-90	2.0-4.5	2.0	0.2-3.2	[17-19]
Termoindurente	Vinilestere	1.2-1.4	69-83	3.1-3.8	4.0-7.0	2.5	[19]
Termoindurente	Epossidica	1.1-1.4	35-100	2.3-6.0	1.0-6.0	0.3-0.4	[17-19]
Termoindurente	Fenolitica	1.3	35-62	2.8-4.8	1.5-2.0	0.35	[19]
Termoindurente	Epoxy/green	1.1	50	2.5	2.5	-	[5, 6]
Termoplastica	PP	0.9	26-41	0.9-1.8	15-700	21.4-267	[19]
Termoplastica	LDPE	0.9	8-78	0.4	90-800	>854.0	[17]
Termoplastica	HDPE	0.9	14-38	0.4-1.5	2-130	26.7-1068	[19]
Termoplastica	PS	1.0-1.1	25-69	2.8-5.0	1.0-2.5	1.1	[19]
Termoplastica	Nylon 6	1.1	43-79	2.9	20-150	42.7-160	[47]

Termoplastica	Nylon 6.6	1.1	12-94	2.5-3.9	35-100	16.0-654	[19]
Biodegradabili	PLA	0.9-1.3	21-60	0.3-3.8	2.5-8.0		[15-18]
Biodegradabili	PHB	1.1-1.3	21-40	0.9-4.0	5.0-8.4		[15-18]
Biodegradabili	PHBV	1.2	26	1.0-2.4	1.4-25		[16-18]
Biodegradabili	PGA	1.5	60	6.0	1.5		[15]
Biodegradabili	PCL	1.1	21	0.2	300		[15]
Biodegradabili	PISELLO	1.2	16	0.4	85.0-119		[16]
Biodegradabili	SPI	1.2-1.5	6	0.1	170.0-236		[16]
Biodegradabili	Amido	1.0-1.4	5-6	0.1-0.8	31.0-44.0		[15-18]

Per quanto riguarda le matrici termoplastiche sintetiche (PP, LDPE, HDPE, PS e Nylon), la tabella 1.1 mostra che la resistenza a trazione varia da circa 10 a 95 MPa, mentre variazioni più significative influenzano il modulo di trazione che varia da circa 0.1 GPa (LDPE) a circa 3.9 GPa (Nylon 6.6). Come mostrato, la deformazione di rottura per le resine termoplastiche può diventare estremamente elevata; in pratica può variare dall'1% (PS) a valori estremamente elevati di circa 600-800% (PP, LDPE). Per quanto riguarda invece le matrici biodegradabili primarie (Tab. 1.1), ad eccezione di PCL, PEA, SPI e amido, le proprietà meccaniche di trazione di tali polimeri sono paragonabili a quelle delle resine termoindurenti sintetiche: resistenza a trazione da circa 25 MPa a circa 60 MPa; modulo di trazione da 0.35 GPa a circa 6 GPa; deformazione a rottura da 1.4 a 9%. A differenza di questi, PCL, PEA, SPI e amido presentano una resistenza a trazione relativamente bassa (5-20 MPa), un basso modulo di trazione (0.1-0.85 GPa) e un'elevata deformazione a rottura (circa 30-235%). È interessante notare che, sebbene la deformazione di rottura sia spesso trascurata da vari autori nella previsione delle prestazioni meccaniche dei biocompositi, come è stato chiaramente osservato in [5-9, 20, 21,], essa influenza in modo significativo i meccanismi di danneggiamento dei biocompositi e, di conseguenza, l'effettiva resistenza meccanica. Ad esempio, in un laminato biocomposito unidirezionale, una deformazione di rottura della matrice inferiore a quella delle fibre di rinforzo porta a un danno prematuro del biocomposito che si verifica prima della rottura della fibra a trazione, per distacco diffuso fibra/matrice e possibile delaminazione. Per quanto riguarda le fibre di rinforzo, la tabella 1.2 mostra le fibre naturali primarie estratte da piante, utilizzate per la realizzazione di interessanti biocompositi riportati in letteratura. Per un utile confronto, sono state riportate anche le fibre sintetiche primarie (vetro, aramide e carbonio) utilizzate per rinforzare i compositi a matrice polimerica.

Tab. 1.2 Proprietà meccaniche delle varie fibre naturali utilizzate per rinforzare i biocompositi.

Origine	Fibra	ρ [g/cm ³]	σ_R [MPa]	E [GPa]	ε_R [%]	Ref.
Seme o frutto	Cotone	1.5-1.6	287-800	5.5-12.6	3.0-12.0	[15-17, 19]
	Cocco	1.1-1.5	95-593	2.8-6.0	15.0-51.4	[15-17, 19, 22]
	Ananas	0.8-0.6	180-627	1.4-82.0	3.2-14.5	[23]
	Palma da olio	0.7-1.5	248	3.2	25.0	[23]
	Lino	1.4-1.5	343-2000	27.6-103.0	1.0-3.5	[15-17, 19, 22]
Imbastitura o gambo	Canapa	1.4-1.5	270-920	23.5-90.0	1.0-4.0	[15-17, 19, 22]
	Iuta	1.3-1.5	320-860	10.0-60.0	1.0-1.8	[15-17, 19, 22]
	Kenaf	1.4-1.5	195-930	14.5-66.0	1.3-5.5	[15-17, 19, 22]
	Ramiè	1.0-1.6	400-1000	24.5-128.0	1.2-4.0	[15-17, 19, 22]
	Sisal	1.3-1.5	363-790	9.0-39.5	2.0-7.0	[19, 5, 15-17, 22]
Foglia	Abaca	1.5	400-980	6.2-20.0	1.0-10.0	[16, 22]
	Heneque n	1.2	430-570	10.1-16.3	3.7-5.9	[16]
	Banana	1.3	500-800	12.0-32.0	1.5-9.0	[15, 16]
	Palf	0.8-1.6	180-1627	1.4-82.5	1.6-14.5	[16]
	Curauà	1.4	87-3000	10.5-96.0	1.3-6.0	[15, 16, 22]
	Bambù	0.6-1.1	140-800	11.0-32.0	2.5-3.7	[16, 17, 22]
Canna, erba e canna	Bagassa	1.3	222-290	17.0-27.1	1.1-10.0	[16, 17, 22]
	Resinosi	1.5	1000	40.0	4.4	[19]
Legno	Legno	2.5-2.6	1000- 3500	70.0-85.0	0.5-4.8	[19, 16, 17]
Vetro	E	2.5	4570	86.0	2.8	[19, 16]
	S	1.4	3000- 3150	63.0-67.0	3.3-3.7	[19, 16]
Aramide	Kevlar	1.4	4000	230.0- 240.0	1.4-1.8	[19, 16]

In sintesi, la tabella 1.2 mostra che la resistenza a trazione delle fibre naturali può variare di due ordini di grandezza, dai valori comparabili o inferiori a quelli delle matrici termoindurenti, a valori comparabili con quello delle fibre sintetiche. Allo stesso modo, il modulo di trazione varia di due ordini di grandezza, da circa 1.44 GPa per l'ananas a circa 128 GPa per il ramiè. Per quanto riguarda la deformazione a rottura, questa varia da circa l'1% per le fibre "rigide" come il lino, la canapa, la iuta, l'abaca e la bagassa, a circa l'8-50% per le fibre "deformabili" come la palma da olio, la piassava e la fibra di cocco. Di conseguenza, possiamo concludere che questa ampia famiglia di fibre naturali comprende (a) le fibre "ad alta deformazione a rottura" che non possono essere utilizzate per rinforzare le matrici termoindurenti (deformazione a rottura inferiore al 10%, vedi tabella 1.1), il polistirene rigido (Tab. 1.1), le resine più biodegradabili come PLA, PHB, PHBV e PGA. Di contro, le fibre "a basso modulo" non possono essere utilizzate per rinforzare matrici polimeriche con modulo relativamente elevato. Pertanto, una classificazione delle fibre più utile di quella classica in base alla

componente vegetale da cui vengono estratte (seme, frutto, bast, fusto, foglia, ecc.), è quella che si basa sul modulo di trazione che governa gli effetti di rinforzo e, di conseguenza, la deformazione a rottura e successivamente la resistenza a trazione. Per ottenere biocompositi ad alte prestazioni, devono essere soddisfatti due requisiti fondamentali: (1) un buon effetto di rinforzo delle fibre, ovvero le fibre devono avere un modulo di trazione almeno 10 volte superiore a quello della matrice, (2) la deformazione di rottura della fibra deve essere inferiore a quella della matrice. affinché la rottura del composito segua la rottura della fibra e non quella della matrice. Tenendo conto di questi requisiti, analogamente alle fibre sintetiche, le fibre naturali possono essere suddivise in tre classi: fibre a basso modulo (LM) che comprendono fibre con un modulo di trazione inferiore a 10 GPa (fibra di cocco, sisal a basso modulo, cotone, ananas a basso modulo, palma da olio, palf a basso modulo, pias-sava), fibre a modulo intermedio (IM) che includono fibre con un modulo di trazione compreso tra 10 e 40 GPa (iuta, bambù, lino a basso modulo, bagassa, kenaf a basso modulo, ramiè a basso modulo, sisal e curaua a basso modulo), fibre ad alto modulo (HM) che includono fibre con un modulo superiore a 40 GPa (ananas ad alto modulo, lino ad alto modulo, canapa ad alto modulo, iuta ad alto modulo, kenaf ad alto modulo, ramiè ad alto modulo, palf ad alto modulo, cur- aua ad alto modulo). Le fibre naturali LM possono essere utilizzate per rinforzare matrici polimeriche a basso modulo come PE, PP, PLA a basso modulo, PHB a basso modulo, PCL, PEA, SPI e amido, mentre le fibre naturali IM possono rinforzare la maggior parte delle matrici polimeriche con un modulo superiore a 4-5 GPa come alcuni PS, matrici termoindurenti e PGA biodegradabili. Ovviamente, le fibre naturali HM possono rinforzare qualsiasi matrice polimerica ad eccezione di quelle che hanno una minore deformazione di rottura. Ad esempio, le fibre di cocco (LM), aventi un modulo compreso tra 3 e 6 GPa e una rottura da deformazione compresa tra il 15 e il 51% (Tab. 1.2), possono essere utilizzate vantaggiosamente per rinforzare l'LDPE che ha un modulo di trazione inferiore a 0.2 GPa (meno di 1/10 del modulo della fibra, vedi tabella 1.1) e una deformazione di rottura sempre superiore al 90% (circa 2-6 volte la deformazione di rottura delle fibre); tuttavia, non può essere utilizzato per rinforzare una resina epossidica verde con rigidità comparabile e una deformazione di rottura inferiore (circa il 2%, vedi la Tabella 1.1). Purtroppo, tali regole elementari non sono sempre rispettate in letteratura, come si può osservare in [3] che ha riportato l'utilizzo di fibra di cocco per rinforzare PP con un modulo di trazione di circa 1-2 GPa, cioè paragonabile a quello delle fibre, e una deformazione di rottura inferiore al 15%; di conseguenza, non sorprende se il biocomposito

relativo ha proprietà meccaniche (resistenza a trazione nell'intervallo di 25-30 MPa e modulo di trazione nell'intervallo 1.1-1.25 GPa) che sono paragonabili a quelli della matrice semplice (resistenza a trazione nell'intervallo 26-34 MPa e modulo di trazione di circa 1-2 GPa). Inoltre, come accennato in precedenza, una fibra rigida non può essere sempre utilizzata in modo vantaggioso per rinforzare una matrice relativamente deformabile; ad esempio, una resina epossidica avente un modulo di trazione di 3 GPa e una deformazione a rottura di circa il 2% può essere rinforzata vantaggiosamente da lino, iuta, canapa, kenaf, ramiè, banana e curaua con un modulo di trazione medio superiore a 30 GPa e una deformazione di rottura inferiore al 2%, ma non può essere rinforzata da sisal, bambù, isora, piassava e conifere perché mostrano sempre una deformazione di rottura superiore al 2%.

Infine, la densità delle matrici polimeriche utilizzate per la produzione di biocompositi varia in un range estremamente limitato, da circa 0.9-1.5 g/cm³ mentre la densità delle fibre naturali rientra nell'intervallo 0.6 (ananas a bassa densità)-1,6 g/cm³ (cotone e palf), ed è sempre significativamente inferiore alla densità delle fibre di vetro sintetiche (circa 2.6 g/cm³); Di conseguenza, i biocompositi polimerici rinforzati con fibre naturali sono sempre più leggeri dei compositi in fibra di vetro che intendono sostituire in diversi settori della produzione industriale: automotive, edilizia, nautica, packaging, ecc.

1.3.2 Adesione fibra matrice

Come accennato in precedenza e ampiamente dimostrato in letteratura, le proprietà meccaniche dei biocompositi sono strettamente correlate all'adesione fibra/matrice; infatti, essa influenza in modo significativo la trasmissione del carico, dalla matrice alle fibre, nonché i peculiari meccanismi di danneggiamento che in molti casi possono includere il fenomeno prematuro del distacco fibra/matrice, il pull-out e la delaminazione, con importanti conseguenze sulla resistenza meccanica dei biocompositi in condizioni di carico statico e dinamico. Come è noto, per i compositi a fibra corta, una bassa adesione fibra/matrice può portare al facile distacco delle fibre trasversali (ortogonali al a carico) insieme al possibile pull-out delle fibre longitudinali (parallele al a carico). Nel composito a fibra lunga, invece, una scarsa adesione fibra/matrice può portare a fenomeni di prematuro debonding, ma solo in presenza di difetti significativi e diffusi della matrice [22]. Purtroppo, poche ricerche sono state dedicate all'analisi accurata dell'effettiva adesione fibra/matrice nei biocompositi. Tipicamente, la bassa adesione è stata sommariamente dedotta dalle basse prestazioni meccaniche osservate nei biocompositi analizzati, anche quando erano effettivamente correlate alla bassa qualità del processo di

fabbricazione (presenza di vuoti diffusi e/o contatto diretto tra fibre adiacenti, ecc.), o ad un basso effetto di rinforzo dovuto ad un limitato mismatch del modulo elastico fibra/matrice. Tuttavia, molti studi sono stati dedicati al miglioramento dell'adesione fibra/matrice proponendo vari trattamenti superficiali delle fibre come il trattamento NaOH (mercerizzazione) [24], l'aggiunta di nanomateriali [25] e l'aggiunta di un agente di accoppiamento silano [26]. Come è noto, l'adesione fibra/matrice viene tipicamente analizzata attraverso il test di pull-out che comprende la misurazione del carico che porta allo sfilamento di una singola fibra parzialmente annegata nella matrice. In generale, tale prova viene eseguita incorporando parzialmente una singola fibra in un cilindro di matrice avente opportuno diametro e calcolando la sollecitazione di taglio media all'interfaccia fibra/matrice data dal rapporto tra il carico di estrazione scaricato nell'area dell'interfaccia. Viene considerato il rapporto tra la sollecitazione di taglio media di calcolo e la sollecitazione di taglio ultima della matrice, nonché l'indice di bontà dell'adesione fibra/matrice. Purtroppo, come ampiamente dimostrato in [3], un tale approccio produce una valutazione sottostimata dell'adesione fibra/matrice perché la distribuzione delle sollecitazioni di taglio dell'interfaccia non è uniforme e, soprattutto, tale disuniformità tende ad aumentare significativamente nelle prove di pull-out con l'aumentare del mismatch della rigidità complessiva tra la fibra e il cilindro della matrice circostante. Di conseguenza, considerando questo nel test di pull-out, il rapporto tra le sezioni trasversali della fibra e della matrice può essere estremamente diverso da quello del biocomposito analizzato. Quindi, la distribuzione dello sforzo di taglio dell'interfaccia può essere estremamente diversa e la valutazione dell'adesione fibra/matrice eseguita considerando lo sforzo di taglio medio non sarà affidabile. Come spiegato in [3], una valutazione attendibile può invece essere ottenuta considerando il rapporto r_a tra la massima sollecitazione di taglio τ_{max} che si verifica nel punto libero dell'interfaccia fibra/matrice nella condizione incipiente di pull-out, e la sollecitazione ultima di taglio della matrice τ_{mu} . Tale rapporto è un indice che varia da 0 (adesione nulla) a 1 (adesione perfetta), ed è correlato al carico di estrazione $P_{pull-out}$ rilevato sperimentalmente, dalla semplice formula (1.1):

$$r_a = \frac{\tau_{max}}{\tau_{m,R}} = \frac{P_{pull-out}\lambda}{2\pi d\tau_{m,R}} \left[\frac{1-S}{1+S} \operatorname{Tanh}\left(\lambda \frac{l}{2}\right) + \frac{(d/D)}{\operatorname{Tanh}(\lambda l/2)} \right] \quad (1.2)$$

dove d è il diametro della fibra, D è il diametro del cilindro della matrice come mostrato in Fig. 1.1, S è il noto sbilanciamento del giunto definito dal rapporto tra la rigidità della fibra e la

rigidezza del cilindro di matrice circostante, mentre λ è il parametro base della coppia bi-materiale analizzata, legato alla geometria e ai moduli elastici dei materiali accoppiati [3].

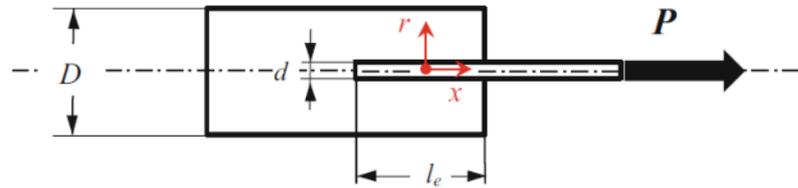


Fig. 1.1 Layout del test di pull-out su singola fibra.

L'equazione 1.2 mostra che le sollecitazioni di taglio massime sono proporzionali alla rigidezza della fibra e inversamente proporzionali alla rigidezza della matrice. Per una data matrice, la rigidezza della fibra ha una notevole influenza sulla resistenza al pull-out del biocomposito.

1.3.3 Proprietà meccaniche statiche del biocomposito

Uno degli obiettivi primari dei numerosi lavori di ricerca riportati in letteratura sui biocompositi a matrice polimerica è la caratterizzazione meccanica, in primis quelle a trazione, sebbene allorquando il biocomposito è considerato per lo sviluppo di pannelli sandwich strutturali, anche le proprietà flessionali e a taglio assumono significativo rilievo. Come accennato in precedenza, le proprietà meccaniche di un biocomposito a matrice polimerica sono strettamente correlate alla particolare tipologia di fibre usate e alla loro distribuzione. Di seguito, le proprietà statiche delle fibre utilizzate, sono riportate e discusse distinguendo tre diverse classi di biocompositi. Biocompositi a fibre corte orientate in modo casuale, biocompositi a fibre discontinue random (MAT) e biocompositi a fibra lunga.

Biocompositi a fibre corte random

I biocompositi a fibre corte random sono la classe più utilizzata in campo industriale, per le loro particolari proprietà di basso costo, facilità di fabbricazione, sufficiente rigidità e buona resistenza a fatica. Tali biocompositi sono prodotti mediante processi di estrusione o stampaggio a iniezione/compressione a basso costo e sono utilizzati per applicazioni non strutturali in vari settori industriali in cui sono particolarmente apprezzati per la loro leggerezza, il basso costo e l'elevata rinnovabilità che permettono di superare le problematiche ambientali legate al loro smaltimento finale. Come dimostrato in [7], una distribuzione casuale tridimensionale (3D) delle fibre di rinforzo porta a migliori proprietà meccaniche rispetto a una distribuzione casuale bidimensionale (2D) che, pertanto, dovrebbe essere evitata. Tuttavia, il processo di fabbricazione è un parametro importante che può influire in modo significativo sulla qualità di tali biocompositi, perché la presenza di difetti interni come vuoti e/o il contatto diretto tra le fibre (cioè, difetti di bagnatura delle fibre) possono portare a una significativa diminuzione della resistenza meccanica, influenzata dalla facile propagazione di meccanismi di danneggiamento locale. Pertanto, sono stati pubblicati diversi lavori di ricerca dedicati all'ottimizzazione del processo di produzione [3-8]. In generale, tali biomateriali a fibra corta presentano una resistenza a trazione paragonabile o inferiore a quella della matrice semplice, insieme ad un modulo di trazione che, invece, può essere significativamente superiore a quello della matrice. In altre parole, il rinforzo con fibre corte orientate in modo casuale supera i limiti delle materie plastiche legati alla loro bassa rigidità, anche se ci si aspetta miglioramenti in termini di resistenza meccanica da parte degli utilizzatori industriali per estendere l'uso di tali materiali ad applicazioni semi-strutturali e strutturali. Come discusso in [7], la resistenza meccanica di tali materiali può essere potenzialmente migliorata da quattro azioni distinte:

1. aumentare l'adesione fibra-matrice per contrastare sia i fenomeni di debonding a carico delle fibre trasversali (che si verificano nella fase iniziale del danneggiamento locale), sia il parziale pull-out delle fibre longitudinali che si verifica nella fase finale del processo di danneggiamento (vedi Fig. 1.2);
2. Aumentare la lunghezza delle fibre (L), assicurandosi che sia maggiore della lunghezza critica (LC): in questo caso, il cedimento del composito deve essere causato dal cedimento della fibra e non da un prematuro pull-out;
3. aumentare la rigidità delle fibre per incrementare la frazione di carico sostenuta dalle fibre stesse, e diminuire la sollecitazione media sopportata dalla matrice, con

conseguente riduzione sia del distacco trasversale che dei conseguenti fenomeni di rottura della matrice;

4. aumentare la frazione volumetrica della fibra, per diminuire, come nell'azione precedente (3), la sollecitazione media sulla matrice, con gli stessi vantaggi.

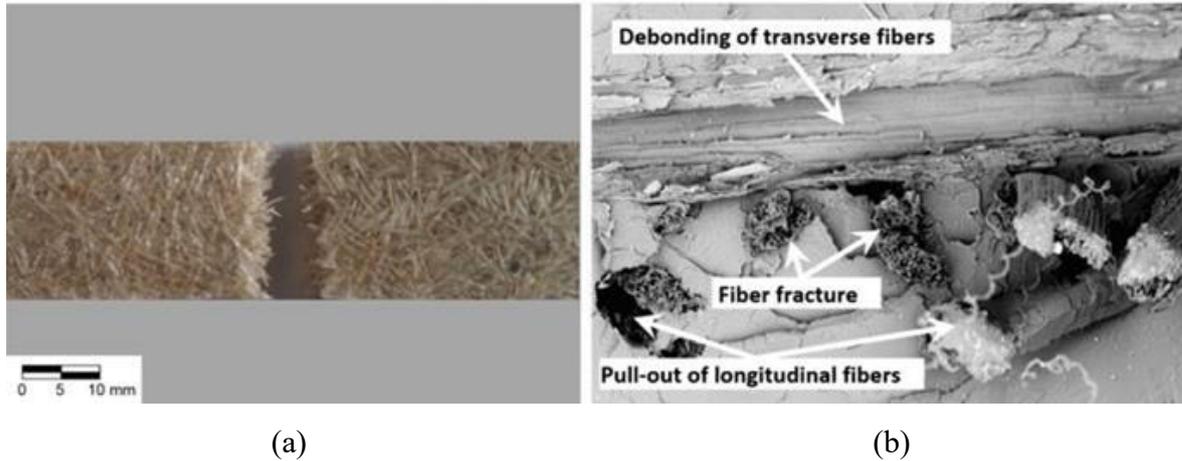


Fig. 1.2 (a) Rottura tipica di biocompositi a fibra corta soggetti a carico di trazione e (b) Micrografia SEM della superficie di frattura relativa

In termini di modulo di trazione, la tabella 1.3 mostra che la rigidità massima corrisponde alle frazioni di volume più elevate che rientrano nell'intervallo 30-60%. In altre parole, la resistenza massima a trazione e il modulo massimo di trazione corrispondono a diverse frazioni di volume delle fibre che devono essere scelte correttamente se l'obiettivo primario del rinforzo è quello di aumentare la resistenza della matrice o, a sua volta, aumentare la rigidità della matrice.

Tab. 1.3 Proprietà meccaniche dei biocompositi a fibra corta riportati in letteratura (proprietà della matrice tra parentesi).

Matrice	Fibra	V_f	σ_R	E	ϵ	Ref.
			[MPa]	[GPa]	[%]	
PP	Agave C	10-30	23-27	1,7-2,2	4-8	[55]
PP	Abaca	30	41(30)	5(1,8)	-	[49]
PP + PPgMA5%	Agave C	10-30	30-32	1,9-2,5	4-9	[55]
PP	Agave R	10-30	23-28	1,8-2,2	5-8	
PP + PPgMA5%	Agave R	10-30	25-28	1,8-2,3	4-8	
MAPP 5%	Cocco	30	25-31	1,1-1,25	-	[25]
PLA	Canapa	40	45-55(32)	57-74	-	
PLA	Abaca	30	79(65)	3.8	-	[49]
PBS	Iuta	20	27(17)	1.9	4.3	[25]
LLDPE	Lino	10	13-14(13)	-	-	

HDPE	Lino	10	20(19)	-	-	
HDPE	Canapa	20-40	37-30(22)	3.2-7	-	
Amido	Iuta	30	25	2.5	-	[35]
PLA	Ramiè	30	72	-	-	
	Iuta	30	78	9	-	
	Lino	30	50	8	-	
PTB	Canapa	30	60	7	-	
PTP	Canapa	25	62	9.5	-	
PHBV	Iuta	30	35	7	-	
PLLA	Lino	30	99	8	-	
PHB	Lino	30	38	-	-	
Epossidica	Agave ottimizzata	35	75	6	1.2	
PP	Iuta	30	50	6	-	
	Vetro	30	80	4.8	-	
	Canapa	40	52	6	-	
	Kenaf	40	28	-	-	
	Lino	30	38	5	-	
Epossidica	Agave ottimizzata	50	62	8	-	[37]
Epossidico	Agave americana	35	37	2.6	1.2	
Poliestere	Sisal	30	60	2	-	
HDPE	Agave	20	27	0.9	-	
Epossidico	Sisal	10	67	2.5	2.2	
Epossidico	Sisal	35	77	10.5	1.2	
HDPE	Lino	20-40	39-32(23)	3,5-6,5	5,2-5,0	[25]
Epossidico	Agave MPN	30	36	1.9	1.9	[2]
PLA	Agave MPN	30	46	2.9	2.1	
PP	Canapa + vetro	15/5	52-60(30)	3.7-4.4(1.1)	-	[49]
Poliestere	Vetro/Sisal /		176	-	-	[9]
Poliestere	Vetro/Iuta /		229	-	-	
Poliestere	Vetro/Sisal/ / Iuta		200	-	-	

Biocompositi MAT

Con il termine “biocompositi MAT”, la maggior parte degli autori si riferisce ai biocompositi rinforzati da tessuti MAT 2D costituiti da fibre naturali discontinue orientate in modo casuale. L’uso di tali tessuti consente all’utente di produrre laminati biocompositi utilizzando la laminazione manuale o processi simili (pressatura a caldo, ecc.). Risultati interessanti sono stati riportati in [19] considerano biocompositi polipropilene/canapa, e in [7] considerano biocompositi resina epossidici green/sisal (Tab. 1.4).

Tab. 1.4 Proprietà meccaniche dei biocompositi MAT riportate in letteratura.

Matrice	Fibra	V_f	σ_R	E	ϵ	Ref.
		[%]	[MPa]	[GPa]	[%]	
PP	Canapa	40-50	51-57(60)	6-7(2.7)	-	[19]
Resina epossidica verde	Agave ottimizzata	30	50(50)	6(3)	0.8	[7]
Resina epossidica verde	Agave ottimizzata	35	45(50)	7(3)	0.7	[7]

Da tali lavori si evince che, sebbene l'utilizzo di tessuti MAT consenta un facile processo di fabbricazione, si producono biocompositi con resistenza meccanica inferiore a quella ottenuta da fibre corte orientate in modo casuale 3D (in generale, resistenza a trazione leggermente inferiore rispetto a quella della matrice semplice). Ciò è attribuibile alla maggiore concentrazione di difetti, in particolare alla bagnatura parziale delle fibre dovuta al contatto reciproco preliminare delle fibre che si verifica durante la produzione del tessuto MAT. Sono necessari ulteriori studi per implementare nuovi processi di produzione che superino tali inconvenienti.

Biocompositi a fibra lunga

Come è ben noto dalla micromeccanica [1, 2], il rinforzo con fibre lunghe allineate è condizione necessaria per produrre compositi e biocompositi ad alte prestazioni. Utilizzando tale configurazione, è possibile ottenere biocompositi con resistenza a trazione 3-10 volte superiore a quella della semplice matrice, con modulo di trazione che obbedisce alla nota regola delle miscele. Tuttavia, un buon allineamento delle fibre è una caratteristica importante, tanto che biocompositi naturali a fibra lunga di alta qualità possono essere ottenuti solo utilizzando tessuti unidirezionali con fibre ben allineate [5]. Inoltre, un disallineamento, anche limitato, può produrre una significativa riduzione delle proprietà meccaniche. Pertanto, le proprietà meccaniche di biocompositi simili riportati in letteratura variano spesso in un ampio intervallo; ad esempio, come mostrato nella Tabella 1.5, la resistenza a trazione di biocompositi unidirezionali sisal/epossidica può variare da 150 a circa 470 MPa in funzione oltre che della concentrazione in volume delle fibre, anche dell'accuratezza del processo di produzione e dell'allineamento delle fibre. L'influenza dell'adesione fibra/matrice sulle proprietà meccaniche dei biocompositi a fibra lunga è in genere relativamente modesta, ad eccezione del caso di biocompositi caratterizzati da un'alta percentuale di difetti della matrice o da

significativa delaminazione interlaminare [21]. Come accennato in precedenza, il rapporto tra la deformazione a rottura della matrice e delle fibre, insieme all'allineamento delle fibre, sono parametri fondamentali che governano la resistenza a trazione. Purtroppo, ad eccezione della fibra di lino nel mercato attuale non sono disponibili tessuti unidirezionali accurati in fibre naturali; pertanto, lo sfruttamento pratico dei biocompositi ad alte prestazioni è limitato dall'assenza di un processo ingegnerizzato di produzione di tessuti da fibre naturali. A titolo di esempio, la Fig. 1.3 mostra i tessuti unidirezionali in fibre di agave accuratamente “cuciti” in laboratorio [5].



Fig. 1.3 Tessuti di fibre di sisal: (a) tessuto pronto per la successiva laminazione e (b) selezione dei tessuti necessari per la produzione di un pannello in biocomposito.

Infine, è notevole osservare come i biocompositi ad alte prestazioni presentino resistenze a trazione fino a circa 500 MPa (Tab. 1.5), vale a dire paragonabile a quello di tipici materiali da costruzione come gli acciai (400-500 MPa) e le buone vetroresine GFRP (≈ 500 MPa). Inoltre, tale resistenza massima è superiore a quella di molte leghe di alluminio ampiamente utilizzate nell'industria aeronautica e automobilistica (260-410 MPa) e delle tipiche componenti a fibra corta vetro/epossidica (50-150 MPa). In termini di resistenza specifica a trazione, è interessante notare che si raggiungono valori dell'indice di resistenza $\sigma_{L,R}/\rho \approx 35 \times 10^3$ m, cioè valori superiori non solo a quello dei comuni acciai (tra 5.8×10^3 m e 10.6×10^3 m), ma anche a quello dell'alluminio (15×10^3 m circa). È anche paragonabile a quello di un buon GFRP unidirezionale (circa 35×10^3 m con $V_f = 50-60\%$), per via del peso relativamente elevato delle fibre di vetro.

Tabella 1.5 Proprietà meccaniche dei biocompositi a fibra lunga riportate in letteratura.

Matrice	Fibra	V_f	σ_R	E	ε	Ref.
		[%]	[MPa]	[GPa]	[%]	
PP	Vetro	20	64	4.1	-	[27]
Epossidico	Sisal	47-52	157-180	13.0-15.0	-	[28]
Amido	Curaua	69.3	216	13.0	1.5	[29]
		67.0	275	29.0	1.2	
		69.9	327	36.0	1.2	
Epossidico	Iuta	40	179			[30]
Epossidico	Sisal	40	177			
Epossidico	Banana	40	102			
PP	Iuta	40	38(33)	1.3(0.9)	-	[19]
PP	Kenaf	30-40	32(32)	1.2(0.9)	-	
Epossidico	Lino Artico	54	275	39.0	-	[5]
	Trattamento con Sisal	73	412	6.0	-	
	Sisal non trattato	77	327	10.0	-	
Proteine della soia	Sisal	50	180	3.5	-	
Poliestere	Lino	60	310	28.0	-	
PCL	Curaua	70	220	13.5	-	
Resina epossidica verde	Agave	30-70	210-470	13-30	1.8-2,1	
Resina epossidica verde	Agave MPN	30	230	11.1	1.9	[4]
PLA	Agave MPN	30	241	10.0	2.1	

Pertanto, tali biocompositi unidirezionali ad alte prestazioni [5] possono sostituire sia i metalli tradizionali (acciaio, alluminio) che i compositi rinforzati con fibra di vetro (GFRP) in applicazioni strutturali statiche. Considerando il basso costo delle fibre naturali, tale sostituzione può portare non solo a una significativa riduzione dell'impatto ambientale e del peso, ma anche a una notevole riduzione dei costi in molti campi della produzione industriale.

1.3.4 Proprietà meccaniche dinamiche dei biocompositi

La necessità di estendere l'utilizzo dei biocompositi per applicazioni semi-strutturali e strutturali ha portato ad un crescente interesse per l'analisi e l'ottimizzazione delle prestazioni meccaniche dinamiche di tali materiali, soprattutto in presenza di carico di fatica e urto. Considerando la resistenza all'urto, i lavori di ricerca riportati in letteratura mostrano che le fibre naturali hanno una resistenza all'urto relativamente elevata, specie in presenza di fibre che, come l'agave, esibiscono una struttura sub-fibrillare con elevata energia di frattura. Più in dettaglio, il rinforzo con fibre naturali consente incrementi apprezzabili della resistenza all'urto

delle matrici termoindurenti, fino ad un ordine di grandezza, mentre si ottengono miglioramenti trascurabili per le matrici termoplastiche. Sono tuttavia necessari ulteriori studi per un'analisi più affidabile della resistenza all'urto della maggior parte dei biocompositi, variando i primari parametri di influenza come la frazione in volume delle fibre, il processo di fabbricazione, ecc. Considerando la resistenza a fatica, finora sono stati riportati pochi lavori di ricerca e sono necessari ulteriori studi per comprendere meglio fondo il comportamento a fatica dei biocompositi. Tuttavia, l'attività di ricerca presente in letteratura (Tab. 1.6) ha dimostrato in primo luogo che, come atteso, il comportamento a fatica dei biocompositi a matrice polimerica è strettamente correlato a vari parametri quali la resistenza a fatica della matrice, l'orientamento delle fibre, il lay-up del laminato e il processo di produzione.

Tab. 1.6 Proprietà a fatica dei biocompositi a fibra corta riportate in letteratura.

Matrice	Fibra	V_f	σ_R	$\sigma_{Int} 10^6$ cicli	Ref.
		[%]	[MPa]	[MPa]	
HDPE	Canapa	20-40	29-30(28)	22-24(0,80)	[31]
HDPE (umidità)	Canapa	20	27.5	19.5(0.70)	
Poliestere (Al ₂ O ₃)	Canapa/Iuta	0	24-41(23)	16.5-31(0.75)	[32]
PBT	Vetro 0°	30	80(60)	40(0.5)	[33]
PBT	Vetro 18°	30	78(60)	35(0.45)	
PBT	Vetro 45°	30	50(60)	25(0.50)	
PBT	Vetro 90°	30	48(60)	24(0.50)	
PA6 + gomma 10%	Vetro0°	35	55(150)	27(0.50)	
PA6 + gomma 10%	Vetro 18°	35	50(150)	25(0.50)	
PA6 + gomma 10%	Vetro 45°	35	33(150)	19(0.55)	
PA6 + gomma 10%	Vetro 90°	35	30(150)	16(0.50)	
PA6 + gomma 10%	Betulla corta	40	55(35)	22(0.45)	[34]
HDPE	Betulla corta	50	37(30)	15(0.40)	[35]
Poliestere	Canapa	55	50(32)	19(0.38)	[36]
Poliestere	Vetro	55	200(32)	50(0.25)	[36]
Poliestere	Iuta	40	47(32)	23.5(0.50)	[37]

Come si osserva dalla tabella 1.6, le proprietà di fatica dei biocompositi a fibra corta di buona qualità sono relativamente buone rispetto al metallo e ad altri materiali tecnici, che, come è noto, presentano un rapporto di fatica di circa 0.5; il rapporto di fatica dei biocompositi analizzati, infatti, varia nell'intervallo 0.7-0.8. Grazie all'elevato rapporto di fatica, possiamo concludere che il rinforzo di matrici polimeriche con fibre naturali consente all'utilizzatore di incrementarne significativamente la resistenza a fatica. Considerando che il rapporto di fatica delle matrici varia nell'intervallo 0.15-0.30 (plastiche), mentre il rapporto di fatica dei biocompositi varia nell'intervallo 0.70-0.80. Ne consegue che per un tipico biocomposito avente resistenza statica pari a quella della matrice, il rinforzo della fibra porta ad un

significativo miglioramento della resistenza a fatica, da 3 a 5 volte il valore esibito dalla semplice matrice. Per quanto riguarda i biocompositi a fibra lunga, solo pochi autori hanno eseguito analisi di fatica e sono necessari ulteriori studi per ottenere una conoscenza completa del comportamento a fatica di tali materiali. A titolo di esempio, la tabella 1.7 mostra alcuni dati relativi al poliestere e alla resina epossidica rinforzati con sisal, con e senza trattamento alcalino [38], e alla canapa, alla iuta, al kenaf e al lino con diversi lay-up.

Tabella 1.7 Proprietà a fatica dei biocompositi a fibra lunga riportate in letteratura.

Matrice	Fibra	V_f	σ_R	$\sigma_{lf} 10^6$ cicli	Ref.
		[%]	[MPa]	[MPa]	
Poliestere	Sisal (UD)	68.2	255(89)	100(0.40)	[38]
Poliestere	Sisal (UD)	64.4	225(89)	120(0.54)	
Epossidico	Sisal (UD)	71.5	350(95)	139(0.40)	
Epossidico	Sisal (UD)	68.5	340(95)	159(0.47)	
Epossidico	Lino [± 45] ₁₆	55	75(60)	44(0.58)	[39]
Poliestere	Sisal [0/90] _s	50	102(32)	56(0.55)	[40]
Poliestere	Canapa	40	170(32)	130(0.76)	[41]
Poliestere	Iuta	40	225(32)	110(0.48)	[41]
Epossidico	Lino	40	150(60)	65(0.43)	[41]
Epossidico	Kenaf/Kevlar	35	216(73)	130(0.60)	[42]

Come mostrato nella tabella 1.7, i biocompositi unidirezionali (UD) in fibra naturale di sisal lunga presentano un rapporto di fatica compreso tra 0.40 e 0.58, cioè inferiore a quello dei biocompositi a fibra corta di buona qualità; risultati analoghi sono stati ottenuti per iuta, lino e kenaf, mentre risultati migliori si ottengono per biocompositi rinforzati di buona qualità di canapa. Tuttavia, a causa dell'elevato incremento di resistenza statica della fibra lunga, è possibile affermare che la configurazione con fibre naturali lunghe porta ad un significativo incremento della resistenza a fatica della matrice polimerica che è sempre superiore a quello ottenuto dai biocompositi a fibra corta. Considerando che la resistenza statica dei biocompositi a fibra lunga di buona qualità è in generale 3-5 volte quella della matrice, è possibile affermare che il rinforzo con fibra naturale lunga porta ad un incremento della vita a fatica della matrice di circa un ordine di grandezza. Grazie al basso costo di molte fibre naturali si ha che a differenza dei compositi sintetici, il costo dei biocompositi è inferiore a quello della matrice semplice, ovvero a differenza di quanto avviene per le fibre sintetiche, l'incremento delle proprietà di fatica ottenuto con rinforzo mediante fibre naturali non è associato ad un incremento significativo dei costi del materiale rinforzato.

1.4 Laminati sandwich

I sandwich sono laminati costituiti da due facce esterne, comunemente chiamate skins (o pelli), solidalmente incollate ad un nucleo centrale, denominato core (Fig. 1.4).

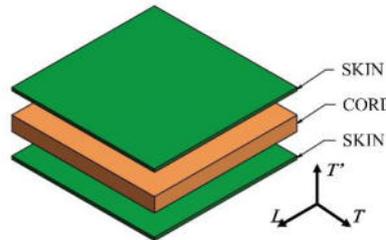


Fig. 1.4 Vista esplosa di un pannello sandwich e sistema di riferimento.

Lo scopo di questa particolare configurazione è quello di ottenere un materiale estremamente leggero, grazie alla bassa densità degli elementi costituenti, capace di resistere ad elevate sollecitazioni flettenti. Come è noto, dalla Teoria Classica dei Laminati, un laminato soggetto a flessione sperimenta una distribuzione lineare delle deformazioni ε_L cui corrisponde una distribuzione a gradino delle tensioni (Fig. 1.5) che risultano proporzionali alla rigidità delle diverse lamine.

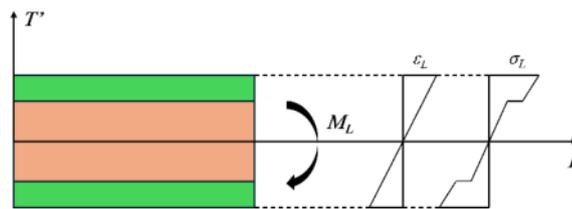


Fig. 1.5 Diagramma delle deformazioni e delle sollecitazioni normali di un pannello sandwich soggetto a flessione.

Conseguentemente la configurazione di un laminato caratterizzato da una elevata resistenza a flessione è quella che corrisponde a due lamine esterne costituite da materiale resistente e rigido, poste a sufficiente distanza dall'asse neutro attraverso interposizione di una lamina centrale (core) costituita da materiale leggero e deformabile, che potrà anche essere così poco resistente essendo, per la teoria della flessione, le uniche tensioni significative all'interno del sandwich quelle di taglio che presentano, come è noto, un andamento parabolico con valore massimo in prossimità dell'asse neutro. L'aumento della distanza tra le skins consente di ridurre la corrispondente tensione massima σ_L sulle skins con conseguente aumento della resistenza a flessione del sandwich. In questo tipo di laminato è comunque auspicabile che il core abbia

sufficiente rigidità e resistenza alla compressione trasversale per evitare potenziali fenomeni di schiacciamento localizzato (indentazione) in prossimità delle zone di applicazione dei vincoli e dei carichi normali al piano medio del sandwich. Di notevole importanza risulta infine, in un laminato sandwich, la perfetta adesione tra skin e core al fine di garantire l'assenza di nocivi fenomeni di delaminazione all'interfaccia.

1.4.1 Meccanismi di rottura

I laminati sandwich, essendo formati dall'unione di componenti diversi, mostrano varie modalità di cedimento in funzione della loro geometria e delle caratteristiche elastiche e di resistenza dei singoli costituenti, skins e core. Tra i meccanismi di rottura si evidenziano: la rottura delle skins per trazione/compressione, il cedimento a taglio del core, la delaminazione tra skin e core e l'indentazione del sandwich in prossimità della zona di applicazione dei carichi e dei vincoli. La rottura per trazione/compressione delle skins avviene allorché la tensione normale sulle superfici esterne delle skins supera la corrispondente tensione di rottura (a trazione o compressione) delle skins (Fig. 1.6).

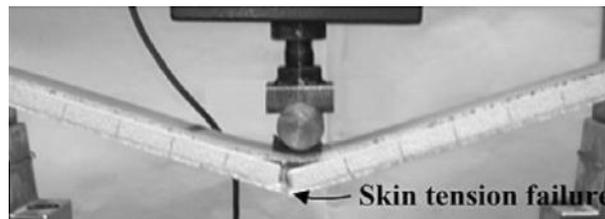


Fig. 1.6 Esempio di rottura per trazione della skin inferiore di un sandwich soggetto a flessione per tre punti [147].

La rottura per taglio del core avviene invece allorché il valore delle tensioni di taglio presenti nel piano medio supera la resistenza al taglio del core (Fig. 1.7).

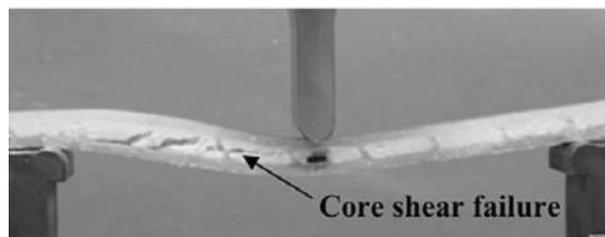


Fig. 1.7 Esempio di rottura a taglio del core di un sandwich soggetto a flessione per tre punti [147].

Il cedimento per delaminazione all'interfaccia skin/core si verifica invece quando le tensioni tangenziali di interfaccia superano la resistenza a taglio dell'adesivo (o della matrice). Si tratta

di un processo di danneggiamento poco probabile specie in presenza di sollecitazioni statiche. L'indentazione del core si manifesta in fine con una evidente deformazione delle skins che penetrano nel core sotto l'azione di carichi concentrati (Fig. 1.8). La causa di questo fenomeno è da attribuire alla elevata pressione localizzata in una piccola area del sandwich. L'analisi di questo fenomeno risulta particolarmente complessa. In letteratura sono presenti studi condotti su questo tipo di cedimento che si basano su modelli analitici [43, 44] e/o su simulazioni numeriche [45, 46] applicati a sandwich con core in materiale omogeneo e isotropo. Il problema assume maggior complessità in presenza di core in materiale non omogeneo e/o non isotropo, necessitando di modelli ancor più complessi e spesso poco accurati.

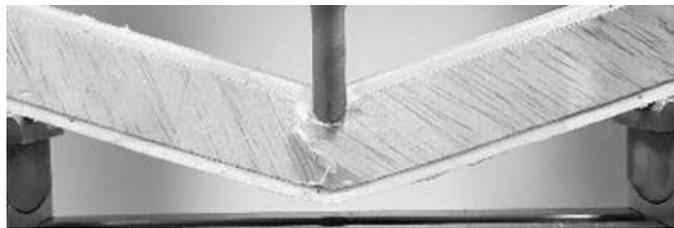


Fig. 1.8 Esempio di cedimento per indentazione di un sandwich green soggetto a flessione per tre punti [p.s].

Talvolta si assiste alla contemporanea presenza di distinti meccanismi di danneggiamento come mostra, per esempio, la figura 1.8 in cui l'indentazione precoce della skin superiore ha dato luogo ad un incremento della sollecitazione flettente sulla skin inferiore anticipandone la rottura. Tenendo conto dei potenziali meccanismi di cedimento sopra descritti, la conoscenza delle caratteristiche meccaniche degli elementi costituenti il sandwich permette di ottenere una previsione analitica della resistenza del sandwich utilizzando la Teoria Classica dei Laminati (TCL).

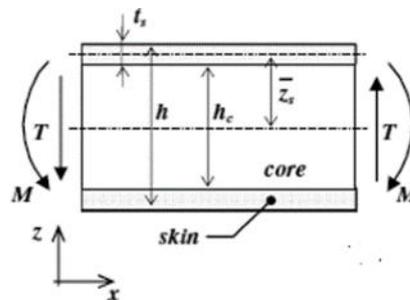


Fig. 1.9 Schematizzazione di un sandwich di un sandwich soggetto a flessione con notazioni generali.

Considerando un generico laminato sandwich soggetto a momento flettente M e taglio T (Fig. 1.9), si assisterà al cedimento quando M e/o T saranno superiori ai valori limite M_{max} e T_{max} ,

corrispondenti rispettivamente al raggiungimento della condizione di incipiente rottura per flessione delle skins (Eq. 1.3) ovvero di incipiente rottura del core (Eq. 1.4):

$$M_{max} = \frac{2D}{E_s h} \sigma_{s,R} \quad (1.3)$$

$$T_{max} = \frac{N}{G_c h} \tau_{c,R} \quad (1.4)$$

dove E_s è il modulo di elasticità longitudinale delle skins e $\sigma_{s,R}$ è la tensione di rottura a trazione delle skins, G_c è il modulo di elasticità a taglio del core e $\tau_{c,R}$ è la tensione di rottura a taglio del core; inoltre D è la rigidezza flessionale delle skins ed N è la rigidezza a taglio del core dati rispettivamente da:

$$D = \frac{E_s (h^3 - h_c^3)}{12(1 - \nu_s^2)} \quad (1.5)$$

$$N = \frac{G_c (h + h_c)^2}{4h_c} \quad (1.6)$$

Nelle equazioni 1.5 e 1.6 ν_s è il coefficiente di Poisson delle skins. Ovviamente il superamento del valore di M_{max} da parte del momento flettente applicato M comporta il cedimento delle skins poiché si instaura una sollecitazione di trazione/compressione superiore alla $\sigma_{s,R}$ come è possibile dedurre dalla equazione 1.3. Il superamento invece del valore di T_{max} da parte del taglio T , porta al cedimento del core poiché si va oltre il valore limite della tensione di taglio $\tau_{c,R}$ (Eq. 1.4). Il confronto del rapporto $r_{max} = \frac{M_{max}}{T_{max}}$ con il valore $r = \frac{M}{T}$ legato alle effettive sollecitazioni agenti sul sandwich, consente di prevedere se la rottura avverrà per flessione delle skins o per taglio del core. In particolare, nel caso risulti $r > r_{max}$ la rottura è causata dal cedimento delle skins; in genere la resistenza delle skin a compressione è superiore rispetto alla resistenza a trazione per cui il cedimento, in generale, è da attribuire alla skin soggetta a trazione durante l'applicazione dello sforzo flettente alla struttura sandwich. Per $r < r_{max}$ la rottura avverrà invece, al contrario, per cedimento a taglio del core. Nel caso particolare in cui il sandwich è soggetto a flessione per 3 punti, il valore critico di r è pari alla metà dello span length (L), per cui per un provino con $L > 2r_{max}$ la rottura avverrà per cedimento delle skins, viceversa si assisterà al cedimento del core per taglio.

1.5 Obiettivo della tesi

L'obiettivo della presente tesi è quello di procedere allo sviluppo e alla caratterizzazione di biocomposti ad elevate performance rinforzati con fibra di agave sisalana. Tale fibra risulta infatti caratterizzata da buone prestazioni meccaniche, elevata disponibilità, basso costo e peso ridotto. Essa, inoltre, a differenza di quasi tutte le fibre naturali, è largamente disponibile nel mercato in quanto la sua tradizionale utilizzazione relativa alla produzione di prodotti artigianali è in notevole flessione e migliaia di tonnellate di fibre sono ora disponibili, anche a prezzi relativamente modesti. Tuttavia, attualmente il loro uso pratico nella produzione di biocompositi è impedito, oltre dalla implementazione di un processo automatico di produzione, anche dalla limitata conoscenza delle loro prestazioni meccaniche. Nella prima parte di questo studio è stata pertanto effettuata una sistematica campagna di prove sperimentali considerando tutte le possibili condizioni di carico che possono verificarsi su una lamina unidirezionale, variando la frazione volumetrica delle fibre nel comune range di utilizzo per le applicazioni strutturali, andando a valutare i principali parametri di anisotropia che governano il comportamento meccanico della fibra di agave sisalana e la sua influenza sul comportamento meccanico della relativa lamina unidirezionale, in modo da implementare nuovi modelli anisotropi di micromeccanica utilizzabili vantaggiosamente nella fase di progettazione per la previsione affidabile delle proprietà meccaniche di un generico laminato biocomposito.

In seguito, sono stati caratterizzati staticamente e dinamicamente laminati biocompositi aventi diverse configurazioni al variare dei principali parametri di influenza, quali distribuzione delle fibre (casuale, unidirezionale), concentrazione in volume e lay-up (angle-ply, cross-ply, quasi isotopo, fibre discontinue e fibre corte). In dettaglio, le proprietà all'urto sono state determinate mediante prove di impatto a bassa velocità seguite da una analisi dettagliata dei processi danneggiamento di tali biocompositi che sono stati analizzati utilizzando la tomografia computerizzata ad alta risoluzione (CT) e facendo una analisi accurata dei risultati al fine di implementare modelli affidabili che possano essere utilizzati per prevedere il comportamento all'impatto in fase di progettazione. Successivamente è stata eseguita una caratterizzazione del comportamento a fatica trazione-trazione attraverso una campagna sistematica di prove sperimentali utilizzando rapporti di sollecitazione $R = 0,1$ a vari livelli di sollecitazione per quattro diverse configurazioni di laminazione (unidirezionale, cross-ply, angle-ply e quasi isotropo). Per contribuire alla conoscenza degli effetti ambientali sui tali biocompositi, questo

lavoro indaga anche l'influenza dell'invecchiamento sulle proprietà meccaniche dei biocompositi ad elevate prestazioni, attraverso test di invecchiamento accelerato.

Nel presente lavoro sono stati considerati anche lo sviluppo di laminati biocompositi costituiti da una matrice epossidica rinforzata da fibre di lino, eseguendo una serie di test sperimentali statici per evidenziare le principali caratteristiche meccaniche.

L'obiettivo del presente studio è stato altresì quello di mettere a punto laminati sandwich "green" ad elevate performance costituiti da skins in biocomposito rinforzate con fibre di agave sisalana e core in legno di balsa per impiego semi-strutturale e/o strutturale. Una sistematica campagna di prove sperimentali ha permesso di evidenziare le caratteristiche meccaniche delle skins, dei core e dei sandwich così configurati. Sono state individuate per il core in balsa diverse innovative configurazioni che hanno consentito di incrementare significativamente la resistenza al taglio e alla compressione trasversale del core con conseguente significativo incremento delle prestazioni a flessione dei sandwich.

Infine, per superare l'inconveniente degli scarsi risultati proposti dalla letteratura sui trattamenti superficiali per migliorare l'adesione fibra/matrice dei biocompositi rinforzati da fibre corte, questo lavoro propone l'introduzione di nanotubi di carbonio a bassa frazione per il miglioramento della tenacità della matrice e dell'adesione fibra/matrice grazie alla formazione di virtuosi effetti di incuneamento superficiale che portano ad incrementi apprezzabili della resistenza a trazione dei biocompositi. È stata eseguita una sistematica campagna di prove sperimentali statiche e di fatica a basso ed elevato numero di cicli, seguita da un'analisi approfondita dei processi di danneggiamento mediante micrografie SEM, nonché dei principali dati sulla fatica, per permettere di determinare il modello che può essere utilizzato in sede di progettazione per prevedere la prestazione a fatica di tali biocompositi.

2 MANIFATTURA DEI LAMINATI

2.1 Laminati in biocomposito rinforzati con fibre lunghe di sisal

I biocompositi considerati sono costituiti tutti da una resina epossidica green (epossidica parzialmente a base biologica) prodotta dall'azienda americana Entropy Resin Inc. (San Antonio, CA, USA), SUPERSAP CNR, con indurente di tipo IHN. La resina epossidica SUPERSAP CNR è prodotta utilizzando un processo ecocompatibile attraverso la chimica green, materie prime sostenibili e produzione efficiente, risparmiando energia e riducendo al minimo i sottoprodotti nocivi e le emissioni di gas serra. Utilizzando la valutazione del ciclo di vita (LCA), il produttore ha dimostrato come SUPERSAP CNR riduca l'impatto ambientale dei prodotti. Come ampiamente dimostrato in precedenti studi [5, 47-52], questa matrice presenta un comportamento a trazione elastico con andamento quasi lineare, con le seguenti caratteristiche principali: densità $\rho_m = 1.05 \text{ g/cm}^3$, resistenza a trazione $\sigma_{m,R} = 50 \text{ MPa}$, modulo di Young $E_m = 2.5 \text{ GPa}$ e deformazione di rottura a trazione $\varepsilon_{m,R} = 2.5\%$ (Tab. 2.1).

Tab. 2.1 proprietà meccaniche della resina epossidica green SUPERSAP CNR.

Matrice	ρ_m [g/cm ³]	$\sigma_{m,R}$ [MPa]	$\varepsilon_{m,R}$ [%]	E_m [GPa]	$\tau_{m,R}$ [MPa]	G_m [GPa]
Green Epoxy	1.05	50	2.5	2.5	35	0.90

Le fibre di agave utilizzate per la produzione dei biocompositi considerati nel presente lavoro, possono essere considerate in un materiale completamente rinnovabile perché non sono sottoposte ad alcun trattamento chimico. L'agave sisalana è una pianta succulenta originaria del Sudamerica avente un'ottima resistenza agli ambienti ad elevata siccità e un tasso di crescita molto sviluppato tale da permettere a questa varietà la proliferazione in terreni marginali, richiedendo cure molto ridotte. Queste caratteristiche la rendono una specie molto abbondante in natura e facile da riprodurre. Partendo dal seme è possibile ottenere una pianta adulta nell'arco di pochi anni.



Fig. 2.1 Piante di agave sisalana

L'agave sisalana (Fig. 2.1) è una pianta che interessa molti settori industriali, ad esempio quello della produzione di alcolici, di sciroppi, di foraggio. Di interesse risultano anche le fibre che la compongono, molto utilizzate per la produzione di corde, reti, ceste, abiti, coperte, tappeti, borse e altri oggetti di uso quotidiano. La produzione annua di fibre si attesta intorno ai 4.5 milioni di tonnellate. Le fibre di agave sisalana impiegate in questa analisi sperimentale sono fibre ottenute mediante processi di raschiatura e decorticazione della lignina e della cellulosa costituenti la foglia e successivi lavaggi in acqua per separare eventuali residui. Le fibre commercialmente distribuite si presentano in grossi fasci (Fig. 2.2a), con una lunghezza compresa tra i 60 e 120 cm e diametro mediamente compreso tra i 150 e i 200 μm . Dall'analisi microscopica è possibile osservare la particolare sezione a "ferro di cavallo" (Fig. 2.2b) della singola fibra, caratteristica anche di altre varietà di agave, e l'intima struttura formata da numerose "microfibrille" dal diametro compreso tra 10 e 30 μm [53] (Fig. 2.2c). Le pareti di queste microfibrille sono costituite da emicellulosa e lignina rinforzate da spirali di cellulosa aventi angolo di avvolgimento di circa 20° , elementi che conferiscono elevata tenacità alla fibra.

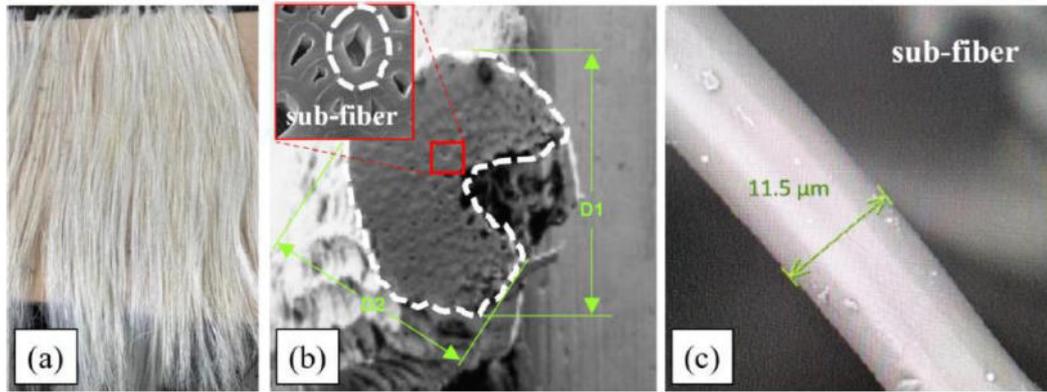


Fig. 2.2 Fibre di agave: (a) fasci di fibre, (b) SEM della sezione trasversale e (c) SEM della vista laterale della singola sub fibra.

Come dimostrato da *Zuccarello et al.* [3], le proprietà meccaniche sono notevolmente influenzate dall'età della pianta che mostrano un incremento di resistenza a trazione e rigidità per foglie più mature. L'andamento crescente di queste proprietà satura intorno ai 4-5 anni ed è osservabile un incremento di resistenza del 25% e della rigidità del 70%.

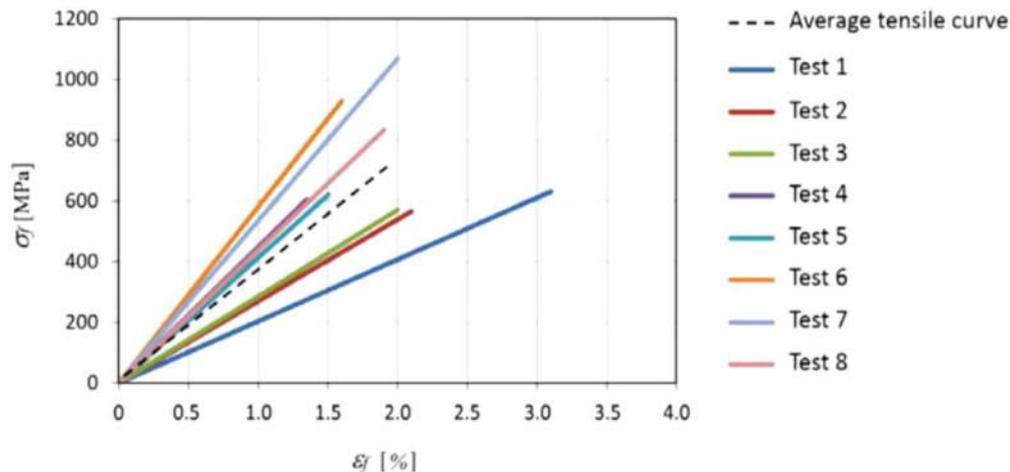


Fig. 2.3 Curve relative alla prova di trazione su singole fibre [6]

Le prove di trazione su singola fibra (Fig. 2.3) mostrano valori medi di resistenza a trazione di circa 690 MPa, rigidità di circa 39 GPa e allungamento a rottura di circa 1.8 % [6]. La densità della fibra è pari a circa 1.45 g/cm³, valore sensibilmente inferiore rispetto alle fibre sintetiche. Nella seguente tabella 2.2, a titolo di confronto, sono riportati i valori specifici di resistenza e di rigidità relativi alle fibre di agave e di vetro (E-Glass).

Tab. 2.2 Confronto delle proprietà meccaniche specifiche delle fibre di agave e di vetro.

Fibra	ρ_f [g/cm ³]	σ_{tR} / ρ_f (Resistenza specifica) [MPa/(g/cm ³)]	E_f / ρ_f (Rigidezza specifica) [GPa/(g/cm ³)]
Agave	1.45	475	27
Vetro (G-Glass)	2.5	560	31

È immediato osservare come le due fibre esibiscano caratteristiche non molto differenti tra loro e considerando che le fibre naturali sono caratterizzate da una più ridotta danneggiabilità, spesso i compositi rinforzati con fibre naturali possono dar luogo a compositi con caratteristiche meccaniche anche superiori rispetto a quelle dei classici compositi rinforzati con fibre di vetro. Le buone caratteristiche meccaniche unite all'abbondanza, al basso costo (circa 0,30 €/kg), all'elevata sostenibilità e rinnovabilità rendono queste fibre molto interessanti per la produzione di biocompositi. La criticità più rilevante al momento è rappresentata dall'assenza di un processo di produzione industrializzato dei tessuti.

2.1.1 Unidirezionali

In accordo con [3-8], i laminati unidirezionali biocompositi ad alte prestazioni considerate nel presente lavoro, sono state ottenute utilizzando tessuti unidirezionali di tipo “stitched” (aventi grammatura di circa 210 g/m²) preliminarmente realizzati in laboratorio mediante un particolare procedimento consistente nell'allineamento/stiramento manuale delle fibre (Fig. 2.4a) seguito dall'esecuzione di cuciture trasversali ad intervalli regolari di circa 50 mm (Fig. 2.4b e 2.4c).

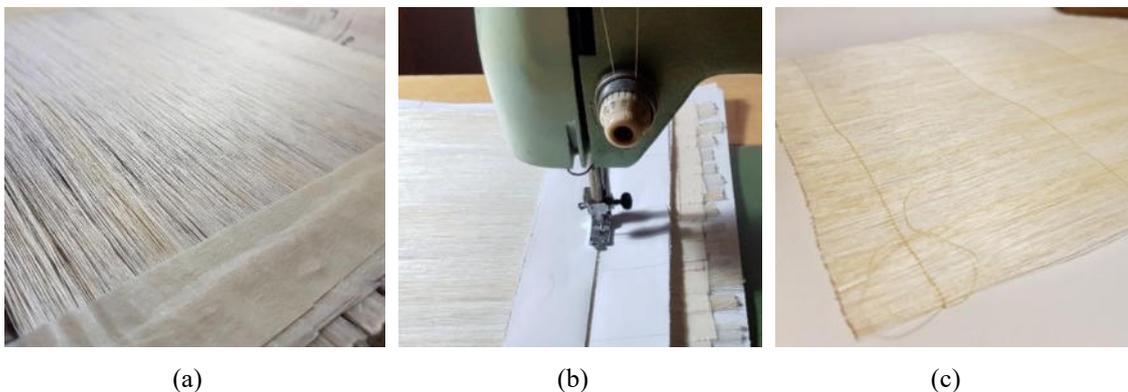


Fig. 2.4 Tessuti di fibre sisal: (a) operazione di stiramento e deposizione delle fibre (b) cucitura del tessuto e (c) tessuto al termine della cucitura automatica.

Al fine di coprire l'intervallo tipico della frazione volumetrica di fibre V_f utilizzata per applicazioni strutturali [1,2], ovvero $0.2 \leq V_f \leq 0.7$, tali tessuti unidirezionali sono stati utilizzati per la produzione di laminati monostrato tipo $[0_x]$, con $x = 4, 6, 8, 10, 12$ e 14 per valori di V_f pari a 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 e 0.7. Nel dettaglio, al fine di ottenere laminati di alta qualità (con vuoti limitati), dopo la laminazione manuale preliminare eseguita all'interno di uno stampo quadrato (vedi Fig. 2.5a) avente dimensione di 260×260 mm, è stato applicato un successivo processo di stampaggio a compressione ottimizzato in [5, 7], utilizzando una pressa idraulica da 100 tonnellate (Fig. 2.5b). Per tutte le concentrazioni volumetriche di fibra considerate, per ottenere lo spessore desiderato, sono stati posizionati degli spessori calibrati (fine corsa) tra stampo e controstampo prima della pressatura del pannello. In fine, è stato eseguito, un processo di polimerizzazione termomeccanica della durata totale di 5 h (3 h a temperatura costante di 80°C e 1 h per le fasi crescente e decrescente) con pressione di polimerizzazione compresa tra 0,06 MPa ($V_f = 0,2$) e 6 MPa ($V_f = 0,7$) e un tempo di gelificazione compreso tra 0,25 h e 0,5 h [7]. Da tali pannelli (Fig. 2.5c) sono stati estratti appositi provini per le successive prove sperimentali descritte in dettaglio nel seguito.

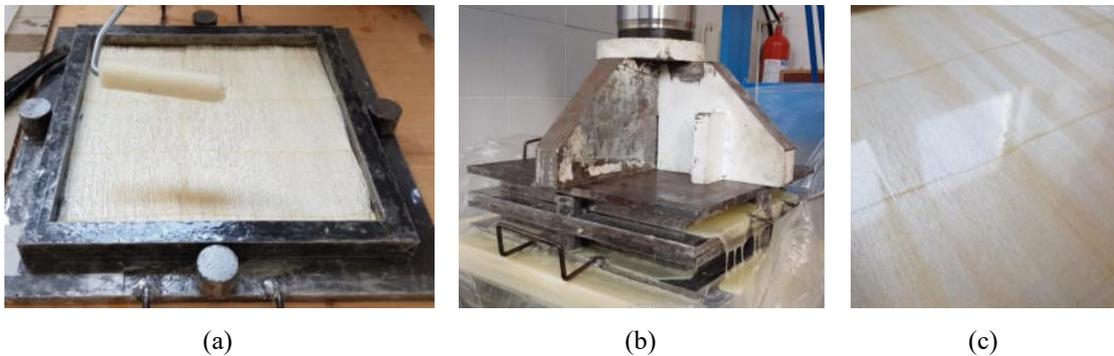


Fig. 2.5 Produzione del biocomposito: (a) laminazione manuale all'interno dello stampo, (b) stampo, controstampo e pressa utilizzati per lo stampaggio a compressione termomeccanica e (c) pannello di biocomposito ottenuto.

2.1.2 Angle-ply, braided, cross-ply e mat

I biocompositi angle-ply, braided e cross-ply sono stati realizzati utilizzando i tessuti unidirezionali sopra descritti (Fig. 2.4) sovrapponendoli secondo la direzione desiderata, mentre i biocompositi MAT sono stati realizzati utilizzando tessuti costituiti da fibre discontinue disposte in modo casuale (Fig. 2.6). Tali tessuti (aventi grammatura di circa 255 g/m^2) sono stati prodotti in laboratorio posizionando fibre discontinue in modo

casuale (lunghezza di 60-70 mm) opportunamente pre-impregnate usando la stessa resina epossidica green.



Fig. 2.6 Tessuti pre-impregnati MAT.

Utilizzando questi tessuti sono stati realizzati vari laminati mediante stratificazione manuale seguita da un processo di stampaggio a compressione ottimizzato [3-5, 7], realizzato mediante uno stampo piano di 260×260 mm, e una pressa idraulica da 100 ton. Nel dettaglio, per ottenere biocompositi con alta qualità (bassa percentuale di vuoti) la fabbricazione dei biocompositi angle-ply con $V_f \leq 0.35$ è avvenuta utilizzando un tempo di gelificazione $t_g = 0.25$ h e una pressione di polimerizzazione $p_c = 1$ MPa, mentre per gli altri biocompositi aventi concentrazione in volume di fibra compresa tra $0.35 < V_f \leq 0.7$ sono stati utilizzati un tempo di gelificazione $t_g = (0.247 + 1.769 V_f^{5.34})$ h e una pressione di polimerizzazione $p_c = 42.4 V_f^{5.34}$ MPa [5]. Per i biocompositi MAT, la cui concentrazione in volume di fibra è compresa tra 0.15 e 0.35, sono necessarie pressioni più elevate; in questo caso la pressione di polimerizzazione ottimale è data dalla formula $p_c = 3243 V_f^{5.33}$ MPa. Inoltre, tutti i pannelli così ottenuti sono stati sottoposti ad un processo di post-curing ad una temperatura controllata di 80°C per 120 minuti. Nella tabella 2.3 sono elencate le varie tipologie di laminati così ottenuti (con spessore di 3-4 mm), insieme alla corrispondente concentrazione in volume di fibra V_f e lay-up.

Tab. 2.3 Laminati biocompositi realizzati.

Laminato	Nome	V_f [%]	Lay-up
Angle-ply	AP	35/50/70	[(+45/-45)] _s
Braided	BL	35/50/70	[(+7.5/-7.5)] _s
Cross-ply	CP	35/50/70	[(0/90)] _s
Quasi-isotropo	QI	35/50/70	[(0/±45/90)] _s
Fibre discontinue	MAT	15/30/35	Random

In particolare, sono stati prodotti in totale cinque diversi biocompositi a fibre lunghe per ogni lay-up, vedi figura 2.7 e tabella 2.3

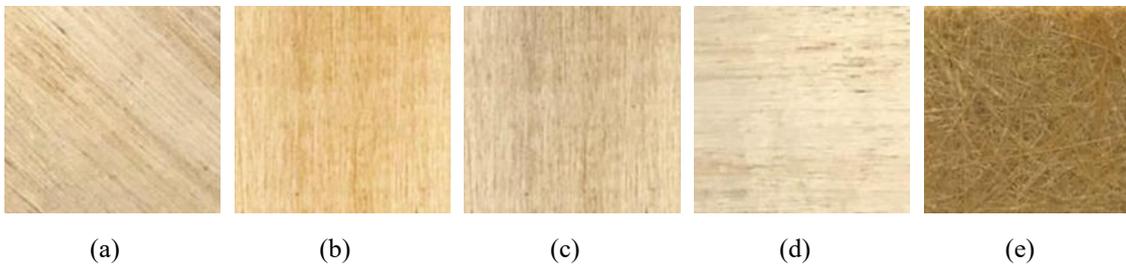


Fig. 2.7 Laminati utilizzati per i test: (a) angle-ply (AP), (b) braided (BL), (c) cross-ply (CP), (d) quasi isotropo (QI) e (e) fibre discontinue (MAT).

Da tali pannelli sono stati estratti i provini per le successive prove sperimentali descritte in dettaglio nel seguito.

2.2 Laminati in biocomposito rinforzati con fibre corte di sisal e nanotubi di carbonio

Per le ragioni sopra esposte, alcune delle azioni potenzialmente efficaci in grado di aumentare la resistenza dei biocompositi naturali a fibra corta sono: aumentare la frazione volumetrica della fibra e aumentare l'adesione fibra-matrice. L'incremento della concentrazione volumetrica delle fibre, è stata ottenuta implementando un adeguato processo di stampaggio a compressione caratterizzato da un ciclo di polimerizzazione sotto un'opportuna pressione combinata. In pratica, un processo così ottimizzato dovrebbe consentire l'aumento di V_f al di sopra dei valori tipici (10-20%) della letteratura, senza aumenti significativi della concentrazione dei difetti. Il miglioramento dell'adesione fibra-matrice può essere ottenuto introducendo nel biocomposito basse frazioni di nanotubi di carbonio grazie alla formazione di virtuosi effetti di incuneamento

superficiale sulla fibra. I biocompositi considerati, sono costituiti dalla stessa matrice epossidica green rinforzata da fibra corte di sisal [3-9] disposte in modo random tagliate con una lunghezza ottimale di circa 5 mm ed introducendo nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) aventi un diametro medio compreso tra 30 e 50 nm. I nanotubi sono stati finemente dispersi all'interno della matrice, prima dell'aggiunta dell'indurente, mediante l'utilizzo di un mixer automatico e un sonicatore FLOUREON (con potenza di 50 W e frequenza di 40 kHz). In accordo con le indicazioni dimostrate in [7], la fabbricazione dei biocompositi è stata eseguita miscelando fibre corte con la resina epossidica green, in apposito stampo rettangolare avente dimensioni 140×340×10mm (Fig. 2.8); l'elevata pressione di compattazione è stata applicata utilizzando una pressa idraulica da 100 tonnellate. Il processo di polimerizzazione è stato integrato da un opportuno ciclo termico [5], ottenuto mediante riscaldamento dello stampo con opportune resistenze elettriche e monitoraggio della temperatura utilizzando opportune termocoppie. Per confrontare le prestazioni dei biocompositi con aggiunta di nanotubi, con quelle degli stessi biocompositi senza nanotubi, nonché di rilevare la concentrazione ottimale di nanotubi, sono stati prodotti tre diversi biocompositi a fibra corta random, tutti aventi la stessa frazione volumetrica di fibra pari al 35%, ma diversa concentrazione volumetrica di nanotubi. Tenendo conto dei risultati della letteratura relativi alle concentrazioni abituali di nanotubi sono stati considerati, oltre al biocomposito senza nanotubi denominato CNT0%, un biocomposito con l'1% di nanotubi denominato CNT1%, e un biocomposito con il 2% di nanotubi denominato CNT2%.

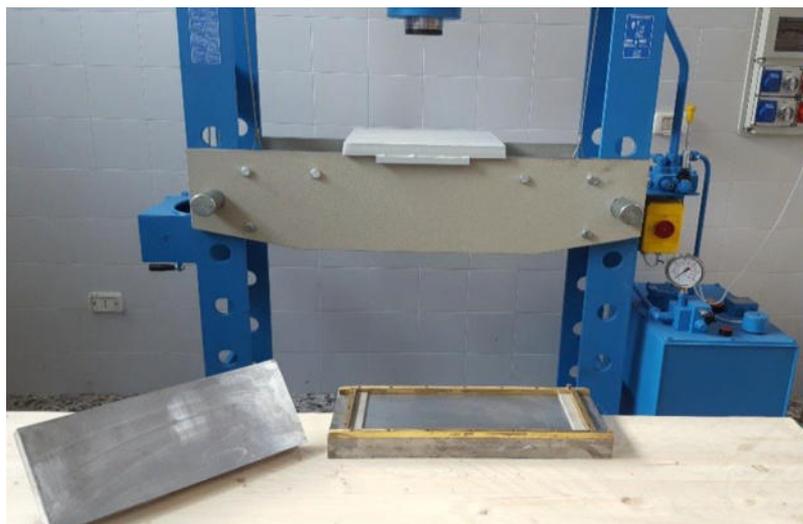


Fig. 2.8 Stampo, controstampo e pressa idraulica utilizzati per la manifattura dei biocompositi.

La figura 2.9 mostra le fibre corte impregnate con resina epossidica green premiscelata con i nanotubi e poi miscelati con l'indurente, all'interno dello stampo, prima del processo di stampaggio a compressione.



Fig. 2.9 Miscela di fibre corte di sisal e resina epossidica green con nanotubi di carbonio all'interno dello stampo.

Nel dettaglio, l'impregnazione iniziale delle fibre è avvenuta in eccesso di resina e la percentuale volumetrica di fibre desiderata pari al 35% è stata ottenuta mediante regolazione dello spessore finale del pannello sotto pressione. La Figura 2.10a illustra l'iniziale fase del processo di compressione dopo la chiusura dello stampo, mentre la Fig. 2.10b rappresenta la fase finale caratterizzata dalla fuoriuscita della resina in eccesso.

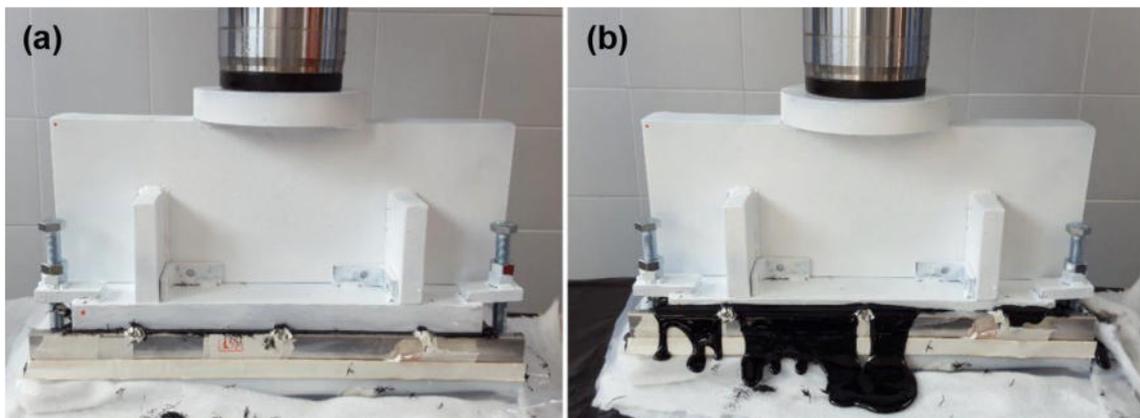


Fig. 2.10 (a) Fase iniziale e (b) fase finale del processo di compressione (da notare la fuoriuscita della resina in eccesso).

La Figura 2.11 mostra, a titolo di esempio, i pannelli di biocomposito CNT0% (Fig. 2.11a), CNT1% (Fig. 2.11b) e CNT2% (Fig. 2.11c) estratti dallo stampo, prima che vengano tagliati per la realizzazione dei provini.



Fig. 2.11 Pannelli di biocomposito: (a) CNT0%, (b) CNT1% e (c) CNT2%.

2.3 Laminati in biocomposito rinforzati con fibre lunghe di lino

I materiali impiegati per la realizzazione dei biocompositi sono dei pre-preg costituiti da tessuti intrecciati tipo twill in fibra di lino, pre-impregnati da una resina epossidica, aventi spessore di 0.4 mm e V_f del 46%. In dettaglio, le fibre di lino presentano basso peso specifico pari 1.50 g/cm^3 , tensione di rottura a trazione pari a 1000 MPa, modulo di Young di circa 50 GPa e deformazione di rottura a trazione del 2.5 % [57,58]; mentre la matrice epossidica che esibisce un comportamento pressoché elastico lineare, presenta come principali caratteristiche meccaniche, densità pari a 1.15 g/cm^3 , resistenza di rottura a trazione di circa 70 MPa, modulo di Young pari a 4.5 GPa e deformazione di rottura a trazione di 3.5%. L'attività di produzione dei compositi, eseguita presso il dipartimento INEGI durante la mia permanenza all'Università di Evora in Portogallo, parte da una prima fase di scongelamento dei pre-preg fino al raggiungimento della temperatura ambiente, seguita dalla sovrapposizione di 8 lamine di pre-preg (Fig. 2.15a) aventi ciascuno dimensione 300x300mm. Per migliorare la finitura superficiale, sui tre laminati prodotti, oltre ad una pellicola distaccante (Fig. 2.15b) sono state sovrapposte delle piastre di acciaio (Fig. 2.15c) da 10 kg e uno strato di breather (Fig. 2.15d) per assorbire l'eventuale resina in eccesso.

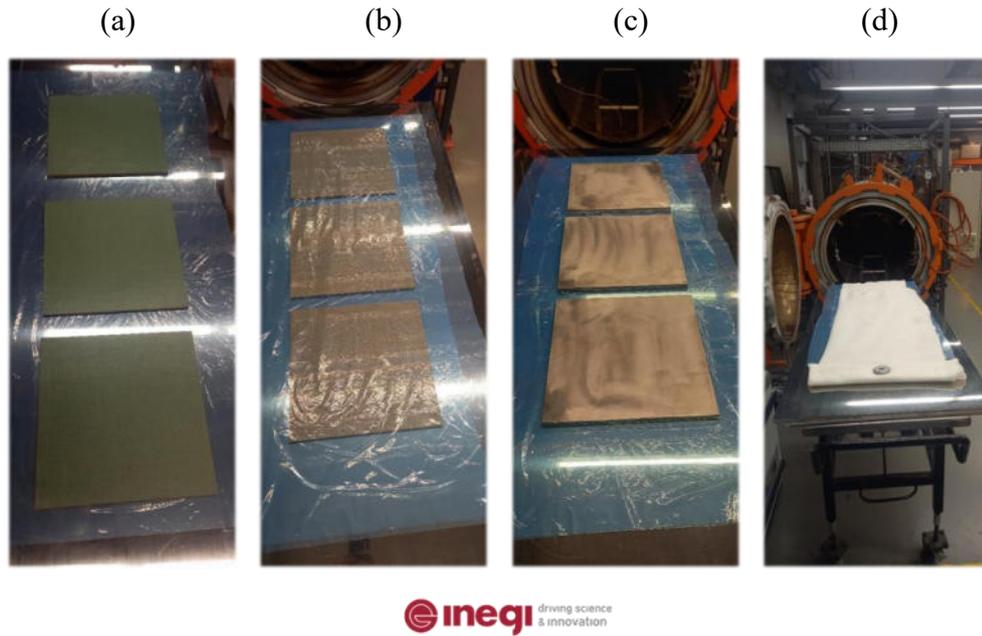


Fig. 2.15 Processo di produzione dei biocompositi: (a) sovrapposizione dei vari strati di pre-preg, (b) pellicola distaccante, (c) piastre di acciaio sui laminati e (d) strato di breather.

In fine, è stato applicato un sacco di poliammide opportunamente fissato (Fig. 2.16a) con una guarnizione di tenuta e una valvola di ritegno che ha permesso attraverso una pompa di sottoporre i laminati ad una pressione di 2 bar. Al fine di ottimizzare ulteriormente la qualità dei laminati, questi sono stati successivamente sottoposti ad un processo di cura a 135°C per 60 min sotto una pressione di 6 bar per 3 ore (Fig. 2.16b), tramite l'utilizzo di apposita autoclave (Fig. 2.16a).

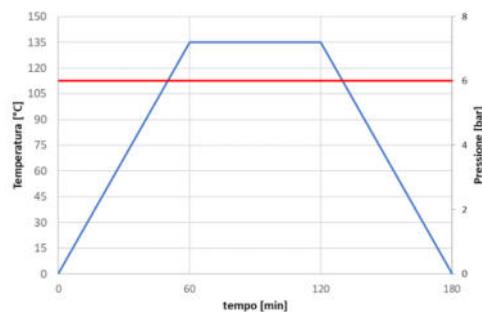


Fig. 2.16 Processo di produzione dei biocompositi: (a) cura in autoclave e (b) legge temporale di polimerizzazione.

Sono stati così ottenuti tre laminati cross ply con percentuale di rinforzo del 42%, con dimensioni di 300x300 mm e spessore di circa 3,5 mm.



Fig. 2.17 Pannelli di biocomposito in fibre di lino.

Da questi pannelli (Fig. 2.17) vengono prelevati tutti i provini necessari per i test di trazione, compressione, taglio intralaminare ed interlaminare.

2.4 Laminati sandwich green

Come precedentemente accennato, al core di laminati sandwich è richiesta una bassa densità al fine di ridurre il peso del laminato. L'obiettivo è quello di mettere a punto laminati sandwich "green" ad elevate performance realizzati con skins in biocomposito costituiti da una matrice in resina epossidica green rinforzata con il 70% in volume di fibre di agave aventi lay-up unidirezionale e core in legno di balsa.

La balsa è il legno più leggero in natura con densità variabile tra i 40 e 380 kg/m³. Questa caratteristica è da attribuire alla microstruttura formata da fibre con sezione prismatica orientate nella direzione di crescita [59]. Questa struttura dà luogo ad una forte anisotropia ovvero a caratteristiche meccaniche molto diverse in direzione longitudinale e trasversale (Fig. 2.18).

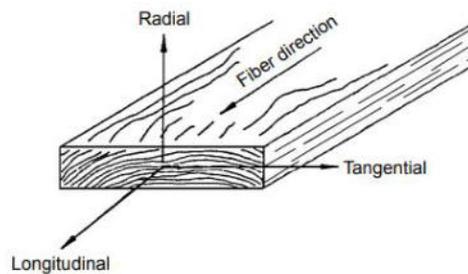


Fig. 2.18 Rappresentazione della disposizione delle fibre nella balsa.

Essendo la balsa un materiale naturale, la sua struttura orientata nella direzione di crescita non realizza un perfetto allineamento delle fibrille, per cui si osserva sempre un disallineamento più o meno marcato. Studi condotti da diversi autori [59-62] dimostrano come variano le proprietà meccaniche di tale materiale al variare della densità della balsa, mettendo in evidenza una crescita pressoché lineare della resistenza e della rigidità all'aumentare della densità. La resistenza a taglio e a compressione della balsa rappresentano elementi fondamentali nella progettazione di pannelli sandwich poiché possono influenzarne la stabilità strutturale quando è sollecitata a flessione e a compressione da forze ortogonali al piano del manufatto, ad esempio, il cedimento per taglio del core e il cedimento per indentazione si verificano rispettivamente quando la resistenza a taglio e a compressione della balsa non sono sufficientemente elevate.

Il legno di balsa è un materiale utilizzato in molte applicazioni ingegneristiche; un interessante esempio di applicazione è stato rappresentato da *Barnes et al.* [63] nella progettazione di pale di turbine eoliche (Fig. 2.19) in cui sono state implementate alcune

sezioni realizzate con pannelli sandwich con core in balsa e skins rinforzati con fibra di vetro [59, 63]

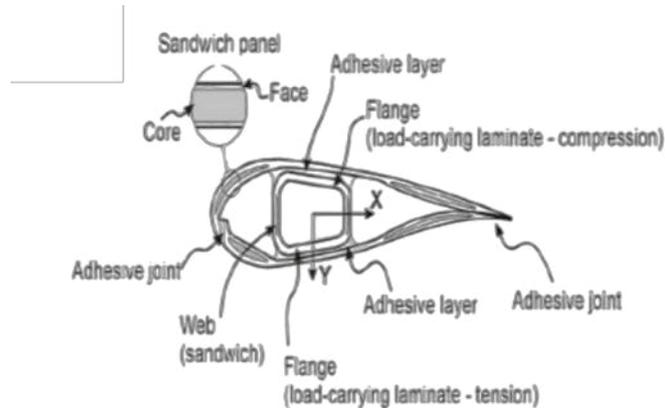


Fig. 2.19 Pala eolica con elementi strutturali sandwich [64].

Nel campo automotive un'altra applicazione interessante è stata proposta dalla General Motors che ha impiegato pannelli sandwich in balsa e fibra di vetro per il pavimento e i pianali del bagagliaio di alcuni modelli di auto sportive [65], ma anche nell'industria nautica questo materiale è molto conosciuto e impiegato per la produzione di scafi per barche da diporto [66]. Evidentemente, il comportamento della balsa quale core di un laminato sandwich varia in funzione dell'orientamento delle fibre. Per tale motivo sono stati implementati e testati cores in balsa opportunamente realizzati aventi differenti orientamenti nella disposizione delle fibre. Tenuto conto della elevata resistenza a trazione e a compressione delle skins in biocomposito e della relativa bassa resistenza a taglio e a compressione trasversale della balsa, al fine di aumentare la resistenza a taglio e/o compressione trasversale del core, oltre alla ordinaria configurazione (naturale) a 0° della balsa, è stata considerata una seconda configurazione innovativa in cui la balsa è stata utilizzata per costruire un laminato trasversale costituito da sottili lamine di spessore pari a circa 2 - 2.5 mm, come mostrato nella seguente figura 2.20.

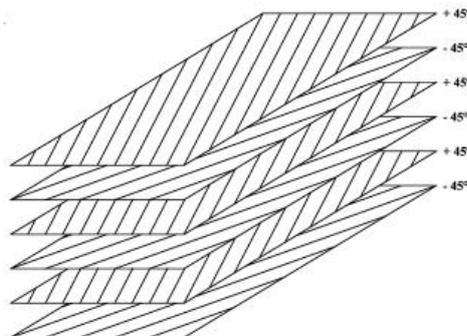


Fig. 2.20 Core in laminato di balsa con lay-up [$\pm 45^\circ$].

Per i core in balsa utilizzati nell'analisi sperimentale sono state scelte differenti configurazioni: in un caso sono state valutate le caratteristiche di core in balsa con fibre orientate a 0° , parallele all'asse longitudinale del provino "L" (Fig. 2.21a), e fibre orientate a $\pm 45^\circ$ (Fig. 2.21b) rispetto allo stesso asse longitudinale "L".

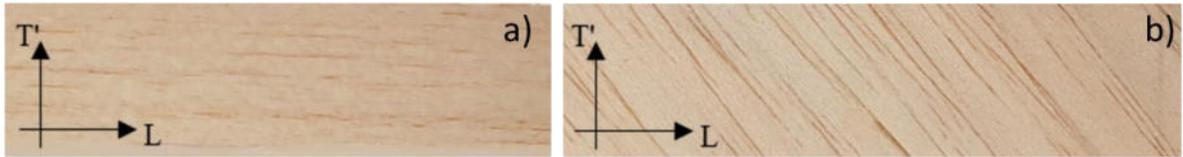


Fig. 2.21 Balsa con fibre orientate a (a) 0° e (b) 45° rispetto all'asse longitudinale L.

La configurazione della balsa con fibre orientate a 0° è molto facile da realizzare nei laminati sandwich; infatti, è sufficiente ritagliare direttamente da una tavoletta di balsa il core delle dimensioni volute. Le tavolette di balsa comunemente commercializzate sono caratterizzate da un naturale allineamento delle fibre lungo l'asse longitudinale.

La realizzazione del core in laminato di balsa con lamine orientate a $\pm 45^\circ$ (Fig. 2.20b) è stata accuratamente eseguita sovrapponendo e incollando i fogli di balsa, con la resina epossidica green SUPERSAP CNR, alternandone uno con fibre orientate a $+45^\circ$ con uno con fibre a -45° , così via fino ad arrivare allo spessore desiderato (Fig. 2.21).



Fig. 2.21 Core innovativo in laminato di balsa opportunamente implementato in questo lavoro con fibre orientate a $\pm 45^\circ$ rispetto all'asse longitudinale L.

Dalla configurazione $\pm 45^\circ$ ci si attende un significativo aumento della resistenza a taglio e della resistenza a compressione del core rispetto alla ordinaria configurazione a 0° .

Al fine di aumentare ulteriormente la resistenza, è stato altresì realizzato un terzo core in laminato di balsa con lay-up a $[\pm 45^\circ/90^\circ]$ rispetto all'asse longitudinale L. Più nel dettaglio è stata usata la sequenza di lamine $[\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ]$ (Fig. 2.22). A parità di lamine utilizzate, l'introduzione di lamine di balsa con fibre orientate a

90° (cioè, disposte in direzione ortogonale al piano delle skins) conferisce al core una maggiore resistenza a compressione sebbene in linea di principio riduce la resistenza a taglio rispetto alla configurazione a $\pm 45^\circ$.

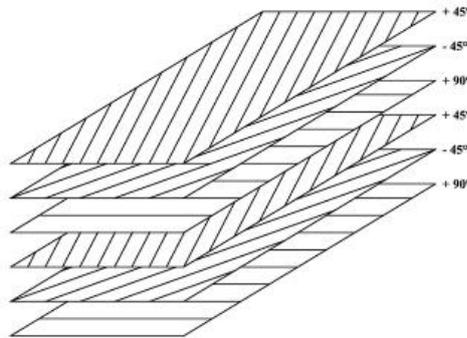


Fig. 2.22 Core in laminato di balsa con lay-up $[\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ]$.

Anche il core con lay-up a $[\pm 45^\circ/90^\circ]$ è stato realizzato appositamente partendo da fogli in balsa comunemente commercializzati con spessore compreso tra 2 e 2.5 mm e caratterizzate da un naturale allineamento delle fibre lungo l'asse longitudinale (Fig. 2.23).



Fig. 2.23 Fogli di balsa utilizzati per la realizzazione dei core.

Sfruttando questa caratteristica, i fogli sono stati ritagliati e opportunamente orientati, così come mostrato in figura 2.24.



Fig. 2.24 Fogli di balsa ritagliati e orientati per la realizzazione del core con lay-up
 $[\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ]$.

L'incollaggio delle diverse lamine del core è stato eseguito impiegando la stessa resina epossidica green denominata SUPERSAP CNR utilizzata per la laminazione dei biocompositi, utilizzati come skins, rinforzati da tessuti di agave. La polimerizzazione della resina è avvenuta a temperatura ambiente per 24 ore con successiva fase di cura in forno a 50°C per 120 minuti.

La realizzazione dei sandwich è stata eseguita ritagliando skins e core delle dimensioni volute e successivamente incollando questi tra loro impiegando sempre la stessa resina epossidica green.



Fig. 2.25 (a) skins e core ritagliati e affiancati e b) sandwich assemblato mediante
 Utilizzo di resina epossidica green

A titolo di esempio la figura 2.25 mostra l'assemblaggio del sandwich con core in balsa a $\pm 45^\circ$. La polimerizzazione della resina è avvenuta a temperatura ambiente seguita da un processo di cura in forno a 50°C per 120 minuti.

3 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DELLA LAMINA UNIDIREZIONALE RINFORZATA CON FIBRE LUNGHE DI SISAL E RELATIVI MODELLI DI MICROMECCANICA

Come accennato in precedenza, l'analisi accurata del comportamento anisotropo della fibra di sisal, in termini di proprietà elastiche e resistenza meccanica, è stata eseguita attraverso una campagna sperimentale completa della lamina unidirezionale effettuata considerando le principali condizioni di carico [1, 67]: carico di trazione longitudinale, carico di trazione trasversale, carico di taglio, carico di compressione longitudinale e carico di compressione trasversale. Per ciascuna condizione di carico sono stati utilizzati cinque provini per ogni frazione volumetrica di fibra considerata. Più in dettaglio tutte le prove sono state eseguite utilizzando una macchina di prova INSTRON 3367, le prove di trazione longitudinale utilizzando provini aventi dimensione 15×250×3mm mentre le prove di trazione trasversale utilizzando provini aventi dimensione 25×175×3 mm, strumentati da un estensimetro longitudinale tipo HBM (lunghezza base $b = 25$ mm) ed un estensimetro a resistenza elettrica VISHAY trasversale (lunghezza base $b = 8$ mm), in conformità con lo standard ASTM D3039/D3039M [68]. Le prove di compressione longitudinale e trasversale sono state invece eseguite in accordo alla norma ASTM D 6641/D 6641M [146] e la deformazione di compressione è stata monitorata mediante un estensimetro a resistenza elettrica VISHAY (avente $b = 12$ mm). Il comportamento a taglio dei biocompositi analizzati è stato rilevato accuratamente utilizzando la prova di taglio three rail standardizzata dalla norma ASTM D 4255/D 4255M [69] che utilizza provini con forme rettangolari relativamente grandi strumentati con una coppia rosette estensimetriche.

Le prove preliminari di trazione “a fibra singola” effettuate sul lotto di fibre utilizzato, hanno fornito i seguenti valori medi e deviazioni standard dei principali parametri meccanici: resistenza a trazione longitudinale $\sigma_{L,R}^{(f)} = 675$ MPa (deviazione standard di circa $\pm 11\%$), modulo di Young a trazione longitudinale $E_{L,R}^{(f)} = 40,10$ GPa (deviazione standard di circa $\pm 14\%$) e deformazione ultima a trazione longitudinale $\varepsilon_{L,R}^{(f)} 1.73\%$ (deviazione standard di circa $\pm 15\%$).

3.1 Test di trazione longitudinale

Sebbene la prova di trazione longitudinale sia stata eseguita in precedenti lavori [3], viene ora ripetuta al fine di ottenere una valutazione accurata delle prestazioni degli attuali lotti di fibre utilizzati, nonché per eseguire un'analisi corretta del coefficiente di Poisson, mai eseguita ad oggi. I risultati confermano, come appena ottenuto in [5] su fibre simili, che la resistenza a trazione longitudinale $\sigma_{L,R}$ e il modulo di Young longitudinale E_L obbediscono alla regola delle miscele (ROM), con deviazioni in generale sempre inferiori al 10% (vedi Fig. 3.1a e 3.1b).

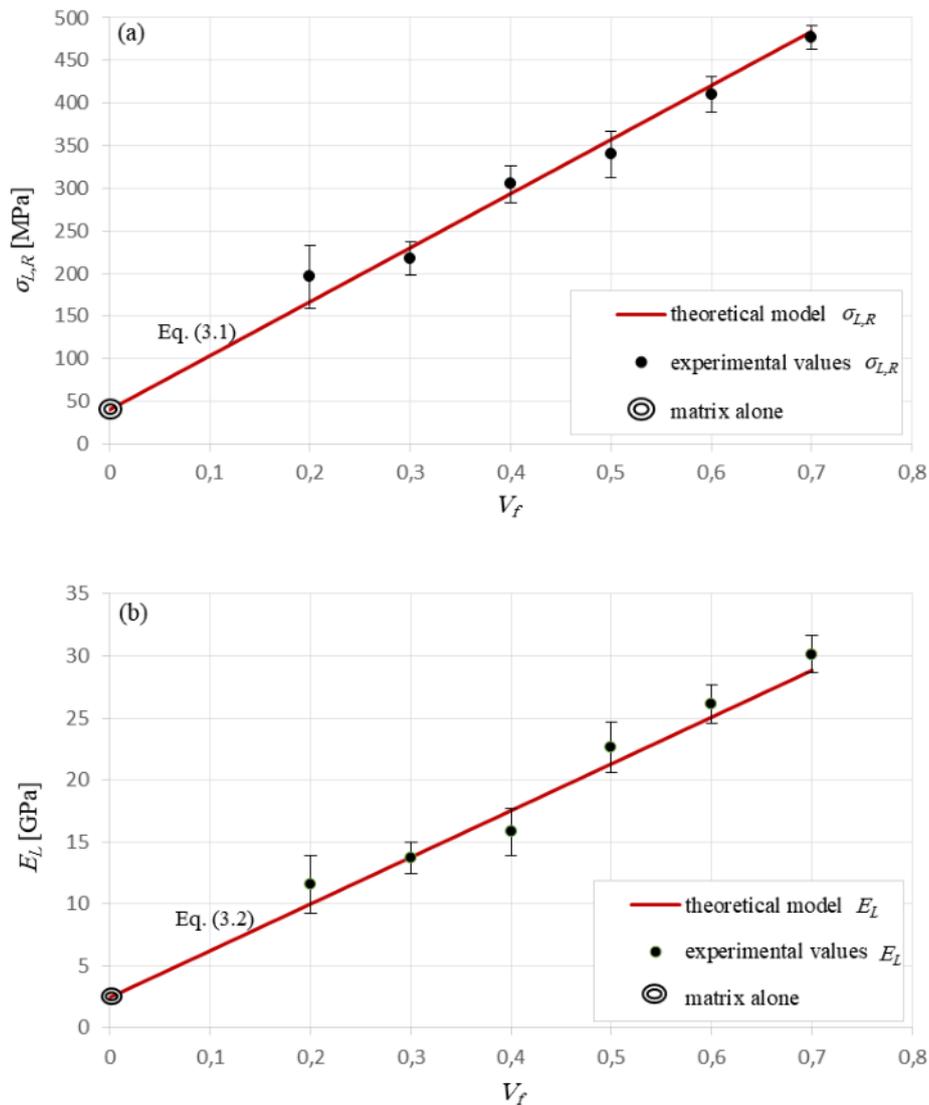


Fig. 3.1 (a) Resistenza a trazione longitudinale e modelli ROM teorici rappresentati dall'Eq. (3.1) e (b) modulo di Young longitudinale e modello teorico rappresentato dall'Eq. (3.2).

Nel dettaglio, la figura 3.1a mostra come varia $\sigma_{L,R}$ con V_f secondo il seguente ROM [67]:

$$\sigma_{L,R} = 0.85\sigma_{L,R}^{(f)}V_f + \sigma_m^*(1 - V_f) \quad (3.1)$$

nella quale σ_m^* è lo stress della matrice che si verifica alla deformazione di rottura della fibra $\varepsilon_{L,R}^{(f)}$ pari a 0.0173, mentre $\sigma_{L,R}^{(f)}$ è la resistenza a trazione della fibra determinata dalle precedenti prove di trazione su singola fibra. La costante 0.85 che appare nell'Eq. (7), è fornita dalla procedura di miglior adattamento dei dati sperimentali e corrisponde al noto coefficiente correttivo comunemente applicato alla resistenza a trazione delle fibre [67] per tenere conto dei principali parametri di influenza (danneggiamento delle fibre durante la produzione dei biocompositi, disallineamento delle fibre, ecc.); il suo valore relativamente elevato conferma la buona qualità dei biocompositi nonché la bassa danneggiabilità della fibra di sisal. Nelle prove di trazione longitudinale non sono stati osservati fenomeni di distacco macroscopico (non si osserva rigonfiamento trasversale del provino rotto) o di pull-out (non si osserva alcun segmento di fibra lunga), a conferma della buona adesione fibra/matrice. La figura 3.1b mostra invece il buon accordo del modulo di Young a trazione longitudinale E_L rilevato sperimentalmente variando la frazione di volume della fibra V_f con il noto ROM [67]:

$$E_L = E_L^{(f)}V_f + E_m(1 - V_f) \quad (3.2)$$

scritta utilizzando i valori $E_L^{(f)} = 40.1\text{GPa}$ (vedi Sezione sopra) ed $E_m = 2.5\text{GPa}$; anche in questo caso gli scostamenti osservati sono inferiori al 10% circa.

Infine, la figura 3.2 mostra i risultati sperimentali ottenuti in termini del coefficiente di Poisson ν_{LT} al variare di V_f

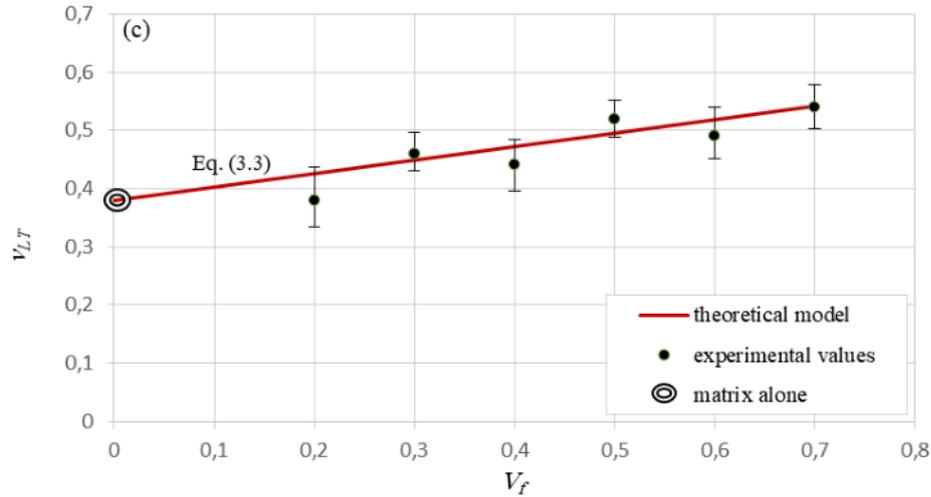


Fig. 3.2 Coefficiente di Poisson ν_{LT} e modello teorico dato dall'Eq. (3.3)

Il confronto della retta che adatta i valori sperimentali (che passa anche dal punto di intercetta y corrispondente al coefficiente di Poisson $\nu_m = 0.38$ della matrice) e avente la seguente espressione:

$$\nu_{LT} = 0.61V_f + 0.38(1 - V_f) \quad (3.3)$$

con il noto ROM fornito dalla micromeccanica per il coefficiente di Poisson ν_{LT} di una lamina unidirezionale [37,38], ovvero:

$$\nu_{LT} = \nu_{LT}^{(f)}V_f + \nu_m(1 - V_f) \quad (3.4)$$

permette immediatamente di calcolare il coefficiente di Poisson $\nu_{LT}^{(f)}$ delle fibre di sisal che assume il valore di 0.61 superiore al limite isotropo di 0.5. Tale valore conferma il comportamento elastico anisotropo atteso della fibra di sisal. È interessante notare come sia molto simile al valore di 0,6 rilevato da *Cheng et al.* [70] per la fibra Kevlar, attraverso un particolare dispositivo micro-sperimentale applicato direttamente su una singola fibra; ciò conferma l'analogia strutturale sopra osservata tra le fibre di sisal e quelle aramidiche. Per quanto riguarda i meccanismi di danneggiamento che si verificano sotto carico di trazione longitudinale, l'evidenza sperimentale ha dimostrato che la rottura per trazione avviene sempre senza prematuri fenomeni di distacco delle fibre; ciò conferma sia la buona adesione fibra/matrice che si verifica nonostante non sia stato effettuato alcun trattamento superficiale, sia l'assenza di apprezzabili vuoti interni che possono portare ad

un debonding secondario dovuto alla crescita di difetti della matrice lungo l'interfaccia fibra/matrice [71].

3.2 Test di trazione trasversale

Le prove di trazione trasversale hanno dimostrato che i biocompositi esaminati presentano in pratica un comportamento elastico quasi lineare fino a rottura, che avviene per una deformazione media di rottura $\varepsilon_{T,R} = 0.27\%$ e valori di tensione a rottura molto bassi $\sigma_{T,R}$, che diminuiscono da circa 20 MPa a circa 5.5 MPa quando V_f varia da 0.2 a 0.7. Inoltre, l'analisi dei provini dopo le prove (Fig. 3.3a) mostra come la frattura sia caratterizzata da una moltitudine di fibre soggette ad evidenti fenomeni di splitting, a causa della scarsa adesione reciproca delle sub-fibre che costituiscono ciascuna fibra di sisal. Un esame accurato evidenzia la formazione di numerose fibre sottili prodotte dai fenomeni di spaccatura, tipicamente caratterizzate da superfici irregolari. Tali fenomeni di spaccatura sono ampiamente confermati dall'analisi delle micrografie SEM eseguite sulle superfici di frattura (vedi Fig. 3.3b e c), dove sono chiaramente evidenti cedimenti trasversali interni corrispondenti alla separazione delle sub-fibre. Simili fenomeni di spaccatura si osservano sorprendentemente anche durante la lavorazione manuale dei tessuti unidirezionali, ovvero da una fibra iniziale sotto basse sollecitazioni trasversali accidentali si formano facilmente due o più fibre.

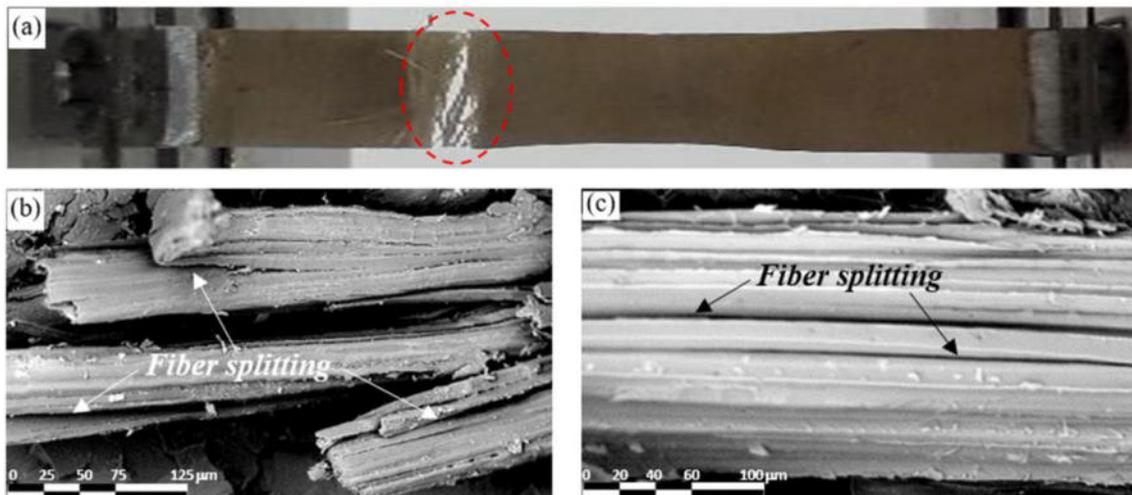


Fig. 3.3. (a) Rottura tipica del provino dopo il test di trazione e (b, c) micrografie SEM delle superfici di frattura dove si evidenziano fenomeni di splitting della fibra.

È interessante notare come la bassa resistenza alla spaccatura trasversale osservata delle fibre di sisal giustifichi gli scarsi risultati riportati in letteratura [72-79] sul limitato

miglioramento della resistenza alla rottura dei biocompositi a fibra corta random, rilevata dopo l'implementazione di vari trattamenti superficiali, sebbene sembrano migliorare sensibilmente l'adesione fibra/matrice nei test di pull-out. In altre parole, risultati così scadenti dei vari trattamenti delle fibre si verificano perché il processo di rottura non è governato dalla resistenza dell'interfaccia fibra/matrice, ma piuttosto dai fenomeni di splitting "interno" delle fibre, che finora non sono stati rilevati in letteratura. È inoltre importante notare che tali fenomeni di spaccatura non si verificano mai in presenza di carico di trazione longitudinale, pertanto, non influenzano la resistenza allo sfilamento e nemmeno la resistenza dell'adesione fibra/matrice sotto carico di trazione longitudinale prevalente, come è stato osservato nella sezione precedente, e anche ampiamente confermato in lavori precedenti [4, 7] che descrivono in dettaglio il test di pull-out. Tenendo conto del fenomeno osservato di splitting delle fibre, la resistenza trasversale dei biocompositi analizzati può essere stimata considerando l'elemento di volume rappresentativo (RVE) del modello di microstruttura periodica (PMM) costituito da una semplice fibra circolare di diametro medio D , inglobata in un volume di matrice quadrata [1, 2, 80] avente lato $\frac{D}{L} = 2(V_f/\pi)^{0.5}$ (Fig. 3.4a e 3.4b).

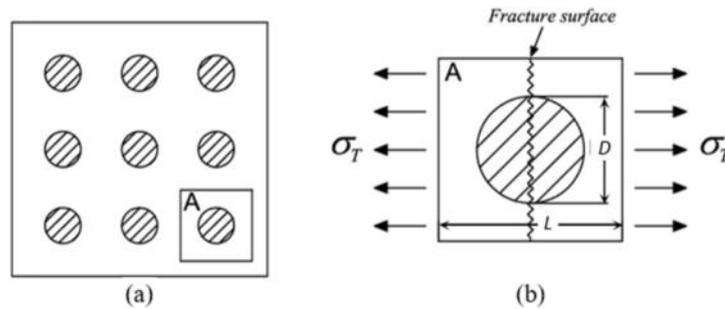


Fig. 3.4 PMM: (a) schema tipico del modello e (b) RVE utilizzato per l'analisi della resistenza a trazione trasversale [48].

Nel dettaglio, per valori di V_f elevati (es. $V_f=70\%$) il danno si propagherà con superficie di rottura coincidente con la sezione mediana della RVE (Fig. 3.4b), quindi l'equazione di equilibrio orizzontale alla condizione di incipiente rottura prevede:

$$\sigma_{T,R} = \sigma_{T,R}^{(f)} \frac{D}{L} + E_m \varepsilon_{T,R} \frac{(L-D)}{L} = \sigma_{T,R}^{(f)} 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}} + E_m \varepsilon_{T,R} \left(1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}}\right) \quad (3.5)$$

In cui $\sigma_{T,R}^{(f)}$ è la resistenza a rottura della fibra, mentre $\varepsilon_{T,R}$ è la deformazione a rottura della lamina unidirezionale sotto carico di trazione trasversale. La conoscenza sperimentale del primo termine $\sigma_{T,R}$ dell'Eq. (3.5) fornito dalle prove di trazione trasversale, consente immediatamente la valutazione della resistenza sconosciuta allo splitting della fibra $\sigma_{T,R}^{(f)}$; in particolare, considerando il caso meglio condizionato $V_f = 0,7$ (maggiore concentrazione in volume di fibre considerata), che corrisponde a $\varepsilon_{T,R} = 0,27\%$ e $\sigma_{T,R} = 5,67$ MPa, (nonché $E_m = 2.5$ GPa), dall'Eq. (3.5) segue:

$$\sigma_{T,R}^{(f)} = \left[\sigma_{T,R} - E_m \varepsilon_{T,R} \left(1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}} \right) \right] \left(2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}} \right)^{-1} = 5.55 \text{ MPa} \quad (3.6)$$

Si vede come la fibra di sisal presenta un'anisotropia molto elevata, mai rilevata finora: il carico di rottura longitudinale è superiore a due ordini di grandezza rispetto a quello trasversale (rapporto di anisotropia $675/5.55 \approx 120$). Ovviamente, per valori V_f bassi lo splitting prematuro delle fibre non porta al cedimento del biocomposito che è, invece, legato alla rottura della matrice; in questa condizione dell'equazione di equilibrio orizzontale scritta considerando nuovamente la RVE del PMM (Fig. 3.4b), si ottiene la relazione tra la resistenza del biocomposito $\sigma_{T,R}$ e la resistenza della matrice:

$$\sigma_{T,R} = \sigma_{m,R} \frac{(L-D)}{L} = \sigma_{m,R} \left(1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}} \right) \quad (3.7)$$

Come si può vedere dalla Fig. 3.5a, la relazione rappresentata dall'Eq. (3.5) si adatta molto bene ai dati sperimentali per $V_f > 0.6$, mentre l'Eq. (3.6) si adatta bene ai dati sperimentali per $V_f \leq 0.6$. Il valore $V_f = 0.6$ corrisponde quindi alla cosiddetta frazione volumetrica minima delle fibre $V_{f,min}$ perché per $V_f \leq 0.6$ la rottura trasversale del biocomposito è regolata dal resistenza della matrice, mentre per $V_f \geq 0.6$ è governata dalla resistenza allo splitting delle fibre. La Fig. 3.5b mostra i valori del modulo di Young trasversale rilevati sperimentalmente, insieme alla curva che rappresenta il modello di Halpin-Tsai (linea tratteggiata) comunemente utilizzato in letteratura per la descrizione del modulo di Young trasversale dei compositi unidirezionali [1, 2], implementato in generale assumendo la fibra come materiale isotropo.

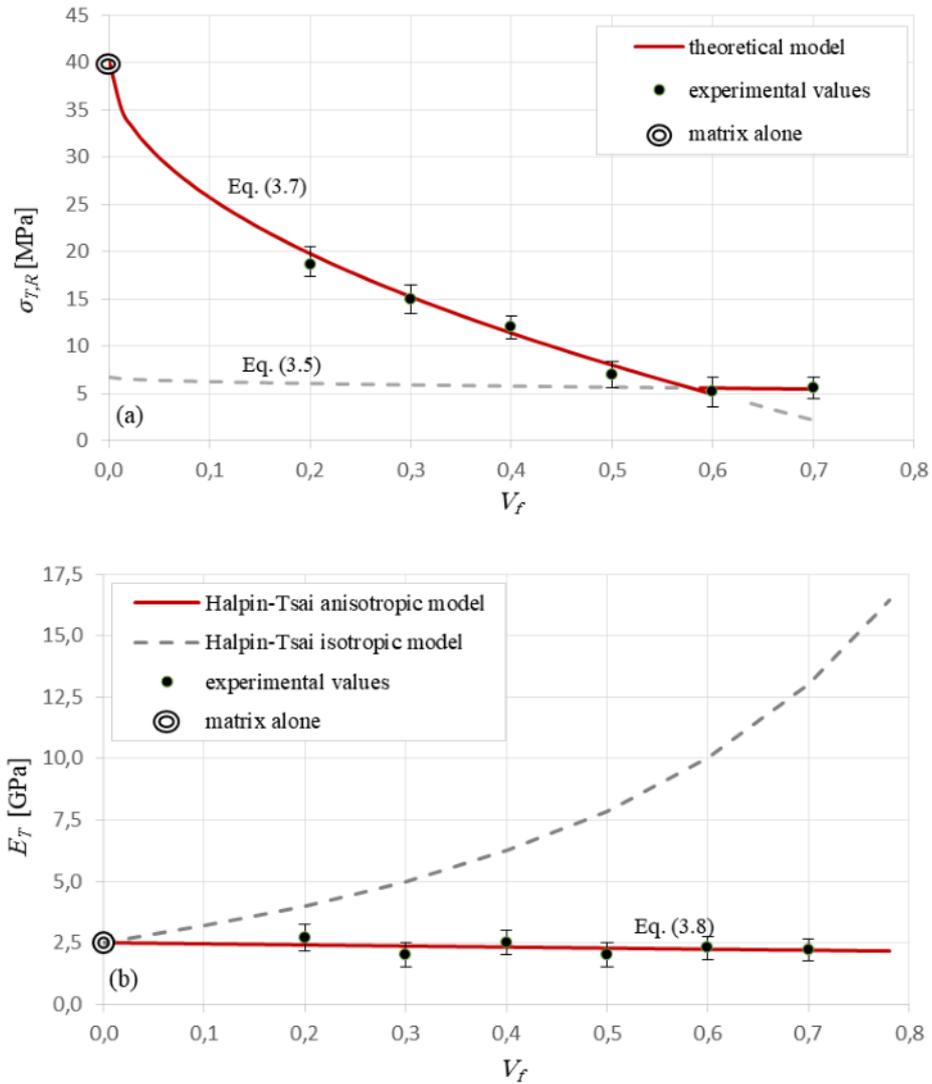


Fig. 3.5 (a) Resistenza a trazione trasversale e modelli teorici ottenuti dal PMM e (b) modulo di Young trasversale e modelli di Halpin-Tsai.

Si vede come, a differenza di quanto comunemente avviene per un composito generico rinforzato con fibre sintetiche, il modulo di Young trasversale E_T della lamina unidirezionale esaminata, non è funzione crescente di V_f , ma è una funzione leggermente decrescente che non concorda affatto con il classico modello isotropo di Halpin-Tsai. Gli scostamenti significativi osservati confermano l'anisotropia della fibra di sisal, non solo in termini di resistenza meccanica, come sopra osservato, ma anche in termini di proprietà elastiche, quindi, il modello corretto di Halpin-Tsai deve essere scritto abbandonando l'ipotesi di isotropia e introducendo l'effettivo modulo di Young trasversale $E_T^{(f)}$ delle fibre, ovvero utilizzando la seguente formula corretta:

$$E_T = E_m \frac{1 + 2\eta V_f}{1 - \eta V_f} \quad \text{with} \quad \eta = \frac{(E_T^{(f)}/E_m) - 1}{(E_T^{(f)}/E_m) + 2} \quad (3.8a, 3.8b)$$

La conoscenza sperimentale del primo termine E_T dell'Eq. (3.8a) permette la valutazione immediata dell'incognito modulo di Young $E_T^{(f)}$; come sopra, considerando il caso meglio condizionato di $V_f = 0,7$ (a cui corrisponde il valore sperimentale $E_T = 2.19$ GPa), dopo aver risolto l'Eq. (3.8a) per $E_T^{(f)}$, segue:

$$E_T^{(f)} = 2.07 \text{ GPa} \quad (3.9)$$

Un valore così basso indica un'elevata anisotropia elastica della fibra di sisal, caratterizzata in pratica da un rapporto di anisotropia elastica relativamente elevato $E_L^{(f)}/E_T^{(f)} = 40.1/2.07 \approx 20$. Tale valore è compreso tra i valori riportati in letteratura [80, 81] per altre fibre naturali come iuta (circa 7) e lino (circa 60), nonché per alcune fibre sintetiche come la fibra di carbonio (circa 16) e la fibra aramidica (circa 36).

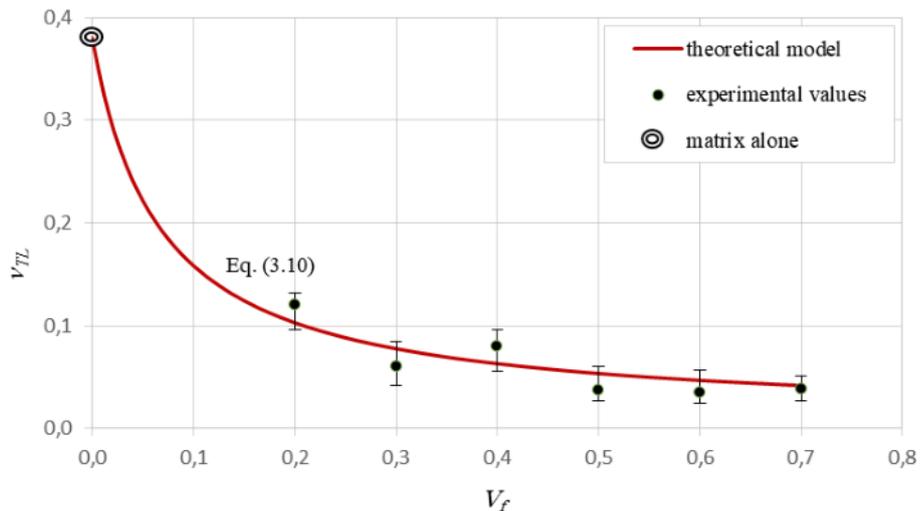


Fig. 3.6 Rapporto di Poisson ν_{TL} e modello fornito dalla micromeccanica.

Infine, la figura 3.6 mostra il buon accordo tra i valori sperimentali di ν_{TL} rilevati dalle prove di trazione trasversale eseguite variando V_f e il valore fornito dalla nota formula per materiali ortotropi [1, 2]:

$$v_{TL}(V_f) = v_{LT}(V_f)E_T(V_f)/E_L(V_f) \quad (3.10)$$

essendo tutte le variabili che appaiono nel membro destro già rilevate mediante le prove longitudinali e trasversali sopra descritte. Applicando questa formula alla fibra è possibile stimare il relativo coefficiente di Poisson $v_{TL}^{(f)}$ dai valori di $v_{LT}^{(f)}$, $E_L^{(f)}$ e $E_T^{(f)}$ rilevato, come:

$$v_{TL}^{(f)} = v_{LT}^{(f)} \frac{E_T^{(f)}}{E_L^{(f)}} = 0.61 \frac{2.07}{40.1} = 0.03 \quad (3.11)$$

Il basso valore del coefficiente di Poisson conferma ulteriormente il significativo comportamento ortotropo della fibra di sisal. Tali caratteristiche devono essere considerate adeguatamente per un'accurata analisi delle sollecitazioni nelle pratiche applicazioni dei biocompositi considerati.

3.3 Test di taglio

La seguente figura 3.7 mostra i risultati del test three rail per il biocomposito con concentrazione di fibre pari al 70%, dove in dettaglio si osserva un comportamento con rigidità decrescente all'aumentare del carico applicato fino alla rottura che avviene per una tensione di circa 20 MPa con una corrispondente deformazione di rottura a taglio di circa 1.25% ed un modulo di elasticità a taglio pari a circa 1.5 GPa.

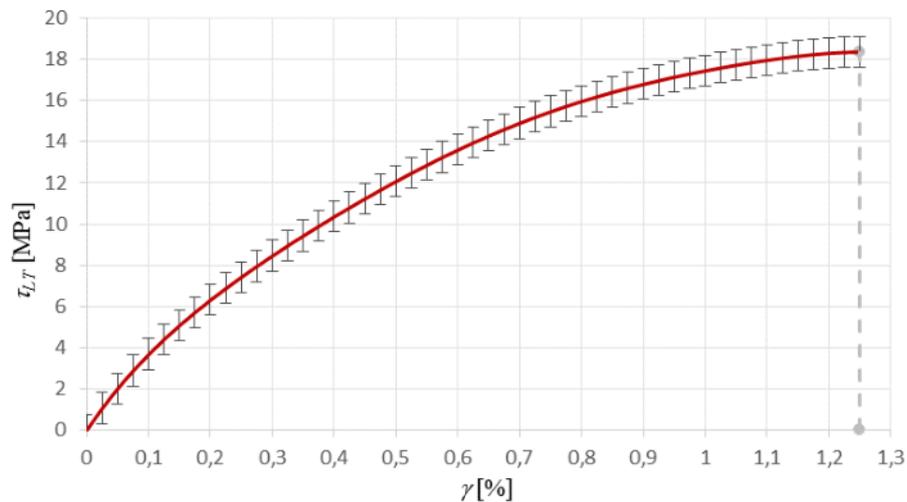


Fig. 3.7 Curva media di taglio (Three rail shear) relativa al biocomposito unidirezionale con $V_f = 70\%$.

I risultati sperimentali così ottenuti in termini di G_{LT} sono riportati nella seguente Fig.3.8, insieme alla curva che rappresenta il modello isotropo di Halpin-Tsai per il carico di taglio [37,38] dato dalla seguente formula che assume la fibra di sisal isotropa:

$$G_{LT} = G_m \frac{1 + \eta V_f}{1 - \eta V_f} \quad \text{with} \quad \eta = \frac{\left(\frac{G_f}{G_m}\right) - 1}{\left(\frac{G_f}{G_m}\right) + 1} \quad (3.11, 3.12)$$

$$G_f = \frac{E_L^{(f)}}{2(1 + \nu_{LT}^{(f)})} = \frac{40.1}{2(1 + 0.61)} = 12.45 \text{ GPa} \quad (3.13)$$

Dalla Fig. 3.8 si vede come il modello isotropo di Halpin-Tsai rappresentato dall'Eq. (3.11), non corrisponde completamente ai dati sperimentali, come accade per la maggior parte dei compositi in fibra sintetica per i quali si prevede un aumento esponenziale di G_{LT} con V_f , mentre i dati sperimentali mostrano solo una leggera quasi linearità crescente.

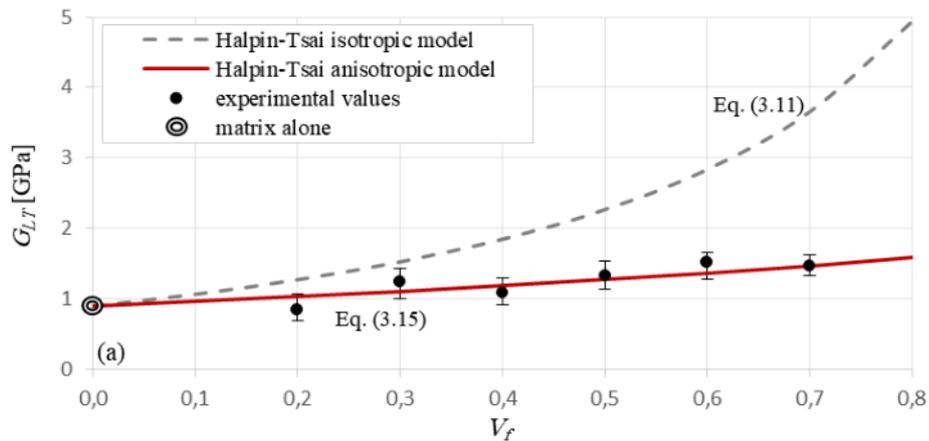


Fig. 3.8 Modulo di taglio al variare di V_f dei biocompositi analizzati e modelli Halpin-Tsai;

Abbandonando l'ipotesi di taglio isotropo della fibra e scrivendo la formula di Halpin-Tsai assumendo un modulo di taglio anisotropo $G_{LT}^{(f)}$, ovvero:

$$G_{LT}(V_f) = G_m \frac{1 + \eta V_f}{1 - \eta V_f} \quad \text{with} \quad \eta = \frac{(G_{LT}^{(f)}/G_m) - 1}{(G_{LT}^{(f)}/G_m) + 1} \quad (3.14, 3.15)$$

il valore incognito di $G_{LT}^{(f)}$ può essere stimato prima calcolando il rapporto elastico η dall'Eq. (3.14) per un valore fissato di V_f e poi $G_{LT}^{(f)}$ risolvendolo Eq. (3.15).

Considerando il caso meglio condizionato $V_f = 0.7$ caratterizzato da $G_{LT} = 1.47$ GPa (vedi Fig. 3.8), tenendo conto che $G_m = 0.90$ GPa, segue:

$$\eta = \frac{G_{LT} - G_m}{V_f(G_m + G_{LT})} = \frac{1.47 - 0.90}{0.7(0.90 + 1.47)} = 0.34 \quad (3.16)$$

$$G_{LT}^{(f)} = \frac{(1 + \eta)}{(1/G_m - \eta/G_m)} = \frac{1.34}{(1/0.90 - 1.34/0.90)} = 1.84 \text{ GPa} \quad (3.17)$$

La Fig. 3.8 mostra l'ottima corrispondenza tra i dati sperimentali e il modello anisotropo di Halpin-Tsai descritto dall'Eq. (3.15); ciò conferma l'intima struttura anisotropa delle fibre di sisal che influenza significativamente anche le sue proprietà di taglio e di conseguenza il comportamento a taglio della lamina biocomposita. Il rapporto tra il valore G_f isotropo dato dall'Eq. (3.13) e il valore anisotropo effettivo $G_{LT}^{(f)}$ rilevato sperimentalmente dalle Eq. (3.16) e (3.17), pari a $12.45/1.84 \approx 7$, può essere considerato un indice dell'anisotropia del modulo di taglio della fibra.

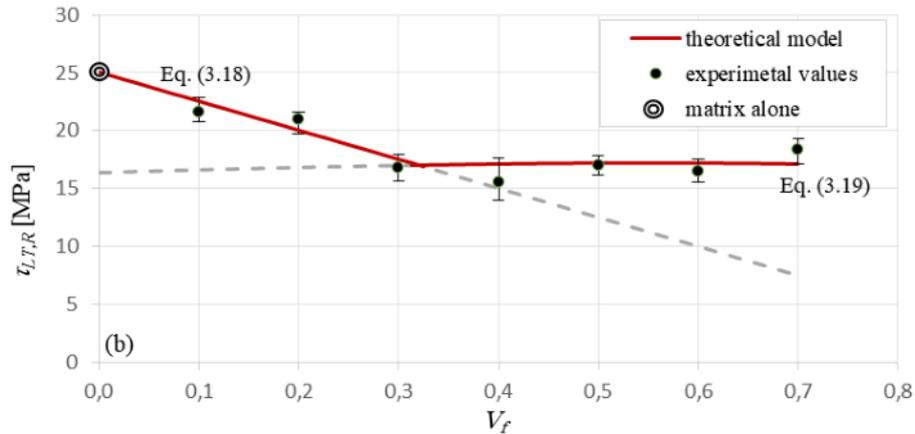


Fig. 3.9 Resistenza a taglio al variare di V_f e modelli teorici proposti.

La Fig. 3.9 mostra i valori di resistenza a taglio rilevati sperimentalmente utilizzando le prove di taglio three rail. Si osserva come la resistenza a taglio $\tau_{LT,R}$ dei biocompositi analizzati non è una funzione monotona della frazione volumetrica della fibra, ma diminuisce per valori bassi di V_f e aumenta per valori elevati di V_f . Questi risultati indicano che per valori di V_f bassi la rottura a taglio del biocomposito corrisponde alla rottura della matrice che avviene dopo la rottura della fibra, mentre per valori elevati di V_f corrisponde alla rottura della fibra, che segue immediatamente la matrice. Di

conseguenza, per basse frazioni in volume di fibre, $\tau_{LT,R}$ è correlato solo alla resistenza a taglio della matrice $\tau_{m,R}$ mediante la seguente semplice relazione:

$$\tau_{LT,R} = \tau_{m,R} V_m \quad (3.18)$$

Per alte frazioni in volume di fibre, invece, la resistenza al taglio $\tau_{LT,R}$ è data dalla somma del contributo della fibra (alla condizione di incipiente rottura in cui $\tau_{LT}^{(f)} = \tau_{LT,R}^{(f)}$) e il contributo della matrice dalla seguente formula:

$$\tau_{LT,R} = \tau_{LT,R}^{(f)} V_f + \tau_m^* V_m = \tau_{LT,R}^{(f)} \left(V_f + \frac{V_m}{k_\tau} \right) \quad (3.19)$$

dove τ_m^* è lo sforzo di taglio agente sulla matrice al momento della condizione di incipiente rottura della fibra ($\tau_{LT}^{(f)} = \tau_{LT,R}^{(f)}$) mentre $k_\tau = \tau_{LT}^{(f)} / \tau_m^*$ è il fattore di concentrazione delle sollecitazioni a taglio dovuto al mismatch della rigidità a taglio tra fibra ($G_{LT}^{(f)} = 1.84$ GPa) e matrice ($G_m = 0.9$ GPa). Risolvendo il sistema di equazioni ottenuto dall'Eq (3.15) per due diversi valori di V_f è possibile innanzitutto valutare i valori incogniti di $\tau_{LT,R}^{(f)}$ e k_τ . Ad esempio, considerando $V_f = 0.4$ e $V_f = 0.7$, si ottiene:

$$k_\tau = 1.29 \text{ and } \tau_{LT,R}^{(f)} = 19.8 \text{ MPa} \quad (3.20, 3.21)$$

È importante notare come, a differenza dei compositi rinforzati con fibre sintetiche, il valore della resistenza a taglio della fibra (19.8 MPa) è inferiore a quello della matrice (25 MPa) e di conseguenza le fibre di sisal non contribuiscono a migliorare la resistenza a taglio della matrice. Dalla Fig. 3.9 si vede che entrambe le Eq. (3.18) e (3.19) sono in buon accordo con i dati sperimentali; inoltre, la loro intersezione grafica indica che in pratica in questo caso la frazione volumetrica di transizione è pari a $V_{f,min} \approx 0.3$. Infine, per quanto riguarda i processi di danneggiamento sotto carico di taglio, le prove sperimentali hanno dimostrato che, come le lamine rinforzate da fibre sintetiche, la rottura a taglio avviene con tipiche superfici di rottura parallele alla direzione della fibra.

3.4 Test di compressione longitudinale

Le prove sperimentali hanno dimostrato che sotto carico di compressione longitudinale i biocompositi esaminati presentano un comportamento elastico con un modulo di Young

longitudinale di compressione E'_L che diminuisce progressivamente con il carico applicato.

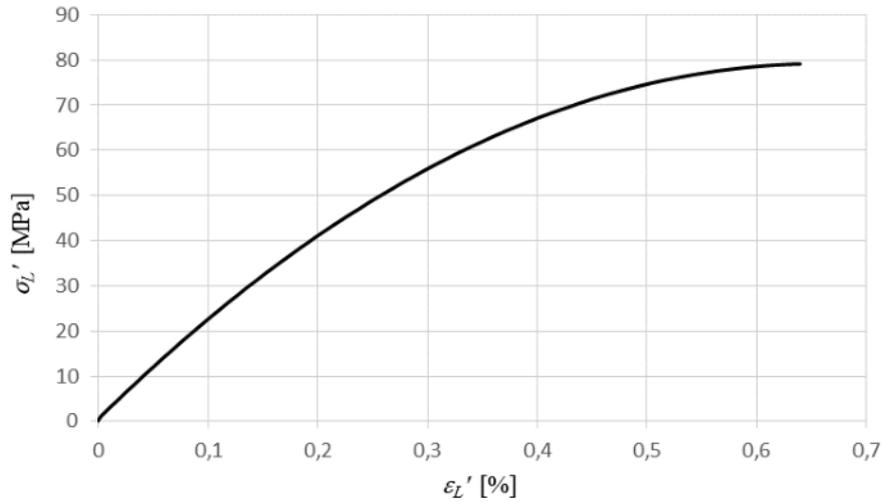


Fig. 3.10 Curva media di compressione longitudinale dei biocompositi esaminati ($V_f=0.5$).

La Fig. 3.10 mostra la curva media di compressione rilevata dai provini aventi $V_f=0.5$; curve simili sono state ottenute per gli altri valori di V_f considerati. Nel dettaglio si vede come E'_L parte con un valore che coincide con il modulo longitudinale a trazione E_L e tende a zero quando la tensione di compressione longitudinale σ'_L tende al corrispondente valore di rottura $\sigma'_{L,R}$ associato ad una deformazione di rottura longitudinale relativamente bassa $\epsilon'_{L,R} \approx 0.6\%$; le evidenze sperimentali dimostrano che quest'ultimo valore è abbastanza costante anche variando V_f . Inoltre, i risultati sperimentali mostrano che in pratica il rapporto elastico $R_E = E'_L/E_L$ è funzione di V_f e del rapporto di carico $\sigma_{L,R}/\sigma'_{L,R}$ ed è ben rappresentato dalla seguente formula empirica ottenuta interpolando i risultati sperimentali:

$$R_E = E'_L/E_L = 1 + \left(\sqrt{\frac{1}{10(1-V_f)}} - 1 \right) \left[1.35 \left(\frac{\sigma'_L}{\sigma'_{L,R}} \right)^2 - 0.54 \left(\frac{\sigma'_L}{\sigma'_{L,R}} \right) \right] \quad (3.22)$$

Tenendo conto dell'espressione di E_L data dall'Eq. (3.2), l'Eq. (3.22) permette all'utente la valutazione del modulo di Young longitudinale a compressione dalla seguente espressione riorganizzata:

$$E'_L = [E_L^{(f)} V_f + E_m(1 - V_f)] \left\{ 1 + \left(\sqrt{\frac{1}{10(1 - V_f)}} - 1 \right) \left[1.35 \left(\frac{\sigma'_{L,R}}{\sigma'_{L,R}} \right)^2 - 0.54 \left(\frac{\sigma'_{L,R}}{\sigma'_{L,R}} \right) \right] \right\} \quad (3.23)$$

Per quanto riguarda la resistenza a compressione, l'evidenza sperimentale ha dimostrato che i valori limitati della deformazione di rottura $\varepsilon'_{L,R}$ (circa 0.6%) sono sempre associati ad un cedimento trasversale (dovuto alla deformazione trasversale) che si verifica con tipiche superfici di frattura longitudinali. Tenendo conto dell'effetto Poisson che collega la deformazione longitudinale a quella trasversale, con le note equazioni della micromeccanica che mettono in relazione il modulo di Young longitudinale e il rapporto di Poisson con le proprietà elastiche dei materiali costituenti, nonché il rapporto R_E fornito dall'Eq. (3.22), allora la resistenza a compressione $\sigma'_{L,R}$ può essere descritta dalla formula seguente [1, 2]:

$$\varepsilon'_{L,R} = -\frac{\varepsilon_{T,R}}{\nu_{LT}} \rightarrow \sigma'_{L,R} = E'_L \varepsilon'_{L,R} = -\frac{E'_L \varepsilon_{T,R}}{\nu_{LT}} = -\frac{R_E(E_L^{(f)} V_f + E_m V_m)}{(\nu_{LTf} V_f + \nu_m V_m) E_T} \sigma_{T,R} \quad (3.23)$$

Sostituendo $\sigma_{T,R}$ dall'Eq. (3.5) e dall'Eq. (3.7) rispettivamente per V_f superiore e inferiore a 0.6 (vedi Fig. 3.5b), l'Eq. (3.23) diventa:

$$\sigma'_{L,R} = \begin{cases} -\frac{R_E(E_f V_f + E_m V_m)}{(\nu_{LTf} V_f + \nu_m V_m) E_T} \sigma_{m,R} \left(1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}} \right) & \text{for } V_f \leq 0.6 \\ \frac{R_E(E_f V_f + E_m V_m)}{(\nu_{LTf} V_f + \nu_m V_m) E_T} \left[2\sigma_{T,R}^{(f)} \sqrt{\frac{V_f}{\pi}} + E_m \varepsilon_{T,R} \left(1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}} \right) \right] & \text{for } V_f > 0.6 \end{cases} \quad (3.24)$$

La Fig. 3.11 mostra il buon accordo tra i dati sperimentali ottenuti dalle prove di compressione longitudinale e dalle previsioni teoriche della resistenza a compressione longitudinale espressa dalle Eq. (3.24) e (3.25) (scostamenti inferiori a pochi punti percentuali). È importante osservare come, a causa degli effetti opposti dell'aumento del V_f sulla rigidezza longitudinale (positiva) e sulla resistenza trasversale (negativa a causa della bassa resistenza trasversale delle fibre), la resistenza a compressione longitudinale del biocomposito unidirezionale aumenta con V_f se la frazione volumetrica delle fibre rientra nell'intervallo $0 < V_f < 0.3$, mentre diminuisce per $0.3 \leq V_f \leq 0.6$; infine aumenta ancora leggermente per $V_f > 0.6$. Sinteticamente è possibile affermare che per i valori comuni di V_f utilizzati per i compositi strutturali ($0.3 \leq V_f \leq 0.7$), la resistenza a trazione

trasversale e la resistenza a compressione longitudinale non beneficiano dell'incremento della frazione volumetrica delle fibre; in pratica la massima resistenza a compressione longitudinale corrisponde a $V_f = 0.3$ ed è pari a circa 100 MPa (vedi Fig. 3.11).

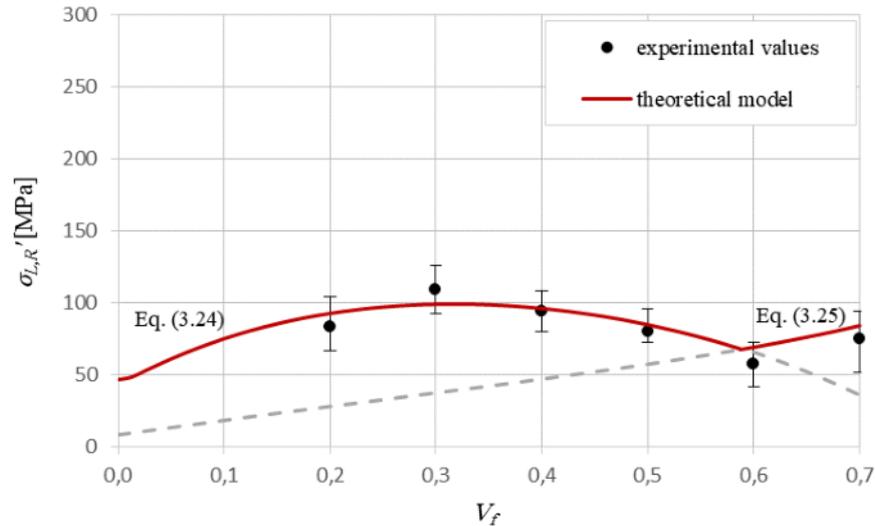


Fig. 3.11 Resistenza a compressione longitudinale al variare di V_f e modelli teorici dati dalle equazioni (3.21) e (3.22).

Inoltre, tenendo conto che in assenza di fenomeni di buckling (bassi carichi di compressione) il modulo di Young a compressione del biocomposito è pari a quello a trazione, e che il decremento è legato solo ai fenomeni di buckling, è possibile affermare che la rigidità a compressione della fibra di sisal è in pratica uguale a quella a trazione, cioè $E_L^{(f)} = E_L^{(f)}$.

3.5 Test di compressione trasversale

L'evidenza sperimentale ha dimostrato che, come nel caso della compressione longitudinale, anche per il carico di compressione trasversale il cedimento nei biocompositi esaminati avviene per trazione trasversale. Questo particolare processo di danneggiamento indica che nella compressione trasversale la rottura si verifica in pratica quando la deformazione di compressione ϵ'_T (parallela al carico applicato) raggiunge i valori ultimi $\epsilon'_{T,R}$ che sono legati alla deformazione a rottura a trazione $\epsilon_{T,R}$ (ortogonale alla lamina) dalla seguente semplice relazione:

$$\dot{\varepsilon}'_{T,R} = -\frac{\varepsilon_{T,R}}{\nu_{TT}} \rightarrow \dot{\sigma}'_{T,R} = -\frac{E_T \varepsilon_{T,R}}{\nu_{TT}} = -\frac{\sigma_{T,R}}{\nu_{TT}} \quad (3.26)$$

dove $\sigma'_{T,R}$ e ν_{TT} sono rispettivamente, la resistenza a compressione e il rapporto di Poisson trasversale della lamina unidirezionale esaminata. Tenendo conto dell'isotropia trasversale della lamina unidirezionale, sostituendo $\sigma_{T,R}$ nell'Eq. (3.5) o nell'Eq. (3.7), e ν_{TT} dalla formula data dal noto Compliance Averaging Model [83]:

$$\frac{\nu_{TT}}{E_T} = \left(\frac{\nu_{TT}^{(f)}}{E_T^{(f)}} \right) V_f + \left(\frac{\nu_m}{E_m} \right) V_m \quad (3.27)$$

riscrivendo l'Eq. (3.26) come:

$$\dot{\sigma}'_{T,R} = -\frac{\sigma_{T,R}}{\nu_{TT}} = -\frac{1}{E_T \frac{\nu_{TT}^{(f)} V_f}{E_T^{(f)}} + E_T \frac{\nu_m V_m}{E_m}} \begin{cases} \sigma_{m,R} \left(1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}} \right) \text{for } V_f \leq 0.6 \\ \sigma_{T,R}^{(f)} 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}} + E_m \varepsilon_{T,R} \left(1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}} \right) \text{for } V_f > 0.6 \end{cases} \quad (3.28)$$

Il coefficiente di Poisson incognito $\nu_{TT}^{(f)}$ può essere calcolato risolvendo le equazioni per questo parametro; ad esempio, risolvendo l'Eq. (3.29) per il caso meglio condizionato della lamina biocomposita avente $V_f = 0.7$, a cui corrisponde il valore sperimentale $\sigma'_{T,R} = 19.55$ MPa (prova di compressione), si calcola:

$$\nu_{TT}^{(f)} = 0.21 \quad (3.30)$$

È interessante notare come questo valore sia molto vicino al coefficiente di Poisson trasversale di varie fibre anisotrope e isotrope, come la fibra di Kevlar con $\nu_{TT}^{(f)} = 0.24$ [70] la fibra di vetro avente comunemente $\nu_{TT}^{(f)} = 0.22$ [37,38]. La Fig. 3.12 mostra la resistenza a compressione trasversale $\sigma'_{T,R}$ rilevata sperimentalmente variando V_f insieme alle curve che rappresentano l'Eq. (3.28) e l'Eq. (3.29). Si vede come la resistenza a compressione trasversale accuratamente approssimata da queste equazioni rispettivamente per $V_f \leq 0.6$ e per $V_f > 0.6$ (deviazioni sempre inferiori a circa l'8%). Inoltre, il confronto tra le Fig. 3.11 e 3.12 mostra che, per qualsiasi fissato valore di V_f la resistenza alla compressione longitudinale, che beneficia dell'elevata rigidezza

longitudine delle fibre, è sempre sensibilmente superiore di quella a compressione trasversale. Tuttavia, come la maggior parte dei compositi rinforzati con fibre sintetiche, quest'ultima assume valori (da 70 MPa a 20 MPa, vedi Fig. 3.12) che, per un fissato valore di V_f , sono 3 ÷ 4 volte superiori alla resistenza a trazione trasversale (da 20 MPa a 5 MPa, vedere Fig. 3.5a).

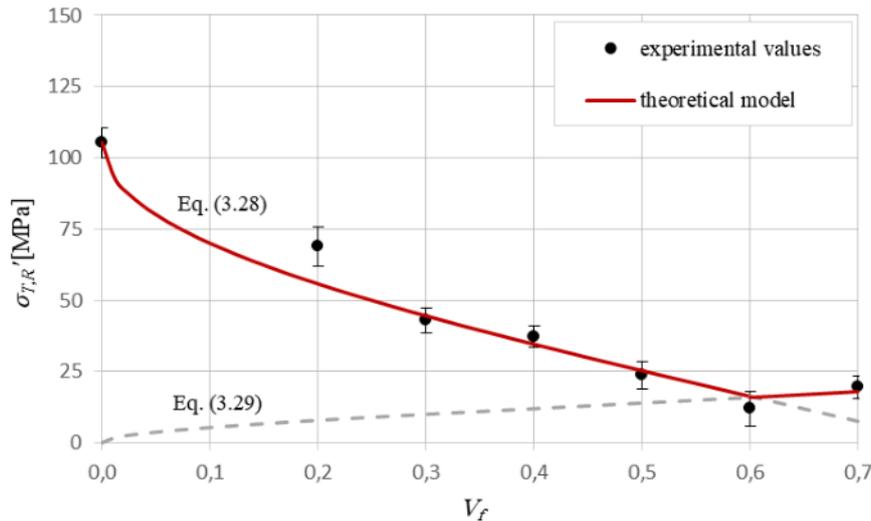


Fig. 3.12 Resistenza a compressione trasversale al variare di V_f e modelli teorici dati dall'equazioni (3.28) e (3.29).

Per quanto riguarda il modulo di Young a compressione trasversale E'_T , l'evidenza sperimentale ha dimostrato che in pratica per qualsiasi valore di V_f esso coincide con quello a trazione, cioè $E'_T \approx E_T$. Di conseguenza, da tale risultato è possibile affermare che, analogamente al caso longitudinale, in pratica anche il modulo di Young a compressione trasversale della fibra è uguale a quello di trazione, cioè $E'_T(f) \approx E_T(f)$. Si può infine affermare che i risultati sperimentali hanno mostrato chiaramente l'elevata anisotropia della fibra di sisal in termini sia delle proprietà elastiche sia della resistenza meccanica, nonché della sua notevole influenza sul comportamento meccanico del corrispondente biocomposito unidirezionale ad alte prestazioni utilizzabile per la realizzazione di laminati green per pratiche applicazioni strutturali. Nel dettaglio, a causa dei fenomeni di splitting rilevati, le proprietà meccaniche trasversali e di taglio della fibra sono entrambe relativamente basse. Di conseguenza, ad eccezione del caso di trazione longitudinale in cui la lamina unidirezionale presenta elevate prestazioni meccaniche paragonabile a quelle di un GFRP, in tutte le altre condizioni di carico (compresa la

compressione longitudinale e trasversale) la sua resistenza è invece significativamente limitata dalla bassa resistenza allo splitting della fibra. Di conseguenza, se per una fissata condizione di carico il lay-out del biocomposito porta a meccanismi di danneggiamento trasversale o di taglio, allora è prevista una resistenza molto limitata. Ad esempio, questo è il caso dei comuni biocompositi a fibre corte random il cui processo di danneggiamento comporta sempre meccanismi di danno trasversale e/o di taglio. La bassa resistenza trasversale è una caratteristica comune delle fibre naturali, e questo spiega perché i diversi trattamenti superficiali delle fibre non portano ad apprezzabili miglioramenti di resistenza dei biocompositi.

3.6 Test di impatto a bassa velocità

La caratterizzazione all'impatto della lamina unidirezionale, è stata effettuata mediante prove "drop-weight", cioè attraverso basse velocità di impatto, ottenute utilizzando una macchina di prova Ceast Fractovis Plus, conforme allo standard ISO 6603-2 [84] e dotata di un sistema anti-rimbalzo. La macchina è dotata di un impattatore a punta emisferica con un diametro nominale di 20 mm (Fig. 3.13). Durante le prove, i provini sono stati semplicemente appoggiati su un anello metallico rigido (Fig. 3.13) avente un diametro interno di 40 mm.

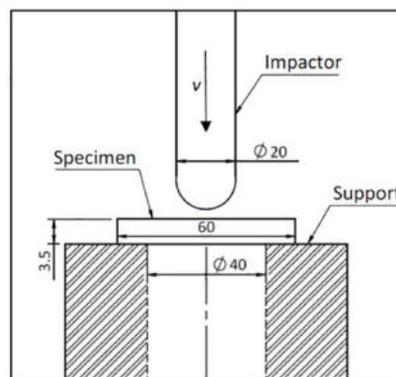


Fig. 3.13 Disegno schematico test di impatto.

I test d'impatto sono stati eseguiti utilizzando una massa battente di 6.5 kg utilizzando diversi valori dell'energia d'impatto E_i ottenuti variando l'altezza di caduta iniziale. In particolare, le prove sono state effettuate incrementando l'energia d'impatto fino ad osservare la completa penetrazione dell'intero provino; in pratica, per energie di impatto che vanno da 5 a 10 J, con corrispondenti velocità di impatto variabili da circa 1.25 a 3.00 m/s. La seguente figura mostra i risultati in termini delle curve $F_i(t)$ e $F_i(s)$ fornite dalla

prova di impatto del laminato biocomposito UD avente $V_f = 35\%$, 50% e 70% , effettuato utilizzando un'energia di impatto relativamente bassa $E_i = 10$ J, che provoca solo un danno parziale del laminato.

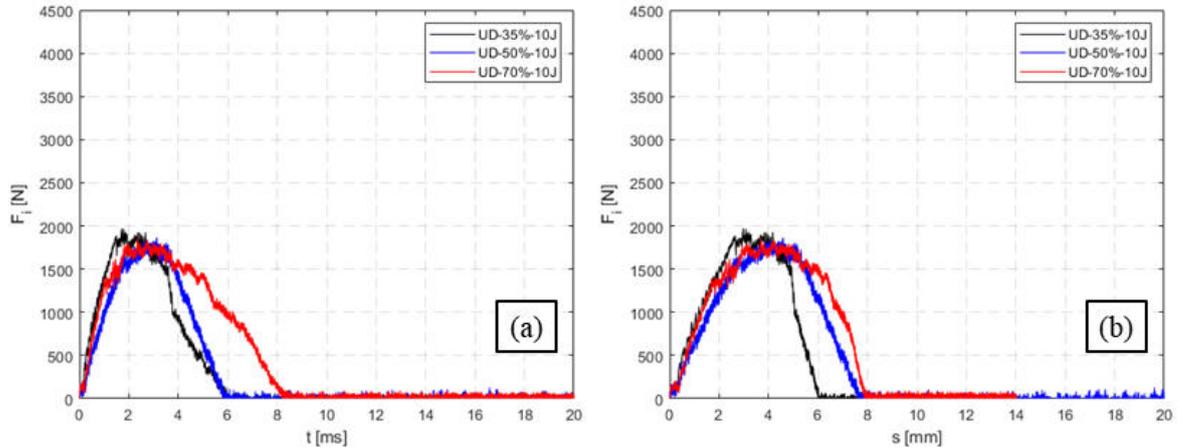


Fig. 3.14 Curve di impatto a 10 J dei biocompositi UD considerati:
(a) carico-tempo t , (b) carico-spostamento s .

La macchina di prova fornisce la forza d'impatto $F_i(t)$ esercitata dal percussore e applicata al provino durante la prova e il suo spostamento corrispondente $s(t)$ misurato dalla posizione iniziale dell'impatto; da tali misurazioni l'energia totale E_a assorbita dal provino e la possibile energia di ritorno elastico $E_{e,r}$, possono essere immediatamente calcolati integrando la curva forza-spostamento $F_i(s)$, le cui caratteristiche sono generalmente strettamente correlate al particolare materiale esaminato.

Le figure 3.15a e 3.15b mostrano le immagini dopo la prova di impatto dei provini aventi $V_f = 35\%$ e 70% rispettivamente. I tre diversi laminati biocompositi unidirezionali considerati con $V_f = 35\%$, 50% e 70% , sono stati testati con 3 distinti livelli di energia d'impatto $E_i = 5$ J, 7 J e 10 J. Sono stati ottenuti risultati qualitativamente simili per campioni con $V_f = 50\%$ che per semplicità non sono rappresentati in Fig. 3.15.

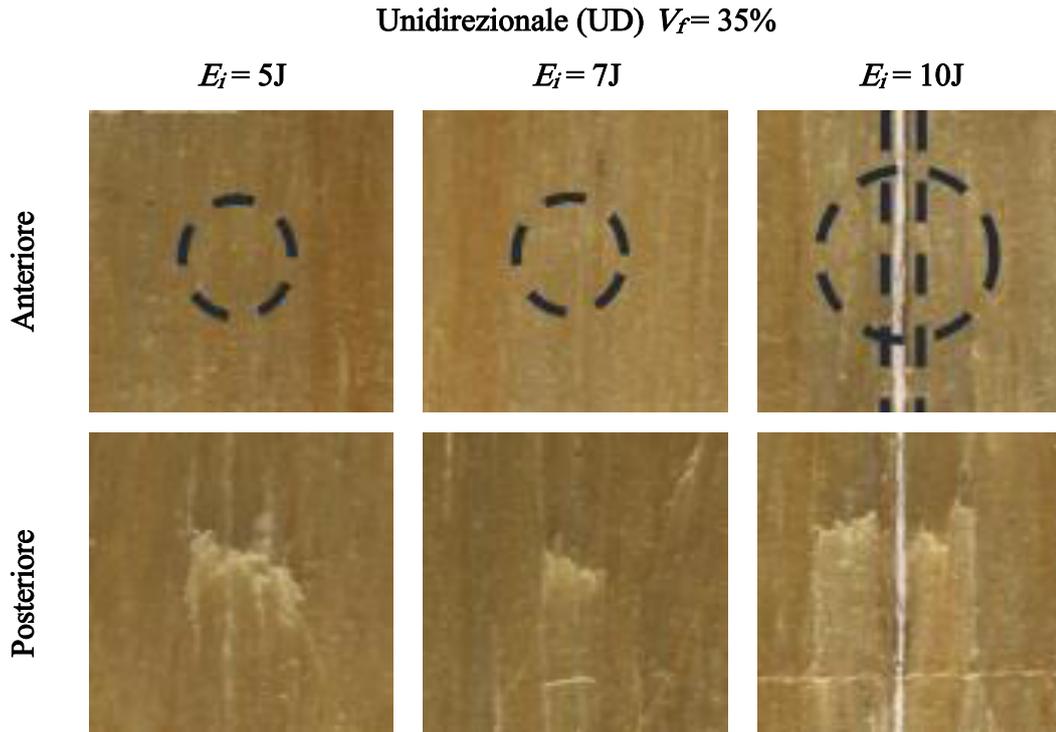


Fig. 3.15a Vista anteriore e posteriore dei provini UD $V_f=35\%$

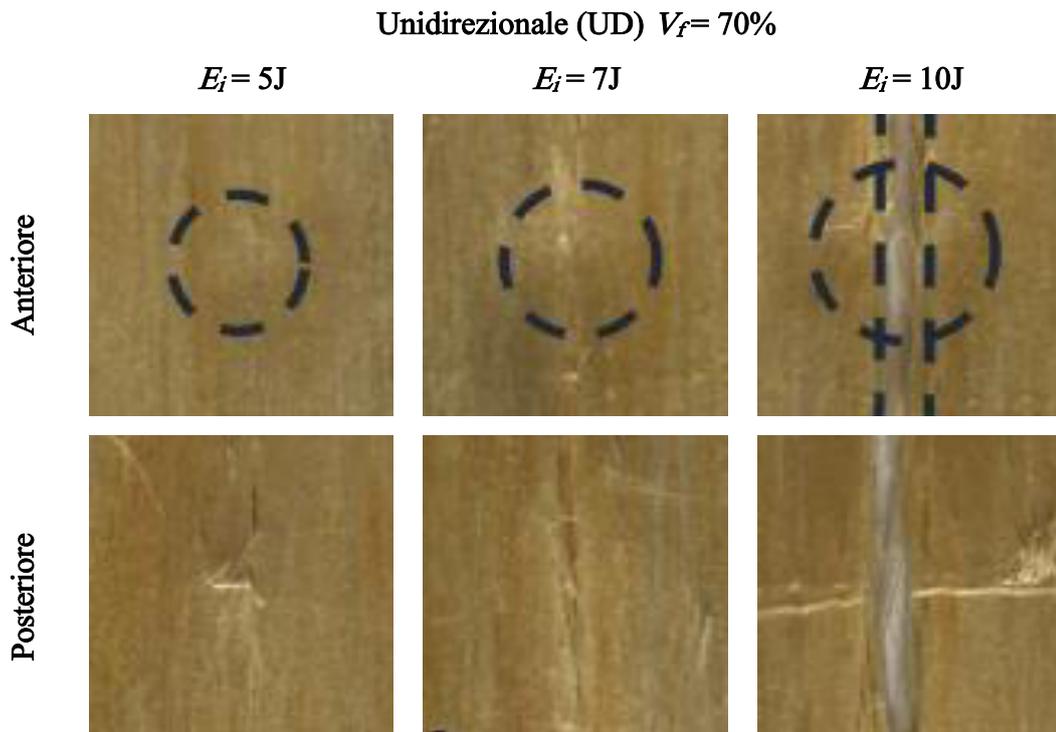


Fig. 3.15b Vista anteriore e posteriore dei provini UD $V_f=70\%$.

Da queste immagini si può osservare come per basse energie d'impatto il danno consiste nella classica rientranza superficiale la cui area S_D aumenta con l'energia d'impatto; per qualsiasi V_f il valore del cedimento completo dei provini UD si verifica sempre per un

energia d'impatto $E_i = 10$ J ed è sempre associato ad un particolare meccanismo di danneggiamento che non dà luogo alla classica perforazione ma ad una tipica rottura "trasversale" con superficie di frattura parallela alla direzione delle fibre; nel dettaglio tale superficie di frattura coinvolge sia la matrice, che collassa per trazione trasversale sia le fibre che cedono mediante splitting trasversale [48].

4 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DI BIOCOMPOSITI ANGLE-PLY RINFORZATI CON FIBRE LUNGHE DI SISAL

4.1 Test di trazione

Le prove di trazione sono state effettuate utilizzando una macchina prova materiali servo idraulica tipo MTS 810, dotata di un estensometro a coltelli avente base di misura di 25 mm. Dopo l'incollaggio di apposite tabs in alluminio in tutti i provini, sono stati eseguiti i tests in conformità alla norma ASTM D3039/D 3039M [68]. I biocompositi testati sono tutti costituiti da resina epossidica green rinforzata con fibre di agave con quattro diversi lay-up ciascuno avente tre diverse concentrazioni in volume di fibre come mostrato in tabella 4.1. Per ogni laminato biocomposito considerato, la seguente Tabella 4.1 mostra i valori medi di resistenza a trazione $\sigma_{L,R}$, deformazione di rottura a trazione $\epsilon_{L,R}$ e modulo di Young a trazione E_L . Dalla tabella 4.1 si osserva come le caratteristiche a trazione dei laminati BL, CP, QI obbediscono alla regola della miscela (ROM), cioè, aumentano quasi linearmente con V_f . Più nel dettaglio, i biocompositi BL, CP e QI mostrano una resistenza a trazione di 326.4 MPa, 275,3 MPa e 161,5 MPa rispettivamente per $V_f = 70\%$.

Tab. 4.1 Proprietà meccaniche a trazione dei biocompositi considerati.

Laminato	Nome	V_f [%]	$\sigma_{L,R}$ [MPa]	$\epsilon_{L,R}$ [%]	E_L [GPa]
Braided	BL	35	158.3	1.35	11
		50	223.4	1.50	15
		70	326.4	1.80	20
Cross-ply	CP	35	97.7	1.40	9
		50	145.5	1.70	12
		70	275.3	2.20	18
Quasi-isotropo	QI	35	79.8	0.80	7
		50	96.4	1.10	9
		70	161.5	1.82	13
Fibre discontinue	MAT	15	44.7	1.21	4
		30	51.2	1.25	6
		35	46.1	1.19	7

In altre parole, i laminati braided, cross-ply e quasi isotropi hanno una resistenza a trazione rispettivamente pari a circa 70%, 60% e 35% dell'unidirezionale (precedentemente testato). Come già evidenziato in [50], tali prestazioni meccaniche sono paragonabili a quelli di compositi simili rinforzati da fibre di vetro (che sono i compositi utilizzati nel 90% delle pratiche applicazioni strutturali); tenendo conto del basso peso specifico ($12.2 \div 13.5 \text{ kN/m}^3$), sempre inferiore a quello di qualsiasi materiale composito sintetico, tali biocompositi mostrano una resistenza specifica nell'intervallo $12 \div 35 \times 10^3 \text{ m}$, valore superiore a quello degli acciai comuni ($6 \div 11 \times 10^3 \text{ m}$) e delle leghe di alluminio ($15 \times 10^3 \text{ m}$) e paragonabile a quello dei buoni GFRP ($35 \times 10^3 \text{ m}$). A differenza dei precedenti laminati, la resistenza a trazione dei laminati MAT è una funzione non monotona di V_f con un valore massimo assoluto di 51,2 MPa per $V_f = 30\%$ (leggermente superiore a quello della sola matrice). Come è stato spiegato nel paragrafo 2.3, queste basse prestazioni dei biocompositi MAT sotto carico di trazione, sono dovute principalmente ai particolari meccanismi di danneggiamento che comportano prematuri fenomeni di rottura per trazione trasversale, tipicamente associati a bassa resistenza; l'andamento non monotono con V_f è legato invece al contatto diretto tra fibre adiacenti dato dall'elevata pressione esercitata durante la produzione. Nella seguente Figura 4.1 sono riportate le curve ottenute dalle cinque prove di trazione eseguite per biocompositi CP, BL, e QI per $V_f = 70\%$, a titolo di confronto vengono riportate anche quelle dei biocompositi unidirezionali. Tutte le curve presentano un comportamento elastico lineare fino alla rottura che, per il laminato unidirezionale (UD), avviene ad una tensione compresa tra circa 450 e 500 MPa (valore medio pari a 465 MPa), mentre per il laminato braided (BL), si presenta ad un valore di tensione inferiore di circa il 30% (tra circa 300 e 350 MPa) con un valore medio di 325 MPa. Ciò conferma come piccoli angoli di disallineamento delle fibre rispetto al carico riducano significativamente la resistenza a trazione del laminato a causa dell'avvio di meccanismi di danneggiamento da taglio primario che precedono la rottura delle fibre. Le curve di trazione relative ai laminati CP e QI evidenziano che il materiale presenta un comportamento elasto-plastico dopo una prima fase elastica lineare (rigidezza decrescente con il carico) fino alla rottura. Il valore di resistenza a trazione per questi tipi di laminati è significativamente inferiore rispetto al laminato unidirezionale, con diminuzioni di circa il 40% e circa il 65% rispettivamente per i laminati cross-ply e quasi-isotropi.

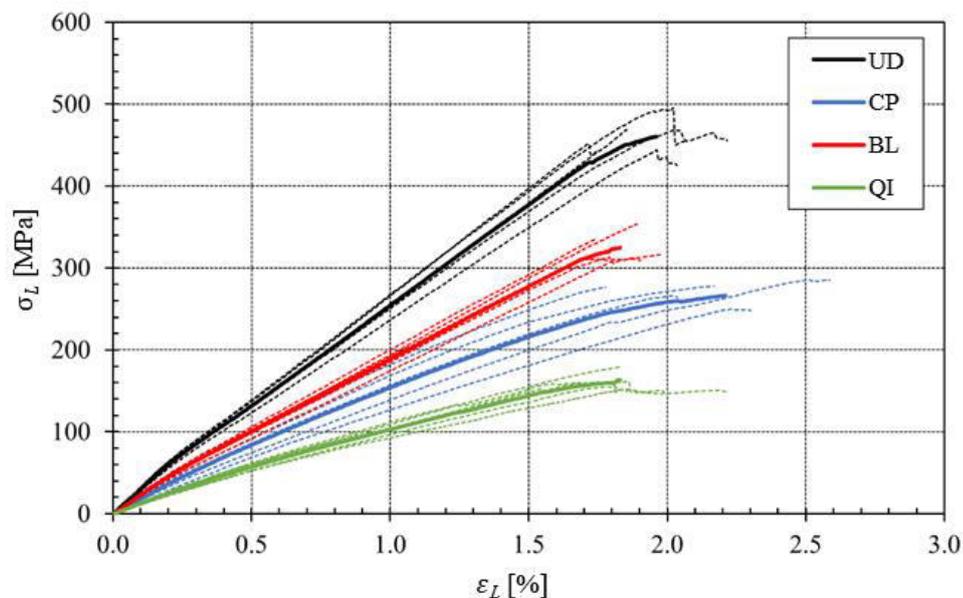


Fig. 4.1 Curve medie di trazione dei laminati biocompositi: unidirezionale (UD), cross-ply (CP), braided (BL) e quasi isotropo (QI).

Lo stesso andamento qualitativo è evidente per il valore del modulo di Young longitudinale, che, per il laminato unidirezionale, assume valori compresi tra 25 e 33 GPa (valore medio pari a circa 27 GPa), mentre per i laminati BL, CP e QI si riduce rispettivamente di circa il 20%, 40% e 60%. L'analisi delle deviazioni standard mostra che, tipicamente, la dispersione delle proprietà meccaniche di questi laminati è paragonabile a quella dei compositi rinforzati con fibre sintetiche e di altri materiali tecnici, in media intorno al 6%. I valori di scattering relativamente elevati (deviazioni standard di circa il 20% o superiori) riscontrati in letteratura nei test su singola fibra non vengono affatto rilevati. La seguente figura 4.2 mostra per ciascuno dei quattro laminati analizzati il danneggiamento osservato sperimentalmente al termine delle prove di trazione statica.



Figura 4.2 Immagini tipiche dei provini danneggiati dopo la prova di trazione dei vari laminati esaminati: unidirezionale (UD), braided (BL), cross-ply (CP) e quasi isotropo (QI).

In particolare, la Fig.4.2 mostra che il cedimento del biocomposito unidirezionale (UD) avviene a seguito della rottura delle fibre longitudinali preceduta dallo sviluppo di estesi fenomeni di debonding longitudinali che interessano l'intera lunghezza del provino e sono essenzialmente correlati a difetti della matrice che danno luogo a debonding secondario causato dalla propagazione di micro-cricche della matrice lungo l'interfaccia fibra/matrice. La Fig. 4.2 mostra che il danneggiamento dei provini BL si manifesta a seguito di locali danneggiamenti a taglio della matrice tra le fibre orientate a $\pm 7.5^\circ$ e successiva rottura delle stesse. L'analisi delle zone danneggiate a trazione nei provini CP evidenzia che il danneggiamento avviene in modo progressivo con preliminare rottura della lamina trasversali con apprezzabili fenomeni di bridging del carico evidenziati dalla progressiva (e non discontinua) variazione della rigidità del laminato, e successiva rottura delle lamina longitudinali che avviene con meccanismi identici a quelli osservati per il laminato unidirezionale (debonding che precede la rottura delle fibre longitudinali). Anche il cedimento a trazione del laminato quasi-isotropo (QI), si verifica a seguito del preliminare cedimento delle lamina trasversali e quindi delle lamina a $\pm 45^\circ$, seguito dalla rottura delle fibre allineate con il carico.

4.2 Test di impatto a bassa velocità

La caratterizzazione d'impatto dei biocompositi considerati, è stata effettuata mediante prove "drop-weight" con la stessa procedura e la stessa macchina di prova utilizzata per la lamina unidirezionale mostrata al paragrafo 3.6. I biocompositi testati sono tutti costituiti da resina epossidica green rinforzata con fibre di agave con tre diversi lay-up: cross-ply (CP), quasi-isotropo (QI) e fibre discontinue (MAT) ciascuno avente due diverse concentrazioni in volume di fibre $V_f = 35\%$ e 70% . La seguente figura mostra i

risultati in termini di curve carico-tempo $F_i(t)$ e carico spostamento $F_i(s)$ fornite dalla prova di impatto del laminato biocomposito QI avente $V_f = 35\%$, effettuata utilizzando un'energia di impatto relativamente bassa $E_i = 10$ J, che provoca solo un danno parziale del laminato.

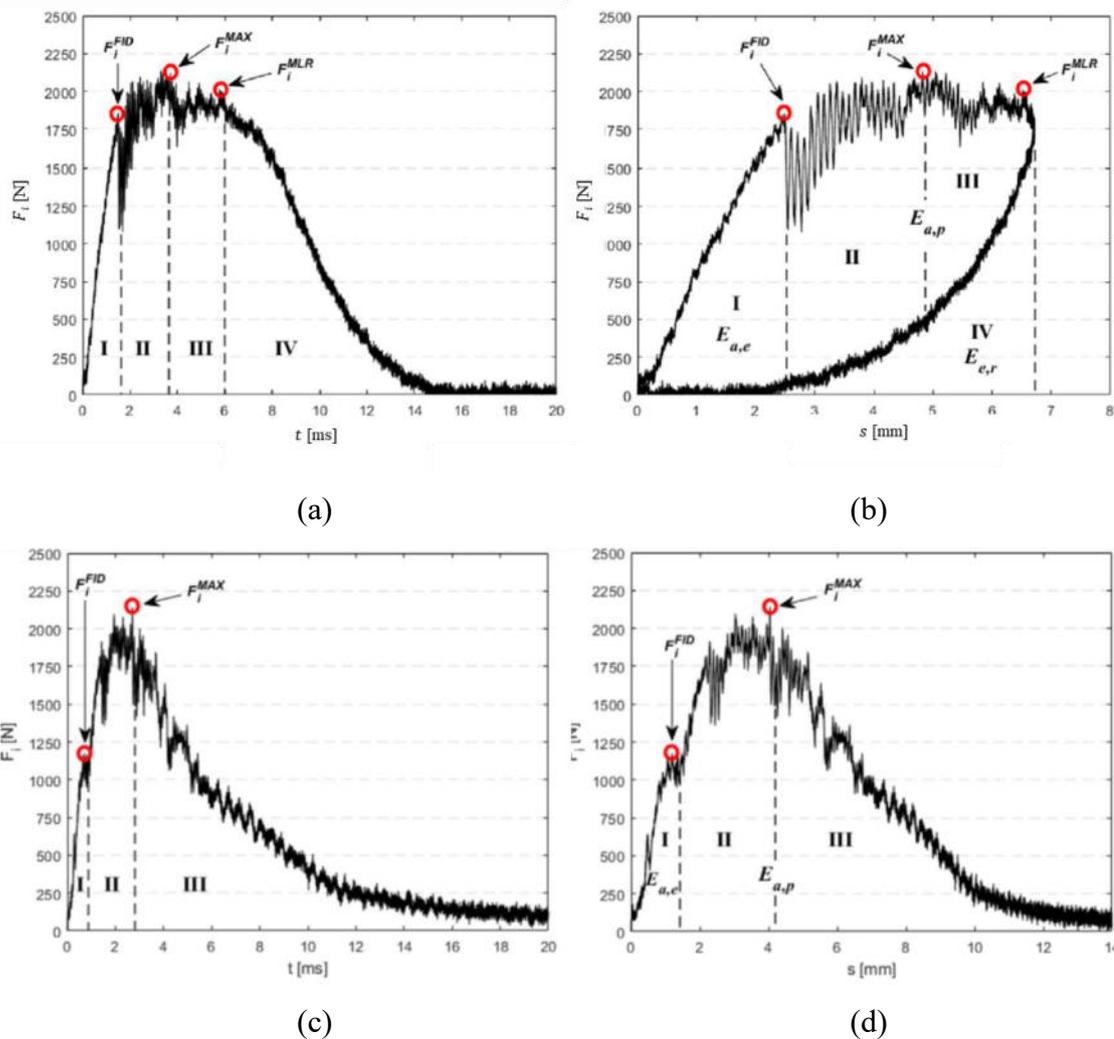


Fig. 4.3 (a) Curva $F_i(t)$ e (b) curva $F_i(s)$ del biocomposito QI con $V_f = 35\%$ ed $E_i = 10$ J, (c) curva $F_i(t)$ e (d) curva $F_i(s)$ del biocomposito CP con $V_f = 35\%$ ed $E_i = 20$ J.

In dettaglio, dalla curva forza-tempo $F_i(t)$ (vedi Fig. 4.3a) è possibile individuare tre parametri caratteristici quali: 1) la prima forza di danneggiamento all'impatto F_i^{FID} , che corrisponde al punto della curva dove si verifica la prima brusca riduzione del carico con successiva ripresa, 2) la forza di picco o forza di impatto massima F_i^{MAX} , e 3) la forza di riduzione del carico monotono F_i^{MLR} , che corrisponde al punto in cui la curva diventa decrescente in modo monotono. In caso di danneggiamento parziale dei campioni esaminati (assenza di perforazione completa), come nel caso esaminato, quest'ultimo

punto caratteristico corrisponde in pratica al punto di inizio del ritorno elastico. Perciò, nel diagramma della curva $F_i(t)$ è possibile individuare quattro differenti zone: zona I compresa tra l'origine ed la prima forza di danneggiamento all'impatto F_i^{FID} , corrispondente al comportamento elastico del materiale, zona II compreso tra F_i^{FID} e F_i^{MAX} , corrispondente al progressivo danno elasto-plastico fino al raggiungimento della forza massima, zona III compreso tra F_i^{MAX} e F_i^{MLR} , corrispondente al successivo danno elasto-plastico dopo F_i^{MAX} e la zona IV oltre F_i^{MLR} , che corrisponde al ritorno elastico del provino. È importante osservare come in questo caso (provini QI) la deviazione dal comportamento lineare si verifica per una forza di impatto relativamente elevata, pari a circa l'85-90% del carico massimo. Questi valori caratteristici della forza e le relative zone sopra definite, possono essere rilevate anche nel grafico della curva $F_i(s)$ riportata in Fig. 4.3b, le cui aree corrispondono a valori energetici caratteristici. Innanzitutto, va notato come nel caso esaminato di danno parziale, il diagramma ha una caratteristica forma chiusa, e l'integrale chiuso rappresenta l'energia totale E_a assorbita dal provino, cioè l'energia dissipata attraverso i peculiari meccanismi danneggiamento. In particolare, l'area corrispondente alla zona I rappresenta l'energia $E_{a,e}$ assorbita dal provino in fase elastica, l'area corrispondente alle zone II + III rappresenta l'energia $E_{a,p}$ dissipata attraverso processi di danneggiamento elastoplastico, mentre l'area corrispondente alla zona IV rappresenta l'energia $E_{e,r}$ associata al ritorno elastico del provino. In termini quantitativi, l'energia $E_{a,e}$ assorbita in fase elastica è pari a circa il 25% dell'energia d'impatto, l'energia $E_{a,p}$ dissipata nella fase elasto-plastica è uguale a circa il 50% dell'energia d'impatto (circa il doppio di quella elastica), mentre l'energia $E_{e,r}$ che caratterizza il ritorno elastico del provino, rappresenta anche circa il 25% dell'energia d'impatto. Pertanto, l'energia totale assorbita E_a (circa 7.5 J) è pari al 75% dell'energia d'impatto (10 J). In caso di danneggiamento completo del provino (perforazione completa del provino) gli andamenti dei diagrammi $F_i(t)$ e $F_i(s)$ differiscono da quelli sopra riportati in questo caso, infatti, il ritorno elastico diventa trascurabile o nullo e F_i^{MAX} coincide in pratica con F_i^{MLR} , vedi Fig. 4.3c e Fig. 4.3d.

4.2.1 Valutazione del danneggiamento

Le prove di impatto effettuate su laminati biocompositi CP hanno dimostrato che per $V_f = 35\%$ la penetrazione completa (perforazione) si ottiene utilizzando un'energia d'impatto $E_i = 20$ J, mentre per $V_f = 50\%$ e $V_f = 70\%$ si ottiene rispettivamente $E_i = 25$ J e 30 J (vedi Fig. 4.4a e 4.4b riguardanti i due casi estremi $V_f = 35\%$ e 70%).

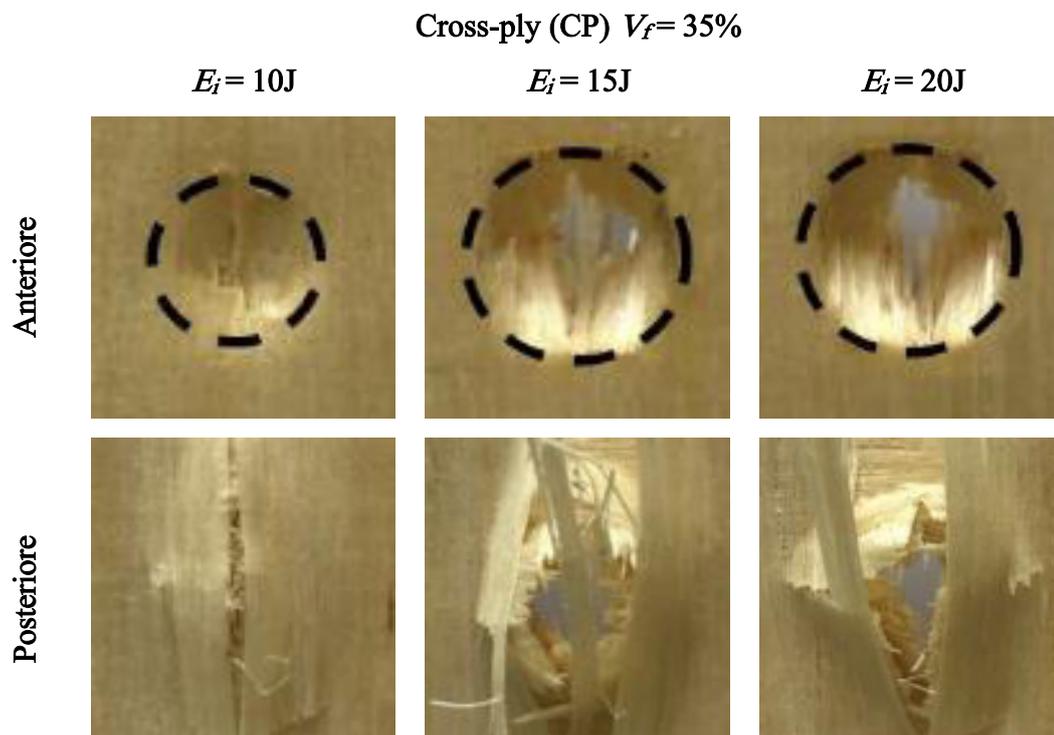


Fig. 4.4a Vista anteriore e posteriore dei provini CP con $V_f = 35\%$.

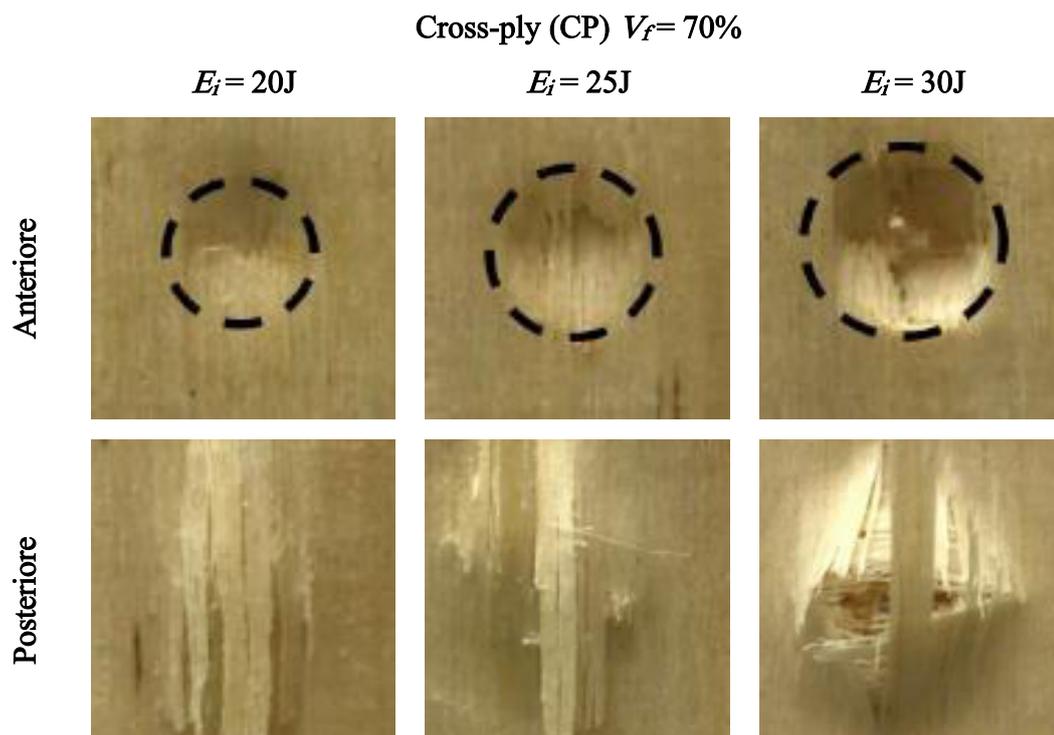


Fig. 4.4b Vista anteriore e posteriore dei provini CP con $V_f = 70\%$.

Come si può osservare dalla faccia “posteriore” delle Fig. 4.4a e 4.4b, per questi laminati la perforazione comporta la rottura delle fibre per trazione longitudinale e collasso della matrice dovuto a sollecitazioni di taglio associate alla delaminazione interlaminare. Nel dettaglio, l’evidenza sperimentale dimostra che la zona danneggiata della superficie “anteriore” ha la forma circolare dell’impattatore con diametro che tende a quello dell’impattatore quando la penetrazione tende alla perforazione completa. Appare molto diverso invece il danneggiamento della superficie “posteriore” che presenta una forma irregolare con dimensione superiore al diametro dell’impattatore; questo, è tipicamente caratterizzato da significativi fenomeni di delaminazione interlaminare. Le prove di impatto eseguite sui laminati biocompositi quasi isotropi hanno dimostrato che la perforazione di tali laminati avviene per le stesse energie di impatto precedentemente rilevate per i laminati CP (20 J, 25 J e 30 J per $V_f = 35\%$, 50% e 70% rispettivamente), come mostrato nelle Fig. 4.5a e 4.5b per quanto riguarda i due casi estremi $V_f = 35\%$ e 70%.

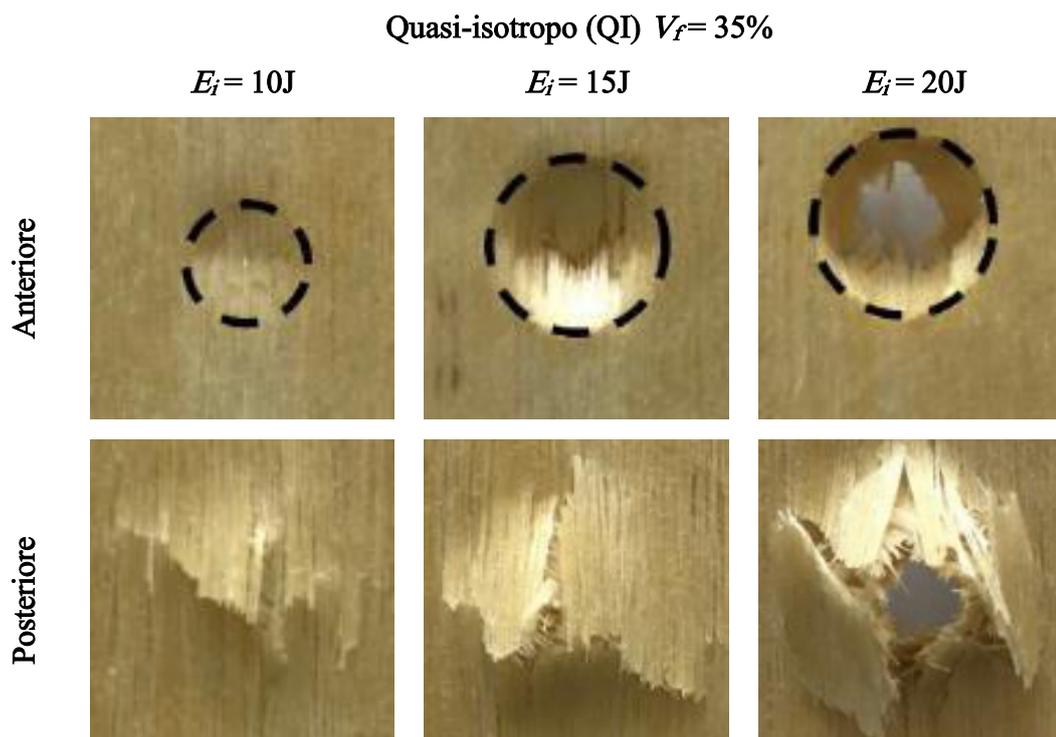


Fig. 4.5a Vista anteriore e posteriore dei provini QI con $V_f = 35\%$.

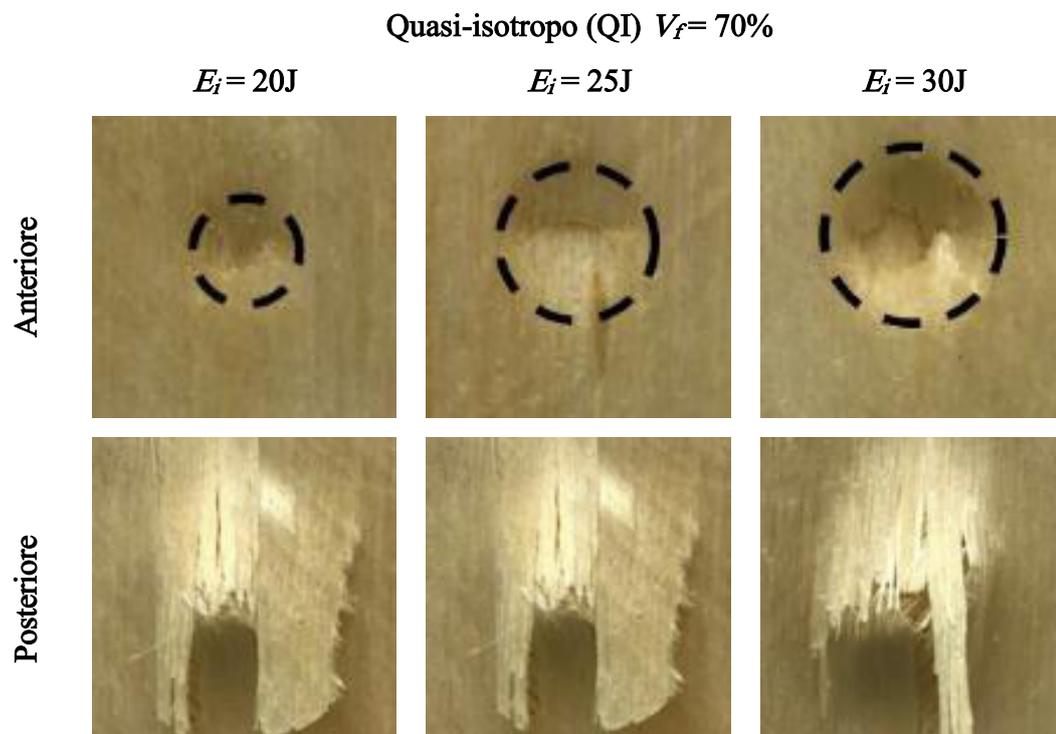


Fig. 4.5b Vista anteriore e posteriore dei provini QI con $V_f = 70\%$.

Simili sono anche i principali processi di danneggiamento osservati: cedimento delle fibre per trazione longitudinale e collasso della matrice a taglio associato alla delaminazione

interlaminare. Anche in questo caso, la zona danneggiata della superficie anteriore ha la forma circolare del pattatore, mentre la zona danneggiata della superficie posteriore appare caratterizzata da una forma irregolare con dimensione superiore a quella dell'impattatore, con evidenti fenomeni di delaminazione.

In fine, l'evidenza sperimentale ha dimostrato che la completa penetrazione (perforazione) dei biocompositi MAT con $V_f = 15\%$ e 35% è data da un'energia d'impatto $E_i = 10$ J, mentre per $V_f = 30\%$ è necessaria un'energia d'impatto $E_i = 15$ J. In altre parole, si vede come la resistenza all'impatto aumenta solo con la frazione volumetrica della fibra fino a $V_f = 30\%$, mentre diminuisce per $V_f > 30\%$. Questo particolare comportamento non monotono è simile a quanto già osservato per questi biocompositi nelle prove preliminari di trazione: sotto condizioni statiche la resistenza a trazione di tali biocompositi MAT ha un trend non monotono e la forza massima corrisponde a $V_f = 30\%$ (vedi Tabella 4.1). Questo comportamento è dovuto all'elevata pressione necessaria per lo stampaggio utilizzata per ottenere i biocompositi MAT con $V_f > 30\%$, ciò determina il contatto diretto delle fibre (senza matrice interposta) che corrisponde alla formazione di fessurazioni all'interfaccia fibra/fibra, con conseguente significativa riduzione della resistenza meccanica dovuta a prematuri meccanismi di danneggiamento relativi alla propagazione di tali cricche.

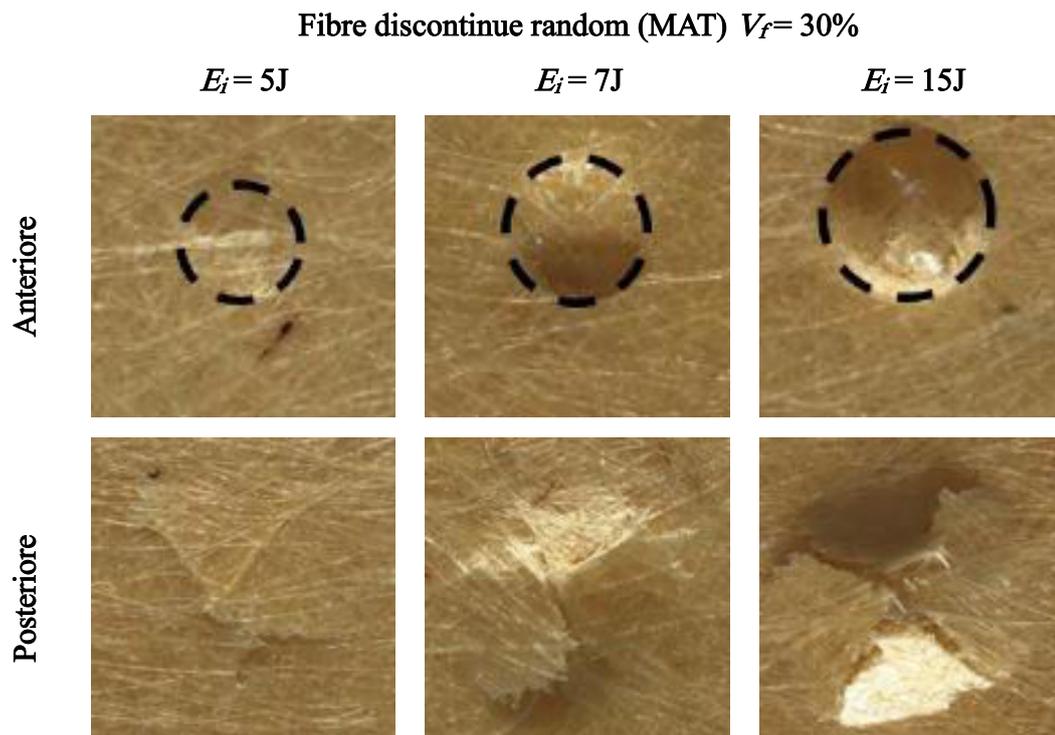


Fig. 4.6a Vista anteriore e posteriore dei provini MAT con $V_f=30\%$.

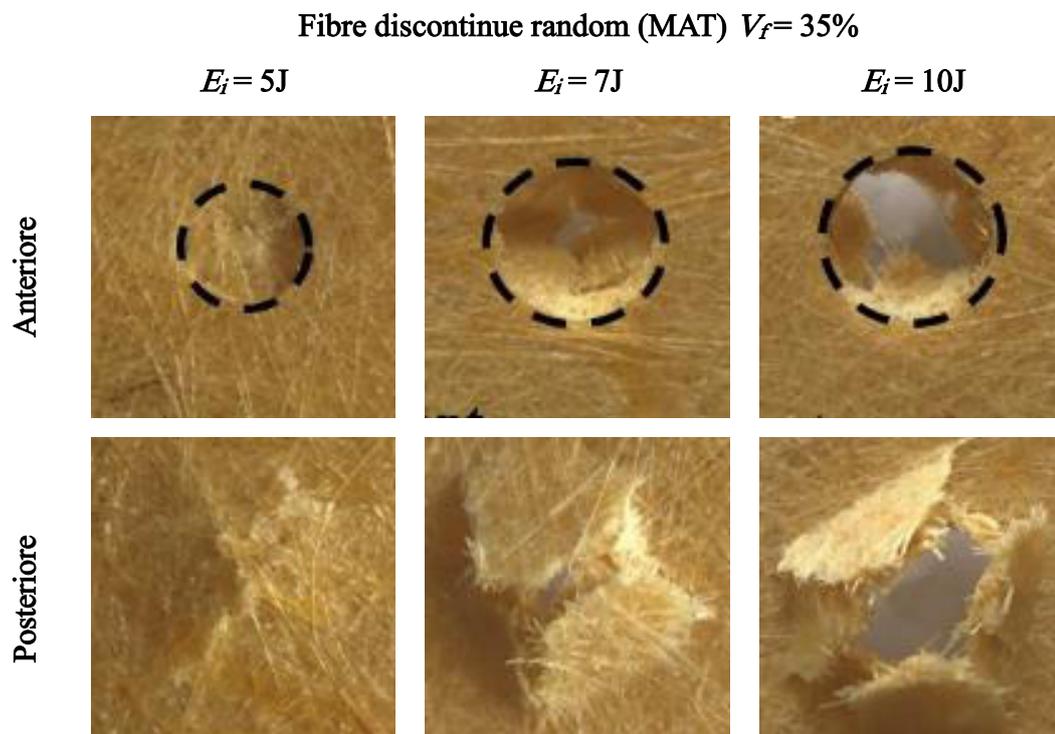


Fig. 4.6b Vista anteriore e posteriore dei provini MAT con $V_f=35\%$.

Per i biocompositi MAT esaminati la massima resistenza all'impatto corrisponde al laminato avente $V_f = 30\%$ che presenta un assorbimento energetico totale di 13.9 J. In termini di processi di danneggiamento (vedi Fig. 4.6a e 4.6b), analogamente a quanto è già stato osservato nel caso statico, l'analisi sperimentale mostra che anche sotto carico d'impatto si verifica un danneggiamento locale dei biocompositi MAT che comporta un processo misto costituito da 4 diversi fenomeni: (a) rottura per trazione delle fibre longitudinali (localmente allineate con la massima sollecitazione di trazione), (b) collasso della matrice sotto sollecitazione di trazione, (c) pull-out secondario (riguardante le fibre non allineate con lo sforzo di trazione locale massimo) e (d) fenomeni di spaccatura (splitting) delle fibre trasversali (fibre parallele alla frattura superficiale locale).

Tenendo conto dei meccanismi di danneggiamento così particolari, è possibile affermare che, come è stato proposto in [7] riguardo alla resistenza a trazione dei biocompositi a fibra corta, la resistenza all'impatto dei biocompositi MAT aventi $V_f \leq 30\%$ può essere stimata con precisione considerando un modello quasi isotropo $[0/\pm 60]$. Nel dettaglio, considerando che in tale modello la formazione di una frattura superficiale in una generica direzione corrisponde in pratica a: 1) rottura a trazione delle fibre ortogonali alla superficie di frattura (1/3 delle fibre totali); 2) parziale sfilamento di circa 1/2 delle fibre ortogonali alla superficie di frattura (1/6 delle fibre totali); 3) cedimento per splitting delle fibre non allineate alla superficie di frattura (2/3 delle fibre totali); 4) rottura per trazione della matrice; utilizzando i valori energetici specifici $E_f^{(sp)}$, $E_f^{(te)}$, $E_m^{(te)}$ sopra determinati per gli stessi meccanismi di danneggiamento osservati nei laminati unidirezionali (rottura della fibra per splitting e rottura della matrice per trazione) e laminati angle-ply (rottura della fibra per trazione longitudinale), e indicando con $E_f^{(pu)}$ l'energia specifica associata al pull-out, si può scrivere la seguente equazione di bilancio energetico:

$$E_s = \frac{1}{3} E_f^{(te)} V_f + \frac{1}{6} E_f^{(pu)} V_f + \frac{2}{3} E_f^{(sp)} V_f + E_m^{(te)} (1 - V_f) \quad (4.1)$$

Il valore sconosciuto di $E_f^{(pu)}$ può essere determinato adattando il modello lineare proposto dall'Eq. (4.1) con i valori sperimentali di E_s riportati nella tabella 4.2 per $V_f = 15\%$ e 30% , nonché il valore dell'energia $E_m^{(te)} = 1.79$ J assorbito dalla matrice durante il danneggiamento a trazione (sopra ottenuto dal test di impatto dei biocompositi UD, che rappresenta anche la resistenza all'impatto di un biocomposito MAT quando V_f tende a zero, vedere Fig. 4.7); ovvero:

$$E_f^{(pu)} = 97.26 \text{ J} \quad (4.2)$$

Come è stato notato da altri autori in [85, 86], l'energia $E_f^{(pu)}$ assorbita dal pull-out delle fibre è superiore all'energia $E_f^{(te)} = 42.29 \text{ J}$ assorbita dalla stessa fibra per rottura a trazione longitudinale. La Fig. 4.7 mostra il confronto tra la resistenza all'impatto prevista dal modello quasi isotropo proposto Eq. (4.1) con quello dei dati sperimentale dove si riscontra un buon accordo per $V_f \leq 30\%$. Pertanto, tale modello può essere utilizzato vantaggiosamente in fase di progettazione per determinare la resistenza all'impatto dei biocompositi MAT di buona qualità rinforzati da fibre di sisal.

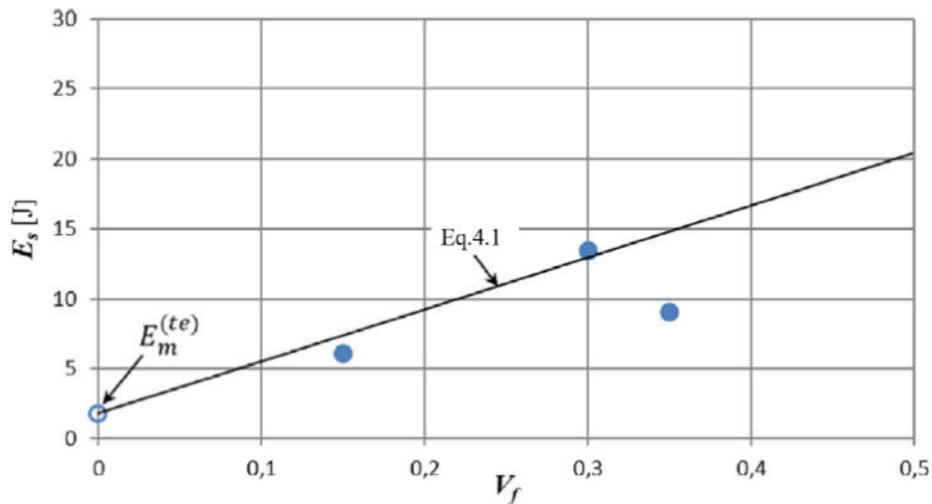


Fig. 4.7 Resistenza all'impatto dei biocompositi MAT al variare di V_f e modello teorico proposto per $V_f < 0.3$.

Il confronto dei risultati riportati in tabella 4.2 in termini di resistenza all'impatto per i vari biocompositi esaminati, mostra sinteticamente che i laminati biocompositi UD presentano prestazioni all'impatto inferiori che portano ad un valore massimo di $E_s \approx 10 \text{ J}$ per $V_f = 70\%$. Relativamente migliori sono le prestazioni esibite dai laminati MAT che raggiungono il massimo valore di $E_s = 13.9 \text{ J}$ per il valore ottimale di $V_f = 30\%$. Tuttavia, tali prestazioni all'impatto sono sensibilmente inferiori a quelle esibite dai laminati angolari (CP e QI), che raggiungono i valori massimi di $E_s \approx 30 \text{ J}$ per $V_f = 70\%$.

Tab. 4.2 Risultati delle prove di impatto con completa penetrazione dei provini.

Laminato	Nome	V_f	E_i	E_s	$E_{s,e}$	$E_{s,p}$	F_i^{FID}	F_i^{MAX}
		[%]	[J]	[J]	[J]	[J]	[N]	[N]
Unidirezionale	UD	35	10	7.3	2.7	4.6	1885	2150
		50	10	7.9	2.4	5.5	1670	1860
		70	1	9.7	1.9	7.8	1590	1900
Cross-ply	CP	35	20	16.1	1.2	14.9	1175	2140
		50	25	24.8	2.4	22.6	1470	3270
		70	30	29.9	7.8	22.8	2825	3550
Quasi-isotropo	QI	35	20	18.9	3.2	15.7	1850	2180
		50	25	24.9	8.7	16.3	2800	3350
		70	30	29.8	10.8	19.2	3350	4300
Fibre discontinue	MAT	15	10	6.1	0.5	5.6	490	810
		30	15	13.9	0.9	13.0	1135	1630
		35	10	9.1	0.6	8.5	685	1160

In termini di forza di danneggiamento da primo impatto F_i^{FID} , i laminati UD mostrano prestazioni sempre migliori rispetto ai laminati MAT, e inoltre migliori dei laminati CP per $V_f \leq 50\%$. Tuttavia, per qualsiasi valore di V_f i valori più alti di F_i^{FID} sono presentati sempre dal lay-up QI, ovvero il miglior lay-up da utilizzare per la produzione di componenti leggeri e green sottoposti a carico d'urto, perché mostra sia la massima forza d'urto sia la massima forza di danneggiamento da primo impatto.

4.2.2 Confronto con i risultati di letteratura

Per confrontare le prestazioni di impatto dei biocompositi analizzati con quelli di altri biocompositi e compositi rinforzati da fibre sintetiche, i principali risultati disponibili in letteratura per tali materiali, sono stati riportati nei seguenti grafici a barre. Dall'analisi di tali dati si osserva innanzitutto come la resistenza specifica all'urto dei materiali riportati in letteratura varia in un ampio intervallo, dal valore minimo di $1690 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$ di un biocomposito CP ibrido con resina in poliestere rinforzato da fibre di juta/vetro, fino al valore massimo di $7290 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$ di un composito QI ibrido con resina epossidica rinforzato da fibre di kevlar/carbonio.

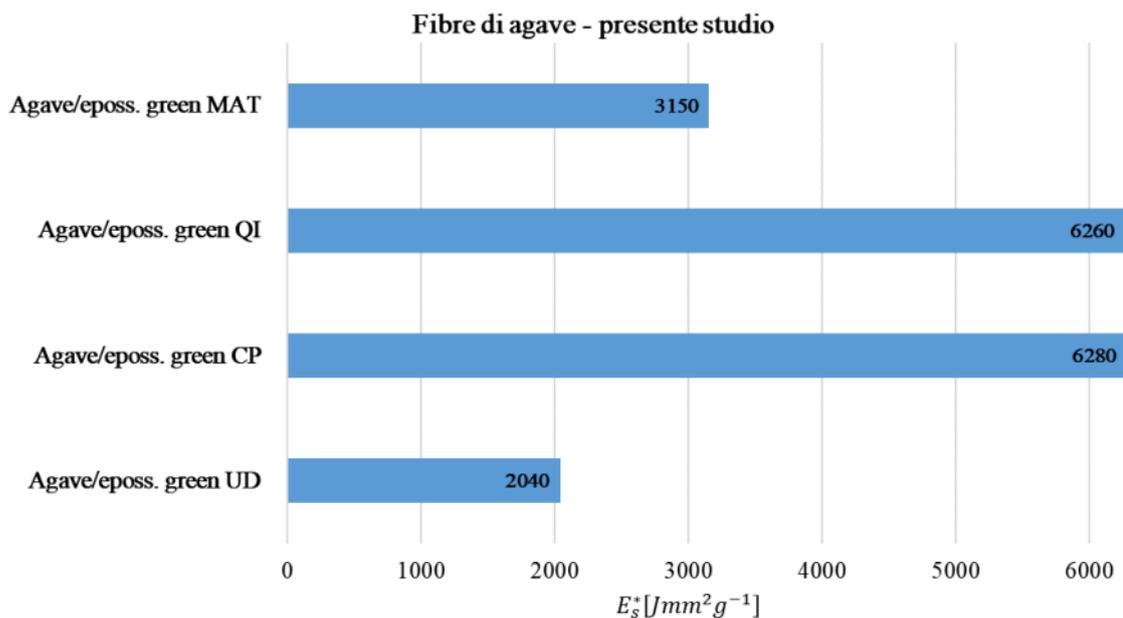


Fig. 4.8 Confronto della resistenza all'impatto specifica dei biocompositi esaminati.

In particolare, dalla figura 4.8 si vede come i biocompositi rinforzati dalle fibre di sisal considerati nel presente studio, mostrano una resistenza all'urto specifica di $2040 J mm^2 g^{-1}$ per il biocomposito UD con $V_f = 70\%$, $3150 J mm^2 g^{-1}$ per il biocomposito MAT con $V_f = 30\%$ e circa $6300 J mm^2 g^{-1}$ per i biocompositi (CP e QI) con $V_f = 70\%$.

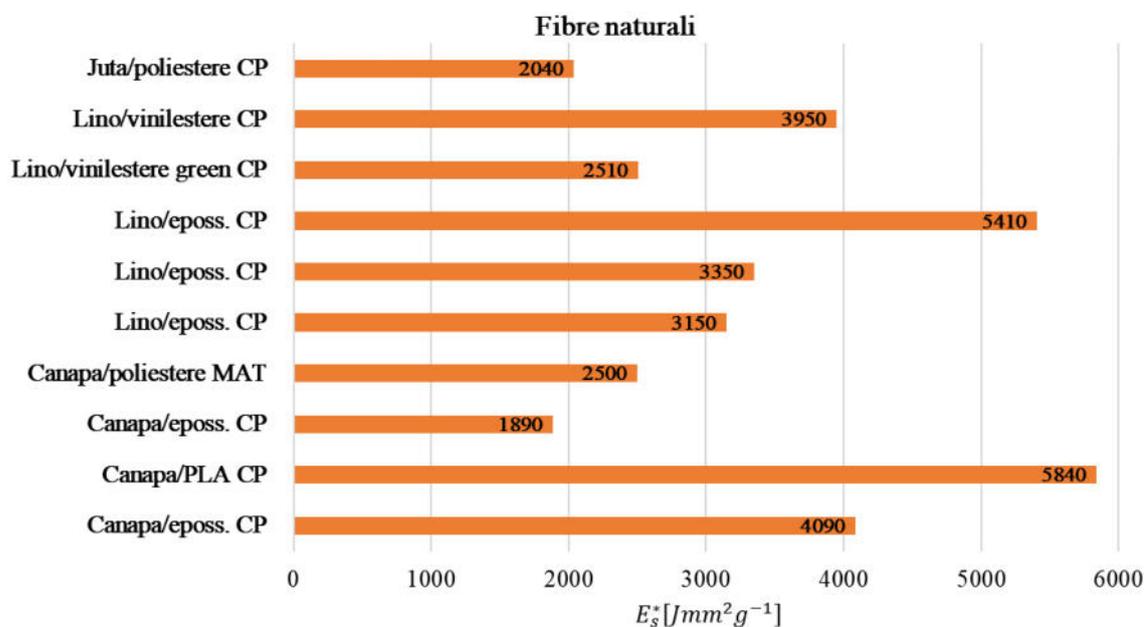


Fig. 4.9 Confronto della resistenza all'impatto specifica dei biocompositi riportati in letteratura.

I biocompositi rinforzati con altre fibre naturali (lino, canapa, iuta), comunemente prodotti con tessuti CP con $V_f = 20\% \div 60\%$, mostrano resistenza specifica all'urto

comprese tra $1890 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$ (canapa/resina epossidica) e $5840 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$ (canapa/PLA), vedi figura 4.9 [87-95].

Per quanto riguarda i compositi tradizionali rinforzati con fibre sintetiche (Fig. 4.10), il GFRP mostra una resistenza specifica all'urto relativamente elevata, passando da 5420 a $6550 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$ passando dai laminati UD ai laminati CP più resistenti. Vengono visualizzati valori significativamente più bassi dai compositi CFRP, che variano tra $1910 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$ ($V_f \approx 30\%$) a $4120 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$ ($V_f \approx 60\%$). Valori superiori ai GFRP sono invece indicati dai compositi KFRP quasi isotropi con $V_f = 60\%$ ($7120 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$) [89, 92, 96-100].

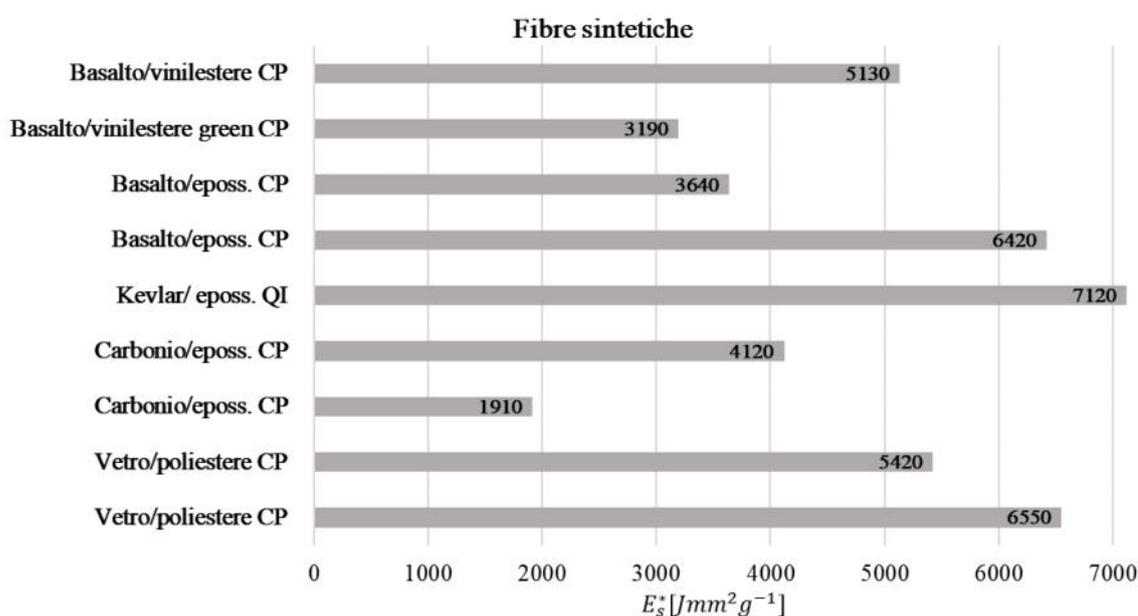


Fig. 4.10 Confronto della resistenza all'impatto specifica dei compositi rinforzati con fibre sintetiche riportati in letteratura.

Inoltre, i compositi rinforzati da fibre di basalto, solitamente realizzati da tessuti con $V_f = 30\% \div 50\%$, sono caratterizzati da una resistenza all'urto specifica rientrante nell'intervallo $3190 \div 6420 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$ [92,96,97].

Tuttavia, le migliori performance all'impatto corrispondono ai compositi ibridi QI rinforzati con fibre sintetiche, in cui il valore E_s^* varia nel campo $5450 \div 7290 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$ (Fig. 4.11) [99].

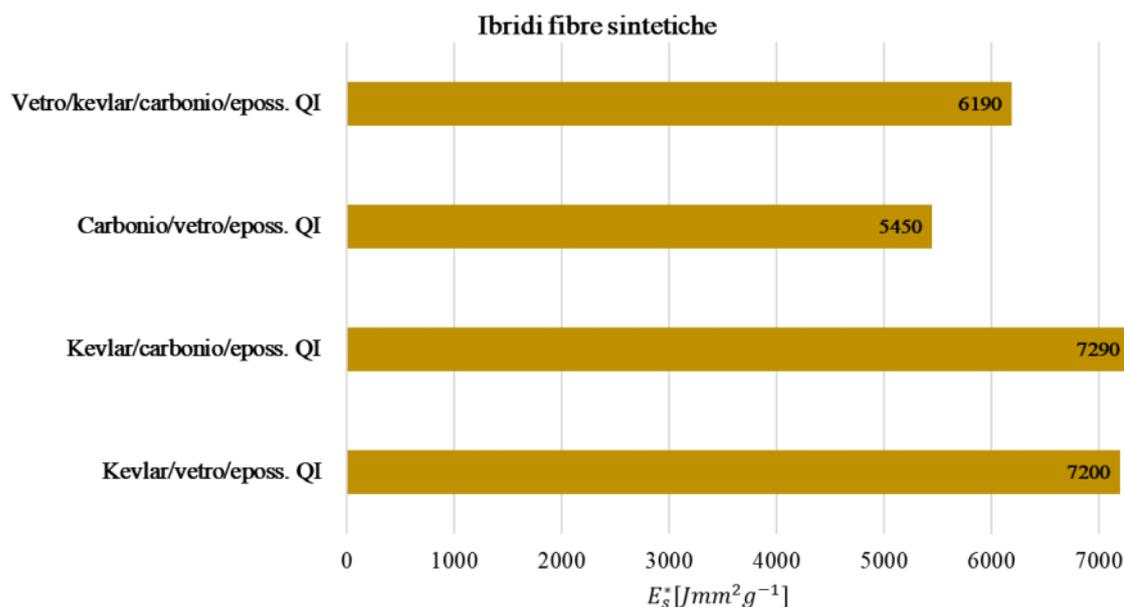


Fig. 4.11 Confronto della resistenza all'impatto specifica dei compositi ibridi rinforzati con fibre sintetiche riportati in letteratura.

Valori relativamente più bassi si riscontrano invece nei compositi ibridi rinforzati con fibre naturali e sintetiche in cui il valore E_s^* varia in un ampio intervallo compreso tra $1690 J mm^2 g^{-1}$ (juta/vetro-poliestere) e $6050 J mm^2 g^{-1}$ (lino/basalto/canapa-epossidica) (Fig. 4.12) [87-91,95,101].

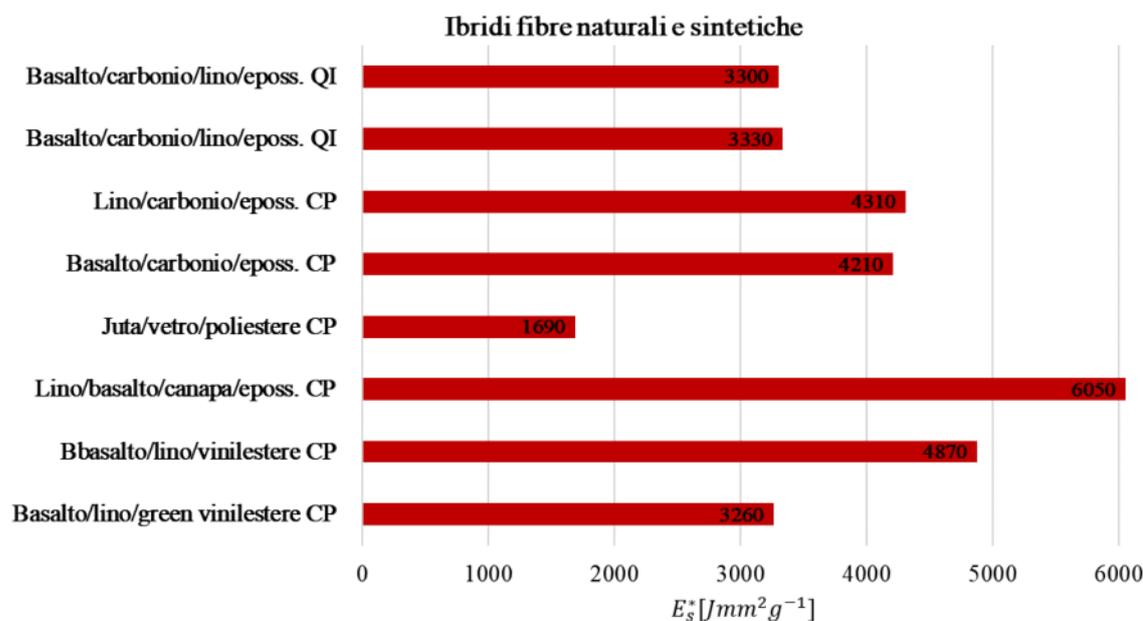


Fig. 4.12 Confronto della resistenza all'impatto specifica dei compositi ibridi rinforzati con fibre naturali e sintetiche riportati in letteratura.

In sintesi si può affermare che, fra i biocompositi esaminati, le migliori performance all'impatto sono mostrate dai biocompositi angle-ply (CP e QI) rinforzati da fibre di sisal con frazione volumetrica pari al 70%; la loro resistenza all'impatto specifica $E_s^* \approx 6300 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$ è in pratica: 1) più alta di quella ($E_s^* \approx 5840 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$) del miglior biocomposito riportati in letteratura (laminato CP rinforzato con fibre di canapa); 2) paragonabile a quella del miglior GFRP ($E_s^* \approx 6550 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$), così come quella dei compositi rinforzati con fibre di basalto ($E_s^* \approx 6420 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$), e del composito ibrido ternario kevlar carbonio vetro ($E_s^* \approx 6190 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$); 3) sensibilmente superiore (+15 ÷ 50%) a quella dei migliori CFRP ($E_s^* \approx 4120 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$) e dei compositi ibridi carbonio-vetro ($E_s^* \approx 5450 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$); 4) leggermente inferiore (-14% circa) a quello del composito ibrido kevlar-vetro ($E_s^* \approx 7200 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$) e compositi kevlar-carbonio ($E_s^* \approx 7300 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$).

Tali risultati confermano le notevoli prestazioni all'impatto previste dai biocompositi rinforzati con fibra di sisal; quindi, è pienamente confermato che la struttura sub-fibrillare della fibra di sisal porta ad una buona resistenza all'urto, superiore a quella di altri biocompositi riportati in letteratura e paragonabili a quella dei compositi rinforzati con fibre sintetiche più inquinanti, costosi e pesanti.

4.3 Test di frattura translaminare

Tutte le prove sperimentali di frattura sono state effettuate utilizzando la configurazione “compact tension” (CT) considerata dalle norme ASTM E399 [102], E1820 [103] e D5045 [51]. Come è noto, i campioni CT sono i più utilizzati per l’analisi della frattura translaminare dei compositi [104-110], perché in generale assicurano una crescita della cricca stabile. Tuttavia, le prove sperimentali sono state effettuate considerando anche la norma ASTM E1922 [111] che fa specifico riferimento alla prova di frattura translaminare per i laminati compositi. Da ciascuno degli 8 pannelli di laminati biocompositi prodotti, sono stati tagliati 5 provini CT, ottenendo un totale di 40 campioni. La geometria dei provini, descritta in [112], è riportata in dettaglio in Fig. 4.13, mostra l’immagine di un campione cross-ply (CP70). In conformità con lo standard ASTM, la prima parte della fessura (avente lunghezza 30 mm) è stata ottenuta tramite una sega circolare con lama avente spessore di 4 mm, mentre la seconda parte adiacente all’apice della punta (avente lunghezza di 10 mm) è stata ottenuta con una speciale lama a rasoio con spessore di circa 0.2 mm. Come mostrato in Fig. 4.13, è stata incisa una vera e propria scala graduata su ciascun campione per misurare l’avanzamento della cricca mediante semplice osservazione fotografica. Sono stati testati quattro differenti laminati biocompositi costituiti da resina epossidica green rinforzata con fibre di agave con due diverse concentrazioni in volume $V_f = 35\%$ e $V_f = 70\%$, ciascuna avente diversi lay-up. In dettaglio, un laminato unidirezionale $[0_8]_s$ denominato UD, un laminato cross-ply $[(0/90)_4]_s$ denominato CP, un laminato angle-ply $[(\pm 45)_4]_s$ denominato AP e un laminato quasi isotropo $[(0/\pm 45/90)_2]_s$ denominato QI.

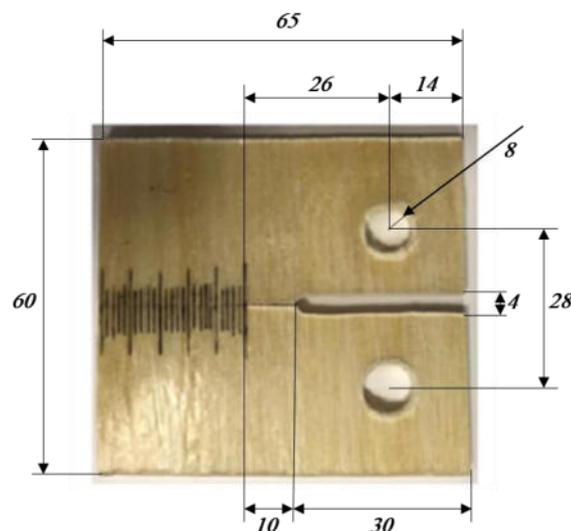


Fig. 4.13 Geometria del provino compact tension CP70 con relativa scala di misura incisa.

Tutte le prove di frattura translaminare sono state effettuate utilizzando una Macchina di prova INSTRON 3367 dotata di cella di carico da 30 kN. Ogni campione è stato strumentato da un estensometro INSTRON 2670 in grado di misurare l'apertura della bocca della cricca, ed è stato caricato in controllo di spostamento a una velocità di 0.5 mm/min, che garantisce il rispetto del limite di tempo di 100s necessario a raggiungere il carico massimo, prescritto dalla norma ASTM E1922 [111]. La crescita della cricca, nonché lo spostamento u tra i punti di applicazione del carico (ovvero lo spostamento tra i centri dei fori del campione, corrispondente ai centri dei bulloni utilizzati per collegare il provino con il sistema di applicazione del carico), sono stati monitorati da una Fotocamera NIKON D5100 con obiettivo AF-S VR Dx 18-55 mm che consente scatti multipli con frequenza costante di 1 Hz e che permette di registrare la crescita della cricca con una risoluzione spaziale effettiva di almeno 0,033 mm.

4.3.1 Simulazioni FEM

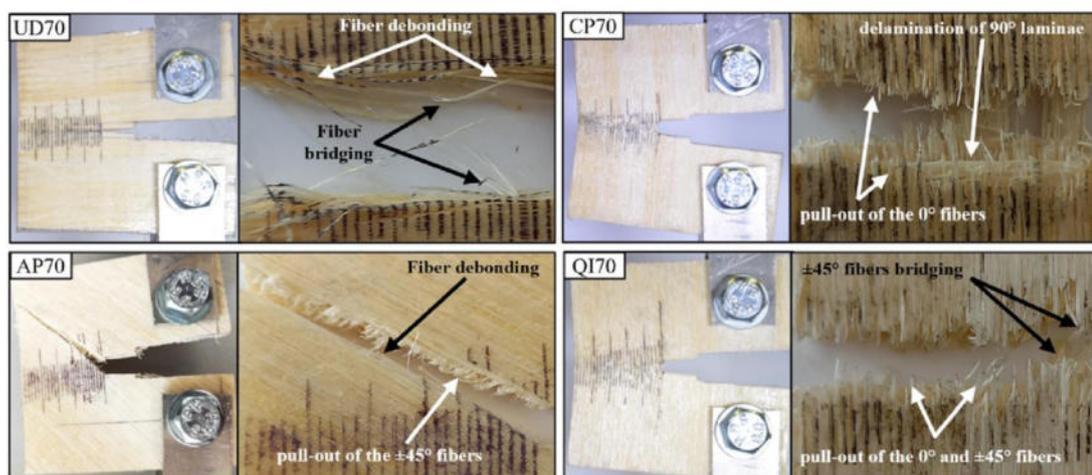
Sono state effettuate opportune simulazioni FEM utilizzando il tool commerciale Ansys Workbench, per stimare l'estensione della Zona Dominata dalla Singolarità (SDZ), nonché per determinare il coefficiente correttivo che tiene conto dell'anisotropia dei laminati biocompositi. A tal fine, mezzo provino CT è stato sottoposto ad un carico di trazione (pari al carico sperimentale massimo) centrato con il foro, ed è stato discretizzato da elementi quadrati a 8 nodi (è stata utilizzata una mesh più fitta per discretizzare la zona in prossimità dell'apice della fessura, con dimensioni minime di 0,01 mm). Con riferimento alle proprietà meccaniche dei laminati biocompositi esaminati, ciascun modello è stato implementato considerando le proprietà elastiche del materiale ortotropo omogeneo equivalente, fornite dalla nota teoria classica dei laminati [1,2]; più in dettaglio, essi sono stati ottenuti utilizzando i modelli di micromeccanica proposti al capitolo 3 e i valori sperimentali esposti nello stesso lavoro per la lamina unidirezionale. Nella seguente tabella 4.3 vengono riportate le principali proprietà elastiche nel piano.

Tab. 4.3 Valori delle principali proprietà meccaniche elastiche utilizzate nelle simulazioni FEM.

Laminato	Nome	V_f	E_x	E_y	G_{xy}	ν_{xy}
		[%]	[GPa]	[GPa]	[GPa]	
Unidirezionale	UD	35	2.34	15.66	1.14	0.07
		70	2.19	28.82	1.46	0.04
Cross-ply	CP	35	9.16	9.16	1.14	0.12
		70	15.76	15.76	1.46	0.08
Quasi-isotropo	QI	35	6.96	6.96	2.61	0.33
		70	11.60	11.60	4.39	0.32

4.3.2 Risultati sperimentali

In primo luogo, l'evidenza sperimentale ha dimostrato che le modalità di frattura dei laminati biocompositi con $V_f = 35\%$ sono praticamente identiche a quelle osservate per i laminati con $V_f = 70\%$. Pertanto, al fine di verificare preliminarmente che in tutti i lay-up considerati (UD, CP, AP e QI) la modalità di frattura effettiva prevista è la modalità I, la Fig. 4.14 mostra le immagini di 4 diversi campioni di biocomposito con $V_f = 70\%$, dopo il test di frattura, insieme ad uno zoom delle relative superfici di frattura.

Fig. 4.14 Provini con $V_f = 70\%$ e zoom delle superfici di frattura dopo i test.

Innanzitutto, è importante notare preliminarmente che il laminato UD è stato testato solo in direzione trasversale per ottenere una fessura con crescita di modo I; come è facile intuire, infatti, da un test effettuato su un provino CT con fibre disposte in direzione longitudinale (fibra allineata con la direzione del carico) si nota in pratica una crescita della cricca in modo II con percorso di avanzamento della cricca parallelo alla direzione delle fibre. L'analisi della Fig. 4.14 mostra chiaramente che nei laminati UD, CP e QI la

fessura si propaga perpendicolarmente al carico applicato, cioè nella modalità prevista I, mentre nei laminati AP la cricca si propaga nella direzione di 45° . Questa particolare direzione di propagazione della cricca è conforme alla regola generale secondo cui l'effettivo percorso di propagazione della cricca è quello associato alla minima energia di frattura. In questo caso, infatti, la propagazione in modo puro I comporterebbe la frattura di tutte le fibre del laminato, mentre la propagazione della cricca a $+45^\circ$ (o, in alternativa, a -45°) coinvolge solo frattura del 50% delle fibre, con conseguente significativa riduzione dell'energia di propagazione. Tenuto conto che le evidenze sperimentali hanno dimostrato che nei laminati QI le lamine orientate a $\pm 45^\circ$ si rompono sempre secondo il modo I, cioè con superficie di frattura ortogonale a quella di applicazione del carico, ne consegue che le prove di frattura eseguite sui provini AP sono prive di significato tanto da non essere prese in considerazione nel seguito. L'osservazione dei meccanismi di danneggiamento dimostra in particolare nei laminati UD (asse delle fibre ortogonale alla direzione del carico) che la frattura si propaga in pratica nello spazio inter-fibra, essenzialmente nella matrice, pur comportando anche un modesto effetto bridging (che aumenta con V_f) e conseguente rottura delle fibre aventi errori di allineamento (vedi Fig. 4.14). Il meccanismo di cedimento primario nella matrice giustifica i bassi valori di carico di frattura osservati per questo lay-up (sempre inferiore a 150 N). Considerando invece i laminati CP si osserva che la cricca si propaga con deviazioni locali trascurabili (di qualche millimetro) rispetto al modo I, comportando la rottura per trazione delle fibre delle lamine a 0° e poi il loro successivo sfilamento secondario, così come il cedimento della matrice delle lamine a 90° (vedi Fig. 4.14). Si osservano anche limitati fenomeni di delaminazione parziale attorno la superficie di frattura, cioè nella zona danneggiata vicina l'apice della cricca (N-TDZ). Infine, considerando i laminati QI, i meccanismi di danneggiamento osservati per ciascun tipo di lamina sono essenzialmente: rottura a trazione di fibra e matrice della lamina a 0° , rottura della matrice e debonding fibra/matrice per la lamina a 90° e rottura a taglio di fibre e matrice delle lamine a $\pm 45^\circ$ (vedi Fig. 4.14). Nel dettaglio, l'osservazione del processo di crescita delle cricche mostra come il QI presenta anche effetti limitati di pull-out secondario sulle lamine a 0° , come è stato osservato nei i laminati CP, ma anche limitati effetti di fiber-bridging nelle lamine a 90° già osservate nei laminati UD e, soprattutto, notevoli fenomeni di fibre-bridging legati essenzialmente alla rotazione (scorrimento) delle lamine a $\pm 45^\circ$. Infine, le evidenze sperimentali hanno dimostrato che in tutti i casi, per lunghezza della cricca superiore a

40-42 mm, vengono osservati fenomeni di buckling (instabilità) elastico fuori dal piano dovuti al piccolo spessore del provino (3 mm) e alle elevate sollecitazioni di compressione sulla sezione resistente opposta all'apice della cricca. Tali fenomeni portano ad una significativa diminuzione della conformità del campione, senza ulteriore crescita della cricca. Di conseguenza, il test di frattura perde validità per $a > 42$ mm; per questa ragione tutti i calcoli presentati di seguito sono sempre limitati a questo valore di lunghezza della cricca. È evidente notare che tali fenomeni di instabilità fuori dal piano e le conseguenti limitazioni, sono considerati anche dalla Norma ASTM E1922 [111] per il provino "compact tension" considerato.

La seguente Fig. 4.15 mostra le curve medie di frattura e le relative bande di dispersione (con coefficienti di variazione compresi tra 4 e 9%) dei campioni UD, CP e QI con $V_f = 35\%$ e 70% : L'esame della Fig. 4.15 mostra come, per qualsiasi lay-up e per qualsiasi V_f , la generica curva di frattura è sempre costituita da una primo segmento elastico lineare che si estende fino a valori di carico applicato sempre superiori al 75% del carico massimo (critico) supportato dal provino; a questa prima fase segue una seconda parte crescente caratterizzata da un apprezzabile e progressivo decremento di rigidità, che corrisponde a un danno progressivo della N-TDZ. Singolari però sono le curve relativi ai biocompositi UD che presentano una maggiore linearità, nonché una leggera diminuzione della rigidità con la concentrazione delle fibre, a causa dell'elevata anisotropia delle fibre di sisal caratterizzata da un modulo di Young trasversale inferiore a quello della matrice [48].

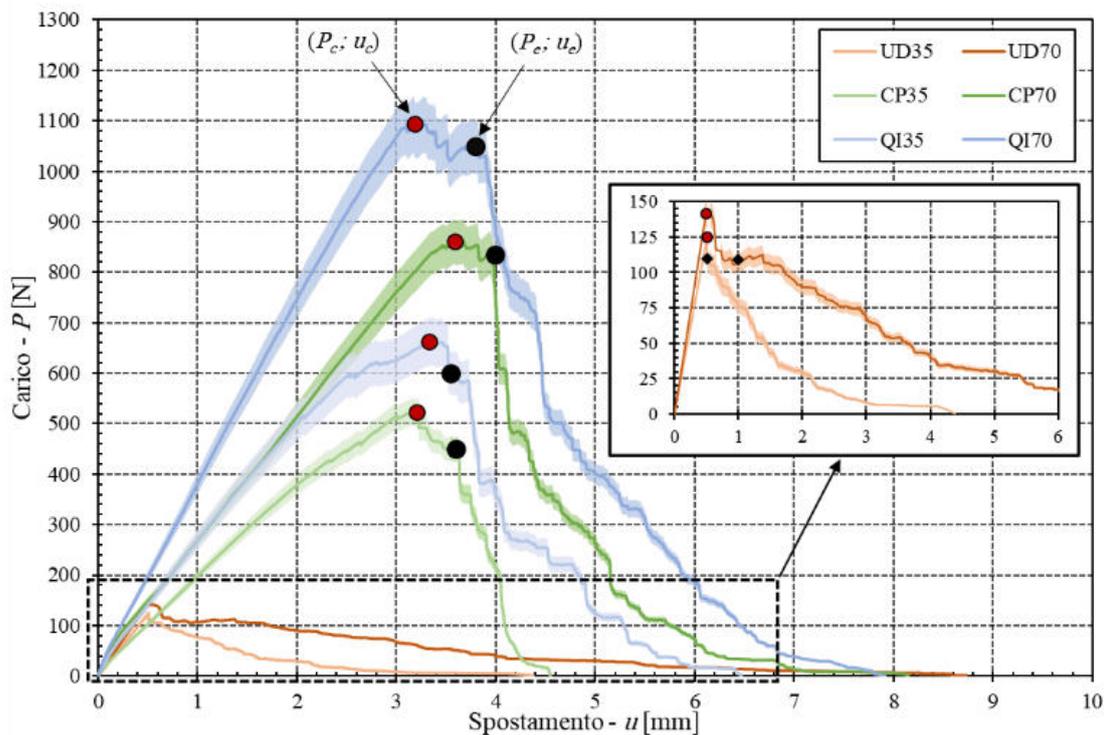


Fig. 4.15 Curve medie di frattura dei vari biocompositi esaminati.

In termini di rigidità alla frattura iniziale, rappresentata in pratica dal carico critico P_c (carico massimo supportato dal provino nella condizione di incipiente crescita della cricca), l'esame della Fig. 4.15 mostra che, come previsto, aumenta sempre in modo significativo con V_f il che indica che la frattura dei biocompositi esaminati è essenzialmente dominata dalla rottura delle fibre. Più nel dettaglio, per i laminati UD l'incremento del carico critico è piuttosto modesto (+13%) poiché, come già osservato in Fig. 4.14, il processo di frattura coinvolge prima la delaminazione della matrice con una influenza marginale delle fibre attraverso limitati effetti di fiber-bridging. Più significativo è l'effetto di V_f per i laminati angle-ply: passando da $V_f = 35\%$ a $V_f = 70\%$ P_c aumenta di circa il 65% per CP e QI. Tuttavia, si nota che nonostante la concentrazione di fibre raddoppi, il carico critico non raddoppia; ciò è dovuto alla maggiore estensione della N-TDZ nei biocompositi aventi $V_f = 35\%$, corrispondente alla maggiore deviazione dalla linearità dei segmenti della curva di frattura che precedono il carico critico (vedere curve CP35 e QI35 in Fig. 4.15), ed ai conseguenti effetti positivi (il danno locale del composito funziona in modo simile alla plasticità dei materiali metallici isotropi) sulla rigidità alla frattura. Inoltre, ci sono variazioni molto significative del carico di punta relativo al lay-up: ad esempio per $V_f = 70\%$, passando dal layup UD caratterizzato da

rottura primaria della matrice associata a limitati effetti di fiber-bridging, al lay-up CP caratterizzato dalla rottura a trazione delle fibre delle lamine a 0° insieme ad effetti secondari di pull-out, al lay-up QI caratterizzato anche da ulteriore rottura a taglio delle fibre delle lamine $\pm 45^\circ$ mista a benefici fenomeni di fiber-bridging, il carico passa da circa 139 N, a circa 860 N (incremento del +600% circa), a circa 1100 N (ulteriore +30% circa). Infine, le evidenze sperimentali dimostrano che per tutti i biocompositi esaminati il carico critico è sempre seguito da una propagazione della cricca quasi stabile (vedi Fig. 4.15), che porta il provino a completa rottura per spostamenti che variano da circa 4.5 mm (per CP35) a circa 8 mm (per CP70).

Sebbene il criterio espresso dall'Eq. (4.4) dello standard ASTM E1922 [111] relativo alla massima apertura della bocca della cricca (opportunamente misurata tramite il dispositivo INSTRON 2670), ovvero la condizione ben nota $\Delta V_n/V_n \leq 0.3$ (essendo V_n la dimensione della bocca della cricca corrispondente al comportamento elastico ideale del provino CT, mentre ΔV_n è l'apertura della dimensione effettiva dell'intaglio da tale valore ideale, vedere Fig. 2 della ASTM E1922) è sempre verificata per i biocompositi analizzati, la resistenza relativamente bassa rispetto ai compositi in fibra sintetica indica la possibile esistenza di una estensione della N-TDZ relativamente ampia e di conseguenza che:

- a) l'applicazione della LEFM può essere soggetta a limitazioni pratiche se le dimensioni della N-TDZ sono maggiori delle dimensioni della cosiddetta SDZ; in altre parole, la distribuzione effettiva delle tensioni vicino all'apice della cricca diventa molto elevata diversa da quella teorica governata dal fattore di intensificazione degli sforzi (SIF) K_I , che perde ogni significato. Sebbene, in effetti, la norma ASTM E1922 subordina genericamente la validità della LEFM alla condizione in cui le dimensioni N-TDZ sono piccole rispetto alla lunghezza dell'intaglio o alla dimensione del provino nel piano, in linea di principio la sua validità decade se la zona danneggiata è più ampia rispetto alla SDZ.
- b) la corretta analisi del K_{Ic} o, in alternativa, della velocità di deformazione critica di rilascio dell'energia G_{Ic} , deve essere effettuata sostituendo la lunghezza nominale critica a rilevata visivamente, con la cosiddetta lunghezza equivalente della cricca a_{eq} , che consente di tenere conto dell'effetto della zona N-TDZ; come già ampiamente dimostrato in letteratura [113,114], questa lunghezza equivalente della fessura può essere determinata con precisione dalla misura della effettiva cedevolezza attuale del provino $C = (u/P)$, utilizzando la curva $C(a)$ ottenuta

preliminarmente mediante indagini sperimentali (o mediante accurate simulazioni numeriche) variando la lunghezza della fessura del provino CT.

4.3.3 Valutazione della cedevolezza

Per ogni biocomposito esaminato è stata tracciata la relativa curva $C(a)$, determinata sperimentalmente misurando il rapporto (u/P) per diverse lunghezze della cricca comprese tra 20 mm e 42 mm (lunghezza della cricca maggiori non sono state considerate a causa dei fenomeni di instabilità fuori dal piano sopra descritti). Nel dettaglio, al fine di garantire l'assenza di significativo danneggiamento del materiale in prossimità dell'apice della cricca ($a_{eq} = a$), è stato applicato un carico P pari a circa 0.25 volte il carico di picco. Inoltre, la voluta lunghezza della cricca è stata sempre ottenuta accuratamente con l'apposito taglio del provino mediante seghetto. I risultati sperimentali così ottenuti per i diversi laminati sono riportati nelle seguenti Figg. 4.16.

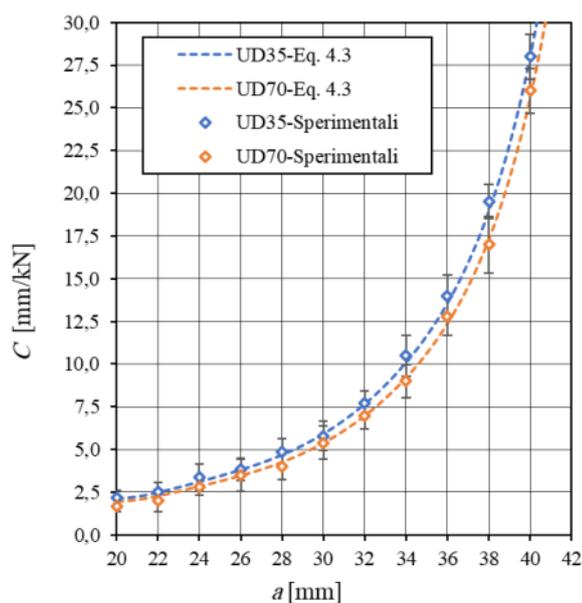


Fig. 4.16a Curve di cedevolezza ottenute sperimentalmente per i laminati biocompositi UD aventi $V_f = 35\%$ e 70% .

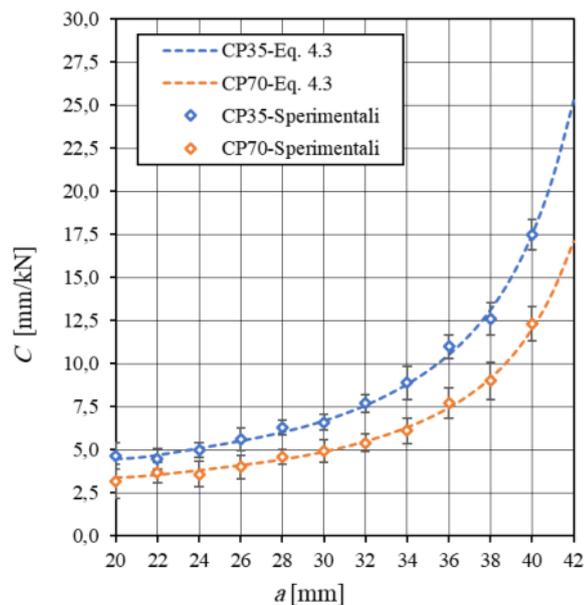


Fig. 4.16b Curve di cedevolezza ottenute sperimentalmente per i laminati biocompositi CP aventi $V_f = 35\%$ e 70% .

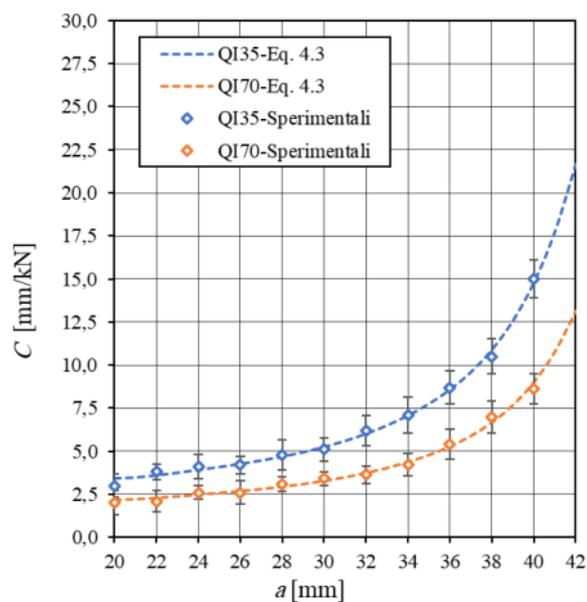


Fig. 4.16C Curve di cedevolezza ottenute sperimentalmente per i laminati biocompositi QI aventi $V_f = 35\%$ e 70% .

L'analisi dei dati sperimentalmente ha dimostrato che è possibile approssimarli con semplice polinomio del sesto ordine, ovvero:

$$C(a) = c_0 + c_1a + c_2a^2 + c_3a^3 + c_4a^4 + c_5a^5 + c_6a^6 \quad (4.3)$$

Tale polinomio fornisce non solo un'espressione continua e accurata delle curve $C(a)$ ma anche della loro derivata dC/da coinvolta in alcuni metodi energetici; tali approssimazioni sono sempre più accurate di quelle fornite dalle funzioni utilizzate da *Laffan et al.* [107,115]. Per ciascuno laminato esaminato i valori dei coefficienti dell'Eq. (4.3) sono stati valutati utilizzando il metodo dei minimi quadrati.

4.3.4 Valutazione della lunghezza di cricca equivalente

Il valore C_c della cedevolezza effettiva del generico provino sottoposto al carico critico P_c (condizione di incipiente propagazione della cricca) è calcolato dal rapporto:

$$C_c = \frac{u_c}{P_c} \quad (4.4)$$

L'uso del corrispondente polinomio rappresentato dall'Eq. (4.3) consente, mediante procedura di soluzione iterativa, la valutazione immediata di $a_{eq}(P_c)$ e della differenza $a_{eq}(P_c) - a_{nom}(P_c)$, essendo in questo caso $a_{nom} = 26$ mm. Ovviamente, questo incremento della lunghezza della cricca costituisce una sottostima della dimensione iniziale di N-TDZ (il materiale all'interno di N-TDZ non è completamente danneggiato). Per ciascun biocomposito esaminato, i valori di C_c , $a_{eq}(P_c)$ e $a_{eq}(P_c) - a_{nom}(P_c)$, sono riportati nella seguente Tabella 4.4:

Tab. 4.4 Valori di valori di C_c , a_{eq} e $(a_{eq} - a_{nom})$, per i vari biocompositi esaminati.

Laminato	Nome	V_f	C_c	$a_{eq}(P_c)$	$a_{eq}(P_c) - a_{nom}(P_c)$
		[%]	[mm/kN]	[mm]	[mm]
Unidirezionale	UD	35	3.95	26.32	0.32
		70	3.56	26.24	0.24
Cross-ply	CP	35	6.12	28.42	2.42
		70	4.16	26.37	0.37
Quasi-isotropo	QI	35	5.02	29.30	3.30
		70	2.91	27.79	1.79

L'analisi della Tabella 4.4 mostra che per i laminati UD la lunghezza della cricca presenta un incremento ($a_{eq} - a_{nom}$) relativamente modesto e paragonabile alle dimensioni dello spazio inter-fibra. Relativamente più alti sono invece i valori dei laminati CP (2.42 mm e 0.37 mm per $V_f = 35\%$ e $V_f = 70\%$, rispettivamente) e QI (3.30 e 1.79 mm per $V_f = 35\%$ e $V_f = 70\%$, rispettivamente). Per qualsiasi biocomposito, come previsto, tale incremento di cricca diminuisce se V_f aumenta, a causa della fragilità dei biocompositi che aumenta con V_f . Nelle seguenti Figg. 4.17 i valori di a_{eq} che si verificano durante la crescita della

cricca, vengono rapportati ai valori nominali a_{nom} rilevati sperimentalmente dalla fotocamera. L'analisi della Fig. 4.17a mostra che per i laminati UD la differenza $a_{eq} - a_{nom}$ è apprezzabile solo per $V_f = 70\%$; inoltre aumenta monotonicamente con la lunghezza della cricca; per i laminati CP e QI, invece, diminuisce a causa dei progressivi fenomeni di fiber-bridging che portano ad una riduzione della dimensione della N-TDZ. Più nel dettaglio si vede una riduzione iniziale di a_{eq} seguita da un aumento per valori di $a_{nom} \geq 34$ mm, a causa della riduzione del fiber-bridging causato dall'aumento dell'angolo di apertura della cricca, nonché all'aumento dell'instabilità fuori piano della sezione resistente dei provini.

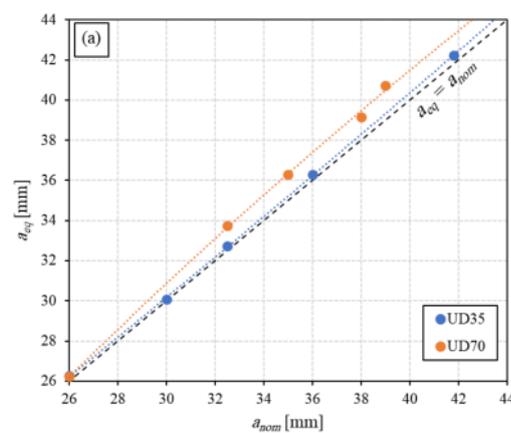


Fig. 4.17a Confronto tra a_{eq} e il corrispondente valore a_{nom} per i laminati biocompositi UD.

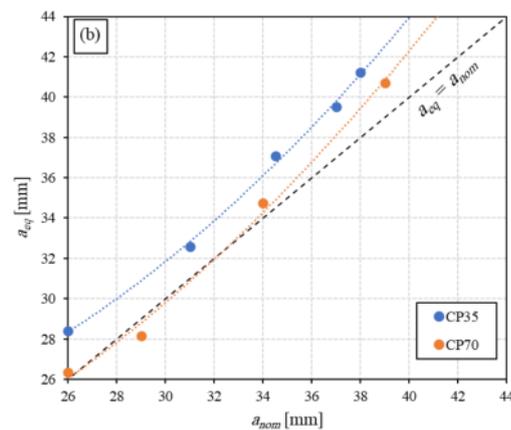


Fig. 4.17b Confronto tra a_{eq} e il corrispondente valore a_{nom} per i laminati biocompositi CP.

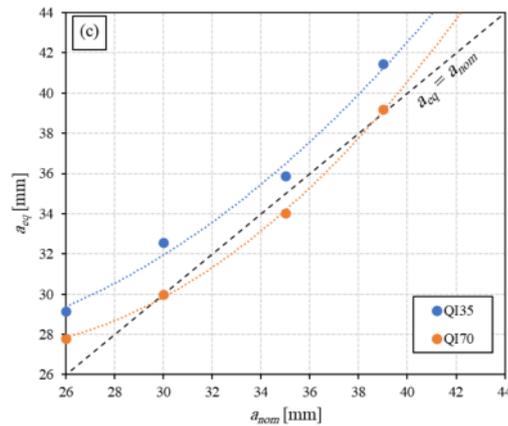


Fig. 4.17c Confronto tra a_{eq} e il corrispondente valore a_{nom} per i laminati biocompositi QI.

4.3.5 Valutazione dell'estensione della zona SDZ

Al fine di verificare l'applicabilità della meccanica della frattura lineare elastica (LEFM), la dimensione tipica della SDZ nei provini CT è stata valutata confrontando l'effettiva distribuzione normale delle sollecitazioni data da accurate simulazioni FEM eseguite utilizzando il modello descritto nella sezione 4.3.1, con quello teorico previsto dal termine singolare fornito dalla nota teoria dell'elasticità [4,5] per un materiale ortotropo. Ovviamente la SDZ corrisponde alla zona del modello numerico in cui si trova che la distribuzione teorica degli sforzi coincide con quella numerica. Ad esempio, nella seguente Fig. 4.18 la distribuzione delle sollecitazioni normale all'asse della cricca (tensione di apertura) ottenuta mediante accurate simulazioni FEM del laminato QI70, viene confrontato con la distribuzione delle stesse sollecitazioni data dalla teoria dell'elasticità. Dalla Fig. 4.18 si vede che l'estensione della SDZ, pari a circa 0.4 mm, è significativamente inferiore alla differenza $a_{eq}(P_c) - a_{nom}(P_c) = 1.79$ mm (vedi Tabella 4.4) che rappresenta un sottovalutazione dell'estensione della N-TDZ; di conseguenza, poiché la zona effettivamente danneggiata comprende la SDZ teorica (in pratica essa non esiste), si può affermare che per i biocompositi QI70, K_{Ic} non può essere rigorosamente utilizzato per la caratterizzazione della sua tenacità a frattura che, in alternativa, può essere valutata in modo più accurato utilizzando approcci energetici basati sul G_{Ic} .

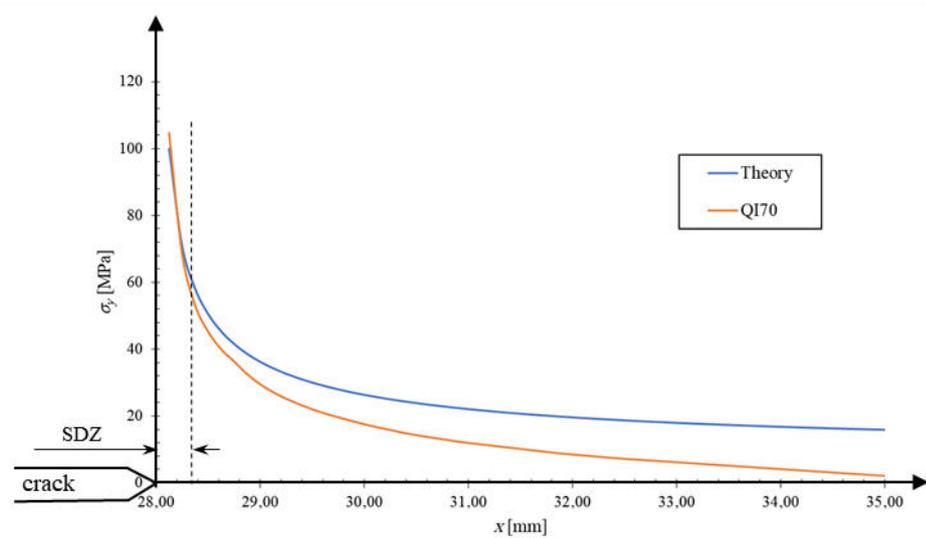


Fig. 4.18 Confronto della distribuzione normale delle sollecitazioni calcolata attraverso simulazioni FEM con quella teorica per il biocomposito esaminato QI70.

Risultati simili si ottengono per i laminati CP35 e QI35 che hanno valori di $a_{eq}(P_c) - a_{nom}(P_c)$ pari a 2.42 mm e 3.30 mm rispettivamente (vedere Tabella 4.4). Tuttavia, di seguito verrà utilizzato lo stesso l'approccio LEFM per la stima della tenacità a frattura di tutti i biocompositi, insieme ad alternativi e appropriati approcci energetici, al fine di valutare l'entità del reale errore che influenza la valutazione della tenacità alla frattura utilizzando K_{Ic} .

4.3.6 Valutazione attraverso l'approccio della LEFM

La valutazione della tenacità a frattura dei biocompositi esaminati è stata condotta in prima battuta utilizzando l'approccio LEFM descritto dalla norma ASTM E399 [102] ed il corrispondente parametro medio di frattura che caratterizza il materiale esaminato, è stato calcolato come valore medio dei valori ottenuti per ciascun esemplare.

Per i provini CT il SIF K_{Ic} che governa lo stato tensionale in prossimità dell'apice della cricca è espresso dalla seguente formula [102,112]:

$$K_{Ic} = \frac{P_c}{t\sqrt{W}} f(a/W) \quad (4.5)$$

dove P_c è il carico critico misurato che provoca la propagazione della frattura, $t = 3.5$ mm è lo spessore del provino, $W = 51$ mm è la distanza dal punto di applicazione del carico (centro del foro) rispetto l'estremità opposta del provino, $a = 26$ mm è la lunghezza iniziale della cricca misurata dalla linea di applicazione del carico (vedi Fig. 4.13a), e $f(a/W)$ è la nota funzione peso che tiene conto della geometria dei provini e delle

condizioni di carico specifiche (trazione eccentrica del provino CT), data dalla stessa norma ASTM [102,112]:

$$f(a/W) = \frac{(2 + a/W) [0.886 + 4.64(a/W) - 13.32(a/W)^2 + 14.72(a/W)^3 - 5.6(a/W)^4]}{(1 - a/W)^{1.5}} \quad (4.6)$$

L'equazione (4.5) è strettamente valida solo per materiali isotropi, in cui, a differenza dei materiali anisotropi/ortotropi [116], lo stato di sollecitazione vicino l'apice della cricca dipende solo dalla morfologia del campione e non dalla proprietà elastiche. Sebbene diversi autori [108,109,117] abbiano esteso l'applicazione dell'equazione (4.5) ai materiali ortotropi (compositi, ecc.) trascurando gli effetti dell'anisotropia del materiale, l'applicazione dell'equazione (4.5) ad un materiale ortotropo, come i biocompositi esaminati, necessita quindi dell'introduzione di un fattore correttivo C_{anis} che tiene conto dell'anisotropia del materiale che influenza l'effettiva distribuzione delle tensioni attorno l'apice della cricca (e quindi il valore K_{Ic}), mediante l'equazione (4.5) riscritta come:

$$K'_{Ic} = \frac{P_c}{t\sqrt{W}} f(a/W) C_{anis} \quad (4.7)$$

Nella consueta condizione di sollecitazione piana che si verifica nei laminati compositi, questo coefficiente correttivo C_{anis} è in pratica relativo al laminato ortotropo attraverso i rapporti di ortotropia R_E e R_G dati da:

$$R_E = \frac{E_L}{E_T} \quad (4.8)$$

$$R_G = \frac{2G_{LT}(1 + \nu_{LT})}{E_L} \quad (4.9)$$

Al fine di ottenere una stima accurata della proposta funzione correttiva $C_{anis} = f(R_E, R_G)$, accurate simulazioni FEM dei provini CT sono state eseguite considerando diversi laminati aventi diversi rapporti caratteristici di ortotropia R_E e R_G opportunamente scelti per descrivere in pratica il dominio piano definito da tali rapporti per i compositi fibro rinforzati di applicazione pratica. Nel dettaglio, i valori C_{anis} corrispondenti a ciascuna coppia considerata (R_E, R_G) sono stati ottenuti dividendo il valore di K_{Ic} valutato numericamente per il laminato avente rapporto di ortotropia (R_E, R_G), con quello ottenuto per il materiale isotropo ($R_E=R_G=1$) sottoposto allo stesso carico applicato. In tutti i casi il SIF è stato calcolato utilizzando il ben noto approccio dello "stress matching" [118].

I valori così ottenuti sono ben approssimati dal seguente polinomio di secondo grado completo:

$$C_{anis} = 1.177 + 0.2363R_E - 0.2987R_G - 0.01895R_E^2 - 0.01186 R_E R_G + 0.04178R_G^2 \quad (4.10)$$

Per i biocompositi esaminati questo coefficiente correttivo C_{anis} assume in pratica significativi valori compresi tra 0.8 e 1.4 (Tab. 4.5), per cui è possibile affermare che, se l'anisotropia del materiale viene trascurata si ottengono approssimazioni grossolane nella stima di K_{Ic} data dal semplice utilizzo dell'Eq. (4.5) fornita dalla norma ASTM E399 [102]. In particolare, per i laminati biocompositi esaminati, l'Eq. 4.10 fornisce i valori del coefficiente correttivo riportati nella seguente Tabella 4.5:

Tab. 4.5 Coefficienti C_{anis} per i vari biocompositi esaminati.

Laminato	Nome	V_f [%]	C_{anis}
Unidirezionale	UD	35	0.907
		70	0.801
Cross-ply	CP	35	1.318
		70	1.389
Quasi-isotropo	QI	35	1.082
		70	1.082

La tabella 4.5 mostra che, come previsto, questo coefficiente correttivo è vicino a uno per i laminati QI (comportamento vicino a quello di un materiale isotropo), meno di uno per i laminati UD con asse longitudinale allineato con la cricca (fibre ortogonali al carico e coefficiente di intaglio inferiore rispetto a quello isotropo) e significativamente superiore a uno nei laminati CP (fibre parallele al carico e coefficienti di intaglio superiori all'isotropo). Dai valori K_{Ic} valutati approssimativamente dall'Eq. (4.5), o in modo più accurato dall'Eq. (4.7), è possibile valutare indirettamente l'energia assorbita da una superficie unitaria di frattura data dalla crescita della cricca in un materiale ortotropo, ovvero il cosiddetto tasso di rilascio dell'energia di deformazione critica G_{Ic} , attraverso la seguente relazione [108,119]:

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{\sqrt{2E_L E_T}} \sqrt{\sqrt{\frac{E_L}{E_T} + \frac{E_L}{2G_{LT}} - \nu_{LT}}} \quad (4.11)$$

essendo E_L , E_T , G_{LT} e ν_{LT} le principali costanti elastiche nel piano del materiale ortotropo omogeneo equivalente del laminato biocomposito considerato (E_L è il modulo di Young

longitudinale, E_T è il modulo di Young trasversale, G_{LT} e ν_{LT} sono il modulo di taglio nel piano e il coefficiente di Poisson).

Per evidenziare gli effetti dell'anisotropia (rappresentata da C_{anis}) nonché del danno che si verifica nella N-TDZ (rappresentata dall' a_{eq}), sulla stima della tenacità a frattura, il valore K_{Ic} , è stato valutato per ogni laminato considerato, prima utilizzando l'Eq. 4.5 come proposto dalla norma ASTM con il valore nominale della lunghezza della cricca, e poi dall'Eq. 4.7 con entrambi i valori della lunghezza della cricca, quello nominale di 26 mm (K'_{Ic}) e quello equivalente a_{eq} ottenuto attraverso la curva di cedevolezza (K''_{Ic}). I valori così ottenuti sono riportati nella seguente Fig. 4.19.

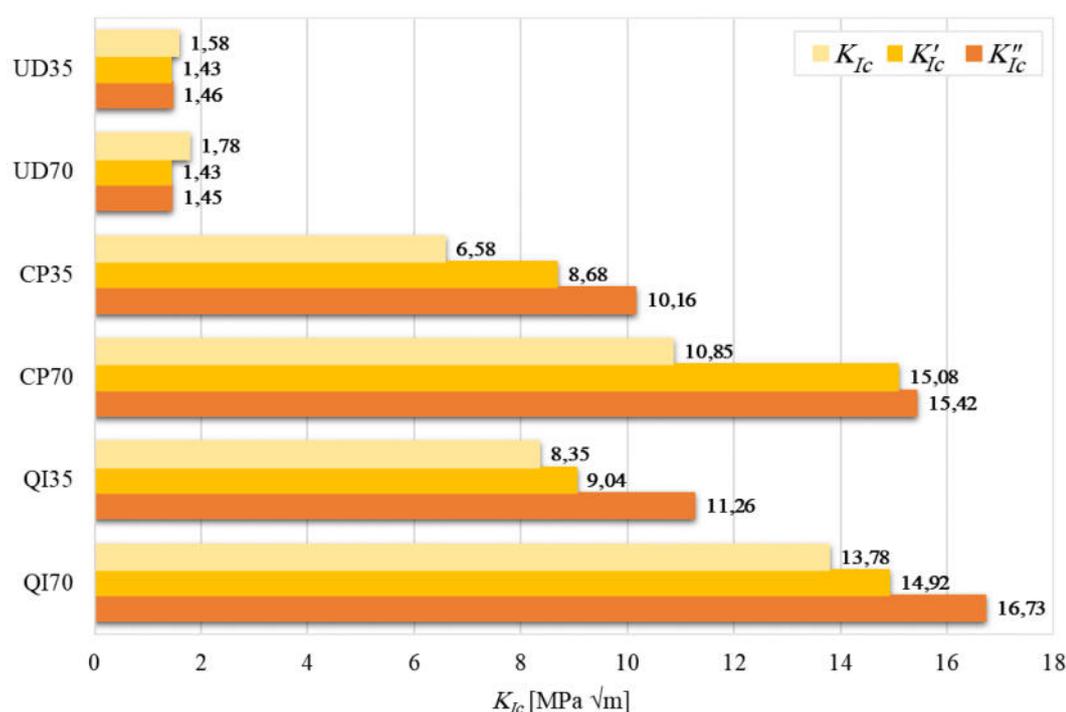


Fig. 4.19 Valori di K_{Ic} ottenuti usando l'Eq. (4.5) e l'Eq. (4.7).

Dall'analisi della Fig. 4.19 si vede come per i lay-up CP e QI i valori di K_{Ic} forniti dall'Eq. 4.5 senza alcuna correzione, sono sempre significativamente inferiori (sottostimati) ai valori K'_{Ic} ottenuti dall'applicazione del coefficiente C_{anis} mediante l'Eq. 4.6 con $a = a_{nom}$. A loro volta, questi ultimi valori di K'_{Ic} sono inferiori ai valori di K''_{Ic} forniti dall'Eq. 4.7 con $a = a_{eq}$. Nel dettaglio si vede che la correzione dovuta all'anisotropia del materiale, corrispondente al valore di C_{anis} riportato nella tabella 4.5, varia tra circa l'8% per i laminati QI, fino a circa il 30%-40% per i laminati CP. L'ulteriore correzione dovuta all'N-TDZ assume invece valori significativi soprattutto per i laminati con $V_f = 35\%$, per i quali varia da circa il 15% per CP35 a circa il 20% per QI35. Infine, tranne il laminato

UD interessato da correzioni limitate inferiori a $-0,5 \text{ kJ/m}^2$, in totale la correzione dovuta all'anisotropia del materiale e all'N-TDZ diventa significativa, valori fino a circa il 55% per i laminati CP35. Tuttavia, a causa della significativa estensione della N-TDZ, si rende necessario valutare l'accuratezza dei valori K_{Ic}'' confrontandoli con la stima della tenacità a frattura data dai metodi energetici alternativi basati su G_{Ic} . Per consentire tale confronto, utilizzando l'Eq. 4.11 sono stati calcolati i corrispondenti valori di G_{Ic}'' (vedi Figura 4.20).

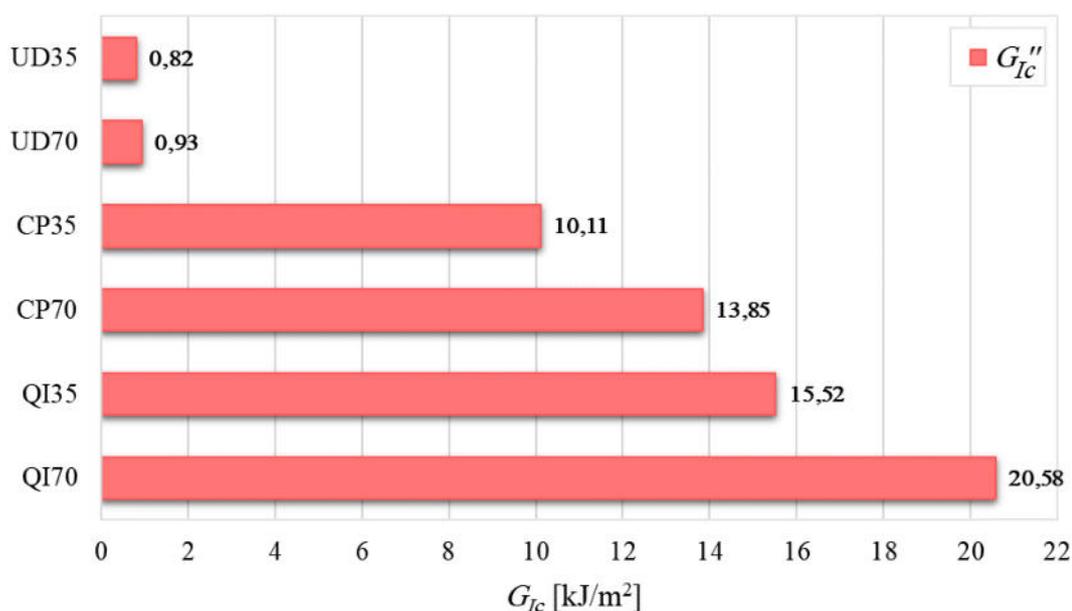


Fig. 4.20 Valori di G_{Ic}'' ottenuti dall'Eq. (4.11) attraverso i valori di K_{Ic}'' ottenuti dall'Eq. (4.7) con $a = a_{eq}$.

L'analisi della Fig. 4.20 mostra in dettaglio come anche in termini di energia necessaria alla formazione di una superficie di frattura unitaria, l'approccio della LEFM indica che la tenacità alla frattura dei biocompositi esaminati aumenta sensibilmente passando dai laminati UD ai laminati CP (fino a 10 volte e oltre), ai laminati QI (ulteriore incremento medio di circa il 50%). Il raddoppio della concentrazione di fibre che si verifica da $V_f = 35\%$ a $V_f = 70\%$, porta invece ad un incremento di tenacità a frattura di circa il 35%. Anche se un risultato del genere non è in accordo con i fenomeni predominanti di rottura delle fibre osservati sperimentalmente, ciò dovrebbe portare a un raddoppio della tenacità alla frattura se la concentrazione di fibre raddoppia, questo è giustificato dall'aumento dell'N-TDZ che si presenta nei biocompositi con $V_f = 35\%$.

4.3.7 Valutazione attraverso approccio energetico

La stima della tenacità alla frattura mediante approccio energetico è basata sulla valutazione diretta del valore di rilascio dell'energia critica di deformazione G_{Ic} senza

l'utilizzo del LEFM, utilizzando i cosiddetti "Area Method" (AM) e "Compliance Calibration" (CC) [108].

Area Method (AM)

Come è noto, in questo metodo il valore G_{Ic} è correlato ad un incremento della cricca Δa che si verifica con il carico critico P_c , con la conseguente riduzione del carico al valore finale P_e , attraverso la seguente relazione ottenuta dal semplice rapporto tra l'energia rilasciata (uguale a $1/2 [(P_c - P_e) u_c - (u_e - u_c) P_e]$) e la superficie di frattura $t\Delta a$:

$$G_{Ic} = \frac{1/2 [(P_c - P_e)u_c - (u_e - u_c)P_e]}{t\Delta a} = \frac{(P_c u_e - P_e u_c)}{2t\Delta a} \quad (4.12)$$

Al fine di evitare potenziali errori legati al mal condizionamento dell'Eq. 4.12, i valori di P_e sono stati scelti sulle curve di frattura in modo di assicurarsi che la differenza $(P_c u_e - P_e u_c)$ non sia sempre inferiore al 15% del valore massimo $P_c u_e$ che corrisponde alla frattura completa del campione ($P_e = 0$). I valori P_e così individuati per tutti i biocompositi esaminati, sono rappresentati in Fig. 4.15 dai punti di color nero. Inoltre, è importante notare che a causa della profondità non uniforme della crescita della cricca, la misurazione diretta dell'avanzamento della cricca tramite l'osservazione attraverso fotocamera è un compito difficile e i relativi valori in generale non sono accurati, l'approccio basato sul calcolo della lunghezza della cricca dalla misurazione della cedevolezza è più accurata e, allo stesso tempo, consente all'utente di tenere conto sia degli effetti N-TDZ sia del fiber-bridging osservato durante la propagazione della cricca. Per evidenziare tali effetti, il G_{Ic} è stato calcolato tramite l'Eq. 4.12 considerando sia l'incremento nominale della cricca Δa ottenuto dall'osservazione visiva tramite telecamera (Area Method, AM) e tramite l'incremento equivalente della cricca $\Delta a_{eq} = [a_{eq}(P_c) - a_{eq}(P_e)]$ calcolato dall'Eq. 4.3 (Modified Area Method, MAM); i valori così ottenuti sono mostrati in Fig. 4.21. Innanzitutto, il confronto dei risultati di AM e MAM per i laminati CP e QI, mostra che gli effetti dell'N-TDZ e gli effetti iniziali di fiber-bridging portano ad incrementi apprezzabili del G_{Ic} calcolato, con apprezzabile scostamento generalmente compreso tra il 15% e il 70%.

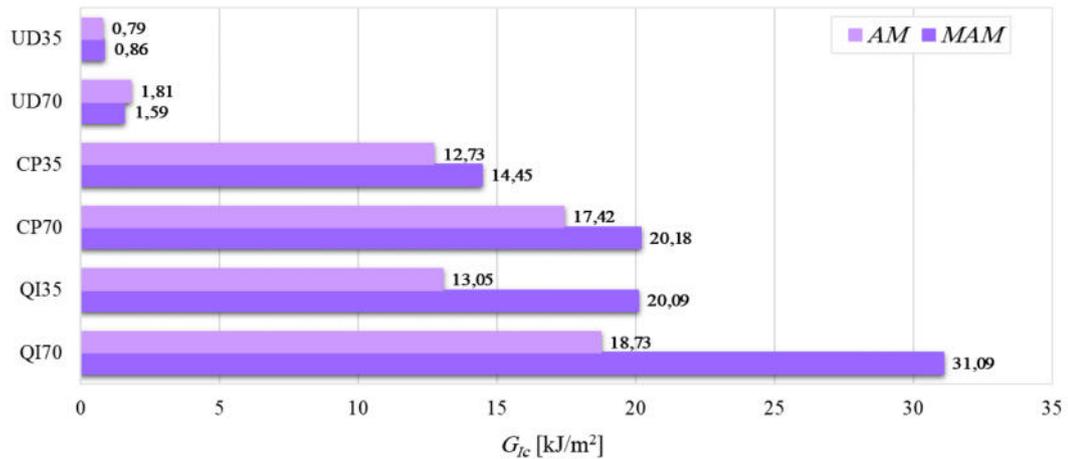


Fig. 4.21 Valori di G_{Ic} valutati attraverso AM e MAM per i vari biocompositi esaminati.

Inoltre, in conformità con le indicazioni qualitative fornite precedentemente dal LEFM, la tenacità alla frattura aumenta in modo significativo dai laminati UD ai laminati CP e quindi ai laminati QI, nonostante i valori ora forniti dal MAM per i laminati angle-ply sono significativamente più alti. Tale differenza può essere parzialmente giustificata dai benefici fenomeni di fiber-bridging che si verificano durante la propagazione della cricca. Infine, considerando l'influenza della frazione volumetrica di fibre, è possibile osservare che passando da $V_f = 35\%$ a $V_f = 70\%$ la tenacità a frattura aumenta di circa il 50%, ovvero non raddoppia, a conferma ancora una volta degli effetti maggiori (positivi) dell'N-TDZ più grande nei laminati con frazione volumetrica di fibre inferiore.

Compliance Calibration (CC)

Come è noto, dalla letteratura, in questo metodo G_{Ic} è correlato al valore del carico critico e il corrispondente valore della derivata attraverso la funzione di conformità $C(a)$ nel punto individuato dalla cedevolezza critica $C_c = u_c/P_c$, attraverso la semplice relazione:

$$G_{Ic} = \frac{P_c^2}{2t} \frac{dC}{da} \quad (4.13)$$

Anche questo metodo permette di tenere conto degli effetti di N-TDZ se la derivata viene calcolata anziché nel punto di $C(a)$ corrispondente ad a_{nom} (Compliance Calibration, CC), nel punto corrispondente ad a_{eq} (Compliance Calibration Modified, MCC). Ovviamente, a differenza dell'AM in cui si trova G_{Ic} l'energia specifica media dell'incremento di cricca considerato, il CC fornisce un valore in punti di G_{Ic} nella condizione di incipiente crescita della cricca (cosiddetta "tenacità a frattura iniziale") senza tener conto dei successivi fenomeni di fiber-bridging che si verificano durante la propagazione delle cricche. Di conseguenza, il confronto dei risultati MAM e MCC consente di evidenziare gli effetti

del fibre-bridging attorno al carico critico. Inoltre, il confronto tra i risultati del CC e del MCC forniscono una valutazione accurata degli effetti dell'N-TDZ, senza gli effetti del fibre-bridging che invece sono sempre compresi nella valutazione della tenacità a frattura effettuata mediante MAM. Sfortunatamente, rispetto ai risultati AM e MAM, i valori puntuali forniti da CC e MCC sono generalmente influenzati da uno scattering relativamente elevato, dovuto anche alla minore accuratezza della derivata di una funzione calcolata sperimentalmente o mediante simulazione numerica. Per questo motivo i metodi AM e MAM sono in linea di principio più accurati dei metodi CC e MCC. Tuttavia, derivando l'Eq. 4.3 rispetto ad a e sostituendo nell'Eq. 4.13, si ottiene la seguente formula risolutiva:

$$G_{Ic} = \frac{P_c^2}{2t} (c_1 + 2c_2a + 3c_3a^2 + 4c_4a^3 + 5c_5a^4 + 6c_6a^5) \quad (4.14)$$

La seguente Fig. 4.22 mostra i valori G_{Ic} valutati dall'Eq. 4.14 per ciascun composito esaminato, considerando sia il valore nominale (CC) sia il valore equivalente (MCC) della lunghezza della cricca. Il confronto dei risultati di CC e MCC riportato in Fig. 4.22, mostra che per i laminati CP e QI l'effetto dell'N-TDZ è generalmente abbastanza significativo ed è in ottimo accordo con i valori dell'incremento $a_{eq}(P_c) - a_{nom}(P_c)$ della lunghezza critica riportata in Tabella 4.4; le deviazioni percentuali del G_{Ic} variano in pratica da circa il 5% per i laminati CP70, che corrisponde al valore minimo di $a_{eq}(P_c) - a_{nom}(P_c) = 0,37$ mm, fino a circa il 55% per i laminati QI35, che corrisponde al valore massimo di $a_{eq}(P_c) - a_{nom}(P_c) = 3,30$ mm. Ciò conferma pienamente che gli effetti dell'N-TDZ non possono essere trascurati per un'analisi accurata della tenacità a frattura dei laminati dei biocompositi considerati.

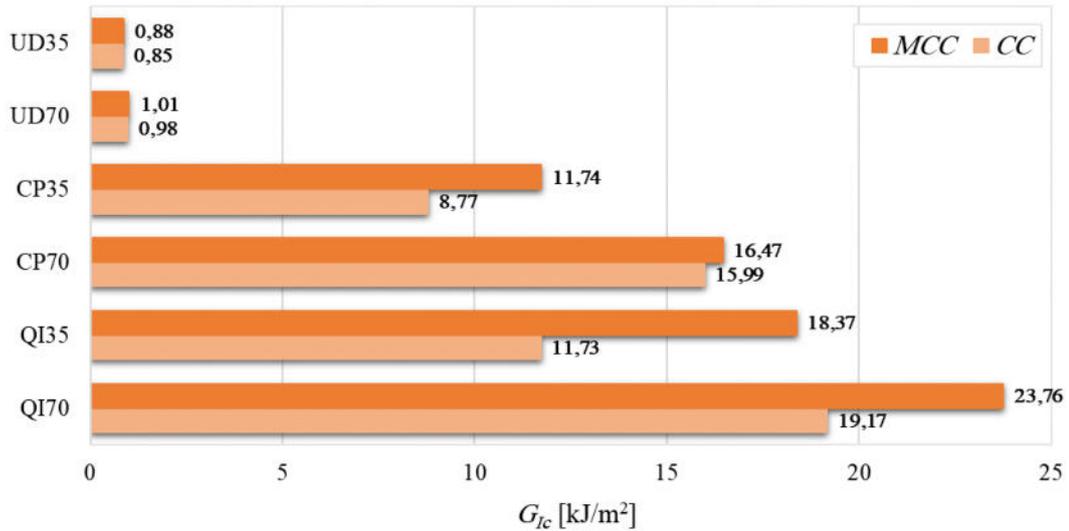


Fig. 4.22 Valori di G_{Ic} valutati attraverso CC e MCC per i diversi biocompositi esaminati.

4.3.8 Analisi comparativa e stime di accuratezza

La seguente Fig. 4.23 mostra il confronto tra i valori di G_{Ic} valutati con la LEFM corretta (cioè, mediante l'Eq. (4.7) con $a = a_{eq}$) e con MAM e MCC. Come già discusso, il confronto tra i risultati del MAM e del MCC mostrati in Fig. 4.23 consentono di evidenziare che gli effetti di fiber-bridging che si verificano attorno al carico critico (incipiente crescita della cricca) sono trascurabili solo per UD35, mentre portano ad apprezzabili incrementi percentuali della tenacità a frattura per tutti gli altri laminati, con valori che vanno da circa l'11% per QI35 (minimo valore) a circa il 31% per QI70 (valore massimo).

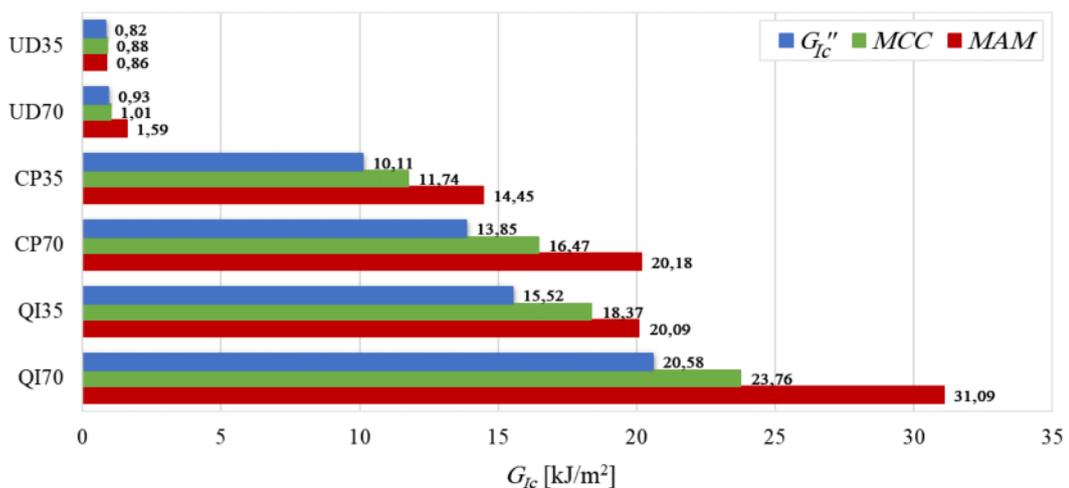


Fig. 4.23 Confronto dei valori di G_{Ic} valutati attraverso LFM, MAM e MCC per i diversi biocompositi esaminati.

Il confronto dei risultati LEFM con i risultati MCC (entrambi metodi puntuali che non tengono conto degli effetti del fiber-bridging) confermano invece che, a causa della significativa estensione della N-TDZ rispetto alla SDZ, la LEFM sottovaluta l'effettiva tenacità alla frattura dei laminati esaminati, con errori che vanno da circa l'8% per i laminati UD a circa il 18% per quelli CP, a circa il 20%-30% per quelli QI. Tenendo conto anche degli effetti del bridging, cioè, confrontando i risultati del LEFM con quelli del MAM, vengono rilevati errori che vanno da circa il 30% per i laminati UD e QI a circa il 45% per quelli CP. Pertanto, è possibile affermare che per i biocompositi esaminati la tenacità alla frattura non può essere accuratamente valutata dalla LEFM, ma solo attraverso metodi energetici; fra questi, il MAM è il più accurato perché tiene conto non solo degli effetti della N-DTZ ma anche di significativi effetti di fiber-bridging che si verificano quando la cricca inizia a propagarsi attorno al carico critico.

4.3.9 Confronto con i risultati di letteratura

Tenendo conto che compositi e biocompositi sono essenzialmente materiali utilizzati in applicazioni leggere ove il parametro caratteristico pertinente è quello specifico, ottenuto dividendo il parametro assoluto per il peso specifico, di seguito il confronto tra la tenacità a frattura dei biocompositi esaminati e quella degli altri materiali viene effettuata considerando l'energia specifica G_{Ic}/ρ essendo ρ il peso specifico. La Fig. 4.24 mostra che i biocompositi ad alte prestazioni esaminati possono raggiungere tenacità specifica a frattura G_{Ic}/ρ fino a 5,61 m² (lay-up ottimizzati senza lamine a 90°).

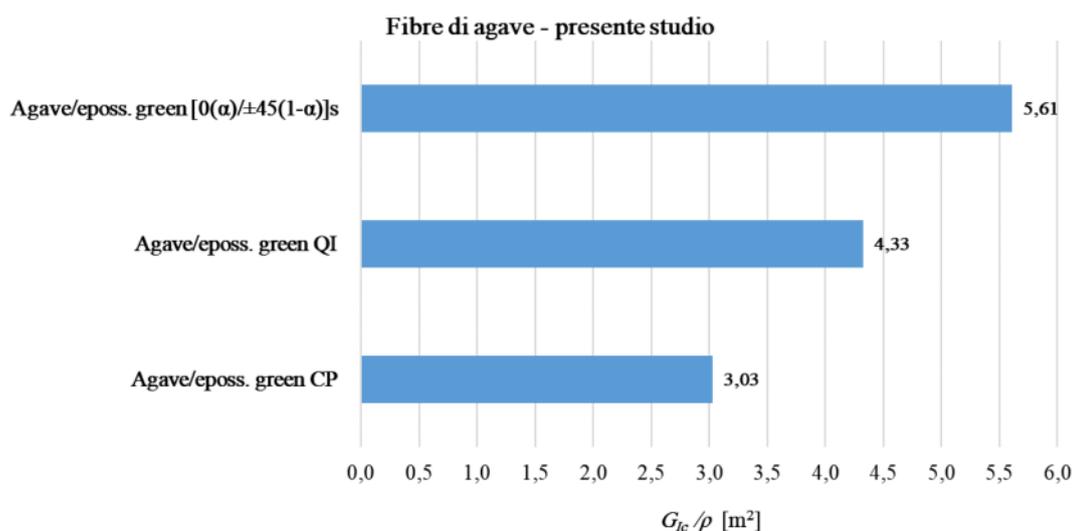


Fig. 4.24 Confronto dell'energia specifica a frattura dei biocompositi esaminati.

Questo valore è circa il 35%÷45% inferiore rispetto a quello dei compositi sintetici CFRP o GCFRP relativamente performanti e molto più cari, che presentano valori di tenacità specifica compresi tra 1,20 e 10.6 m² (Fig. 4.25).

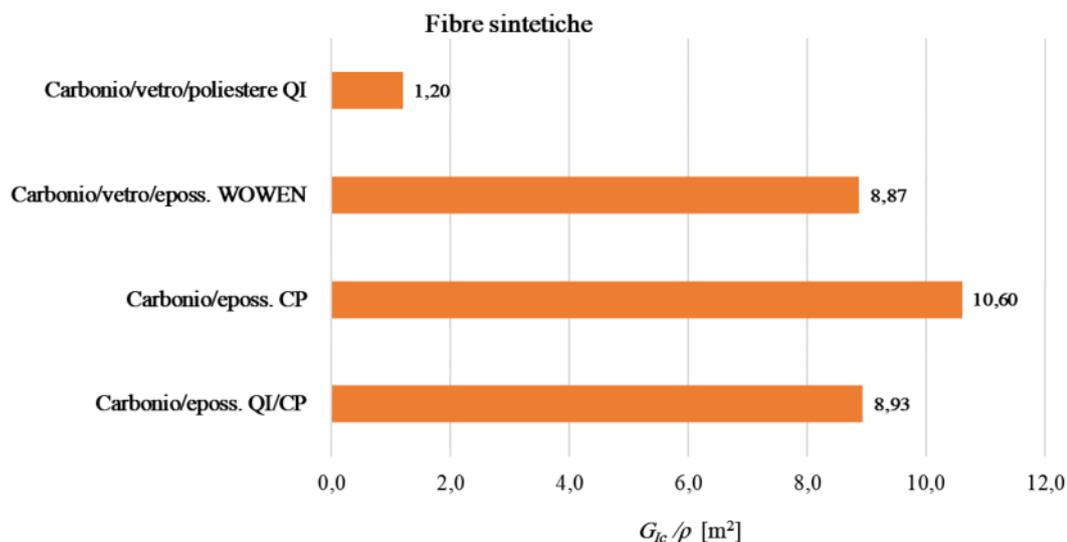


Fig. 4.25 Confronto dell'energia specifica a frattura per vari compositi sintetici.

Il confronto con i materiali metallici tradizionali come acciaio e alluminio, che presentano valori G_{Ic}/ρ compresi nell'intervallo 0.5-2.5 m² (Fig. 4.27), mostra come i biocompositi esaminati presentano una tenacità specifica alla frattura 5-10 volte superiore. Inoltre, è 4-10 volte superiore rispetto ad altri biocompositi rinforzati con fibre naturali riportati in letteratura [37,52,58-60], con range di tenacità specifica a frattura da 0.1 a 3.80 m² (Fig. 4.26).

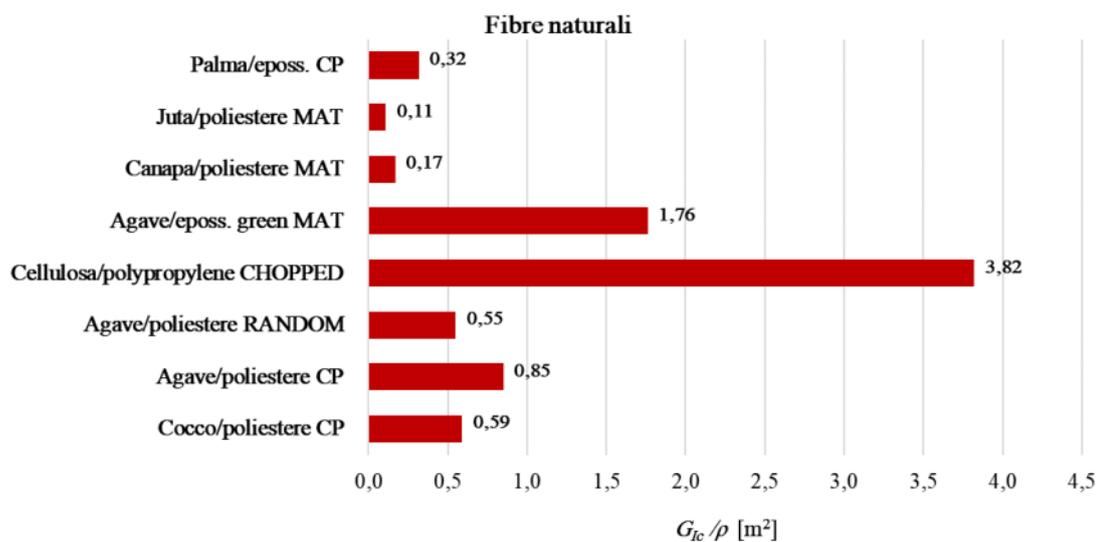


Fig. 4.26 Confronto dell'energia specifica a frattura per vari biocompositi.

Infine, i biocompositi esaminati hanno tenacità specifica alla frattura superiore anche al titanio e le sue leghe (molto apprezzato nel campo delle fratture per gli elevati valori di K_{Ic} esibiti) che presentano una resistenza specifica dell'ordine di $2,5 \text{ m}^2$ (Fig. 4.27).

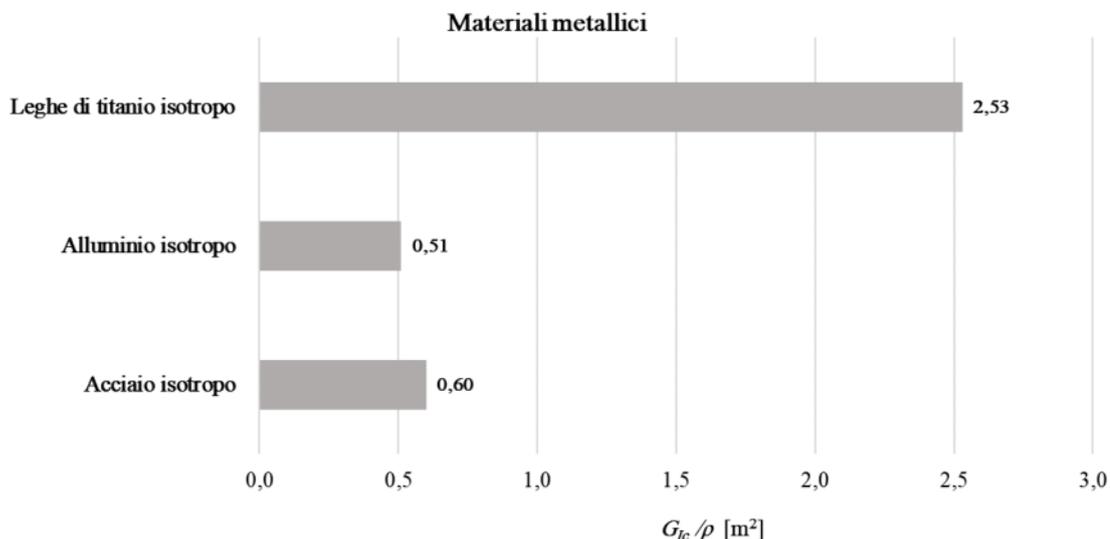


Fig. 4.27 Confronto dell'energia specifica a frattura per vari materiali metallici.

Di conseguenza si può dire che in termini di tenacità specifica alla frattura i biocompositi ad alte prestazioni esaminati sono apprezzabilmente più performanti rispetto non solo ai biocompositi simili sviluppati e studiati in letteratura, ma anche ai tradizionali materiali metallici quali leghe di acciaio, alluminio e titanio, che quindi possono essere sostituite da questi biocompositi anche per applicazioni caratterizzate da elevati rischi di frattura. Inoltre, la sostituzione dei compositi sintetici ad alte prestazioni (CFRP, GCFRP ecc.) possono essere ragionevolmente considerati, se si valutano i significativi vantaggi offerti dai biocompositi esaminati in termini di ecocompatibilità e costo (che in genere è inferiore ad un ordine di magnitudo).

4.4 Test di fatica

Sono stati testati quattro differenti laminati biocompositi costituiti da resina epossidica green rinforzata con il 70% in volume di fibre di agave, ma aventi diversi lay-up. In dettaglio, un laminato unidirezionale $[0_8]_S$ denominato UD, un laminato cross-ply $[(0/90)_4]_S$ denominato CP, un laminato braided $[(\pm 7.5)_4]_S$ denominato BL e un laminato quasi isotropo $[(0/\pm 45/90)_2]_S$ denominato QI. Le prove sono state condotte, in accordo allo standard ASTM D3479/D3479M [138] utilizzando la stessa macchina servo-idraulica utilizzata per le prove statiche. Da ciascuno dei diversi laminati biocompositi così ottenuti sono stati estratti provini rettangolari (Fig.4.28), successivamente dotati di tabs in alluminio incollate con opportuno adesivo epossidico.

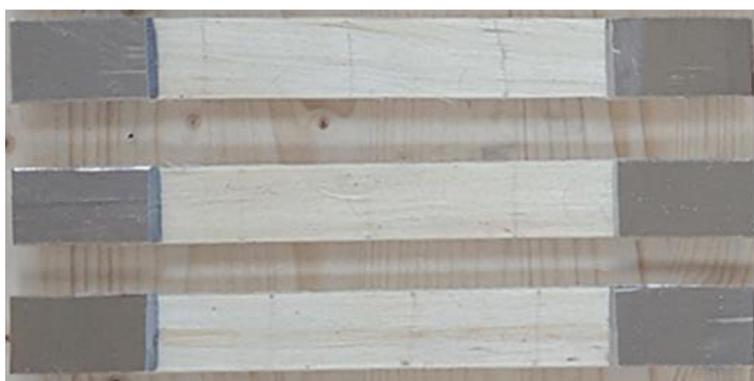


Figure 4.28 Alcuni dei provini estratti dai laminati biocompositi realizzati in laboratorio.

In dettaglio, per ciascun laminato, tutte le prove di fatica sono state eseguite considerando 4 distinti livelli di carico (80%, 70%, 60% e 50% del carico di rottura statico ad eccezione del caso dei laminati cross-ply e quasi-isotropo per i quali è stato indagato anche il livello di carico pari al 40%) e 3 provini per ciascun livello di carico. È stata altresì utilizzata una frequenza di 5 Hz che ha assicurato assenza di fenomeni di surriscaldamento per isteresi meccanica del materiale ed un rapporto di carico a fatica $R = 0.1$ (trazione-trazione). Le prove sono state eseguite in controllo di carico monitorando la rigidezza al variare del numero di cicli al fine di valutare l'evoluzione del danneggiamento ed il raggiungimento della condizione limite di resistenza a fatica, corrispondente alla riduzione della rigidezza iniziale del 30%.

Secondo la letteratura [121,122], per la maggior parte dei materiali compositi rinforzati con fibre sintetiche, un parametro affidabile per valutare lo stato di salute sotto carico di fatica è il parametro di danneggiamento D definito dalla variazione relativa del modulo di Young:

$$D(N) = \frac{E_0 - E(N)}{E_0} \quad (4.15)$$

La seguente Figura 4.29 mostra l'evoluzione della percentuale di degradazione del modulo di Young a trazione $(E-E_0)/E_0$ rispetto a $\log(N_f)$ e rispetto al rapporto tra i cicli di fatica attuali N e i cicli corrispondenti alla rottura per fatica finale N_f , per ciascuno dei quattro laminati considerati e nel caso di un livello di sollecitazione pari al 60% della resistenza a trazione.

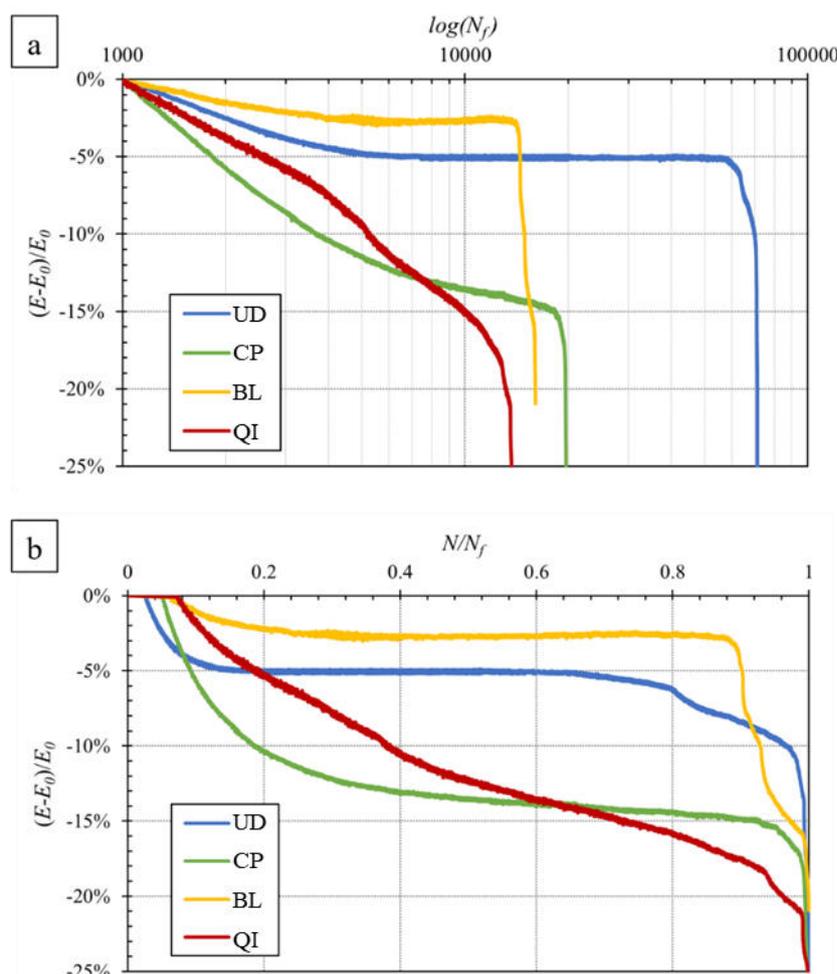


Fig. 4.29 Degradazione percentuale della rigidità: (a) al variare di $\log(N_f)$ e (b) al variare di (N/N_f) , per livelli di carico pari al 60% di $\sigma_{L,R}$.

Dalle Fig.4.29 si osserva come il danneggiamento, inteso ovviamente in termini di riduzione della rigidità del materiale con l'evoluzione della sollecitazione ciclica, presenta per i laminati UD e BL (fibre pressoché allineate con il carico applicato) un andamento crescente sino a circa 5000 cicli con valori del danneggiamento relativamente modesti (sempre inferiori al 5% circa), segue un significativo tratto a danneggiamento

costante sino a circa l'85% della vita a fatica, quindi si verifica una rapida evoluzione del danneggiamento nell'ultimo 15% della vita a fatica. In altre parole, per questi laminati in presenza di sollecitazioni cicliche si verifica in pratica inizialmente una progressiva rottura del 5% di fibre meno resistenti e/o difettose, con conseguente proporzionale diminuzione della rigidezza. Nel caso del laminato BL la diminuzione della rigidezza è apprezzabilmente inferiore per via di ovvi fenomeni di bridging prodotti dall'intreccio delle fibre. La riduzione della rigidezza conosce quindi un significativo periodo di stasi sino a quando si innescano i fenomeni di rottura per fatica delle fibre che danno luogo ad un danneggiamento con velocità relativamente elevata per via dei fenomeni di intaglio locali ed il progressivo venire meno dei benefici fenomeni di bridging. Diversa è invece la situazione per il caso dei laminati angle-ply con lamine ortogonali al carico applicato, cioè del laminato cross-ply (CP) e del laminato quasi isotropo (QI) in cui le curve di danneggiamento hanno un andamento con pendenza inizialmente decrescente, poi pressoché costante (ma diversa da zero) e quindi fortemente crescente sino alla rottura finale. In altre parole, per questi laminati in presenza di fatica si assiste alla progressiva rottura delle lamine ortogonali con riduzione della rigidezza del 15% per il lay-up CP che è costituito da un 50% di lamine ortogonali, e riduzione inferiore per il laminato QI che è costituito dal 25% di lamine ortogonali. A differenza del caso CP, il cui danneggiamento riprende con la repentina rottura a fatica delle lamine longitudinali, per il caso QI il danneggiamento non ha momenti di arresto in quanto al danneggiamento delle lamine ortogonali segue quello delle lamine a $\pm 45^\circ$ (50% delle lamine totali) con limitati effetti di bridging che portano quindi ad una progressiva rottura che avviene in buona parte in contemporanea con il danneggiamento (finale) della lamina longitudinale. In ogni caso l'evoluzione del danneggiamento è tale che la riduzione della rigidezza al valore di riferimento del 30%, si verifica sempre nella fase finale della durata a pochi cicli di fatica dalla rottura. Da un esame quantitativo comparativo delle curve di Fig.4.29 si vede come, in senso relativo, il miglior comportamento a fatica è esibito dal laminato BL per questo l'85% della vita a fatica trascorre con danneggiamento molto limitato, non superiore al 2.5%. Più elevato risulta invece il danneggiamento medio per lo stesso periodo di vita per il laminato UD (circa 5%) e soprattutto per i due laminati angle-ply (15% circa). Nella seguente Fig.4.30 sono riportate le curve di fatica per i 4 laminati considerati, ottenute mediante interpolazione lineare dei dati sperimentali riportati in un classico diagramma semilogaritmico.

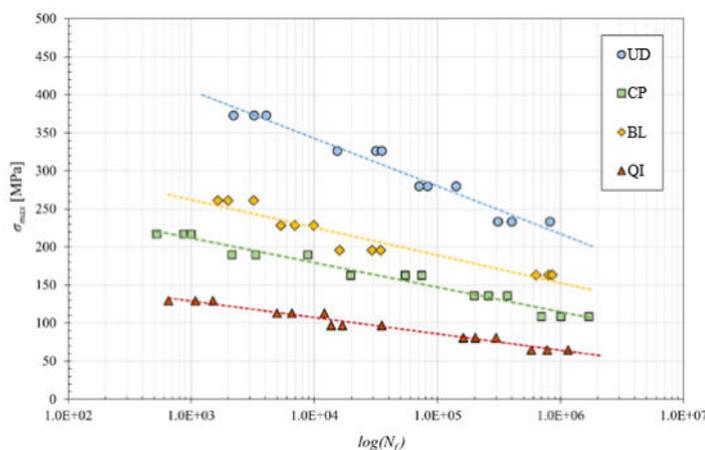


Fig. 4.30 Curve di fatica dei diversi laminati considerati.

Dalla analisi delle curve di fatica (Fig. 4.30) si osserva subito come queste sono rappresentate con buona approssimazione dal modello semi logaritmo lineare rappresentato dalla nota equazione [1,2]:

$$\sigma_{max} = a + b \log(N_f) \quad (4.16)$$

dove a e b sono due costanti che, assumendo che il materiale abbia un limite di fatica σ_F a 10^6 cicli, assumerebbero teoricamente il valore di resistenza a trazione statica $\sigma_{L,R}$ e $(\sigma_F - \sigma_{L,R})/6$, rispettivamente. Le due costanti a e b sono state determinate accuratamente considerando i risultati delle prove corrispondenti a $N_f > 10^3$ cicli di fatica; i valori così definiti per i quattro biocompositi considerati sono stati riportati in Tabella 4.6 e possono essere utilizzati per descrivere accuratamente il comportamento a fatica del biocomposito esaminato per fatica ad elevato numero di cicli.

Per fatica ad elevato numero di cicli ($>10^3$ cicli), le migliori performance assolute sono comunque esibite dal laminato UD che presenta una resistenza a fatica di 10^6 cicli a circa 220 MPa; segue il laminato BL con una resistenza a fatica inferiore di oltre il -30% (circa 150 MPa), quindi il laminato CP con una resistenza intorno ai 115 MPa (circa -50% rispetto al laminato UD) ed infine il laminato QI con una resistenza a fatica di circa 65 MPa (-70% rispetto al laminato UD). Dalle prove sperimentali eseguite non è possibile rilevare se i biocompositi analizzati presentano di fatto un limite di fatica; si può solamente mostrare che l'estrapolazione delle curve tracciate evidenzia un punto di convergenza verso resistenza nulla intorno ai 10^8 - 10^9 cicli. Nella seguente Tab.4.6 sono riportati i valori di resistenza statica ($\sigma_{L,R}$), a fatica (σ_F) a 10^6 cicli, e il relativo rapporto caratteristico di fatica ($\sigma_F / \sigma_{L,R}$) per i diversi laminati.

Tab.4.6 Resistenza statica, a fatica e rapporti di fatica dei diversi laminati analizzati.

Lay-up	$\sigma_{L,R}$	σ_F	Rapporto di fatica	a	b	a'	b'
	[MPa]	[MPa]		[MPa]	[MPa]		
UD	465.8	217.2	0.47	594.1	-62.8	1.275	-0.134
CP	271.2	114.7	0.42	308.8	-32.3	1.139	-0.119
BL	326.4	152.7	0.47	371.6	-36.5	1.138	-0.112
QI	161.5	64.2	0.40	193.7	-21.6	1.198	-0.133

Si vede come i rapporti di fatica più elevati, pari a circa 0.5 e quindi prossimi ai valori comunemente rilevati per i metalli tecnici e per il GFRP, sono esibiti dai laminati a fibre allineate con il carico, mentre i laminati cross-ply e quasi-isotropo risultano evidentemente meno performanti con rapporti di fatica prossimi o di poco superiore a 0.4. Si tratta comunque di valori molto interessanti per applicazioni strutturali e semi-strutturali. Il lay-up unidirezionale consente di ottenere biocompositi per strutture monodimensionali (travi ecc.) con resistenza a fatica confrontabile con quella di comuni acciai da costruzione.

Contrariamente a quanto atteso sulla base della letteratura, meno soddisfacenti risultano i risultati dei laminati BL rispetto a quelli dei laminati UD; pure relativamente inferiori sono i risultati dei laminati CP (per strutture bidimensionali) a causa del fatto che, nei compositi, configurazioni di tipo cross-ply risultano inevitabilmente meno resistenti (circa 50%) di quelle unidirezionali. Interessante risulta comunque il risultato relativo al lay-up quasi isotropo che consente di ottenere un biocomposito pressoché isotropo con una resistenza a fatica superiore alla resistenza statica della sola matrice e pertanto superiore a circa 5 volte la resistenza a fatica della sola matrice (si ricordi che mediamente la resistenza a fatica delle comuni plastiche presenta rapporti di fatica intorno a 0.25). Al fine di consentire una comparazione del comportamento a fatica dei diversi laminati è utile verificare l'andamento delle curve di fatica adimensionali corrispondenti al modello rappresentato dalla seguente equazione:

$$\sigma_{max}/\sigma_{L,R} = a' + b' \log(N_f) \quad (4.17)$$

Nella seguente Fig. 4.31 è rappresentato l'andamento di tali curve per i 4 diversi laminati considerati nel presente studio.

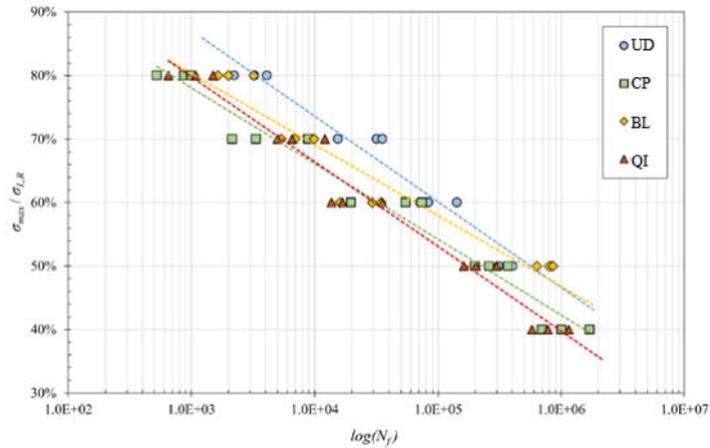


Fig. 4.31 Curve di fatica adimensionali per i diversi laminati considerati.

Dalla Fig.4.31 che, in definitiva, consente di valutare le performance a fatica di un dato materiale rispetto alle sue performance statiche, è possibile osservare come per fatica a basso numero cicli (intorno a 10^3 cicli e sino a 10^4 cicli) i laminati CP risultano meno performanti dei laminati QI che a loro volta sono meno performanti dei braided e questi degli unidirezionali. È significativo altresì osservare come per elevato numero di cicli (nell'intorno di 10^6) le performance relative dei laminati BL superano quelle dell'unidirezionale. L'interpolazione dei dati sperimentali relativi ai 4 diversi laminati con l'Eq. 4.17 fornisce valori dei coefficienti a' e b' riportati in Tab.4.6.

In generale, l'Eq.4.16 non descrive il comportamento a fatica a basso numero di cicli ($N_f < 10^3$), come avviene anche per i biocompositi esaminati, si adatta, cioè, bene ai dati sperimentali per fatica ad elevato numero di cicli, ma non converge alla resistenza statica. Tuttavia, in letteratura [123], il seguente modello della curva $S-N$ è stato valutato come il più adatto per la vita a fatica dei materiali compositi:

$$\sigma_{max} = \sigma_{L,R} \left(\frac{\alpha(\beta - 1)(N_f - N_0)}{\sigma_{L,R}^{-\beta}} + 1 \right)^{1/(1-\beta)} \quad (4.18)$$

dove α , β sono i parametri di adattamento del modello e il termine N_0 nell'equazione viene utilizzato per regolare il numero iniziale di cicli per il punto di cedimento del primo ciclo. Tuttavia, in [124], *Vasconcellos et al.* hanno sottolineato che il seguente modello proposto in [35] da *D'Amore et al.* per i compositi in fibre sintetiche può essere utilizzato anche per la previsione completa della vita a fatica a basso ed elevato numero di cicli dei biocompositi rinforzati con fibre di canapa:

$$\sigma_{max} = \frac{\sigma_{L,R}}{\alpha' (N_f^{\beta'} - 1)(1 - R) + 1} \quad (4.19)$$

dove α' , β' sono i parametri di adattamento del modello e R è il rapporto di sollecitazione. Nella seguente tabella 4.7 sono riportati i valori delle costanti che descrivono il comportamento a fatica completo dei biocompositi considerati secondo i modelli precedentemente esposti.

Tab. 4.7 Coefficienti delle curve di fatica adimensionali per i diversi laminati.

Lay-up	<i>Kim et Zhang</i>		<i>D'Amore et al.</i>	
	α	β	α'	β'
UD	2.292	-1.697	0.0067	2.9423
CP	0.7121	-0.343	0.0217	2.3878
BL	0.7448	-0.352	0.0228	2.2210
QI	2.3420	-0.624	0.0149	2.6401

Al fine di confrontare i diversi modelli delle curve $S-N$ esposte, la Figura 4.32 mostra le relative curve ottenute con il modello proposto da *Kim et Zhang*. Eq.4.18 e quello di *D'Amore et al.* Eq.4.19 per ogni lay-up, sovrapposto al modello classico di Wohler Eq.4.16 e i rispettivi punti sperimentali.

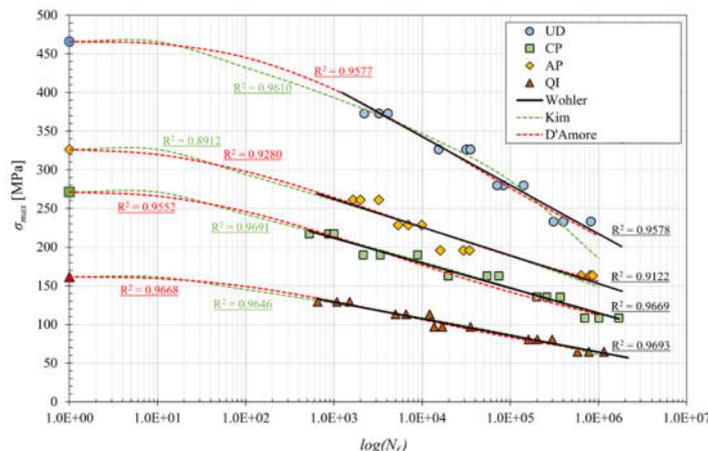


Fig. 4.32 Curve $S-N$ dei vari laminati biocompositi analizzati ottenute con i diversi modelli.

Dalla figura 4.32 è possibile notare come il modello di *Kim et Zhang*. e il modello di *D'Amore et al.* forniscono una buona approssimazione del comportamento a fatica per tutti i biocompositi esaminati, dal caso di carico statico ($N_f = 1$) al limite di fatica a $N_f = 10^6$ cicli. Nel dettaglio, si osserva una migliore corrispondenza con il modello classico dell'Eq.4.2 e i dati sperimentali con il modello proposto da *D'Amore et al.* per il laminato UD. La differenza tra i due modelli, Eq.4.18 ed Eq.4.19 è trascurabile nel caso dei

laminati CP, BL e QI. Pertanto, il modello proposto da *D'Amore et al.* può essere valido per prevedere il comportamento a fatica per tutti i possibili lay-up dei biocompositi in fibra di sisal ad alte prestazioni.

4.4.1 Valutazione del danneggiamento

Per quanto concerne i meccanismi di danneggiamento a fatica, l'analisi sperimentale ha mostrato come questi non sono molto diversi dai meccanismi osservati in condizione di sollecitazione statica. Nella seguente Fig.4.33 sono riportate le immagini dei provini danneggiati ai diversi livelli di carico applicati, per i diversi laminati biocompositi analizzati.

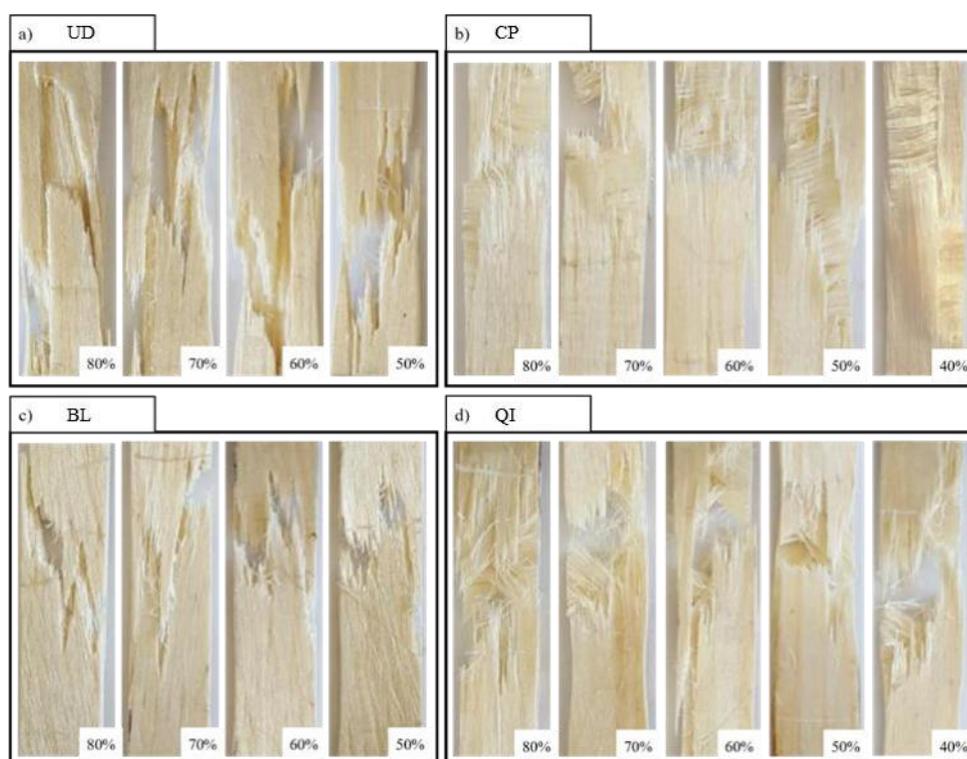


Fig. 4.33 Modalità di rottura a fatica dei biocompositi diversi livelli di carico applicati (a) unidirezionale, (b) cross-ply, (c) braided e (d) quasi isotropo.

Dalla Fig.4.33a si osserva come il meccanismo di danneggiamento a fatica dei laminati UD coinvolge essenzialmente la rottura progressiva delle fibre che avviene nell'ultima parte della vita a fatica con concomitanti, seppur limitati, fenomeni di debonding. Si tratta pertanto in pratica dello stesso meccanismo di danneggiamento prima osservato in presenza di sollecitazioni statiche; assenza di fenomeni di micro-cracking, che tipicamente si verificano nella fatica di simili materiali in presenza di difetti della matrice (vuoti, inclusioni), che conferma la buona qualità dei laminati biocompositi analizzati.

Simili meccanismi di danneggiamento si osservano per i laminati di tipo BL, come mostra la Fig.4.33c che riporta le immagini dei provini rotti per fatica a diversi livelli di sollecitazione. In dettaglio, è importante osservare come i laminati BL presentano rispetto ai laminati UD meccanismi di debonding fibra-matrice più limitati, essendo la propagazione di tali fenomeni impedita dall'intreccio delle fibre inclinate (bridging) che evidentemente contrasta in genere i meccanismi di rottura trasversali che possono portare a precoce rottura del laminato. Nella Fig.4.33b sono rappresentate le immagini dei provini rotti sotto sollecitazione di fatica, nel caso dei laminati cross-ply (CP). Dalla Fig.4.33b si osserva chiaramente come per la configurazione cross-ply il danneggiamento a fatica avviene, come già osservato sulla base delle variazioni di rigidità a trazione dei provini (vedi Fig.4.29), per successivo cedimento delle lamine ortogonali, quindi di quelle longitudinali. Nella Fig.4.33d sono mostrate infine le immagini dei provini rotti a fatica nel caso del laminato quasi-isotropo (QI). Anche in questo caso, come già osservato sulla base delle variazioni di rigidità a trazione dei relativi provini (vedi ancora Fig.4.29), il danneggiamento a fatica è progressivo per successivo cedimento delle lamine ortogonali (25% delle lamine totali), quindi delle lamine a $\pm 45^\circ$ (50% delle lamine totali), ed infine delle lamine longitudinali (ultimo 25%).

4.4.2 Confronto con altri biocompositi e compositi sintetici

Al fine di confrontare le prestazioni a fatica dei biocompositi analizzati con quelle di altri materiali compositi rinforzati con fibre naturali e sintetiche, nella Tabella 4.8 sono riportati i principali risultati disponibili in letteratura per questi materiali. Nel dettaglio, per ciascun laminato composito considerato, la Tabella 4.8 mostra il tipo di laminato (rinforzo/matrice), il lay-up, la resistenza a trazione statica, il valore limite di resistenza a fatica a 10^6 cicli e il relativo rapporto di fatica caratteristico ($\sigma_F/\sigma_{L,R}$).

Per un confronto più immediato delle prestazioni a fatica dei compositi considerati in Figura 4.34 sono riportati anche i valori relativi del rapporto di fatica ($\sigma_F/\sigma_{L,R}$) attraverso un grafico a barre.

Tab. 4.8 Confronto delle prestazioni a fatica dei biocompositi analizzati con quelle di altri compositi rinforzati con fibre naturali e sintetiche riportati in letteratura.

Laminate	Lay-up	V_f [%]	$\sigma_{L,R}$ [MPa]	$\sigma_F(10^6 \text{ cycles})$ [MPa]	Rappor to di fatica	Referenze
<i>Biocompositi in fibra di agave (presente studio)</i>						
sisal/green epoxy	[0] ₁₆	70	465.8	217.2	0.466	Presente studio
sisal/green epoxy	[0/90] _{4S}	70	271.2	114.7	0.423	Presente studio
sisal/green epoxy	[±7.5] _{4S}	70	326.4	152.7	0.468	Presente studio
sisal/green epoxy	[0/±45/90] _{2S}	70	161.5	64.2	0.398	Presente studio
<i>Altri biocompositi in fibra naturale (letteratura)</i>						
flax/polyester	[0] ₄	27	263.3	114.6	0.485	[128]
flax/epoxy	[0] ₁₂	43	318.0	115.2	0.632	[126,127]
flax/epoxy	[0/90] _{3S}	43	170.0	51.2	0.301	[126,127]
flax/epoxy	[±45] _{3S}	43	79.0	41.1	0.520	[126,127]
hemp/poliester	[0] ₄	36	171.3	83.1	0.485	[128]
hemp/epoxy	[0/90] ₇	36	113.0	41.5	0.367	[124]
hemp/epoxy	[±45] ₇	36	66.0	31.7	0.480	[124]
juta/poliester	[0] ₄	32	175.1	85.3	0.487	[128]
<i>Compositi in fibra sintetica (letteratura)</i>						
glass/epoxy	[0] ₅	30	570.0	205.1	0.360	[129]
glass/epoxy	[0/90] _{3S}	43	380.0	111.6	0.294	[126,127]
glass/epoxy	[±45] _{3S}	43	103.0	42.8	0.415	[126,127]
carbon/epoxy	[0] ₁₂	64	1934.0	1150.0	0.595	[130]
carbon/epoxy	[±45] _{2S}	58	188.7	101.7	0.539	[131]

Dall'analisi dei valori riportati in Tabella 4.8 e in Figura 4.34, è possibile osservare, innanzitutto, come sia i biocompositi analizzati nel presente lavoro (rapporto di fatica tra circa 0.4-0.5) sia altri compositi rinforzati con fibre naturali (rapporto di fatica tra 0.4-0.6) presentano un rapporto di fatica più elevato rispetto alle prestazioni a fatica osservate per i compositi sintetici in fibra di vetro (rapporto di fatica di circa 0.3-0.4).

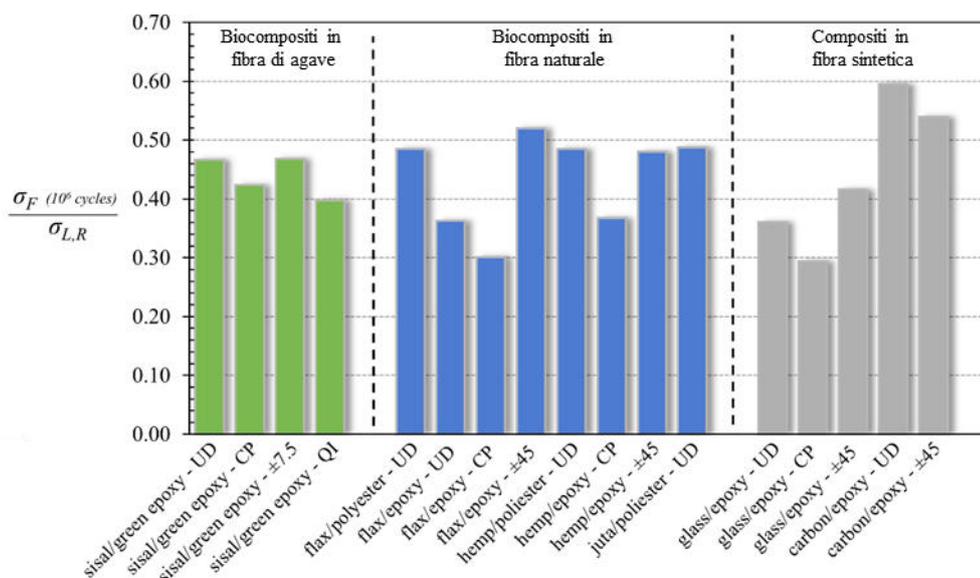


Fig. 4.34 Confronto del rapporto di fatica dei biocompositi analizzati con quello di altri materiali compositi riportati in letteratura.

Tuttavia, è possibile osservare dalla Figura 4.34 come i risultati ottenuti dai biocompositi analizzati siano simili a quelli di altri compositi rinforzati con fibre naturali (lino, canapa e Juta) presenti in letteratura, ma meno performanti dei compositi in fibra di carbonio. Per un confronto più dettagliato, in Figura 4.35, sono riportate le curve $S-N$ normalizzate dei biocompositi unidirezionali analizzati e dei compositi UD considerati in Tabella 4.8.

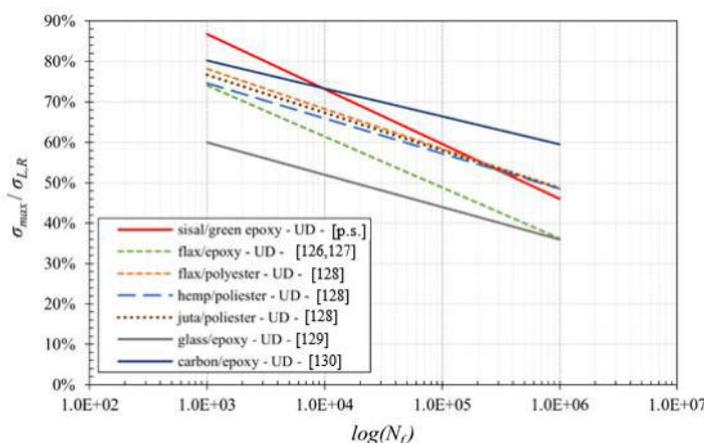


Fig. 4.35 Confronto delle curve $S-N$ normalizzate dei biocompositi unidirezionali analizzati con altri compositi UD riportati in letteratura.

Dall'analisi della Figura 4.35, risulta evidente come, in pratica, il comportamento a fatica a basso numero di cicli del biocomposito unidirezionale in fibra di sisal risulti migliore rispetto agli altri compositi considerati. Mentre il comportamento a fatica ad elevato numero di cicli del biocomposito sviluppato sembra paragonabile a quello dei compositi

rinforzati con fibre naturali e significativamente superiore (circa +27%) rispetto ai tradizionali compositi rinforzati con fibra di vetro.

4.5 Test di invecchiamento

I campioni di biocomposito sono stati sottoposti ad un processo di invecchiamento accelerato con condizioni controllate di temperatura, umidità e radiazioni UV che permettono in pratica di riprodurre gli effetti ambientali come l'esposizione alla luce solare e all'umidità dovuta a pioggia e rugiada. Sono stati eseguiti test meccanici statici per valutare l'influenza dell'invecchiamento accelerato sulle principali proprietà meccaniche dei laminati considerati. I test sono stati effettuati oltre che sulla resina pura anche su tre differenti laminati biocompositi costituiti da resina epossidica green rinforzata con il 70% in volume di fibre di agave, ma aventi diversi lay-up. In dettaglio (vedi Fig. 4.36), un laminato unidirezionale $[0_8]_S$ denominato UD, un laminato cross-ply $[(0/90)_4]_S$ denominato CP e un laminato quasi isotropo $[(0/\pm 45/90)_2]_S$ denominato QI.

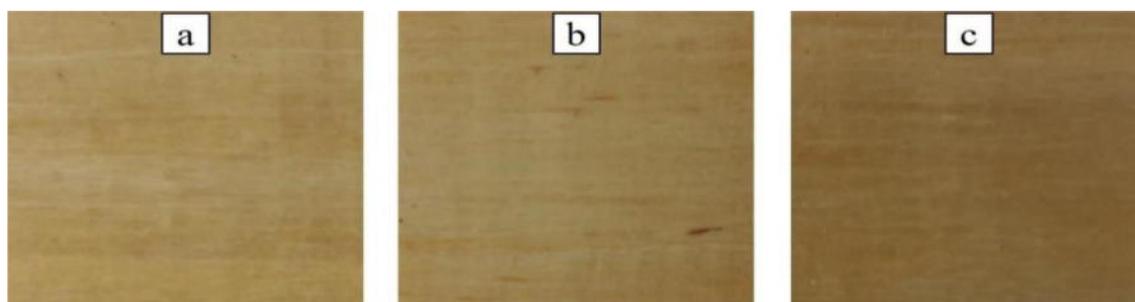


Fig. 4.36 Laminati biocompositi considerati (a) unidirezionale $[0_8]_S$, (b) cross-ply $[(0/90)_4]_S$ e (c) quasi isotropo $[(0/\pm 45/90)_2]_S$.

4.5.1 Invecchiamento accelerato

I campioni di biocomposito sono stati esposti a cicli di radiazioni UV (UVA-340) e condensazione con acqua mediante una macchina di invecchiamento accelerato di tipo QUV (vedi Fig. 4.37). Più in dettaglio, sono state applicate otto settimane (56 giorni, 1344 ore) di cicli alternati di radiazione UVA (8 h) a 70°C e condensazione con acqua (4 ore) a 50°C. I test sono stati eseguiti in conformità con lo standard ASTM G 154 [132] e sono stati testati provini rettangolari di dimensioni 80×160 mm inseriti all'interno della camera di invecchiamento. Ogni due settimane (336 h), è stato prelevato un campione per ciascun materiale analizzato (resina e tre diversi laminati biocompositi), per un totale di quattro campioni complessivi con prelievi effettuati dopo 2 (336 h), 4 (672 h), 6 (1008 h) e 8 (1344 h) settimane.



Fig. 4.37 Camera di invecchiamento accelerato QUV.

4.5.2 Analisi visiva dopo l'invecchiamento accelerato

I risultati delle prove meccaniche effettuate su materiali vergini e gli stessi materiali dopo invecchiamento accelerato sono riportati di seguito dopo una preliminare analisi visiva delle superfici esposte.

Dalla seguente Fig. 4.38, che mostra le immagini dei provini dei diversi materiali dopo successivi periodi di invecchiamento, è innanzitutto possibile notare come il processo ciclico di invecchiamento accelerato produce un'apprezzabile variazione cromatica sulla superficie esterna dei provini, con ingiallimento progressivo che, da un iniziale colore giallo chiaro, porta ad una tinta marrone sempre più intensa. Come si può notare dall'evoluzione dell'invecchiamento superficiale del provino di sola resina, a cui sono essenzialmente legati questi effetti di variazione cromatica d'invecchiamento della resina, l'apporto dovuto all'invecchiamento delle fibre sottostanti è relativamente limitato.



Fig. 4.38 Provini sottoposti a diversi steps di invecchiamento accelerato.

4.5.3 Test di trazione

Gli effetti dell'invecchiamento ambientale sulle proprietà meccaniche dei laminati biocompositi sono stati valutati mediante prove di trazione. Questi test sono stati effettuati sui materiali subito dopo la loro produzione (materiale vergine), e dopo 2, 4, 6 e 8 settimane di invecchiamento accelerato, secondo il programma di invecchiamento impostato. Per le prove di trazione (vedi Fig. 4.39) è stata utilizzata una macchina servo idraulica MTS 793, dotata di un estensometro HBM con base di misura di 25 mm in accordo con lo standard ASTM D3039 [68].



Fig. 4.39 Provino strumentato con estensometro prima del test di trazione.

Per ciascun campione sono stati testati 3 provini rettangolari aventi dimensioni di 25×160 mm e tolleranze di spessore inferiori ai limiti previsti dalla norma. Le prove sono state eseguite in controllo di spostamento con una velocità di traslazione di 1 mm/min. Le figure seguenti (Fig.4.40a, 4.41a, 4.42a e 4.43a) mostrano i grafici delle curve medie di trazione ottenute per i diversi materiali analizzati, considerando i materiali vergini (0 settimane) e le quattro condizioni distinte di invecchiamento progressivo (2, 4, 6, 8 settimane). I risultati sperimentali delle varie prove effettuate sono generalmente caratterizzati da una dispersione media corrispondente ad una deviazione standard compresa tra il 3 e il 5%.

Resina epossidica green

Dall'analisi delle curve relative alla resina pura (Fig. 4.40), si può vedere come l'esposizione al processo di invecchiamento accelerato per un periodo di 2 settimane (336 ore) dà luogo ad un infragilimento del materiale con un dimezzamento approssimativo della deformazione di rottura (da circa il 3% a circa 1.5%) e una significativa riduzione associata della resistenza a trazione di circa il 30% (da circa 60 MPa a circa 43 MPa). D'altra parte, gli effetti dell'invecchiamento sul modulo di Young a trazione della resina epossidica green è relativamente piccola (riduzione di circa il 10%). Nel dettaglio, l'invecchiamento porta ad una curva più lineare: la matrice perde l'iniziale plasticità parziale, che dà luogo ad una leggera riduzione della rigidità all'aumentare del carico applicato. Per valori di invecchiamento accelerato superiori a due settimane di esposizione (336 h), non si osservano più variazioni significative della deformazione a rottura, ma si osservano solo riduzioni della resistenza a trazione (relativamente limitata), che raggiunge il valore minimo di circa 36 MPa dopo otto settimane di invecchiamento

(1344 h). In sintesi, è possibile affermare che l'invecchiamento accelerato dà origine ad un degrado della prestazioni a trazione, caratterizzato da un andamento asintotico con una fase iniziale (prime due settimane circa) in cui si ha una riduzione percentuale media della resistenza a trazione dell'ordine di circa l'1%, per ogni 10 ore di invecchiamento accelerato, seguito da un seconda fase (da 2 a 8 settimane) molto più lenta e caratterizzata da un riduzione media di circa il 2% ogni 100 ore (vedi Fig. 4.40b); dopo circa otto settimane tale riduzione divenne trascurabile e nel complesso la diminuzione della resistenza a trazione raggiunge il valore di circa il 40%; inoltre, si ha una diminuzione complessiva della rigidezza di circa il 18%.

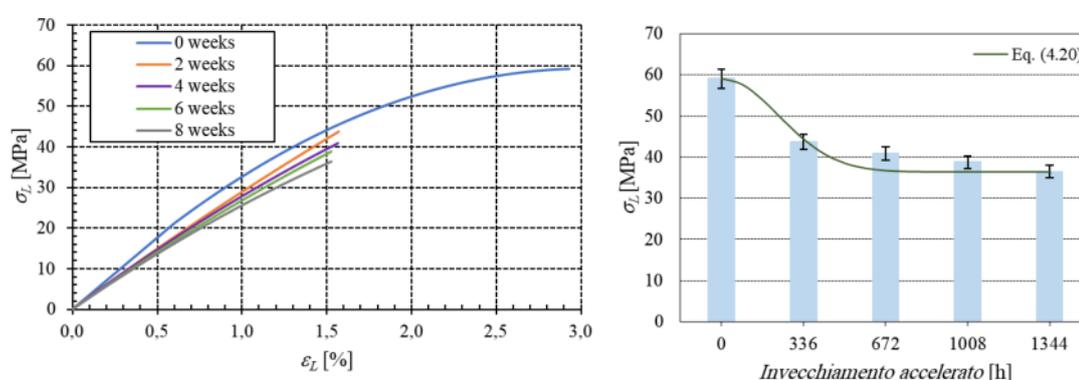


Fig. 4.40 (a) Curve medie di trazione e (b) resistenza a trazione dopo l'invecchiamento progressivo, per i vari provini di resina pura.

Sinteticamente, a differenza di quanto previsto, per provini sottili per i quali l'invecchiamento comporta in pratica il degrado uniforme delle proprietà meccaniche che tendono a zero quando t tende a infinito, per i campioni esaminati aventi spessore relativamente elevato (circa 4 mm), l'invecchiamento coinvolge in pratica solo il materiale superficiale e sub superficiale, senza effetti apprezzabili sul materiale interno; di conseguenza, il processo di degradazione dei campioni non è rappresentato da una funzione asintotica classica che tende a zero, ma tende ad un valore finito. In altre parole, dopo le otto settimane di invecchiamento accelerato, i materiali di superficie e sub superficie sono in pratica interamente invecchiati. Al contrario, il materiale interno continua ad essere protetto dagli agenti ambientali dallo stesso materiale invecchiato superficiale e sub superficiale. Per questi motivi l'analisi del degrado della resistenza a trazione S_R^{GE} della resina epossidica green mostra come questo fenomeno obbedisce in

pratica ad una relazione di invecchiamento esponenziale approssimata, rappresentata dalla seguente formula:

$$S_R^{GE}(t) = [S_R^{GE}(0) - S_R^{GE}(1344)] e^{-k_{ACC}^{GE} t^2} + S_R^{GE}(1344) \quad (4.20)$$

essendo $k_{ACC}^{GE} = 9.35 \times 10^{-6}$ la costante del rapporto esponenziale che governa la velocità di degradazione, $S_R^{GE}(0) = 60$ MPa e $S_R^{GE}(1344) = 36$ MPa rispettivamente, la resistenza a trazione della resina vergine e della resina sottoposta ad invecchiamento accelerato per $t = 1344$ h; gli apici GE e ACC significano rispettivamente Green Epoxy ed Accelerated Aging. Come mostrato in Fig. 4.40b, questa relazione interpola i dati sperimentali con una incertezza inferiore al 8%. L'Eq. 4.20 può essere vantaggiosamente utilizzata in fase di progettazione per valutare il degrado della resistenza a trazione corrispondente all'esposizione all'invecchiamento accelerato considerata per un tempo di progettazione generico t .

Biocomposito unidirezionale (UD)

Considerando il biocomposito unidirezionale (UD), dalla seguente Fig. 4.41a, che mostra le curve del corrispondente test a trazione, si può osservare che, a differenza della resina pura, l'invecchiamento accelerato del biocomposito non porta a variazioni significative della deformazione di rottura, che si mantiene sempre intorno all'1.75%, che in pratica è la deformazione a rottura delle fibre di sisal considerate. Questo effetto è strettamente legato alla presenza delle fibre, per cui l'invecchiamento accelerato non porta ad apprezzabili variazioni della deformazione di rottura dei biocompositi analizzati. D'altro canto, si è avuta una notevole progressiva riduzione della rigidità osservata, con perdita della linearità iniziale del biocomposito (effetti probabilmente legati all'invecchiamento delle fibre e dell'interfaccia fibra/resina, oppure entrambi) associati ad una significativa riduzione della resistenza a rottura.

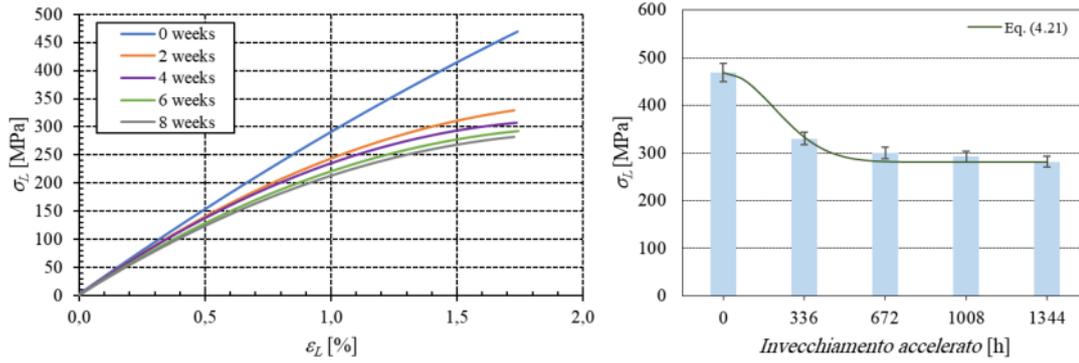


Fig. 4.41 (a) curve medie di trazione e (b) resistenza a trazione dopo l’invecchiamento progressivo, per i vari provini UD.

Più nel dettaglio si può dire che è stata osservata una prima fase (fino a circa 350 h), caratterizzata da un rapido invecchiamento relativo che porta ad una riduzione della resistenza e della rigidità media di circa il 30%; seguita da una seconda fase (fino a circa 1344 h), caratterizzata da invecchiamento più lento che porta ad un’ulteriore perdita di resistenza e rigidità di circa il 10% o meno. Dopo 1344 h di invecchiamento accelerato, è stata osservata una riduzione della resistenza di circa il 40% (paragonabile a quello della resina pura) con un’associata riduzione di circa -40% della rigidità media. Anche in questo caso, come può si vedere dalla Fig. 4.41b il degrado della resistenza a trazione longitudinale S_{LR}^{UD} (nella direzione delle fibre) del biocomposito unidirezionale è ben approssimato dalla funzione rappresentata dall’Eq. (4.20), che prende la seguente espressione:

$$S_{LR}^{UD}(t) = [S_{LR}^{UD}(0) - S_{LR}^{UD}(1344)] e^{-k_{ACC}^{UD} \cdot t^2} + S_{LR}^{UD}(1344) \quad (4.21)$$

essendo in questo caso $k_{ACC}^{UD} = 1.12 \times 10^{-5}$, $S_{LR}^{UD}(0) = 469$ MPa (resistenza a trazione del biocomposito UD vergine) e $S_{LR}^{UD}(1344) = 281$ MPa (resistenza a trazione del biocomposito UD interamente invecchiato).

Biocomposito cross-ply (CP)

Inoltre, considerando il biocomposito cross-ply (CP), dalla seguente Fig. 4.42a, si vede come l’invecchiamento produca anche, in questo caso, apprezzabili riduzioni di rigidità del biocomposito (dovute all’invecchiamento delle fibre e dell’interfaccia fibra/resina, oppure entrambi), insieme ad una riduzione comparabile della resistenza a rottura. Per

quanto riguarda la progressione degli effetti dell'invecchiamento con il tempo di esposizione, anche in questo caso, è stata osservata una prima fase (fino a circa 300 h) che è caratterizzata da una riduzione con ritmo relativamente veloce di resistenza e rigidità di circa il 25% (più modesta rispetto all'UD), seguita da una seconda fase (fino a circa 1344 h) caratterizzata da invecchiamento molto più lento che porta ad un'ulteriore perdita di resistenza e rigidità di circa il 10% (come per l'UD). Pertanto, in questo caso, dopo le 1344 h di invecchiamento accelerato, si ha una riduzione complessiva della resistenza pari a circa il 35%, leggermente inferiore a quello della resina pura e del biocomposito unidirezionale (40%).

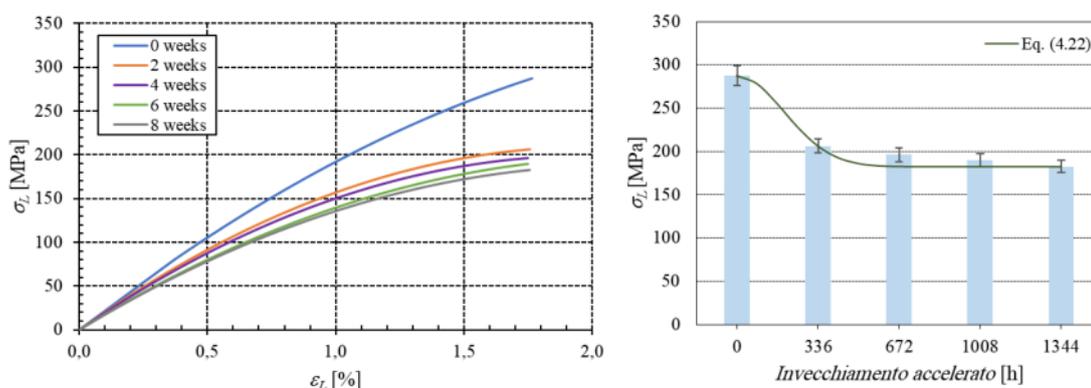


Fig. 4.42 (a) curve medie di trazione e (b) resistenza a trazione dopo l'invecchiamento progressivo, per i vari provini CP.

Anche in questo caso la rigidità subisce una riduzione progressiva con il carico, a partire dal valore del materiale vergine per carichi bassi. Inoltre, come si può vedere dalla Fig. 4.42b, per il biocomposito cross-ply, il degrado della resistenza a trazione è bene approssimato dall'Eq. (4.22):

$$S_{L,R}^{CP}(t) = \left[S_{L,R}^{CP}(0) - S_{L,R}^{CP}(1344) \right] e^{-k_{ACC}^{CP} t^2} + S_{L,R}^{CP}(1344) \quad (4.22)$$

con $k_{ACC}^{CP} = 1.30 \times 10^{-5}$, $S_{L,R}^{CP}(0) = 287$ MPa e $S_{L,R}^{CP}(1344) = 182$ MPa.

Biocomposito quasi isotropo (QI)

Infine, considerando il biocomposito quasi isotropo (QI), dalla seguente Fig. 4.43a, si osserva che, anche in questo caso, l'invecchiamento porta ad un'apprezzabile riduzione della rigidità con associata riduzione della resistenza a rottura (principalmente dovuta all'invecchiamento delle fibre).

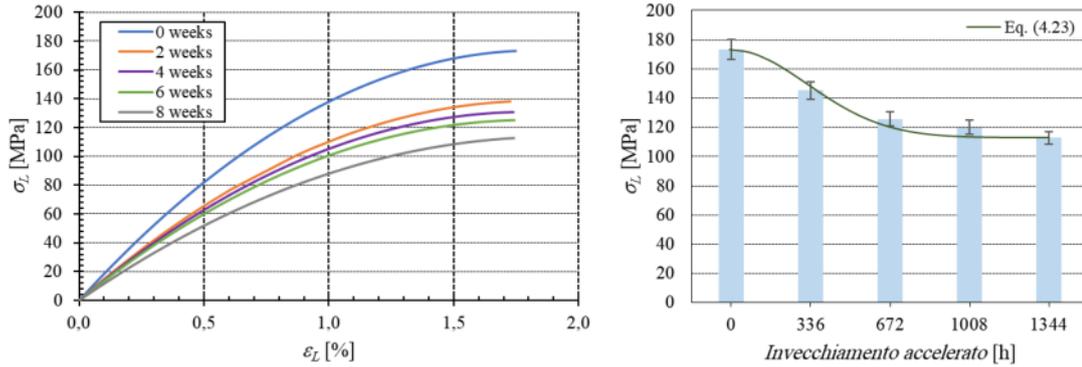


Fig. 4.43 (a) curve medie di trazione e (b) resistenza a trazione dopo l'invecchiamento progressivo, per i vari provini QI.

Anche in questo caso si è osservata una prima fase più veloce, che porta ad un degrado di rigidità e resistenza di circa il 19% dopo circa 300 h, seguita da un'ulteriore riduzione di circa il 15%, che porta ad un degrado complessivo pari a circa il 34%. Questi effetti sono, quindi del tutto paragonabili a quelli del biocomposito CP, entrambi leggermente inferiori a quelli del biocomposito UD. Anche in questo caso come si può vedere dalla Fig. 4.43b, il degrado della resistenza a trazione longitudinale $S_{L,R}^{QI}$ (nella direzione delle fibre delle lamine superficiali) del biocomposito quasi isotropo è ben approssimato dall'Eq. (4.23):

$$S_{L,R}^{QI}(t) = [S_{L,R}^{QI}(0) - S_{L,R}^{QI}(1344)] e^{-k_{ACC}^{QI} t^2} + S_{L,R}^{QI}(1344) \quad (4.23)$$

con $k_{ACC}^{QI} = 4.65 \times 10^{-6}$, $S_{L,R}^{QI}(0) = 173$ MPa e $S_{L,R}^{QI}(1344) = 113$ MPa.

4.5.4 Degrado percentuale e previsione dell'evoluzione dell'invecchiamento in condizioni di servizio sotto carico di trazione

Tenuto conto che, come sopra osservato sperimentalmente, l'invecchiamento dei laminati biocompositi esaminati, si sposta sempre dalla condizione di "materiale vergine" alla condizione asintotica del "materiale completamente invecchiato", ne consegue che il corrispondente degrado delle proprietà meccaniche può essere rappresentato più vantaggiosamente in termini di riduzione percentuale rispetto al valore del materiale vergine. Ad esempio, la riduzione percentuale $\Delta S_{L,R}^{XY \% ACC}(t)$ della resistenza a trazione di un generico laminato XY sottoposto a invecchiamento accelerato può essere espressa

dalla seguente formula derivata direttamente da quanto sopra riportato Eq. (4.21), (4.22) e (4.23):

$$\Delta S_{L,R}^{XY} \%_{ACC}(t) = 100 \left[1 - \frac{S_{L,R}^{XY} ACC(1344)}{S_{L,R}^{XY}(0)} \right] \left(1 - e^{-k_{ACC}^{XY} t^2} \right) \quad (4.24)$$

(XY = UD, CP and QI)

Come sopra osservato sperimentalmente la costanza della deformazione di rottura per qualsiasi periodo di esposizione all'invecchiamento porta al fatto che una formula simile fornisce anche la degradazione percentuale del modulo di Young medio nelle condizioni di incipiente rottura, ovvero:

$$\Delta E_{L,R}^{XY} \%_{ACC}(t) = 100 \left[1 - \frac{E_{L,R}^{XY} ACC(1344)}{E_{L,R}^{XY}(0)} \right] \left(1 - e^{-k_{ACC}^{XY} t^2} \right) \quad (4.25)$$

(XY = UD, CP and QI)

essendo $E_{L,R}^{XY}$ il valore medio del modulo di Young corrispondente a $\varepsilon = \varepsilon_{f,R} = 1.75\%$. Ovviamente, l'esponente k_{ACC}^{XY} coinvolto nelle Eqq. 4.24 e 4.25 dipende dalle proprietà del materiale (è infatti diverso per laminati UD, CP e QI esaminati), nonché dalle caratteristiche peculiari del processo di invecchiamento (gravità delle condizioni ambientali, ecc.). In Tab.4.9 sono stati riportati i valori di k_{ACC}^{XY} per i tre laminati biocompositi esaminati, insieme ai valori di $S_{L,R}^{XY}(0 \text{ h})$, $E_{L,R}^{XY}(0 \text{ h})$, $S_{L,R}^{XY} ACC(1344 \text{ h})$, $E_{L,R}^{XY} ACC(1344 \text{ h})$ necessari per descrivere il comportamento di ogni materiale nell'ambito dell'invecchiamento accelerato.

Tab. 4.9 Valori caratteristici del rapporto di degrado per i biocompositi considerati.

Lay-up	$S_{L,R}(0 \text{ h})$	$S_{L,R,ACC}(1344 \text{ h})$	$E_{L,R}(0 \text{ h})$	$E_{L,R,ACC}(1344 \text{ h})$	k_{ACC}^{XY}
	[MPa]	[MPa]	[GPa]	[GPa]	[s ⁻²]
UD	469	281	27.1	16.1	1.12×10^{-5}
CP	287	182	16.4	10.4	1.30×10^{-5}
QI	173	113	9.9	6.5	4.65×10^{-6}

Ovviamente l'esposizione al generico processo di invecchiamento legato alle condizioni di servizio effettive (ACT) portano ad un degrado percentuale definito $\Delta S_{L,R}^{XY} \%_{ACT}(t)$ sempre compreso tra gli stessi due valori estremi corrispondenti alla condizione vergine iniziale ($t = 0 \text{ h}$) e finale condizione di invecchiamento completo, già noto

dall'invecchiamento accelerato di cui sopra ($t = 1344h$), ma che comporta un diverso valore dell'esponente k_{ACT}^{XY} , ovvero:

$$\Delta S_{L,R}^{XY} \%_{ACT}(t) = 100 \left[1 - \frac{S_{L,R}^{XY} ACC(1344)}{S_{L,R}^{XY}(0)} \right] \left(1 - e^{-k_{ACT}^{XY} t^2} \right) \quad (4.26)$$

l'esponente k_{ACT}^{XY} può essere ottenuto semplicemente calibrando la curva di invecchiamento relativa se si conosce il valore di calibrazione $\Delta S_{L,R}^{XY} \%_{ACT}(t^*)$ della percentuale di riduzione dopo un tempo di esposizione t^* . Usando questo, l'Eq. 4.26 può essere riscritta come:

$$\Delta S_{L,R}^{XY} \%_{ACT}(t^*) = 100 \left[1 - \frac{S_{L,R}^{XY} ACC(1344)}{S_{L,R}^{XY}(0)} \right] \left(1 - e^{-k_{ACT}^{XY} t^{*2}} \right) \quad (4.27)$$

Dall'Eq. 4.27, il valore sconosciuto della costante k_{ACT}^{XY} relativo al processo di invecchiamento effettivo può essere ottenuto immediatamente dalla seguente formula di calibrazione:

$$k_{ACT}^{XY} = -\frac{1}{(t^*)^2} \ln \left[1 - \frac{\Delta S_{L,R}^{XY} \%_{ACT}(t^*)}{\Delta S_{L,R}^{XY} \%_{ACC}(t^*)} \right] \quad (4.28)$$

Ad esempio, per un campione UD posizionato in un ambiente esterno (vicino al nostro laboratorio), dopo un tempo $t^* = 21$ settimane = 3528 ore, è stato misurato un tempo effettivo di degrado percentuale della resistenza a trazione $\Delta S_{L,R}^{UD} \%_{ACT}(t^*) = 12\%$. Di conseguenza, l'Eq. 4.28 prevede:

$$k_{ACT}^{UD} = -\frac{1}{(3528)^2} \ln \left[1 - \frac{12\%}{40\%} \right] = 2.86 * 10^{-8} \quad (4.29)$$

Si è visto come k_{ACT}^{UD} assume un valore inferiore al $k_{ACC}^{UD} = 1.12 \cdot 10^{-5}$ relativo all'invecchiamento accelerato (3 ordini di grandezza), indicando una minore gravità del processo di invecchiamento considerato, rispetto all'invecchiamento accelerato sopra utilizzato. Introducendo i valori di $k_{ACT}^{UD} = 2.86 \cdot 10^{-8}$ nell'Eq. 4.26, insieme con i valori estremi di $S_{L,R}^{UD} ACC(1344) = 281$ MPa e $S_{L,R}^{UD}(0) = 469$ MPa (vedi Tabella 4.9), si ottiene immediatamente la curva che descrive l'effettivo invecchiamento del laminato biocomposito UD:

$$\Delta S_{L,R}^{UD \%ACT}(t) = 100 \left[1 - \frac{281}{469} \right] \left(1 - e^{-2.86 \cdot 10^{-8} \cdot t^2} \right) \quad (4.30)$$

Tale curva è riportata nella seguente Fig. 4.44 insieme alla curva corrispondente all'invecchiamento accelerato Eq.4.21. Al fine di valutare l'accuratezza della curva di "invecchiamento effettivo" ottenuta mediante semplice calibrazione, nella identica Fig. 4.44, sono stati riportati anche altri tre punti osservati sperimentalmente. Sinteticamente, dalla Fig. 4.44, è possibile osservare come avviene la calibrazione eseguita utilizzando i risultati dell'invecchiamento accelerato che insieme al punto di calibrazione consente all'utente di prevedere con precisione "l'invecchiamento effettivo" curva relativa all'invecchiamento dovuto alle condizioni generiche di servizio. In particolare, tale approccio consente di stimare il tempo trascorso il quale i laminati analizzati raggiungono la riduzione asintotica delle loro prestazioni (la riduzione della resistenza a trazione di circa il 40%), che in questo caso è in pratica pari a circa 15÷18 mila ore (circa due anni).

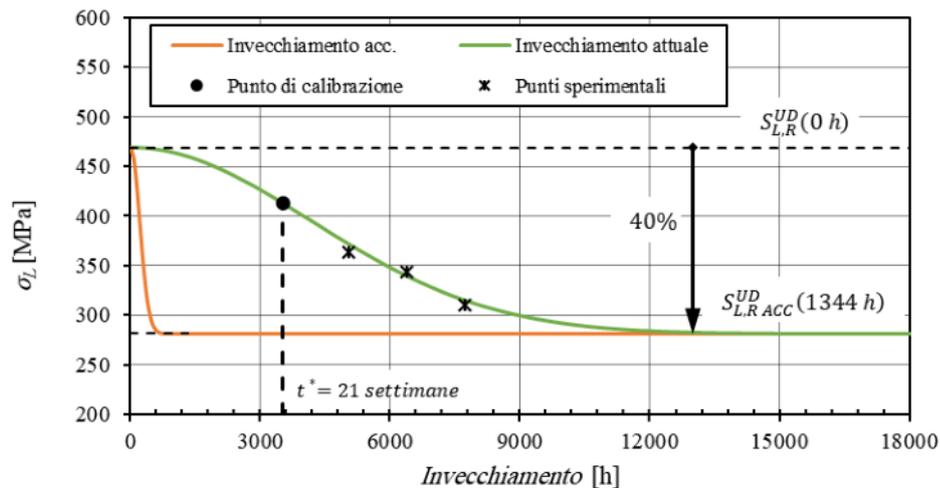


Fig. 4.44 Confronto delle curve di invecchiamento del laminato biocomposito UD per invecchiamento accelerato e invecchiamento effettivo.

4.5.5 Test taglio interlaminare "ILSS"

Gli effetti degli agenti atmosferici sulla matrice e sull'interfaccia fibre matrice sono stati valutati mediante resistenza al taglio interlaminare (ILSS) con test effettuati in conformità alla norma ASTM D2344 [133]. I test sono stati eseguiti ad una velocità di prova di 1 mm/min utilizzando la stessa macchina servo idraulica MTS 793 (vedi Fig. 4.45).



Fig. 4.45 Test di taglio interlaminare ILSS.

Seguendo la geometria consigliata dalla suddetta norma, sono stati testati tre provini rettangolari aventi una larghezza di circa 7.6 mm (due volte lo spessore) e lunghezza di circa 23 mm (sei volte lo spessore), appoggiati su due supporti aventi una distanza uguale a circa quattro volte l' spessore del provino stesso ($4 \times 3.8 \approx 15$ mm) e caricato in mezzeria (flessione su tre punti). La seguente Fig. 4.46 mostra i valori ottenuti sperimentalmente della resistenza media al taglio interlaminare (ILSS) in accordo alla norma, per i vari biocompositi analizzati, considerando per ciascun materiale la condizione di materiale vergine, di invecchiamento accelerato intermedio (2-6 settimane), e di invecchiamento accelerato completo (8 settimane). Dall'analisi dei risultati mostrati in Fig. 4.46, è possibile osservare che il biocomposito unidirezionale (UD) presenta una riduzione della forza di delaminazione, con un andamento asintotico decrescente. L'esposizione a 1344 ore di invecchiamento accelerato porta ad una riduzione della resistenza di circa il 70%, circa il doppio del valore già osservato per la prova di trazione.

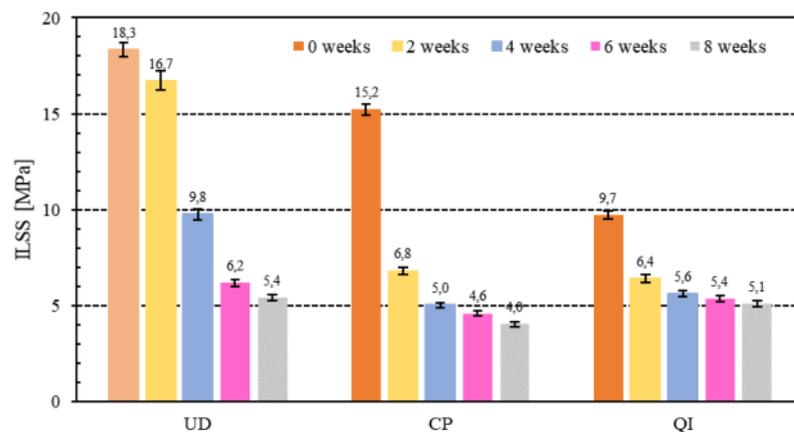


Fig. 4.46 Risultati del test ILSS per i diversi biocompositi analizzati, dopo il progressivo invecchiamento.

Considerando il biocomposito cross-ply (CP), è stata osservata una tendenza asintotica con un effetto più marcato, che porta anche ad una significativa riduzione della resistenza alla delaminazione nel tempo; in questo caso, a 1344 ore di esposizione corrisponde in pratica una riduzione della forza di poco più del 70%, valore quindi paragonabile a quello del biocomposito unidirezionale. Infine, considerando il biocomposito quasi isotropo (QI), si osserva ancora il trend asintotico decrescente già visto per il precedente laminato cross-ply, anche se con una derivata più modesta che nei casi precedenti; al massimo invecchiamento corrispondente a 1344 ore di esposizione, si riscontra ora una riduzione percentuale della forza di delaminazione pari a circa il 50%, valore apprezzabilmente inferiore rispetto a quello (70%) osservato per gli altri laminati biocompositi. Dall'elaborazione dei risultati si è rilevata una differenza sostanziale tra i valori ILSS ottenuti dai test eseguiti con la superficie invecchiata dei provini sottoposti a carico di compressione e quelli ottenuti con la superficie invecchiata soggetta a carico di trazione. Questa differenza è stata osservata in tutti i campioni e tende ad aumentare con l'invecchiamento. A titolo esemplificativo, la seguente Fig. 4.47 mostra valori di resistenza a taglio interlaminare media (ILSS) per i provini sottoposti a 1008 e 1344 h di invecchiamento accelerato, rispettivamente analizzate secondo le due configurazioni di prova, ovvero con lato invecchiato soggetto a compressione (lamine superiori del provino) e trazione (lamine inferiori del provino). Dalla Fig. 4.47 è possibile osservare come la resistenza alla delaminazione si riduce sempre più per tutte e tre le tipologie di laminati quando il lato invecchiato dei provini è sottoposto a compressione. Queste riduzioni raggiungono il massimo per i campioni sottoposti a 1344 ore di invecchiamento; in termini percentuali, in media, si ha una riduzione della resistenza alla delaminazione di circa il 40%, 30% e 25% rispettivamente per il laminato UD, CP e QI. Questa riduzione di resistenza alla delaminazione, quando il campione con il lato esposto all'invecchiamento è soggetto a carico di compressione, è dovuta principalmente agli effetti di "trazione trasversale" sulla matrice dovuta al carico di compressione, che si aggiunge negativamente agli effetti di taglio, anticipandone il processo di delaminazione. Pertanto, i laminati biocompositi sono soggetti a primaria sollecitazione di carico di flessione e sono meno resistenti alla delaminazione della superficie esposta all'invecchiamento ambientale è soggetta a compressione. Nella progettazione di laminati sottoposti a carico di flessione, si consiglia per ciò di esporre agli agenti ambientali la superficie del laminato soggetta a trazione.

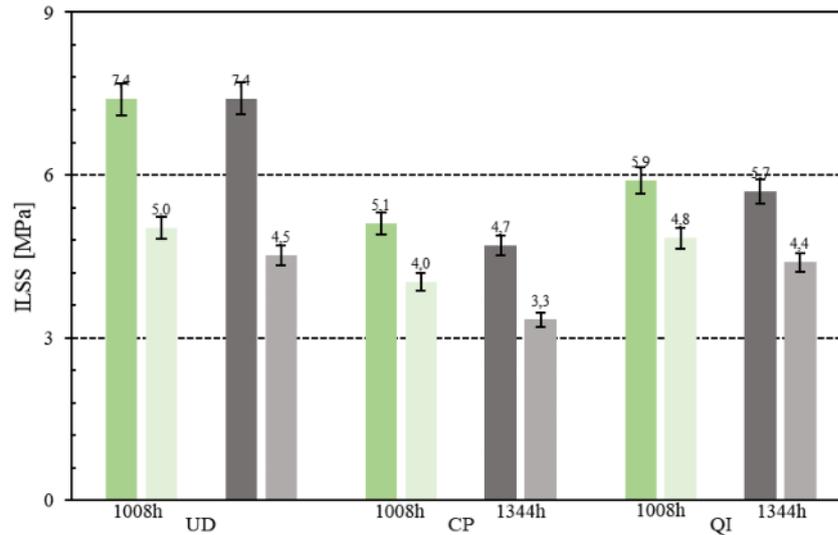


Fig. 4.47 Valori medi ILSS per i vari provini sottoposti a 1008 e 1344 h di invecchiamento accelerato considerando, il lato invecchiato soggetto a compressione (lamine superiori del provino) e trazione (lamine inferiori del provino).

4.5.6 Meccanismi di danneggiamento dei laminati biocompositi invecchiati

La seguente figura 4.48 mostra il danneggiamento dovuto alla prova di trazione sui provini UD, CP e QI interamente invecchiati, cioè, sottoposti ad un invecchiamento accelerato di 8 settimane (1344 ore). Le immagini dei provini parzialmente invecchiati sono state omesse poiché hanno praticamente mostrato gli stessi meccanismi di danneggiamento.

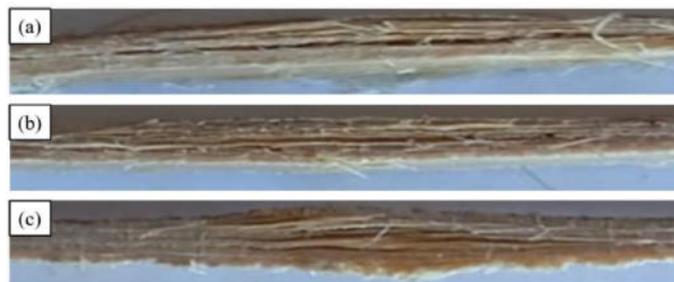


Fig. 4.48 Provini dopo la prova di trazione sottoposti a 1344 ore di invecchiamento accelerato:
(a) laminato UD, (b) laminato CP e (c) laminato QI.

Dall'esame visivo della Fig. 4.48a si può osservare come, nel biocomposito unidirezionale, l'invecchiamento dà luogo a fenomeni rilevanti di debonding fibra/matrice con tipico rigonfiamento laterale dei provini; ciò conferma che il processo di invecchiamento riduce l'adesione fibra/matrice, con associata rottura prematura per

trazione del laminato. Considerando invece i laminati biocompositi cross-ply (Fig. 4.48b) e quasi-isotropo (Fig. 4.48c), è possibile affermare che l'invecchiamento accelerato dà luogo, oltre che a fenomeni di distacco, ad un notevole incremento dei fenomeni di delaminazione interlaminare già presenti nei laminati non invecchiati (materiale vergine). Sono state effettuate ulteriori indagini attraverso tecniche non distruttive sui meccanismi di danneggiamento utilizzando metodi tomografici che in linea di principio, consentono una migliore correlazione tra l'estensione della delaminazione con il progressivo invecchiamento del materiale. La Fig. 4.49 mostra la tomografia dei provini danneggiati dopo test di trazione (precedentemente esposti a 1344 h di invecchiamento accelerato).

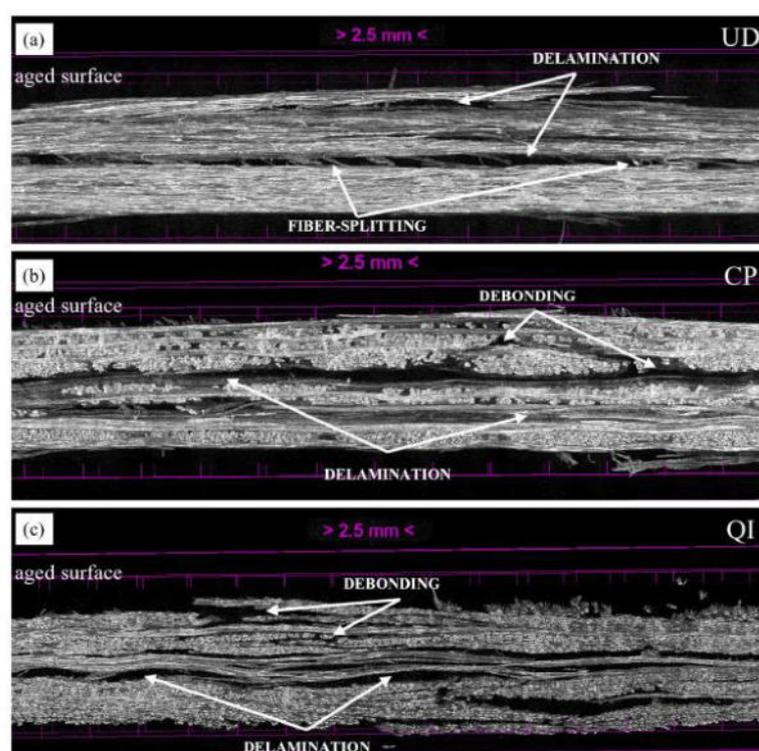


Fig. 4.49 Tomografia a raggi X dei provini sottoposti a prova di trazione eseguita dopo 1344 ore di invecchiamento accelerato: (a) laminato UD, (b) laminato CP e (c) laminato QI.

Dalla Fig. 4.49 è facile vedere che le tre tipologie di provini (UD, CP e QI) esaminati risultano tutti visibilmente più danneggiati nella parte superiore direttamente esposti all'invecchiamento accelerato. Nel dettaglio, la tomografia del laminato UD, mostra estesi fenomeni di delaminazione con associati evidenti fenomeni di fiber-bridging coinvolgendo le fibre disallineate rispetto al carico. Come previsto, fenomeni di delaminazione più evidenti e diffusi sono stati osservati, principalmente per i laminati CP e QI. Infine, la seguente Fig.4.50 mostra la tomografia dei vari provini danneggiati dalle

prove di delaminazione (ILSS). In dettaglio, è riportata la tomografia dei provini non invecchiati (prima colonna) insieme a quella dei provini completamente invecchiati (1344 h) nelle due diverse configurazioni di prova, ovvero con superficie invecchiata soggetta a carico di compressione (seconda colonna) e carico di trazione (terza colonna). In questo caso, la tomografia a raggi X è particolarmente adatta per l'analisi del danneggiamento interno, infatti l'esame visivo diretto è piuttosto difficile a causa delle piccole dimensioni dei provini.

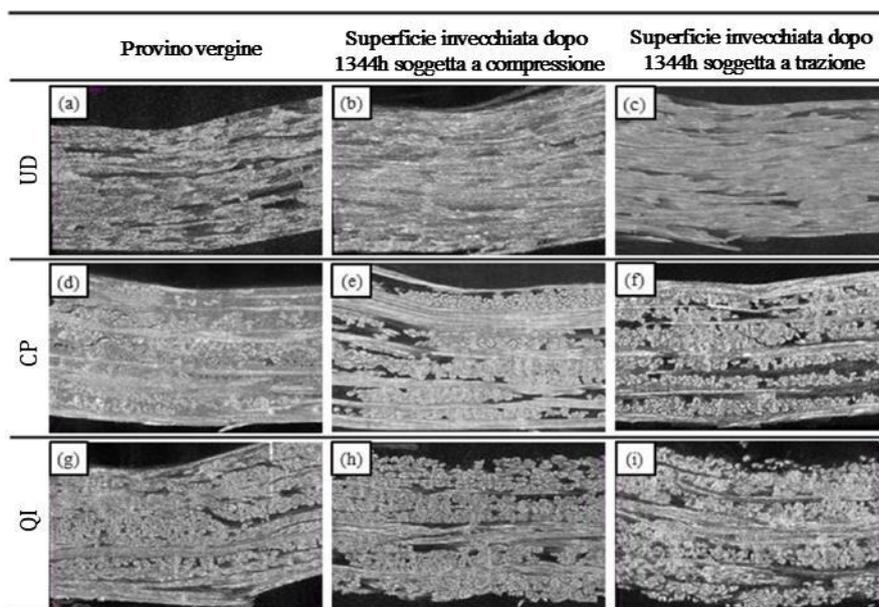


Fig. 4.50 Tomografia a raggi X dei provini sottoposti a ILSS test.

Dalle immagini della prima colonna della Fig. 4.50 (campioni vergini), è possibile identificare meccanismi di delaminazione misti a rotture della matrice. Infine, confrontando le immagini della seconda colonna di Fig. 4.50 (superficie invecchiata soggetta a compressione) con le immagini della terza colonna (superficie invecchiata soggetta a trazione), non sono state osservate differenze significative in termini di meccanismi di danneggiamento; in altre parole, la presenza di carico di compressione dà origine a un distacco prematuro e fenomeni di delaminazione che portano alla rottura con applicazione di carichi inferiori, pur con gli stessi fenomeni di danneggiamento.

5 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DI BIOCOMPOSITI RINFORZATI CON FIBRE LUNGHE DI LINO

In questo capitolo viene descritta la caratterizzazione meccanica, effettuata attraverso test di trazione, compressione, di taglio intralaminare e taglio interlaminare, di biocompositi costituiti da una matrice di resina epossidica rinforzata con fibre lunghe di lino. In dettaglio i materiali impiegati per la realizzazione dei biocompositi sono dei pre-preg costituiti da tessuti intrecciati tipo twill in fibra di lino, pre-impregnati da una resina epossidica, aventi spessore di 0.4 mm e V_f del 46%, la manifattura di tali laminati biocompositi è stata dettagliatamente descritta al paragrafo 2.4.

5.1 Test di trazione

Le prove statiche di trazione sono state effettuate utilizzando una macchina prova materiale servo idraulica tipo MTS 810. Le prove sono state eseguite in controllo di spostamento, in accordo con lo standard ASTM D3039/D 3039M [68], imponendo una velocità di spostamento della traversa di 1 mm/min e sono stati testati tre provini di dimensioni 25x250 mm strumentati con un estensimetro HBM con base di misura di $b = 12$ mm per monitorare la deformazione longitudinale e un estensimetro VISHAY con base di misura di $b = 8$ mm per monitorare la deformazione trasversale (vedi Fig. 5.1).

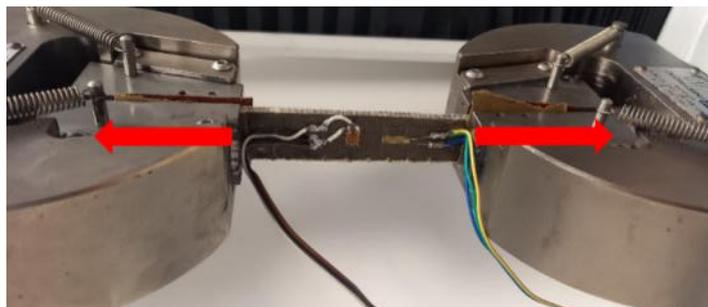


Fig. 5.1 Provino strumentato con estensimetri sottoposto a carico di trazione.

La seguente figura 5.2 mostra i risultati delle prove di trazione, dove in dettaglio, si osserva che per tutte le prove si ha un comportamento elastico lineare fino alla rottura che avviene per una tensione di circa 185 MPa con una corrispondente deformazione di rottura di circa 1.7%, un modulo di Young pari a 15 GPa e un coefficiente di Poisson pari 0.11.

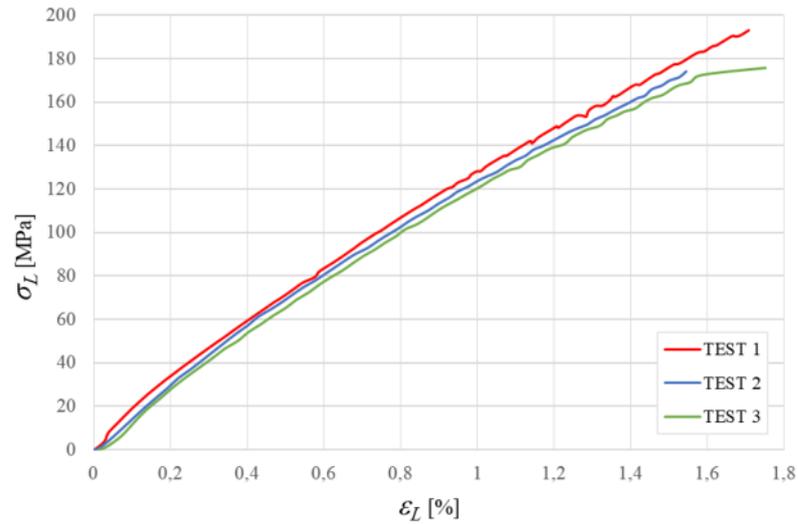


Fig. 5.2 Curve di trazione relative ai biocompositi esaminati.

In sintesi, la Tab.5.1 mostra le proprietà meccaniche medie a trazione e le relative deviazioni standard dei laminati biocompositi analizzati, in termini di tensione di rottura, deformazione a rottura, modulo di Young longitudinale e coefficiente di Poisson.

Tab. 5.1 Proprietà a trazione dei laminati biocompositi analizzati.

Laminato	Nome	V_f [%]	$\sigma_{L,R}$ [MPa]	$\varepsilon_{L,R}$ [%]	E_L [GPa]	ν_{LT}
Cross-ply	CP	46	184.5	1.66	14.91	0.11
Deviazione standard			4.2%	6.8%	6.2%	5.5%

Le figura 5.3 mostra per uno dei provini analizzati il danneggiamento osservato sperimentalmente al termine delle prove di trazione statica.



Fig. 5.3 Modalità di rottura dei biocompositi sottoposti a trazione.

L'analisi delle zone danneggiate a trazione nei provini CP (Fig.5.3) evidenzia che il danneggiamento si manifesta a seguito di locali rotture a taglio della matrice e successivo debonding che precede la rottura delle fibre orientate lungo la direzione del carico.

5.2 Test di compressione

Le prove statiche di compressione, eseguite in controllo di spostamento, sono state condotte in accordo con lo standard ASTM D6641 [68], utilizzando una macchina prova materiale servo idraulica tipo MTS 810, imponendo una velocità di spostamento della traversa di 1 mm/min. Sono stati testati tre provini di dimensioni 13x140 mm strumentati con una rosetta estensimetrica VISHAY a griglie sovrapposte, con base di misura $b = 8$ mm, al fine di monitorare le deformazioni longitudinali e trasversali (vedi Fig. 5.4).

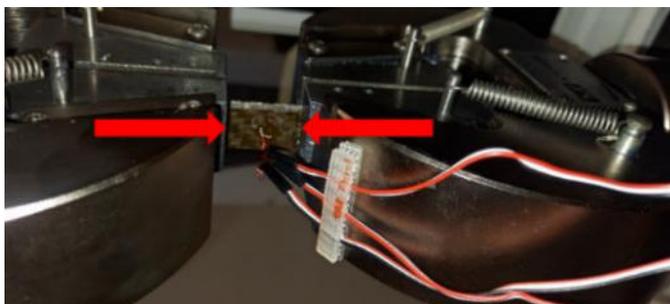


Fig. 5.4 Provino strumentato con rosetta estensimetrica sottoposto a carico di compressione.

La seguente figura 5.5 mostra i risultati delle prove di compressione, dove in dettaglio si osserva che sotto carico di compressione i compositi esaminati presentano un

comportamento elasto-plastico con modulo di Young longitudinale a compressione che diminuisce progressivamente con l'aumentare del carico applicato. Tale diminuzione è ragionevolmente dovuta a fenomeni di micro-instabilità delle fibre, che dal punto di vista tensionale producono uno sforzo di taglio molto pericoloso per la matrice. Il cedimento del provino sottoposto a carico di compressione avviene per una tensione media di circa 54.19 MPa con una corrispondente deformazione media di rottura di circa 1.2 % ed un modulo di Young pari a 12.29 GPa.

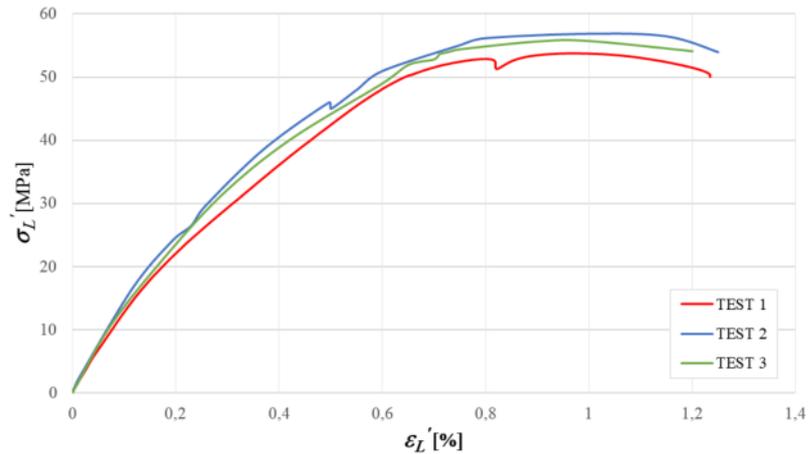


Fig. 5.5 Curve di compressione relative ai biocompositi esaminati.

In sintesi, la Tab.5.2 mostra le proprietà meccaniche medie a compressione e le relative deviazioni standard dei laminati biocompositi analizzati, in termini di tensione di rottura, deformazione a rottura e modulo di Young longitudinale.

Tab. 5.2 Proprietà a compressione dei laminati biocompositi analizzati.

Laminato	Nome	V_f	$\sigma'_{L,R}$	$\varepsilon'_{L,R}$	E'_L
		[%]	[MPa]	[%]	[GPa]
Cross-ply	CP	46	54.19	1.20	12.29
Deviazione standard			5.3%	6.1%	5.4%

La seguente figura 5.6 mostra per uno dei provini analizzati il danneggiamento osservato sperimentalmente al termine delle prove di compressione statica.



Fig. 5.6 Modalità di rottura dei biocompositi sottoposti a compressione.

I limitati valori della deformazione ultima $\varepsilon'_{L,R}$ di circa 1.2% sono sempre associati ad una rottura per trazione trasversale (dovuta alla deformazione trasversale) che si verifica con le tipiche superfici di frattura longitudinale, come mostrato in figura 5.6.

5.3 Test di taglio intralaminare “Three rail”

Il primo test di taglio intralaminare eseguito è il Three-rail shear, condotto in controllo di spostamento in accordo con lo standard ASTM D4255 [69], utilizzando una macchina prova materiale servo idraulica tipo MTS 810, imponendo una velocità di spostamento della traversa di 1 mm/min. Sono stati testati tre provini di dimensioni 140x160 mm strumentati con tre rosette estensimetriche VISHAY a griglie sovrapposte, con base di misura $b = 8$ mm, al fine di monitorare le deformazioni a $\pm 45^\circ$ rispetto la direzione di applicazione del carico (vedi Fig. 5.7).

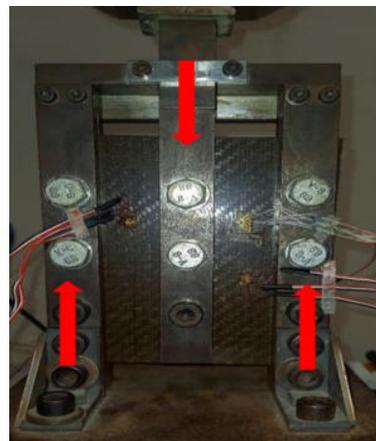


Fig. 5.7 Provino strumentato con rosette estensimetriche sottoposta a prova di taglio three rail.

La seguente figura 5.8 mostra i risultati delle prove di taglio intralaminare three rail, dove in particolare, si rileva dal grafico una curva con comportamento elastico con resistenza a taglio mediamente di circa 20 Mpa, valor medio della deformazione ultima a taglio di circa l'1% e un modulo di taglio di 2.5GPa circa.

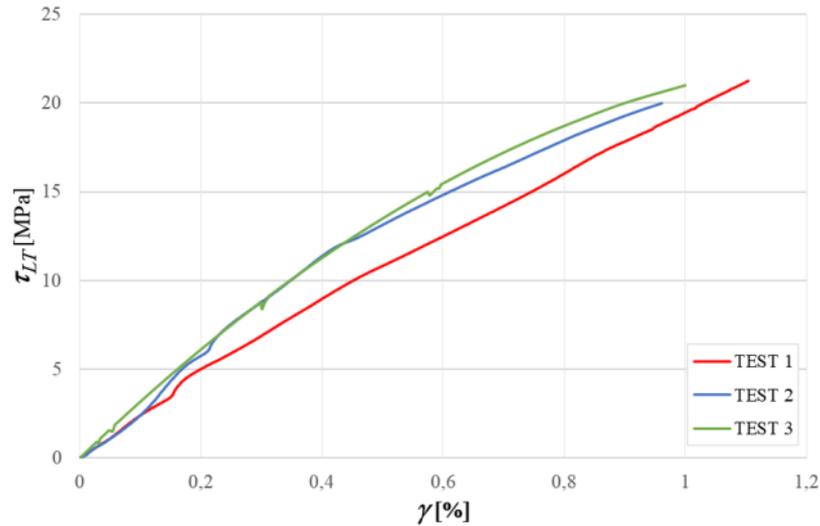


Fig. 5.8 Curve delle prove di taglio intralaminare three rail relative ai biocompositi esaminati.

In sintesi, la Tab.5.3 mostra le proprietà meccaniche medie a taglio intralaminare three rail e le relative deviazioni standard percentuali dei laminati biocompositi analizzati, in termini di tensione di rottura, deformazione a rottura e modulo di elasticità a taglio.

Tab. 5.3 Proprietà a taglio intralaminare three rail dei laminati biocompositi analizzati.

Laminato	Nome	V_f	τ_{LTR}	γ_{LTR}	G_{LT}
		[%]	[MPa]	[%]	[GPa]
Cross-ply	CP	46	20.32	1.05	2.50
Deviazione standard			6.3%	5.1%	5.9%

Le figura 5.9 mostra per uno dei provini analizzati il danneggiamento osservato sperimentalmente al termine delle prove di taglio intralaminare three rail.

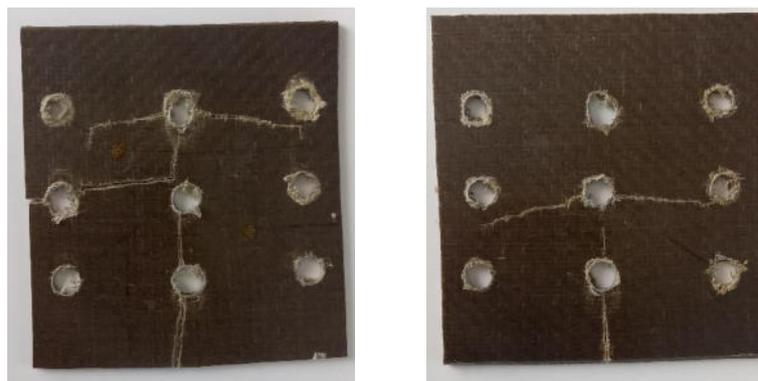


Fig. 5.9 Modalità di rottura dei biocompositi sottoposti a taglio intralaminare three rail.

Dall'analisi visiva dei provini testati, si nota che il danneggiamento si manifesta al di fuori delle zone soggette a taglio, con cricche che partono dalle zone in prossimità dei fori per poi propagarsi verso l'esterno. Tale danneggiamento, causato probabilmente da una errata esecuzione dei fori di fissaggio del provino, non è quindi accettabile per la validazione del test.

5.4 Test di taglio intralaminare “Trazione con fibre a $\pm 45^\circ$ ”

Il test di taglio intralaminare di trazione con fibre disposte a $\pm 45^\circ$ rispetto alla direzione del carico, è stato eseguito in controllo di spostamento e condotto in accordo con lo standard ASTM D3518 [134], utilizzando una macchina prova materiale servo idraulica tipo MTS 810, imponendo una velocità di spostamento della traversa di 1 mm/min. Sono stati testati tre provini di dimensioni 25x250 strumentati con un estensimetro HBM con base di misura di $b = 25\text{mm}$ per monitorare la deformazione longitudinale e un estensimetro VISHAY con base di misura di $b = 8\text{mm}$ per monitorare la deformazione trasversale (vedi Fig. 5.10), la direzione delle fibre risulta a 45° rispetto l'asse di applicazione del carico.

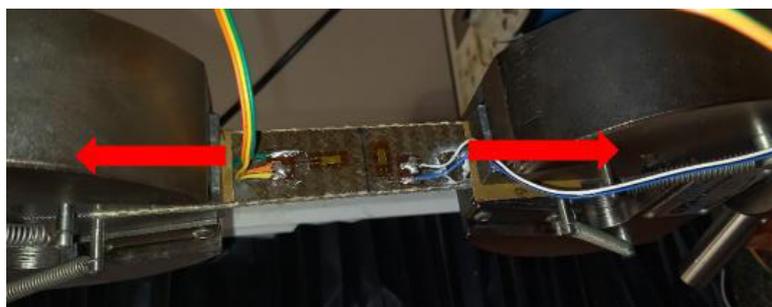


Fig. 5.10 Provino strumentato sottoposto a taglio intralaminare con fibre disposte a $\pm 45^\circ$.

La seguente figura 5.11 mostra i risultati delle prove di taglio intralaminare di trazione con fibre disposte a $\pm 45^\circ$, in dettaglio si osserva che sotto carico di trazione i biocompositi esaminati presentano un comportamento elasto-plastico con modulo di elasticità a taglio che diminuisce progressivamente con il carico applicato, a causa del raddrizzamento delle fibre lungo la direzione di applicazione del carico. La rottura a taglio avviene per una tensione di circa 45 MPa con una corrispondente deformazione di rottura di circa il 4% ed un modulo di elasticità a taglio pari a 2.5 GPa circa.

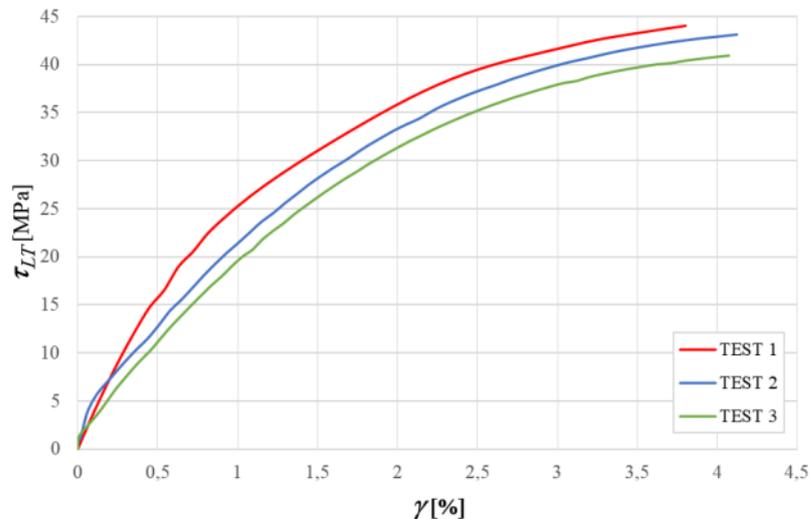


Fig. 5.11 Curve delle prove di taglio intralaminare con fibre disposte a $\pm 45^\circ$ relative ai biocompositi esaminati.

In sintesi, la Tab.5.4 mostra le proprietà meccaniche medie a taglio intralaminare con fibre disposte a $\pm 45^\circ$ e le relative deviazioni standard dei laminati biocompositi analizzati, in termini di tensione di rottura, deformazione a rottura e modulo di elasticità a taglio.

Tab. 5.4 Proprietà a taglio intralaminare con fibre disposte a $\pm 45^\circ$ dei laminati biocompositi analizzati.

Laminato	Nome	V_f [%]	$\tau_{L,R}$ [MPa]	$\gamma_{L,R}$ [%]	G_{LT} [GPa]
Cross-ply	CP	46	44.53	3.78	2.50
Deviazione standard			5.9%	6.1%	5.3%

Le figura 5.12 mostra per uno dei provini analizzati il danneggiamento osservato sperimentalmente al termine delle prove di taglio intralaminare.



Fig. 5.12 Modalità di rottura dei biocompositi sottoposti a taglio intralaminare con fibre disposte a $\pm 45^\circ$.

Dall'analisi visiva dei provini danneggiati, si nota come la rottura si manifesta a seguito di locali danneggiamenti a taglio della matrice tra le fibre orientate a $\pm 45^\circ$ e successiva rottura delle stesse.

5.5 Test di taglio interlaminare "ILSS"

In fine le prove statiche di taglio interlaminare sono state eseguite in controllo di spostamento attraverso il metodo ILSS (inter-laminar shear strength) , condotte in accordo con lo standard ASTM D2344 [133], utilizzando una macchina prova materiale servo idraulica tipo MTS, imponendo una velocità di spostamento della traversa di 1 mm/min. Sono stati testati tre provini di dimensioni 19.5x6.5 mm. Il provino short-beam così ottenuto è stato appoggiato su due supporti aventi una luce (span) pari a quattro volte lo spessore del provino stesso, e caricato nella sezione di mezzeria come una tipica flessione a tre punti (vedi Fig. 5.13).



Fig. 5.13 Provino prima della prova di taglio interlaminare ILSS.

La seguente figura 5.14 mostra i risultati della prova di taglio interlaminare, in dettaglio il grafico mostra che a flessione il composito presenta una resistenza massima così detta short-beam-strength di circa 20 MPa con corrispondente avanzamento della traversa 1.2 mm.

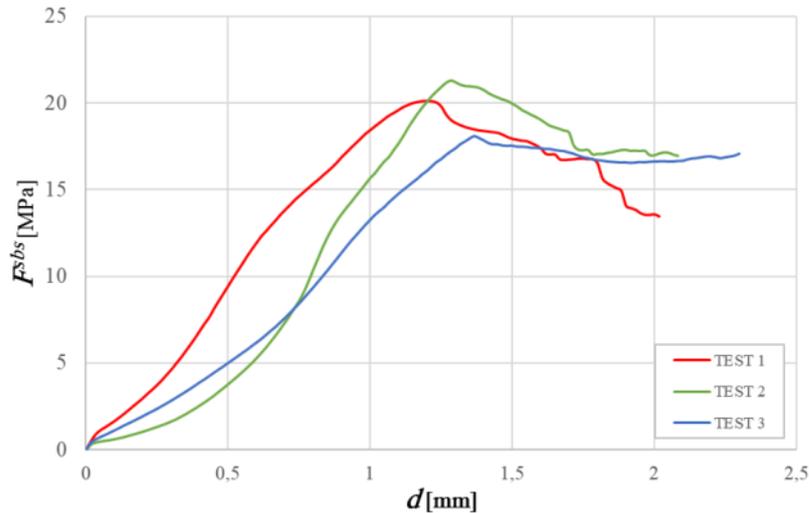


Fig. 5.14 Curve della prova di taglio interlaminare ILSS.

La Tabella 5.5 mostra le proprietà meccaniche medie a taglio interlaminare e le relative deviazioni standard percentuali dei laminati biocompositi analizzati, in termini di resistenza massima a taglio e corrispondente spostamento.

Tab. 5.5 Proprietà a taglio interlaminare ILSS dei laminati biocompositi analizzati.

Laminato	Nome	V_f	F^{sbs}	d
		[%]	[MPa]	[mm]
Cross-ply	CP	46	19.83	1.20
	Deviazione standard		5.3%	5.6%

Al fine di indagare sui meccanismi di danneggiamento, in figura 5.15 è riportato un ingrandimento di provino short-beam dopo l'esecuzione della stessa prova dove in dettaglio si notano gli effetti della delaminazione con superficie di frattura che si sviluppano nella mezzeria del provino.



Fig. 5.15 Modalità di rottura dei biocompositi sottoposti a taglio interlaminare.

5.6 Confronto con altri biocompositi e materiali tradizionali

Tenendo conto che i compositi sono essenzialmente materiali utilizzati in applicazioni leggere, il parametro di confronto caratteristico diventa quello specifico ottenuto dividendo il parametro assoluto per il peso specifico. In sintesi, la Tab.5.6 mostra il confronto delle proprietà meccaniche medie a trazione e delle proprietà a trazione specifica dei laminati biocompositi analizzati con quelle di altri biocompositi e materiali metallici tradizionali.

Tab. 5.6 confronto delle proprietà a trazione dei laminati biocompositi analizzati con altri materiali.

Laminato	$\sigma_{L,R}$ [MPa]	$\epsilon_{L,R}$ [%]	E_L [GPa]	ν_{LT}	ρ [g/cm ³]	$\sigma_{L,R}/\rho$ [MPa/g/cm ³]
Flax-Epoxy	184.45	1.66	14.91	0.11	1.30	142
Sisal-Epoxy	117.50	1.55	10.50	0.10	1.32	89
Alluminio	350	8.00	75	0.30	2.70	129
Acciaio	450	4.00	200	0.30	7.80	57

Confrontando il valore della tensione di rottura a trazione specifica, si nota che per i compositi esaminati tale valore pari a 142 [MPa/g/cm³] è il 59% più alto rispetto ai biocompositi simili costituiti da una matrice di resina epossidica rinforzata con fibre di agave che presentano tensione di rottura a trazione specifica di 89 [MPa/g/cm³]. Il confronto con i materiali metallici tradizionali, mostra come i biocompositi esaminati presentano valori di tensione di rottura a trazione specifica il 10% più alti rispetto quelli dell'alluminio e circa 3 volte superiori rispetto quelli dell'acciaio comune.

6 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DI SANDWICHES GREEN IN BIOCOMPOSITO

Nei seguenti paragrafi sono descritte ed esaminate in dettaglio le prove meccaniche eseguite sulle skins, sui cores e sui sandwiches green, evidenziando le peculiari caratteristiche e confrontando opportunamente i relativi risultati.

Come precedentemente descritto al paragrafo 2.4, i laminati sandwiches “green” esaminati sono stati realizzati con skins in biocomposito costituiti da una matrice in resina epossidica green rinforzata con il 70% in volume di fibre di agave aventi lay-up unidirezionale e con core in legno di balsa, con configurazione naturale e con innovative configurazioni appositamente messe a punto.

La figura 6.1 mostra schematicamente la geometria dei provini, l’orientamento del sistema di riferimento principale LTT' e le quote relative alle tre dimensioni a cui ci si riferirà nella successiva analisi sperimentale.

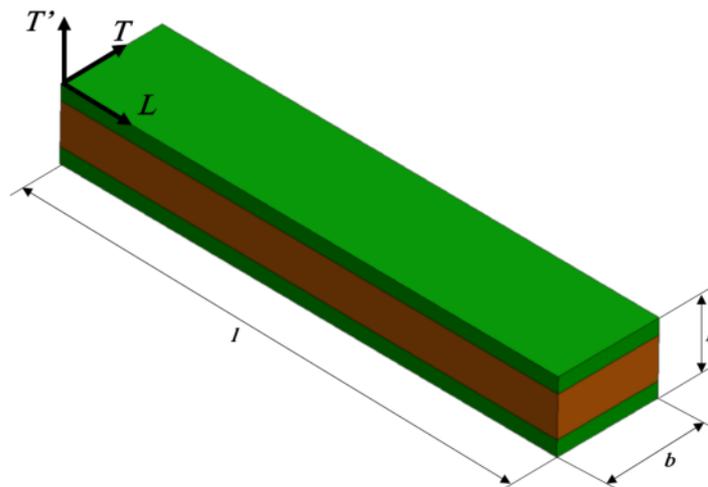


Fig. 6.1 Schematizzazione dei provini sandwich e sistema di riferimento utilizzato.

6.1 Test di compressione flatwise

Le prove di compressione trasversale dei sandwich, le cosiddette “*flatwise compressive tests*”, sono state eseguite in accordo con la norma ASTM C365-00 [135]. La norma consente di determinare il modulo di Young a compressione trasversale mediante la seguente relazione:

$$E = \frac{S \cdot t}{A} \quad (6.1)$$

in cui S è la pendenza del tratto iniziale della curva carico-spostamento, mentre t ed A sono rispettivamente lo spessore e l'area di base del provino in esame. La tensione di rottura a compressione trasversale si ricava invece banalmente dalla relazione:

$$\sigma_{R,trasv} = \frac{P}{A} \quad (6.2)$$

essendo P il carico massimo raggiunto.

Per la corretta esecuzione della prova è necessario preparare dei provini con un'area di base minima non inferiore a 625 mm^2 (provini quadrati di lato 25 mm) e impostare la velocità di avanzamento della traversa mobile al valore consigliato di 0.5 mm/min . La normativa di riferimento indica di eseguire la prova sul core o sul sandwich (con stesso core). Nel caso in esame le due prove non hanno evidenziato differenze apprezzabili dei risultati come è possibile osservare nei successivi paragrafi.

Core in balsa CB_0°

Dalla curva media relativa alla prova di compressione flatwise, sui cores in balsa a 0° , riportata in figura 6.2 si osserva un primo tratto praticamente lineare seguito da un secondo tratto a pendenza minore. Il primo tratto corrisponde alla deformazione elastica a compressione mentre il secondo tratto rappresenta la fase di instabilità del materiale, caratterizzato da microbuckling. La prova procede con una rapida e progressiva ripresa del carico dovuta a fenomeni di densificazione del materiale.

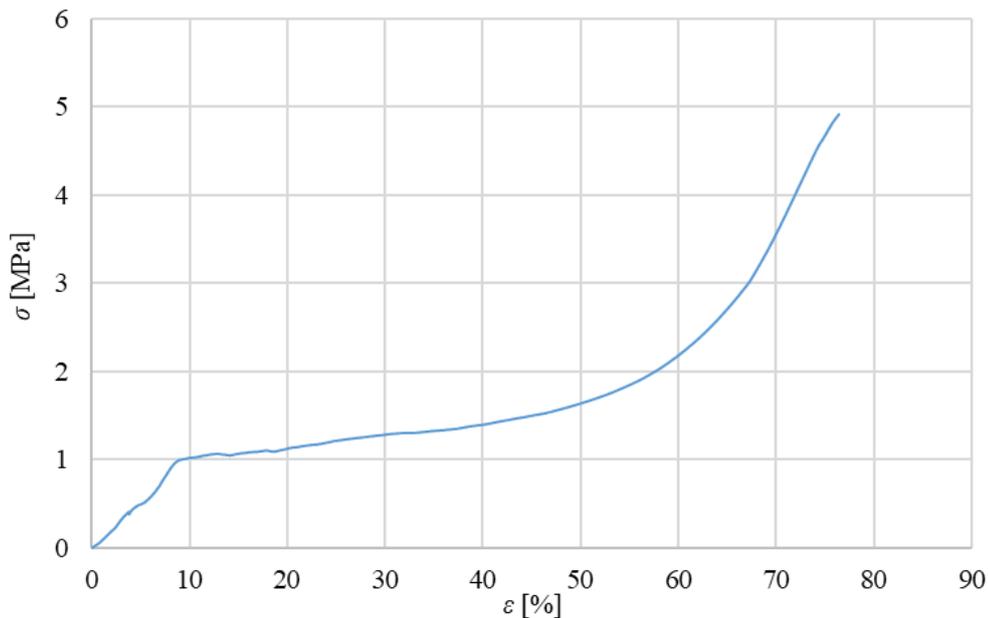


Fig. 6.2 Curva media della prova di compressione del core in balsa a 0° .

La tensione raggiunta alla fine del tratto elastico, da considerarsi quale tensione di cedimento o rottura del materiale, è pari a circa $\sigma_{c,R} = 1 \text{ MPa}$. Ad esso corrisponde un allungamento percentuale $\varepsilon_{c,R} \cong 9 \%$. La rigidezza a compressione della balsa ricavata in campo elastico (primo tratto della curva) è pari, pertanto, a $E \cong 9 \text{ MPa}$.

Core in balsa CB_45°

La seguente figura 6.3 mostra la prova di compressione flatwise dei core laminati in balsa con lay-up $[\pm 45^\circ]$.

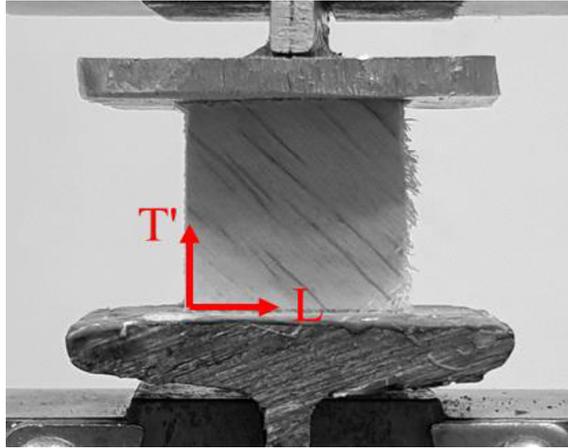


Fig. 6.3 Provino CB_45° sottoposto a compressione flatwise.

Il grafico seguente mostra i risultati delle prove flatwise di compressione eseguite su tali provini aventi area di base pari a 625 mm^2 , e differenti spessori.

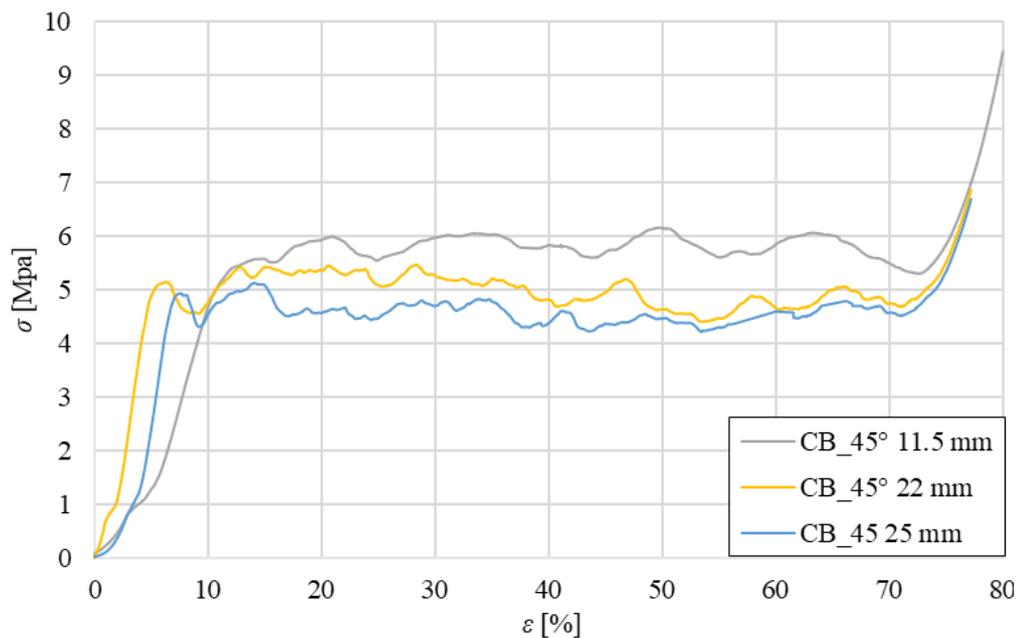


Fig. 6.4 Curve medie di compressione flatwise del core in laminato di balsa con lay-up $[\pm 45^\circ]$.

In questo caso tutti i provini testati mostrano un iniziale comportamento elastico lineare seguito da un plateau caratterizzato da fenomeni di microbuckling del materiale. Oltre questa fase di instabilità si osserva una repentina ripresa del carico dovuta all'effetto della compattazione del materiale tipica dei materiali a bassa densità, in cui si assiste prima alla rottura della struttura e successivamente ad un incremento della capacità di assorbire carichi di compressione.

I risultati delle prove sono riportati in tabella 6.1; le tensioni di cedimento elastico $\sigma_{c,R}$ sono riferite al massimo valore raggiunto in corrispondenza della fine del tratto lineare elastico.

Tab. 6.1 Risultati delle prove flatwise su provini CB_45° con diverso spessore.

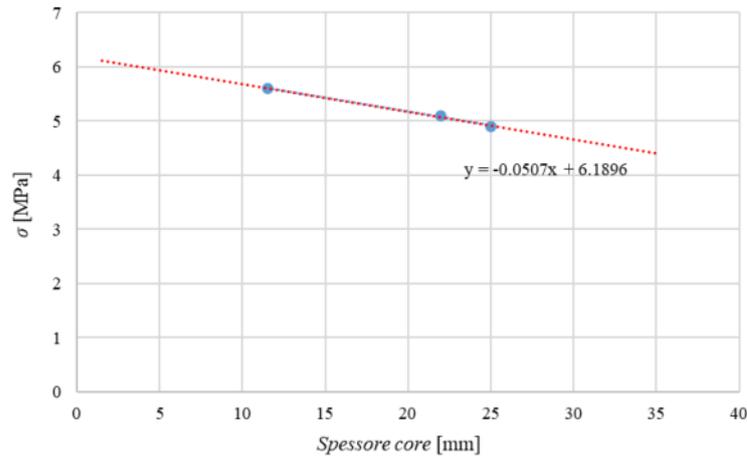
Provino	Altezza [mm]	E_c [MPa]	$\sigma_{c,R}$ [MPa]	$\epsilon_{c,R}$ [%]
CB_45° 11.5	11.5	36	5.6	14.5
CB_45° 22	22.0	68	5.1	6.0
CB_45° 25	25.0	46	4.9	7.4
Valori medi	-	50	5.2	9.0

Le seguenti figure 6.5 mostrano i provini durante la fase di instabilità che comporta il cedimento dei fogli in balsa costituenti il core.



Fig. 6.5 Cedimenti durante l'esecuzione delle prove: (a) Provino da 11.5 mm, (b) Provino da 22 mm e (c) Provino da 25 mm.

Dalle immagini è possibile osservare, per i diversi provini testati, un marcato fenomeno di instabilità dovuto dalle discontinuità intrinseche del materiale accompagnato dal parziale scorrimento delle fibre e delaminazione dei singoli strati di balsa. È interessante notare come variano le caratteristiche tra i diversi provini testati. In particolare, la tensione massima, valutata alla fine del tratto lineare delle curve, diminuisce all'aumentare dello spessore del core. Il grafico seguente (Fig. 6.6) riporta i valori di $\sigma_{c,R}$ al variare degli spessori dei provini testati.

Fig. 6.6 Grafico $\sigma_{c,R}$ -spessore core.

I tre punti riportati risultano ben allineati tra loro, con una deviazione molto ridotta come mostrato dalla retta di interpolazione tratteggiata. Pertanto, il comportamento a rottura del core, con orientamento a $\pm 45^\circ$, al variare dello spessore è lineare per il range testato ed è quindi possibile eseguire un'analisi previsionale sulla rottura. Il modulo di rigidezza E_c (Tab.6.1) per i 3 diversi campioni testati, non ha mostrato invece una correlazione al variare dello spessore, mostrando deviazioni superiori al 30 %. Ciò è dovuto verosimilmente alla non omogeneità del materiale e al naturale non perfetto allineamento delle fibre del materiale

Core in laminato di balsa CB $45^\circ/90^\circ$

La seguente figura 6.7 mostra la prova di compressione flatwise dei core laminati in balsa con lay-up $[\pm 45^\circ/90^\circ]$.

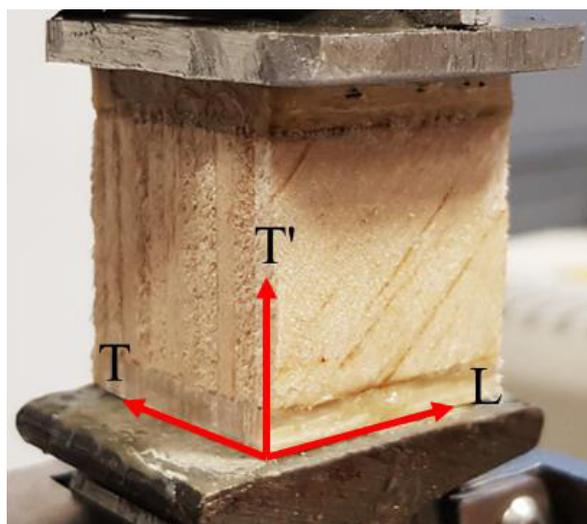


Fig. 6.7 Provino CB_45°/90° sottoposto a compressione flatwise.

Il grafico seguente mostra le curve medie delle prove di compressione flatwise eseguite su provini con area di base pari a 840 mm^2 e spessori di 10 e 25 mm.

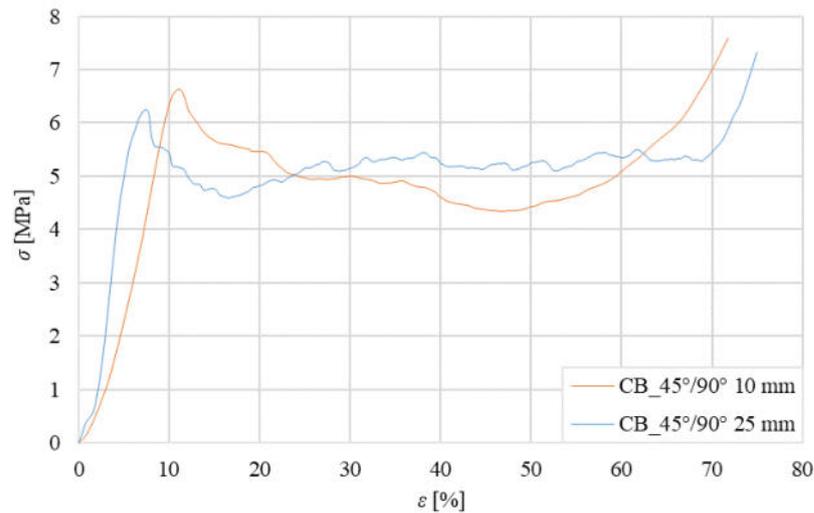


Fig. 6.8 Curve delle prove di compressione flatwise dei core in laminato di balsa con lay-up $[\pm 45^\circ/90^\circ]$.

Le curve evidenziano in questo caso un andamento lineare che prosegue sino al raggiungimento di un picco e una successiva riduzione della tensione. Successivamente si osserva un fenomeno di instabilità con microbuckling cui segue un rapido aumento del carico dovuto alla finale compattazione del materiale. I risultati delle prove, mostrati nella seguente tabella 6.2, mettono in evidenza la maggiore resistenza a compressione data dalle lamine di balsa orientate nella stessa direzione del carico applicato (superiore del 20 % circa).

Tab. 6.2 Risultati delle prove flatwise su provini $CB_{45^\circ/90^\circ}$ con diverso spessore.

Provino	Altezza [mm]	E_c [MPa]	σ_{cR} [MPa]	ϵ_{cR} [%]
$CB_{45^\circ/90^\circ}_{10}$	10	42	6.6	11.2
$CB_{45^\circ/90^\circ}_{25}$	25	44	6.3	7.5

Le seguenti figure 6.9 mostrano per i provini analizzati il danneggiamento osservato sperimentalmente al termine delle prove di compressione flatwise.

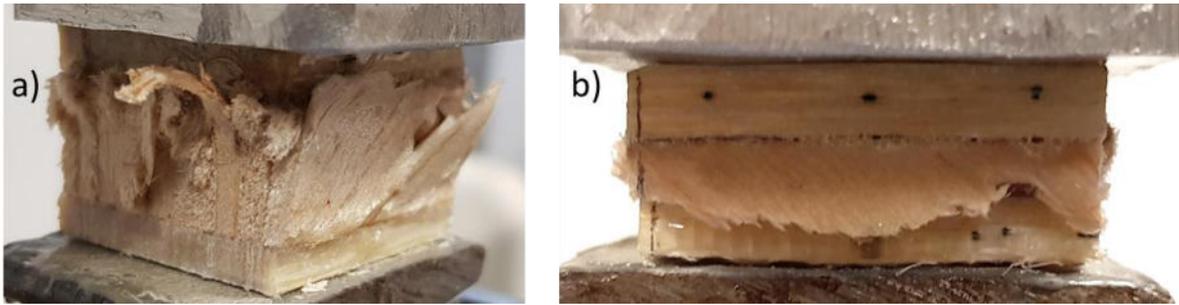


Fig. 6.9 Cedimenti dopo l'esecuzione delle prove di compressione flatwise: (a) provino con core da 25 mm e (b) provino con core da 10 mm.

Dalle immagini è possibile osservare che il cedimento del core è analogo a quello già visto per i provini CB_45°, caratterizzato da instabilità e scorrimento delle lamine di balsa.

6.1.1 Confronto dei risultati delle prove di compressione flatwise relative ai diversi cores analizzati

Al fine di poter eseguire un confronto tra le diverse configurazioni dei cores esaminati, le relative curve di compressione flatwise sono riportate nella seguente figura 6.10.

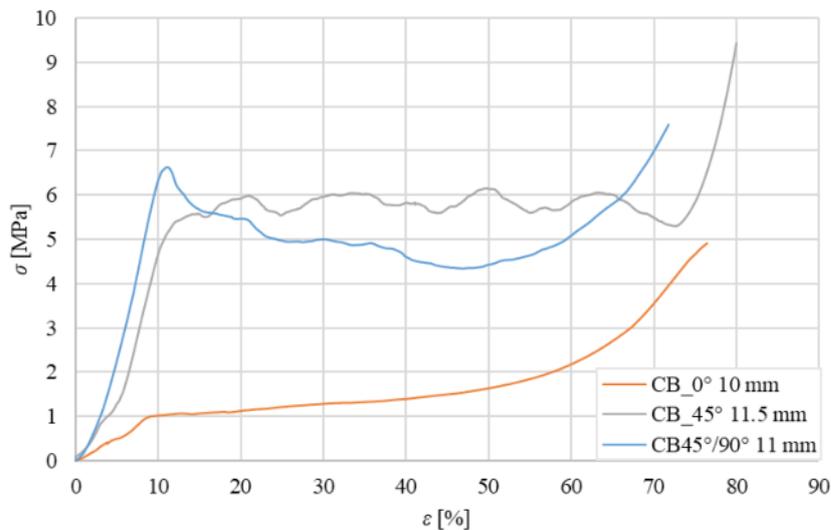


Fig. 6.10 Curve di compressione flatwise dei provini CB0°, CB_45° e CB_45°/90° esaminati.

Dall'analisi della figura 6.10 è possibile affermare che la configurazione a $\pm 45^\circ$ consente un notevole incremento delle prestazioni rispetto a quelle della balsa a 0° . La resistenza a compressione misurata al termine del tratto lineare mostra, infatti, un incremento pari a circa 5.5 volte e una rigidezza pari a circa 3.5 volte superiore a quella della balsa a 0° . Il provino CB_45°/90° presenta performance pure superiori grazie alla presenza di lamine

orientate nella stessa direzione di applicazione del carico. Si rileva un incremento di resistenza di circa il 20% rispetto alla configurazione a $\pm 45^\circ$ (da 5.5 MPa a circa 6.6 MPa). Per i due core laminati, il meccanismo di cedimento è molto simile ed è caratterizzato da fenomeni di microbuckling dovuti al cedimento delle lamine.

6.2 Test di taglio

La normativa ASTM C273-00 [136] propone la cosiddetta “rail shear test” per la determinazione delle proprietà di taglio dei sandwich. Mediante tale prova è possibile ricavare la resistenza a taglio, lo scorrimento percentuale a rottura del core e il relativo modulo elastico di taglio. La figura 6.11 mostra schematicamente il sistema impiegato per l’esecuzione della prova di taglio dei sandwich esaminati in accordo con la norma ASTM C273-00 [23].



Fig. 6.11 Prove di taglio: provino strumentato e installato sulla macchina di prova materiali.

La resistenza a taglio del core si determina immediatamente dalla seguente formula:

$$\tau_{c,R} = \frac{P}{lb} \quad (6.3)$$

dove P è la massima forza registrata durante la prova di taglio, mentre, l e b sono rispettivamente la lunghezza e la larghezza del provino utilizzato.

Per il modulo di taglio G_c del core invece:

$$G_c = \frac{S \cdot t}{lb} \quad (6.4)$$

dove S è la pendenza ricavata dal tratto iniziale della curva carico-spostamento e t rappresenta lo spessore del core se si trascura, in senso relativo, la deformazione a taglio delle skins. Questa prova non è in grado di produrre una sollecitazione di taglio puro. Per ridurre al minimo gli effetti delle sollecitazioni spurie di flessione la norma propone un rapporto tra lunghezza e spessore pari a 12 in maniera tale da avvicinarsi quanto più possibile alla condizione di taglio puro. Inoltre, la norma, impone che la retta di azione del carico agente sulle piastre debba passare per gli spigoli opposti del provino, come mostrano in figura 6.12.



Fig. 6.12 Rappresentazione della linea di carico passante per gli spigoli opposti del provino.

Per l'esecuzione della prova le superfici esterne delle skins dei sandwich sono state incollate al sistema di carico mediante applicazione di un adesivo bicomponente. Le due piastre costituenti il sistema di carico a loro volta sono collegate alle traverse della macchina di prova per mezzo di un sistema di bielle che permettono al provino di poter ruotare durante la prova. La determinazione dello spostamento è avvenuta impiegando un trasduttore induttivo di spostamento di tipo LVDT HBM W 10 TK.

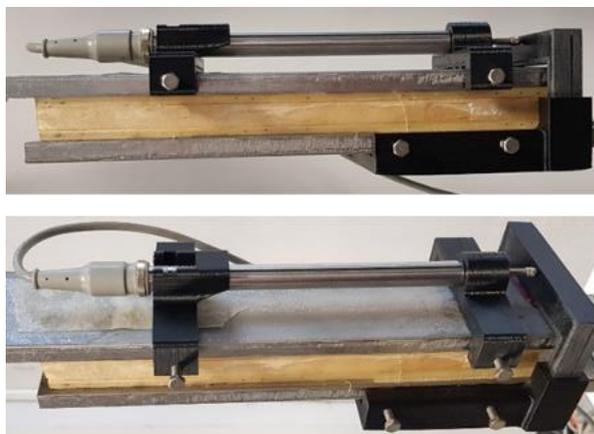


Fig. 6.13 Trasduttore di spostamento e relativi supporti applicati sul provino con core in balsa a 0°.

Il sistema di fissaggio del trasduttore LVDT è stato realizzato appositamente per questa prova, mediante una stampante 3D. Sono stati in particolare così prodotti due supporti per fissare il trasduttore sulla piastra e un terzo supporto solidale alla seconda piastra che ha il compito di trasferire lo spostamento relativo (fig. 6.13). Le prove sono state eseguite in controllo di spostamento, con velocità della traversa mobile di 0.5 mm/min, considerando le tre distinte configurazioni di sandwich con core a 0°, con core con lay-up $\pm 45^\circ$ e core con lay-up $[\pm 45^\circ/90^\circ]$.



Fig. 6.14 Vista laterale (LT') dei provini sandwich impiegati nella prova di taglio:
(a) core in balsa a $\pm 45^\circ$ e (b) core in balsa 0° .

La prova, seppur relativa alla determinazione delle caratteristiche di taglio del sandwich, in questo caso restituirà in pratica le caratteristiche elastiche del solo core. Questa considerazione è giustificata dall'elevato rapporto tra il modulo di taglio della skin e il modulo di taglio del core, G_s/G_c , dal quale si constata una differenza di due ordini di grandezza tra i due moduli di taglio. Le skins molto più rigide rispetto alla balsa (come si vedrà meglio in seguito) subiscono uno scorrimento praticamente trascurabile durante la prova. Pertanto, i dati ottenuti dalla prova si riferiscono alla deformazione a taglio del core ed è quindi necessario calcolare lo scorrimento rispetto allo spessore del core e non del sandwich. Ciononostante, si è scelto di eseguire tale prova sui sandwich e non sul singolo core al fine di evidenziare eventuali fenomeni di cedimento all'interfaccia skin/core.

Sandwich con core in balsa TS 0°

La figura 6.15 mostra il grafico tensione di taglio-scorrimento (τ - γ) relativo alle prove eseguite su due distinti provini sandwiches. Dal grafico si evince un comportamento lineare per le due prove; dalla curva media si ricava il modulo di taglio G_c pari a circa 10 MPa. La tensione di rottura rilevata è pari a $\tau_{c,R} \cong 1$ MPa con allungamento a rottura $\gamma_{c,R} \cong 11$ %.

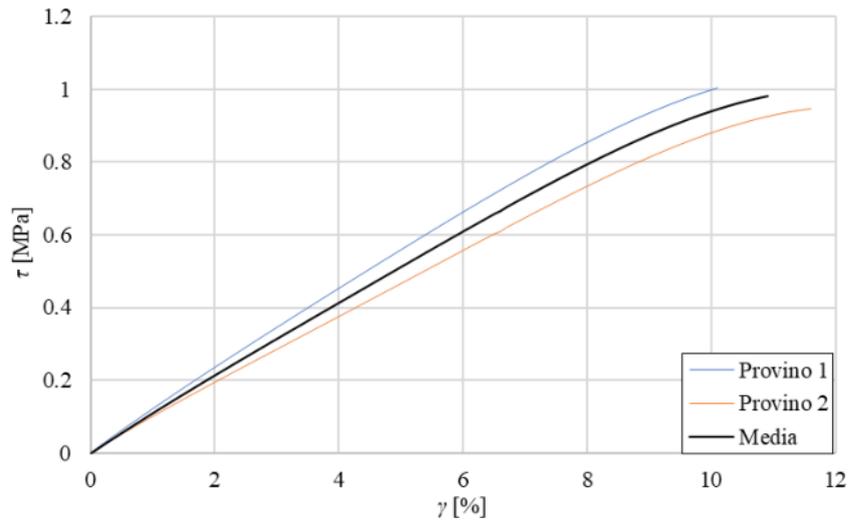


Fig. 6.15 Curve delle prove di taglio dei provini TS_0° esaminati.

Dalle seguenti immagini (figg. 6.16 e 6.17) si osserva che la rottura è avvenuta per scorrimento a taglio del core. L'incollaggio tra skins e core non ha subito invece nessun evidente fenomeno di cedimento.

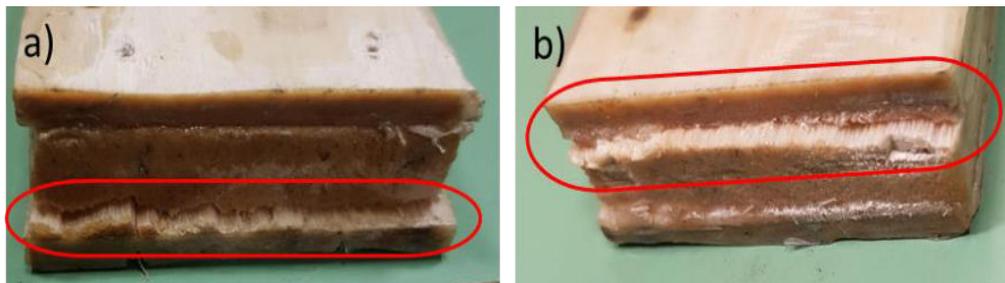


Fig. 6.16 Vista frontale (piano TT') cedimento a taglio del core: (a) Provino 1 e (b) Provino 2.



Fig. 6.17 Vista laterale (piano LT') cedimento a taglio del core (scorrimento evidenziato in rosso) del Provino 1.

Sandwich con core in laminato di balsa TS 45°

La seguente figura 6.18 mostra l'esito delle prove di taglio eseguite sui due provini esaminati.

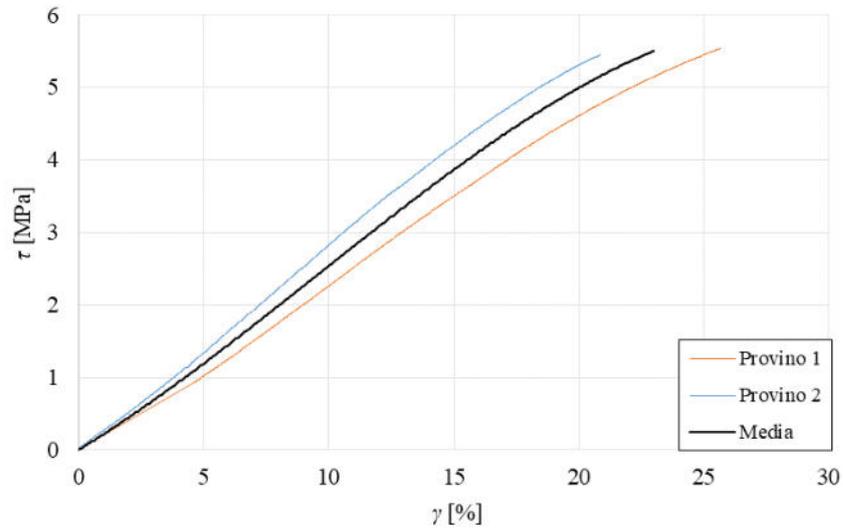


Fig. 6.18 Curve delle prove di taglio dei provini TS_45° esaminati.

Il valore medio del modulo di taglio è pari a $G_c \cong 25$ MPa. Il valore medio della tensione tangenziale a rottura è $\tau_{c,R} \cong 5.5$ MPa e scorrimento a rottura $\gamma_{c,R} \cong 23$ %.

Anche per questa configurazione della balsa la rottura è avvenuta per taglio del core nella direzione di applicazione del carico ovvero lungo l'asse L .



Fig. 6.19 Vista laterale (LT') del cedimento a taglio del provino 1.



Fig. 6.20 Vista laterale (LT') del cedimento a taglio del provino 2.

Le figure 6.19 e 6.20 mostrano lo scorrimento subito tra le due skins durante la prova, evidenziando le fratture lungo piani paralleli alle fibre della balsa. Le immagini relative alle superfici di frattura (Fig. 6.21) mostrano invece la rottura delle fibre della balsa e dalla stessa immagine è possibile osservare che la resina epossidica green utilizzata per l'incollaggio skin/core non ha subito fenomeni di danneggiamento.

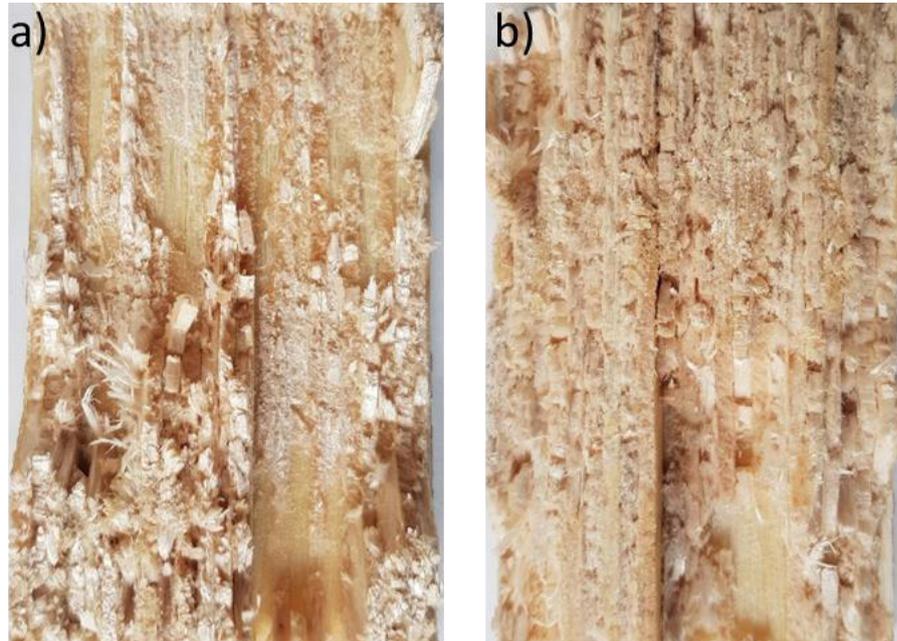


Fig. 6.21 Superfici di frattura del provino 2.

Sandwich con core in laminato di balsa TS 45°/90°

Nella seguente grafico sono riportate le curve relative alle prove di taglio dei sandwich con core in laminato di balsa con lay-up $[\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ]$.

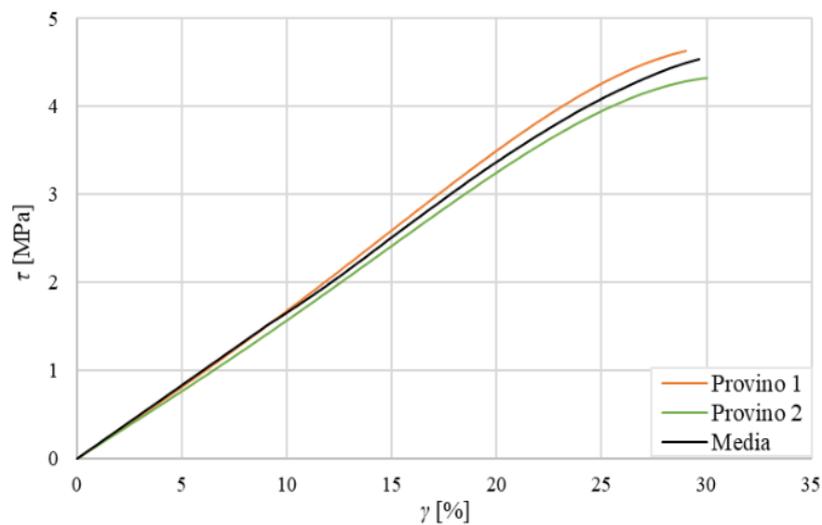


Fig. 6.22 Curve delle prove di taglio dei provini TS 45°/90°.

Dal grafico di figura 6.22 si osserva un comportamento elastico lineare con una leggera riduzione della pendenza in prossimità del valore di rottura. Dalla curva media si osserva un valore della tensione di rottura a taglio pari a $\tau_{c,R} \cong 4.5$ MPa, dello scorrimento percentuale a rottura $\gamma_{c,R} \cong 30$ % e del modulo di taglio $G_c \cong 15$ MPa.

Anche per questa configurazione il meccanismo di cedimento ha interessato solo il core, come si osserva dalle figure 6.22 che mostrano lo scorrimento subito dalle lamine di balsa.

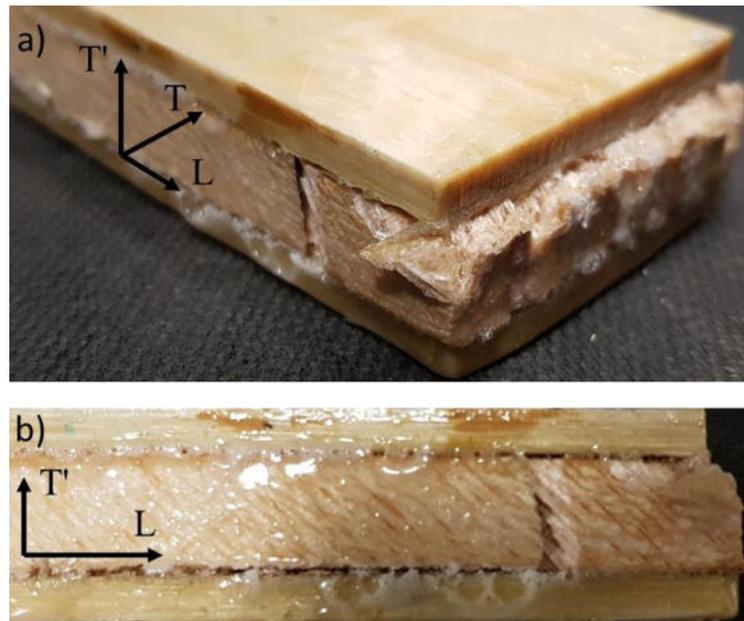


Fig. 6.22 Danneggiamento a rottura del sandwich con core in laminato di balsa TS_45°/90°

(a) vista 3d e (b) vista laterale.

6.2.1 Confronto dei risultati delle prove di taglio

Nel seguente grafico di figura 6.23 sono riportate le curve medie relative alle prove di taglio delle tre diverse tipologie di sandwich esaminati.

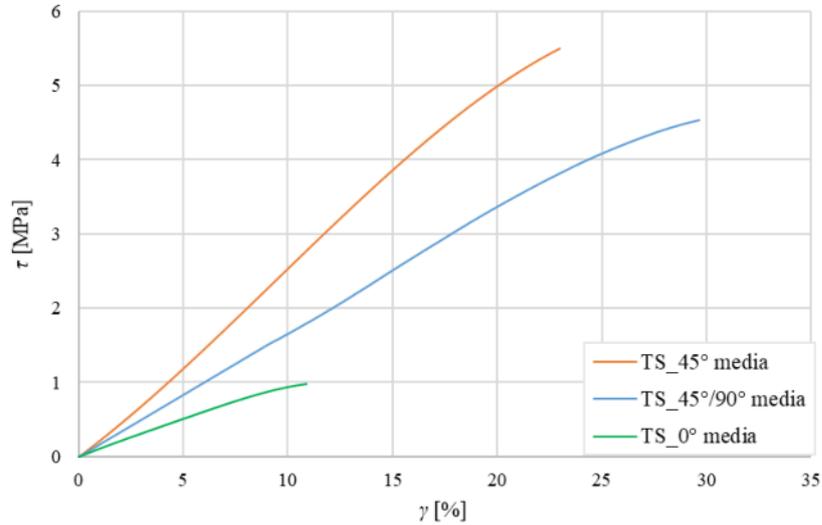


Fig. 6.23 Curve medie di taglio dei provini TS_0°, TS_45° e TS_45°/90°.

È immediato osservare le significative variazioni delle performance a taglio dovute alla diversa configurazione del core, realizzato sempre in balsa. L'orientamento a $\pm 45^\circ$ della balsa ha consentito di quintuplicare la resistenza a taglio e più che raddoppiare la rigidezza rispetto alla ordinaria configurazione a 0° . In sintesi, i risultati delle prove di taglio dei sandwich vengono mostrati nella seguente tabella 6.3, dove si nota che il sandwich con core in laminato in balsa con lay-up $[45^\circ/90^\circ/45^\circ/90^\circ/45^\circ/90^\circ/45^\circ]$ ha invece resistenza e modulo di taglio minore rispetto a quello con balsa a $\pm 45^\circ$ a causa della presenza delle lamine in balsa a 90° .

Tab. 6.3 Valori medi dei risultati delle prove di taglio sui sandwich.

Provino	$\tau_{c,R}$ [MPa]	G_c [MPa]	$\gamma_{c,R}$ [%]
TS_0°	1	10	11
TS_45°	5.5	25	23
TS_45°/90°	4.5	15	45

6.3 Test di flessione

Le prove di flessione sono state eseguite in accordo con la norma ASTM C393-00 [137]. Da queste prove è possibile ricavare la rigidezza flessionale del sandwich, la resistenza al taglio del core e la tensione di rottura a trazione/compressione delle skins.

In particolare, la resistenza a taglio del core di ciascun pannello sandwich è data dalla seguente formula:

$$\tau_{c,R} = \frac{P}{(h + h_c)b} \quad (6.5)$$

in cui P è il carico massimo registrato durante la prova, h è lo spessore del pannello sandwich, h_c è lo spessore del core e b è la larghezza del pannello sandwich esaminato.

La sollecitazione di rottura a flessione di ciascuna skin è ottenuta invece tramite la formula:

$$\sigma = \frac{P \cdot L}{2t(h + h_c)b} \quad (6.6)$$

dove L è lo span length e t è lo spessore delle skins.

Nel caso in esame, i provini sono stati sottoposti a prova di flessione a tre punti, impiegando la stessa macchina della prova precedente opportunamente attrezzata sulla traversa fissa con una coppia di appoggi scorrevoli per la regolazione dello span length (distanza tra gli appoggi inferiori) desiderato e un punzone sulla traversa mobile. L'immagine seguente mostra schematicamente la modalità di prova.

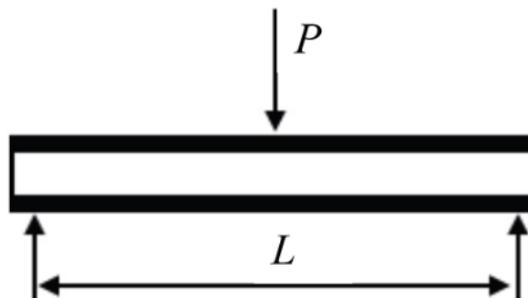


Fig. 6.24 Schematizzazione prova di flessione.

Il sistema così formato deve risultare simmetrico ovvero il punzone mobile deve trovarsi nella mezziera dello span length delimitato dai due punzoni fissi.

Per l'esecuzione delle prove, in accordo con la norma, l'avanzamento del punzone è stato impostato a 1 mm/min e i dati relativi a carico e spostamento sono stati acquisiti direttamente dai sensori della macchina. Le prove di flessione sono state effettuate su

sandwich con skins unidirezionali e core in balsa con configurazione a 0° , a $\pm 45^\circ$ e a $\pm 45^\circ/90^\circ$. Nella seguente tabella 6.4 sono riportate le dimensioni dei sandwich testati.

Tab. 6.4 Dimensioni dei provini sandwichs soggetti a flessione per tre punti.

Provino	Larghezza, b	Spessore core, h_c	Spessore skin, t	Spessore sandwich, h
	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]
UD_B0° ₁₁	26	11	4	19
UD_B45° ₁₁	22	11	4	19
UD_B45°/90° ₁₀	28	10	4	18
UD_B0° ₂₅	21.5	25	4	33
UD_B45° ₂₅	21.5	25	4	33
UD_B45°/90° ₂₅	28	25	4	18

Preliminarmente sono stati calcolati i valori relativi al rapporto caratteristico r_{max} al fine di prevedere le modalità di rottura dei sandwich. Per il calcolo del rapporto r sono necessari le caratteristiche elastiche delle skins, dei cores e le loro dimensioni. In tabella 6.5 oltre alle caratteristiche elastiche delle skins e dei cores sono riportati anche i valori critici del rapporto caratteristico r_{max} dei sandwich in esame.

Tab. 6.5 Dati relativi a skins, core e valore critico r_{max} dei diversi sandwichs analizzati.

Provino	Skins			Core		Sandwich		
	E_s	σ_s	ν_s	G_c	τ_c	M_{max}	T_{max}	r_{max}
	[MPa]	[MPa]		[MPa]	[MPa]	[N]	[N/mm]	
UD_B0° ₁₁	22000	310	0.5	10	1	20043.04	20.45	979.88
UD_B45° ₁₁	22000	310	0.5	25	5.5	20043.04	112.5	178.16
UD_B45°/90° ₁₀	22000	310	0.5	15	4.5	18492.84	88.2	209.67
UD_B0° ₂₅	22000	310	0.5	10	1	42402.15	33.64	1260.47
UD_B45° ₂₅	22000	310	0.5	25	5.5	42402.15	185.02	229.18
UD_B45°/90° ₂₅	22000	310	0.5	15	4.5	42402.15	151.38	280.10

Poiché i sandwich testati hanno tutti una lunghezza inferiore alla lunghezza critica $2r_{max}$, ci si aspetta dalle prove di flessione la rottura per cedimento del core, e non per cedimento delle skins.

Sandwich UD_B0°₂₅

Il sandwich UD_B0°₂₅ ha core in balsa con fibre orientate a 0° e spessore di 25 mm. La prova è stata eseguita con span length pari a 200 mm ($\lll r_{max}$).

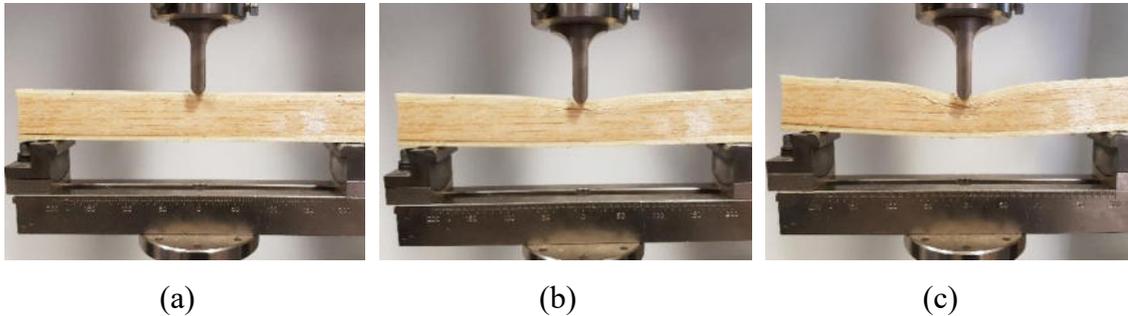


Fig. 6.25 Prova di flessione a tre punti, provino UD_B0₂₅: (a) fase iniziale, (b) inizio cedimento core e (c) cedimento core.

Dalle immagini di figura 6.25 è possibile osservare come l'applicazione del carico in mezzeria della skin superiore generi una forte pressione sul core instaurando un meccanismo di indentazione. La bassa rigidezza alla compressione trasversale offerta della balsa orientata a 0° è responsabile di tali fenomeni di indentazione. Infatti, già dai carichi più bassi (Fig. 6.25b) la matrice legnosa del core subisce un'accentuata deformazione trasmessa attraverso la skin superiore. Per questi livelli di carico la skin inferiore non subisce apprezzabili deformazioni a flessione. L'avanzamento della prova (Fig. 6.25c) procede con la deformazione della skin superiore che continua a comprimere il core, senza significativa flessione della skin inferiore. La seguente figura 6.26 mostra il provino a rottura avvenuta.



Fig. 6.26 Rottura del sandwich UD_B0₂₅.

Dalla figura 6.26 è possibile constatare come il cedimento localizzato del core nell'intorno della mezzeria dà luogo a delaminazione skin/core con successivo sollevamento della skin superiore per gli effetti flettenti prodotti dall'affondamento della

skin sul core. Nella seguente figura 6.27 viene riportata la curva carico-spostamento da dove si ricava il valore del carico massimo di cedimento pari a 1740 N che corrisponde ad un abbassamento della mezzeria di 6 mm.

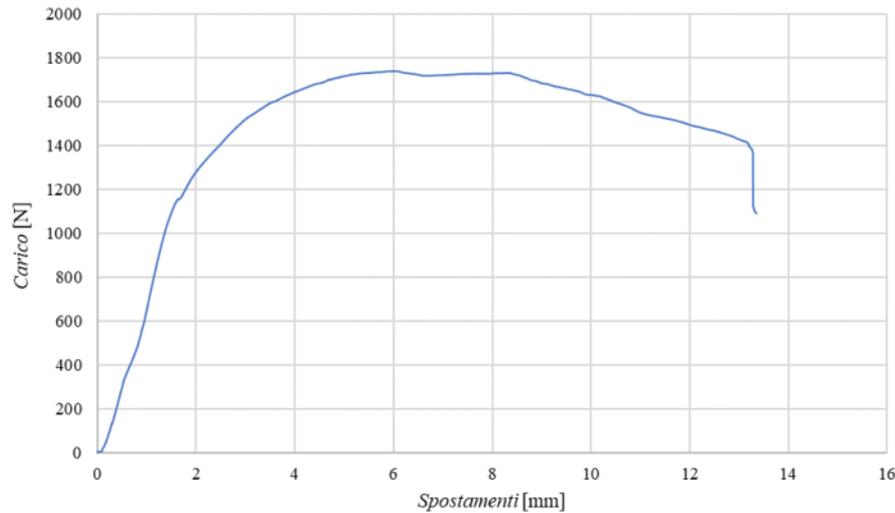


Fig. 6.27 Curva carico-spostamento relativa alla prova di flessione a 3 punti del provino UD_B025.

In dettaglio la curva presenta nel primo tratto un comportamento prettamente lineare sino ad un carico pari a circa 2/3 il carico di rottura, con successivo comportamento non lineare che si manifesta a partire da un abbassamento di circa 2 mm.

La tensione di taglio del core, calcolata tramite la Eq.6.5, vale $\tau^*=1.4$ MPa, risultato superiore del 40 % rispetto al valore ricavato dalla prova di taglio del core ($\tau_{c,R}=1$ MPa); tale risultato è verosimilmente da imputare ai benefici effetti della compressione sul meccanismo di cedimento per taglio. La tensione sulle skins, calcolata tramite la Eq.6.6, vale $\sigma^*=35$ MPa.

Sandwich UD_B0°11

Il sandwich UD_B0°11 ha un core con le fibre della balsa disposte lungo la direzione longitudinale L e spessore dello stesso di 11 mm. La prova è stata eseguita con span length di 190 mm, inferiore al valore critico $2r_{\max} \cong 1960$ mm per cui è atteso un cedimento a taglio del core. Durante la prova di flessione è stato rilevato anche lo spostamento della skin inferiore tramite trasduttore induttivo LVDT.



Fig. 6.27 Provino UD_B011 sottoposto a flessione per tre punti.

Al fine di limitare gli effetti d'indentazione è stato utilizzato un punzone con un maggiore raggio di raccordo pari a $r = 40\text{mm}$ (Fig. 6.27). I risultati della prova in termini di carico-spostamento sono riportati nel seguente grafico (Fig. 6.28).

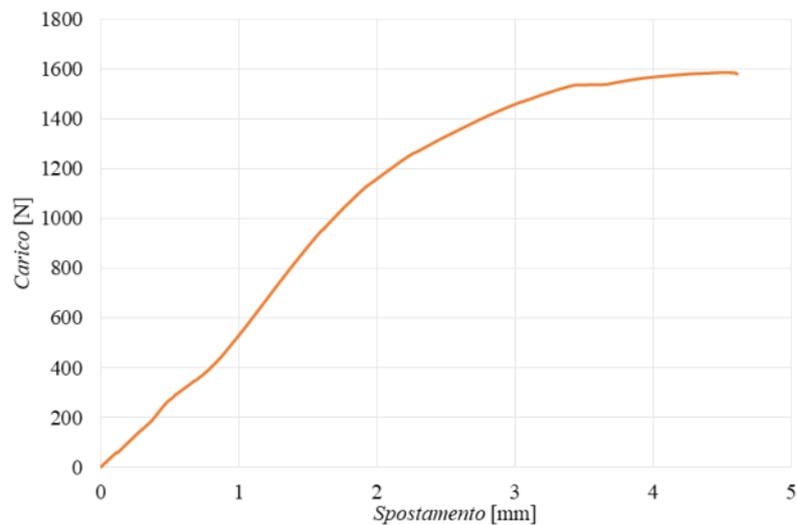


Fig. 6.28 Curva carico - spostamento relativa alla prova di flessione per tre punti del provino UD_B011.

La prova ha fatto registrare un carico massimo di circa 1590 N corrispondente alla corsa del punzone di 4.6 mm. Nel seguente grafico di figura 6.29 sono riportate invece le curve relative allo spostamento del punzone (freccia skin superiore) e della freccia della skin inferiore, in funzione del tempo. La curva relativa allo spostamento della faccia inferiore mostra dei leggeri scostamenti dalla linearità, dovuti all'instabilità del core sotto la sollecitazione di compressione.

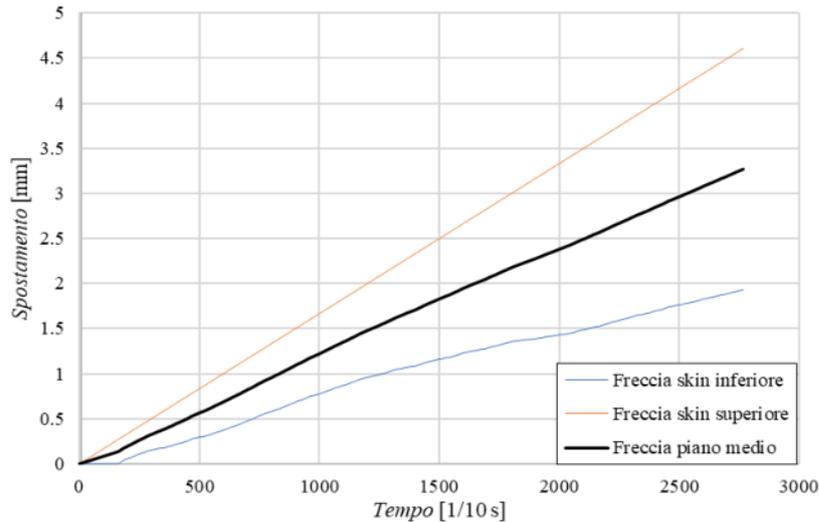


Fig. 6.29 Grafico freccia-tempo Provino UD_B011.

Nello stesso grafico di figura 6.29 è riportata la curva della freccia relativa all'asse neutro del provino, stimata come media delle frecce superiori e inferiori del sandwich, dalla quale si ricava un valore massimo di 3.3 mm.

Nel seguente grafico di figura 6.30 viene invece riportata la variazione dello spessore del core all'aumentare del carico applicato.

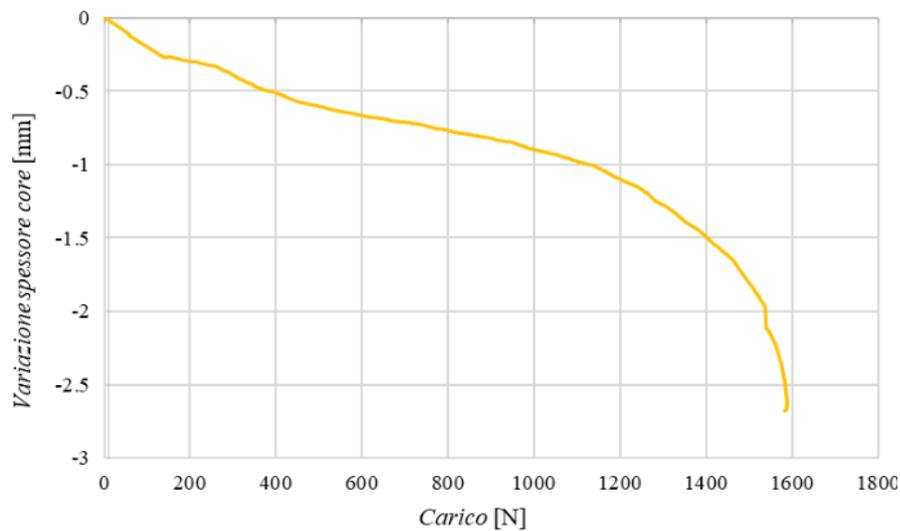


Fig. 6.30 Variazione dello spessore del core del Provino UD_B011 in funzione del carico applicato

Il cedimento è avvenuto in questo caso per evidente rottura a taglio del core con superficie di frattura che parte, come atteso dalla teoria, in corrispondenza dell'asse neutro e si propaga verso l'interfaccia skin/core (Fig.6.31).

La tensione di taglio ricavata tramite la eq.6.5 è in questo caso pari a $\tau^* = 2$ MPa, valore doppio rispetto a quello calcolato durante la prova di taglio del core. La tensione sulle skins ricavata dalla eq.6.6 restituisce il valore di $\sigma^* = 48$ MPa.



Fig. 6.31 Ingrandimento della linea di frattura causata dal cedimento a taglio del core del Provino UD_B0₁₁.

Sandwich UD_B45°₂₅

Il provino con skin unidirezionali e core in balsa con fibre orientate a $\pm 45^\circ$ (Fig.6.32) ha le medesime dimensioni del provino UD_B0°₂₅ considerato al paragrafo precedente.

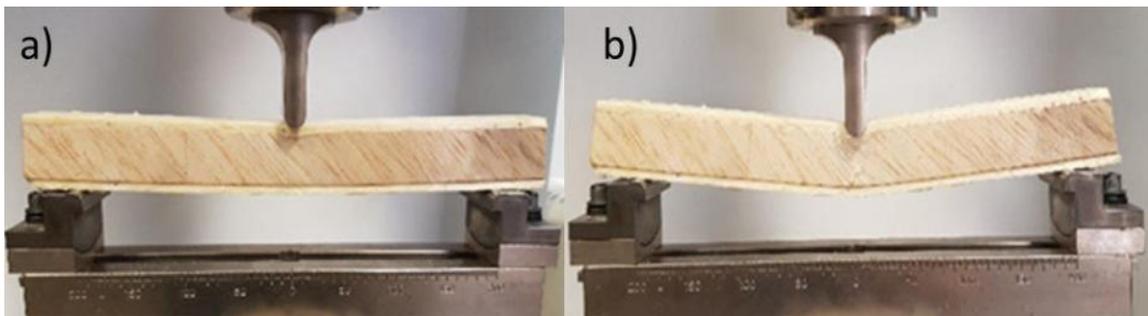


Fig. 6.32 Prova di flessione tre punti, provino UD_B45°₂₅: (a) fase iniziale e (b) inizio indentazione.

Dalle immagini relative all'esecuzione della prova è possibile notare che l'avanzamento del punzone provoca la flessione di entrambe le skins (Fig.6.32b). La seguente figura 6.33a mostra che all'aumentare del carico applicato il provino mostra un vistoso fenomeno di indentazione seguito dalla rottura a trazione della skin inferiore (fig.6.33b). La prova ha portato la prematura rottura della skin superiore per indentazione (fig.6.33a).

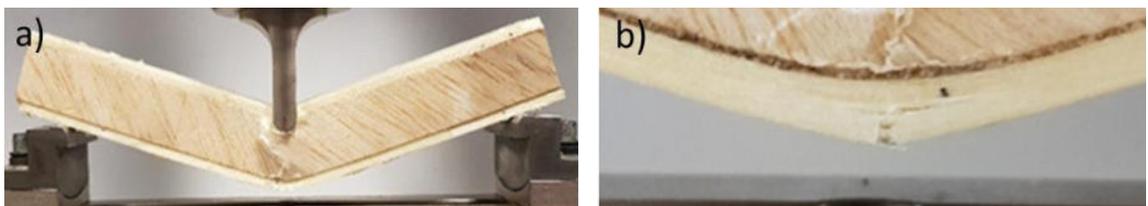


Fig. 6.33 (a) Provino con indentazione e (b) ingrandimento cedimento della skin inferiore.

Dal grafico di figura 6.34 si osserva un comportamento lineare fino al carico massimo pari a 3400 N con relativo spostamento di circa 3 mm. Superato tale valore di picco si

assiste ad una rapida riduzione del carico ed aumento della freccia che porta alla rottura finale della skin inferiore.

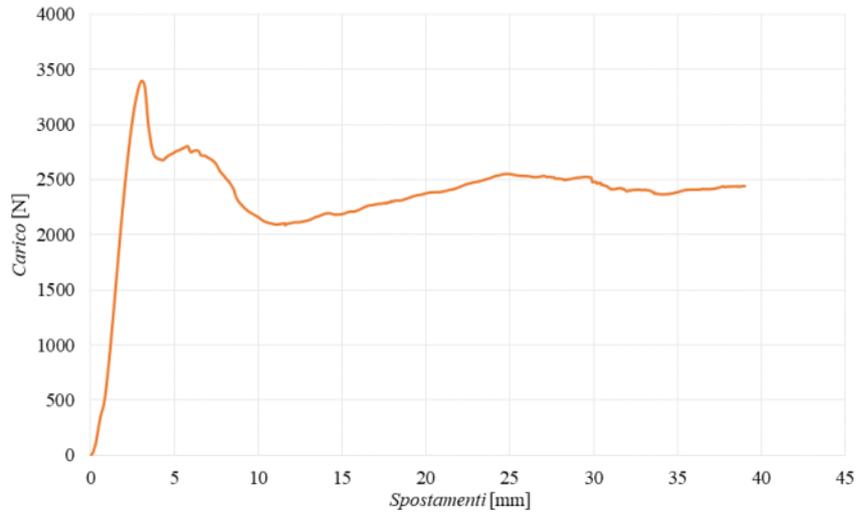


Fig. 6.34 Curva carico-spostamento relativa alla prova di flessione per tre punti del provino UD_B45°₂₅.

Il valore della tensione di taglio ricavata tramite la Eq.6.5 è pari a $\tau^*=2.7$ MPa, valore praticamente pari alla metà della tensione di rottura a taglio del core ricavata dalla prova di taglio ($\tau_{c,R}=5.5$ MPa). La tensione teorica sulle skins ricavata dalla eq.6.6 è pari a $\sigma^*=68$ MPa, anche essa di gran lunga inferiore alla resistenza a trazione delle skins. Anche in questo caso non si sono verificati fenomeni di delaminazione skin/core.

I valori di carico raggiunti confermano l'efficacia della disposizione delle fibre a $\pm 45^\circ$ che nonostante sia praticamente doppio rispetto alla precedente prova non è stato in grado di portare a cedimento il core per taglio. In sintesi, si osserva come il cedimento sia imputabile all'indentazione che produce la prematura rottura della skin superiore seguita da evidente sovraccarico flettente della skin inferiore che finisce per cedere a trazione.

Sandwich UD_B45°₂₅ (corto)

Al fine di indurre la rottura, un secondo provino UD_B45°₂₅, a differenza della prova precedente, è stato sottoposto alla prova di flessione per tre punti impiegando uno span length di 90 mm (Fig. 6.35).



Fig. 6.35 Provino UD_B45°₂₅ corto soggetto a flessione per tre punti.

Test eseguiti su provini corti (short beam) permettono di instaurare sollecitazioni prevalentemente di taglio nel core che possono essere ricavate dalle formule fornite dalla stessa normativa ASTM C393-00 [137]. Il grafico seguente mostra i risultati delle prove di flessione per tre punti eseguite su due provini corti.

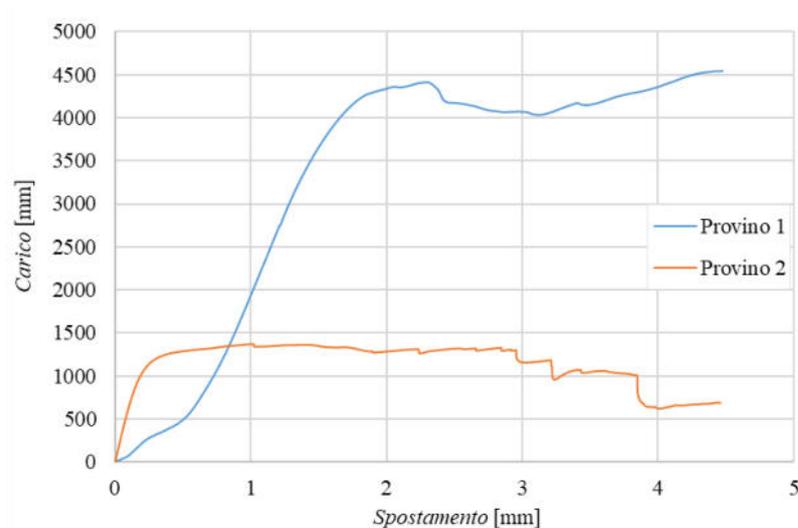


Fig. 6.36 Curva carico-spostamento relativa alla prova di flessione per tre punti dei provini UD_B45₂₅ corti.

La curva relativa al provino 1 mostra un andamento pressoché lineare con un primo tratto a pendenza ridotta. Il valore di picco registrato al termine del tratto lineare è pari a 4400 N con una corsa del punzone di 2.3 mm. Il provino 2 mostra invece un primo tratto con maggiore pendenza ed un carico massimo di circa 1400 N che si mantiene per una corsa del punzone di circa 3mm.

La seguente figura 6.37 mostra il danneggiamento del provino al termine della prova di flessione.



Fig. 6.37 Rottura per cedimento del core del Provino 1 UD_B45₂₅ corto.

Il cedimento ha interessato prevalentemente il core, evidenziando diffusi scorrimenti orientati lungo le fibre delle lamine di balsa. I valori relativi alla massima tensione di taglio e alla massima tensione di trazione sulle skins sono rispettivamente pari $\tau^*=3.6$ MPa (Eq.6.5) e $\sigma^*=41$ MPa (Eq.6.6). Tale valore risulta anche esso inferiore alla resistenza a taglio rilevata nelle prove di taglio del core, verosimilmente a causa di effetti locali di compressione in prossimità dell'appoggio, da dove inizia in pratica la rottura (Fig.6.37).

La curva relativa al Provino 2 evidenzia un prematuro cedimento dovuto a fenomeni di instabilità causati dall'insufficiente resistenza a compressione del core e pertanto la prova deve essere scartata.

Sandwich UD_B45°₁₁

Il provino UD_B45°₁₁ di figura 6.38 ha un core in balsa con fibre orientate a $\pm 45^\circ$ con spessore di 11 mm. La prova è stata eseguita con span length di 190 mm ed è stato rilevato l'abbassamento della skin inferiore tramite trasduttore LVDT. Tale provino, in accordo con la teoria, dovrebbe dar luogo a rottura del core essendo lo span length $< 2r_{max}$ (Tab.6.5).



Fig. 6.38 Provino UD_B45°₁₁.

Dal grafico di figura 6.39 è possibile osservare che, come nel caso del provino UD_B45°25, il carico che porta a cedimento è sensibilmente superiore rispetto alla configurazione con balsa a 0°, pari a circa 1600 N, raggiungendo il valore massimo di 2680 N e una relativa corsa del punzone di 5.2 mm.

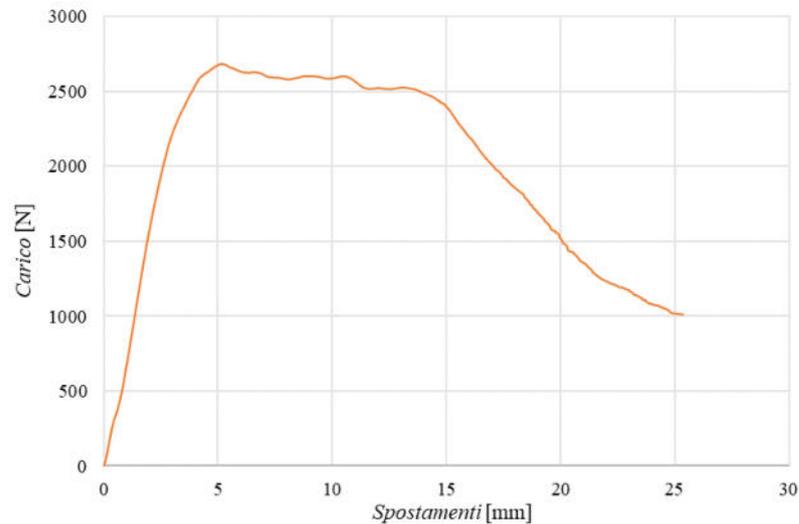


Fig. 6.39 Curva carico-spostamento relativa alla prova di flessione per tre punti del provino UD_B45₁₁.

Superato il valore di picco si osserva che, nonostante il carico sia stato trasmesso con un punzone con ampio raggio di raccordo, si innesca un fenomeno instabilità dell'equilibrio elastico a carico della skin superiore come mostrato nelle immagini di figura 6.40 relative alle fasi di avanzamento della prova. Questo meccanismo ha origine dall'azione congiunta di flessione esercitata dal punzone e dalla conseguente compressione sulla skin superiore che non viene contrastata dal core che presenta una bassa resistenza a compressione trasversale.

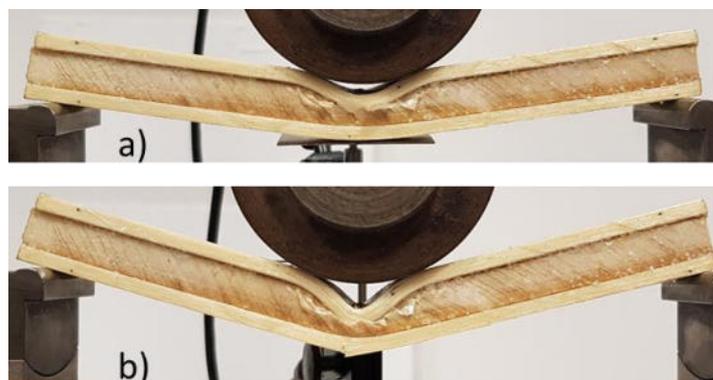


Fig. 6.40 Prova di flessione a tre punti Provino UD_B45°₁₁: (a) indentazione sandwich e (b) cedimento skin inferiore.

Sebbene l'aumento della resistenza a taglio del core abbia sensibilmente migliorato la resistenza a flessione del sandwich, il corrispondente aumento della resistenza a compressione del core risulta relativamente basso e non permette di spingere il provino verso le sue massime performance a flessione.

Nel seguente grafico di figura 6.41 è mostrato l'andamento delle frecce delle facce superiore e inferiore del sandwich e la freccia media relativa al piano medio, in funzione del tempo, relativamente agli spostamenti registrati fino al valore di picco.

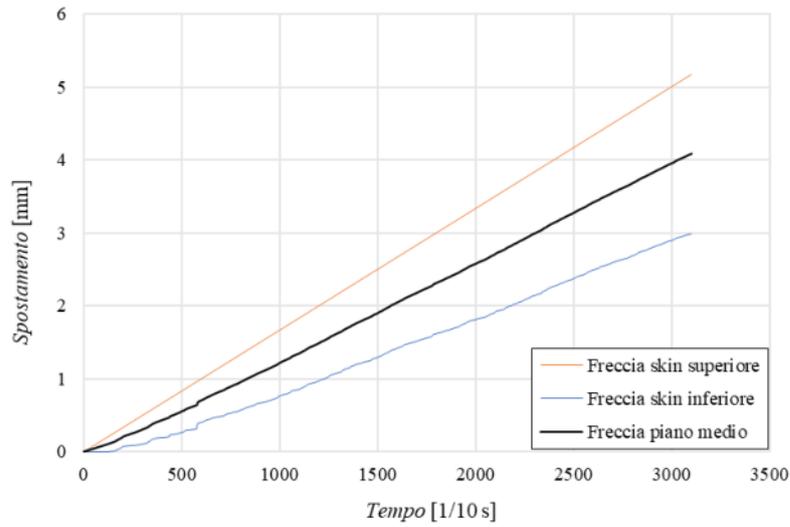


Fig. 6.41 Grafico freccia-tempo Provino UD_B45₁₁.

L'andamento della curva relativa allo spostamento della freccia inferiore mostra una buona linearità, dovuta al core più rigido. Il valore della freccia ricavata dal grafico è pari a 4.1 mm. Nel grafico seguente (fig.6.42) è riportata la variazione dello spessore del core fino al valore massimo del carico applicato.

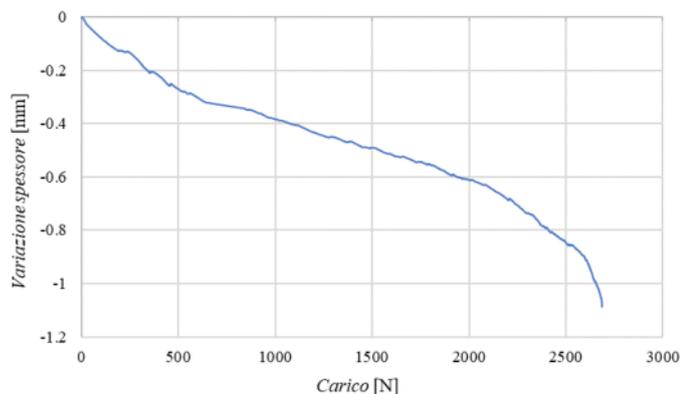


Fig. 6.42 Grafico variazione spessore core-Carico Provino UD_B45₁₁.

La tensione di taglio ricavata tramite la eq.6.5 è pari a $\tau^*= 4.1$ MPa, valore ancora inferiore a quello calcolato mediante la prova di taglio del core ($\tau_{c,R}=5.5$ MPa). Ovviamente la rottura per cedimento a taglio del core prevista non si è verificata a causa dell'instabilità verificatasi sulla skin superiore. La tensione sulla skin ricavata dalla eq.6.6 risulta pari a $\sigma^*=96.6$ MPa in corrispondenza del carico massimo.

Sandwich UD_B45°/90°₂₅

Il provino UD_B45°/90°₂₅, mostrato in figura 6.43, ha un core in balsa con fibre orientate a $\pm 45^\circ$ e 90° con spessore di 25 mm. La prova è stata eseguita con span length di 200 mm inferiore al valore $2l_{max}$ di tabella 6.5, per cui ci si attende la rottura per taglio del core; è stato, inoltre, rilevato anche lo spostamento della skin inferiore tramite trasduttore LVDT.

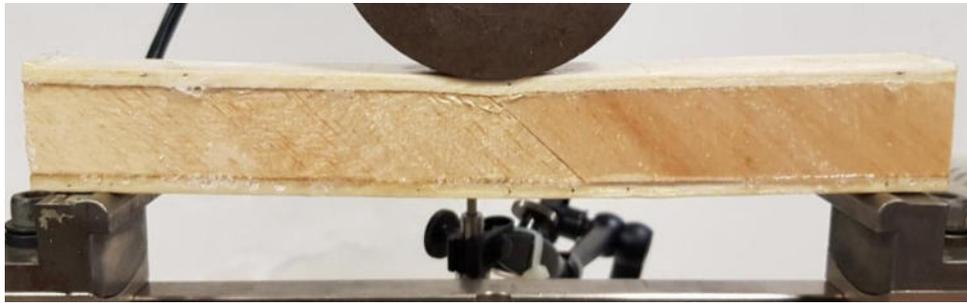


Fig. 6.43 Provino UD_B45°/90°₂₅.

Nella seguente figura 6.44 viene riportato il grafico carico-spostamento del punzone dal quale si osserva un andamento lineare sino ad un carico di circa 5500 N; superato tale carico la curva continua a crescere con una pendenza molto più bassa evidenziando la presenza di fenomeni di indentazione della skin superiore causati dall'elevato carico raggiunto.

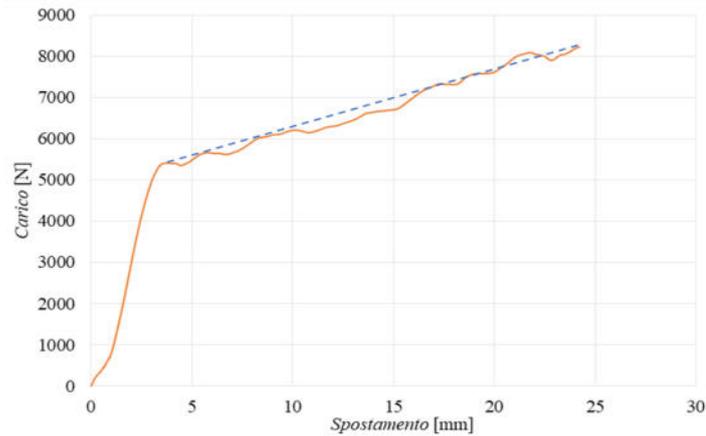


Fig. 6.44 Curva carico-spostamento relativa alla prova di flessione per tre punti del provino UD_B45°/90°₂₅.

Questo secondo tratto evidenzia ancora una linearità carico-spostamento (linea tratteggiata blu di fig.6.44). Il massimo carico sopportato dal sandwich ha raggiunto il valore di 8230 N causando l'atteso cedimento a taglio del core.



Fig. 6.45 Cedimento del core per taglio: viste a) frontale e b) posteriore.

La figura 6.45 evidenzia il danneggiamento del core in balsa, ed è possibile osservare che le linee di frattura si sono propagate lungo la direzione delle fibre, comportando il successivo parziale distacco tra core e skin.

La tensione di taglio ricavata dall'equazione 74 fornisce $\tau^* = 5.1$ MPa, valore superiore del 13 % rispetto a quello ricavato dalla prova di taglio sandwich ($\tau_{c,R} = 4.5$ MPa); ciò evidenzia ancora una volta come le prove di taglio sottostimano la resistenza a taglio di questi core a causa di inevitabili effetti spuri di flessione.

Nel grafico di figura 6.46 sono riportate le curve delle frecce rilevate rispetto al tempo, valutate relativamente agli spostamenti registrati nel tratto lineare.

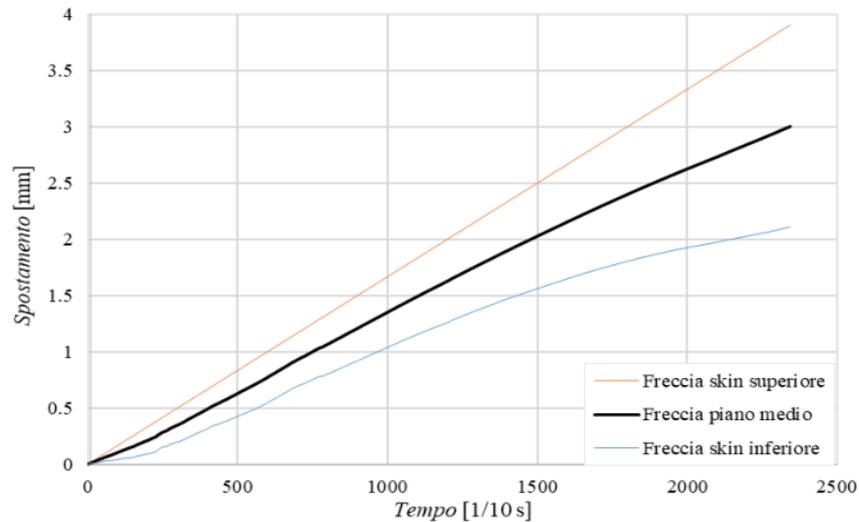


Fig. 6.46 Grafico freccia-tempo Provino UD_B45°/90°₂₅.

La freccia inferiore (curva azzurra) mostra un primo tratto prettamente lineare con pendenza minore, rispetto alla retta corrispondente alla freccia superiore, seguito da un andamento più attenuato. Dalla media dei valori rilevati dalla macchina di prova e dall'estensimetro LVDT è stata ricavata la curva nera che rappresenta la freccia del piano medio. La variazione dello spessore del core (Fig.6.47) è inizialmente lineare al crescere del carico con una pendenza relativamente elevata dovuta alla maggiore resistenza alla compressione fornita dalle lamine di balsa orientate a 90°.

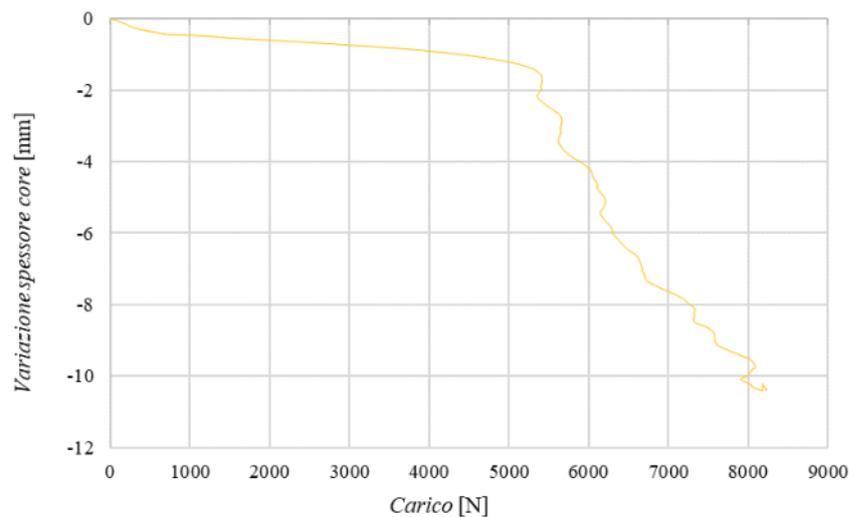


Fig. 6.47 Grafico variazione spessore core-Carico del Provino UD_B45°/90°₂₅.

Il tratto successivo, caratterizzato da instabilità, prosegue con un più rapido schiacciamento del core causato dal fenomeno di indentazione che fa penetrare il punzone, e quindi la skin, nel core stesso.

Provino UD_B45°/90°₁₀

Il provino UD_B45°/90°₁₀ (Fig.6.48) ha un core in balsa con fibre orientate a $\pm 45^\circ$ e 90° con spessore di 10 mm. La prova è stata eseguita con span length di 200 mm, valore anche in questo caso inferiore a $2r_{max}$ (tab. 6.5) per cui ci si attende una rottura per taglio del core; è stato inoltre rilevato lo spostamento della skin inferiore tramite trasduttore LVDT.

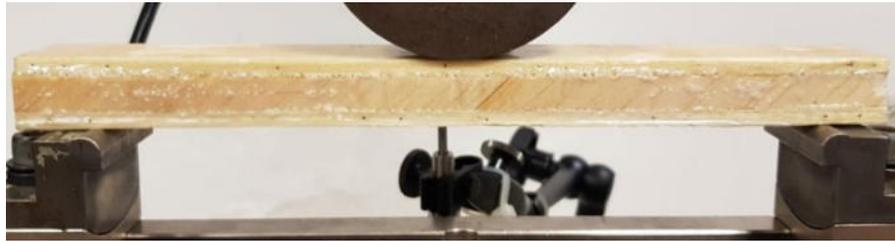


Fig. 6.48 Provino UD_B45°/90°₁₀.

Il grafico relativo alla prova è riportato nella seguente figura 6.49 dove si evidenzia un comportamento lineare seguito da un plateau con pendenza quasi orizzontale che prosegue fino al valore del carico di rottura di 3650 N.

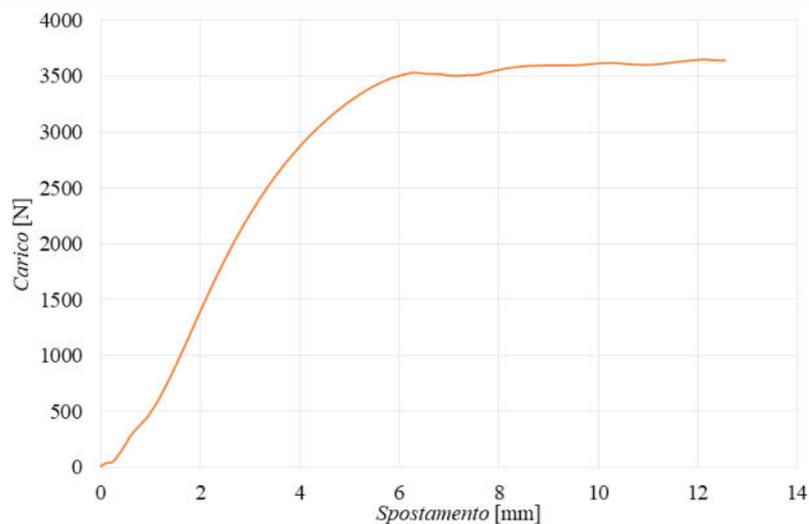


Fig. 6.49 Curva carico-spostamento relativa alla prova di flessione per tre punti del provino UD_B45°/90°₁₀.

Il danneggiamento anche in questo caso, come atteso, è avvenuto per cedimento a taglio del core come mostrato nella figura 6.49.

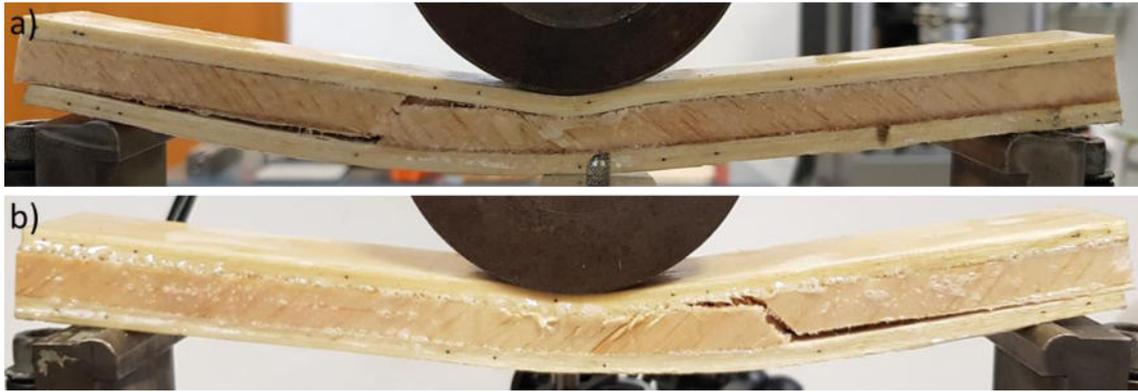


Fig. 6.49 Cedimento del core per taglio: viste (a) frontale e (b) posteriore.

La linea di frattura attraversa il core e si propaga all'interfaccia tra core e skin inferiore. Grazie alla maggiore stabilità del core più sottile, non sono emersi sensibili fenomeni di indentazione bensì un lieve schiacciamento localizzato in prossimità della zona di applicazione del carico. La resistenza a compressione del core relativamente elevata ha permesso di trasferire efficacemente la tensione applicata dal punzone.

La tensione di taglio ricavata dall'equazione 6.5 restituisce $\tau^* = 4.7$ MPa, valore pressoché identico a quello ricavato dalla prova di taglio sandwich ($\tau_{c,R} = 4.5$ MPa), e tensione sulla skin superiore pari a $\sigma^* = 112.4$ MPa.

Nel grafico di figura 6.50 sono riportate le frecce relative alle due skins e l'abbassamento del piano medio. La freccia inferiore (curva blu) mostra un andamento lineare con una lieve attenuazione della pendenza dovuta allo schiacciamento del core.

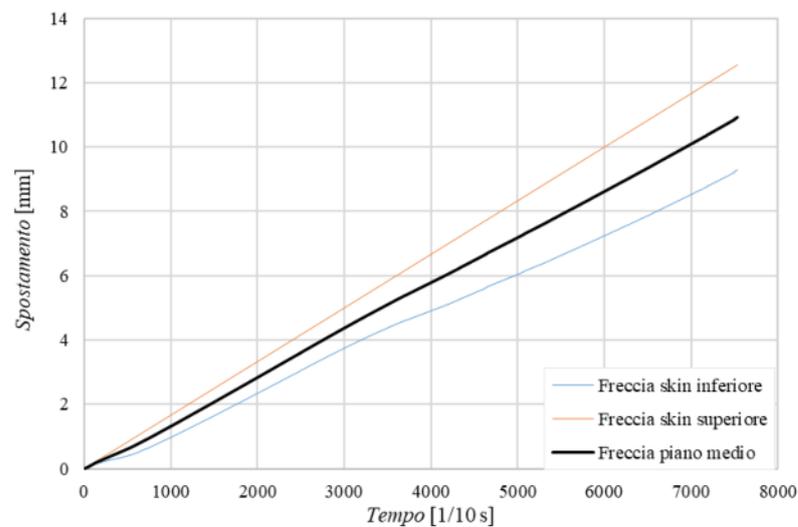


Fig. 6.50 Grafico freccia-tempo Provino UD_B45°/90°₁₀.

La bontà delle caratteristiche della balsa in configurazione $\pm 45^\circ/90^\circ$ è messa in evidenza anche dal grafico di figura 6.51 dal quale emerge una maggiore rigidità rispetto agli altri core.

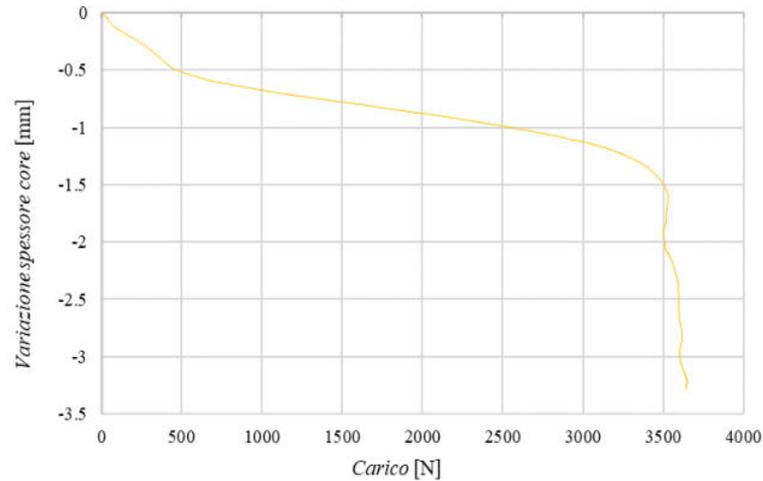


Fig. 6.51 Grafico variazione spessore core-Carico del Provino UD_B45°/90°₁₀.

6.3.1 Confronto dei test di flessione a tre punti

I risultati derivanti dalle prove di flessione a tre punti relative ai sandwich con spessore del core pari a 25 mm sono riportati nel seguente grafico di figura 6.52. Le curve sono state riportate fino al valore di carico massimo escludendo, per semplicità, il tratto relativo al danneggiamento finale.

Dalla seguente figura 6.52 si osserva come i tre sandwich analizzati superato il primo tratto di comportamento lineare, presentano un andamento molto diverso tra loro dovuto all'instaurarsi dell'indentazione. Tale fenomeno è risultato particolarmente marcato nei provini con core a 0° e a $\pm 45^\circ$, comportando una prematura rottura dei sandwich a valori di carico applicato diversi da quelli previsti teoricamente sulla base della resistenza del core e delle skins. Generalmente l'indentazione osservata è legata alla bassa resistenza a compressione trasversale del core. Infatti, il sandwich con core in laminato di balsa a $\pm 45^\circ$ ha fatto registrare un valore di carico massimo ben superiore al corrispondente carico esibito dal core a 0° .

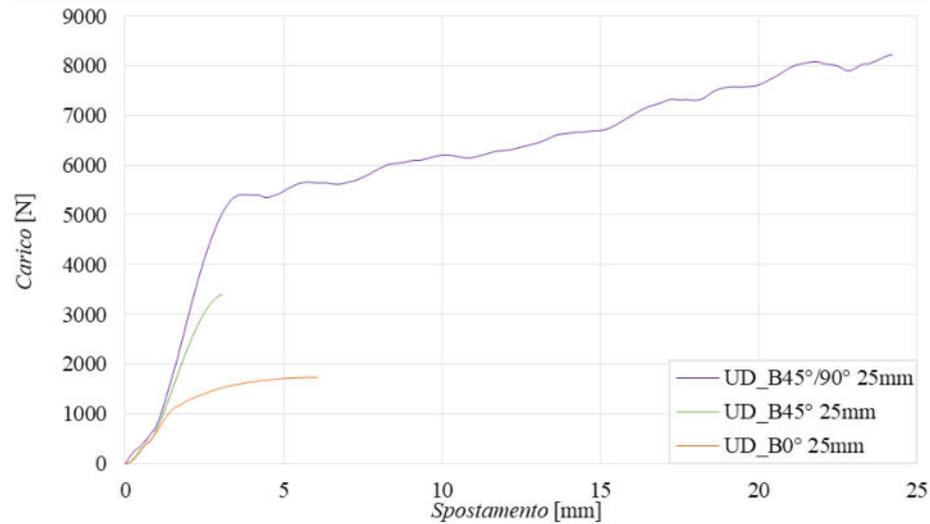


Fig. 6.52 Confronto delle curve carico-spostamento relative alle prove di flessione dei sandwich analizzati con spessore del core da 25 mm.

Ancora più elevato è il carico sopportato dal sandwich con core in laminato di balsa con lay-up $[\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ]$ grazie all'aumento della resistenza a compressione ottenuta con l'introduzione delle fibre a 90° . In questo modo si è arrivati ad una configurazione più bilanciata che permette, anche in presenza di indentazione, di spingere la struttura sandwich verso le massime prestazioni. In pratica passando dalla configurazione con core a 0° alla configurazione con core a $\pm 45^\circ$ e a $\pm 45^\circ/90^\circ$ si assiste a notevoli incrementi delle performance rispettivamente del 114 % e del 418 %.

Va osservato che nei primi due casi la indentazione dà luogo ad una prematura rottura dei sandwich che avviene non per rottura del core, come atteso, bensì rispettivamente per delaminazione skin/core e per rottura a trazione della skin inferiore, entrambi indotti dalla indentazione. Nel terzo caso, invece, l'indentazione pur essendo presente sebbene a livelli molto più modesti, non riesce ad influenzare l'attesa rottura a taglio del core.

I risultati derivanti dalle prove di flessione a tre punti relative ai sandwich con spessore del core di 10 e 11 mm sono riportati nel seguente grafico (fig.6.53).

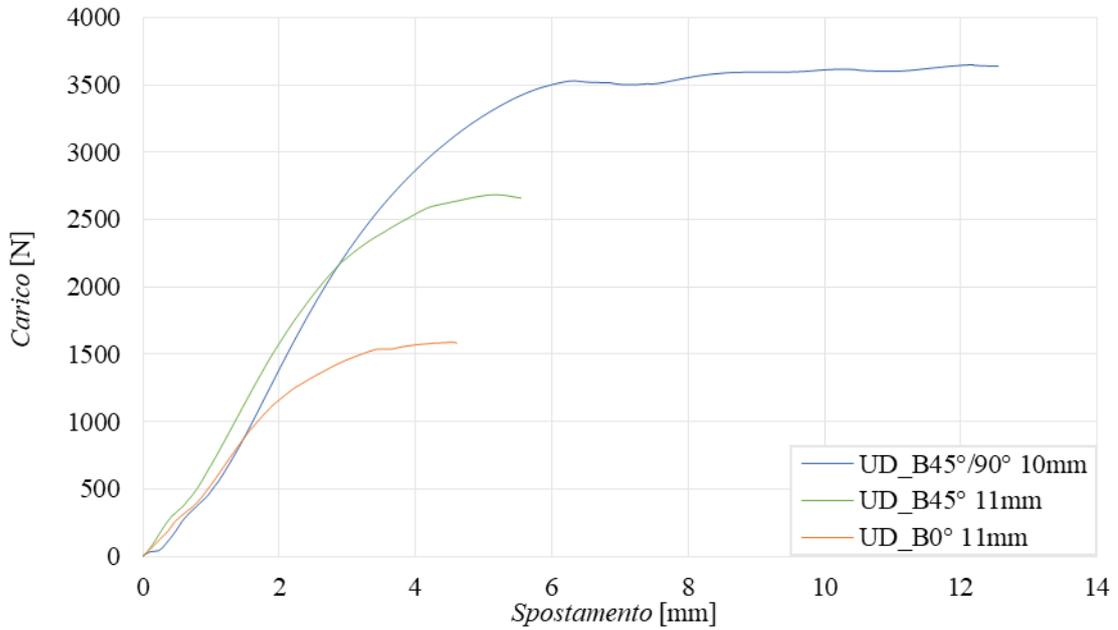


Fig. 6.53 Confronto delle curve carico-spostamento relative alle prove di flessione dei sandwiches analizzati con spessore del core da 10 e 11 mm.

Nel tratto iniziale il comportamento dei tre sandwiches segue qualitativamente lo stesso andamento, per via del fatto che in tutti i casi non si verificano iniziali fenomeni di significativa indentazione. Il valore del carico massimo cresce comunque notevolmente passando dal semplice core a 0° alle più complesse configurazioni a $\pm 45^\circ$ e a $\pm 45^\circ/90^\circ$. Anche per questi casi testati valgono le considerazioni fatte precedentemente: il provino UD_B45°/90° rappresenta per questo gruppo di prove la configurazione ottimale cui corrisponde il massimo carico con rottura a taglio del core.

Va osservato come la configurazione con core a $\pm 45^\circ$ subisce una rottura prematura causata dalla indentazione del core che produce in questo caso una successiva instabilità della skin superiore con conseguente rottura a flessione della skin inferiore.

La seguente tabella 6.6 riassume sinteticamente i risultati ottenuti dalle prove di flessione per tre punti.

Tab. 6.6 Dati relativi alle prove di flessione dei diversi sandwich analizzati.

Provino	Carico _{max} [N]	Corsa punzone [mm]	τ^* [MPa] (Eq.6.5)	σ^* [MPa] (Eq.6.6)
UD_B0° ₁₁	1590	4.6	2	48
UD_B45° ₁₁	2680	5.2	4.1	96.6
UD_B45°/90° ₁₀	3650	12.6	4.7	112.4
UD_B0° ₂₅	1740	6	1.4	35
UD_B45° ₂₅	3400	3	2.7	68
UD_B45°/90° ₂₅	8230	24.2	5.1	126.7
UD_B45° ₂₅ Corto	4400	2.3	3.6	41

Sebbene i risultati mostrino un notevole miglioramento della resistenza a flessione con la struttura del core a $\pm 45^\circ$, i valori ottenuti sottostimano le reali prestazioni dei materiali in esame. Il core in balsa con fibre disposte a $\pm 45^\circ/90^\circ$ invece permette di ottimizzare l'intera struttura, aumentando il carico massimo sopportabile e causando la rottura prevista dalla teoria classica dei laminati.

7 MIGLIORAMENTO DELLE PRESTAZIONI MECCANICHE DI BIOCOMPOSITI A FIBRE CORTE MEDIANTE NANOTUBI DI CARBONIO

Allo scopo di analizzare se la dispersione di nanotubi di carbonio (CNT) a bassa frazione porta ad un'apprezzabile effetto di bridging fibra/matrice, oltre a una significativa tenacizzazione della matrice, con conseguente miglioramento delle prestazioni meccaniche è stata eseguita una sistematica campagna di prove sperimentali statiche e di fatica su biocompositi di alta qualità (rinforzati da fibre corte di sisal distribuite in modo random) ottenuti da un processo di stampaggio a compressione ottimizzato. Successivamente, i relativi risultati sono stati accuratamente analizzati al fine di determinare un modello affidabile per prevedere le prestazioni meccaniche di tali biocompositi in presenza di fatica a basso ed elevato numero di cicli [148].

7.1 Test sperimentali

Come dettagliatamente spiegato al paragrafo 2.2, sono stati testati laminati biocompositi costituiti da resina epossidica green rinforzata con fibre corte di agave disposte casualmente e con l'aggiunta di nanotubi di carbonio. In conformità alla norma ASTM D3039/D3039M-19 [138], il comportamento meccanico dei diversi biocompositi sottoposti a carico statico è stato determinato mediante prove di trazione su provini rettangolari di dimensioni 25×220×3 mm. Questi campioni rettangolari sono stati dotati di idonee tabs in alluminio (25×60 mm) e strumentati con estensometro a coltello MTS (vedi Fig. 7.1). Le prove sono state effettuate utilizzando una macchina servo-idraulica modello MTS 810, con velocità di traslazione della traversa di 1 mm/min. Cinque provini distinti sono stati testati per ogni tipologia di biocomposito analizzato. Provini simili e la stessa macchina di prova servo idraulica sono stati utilizzati nella successiva analisi di fatica eseguita per valutare gli effetti reali dei CNT sulle prestazioni a fatica dei biocompositi analizzati; in particolare sono stati considerati, un rapporto di carico a fatica $R = 0.1$ (fatica trazione-trazione) e una frequenza di carico di 5 Hz, che garantisce l'assenza di significativi effetti dissipativi legati all'isteresi meccanica. Le prove di fatica sono state eseguite sotto carico ad ampiezza costante monitorando la deformazione residua e il modulo di Young definito dal rapporto tra deformazione massima e carico massimo applicato, secondo la norma ASTM D3479/D3479M-19. Più nel dettaglio, per

ciascun biocomposito sono state effettuate le prove di fatica considerando quattro distinti livelli di carico pari all'80%, 70%, 60% e 50% del corrispondente carico di rottura statico, utilizzando cinque provini ciascuno per ogni livello di carico. A titolo di esempio, la figura 7.1 mostra un campione senza l'aggiunta di nanotubi (Fig. 7.1a) e uno con nanotubi (Fig. 7.1b), durante la prova di trazione.



Fig. 7.1 Provini di biocomposito (a) senza nanotubi e (b) con nanotubi di carbonio prima del test di trazione.

7.1.1 Test di trazione

Nelle seguenti figure sono riportate le curve di trazione relative alla tipologia dei provini in biocomposito CNT0% (Fig.7.2), CNT1% (Fig.7.3) e CNT2% (Fig.7.4).

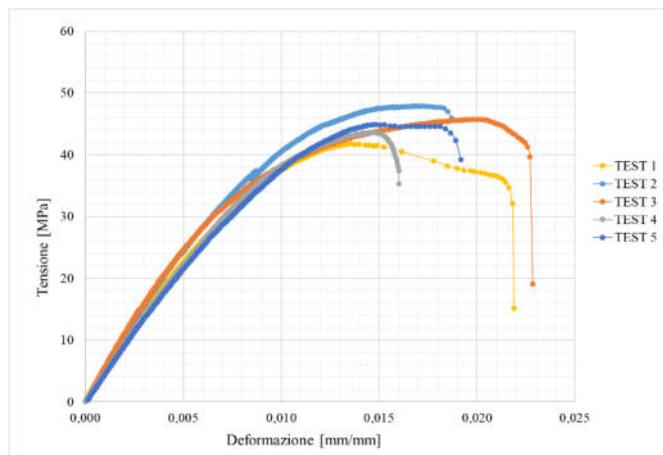


Fig. 7.2 Curve di trazione statica relative ai provini di biocomposito senza nanotubi CNT0%.

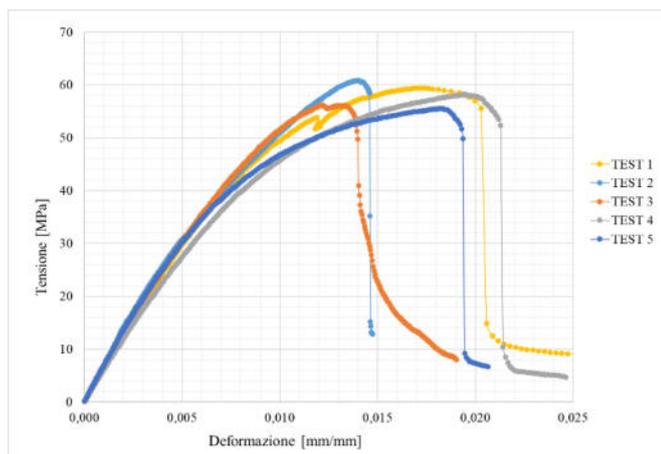


Fig. 7.3 Curve di trazione statica relative ai provini di biocomposito con 1% di nanotubi CNT1%.

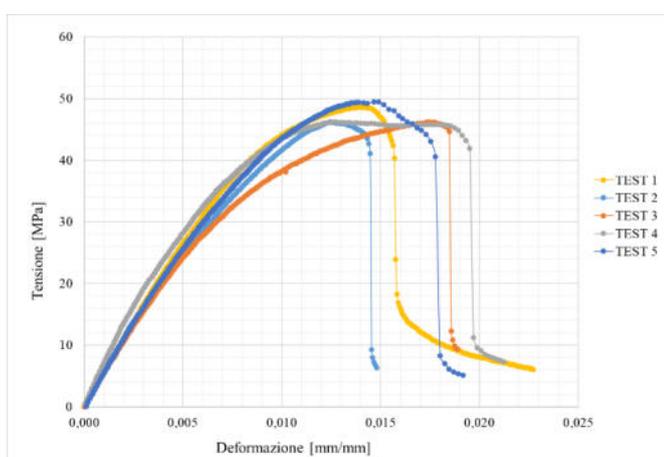


Fig. 7.4 Curve di trazione statica relative ai provini di biocomposito con 2% di nanotubi CNT2%.

Da queste figure è possibile osservare come tutti i biocompositi analizzati presentano un comportamento elastico lineare fino a circa il 50% del carico di rottura statico, seguito da un successivo allungamento con rigidità decrescente che mostra un danno progressivo e irreversibile del materiale fino alla rottura definitiva che avviene con un notevole abbassamento del carico fino a valori di carico finale dell'ordine del 10% del carico massimo sopportato. Inoltre, diversamente da come atteso considerando il possibile incrudimento della matrice descritto in letteratura, non si riscontrano differenze significative in termini di deformazione a rottura, anche se è evidente come l'introduzione dei CNT porta ad un miglioramento sia della rigidità a trazione che della resistenza a trazione (carico ultimo) molto probabilmente correlato agli attesi effetti di bridging fibra matrice. Tuttavia, l'energia a rottura aumenta sensibilmente con l'introduzione dell'1% di CNT, mentre si osservano effetti trascurabili per il biocomposito con il 2% di CNT. Con riferimento ai particolari meccanismi di danneggiamento, l'evidenza sperimentale

ha dimostrato che la rottura dei provini (Fig. 7.5) avviene attraverso un processo misto che ha inizio con una prima fase (I) caratterizzata da cedimenti locali legati essenzialmente allo splitting e/o debonding delle fibre ortogonali alla direzione del carico, seguito da una seconda fase (II) caratterizzata da una progressiva microfessurazione trasversale della matrice e poi da una successiva terza fase (III), caratterizzata dalla rottura definitiva delle fibre longitudinali presenti nelle vicinanze della sezione danneggiata, mista a sfilamento di fibra secondaria.

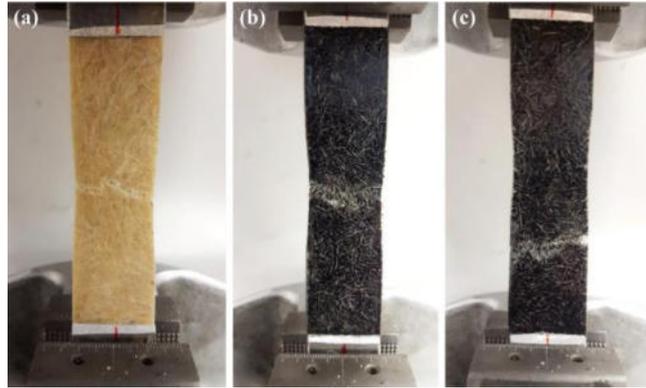


Fig. 7.5 Rottura dei provini dopo il test di trazione: (a) CNT0%, (b) CNT1% and (c) CNT2%.

Più nel dettaglio, passando dal biocomposito CNT0% ai biocompositi con CNT1% diminuisce l'entità del danno corrispondente alle prime due fasi mentre aumenta il pull-out; entrambi i fenomeni giustificano l'aumento dell'energia di cedimento di circa il 20%. Invece nessun effetto significativo in termini di evoluzione del danneggiamento è stato osservato dall'analisi diretta dei provini CNT2%.

Per caratterizzare la dispersione e la microstruttura dei nanocompositi, nonché per analizzare meglio i vari meccanismi di danneggiamento coinvolti, sono state utilizzate delle microscopie (SEM) per studiare le superfici di frattura dei vari biocompositi studiati (Fig. 7.5). Nel dettaglio, la Fig. 7.6 mostra quattro diversi zoom delle micrografie della superficie di frattura di un provino con l'1% di CNT sottoposto a carico di trazione statico.

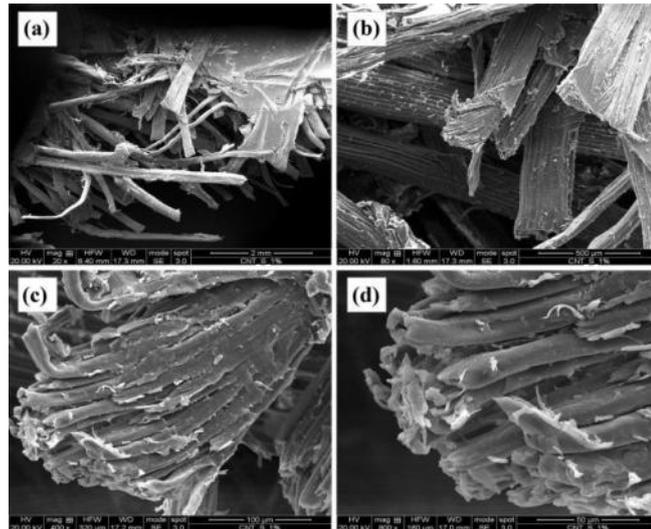


Fig. 7.6 Micrografie delle superfici di frattura dei provini contenenti l'1% di CNTs, soggetti a carico di trazione.

Dalla figura 7.6 si vede chiaramente la distribuzione casuale delle fibre dopo un completo danneggiamento della matrice (Fig. 7.6a), nonché i fenomeni di debonding (fibre con superfici laterali libere) e limitati fenomeni di pull-out secondario (fibre all'estremità libera, vedere Fig. 7.6b). Il danneggiamento delle fibre comporta un'evidente separazione parziale/incipiente delle sub-fibre (fiber splitting, Fig. 7.6c e 7.6d), limitata dall'aumento della tenacità della matrice e dagli effetti di bridging delle fibre prodotti dal CNT. Più in dettaglio, un elevato ingrandimento della stessa superficie di frattura, mostrato nella seguente Fig. 7.7, permette di osservare la presenza dei CNT nelle zone inter-fibra, che può portare a significativi effetti di bridging fibra/matrice, nonché effetti di bridging significativi rispetto al micro-cracking della matrice.

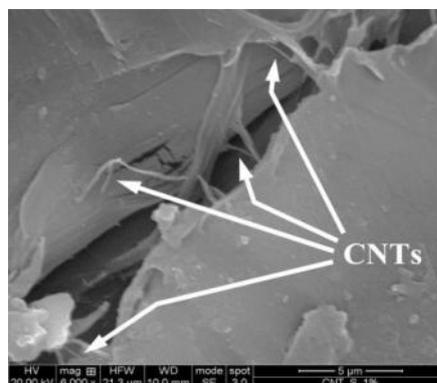


Fig. 7.7 Ingrandimento della micrografia della superficie di frattura dei provini contenenti l'1% di CNT, soggetti a carico statico di trazione.

Dalla seguente Fig. 7.8, che fa riferimento al biocomposito senza CNT, è possibile osservare i diffusi “cedimenti trasversali” che iniziano nella zona in cui si trovano le fibre non allineate al carico (vedi Fig. 7.8a), misto alla frattura longitudinale delle fibre allineate alla direzione di caricamento (Fig. 7.8b, c).

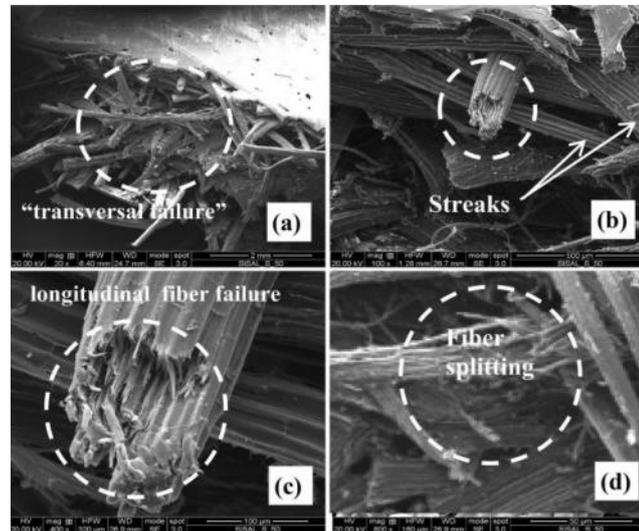


Fig. 7.8 Micrografie delle superfici di frattura dei provini senza CNT, soggetti a carico di trazione.

Tale danneggiamento comporta lo splitting delle fibre localmente più apprezzabile (Fig. 7.8d) e ben evidenziata anche dalle striature sulle superfici laterali delle fibre (Fig. 7.8b). Si conferma che in alcun caso una sufficiente adesione fibra/matrice non porta a fenomeni di pull-out significativi. La lunghezza dei segmenti di fibra libera (ovvero della lunghezza critica effettiva) osservata dalle SEM è infatti sempre inferiore a 3÷4 volte il diametro della fibra (vedi Fig. 7.8b). La tabella 7.1 mostra, in sintesi, i risultati delle prove di trazione statica per tutti e tre i tipi di biocompositi analizzati, in termini di valori medi e deviazione standard della tensione ultima a trazione σ_u e del modulo di Young a trazione E .

Tab. 7.1 Risultati dei test di trazione statica relativi ai provini con e senza CNTs.

		Biocompositi		
		CNT0%	CNT1% (incremento %)	CNT2% (incremento %)
E [GPa]	Valore medio	5.06	6.47 (28%)	5.72 (13%)
	Deviazione standard	0.45	0.46	0.54
σ_u [MPa]	Valore medio	44.8	58.1 (30%)	47.3 (6%)
	Deviazione standard	2.30	2.22	1.59

Dalla Tabella 7.1 è possibile osservare che le caratteristiche meccaniche più elevate sono esibite dal biocomposito CNT1%. In particolare, passando dal biocomposito senza nanotubi (CNT0%) al biocomposito tenacizzato con l'1% di nanotubi (CNT1%), la resistenza a trazione statica passa da circa 45 MPa a circa 58 MPa (incremento di circa il 30%), mentre la tenacizzazione con il 2% di nanotubi dà luogo ad un valore più modesto aumento, da 45 a 47 MPa (incremento di solo circa il 6%). Lo stesso andamento quali/quantitativo è stato osservato analizzando i valori del modulo elastico. Nel dettaglio, l'aggiunta dell'1% di nanotubi alla matrice ha portato un incremento del modulo di Young ancora da circa 5 GPa a circa 6.5 GPa (incremento di circa il 28%). Aumentando ulteriormente la percentuale di nanotubi (2%), si osserva un limitato incremento della rigidità del biocomposito di circa il 13%, sebbene sia superiore al beneficio osservato in termini di resistenza a trazione (6%), che risulta molto limitato. L'accurata osservazione visiva del progressivo danneggiamento durante le prove dimostra, come previsto, che l'irrigidimento della matrice dovuto ai nanotubi, dà luogo ad una riduzione dei fenomeni di distacco tra matrice e fibre trasversali (fase I), nonché del micro-cracking della matrice (fase II), probabilmente dovuto anche all'effetto bridging dei nanotubi. Purtroppo, l'aumento della concentrazione di nanotubi dall'1 al 2% contrariamente alle aspettative, non ha portato ad un ulteriore miglioramento delle prestazioni statiche. Questo potrebbe essere attribuito agli effetti di agglomerazione dei nanotubi raggruppati che si verificano con l'aumentare della concentrazione [139]. Pertanto, si raccomandano ulteriori studi per evitare gli effetti di agglomerazione e, di conseguenza, di incrementare ulteriormente gli effetti positivi di tenacizzazione prodotto dall'introduzione dei CNT.

7.1.2 Test di fatica

Come è ben noto nella letteratura focalizzata sui materiali compositi, l'introduzione di fibre o di qualunque altro elemento rigido in una generica matrice polimerica, induce in generale un apprezzabile miglioramento della prestazione a fatica, anche quando tale introduzione non porta ad alcun miglioramento delle prestazioni statiche, né porta in alcuni casi ad una leggera riduzione della resistenza statica dovuta agli effetti di concentrazione delle tensioni. Come i miglioramenti delle prestazioni a fatica sono dovuti essenzialmente all'incremento della rigidità del materiale che, per un livello di carico applicato fisso, porta a benefici decrementi di deformazione ciò corrisponde ad un incremento significativo della vita a fatica e/o della resistenza a fatica, soprattutto per fatica a elevato numero di cicli (cioè, carico di fatica inferiore a quello elastico limite del

materiale). Di conseguenza, si verifica un significativo incremento delle prestazioni a fatica attesi dall'introduzione dei CNT che, come è stato osservato dalla prova di trazione sopra riportata, porta ad apprezzabili incrementi soprattutto della rigidità del materiale nel caso di CNT1% che porta un incremento del modulo di Young a trazione di circa il 30%. Al fine di rilevare l'evoluzione dei principali parametri del materiale durante il carico di fatica, la seguente Fig.7.9 mostra la deformazione residua, cioè la deformazione del provino scarico (Fig. 7.9a) e il modulo di Young a trazione (Fig. 7.9b) rispetto a N/N_R , essendo N i cicli di fatica corrente e N_R i cicli corrispondenti alla rottura per fatica finale. Queste figure si riferiscono al caso di carico a fatica con $\sigma_{max} = 0.8\sigma_u$, ma andamenti simili sono stati osservati anche per gli altri tre casi $\sigma_{max} = (0.5, 0.6, 0.7)\sigma_u$ esaminati. Come è noto, sia la deformazione residua sia la variazione del modulo di Young sono due importanti indici del progressivo danno di fatica a cui è sottoposto il materiale.

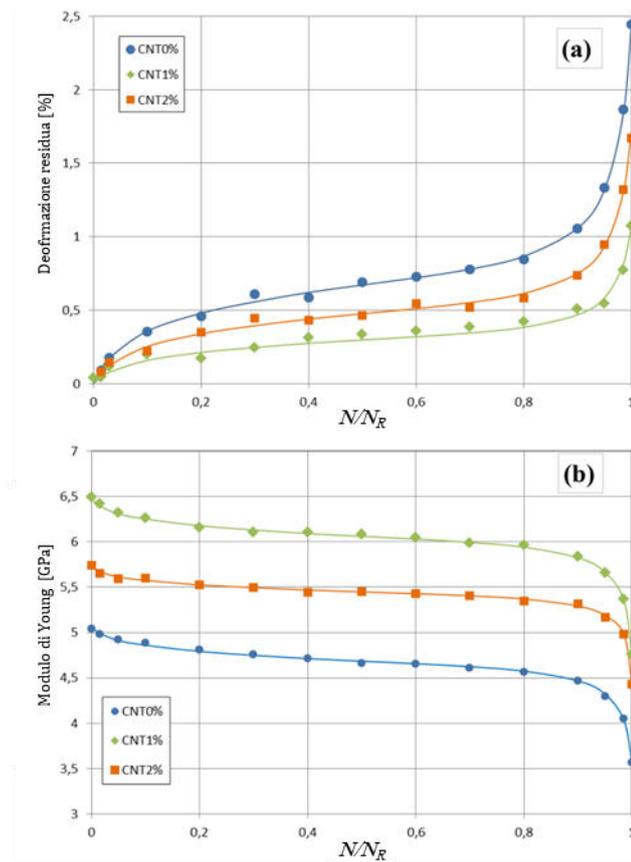


Fig. 7.9 Evoluzione della (a) deformazione residua e del (b) modulo di Young dei tre biocompositi esaminati, soggetti a carico a fatica di trazione pari a $0.8\sigma_u$.

L'esame delle deformazioni residue illustrato nella Fig. 7.9a mostra che, come la maggior parte dei compositi rinforzati con fibre sintetiche [140], per tutti i biocompositi esaminati

è possibile distinguere tre zone successive: una prima zona, compresa nell'intervallo $0 < N/N_R < 0,2$ (in pratica i primi $10 \div 30$ cicli di fatica), caratterizzati da un rapido aumento delle deformazioni residue (fino a valori compresi tra circa 0.2% per CNT1%, fino a 0.5% per CNT0%), a causa della formazione di fessurazioni trasversali della matrice nelle zone più sollecitate, compreso il debonding e/o lo splitting delle fibre; segue una seconda zona compresa nel range $0,2 < N/N_R < 0,8$ (in pratica la vita a fatica maggiore, da circa $10 \div 30$ cicli a circa $1,5 \times 10^5 \div 1,5 \times 10^6$ cicli), caratterizzata da un lento incremento della microfessurazione della matrice fino alla sua saturazione. La terza zona, che inizia da $1,5 \times 10^5 \div 1,5 \times 10^6$ cicli, comprende la fase finale caratterizzata da un processo di danneggiamento esponenziale che comporta la progressiva frattura delle fibre allineate al carico applicato, e conseguenti secondari limitati fenomeni di pull-out. Tali meccanismi di danneggiamento sono qualitativamente identici a quelli sopra osservati per il caso di trazione statica, anche con accurate micrografie SEM (vedi Fig. 7.6-7.8), sebbene sotto carico di fatica non si verificano uno dopo l'altro, ma hanno una velocità di crescita molto diversa, soprattutto quelli coinvolti nella seconda fase; per questi motivi le micrografie delle superfici di frattura dei provini soggetti a carico di fatica, non vengono riportate. Tutte le osservazioni sopra riportate per le deformazioni residue, sono pienamente confermate dall'evoluzione del modulo di Young rappresentato in Fig. 7.9b, nonostante le variazioni nelle zone estreme (zone di partenza e di arrivo) appaiono relativamente più modeste. Tuttavia, anche in termini di modulo di Young gli effetti migliori si sono rilevati per il CNT1%. In accordo con la letteratura sui compositi [141-143], per la maggior parte dei materiali compositi rinforzati da fibre sintetiche un parametro affidabile per valutare lo stato di salute attuale a carico di fatica, è il parametro di danno D definito dalla variazione relativa del Modulo di Young: (Eq. 7.1).

$$D(N) = \frac{E_o - E(N)}{E_o} \quad (7.1)$$

Tale parametro è stato valutato in [144] per poter rappresentare il progressivo danneggiamento interno dei biocompositi rinforzati con fibra di lino. La seguente Fig. 7.10 mostra l'evoluzione di tale parametro per i biocompositi esaminati considerando i due casi estremi di $\sigma_{max} = 0,5\sigma_u$ (Fig. 7.10a) e $\sigma_{max} = 0,8\sigma_u$ (Fig. 7.10b). Dalla Fig. 7.10 si vede come l'introduzione dell'1% di CNT influisca in modo significativo l'evoluzione del danneggiamento da fatica che, dopo una limitata fase iniziale in cui esso cresce

rapidamente, esso aumenta linearmente fino alla frattura finale per fatica caratterizzata da un aumento esponenziale.

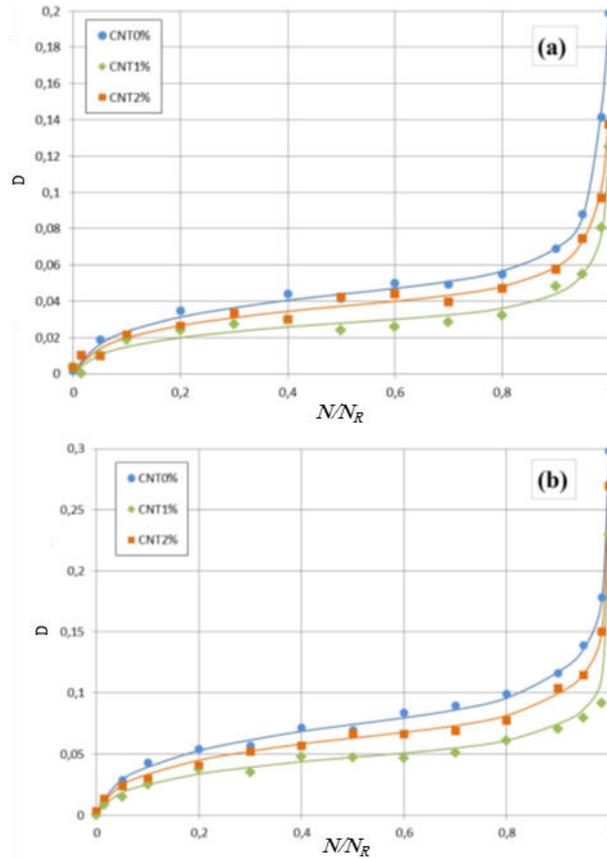


Fig. 7.10 Evoluzione del parametro di danneggiamento D al variare dei cicli di fatica, per (a) $\sigma_{max} = 0.5 \sigma_u$ e (b) $\sigma_{max} = 0.8 \sigma_u$.

Tuttavia, a differenza del biocomposito senza CNT, per qualsiasi rapporto σ_{max}/σ_u il parametro di danno del biocomposito CNT1% è limitato al valore di circa il 10% per circa tutta la vita a fatica, mentre il biocomposito CNT0% presenta incrementi progressivi più elevati verso valori che tendono al limite di fatica convenzionale del 30%. La seguente figura 7.11 riassume i risultati delle prove di fatica per tutti i provini analizzati, attraverso la rappresentazione delle relative curve di *Wohler* semi-logaritmiche.

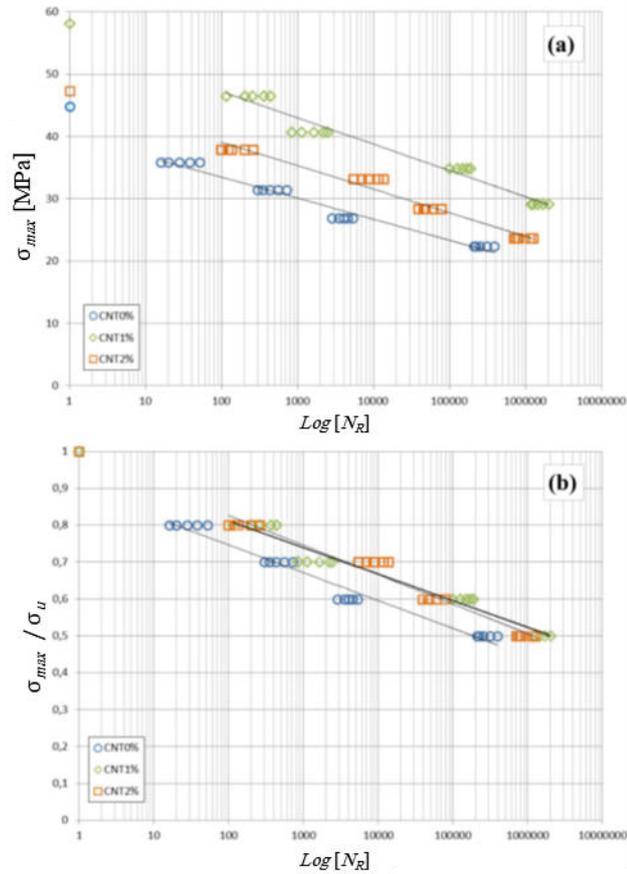


Fig. 7.11 Risultati dei test di fatica: curve di Wohler
(a) $\sigma_{max} - \text{Log}[N_R]$ e (b) $\sigma_{max}/\sigma_u - \text{Log}[N_R]$.

Dalla Fig. 7.11 a è possibile osservare, come per i compositi tradizionali rinforzati da fibre sintetiche, anche le curve di fatica dei biocompositi analizzati rinforzate da fibra di sisal, possono essere rappresentate da un modello semi-logaritmico chiamato legge di *Wohler* modificata [145]:

$$\sigma_{max} = a + b\text{Log}(N) \quad (7.2)$$

dove a e b sono due costanti che, nell'ipotesi comune in cui il materiale presenta un limite di fatica σ_F pari a 10^6 cicli, teoricamente assumerebbe rispettivamente il valore di trazione statica σ_u e $(\sigma_F - \sigma_u)/6$. Poiché in generale l'Eq. 7.2 non descrive il comportamento a fatica a basso numero di cicli ($N < 10^3$), come è anche il caso dei biocompositi esaminati, cioè si adatta bene ai dati sperimentali per elevato numero di cicli, ma non converge alla resistenza statica (vedi Fig. 7.11a che riporta anche la resistenza statica sull'asse delle ordinate), le due costanti a e b vengono determinate accuratamente considerando i risultati

sperimentali corrispondente a $N > 10^3$ cicli di fatica; i valori così determinati per i tre biocompositi considerati sono stati riportati nella Tabella 7.2 e possono essere utilizzati per descrivere accuratamente il comportamento a fatica del biocomposito esaminato per fatica ad elevato numero di cicli.

Tab. 7.2 Resistenza statica, limiti di fatica e rapporti di fatica dei biocompositi analizzati.

Materiale	σ_u [Mpa]	$\sigma_f(10^6 \text{ cicli})$ [MPa]	Incremento resistenza a fatica [%]	Rapporto di fatica	<i>a</i> [MPa]	<i>b</i> [MPa]	α [MPa]	β [MPa]
CNT0%	44.8	19.9	-	0.45	40.21	-1.468	3.534	0.020
CNT1%	58.1	30.3	+52%	0.52	46.65	-1.644	0.508	0.075
CNT2%	47.3	23.9	+20%	0.51	55.57	-1.829	0.075	0.111
Matrice	40.0	10.5	-	0.28	-	-	-	-

Per evidenziare più in dettaglio l'eventuale differenza nel comportamento a fatica dei tre biocompositi esaminati, in Fig. 7.11b sono rappresentate le curve di *Wohler* considerando i dati del rapporto di carico di fatica adimensionale σ_{max}/σ_u insieme alla corrispondente retta data dalla seguente equazione:

$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_u} = \bar{a} + \bar{b} \text{Log}(N) \quad (7.3)$$

Dalla Fig. 7.11b si vede chiaramente come in pratica il comportamento a fatica ad elevato numero di cicli dei due biocompositi tenacizzati CNT1% e CNT2% sono rappresentati dalla stessa curva, essendo la deviazione relativa inferiore alla dispersione dei dati osservata, mentre il biocomposito non tenacizzato CNT0% è rappresentato da una curva di *Wohler* molto diversa. Questo risultato permette di evidenziare che i due biocompositi con l'aggiunta di CNT si comportano nella pratica con stesso comportamento a fatica, ma diversa resistenza statica; in altre parole, il biocomposito con CNT2% mostra prestazioni a fatica assolute inferiori al CNT1%, solo perché ha minore resistenza statica. Di conseguenza, per migliorare la sua prestazione a fatica è necessario migliorarne la resistenza statica studiandone le cause (effetti di agglomerazione di nanotubi in bundle ecc.) che determinano tale valore inferiore. Pertanto, è possibile affermare che l'1% e il 2% di CNT hanno effetti simili sul comportamento a fatica ma effetti molto diversi sulla resistenza statica. In [124] *Vasconcellos et al.* hanno dimostrato che il modello proposto in [125] da *D'Amore et al.* per compositi in fibra sintetica:

$$N_R = \left[1 + \frac{1}{\alpha(1-R)} \left(\frac{\sigma_u}{\sigma_{max}} - 1 \right) \right]^{1/\beta} \quad (7.4)$$

può essere utilizzato anche per la previsione completa della vita a fatica (bassi cicli ed elevato numero di cicli) di biocompositi rinforzati con fibre di canapa; nell'Eq. 7.4 α e β sono le due costanti che descrivono il comportamento a fatica, mentre R è sempre il ben noto rapporto di carico di fatica dato da $\sigma_{max}/\sigma_{min}$. Per valutare se un modello così interessante può essere utilizzato anche per la previsione della risposta a fatica dei biocompositi esaminati, nell'Eq. 7.4 sono stati utilizzati i dati sperimentali e il confronto è illustrato nella seguente figura. Dalla Fig. 7.12a si vede come il metodo *D'Amore et al.* [125] modello rappresentato dall'Eq. 7.4 prevede un'ottima approssimazione del reale comportamento a fatica di tutti i biocompositi esaminati, dal caso di carico statico ($N_R = 1$) al limite di fatica $N_R = 10^6$ cicli. Anche questo modello conferma che i due biocompositi tenacizzati hanno in pratica lo stesso comportamento a fatica che può essere rappresentato da un'unica curva adimensionale, come mostrato in Fig. 7.12b (le due curve che rappresentano i dati sperimentali, infatti, si sovrappongono).

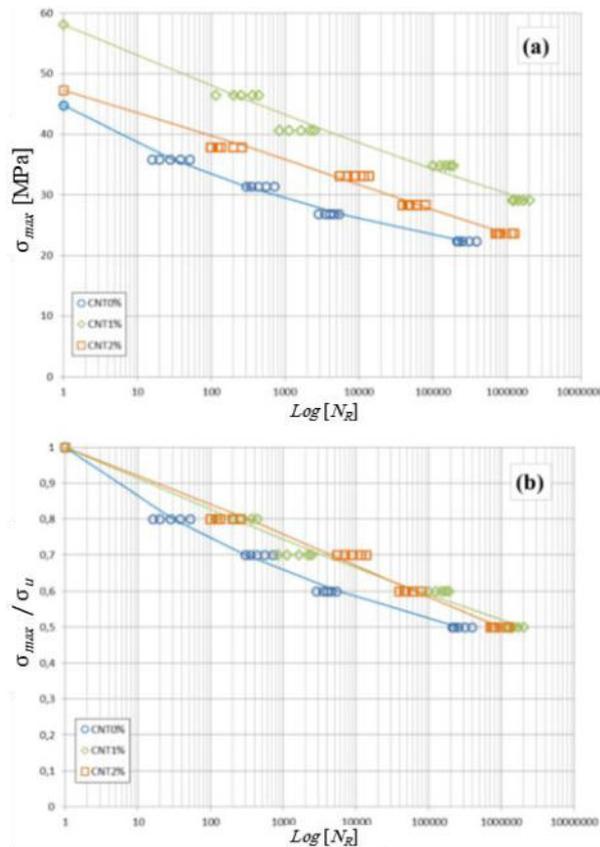


Fig. 7.12 Risultati dei test di fatica: modello di *D'Amore et al.* [125]

(a) $\sigma_{max} - \text{Log}[N_R]$ e (b) $\sigma_{max}/\sigma_u - \text{Log}[N_R]$.

Per i tre diversi biocompositi analizzati, la Tabella 7.2 mostra il valore di resistenza statica (σ_u), il valore limite di resistenza alla fatica (σ_F) a 10^6 cicli, il relativo rapporto caratteristico di fatica (σ_F/σ_u), così come le due costanti a e b che compaiono nell'Eq. 7.2 e le due costanti α e β dell'Eq. 7.4. Per consentire un confronto tra la prestazione a fatica dei biocompositi con quella della matrice semplice, la Tabella 7.2 contiene anche le prestazioni in termini di resistenza statica e di fatica della sola matrice. Dall'analisi della Fig. 7.11a (o 7.12a), nonché della Tabella 7.2, si osserva come la dispersione dell'1% di nanotubi dà luogo ad un significativo miglioramento delle prestazioni a fatica del biocomposito analizzato, quantitativamente molto superiori all'effetto osservato in condizioni di carico statico. In particolare, in termini di resistenza a fatica, si osserva un aumento quasi costante di circa +52% in tutta la fascia ad elevato numero di cicli (10^3 - 10^6 cicli di fatica). Purtroppo, come per il caso statico sopra analizzato, la tenacizzazione con il 2% dei nanotubi non porta ad ulteriori miglioramenti delle prestazioni a fatica, ma corrisponde invece ad effetti decisamente più limitati, intorno al 20% circa, per cui, come per la resistenza statica a trazione, la frazione dell'1% può essere considerata quella ottimale. Invece, riferendosi solo alla resistenza a fatica della sola matrice, è possibile affermare che il semplice rinforzo con fibre di agave consente in pratica di raddoppiare la resistenza a fatica (da 11.5 MPa della matrice a 19.9 MPa del CNT0%, vedere Tabella 7.2), mentre l'ulteriore introduzione dell'1% di CNT consente di raddoppiare ulteriormente tale incremento, fino ad una resistenza a fatica di 30.3 MPa (circa +200% rispetto a quella della matrice); in altre parole, gli effetti dei CNT sono paragonabili a quelli delle fibre di rinforzo. Come è stato confermato dall'evoluzione del danneggiamento a fatica rappresentato dal parametro D (vedi Figg. 7.10a e 7.10b), gli effetti dei nanotubi (vedi anche Fig. 7.7) rallentano significativamente la velocità del micro-cracking, (cioè, il tasso di crescita del danneggiamento nella seconda fase) che è il meccanismo di danneggiamento più importante nella fatica dei compositi, per cui i miglioramenti più rilevanti osservati riguardano la durata della vita a fatica. In dettaglio, La Fig. 7.11a mostra come passando dal biocomposito senza nanotubi a quello con l'1% di nanotubi, la vita a fatica aumenta di almeno 3 ordini di grandezza. Ad esempio, per un carico a fatica di 30 MPa, la vita a fatica va da circa 10^3 cicli per il biocomposito senza CNT, a circa 10^6 cicli per il biocomposito con 1% di CNT (vedi Fig. 7.11a). Effetti che sono sempre relativamente più modesti, ma pur sempre molto significativi e superiori ad un ordine di magnitudo (circa +150%), sono stati osservati per il biocomposito

tenacizzato con il 2% di nanotubi; ad esempio, per lo stesso carico di 30 MPa la vita a fatica passa da circa 10^3 a circa $1,5 \times 10^4$ cicli (vedi Fig. 7.11a). Inoltre, dalla tabella 7.2 è possibile osservare come il rapporto di fatica (che è un indice della risposta a fatica del materiale) migliora significativamente con la dispersione dei CNT, passando da 0.45 per il biocomposito senza nanotubi, ad un valore medio di $0.51 \div 0.52$ (circa +15%) per i biocompositi tenacizzati con CNT. Questo è un valore rispettabile, sicuramente ben superiore a quello delle materie plastiche (in genere compresi tra 0.15 e 0.30), paragonabili con quelli del buon metallo tecnico e delle classiche vetro-resine GFRP (compresi tra 0.4 e 0.6).

8 CONCLUSIONI

PRODUZIONE DI BIOCOMPOSITI AD ELEVATE PERFORMANCE

L'implementazione e la successiva caratterizzazione sperimentale di diversi laminati biocompositi innovativi a matrice epossidica green rinforzati con fibre di agave, ha permesso di mettere in evidenza come l'uso di processi ottimizzati di manifattura permette di ottenere biocompositi di buona qualità ad elevate performance meccaniche, statiche e dinamiche, con concentrazione di fibre prossime al 70%. In dettaglio, attraverso la manifattura in laboratorio di tessuti unidirezionali di tipo "stitched", sono stati analizzati diversi laminati (unidirezionali, cross-ply e quasi isotropo) in grado di rappresentare in pratica la intera famiglia di laminati angle-ply potenzialmente utilizzabili nella ordinaria progettazione industriale di componenti strutturali soggetti a sollecitazioni statiche, di fatica e urto. L'analisi statica di tali laminati ha in particolare evidenziato come essi esibiscono in ogni caso un comportamento pressoché elastico lineare, con tensioni di rottura a trazione crescenti passando dal quasi isotropo (circa 160 MPa), al cross-ply (circa 270 MPa), all'angle-ply (circa 320 MPa) e all'unidirezionale (circa 460 MPa), in ottimo accordo con la regola delle miscele e la teoria classica dei laminati laddove si procede ad una accurata analisi delle performance trasversali. Come atteso per compositi di buona qualità, i meccanismi di danneggiamento vanno dalla rottura progressiva delle fibre mista a limitati fenomeni di debonding fibra-matrice per il laminato unidirezionale (meccanismo tipico dei compositi unidirezionali a basso modulo), alla rottura delle fibre mista a limitati fenomeni di danneggiamento della matrice a taglio per l'angle-ply (fenomeni comunque relativamente contenuti dagli effetti di bridging del lay-up), alla preliminare rottura trasversale delle lamine ortogonali a bassi carichi seguita dalla rottura delle fibre delle lamine longitudinali per il laminato cross-ply, alla rottura di tipo trasversale progressiva delle lamine trasversali e di quelle $\pm 45^\circ$, seguita dalla rottura delle fibre delle lamine longitudinali per il quasi isotropo. Le buone performance meccaniche delle fibre, unite alla ottima qualità dei laminati (limitata concentrazione di vuoti e buona adesione fibra/matrice), assicurata anche dal processo ottimizzato di "compression moulding" adeguatamente definito, danno luogo in sintesi ad apprezzabili performance meccaniche che rendono tali materiali potenzialmente utilizzabili per la sostituzione di materiali tradizionali (metalli e compositi sintetici a basso modulo) in applicazioni strutturali statiche in diversi settori della produzione industriale.

CARATTERIZZAZIONE DELLA LAMINA ANISOTROPA DELLA FIBRA DI AGAVE

Mediante una sistematica campagna di prove sperimentale effettuata su laminati unidirezionali ad alte prestazioni costituite da resina epossidica green rinforzata con fibre di sisal, è stato analizzato il comportamento ortotropo trasversalmente isotropo della fibra di sisal sia in termini di proprietà elastiche sia di resistenza meccanica. Ciò ha altresì consentito l'implementazione di nuovi modelli di micromeccanica che descrivono in modo accurato il comportamento del biocomposito sotto una generica condizione di carico. Nel dettaglio, per quanto riguarda l'anisotropia delle fibre, è stato evidenziato che il modulo di Young trasversale $E_T^{(f)}$ è circa 1/20 di quello longitudinale $E_L^{(f)}$ e il modulo di taglio effettivo $G_{LT}^{(f)}$ è circa 1/7 di quello isotropo stimabile assumendo un comportamento isotropo a taglio; inoltre, il coefficiente di Poisson $\nu_{LT}^{(f)}$ è esterno all'intervallo isotropico 0-0.5 risultando di circa 0.61, valore molto vicino a quello kevlar avente simile struttura fibrillare. Tuttavia, sia in senso longitudinale sia in direzione trasversale la fibra presenta un comportamento simmetrico, cioè i moduli di Young a compressione $E_L'^{(f)}$ ed $E_T'^{(f)}$ sono uguali a quelli corrispondenti di trazione $E_L^{(f)}$ ed $E_T^{(f)}$. Per quanto riguarda invece la resistenza meccanica della fibra, influenzata dai fenomeni di splitting trasversale chiaramente evidenziati dalle prove sperimentali e ampiamente confermati dalla analisi micrografica SEM delle superfici di rottura, si ha che la resistenza a trazione trasversale $\sigma_{T,R}^{(f)}$ risulta inferiore di più di due ordini di grandezza rispetto alla resistenza a trazione longitudinale $\sigma_{L,R}^{(f)}$. A causa dello stesso processo di danneggiamento (splitting della fibra) anche la reale resistenza al taglio della fibra $\tau_{LT,R}^{(f)}$ è piuttosto bassa. Le prove di compressione effettuate sia in direzione longitudinale sia trasversale, non hanno permesso di rilevare la corrispondente resistenza $\sigma_{L,R}'^{(f)}$ e $\sigma_{T,R}'^{(f)}$ della fibra perché in tali condizioni di carico il cedimento delle lamine unidirezionali avviene sempre per trazione trasversale, correlato alla bassa resistenza allo splitting delle fibre $\sigma_{T,R}^{(f)}$.

Accurati modelli di micromeccanica che tengono conto della sopra menzionata anisotropia delle fibre e che possono essere utilizzati vantaggiosamente per la previsione del comportamento meccanico della lamina unidirezionale, sono stati implementati variando la frazione volumetrica delle fibre. Nel dettaglio, a causa dell'inevitabile

deformazione delle fibre, il valore del modulo di Young a compressione longitudinale E'_L presenta una apprezzabile riduzione rispetto a quello di trazione E_L ; tale riduzione progressiva è accuratamente descritta da un semplice rapporto $R_E = E'_L/E_L$ la cui formula teorica la è stata adeguatamente sviluppata dall'osservazione dei dati sperimentali.

CARATTERIZZAZIONE DELLA RESISTENZA ALL'IMPATTO

Dall'indagine sperimentale all'impatto a bassa velocità effettuata sui laminati biocompositi angle-ply è stato dimostrato che i lay-up più performanti all'urto sono quelli angle-ply, cross-ply e quasi-isotropo che presentano valori di resistenza specifica $E_s = 6300 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$, i quali processi di danneggiamento coinvolgono il cedimento di tutte le fibre per carico di trazione, meccanismo caratterizzato da un elevato valore di energia specifica assorbita (42,29 J). Molto inferiori sono invece le prestazioni dei laminati unidirezionali ($E_s = 1950 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$) perché il cedimento per impatto si verifica sempre per rottura a trazione trasversale che coinvolge lo splitting delle fibre accompagnato dalla rottura per trazione della matrice, ai quali corrispondono bassi valori di energia assorbita (9,84 J e 1,79 J rispettivamente). Seppur superiore a quello dei laminati unidirezionali, anche la resistenza agli urti dei laminati MAT è relativamente modesta ($E_s = 3150 \text{ J mm}^2 \text{ g}^{-1}$), a causa della frazione volumetrica limitata delle fibre che può essere utilizzato in questo particolare lay-up (massimo del 30% circa) per ottenere laminati di buona qualità. L'analisi accurata dei risultati sperimentali in termini di impatto, ha consentito l'implementazione di modelli semplici che permettono innanzitutto di valutare l'assorbimento di energia d'impatto associato ai diversi meccanismi di danneggiamento osservati (rottura longitudinale per trazione delle fibre, splitting delle fibre, delaminazione interlaminare e pull-out), e possono essere utilizzati in fase di progettazione per una previsione affidabile della resistenza agli urti dei vari laminati variando il volume delle fibre frazione. I peculiari meccanismi di danneggiamento osservati mediante ispezione visiva sono stati ampiamente confermati da un'accurata indagine tomografica. Infine, il confronto tra la resistenza all'urto specifica dei biocompositi esaminati con quella di altri biocompositi e compositi riportata in letteratura, ha permesso di confermare che i biocompositi rinforzati con fibre di sisal presentano una elevata resistenza all'urto superiore (da +10 a +50%) rispetto quella dei biocompositi rinforzati con altre fibre naturali (juta, canapa, lino), nonché dei compositi ternari rinforzati con fibre di kevlar-carbonio-vetro. Inoltre, la resistenza all'impatto è

inferiore solo a quella di compositi ibridi kevlar-vetro e kevlar-carbonio molto più costosi, inquinanti e pesanti. Tenendo conto della piena rinnovabilità, del basso costo e del basso peso della fibra di sisal è quindi possibile affermare che i biocompositi rinforzati con fibre di agave sisalana possono essere utilizzati in diversi settori industriali per sostituire i compositi sintetici per la produzione di sistemi di protezione contro gli urti (paraurti, caschi ecc.), ottenendo in tal modo non solo una riduzione dell'inquinamento ambientale ma anche una contemporanea e vantaggiosa riduzione dei costi e del peso.

CARATTERIZZAZIONE A FRATTURA

L'analisi sperimentale della tenacità a frattura translaminare di laminati biocompositi ad alte prestazioni rinforzati con fibre lunghe di sisal, al variare dei principali parametri di influenza quali concentrazione volumetrica delle fibre V_f e lay-up, ha consentito di mostrare anzitutto che pur introducendo una opportuna funzione correttiva che tiene conto dell'anisotropia dei biocompositi esaminati e degli effetti del danneggiamento locale del materiale vicino l'apice della cricca considerando la cosiddetta lunghezza equivalente, la meccanica della frattura lineare elastica (LEFM) non fornisce stime accurate della tenacità iniziale alla frattura, soprattutto perché l'estensione dell'area danneggiata intorno all'apice della cricca risulta sempre maggiore dell'estensione della zona dominata dalla singolarità SDZ (Singular Dominate Zone). Valori accurati dell'energia critica di deformazione G_{Ic} rilasciata all'inizio della frattura sono invece forniti dal proposto metodo MAM (Modified Area Method), che tiene conto degli effetti dell'azione locale danneggiamento del materiale per la lunghezza equivalente della cricca. L'analisi dei meccanismi di danneggiamento osservati per i diversi laminati hanno mostrato che i laminati unidirezionali, cross-ply e quasi isotropi danno luogo in sequenza al cedimento della matrice delle lamine a 90° , alla rottura a trazione delle fibre e della matrice delle lamine a 0° , e la rottura a taglio delle fibre e della matrice delle lamine a $\pm 45^\circ$. Inoltre, la propagazione della cricca è caratterizzata da significativi e progressivi fenomeni di fibre-bridging che portano ad incrementi notevoli della tenacità alla frattura, tenacità che si stabilizza dopo circa 8-10 mm di crescita della cricca. Il confronto con altri materiali riportati in letteratura, ha dimostrato che i biocompositi esaminati presentano tenacità a frattura specifica G_{Ic}/ρ inferiore di circa il 35%÷45% rispetto a quella dei più costosi CFRP ed ibridi GCFRP. Inoltre, è significativamente superiore a quella di altri biocompositi rinforzati da fibre naturali (juta, canapa, ecc.) e materiali metallici

tradizionali come acciaio, alluminio e titanio; quindi, questi ultimi materiali possono essere vantaggiosamente sostituiti dai biocompositi ecocompatibili analizzati, anche in componenti strutturali soggetti ad elevata rischi di frattura. Grazie al basso costo delle fibre di sisal, tale sostituzione porterebbe non solo ad una riduzione dell'impatto ambientale, ma anche ad una interessante riduzione dei costi.

ANALISI DEL COMPORTAMENTO A FATICA

Per quanto concerne le performance a fatica, lo studio sistematico eseguito attraverso prove sperimentali di fatica di tipo trazione-trazione con rapporto di carico $R=0.1$, ha consentito di rilevare come tali laminati esibiscono buone prestazioni a fatica con rapporti di fatica prossimi a 0.5 per i laminati unidirezionali e angle-ply, prossimi invece a 0.4 per i laminati cross-ply e quasi isotropi. Interessanti risultano i valori assoluti di resistenza a fatica a 10^6 cicli, pari a circa 220 MPa, 150 MPa, 115 MPa e 65 MPa, rispettivamente per l'unidirezionale, l'angle-ply, il cross-ply e il quasi isotropo. Si osserva pertanto come il laminato unidirezionale ha performance a fatica confrontabili con quelle di comuni acciai da costruzione e migliori di quelle di diverse leghe di alluminio. Tali materiali possono pertanto essere vantaggiosamente sostituiti dai biocompositi sviluppati in applicazioni strutturali relativi a componenti soggetti a carico di fatica mono-assiale. Contrariamente a quanto descritto in letteratura, il lay-up di tipo "braided" con piccoli angoli di apertura non consente, come nel caso statico, miglioramenti delle performance assolute a fatica, ma solo miglioramenti relativi presentando in pratica assenza di danneggiamento (inferiore al 2.5%) per l'85-90% della vita a fatica. Interessante è altresì la resistenza a fatica di 150 MPa del cross-ply, sfruttabile nella progettazione di componenti meccanici strutturali e semi-strutturali soggetti a regimi biassiali di fatica, nonché la resistenza di 65 MPa del quasi isotropo che risulta mediamente circa 4-5 volte superiore della resistenza a fatica della sola matrice. Quest'ultimo laminato è pertanto vantaggiosamente utilizzabile per la sostituzione delle plastiche in applicazioni strutturali/semi-strutturali caratterizzate da significative sollecitazioni di fatica. Inoltre, sono stati proposti modelli appropriati per prevedere il comportamento a fatica ad alto e basso numero di cicli. In dettaglio, il comportamento a fatica completo può essere vantaggiosamente rappresentato utilizzando il modello *D'Amore et al.*, che consente di includere anche il rapporto di sollecitazione R .

ANALISI DELL'INVECCHIAMENTO DA AGENTI AMBIENTALI

Poiché tali biocompositi sono significativamente influenzati dall'invecchiamento causato dagli agenti ambientali quali temperatura, umidità e raggi UV, è stata eseguita una sperimentazione sul degrado di tali biocompositi mediante l'esecuzione di prove di invecchiamento accelerato in accordo la norma ASTM G 154, che prevede l'esposizione del materiale a cicli termici e UV miscelati a cicli di umidificazione, simulando così gli effetti ambientali di componenti in servizio all'aria aperta. In particolare, si è osservato che l'invecchiamento accelerato porta ad una progressiva riduzione della resistenza a trazione con un decremento asintotico di circa il 34%-40% dopo circa otto settimane (1344 h) di esposizione. Più in dettaglio, confrontando i risultati ottenuti per i diversi laminati, è stato evidenziato che le migliori prestazioni sono esibite dal laminato quasi-isotropo (riduzione della resistenza di circa -34%), seguiti dal cross-ply (-35%) e dall'unidirezionale (-40%). Per quanto riguarda la rigidità media, l'invecchiamento accelerato porta a riduzioni della deformazione di rottura comparabili nei diversi biocompositi, che rimangono pressoché invariate con l'invecchiamento. L'analisi dei risultati sperimentali ha evidenziato che il degrado della resistenza e della sono ben descritte da una semplice funzione esponenziale definita completamente univocamente da tre parametri: proprietà del materiale vergine, dello stesso materiale invecchiato (sottoposto in pratica a 8 settimane di invecchiamento accelerato) e dell'esponente k legato al materiale e alle particolari condizioni ambientali. Più nel dettaglio, la conoscenza della risposta del laminato biocomposito esaminato ad invecchiamento accelerato ha permesso di ottenere la funzione analitica che descrive il processo di invecchiamento dovuto ad una effettiva condizione di lavoro eseguendo una semplice calibrazione per un arbitrario tempo t^* . Tale funzione può essere vantaggiosamente utilizzata in fase di progettazione per prevedere l'evoluzione dell'invecchiamento e il tempo dopo il quale il laminato raggiunge la sua prestazione minima (massimo invecchiamento). Considerando invece la resistenza alla delaminazione, valutata tramite analisi sperimentale secondo la norma ASTM D2344 (prove ILSS), è stato evidenziato che l'invecchiamento dovuto agli agenti ambientali presenta effetti inferiori per i laminati quasi-isotropi (QI) che offrono una riduzione massima della resistenza alla delaminazione del 50%, contro il valore di 70% ottenuto per i laminati cross-ply (CP) e unidirezionali (UD). Prove di delaminazione effettuate sottoponendo la superficie esposta agli agenti ambientali a sollecitazioni di trazione e compressione evidenziano che la condizione con

tensioni di compressione dà origine a maggiori effetti di invecchiamento con riduzione della resistenza alla delaminazione che varia dal 25% al 40% passando da laminati QI a laminati CP a laminati UD; ciò è dovuto alla minore resistenza alla compressione del materiale invecchiato a causa della presenza di cedimenti legati a trazione trasversale, fortemente influenzata dalla degradazione della matrice. In presenza di carichi flessionali prevalenti, la configurazione con superficie esposta soggetta a sforzi di trazione è pertanto quella consigliata in presenza di condizioni ambientali severe. Anche se sono necessari ulteriori studi per un'analisi dettagliata degli specifici effetti di ciascun agente ambientale (temperatura, raggi UV ecc.), lo studio effettuato permette di affermare che l'utilizzo dei biocompositi ad alte prestazioni considerati nella presente tesi, soprattutto in condizioni ambientali difficili, dà luogo a notevoli effetti di invecchiamento sulle prestazioni meccaniche, quindi i trattamenti delle fibre per limitare l'idrofilia e migliorare l'adesione fibra matrice, o l'uso di speciali gel-coat o vernici superficiali, o l'uso di ibridazione superficiale con fibre non idrofile come il basalto, sono fortemente raccomandati. Tali azioni sono particolarmente importanti se il carico di servizio può portare ad apprezzabili fenomeni di delaminazione. Sono quindi necessari ulteriori studi per rilevare quantitativamente gli effetti delle azioni sopra indicate tendenti al miglioramento della risposta agli agenti ambientali.

CARATTERIZZAZIONE DI BIOCOSPOSITI IN FIBRA DI LINO

Durante la permanenza presso l'Università di Evora in Portogallo, sotto la guida del Prof. Giuseppe Catalanotti è stata inoltre eseguita una sistematica campagna di prove sperimentali su biocompositi green costituiti da una matrice epossidica rinforzata da tessuti in fibra di lino intrecciati di tipo twill, dalla quale è stato possibile valutare (a) che la resistenza a trazione longitudinale risulta confrontabile con quella di compositi simili (sisal-epoxy), (b) la rigidità a compressione longitudinale diminuisce con l'aumentare del carico, a seguito di fenomeni di micro-buckling delle fibre, (c) che il comportamento a taglio intra-laminare in linea di principio è in buon accordo con le previsioni teoriche ad eccezione della rottura a taglio del test three-rail shear effetto probabilmente causato dal danneggiamento provocato dalla realizzazione dei fori sul provino, (d) che la resistenza a taglio inter-laminare e anch'essa confrontabile con quella di compositi simili (sisal-epoxy). Tenendo conto che i compositi sono essenzialmente materiali utilizzati in applicazioni leggere, il parametro di confronto caratteristico diventa quello specifico ottenuto dividendo il parametro assoluto per il peso specifico. Il confronto ha permesso

di evidenziare che il valore della resistenza specifica a trazione, pari a 142 MPa/g/cm³ è il 59% più alto rispetto ai biocompositi simili tipo sisal-epoxy che presentano tensione di rottura a trazione specifica di 89 (MPa/g/cm³) mentre il confronto con i materiali metallici tradizionali, mostra come i compositi esaminati presentano valori di tensione di rottura a trazione specifica il 10% più alti rispetto quelli dell'alluminio e circa 3 volte superiori rispetto a quelli dell'acciaio comune. In collaborazione con l'Università di Evora in Portogallo sono altresì in corso ulteriori studi per la valutazione della resistenza all'impatto, della resistenza alla frattura nelle diverse modalità di crescita della cricca, nonché della resistenza a fatica, anche rispetto a particolari fenomeni che si verificano in presenza di effetti ambientali significativi (umidità, raggi ultravioletti, corrosione ecc.).

SVILUPPO DI SANDWICH GREEN RINFORZATI CON FIBRE DI AGAVE

L'analisi sperimentale di sandwich appositamente costruiti con pelli in biocomposito e core in balsa ha messo in evidenza le peculiari caratteristiche delle skins e dei cores considerati. Sistematiche e preliminari prove di compressione trasversale e taglio eseguite sui cores in balsa considerati, hanno consentito di evidenziare un notevole incremento delle performance dei sandwich. In pratica, passando dalla semplice balsa disposta a 0° alla balsa ottimizzata con fibre disposte a $\pm 45^\circ$ e a $\pm 45^\circ/90^\circ$. I dati ottenuti dalle singole prove sono stati utilizzati per la previsione teorica del cedimento a flessione dei sandwich testati.

I risultati ottenuti dalle prove eseguite su provini sandwich con core in balsa con fibre orientate a $\pm 45^\circ$ hanno consentito di evidenziare le migliori performance di tale configurazione che hanno mostrato un aumento della resistenza a flessione del 70-100%, rispetto alle configurazioni con core in balsa a 0°, sebbene tale resistenza risulti apprezzabilmente limitata dalla bassa resistenza alla indentazione del core che dà luogo a prematuro cedimento del sandwich senza l'attesa rottura del core. I migliori risultati sono stati ottenuti dalle prove di flessione dei sandwich con core in laminato di balsa con lay-up [$\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ$]. L'uso di tale configurazione permette un aumento delle prestazioni del sandwich green implementato rispettivamente del 114 % per sandwich con altezza del core di 10 mm circa e del 418 % per sandwich con altezza del core di 25 mm. Ulteriori analisi dovrebbero essere condotte per valutare la percentuale di lamine di balsa a 90° e a $\pm 45^\circ$ che permette di massimizzare la resistenza a flessione riducendo al minimo le instabilità. Grazie al basso peso specifico dei materiali costituenti unito al basso prezzo delle fibre di agave sisalana e alle ottime caratteristiche

meccaniche è possibile affermare che i pannelli sandwich testati possono rappresentare un'ottima soluzione per impieghi semi-strutturali e strutturali, con notevole riduzione delle masse in gioco rispetto ai materiali convenzionali e allo stesso tempo con significativo abbattimento dell'impatto ambientale in tutte le fasi del ciclo di vita.

ANALISI DEGLI EFFETTI DI NANOTUBI DI CARBONIO

L'analisi sperimentale sistematica di biocompositi green opportunamente realizzati con matrice epossidica green rinforzata con fibre corte random e tenacizzata mediante l'introduzione di basse concentrazioni in volume di nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) mediante apposito sistema automatizzato di miscelamento e successiva sonicazione, ha permesso di evidenziare come con questa pratica è possibile migliorare significativamente le prestazioni meccaniche di tali biocompositi in termini di resistenza meccanica e rigidità. In particolare, è stato riscontrato che i biocompositi con l'1% di CNT mostrano un miglioramento della rigidità a trazione e della resistenza a trazione statica di circa il 30%. Invece i biocompositi con il 2% di CNT presentano un miglioramento più limitato della rigidità (+13%) e della resistenza (+6%). L'introduzione dell'1% di nanotubi dà luogo ad una sensibile diminuzione (dimezzamento) del danno a fatica sotto carico di trazione, come ben evidenziato sperimentalmente dall'evoluzione della deformazione residua e del noto parametro di danno D legati all'attuale modulo di Young, con conseguente aumento della resistenza a fatica di oltre il 50%. Anche in questo caso ulteriori aumenti della frazione volumetrica dei CNT non porta vantaggi né in termini di resistenza a fatica né in termini di vita a fatica. Grazie all'apprezzabile diminuzione del tasso di crescita del danno, la durata a fatica è il parametro che presenta i più significativi vantaggi: la durata a fatica migliora di almeno 3 ordini di grandezza con l'introduzione dell'1% di CNT. Ad esempio, in presenza di un semplice carico di fatica a trazione di 30 MPa, l'uso dell'1% di nanotubi consente di passare da 10^3 a 10^6 cicli; l'introduzione del 2% di CNT porta invece ad un incremento di durata inferiore, di circa +150%. Per quanto riguarda la sola resistenza a fatica della matrice, è possibile affermare che l'introduzione di una frazione ottimale di CNT (1%) consente di ottenere un miglioramento delle proprietà a fatica paragonabili a quelle fornite dal rinforzo in fibra di sisal. In termini di rapporto di fatica, l'evidenza sperimentale ha dimostrato che questa va dal valore di 0.45 per il biocomposito non tenacizzato, a valori di circa $0.51 \div 0.52$ (circa + 15%) per i biocompositi che incorporano CNT. Il comportamento a fatica ad elevato numero di cicli di tutti i biocompositi

analizzati rinforzati con fibre di sisal (con e senza CNT) sono ben approssimate dalla nota retta di *Wohler*, mentre il comportamento a fatica completo (fatica a basso ed elevato numero di cicli) può essere vantaggiosamente rappresentato utilizzando il modello di *D'Amore et al.* che permette di includere anche il rapporto di fatica R . Come è stato osservato dall'analisi dei processi di danneggiamento, anche mediante l'utilizzo di SEM, questi notevoli effetti, in condizioni statiche e, soprattutto, in presenza dei carichi di fatica, è da attribuire al notevole rallentamento della velocità di propagazione della microfessurazione della matrice dovuta anche al potenziale vantaggioso miglioramento dell'adesione fibra/matrice operato dai CNT. Tale miglioramento delle proprietà meccaniche consente di estendere il campo di utilizzazione di questi biocompositi per applicazioni semi-strutturali e strutturali, soprattutto nel settore automobilistico e nel settore navale, caratterizzati dalla ricorrente presenza di carichi di fatica, dovuti rispettivamente alla casuale rugosità del terreno e alla casuale altezza delle onde. Ulteriori studi effettuati con altre frazioni di nanotubi comprese nell'intervallo 0-2% sono necessari per individuare con precisione la concentrazione che ottimizza il miglioramento, effetti osservati con il presente studio. Anche l'implementazione di processi di mixaggio migliorato, che consentono di evitare i sospetti effetti di agglomerazione dei nanotubi e, di conseguenza, aumentare la frazione volumetrica ottimale dei CNT oltre il valore dell'1%, dovrebbe essere eseguita in futuro. Ovviamente sono necessari anche ulteriori studi per individuare il potenziale positivo effetto atteso dall'introduzione dei CNT sulle altre prestazioni meccaniche dei biocompositi, come resistenza all'urto, resistenza alla frattura in diverse modalità (I, II e modalità miste) di crescita di cricche, nonché rispetto a particolari fenomeni di delaminazione che possono verificarsi in presenza di effetti ambientali significativi (umidità, raggi ultravioletti, corrosione ecc.).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Agarwal BD, Broutman LJ, Chandrashekhara K. Analysis and performance of fiber composites. New Delhi: John Wiley & Sons; 1998.
- [2] Barbero EJ (1999) Introduction to composite materials design. Taylor & Francis, Ann Arbor, MI.
- [3] Zuccarello B, Zingales M (2017) Toward high performance renewable agave reinforced biocomposite: optimization of fiber performance and fiber-matrix adhesion analysis. *Compos B* 122:109–120.
- [4] Zuccarello B, Scaffaro R (2017) Experimental analysis and micromechanical models of high performance renewable agave reinforced biocomposites. *Compos Part B* 119:141–152.
- [5] Zuccarello B, Marannano G, Mancino A (2018) Optimal manufacturing and mechanical characterization of high performance biocomposites reinforced by sisal fibers. *Compos Struct* 194:575–583. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.04.007>.
- [6] Mancino A, Marannano G, Zuccarello B (2017) Analisi del comportamento meccanico di diverse varietà di fibre di agave e dei relativi biocompositi ecosostenibili. In: Proceedings of the 46° Aias national congress 2017.
- [7] Zuccarello B, Marannano G (2018) Random short fiber biocomposites: optimal manufacturing process and reliable theoretical models. *Mater. Des.* 149 (2018) 87–100, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.070>.
- [8] Zuccarello B, Mancino A, Marannano G (2017) Implementation of eco-sustainable biocomposite materials reinforced by optimized agave fibers. *Struct Int Proc* 8:526–538.
- [9] Pantano A, Zuccarello B (2017) Numerical model for the characterization of biocomposites reinforced by sisal fibers. *Struct Int Proc* 8:517–525.
- [10] Di Landro L, Janszen G (2014) Composites with hemp reinforcement and bio-based epoxy matrix. *Compos B Eng* 67:220–226.
- [11] Chang KH (2015) Development of a bio-based composite material from soybean oil and keratin fibers. *J Polym Sci* 95:1524–1538.

- [12] Haq M, Burgueño R, Mohanty AK, Misra M (2008) Hybrid bio-based composites from blends of unsaturated polyester and soybean oil reinforced with nanoclay and natural fibers. *Compos Sci* 68(15):3344–3351.
- [13] Feldman M, Bledzki K (2014) Bio-based polyamides reinforced with cellulosic fibres processing and properties. *Compos Sci Technol* 100:113–120.
- [14] Patel M, Marini L (2015) Life-cycle assessment of bio-based polymers and natural fiber composites. Wiley Online Publications.
<https://doi.org/10.1002/3527600035>.
- [15] Satyanarayana KG, Arizaga GGC, Wypych F (2009) Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—an overview. *Prog Polym Sci* 34:982–1201.
- [16] Yan Libo, Kasal Bohumil, Huang Liang (2016) A review of recent research on the use of cellulosic fibers, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering. *Compos B* 92:94–132.
- [17] Dicker MPM, Duckworth PF, Baker AB, Francois G, Hazard MK, Weaver PM (2014) Green composites: a review of material attributes and complementary applications. *Compos Part A* 56:280–289.
- [18] Mohanty AK, Misra M, Drzal LT (2005) Natural fibers, biopolymers and biocomposites. CRC Press.
- [19] Ku H, Wang H, Pattarachaiyakoop N (2011) A review on the ensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Compos Part B* 42:856–873.
- [20] Sreekumar PA, Joseph K, Unnikrishnan G, Thomas S (2007) A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fiber reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques. *Compos Sci Technol* 67:453461.
- [21] Cirello A, Zuccarello B (2006) On the effects of a crack propagating toward the interface of a bimaterial system. *Eng Fract Mech* 73:1264–1277.
- [22] Faruk O, Bledzki AK, Fink HP, Sain M (2012) Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Progr Polim Sci* 37:1552–1596.
- [23] Murherjee PS, Satyanarayana KG (1987) Structure and properties of some vegetable fibres, part 1. Sisal fibres. *J Mater Sci* 19:3925–3934.

- [24] Kim JT, Netravali AN (2010) Mercerization of sisal fibers: effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. *Compos Part A* 41:1245–1252.
- [25] Ramzy A, Beermann D, Steuernagel L, Meiners D, Ziegmann G (2014) Developing a new generation of sisal composite fibers for use in industrial application. *Compos Part B* 66:287–298.
- [26] Bisanda ETN, Ansell MO (1999) The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal-epoxy composites. *Compos Sci Technol* 41:165–168.
- [27] Langhorst AE, Burkholder J, Long J, Thomas R, Kiziltas A, Mielewski D (2017) Blue-agave fiber-reinforced polypropylene composites for automotive applications. *Bioresources* 13:820–835.
- [28] Yan L, Hao M, Yiou S, Qian L, Zhuoyuan Z (2015) Effect of resin inside fiber lumen on the mechanical properties of sisal fiber reinforced composites. *Compos Sci Technol* 108:32–40.
- [29] Gomes A, Matsuo T, Goda K, Ohgi J (2007) Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites. *Compos Part A* 38:1811–1820.
- [30] Singh JIP, Dhawan V, Singh S, Jangid K (2017) Study of effect of surface treatment on mechanical properties of natural fiber reinforced composites. *Mater Today* 4:2793–2799.
- [31] Fotouh A, Wolodko JD, Lipsett MG (2014) Fatigue of natural fiber thermoplastic composites. *Compos B* 62:175–182.
- [32] Bendigeri C, Jwalesh HN (2016) Review on fatigue behavior of polymeric biomaterials with natural fibers. *Int J Adv Eng Res Sci* 3(2):2349–6495.
- [33] Mortazavian S, Fatemi A (2017) Fatigue of short fiber thermoplastic composites: a review of recent experimental results analysis. *Int J Fatigue* 102:171–183.
- [34] Mejri M, Toubal L, Cuillière JC, Francois V (2017) Fatigue life and residual strength of a short-natural-fiber-reinforced plastic vs. nylon. *Compos B* 110:429–441.

- [35] Bravo A, Toubal L, Koffi D, Erchiqui F (2018) Gear fatigue life and thermomechanical behavior of novel green and bio-composite materials VS high-performance thermoplastics. *Polym Testing* 66:403–414.
- [36] Shahzad A, Isaac DH (2014) Fatigue properties of hemp and fiber composites. *Polym Compos* 35:1926–1934.
- [37] Milanese AC, Cioffi MOH, Woorwald HJC (2012) Thermal and mechanical behavior of sisal/ phenolic composites. *Compos Part B* 43:2843–2850.
- [38] Towo AN, Ansell MP (2008) Fatigue and evaluation and dynamic mechanical thermal analysis of sisal fibre-thermosetting resin composites. *Compos Sci Technol* 68:925–932.
- [39] Boughera B, Sawi IE, Fawaz Z, Maraghni F (2015) Investigation and modeling of the fatigue damage in natural fiber composites. In: TMS middle east mediterranean materials congress on energy and infrastructure systems 2015, Doha, Qatar.
- [40] Belaadi A, Bezazi A, Maache A, Scarpa F (2014) Fatigue in sisal fiber reinforced polyester composites: hysteresis and energy dissipation. *Proc Eng Part B* 74:325–328; 67:481-489.
- [41] Mahboob Z, Bougherara H (2018) Fatigue of flax-epoxy and other plant fibre composites: critical review and analysis. *Compos Part A* 109:440–462.
- [42] Etaati A, Pather S, Fang Z, Wang H (2014) The study of fiber/matrix bond strength in short hemp polypropilene composites from dynamic mechanical analysis. *Compos B* 62:19–28.
- [43] STEEVES, Craig A.; FLECK, Norman A. Collapse mechanisms of sandwich beams with composite faces and a foam core, loaded in three-point bending. Part I: analytical models and minimum weight design. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2004, 46.4: 561-583.
- [44] Pitarresi G., et al. Analisi del comportamento ad indentazione in travi sandwich in composito con anima in schiuma polimerica. In: 34° convegno nazionale AIAS, 7-10 settembre 2010 –Maratea. 2010.
- [45] RIZOV, V.; SHIPSHA, A.; ZENKERT, Dan. Indentation study of foam core sandwich composite panels. *Composite structures*, 2005, 69.1: 95-102.

- [46] ZENKERT, Dan; SHIPSHA, Andrey; PERSSON, Karl. Static indentation and unloading response of sandwich beams. *Composites Part B: Engineering*, 2004, 35.6-8: 511-522.
- [47] C Militello, F Bongiorno, G Epasto, B. Zuccarello, Low-velocity impact behaviour of green epoxy biocomposite laminates reinforced by sisal fibers, *Compos. Struct.* 253(2020), 112744, <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.109089><https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112744>.
- [48] B Zuccarello, C Militello, F. Bongiorno, Influence of the anisotropy of sisal fibers on the mechanical properties of high performance unidirectional biocomposite lamina and micromechanical models, *Compos. A Appl. Sci. Manuf.* 143 (2021), 106320, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106320>.
- [49] B Zuccarello, M Bartoli, F Bongiorno, C Militello, A Tagliaferro, A. Pantano, New concept in bioderived composites: Biochar as toughening agent for improving performances and durability of agave-based epoxy biocomposites, *Polymers* 13 (2021) 1–14, <https://doi.org/10.3390/polym13020198>.
- [50] F Bongiorno, C Militello, B. Zuccarello, Mode I translaminar fracture toughness of high performance laminated biocomposites reinforced by sisal fibers: Accurate measurement approach and lay-up effects, *Compos. Sci. Technol.* 217 (2022), 109089, <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.109089>.
- [51] A Pantano, C Militello, F Bongiorno, B. Zuccarello, Analysis of the parameters affecting the stiffness of short sisal fiber biocomposites manufactured by compression-molding, *Polymers* 14 (2022), <https://doi.org/10.3390/polym14010154>.
- [52] B Zuccarello, F Bongiorno, C. Militello, Basalt fiber hybridization effects on high-performance sisal-reinforced biocomposites, *Polymer* 14 (2022) 16, <https://doi.org/10.3390/polym14071457>.
- [53] J.L. Thomason et al. Fibre cross-section determination and variability in sisal and flax and its effects on fibre performance characterization. *Composites Science and Technology* 71 (2011) 1008–1015.

- [54] Mašek, O.; Buss, W.; Roy-Poirier, A.; Lowe, W.; Peters, C.; Brownsort, P.; Mignard, D.; Pritchard, C.; Sohi, S. Consistency of biochar properties over time and production scales: A characterisation of standard materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2018, 132, 200–210.
- [55] Vinod, A.; Sanjay, M.R.; Suchart, S.; Jyotishkumar, P. Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites. *J. Clean. Prod.* 2020, 258, 120978.
- [56] Bartoli, M.; Giorcelli, M.; Rosso, C.; Rovere, M.; Jagdale, P.; Tagliaferro, A. Influence of Commercial Biochar Fillers on Brittleness/ Ductility of Epoxy Resin Composites. *Appl. Sci.* 2019, 9, 3109.
- [57] G. Coroller, A. Lefeuvre, A. Le Duigou, A. Bourmaud, G. Ausias, T. Gaudry, C. Baley, Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 51 (2013) 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.03.018>.
- [58] N. Martin, P. Davies, C. Baley, Comparison of the properties of scutched flax and flax tow for composite material reinforcement, *Ind. Crops Prod.* 61 (2014) 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.07.015>.
- [59] Galos, J., Das, R., Sutcliffe, M. P., & Mouritz, A. P. (2022). Review of balsa core sandwich composite structures. *Materials & Design*, 111013.
- [60] OSEI-ANTWI, Michael, et al. Shear mechanical characterization of balsa wood as core material of composite sandwich panels. *Construction and Building Materials*, 2013, 41: 231-238.
- [61] VURAL, M.; RAVICHANDRAN, G. Dynamic response and energy dissipation characteristics of balsa wood: experiment and analysis. *International Journal of Solids and structures*, 2003, 40.9: 2147-2170.
- [62] WU, Chao, et al. Mechanical properties of a balsa wood veneer structural sandwich core material. *Construction and Building Materials*, 2020, 265: 120193.
- [63] Barnes, R. H., Morozov, E. V., & Shankar, K. (2015). Improved methodology for design of low wind speed specific wind turbine blades. *composite structures*, 119, 677-684.

- [64] ZENKERT, Dan; SHIPSHA, Andrey; PERSSON, Karl. Static indentation and unloading response of sandwich beams. *Composites Part B: Engineering*, 2004, 35.6-8: 511-522.
- [65] <https://www.3accorematerials.com/en/markets-and-products/automotive>.
- [66] Jacob, A. (2001). Core materials suppliers predict growth. *Reinforced Plastics*, 45(1), 26-32.
- [67] ASTM D3822/D3822M-14. Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibers; 2001.
- [68] ASTM D3039/D3039M-00. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. 2002.
- [69] ASTM D4255/D4255M-01. Standard Test Method for In-Plane Shear Properties of Polymer Matrix Composite Materials by the Rail Shear Method; 2007.
- [70] Cheng M, Chen W, Weerasooriya T. Mechanical properties of Kevlar® KM2 single fiber. *J Eng Mater Technol* 2005;127:197–203. <https://doi.org/10.1115/1.1857937>.
- [71] Cirello A, Zuccarello B. On the effects of a crack propagating toward the interface of a bimaterial system. *Eng Fract Mech* 2006;73:1264–77. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2005.12.003>.
- [72] Kaewkuk S, Sutapun W, Jarukumjorn K. Effects of interfacial modification and fiber content on physical properties of sisal fiber/polypropylene composites. *Compos Part B Eng* 2013;45:544–9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.07.036>.
- [73] Bisanda ETN, Ansell MP. The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal-epoxy composites. *Compos Sci Technol* 1991;41: 165–78. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(91\)90026-L](https://doi.org/10.1016/0266-3538(91)90026-L).
- [74] Joseph K, Thomas S, Pavithran C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer (Guildf)* 1996;37:5139–49. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00144-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00144-9).
- [75] Singh B, Gupta M, Verma A. Influence of fiber surface treatment on the properties of sisal-polyester composites. *Polym Compos* 1996;17:910–8. <https://doi.org/10.1002/pc.10684>.

- [76] Myslamsy K, Rajendran I. Influence of alkali treatment and fibre length on mechanical properties of short Agave fibre reinforced epoxy composites. *Mater Des* 2011;32:4629–40. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.029>.
- [77] Kim JT, Netravali AN. Mercerization of sisal fibers: Effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2010;41:1245–52. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.05.007>.
- [78] Ramzy A, Beermann D, Steuernagel L, Meiners D, Ziegmann G. Developing a new generation of sisal composite fibres for use in industrial applications. *Compos Part B Eng* 2014;66:287–98. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.05.016>.
- [79] Li Y, Ma H, Shen Y, Li Q, Zheng Z. Effects of resin inside fiber lumen on the mechanical properties of sisal fiber reinforced composites. *Compos Sci Technol* 2015;108:32–40. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.01.003>.
- [80] Bogdanovich A, Pastore C. *Mechanics of Textile and Laminated Composites*. London: Chapman & Hall; 1996.
- [81] Cichocki Jr FR, Thomason JL. Thermoelastic anisotropy of a natural fiber. *Compos Sci Technol* 2002;62:669–78. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00011-8).
- [82] Thomason J, Yang L, Gentles F. Characterisation of the anisotropic thermoelastic composite reinforcement. *Fibers* 2017;5:36. <https://doi.org/10.3390/fib5040036>.
- [83] Bogdanovich A, Pastore C. *Mechanics of Textile and Laminated Composites*. London: Chapman & Hall; 1996.
- [84] ISO 6603-2 00. *Plastics – Determination of puncture impact behaviour of rigid plastics*; 2000.
- [85] Ma Y, Yokozeki T, Ueda M, Sugahara T, Yang Y, Hamada H. Effect of polyurethane dispersion as surface treatment for carbon fabrics on mechanical properties of carbon/Nylon composites. *Compos Sci Technol* 2017;151:268–81. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.08.031>.
- [86] Cheng Q, Bao J, Park JG, Liang Z, Zhang C, Wang B. High mechanical performance composite conductor: Multi-walled carbon nanotube sheet/

- bismaleimide nanocomposites. *Adv Funct Mater* 2009;19:3219–25.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200900663>.
- [87] Petrucci R, Santulli C, Puglia D, Nisini E, Sarasini F, Tirillò J, et al. Impact and post-impact damage characterisation of hybrid composite laminates based on basalt fibres in combination with flax, hemp and glass fibres manufactured by vacuum infusion. *Compos Part B Eng* 2015;69:507–15.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.10.031>.
- [88] Sarasini F, Tirillò J, Ferrante L, Valente M, Valente T, Lampani L, et al. Drop-weight impact behaviour of woven hybrid basalt-carbon/epoxy composites. *Compos Part B Eng* 2014;59:204–20.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.12.006>.
- [89] Sarasini F, Tirillò J, D’Altilia S, Valente T, Santulli C, Touchard F, et al. Damage tolerance of carbon/flax hybrid composites subjected to low velocity impact. *Compos Part B Eng* 2016;91:144–53.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.01.050>.
- [90] Živković I, Fragassa C, Pavlović A, Brugo T. Influence of moisture absorption on the impact properties of flax, basalt and hybrid flax/basalt fiber reinforced green composites. *Compos Part B Eng* 2017;111:148–64.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.12.018>.
- [91] Fragassa C, Pavlovic A, Santulli C. Mechanical and impact characterisation of flax and basalt fibre vinylester composites and their hybrids. *Compos Part B Eng* 2018;137:247–59. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.01.004>.
- [92] Caprino G, Carrino L, Durante M, Langella A, Lopresto V. Low impact behaviour of hemp fibre reinforced epoxy composites. *Compos Struct* 2015;133:892–901. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.08.029>.
- [93] Feldmann M, Verheyen F. Impact behavior of continuous biaxial reinforced composites based on bio-polyamides and man-made cellulose fibres. *Int Polym Process* 2016;31:198–206. <https://doi.org/10.3139/217.3142>.
- [94] Dhakal HN, Zhang ZY, Richardson MOW, Errajhi OAZ. The low velocity impact response of non-woven hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Compos Struct* 2007;81:559–67.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2006.10.003>.

- [95] Ahmed KS, Vijayarangan S, Kumar A. Low velocity impact damage characterization of woven jute-glass fabric reinforced isothalic polyester hybrid composites. *J Reinf Plast Compos* 2007;26:959–76. <https://doi.org/10.1177/0731684407079414>.
- [96] Ravandi M, Teo WS, Tran LQN, Yong MS, Tay TE. Low velocity impact performance of stitched flax/epoxy composite laminates. *Compos Part B Eng* 2017;117:89–100. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.02.003>.
- [97] Dhakal HN, Ismail SO, Jiang C, Zhang Z, Sweatman T. Influence of barely visible impact damage on post-impact residual flexural properties of hybrid Fibri Rock – Aero Eco-composites. *Mater Lett* 2018;233:233–7. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.036>.
- [98] Ismail MF, Sultan MTH, Hamdan A, Shah AUM. A study on the low velocity impact response of hybrid Kenaf-Kevlar composite laminates through drop test rig technique. *BioResources* 2018;13:3045–60. <https://doi.org/10.15376/biores.13.2.3045-3060>.
- [99] Bulut M, Erkliğ A. An experimental investigation on damage characteristics of laminated hybrid composites subjected to low velocity impact. *Polym Compos* 2018;39:3129–39. <https://doi.org/10.1002/pc.24319>.
- [100] Evci C, Gülgeç M. An experimental investigation on the impact response of composite materials. *Int J Impact Eng* 2012;43:40–51. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2011.11.009>.
- [101] Nisini E, Santulli C, Liverani A. Mechanical and impact characterization of hybrid composite laminates with carbon, basalt and flax fibres. *Compos Part B Eng* 2017;127:92–9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.071>.
- [102] ASTM E399, Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials, vol. 1, 1997.
- [103] ASTM E1820, Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, 2011.
- [104] G. Catalanotti, P.P. Camanho, J. Xavier, C.G. D’avila, A.T. Marques, Measurement of resistance curves in the longitudinal failure of composites using digital image correlation, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010), <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.07.022>, 1986–1993.

- [105] D. Dalli, G. Catalanotti, L.F. Varandas, B.G. Falzon, S. Foster, Mode I intralaminar fracture toughness of 2D woven carbon fibre reinforced composites: a comparison of stable and unstable crack propagation techniques, *Eng. Fract. Mech.* 214 (2019) 427–448, <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.04.003>.
- [106] R.F. Teixeira, S.T. Pinho, P. Robinson, Translaminar ply fracture toughness of advanced composites, *ICCM Int. Conf. Compos. Mater.* (2011) 1–6.
- [107] M.J. Laffan, S.T. Pinho, P. Robinson, A.J. McMillan, Translaminar fracture toughness: the critical notch tip radius of 0° plies in CFRP, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2011) 97–102, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.10.006>.
- [108] M.J. Laffan, S.T. Pinho, P. Robinson, L. Iannucci, Measurement of the in situ ply fracture toughness associated with mode I fibre tensile failure in FRP. Part I: data reduction, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 606–613, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.12.016>.
- [109] S.T. Pinho, P. Robinson, L. Iannucci, Fracture toughness of the tensile and compressive fibre failure modes in laminated composites, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 2069–2079, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.12.023>.
- [110] P.O. Judt, J.C. Zarges, A. Ricoeur, H.P. Heim, Anisotropic fracture properties and crack path prediction in glass and cellulose fiber reinforced composites, *Eng. Fract. Mech.* 188 (2018) 344–360, <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2017.08.027>.
- [111] ASTM E1922, Standard Test Method for Translaminar Fracture Toughness of Laminated Polymer Matrix Composite Materials, 1997.
- [112] ASTM D5045, Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release of Plastic Materials, 2007.
- [113] A.J. Brunner, *Fracture Mechanics of Polymer Composites in Aerospace Applications*, Elsevier Ltd, 2020, <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102679-3.00008-3>.
- [114] H. Tada, P.C. Paris, G.R. Irwin, *The Stress Analysis of Cracks Handbook*, 2000.

- [115] M.J. Laffan, S.T. Pinho, P. Robinson, A.J. McMillan, Translaminar fracture toughness testing of composites: a review, *Polym. Test.* 31 (2012) 481–489, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.01.002>.
- [116] S.G. Lekhnitskii, *Anisotropic Plates*. Trans. From the Second Russian Edition by S. W. Tsai and T. Cheron, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1968.
- [117] M.V. Donadon, B.G. Falzon, L. Iannucci, J.M. Hodgkinson, Intralaminar toughness characterisation of unbalanced hybrid plain weave laminates, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 1597–1611, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.12.003>.
- [118] T.L. Anderson, *Fracture Mechanics*, third ed., Taylor & Francis, New York, 2005.
- [119] D. Dalli, G. Catalanotti, L.F. Varandas, B.G. Falzon, S. Foster, Compressive intralaminar fracture toughness and residual strength of 2D woven carbon fibre reinforced composites: new developments on using the size effect method, *Theor. Appl. Fract. Mech.* 106 (2020), 102487, <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102487>.
- [120] P.O. Judt, J.C. Zarges, A. Ricoeur, H.P. Heim, Anisotropic fracture properties and crack path prediction in glass and cellulose fiber reinforced composites, *Eng. Fract. Mech.* 188 (2018) 344–360, <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2017.08.027>.
- [121] Plumtree A, Melo M, Dahl J. Damage evolution in a $[\pm 45]_2S$ CFRP laminate under block loading conditions. *International Journal of Fatigue* 2010;32:139–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2009.02.020>.
- [122] Ye L. On fatigue damage accumulation and material degradation in composite materials. *Composites Science and Technology* 1989;36:339–50. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(89\)90046-8](https://doi.org/10.1016/0266-3538(89)90046-8).
- [123] Kim HS, Huang S. S-n curve characterisation for composite materials and prediction of remaining fatigue life using damage function. *Journal of Composites Science* 2021;5. <https://doi.org/10.3390/jcs5030076>.
- [124] De Vasconcellos DS, Touchard F, Chocinski-Arnault L. Tension-tension fatigue behaviour of woven hemp fibre reinforced epoxy composite: A multi-

- instrumented damage analysis. *International Journal of Fatigue* 2014;59:159–69. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2013.08.029>.
- [125] D'Amore A, Caprino G, Stupak P, Zhou J, Nicolais L. Effect of stress ratio on the flexural fatigue behaviour of continuous strand mat reinforced plastics. *Science and Engineering of Composite Materials* 1996;5:1–8. <https://doi.org/10.1515/secm.1996.5.1.1>.
- [126] Liang S, Gning PB, Guillaumat L. Properties evolution of flax/epoxy composites under fatigue loading. *International Journal of Fatigue* 2014;63:36–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2014.01.003>.
- [127] Liang S, Gning PB, Guillaumat L. A comparative study of fatigue behaviour of flax/epoxy and glass/epoxy composites. *Composites Science and Technology* 2012;72:535–43. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.01.011>.
- [128] Shah DU, Schubel PJ, Clifford MJ, Licence P. Fatigue life evaluation of aligned plant fibre composites through S-N curves and constant-life diagrams. *Composites Science and Technology* 2013;74:139–49. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.10.015>.
- [129] Mandell JF, Reed RM, Samborsky DD. Fatigue of fiberglass wind turbine blade materials. *American Society of Mechanical Engineers, Solar Energy Division (Publication) SED* 1992;615:576–8401.
- [130] Kawai M, Yajima S, Hachinohe A, Takano Y. Off-Axis Fatigue Behavior of Unidirectional Carbon Fiber-Reinforced Composites at Room and High Temperatures. *Journal of Composite Materials* 2001;35:545–76. <https://doi.org/10.1106/wqmq-524h-6pkl-ngcy>.
- [131] Plumtree A, Melo M, Dahl J. Damage evolution in a $[\pm 45]_{2s}$ CFRP laminate under block loading conditions. *International Journal of Fatigue* 2010;32:139–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2009.02.020>.
- [132] ASTM G154-06 Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials. 2006.
- [133] ASTM D2344 Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates. 2000.

- [134] ASTM D 3518/D 3518M Standard Test Method for In-Plane Shear Response of Polymer Matrix Composite Materials by Tensile Test of a $\pm 45^\circ$ Laminate. 2001.
- [135] ASTM C365/C365M-22 Standard Test Method for Flatwise Compressive Properties of Sandwich Cores. 2022.
- [136] ASTM C 273/C273M-20 Standard Test Method for Shear Properties of Sandwich Core Materials. 2020.
- [137] ASTM C 393 /C393M-20 Standard Test Method for Flexural Properties of Sandwich Constructions. 2020.
- [138] ASTM D3479/D3479M-19 Standard Test Method for Tension-Tension Fatigue of Polymer Matrix Composite Materials. 2019.
- [139] Pantano, A.: Carbon nanotube based composites, processing, properties, modeling and application. Smithers Rapra Publishing (iSmithers). Headquarter, 425 West Market Street, Akron, OH 44303, United States. UK sales offices, Shawbury, Shrewsbury, SY4 4NR (2013). ISBN 9781847355850.
- [140] Case, S.W., Reifsnider, K.L. Fatigue of Composite Materials. *Compr. Struct. Integr.* 405, 441 (2003).
- [141] Hwang, W., Han, K.S. Fatigue of composites – fatigue modulus concept and life prediction. *J. Compos. Mater.* 20, 154–165 (1986).
- [142] Plumtree, A., Melo, M., Dahl, J. Damage evolution in a $[\pm 45]_2S$ CFRP laminate under block loading condition. *Int J. of Fatigue* 32, 139–145 (2010).
- [143] Lin, Y.: On fatigue damage accumulation and material degradation in composite materials. *Compos. Sci. Technol.* 36, 339–350 (1989).
- [144] Liang, S., Gning, P., Guillaumat, L. Properties evolution of flax/epoxy composites under fatigue loading. *Int. J. of Fatigue* 63, 36–45 (2014).
- [145] ISO 13003. Fiber-reinforced plastic – Determination of fatigue properties under cyclic loading conditions (2003).
- [146] ASTM D6641/D6641M-09. Standard Test Method for Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Materials Using a Combined Loading Compression (CLC) Test Fixture; 2014.

- [147] Russo, A.; Zuccarello, B. Experimental and numerical evaluation of the mechanical behaviour of GFRP sandwich panels. *Composite Structures*, 2007, 81.4: 575-586.
- [148] A. Pantano, F. Bongiorno, G. Marannano, B Zuccarello, Enhancement of Static and Fatigue Strength of Short Sisal. *Applied Composite Materials* (2021), <https://doi.org/10.1007/s10443-020-09857-9>.