



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Dipartimento di Ingegneria Industriale

**Corso di Laurea magistrale in
Ingegneria Meccanica LM - 33**

**Proprietà meccaniche e resistenza a fatica in compositi
rinforzati con fibre vegetali: influenza dell'assorbimento
di umidità in varie condizioni ambientali**

Relatore

Chiar.mo Prof. Giangiacomo Minak

Candidato

Lorenzo Valzania

**Sessione mese Dicembre
Anno Accademico 2023/2024**

A Beatrice, per non aver mai smesso di sostenermi,
ai miei genitori, il mio porto sicuro
e ai miei amici Mattia, Andrea e Christian.
Grazie di cuore a tutti voi per averci creduto.

Abstract

Questa tesi si propone di esplorare le proprietà dei materiali compositi rinforzati con fibre naturali come alternativa sostenibile ai compositi tradizionali a base di fibre di carbonio o vetro.

La ricerca si concentra su quattro aspetti principali dei compositi rinforzati con fibre naturali:

- La valutazione delle proprietà meccaniche fondamentali, come la resistenza alla trazione, compressione e il modulo elastico.
- L'analisi del comportamento a fatica per comprenderne la durabilità sotto carichi ciclici.
- Lo studio dell'assorbimento di umidità/acqua e l'impatto che questo abbia sulle loro proprietà meccaniche e a fatica.
- L'influenza delle condizioni di utilizzo in vari ambienti sul tasso e intensità di assorbimento di umidità.

Numerose ricerche incrociate sugli articoli presenti in letteratura scientifica sono state condotte per garantire un'analisi completa e aggiornata dei risultati finora ottenuti nel settore.

Attraverso un confronto tra compositi naturali e sintetici, questa tesi mira a chiarire vantaggi e limiti dei materiali compositi naturali, contribuendo allo sviluppo di soluzioni che possano ridurre l'impatto ambientale senza compromettere le prestazioni meccaniche, promuovendone l'adozione per applicazioni pratiche e valorizzandone le potenzialità nel garantire sostenibilità e affidabilità.

INDICE

| | |
|---|----|
| INTRODUZIONE | 1 |
| | |
| CAPITOLO 1 – MATERIALI COMPOSITI | 3 |
| 1.1 Generalità dei materiali compositi | 3 |
| 1.2 La matrice | 7 |
| 1.3 Il rinforzo | 8 |
| | |
| CAPITOLO 2 – FIBRE SINTETICHE | 12 |
| 2.1 Fibre di carbonio – alte prestazioni | 12 |
| 2.1.1 Proprietà meccaniche della fibra di carbonio | 14 |
| 2.1.2 Miglioramento proprietà meccaniche in test trazione e compressione di compositi CFR | 17 |
| 2.2 Fibre di vetro – versatilità ed efficienza | 24 |
| 2.2.1 Proprietà meccaniche delle fibre di vetro | 25 |
| 2.2.2 Miglioramento proprietà meccaniche in test trazione e compressione di compositi GFRP | 26 |
| 2.3 Confronto compositi CFR e GFR | 29 |
| | |
| CAPITOLO 3 – FIBRE NATURALI | 35 |
| 3.1 Trattamenti superficiali delle fibre naturali | 39 |
| 3.2 Proprietà meccaniche dei compositi rinforzati con fibre naturali | 46 |
| 3.2.1 Tensione di rottura a trazione | 49 |
| 3.2.2 Modulo elastico | 52 |
| 3.2.3 Deformazione a rottura | 55 |
| 3.3 Proprietà meccaniche dei compositi rinforzati con fibre ibride (GFRP – Abaca – Juta) | 56 |
| 3.4 Confronto tra compositi rinforzati con fibre naturali e sintetiche | 69 |

| | |
|---|---------|
| CAPITOLO 4 – COMPORTAMENTO A FATICA | 78 |
| 4.1 Definizione della fatica nei materiali | 78 |
| 4.2 Comportamento a fatica nei materiali compositi | 83 |
| 4.2.1 Influenza delle variazioni parametriche sulla resistenza a fatica dei compositi | 89 |
| 4.2.2 Comportamento a fatica in compositi ibridi. | 111 |
| 4.3.2 Influenza della matrice nella vita a fatica di compositi | 118 |
| CAPITOLO 5 – ASSORBIMENTO DI UMIDITÀ | 124 |
| 5.1 Fondamenti teorici sull'assorbimento di umidità nei compositi | 124 |
| 5.1.1 Meccanismi di assorbimento di umidità | 124 |
| 5.1.2 Coefficiente di diffusione | 134 |
| 5.2 Variazione dell'assorbimento di umidità e del coefficiente di diffusione in funzione della percentuale e del tipo di fibra | 138 |
| 5.3 Degradazione delle proprietà meccaniche | 147 |
| 5.3.1 Influenza della post-asciugatura sulle proprietà meccaniche dei compositi | 157 |
| 5.4 Effetti dei trattamenti superficiali sulle proprietà di assorbimento | 159 |
| 5.4.1 Effetto dell'agente di accoppiamento sull'assorbimento di umidità nei compositi | 160 |
| 5.4.2 Effetto del trattamento alcalino sull'assorbimento di umidità nei Compositi | 166 |
| 5.5 Effetti della temperatura sull'assorbimento di umidità | 171 |
| 5.5.1 Temperature elevate (> 70°C) | 171 |
| 5.5.2 Effetto della temperatura in range temperato/sub-zero (T < 70°C) sull'assorbimento di umidità | 174 |
| 5.5.3 Influenza di cicli di gelo / disgelo su assorbimento e proprietà meccaniche | 193 |
| 5.6 Analisi della degradazione della vita a fatica. | 199 |
| CONCLUSIONI | 219 |

INTRODUZIONE

L'evoluzione tecnologica e la crescente attenzione verso la sostenibilità ambientale stanno spingendo la ricerca scientifica verso l'individuazione di materiali innovativi e sostenibili. I materiali compositi, noti per la loro eccellente combinazione di proprietà meccaniche e leggerezza, sono ampiamente utilizzati in settori come l'automotive, l'aerospaziale e le costruzioni.

Tradizionalmente i compositi rinforzati con fibre di carbonio hanno dominato il mercato grazie alla loro alta resistenza e rigidità. Tuttavia, la produzione e lo smaltimento delle fibre di carbonio comportano significativi impatti ambientali, spingendo la comunità scientifica e industriale a esplorare alternative più ecocompatibili.

In questo contesto, le fibre naturali emergono come una potenziale soluzione sostenibile: materiali come il lino, la canapa, il bambù e la juta offrono vantaggi ecologici notevoli, tra cui la biodegradabilità, la ridotta emissione di CO₂ durante l'estrazione e produzione e la possibilità di essere riciclati o compostati a fine vita. Le fibre naturali rinnovabili risultano inoltre diffuse e abbondanti, potendo essere coltivate in molte regioni del mondo, supportando così le economie locali e riducendo la dipendenza da risorse non rinnovabili.

Nonostante questi vantaggi ambientali, l'adozione su larga scala di compositi rinforzati con fibre naturali è ancora limitata da alcune criticità. Tra queste, la variabilità delle proprietà meccaniche, l'assorbimento di umidità e la conseguente degradazione delle prestazioni nel tempo sono preoccupazioni centrali.

La risposta dei compositi naturali a condizioni estreme, come le basse temperature, deve infine essere attentamente valutata per garantirne l'affidabilità in applicazioni pratiche.

CAPITOLO 1

MATERIALI COMPOSITI

1.1 Generalità dei materiali compositi

Il concetto di formulazione dei materiali compositi è molto ampio e abbraccia tutte le industrie che sviluppano prodotti intermedi o finiti combinando tra loro diverse materie prime.

Più precisamente, la formulazione dei materiali compositi può essere definita come l'insieme delle conoscenze e delle operazioni necessarie per mescolare, combinare o modellare ingredienti di origine naturale o sintetica, spesso incompatibili tra loro, al fine di ottenere un prodotto commerciale caratterizzato dalla capacità di soddisfare le specifiche tecniche e meccaniche richieste.

In base alla dimensione delle componenti, il prodotto formulato può essere una dispersione talmente fine di diverse fasi (tra loro immiscibili) da apparire comunque omogenea a livello macroscopico, ma eterogenea a livello microscopico.

Un esempio di materiali compositi diffusi nel mercato, o presenti in natura, possono essere ad esempio le ossa umane, il legno, le vernici, le creme cosmetiche, fino ad arrivare a quelli di interesse per questo studio, ovvero materiali a matrice polimerica rinforzati con fibre al carbonio o naturali. [1] [2]

I materiali compositi sono, dunque, definiti come l'assemblaggio di due o più materiali, il cui insieme finale possieda proprietà superiori a quelle dei singoli materiali costituenti se presi individualmente. Per questo si combinano generalmente componenti con proprietà fisiche e meccaniche complementari: l'inserimento di rinforzi (*filler*) con buone proprietà meccaniche (resistenza alla trazione e moduli di Young elevati) che vengono dispersi in una matrice (*core*) dalle buone caratteristiche operative (peso basso, scarsa conducibilità termica, etc.) permette di migliorare le qualità meccaniche e termiche globali del composito, come si può riscontrare in Figura 1.

I materiali così ottenuti sono ovviamente molto eterogenei e spesso anisotropi, con proprietà migliori nella direzione delle fibre.

La natura della matrice e del rinforzo, l'orientamento delle fibre, la forma e la proporzione in rapporto percentuale sul volume del filler sono tutte caratteristiche che possono influenzare le proprietà meccaniche del materiale composito e permettono di trasmettere le sollecitazioni a cui è sottoposto in maniera più o meno ottimale alla parte più resistente (il rinforzo). [2]

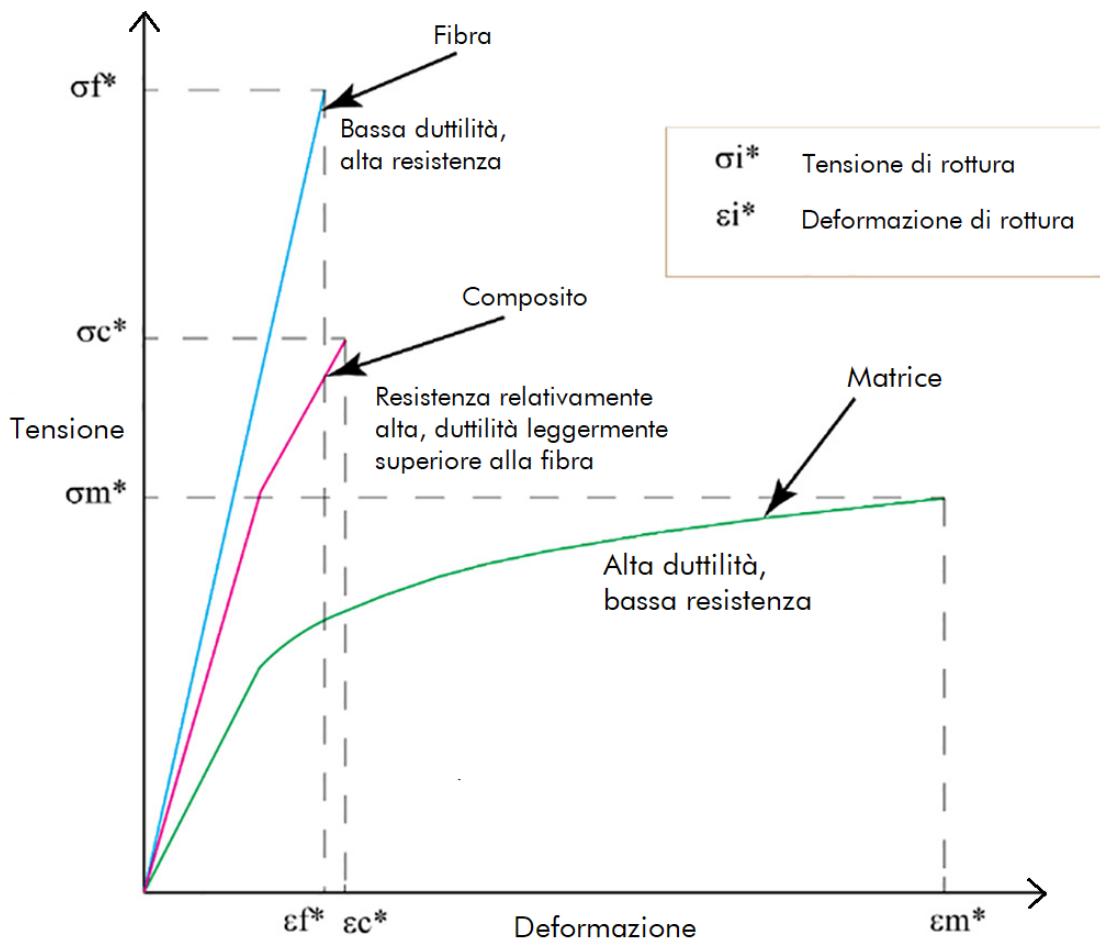


Figura 1: Diagramma schematicizzato della curva sforzo-deformazione di un composito rinforzato con fibre continue allineate, di una fibra fragile e di una matrice duttile se sottoposti a un carico longitudinale. [5]

Si noti come in Figura 1 il composito occupi una posizione intermedia tra il comportamento della matrice e della fibra isolati. Anche se generalmente è questo l'aspetto di un grafico tensione-deformazione di un composito in relazione ai suoi componenti, raramente (Figura 1b – composito in fibra naturale di fico) la fibra può mostrare una deformazione a rottura maggiore rispetto alla

matrice. Anche in questo caso ovviamente si avrà una posizione intermedia per il composito, nel grafico $\sigma - \epsilon$, tra la curva della matrice e quella della fibra. È evidente quindi come sia di fondamentale importanza la scelta di matrice e fibra adeguate, in base alla funzione che il composito debba svolgere.

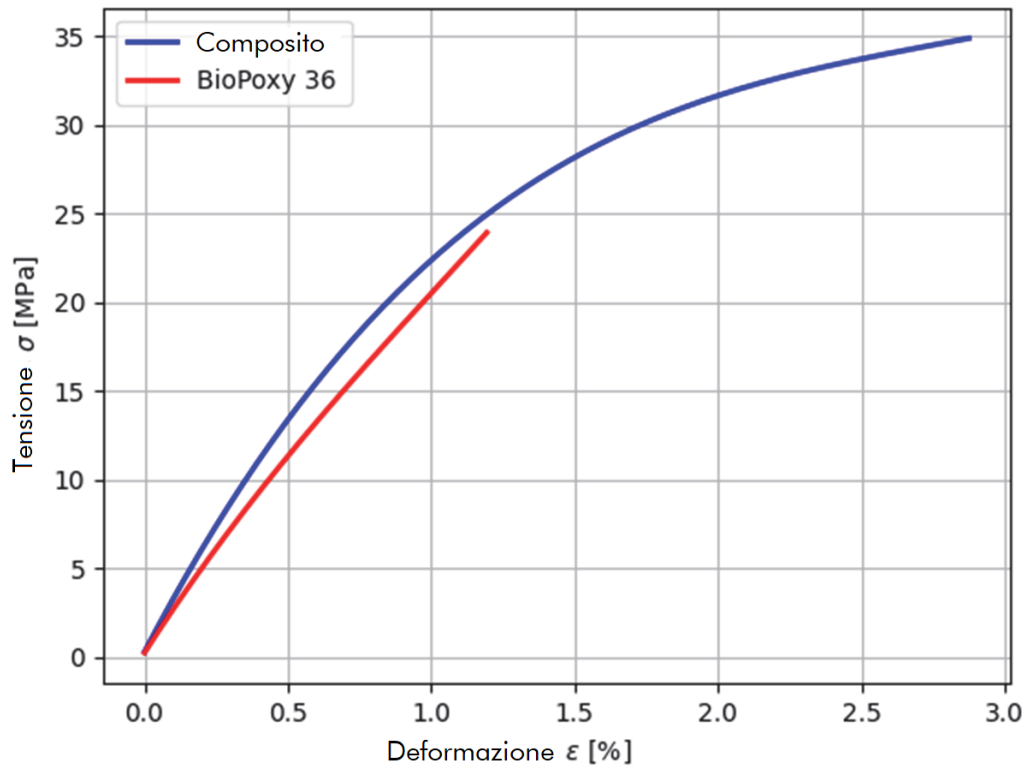


Figura 1b: Confronto tra curva tensione-deformazione per matrice pura in resina epossidica e composito con fibre di fico. [51]

Sia matrice che rinforzo possono essere metallici, ceramici, polimerici o plastici, permettendo una quantità di combinazioni pressoché illimitata. I risultati ottenuti per un tipo di studio sono quindi da prendere come riferimento per altri compositi considerabili simili ad essi, ma vi saranno sempre differenze più o meno marcate addirittura tra provini dello stesso materiale.

Recentemente, le fibre naturali sono emerse come un'alternativa sostenibile ai rinforzi sintetici tradizionali, offrendo vantaggi ambientali notevoli come la biodegradabilità e una minore impronta di emissioni di carbonio. Fibre ricavate da materiali come il lino, la canapa, il bambù o il basalto possono essere quindi utilizzati come rinforzi nei materiali compositi, contribuendo a ridurre l'impatto

ambientale e a promuovere pratiche di produzione più ecologiche. Sarà proprio su di essi che verterà questo studio.

Il vantaggio dei compositi con matrice polimerica, rispetto ai metalli, è il processo di fabbricazione che consente la produzione di parti anche di forma complessa con maggiore semplicità e ottenendo una densità inferiore. Questo comporta un peso del prodotto finito inferiore e, di conseguenza, nel momento in cui esso troverà applicazione pratica, a seconda dei settori si potrà ottenere un minor consumo di carburante (per aviazione e automotive), maggiore velocità (nello sport competitivo), maggiore autonomia (per missili), maggiore carico utile (nel trasporto merci), etc. . [1]

In Figura 2 viene schematizzato un confronto tra alcune proprietà meccaniche di acciai, ceramiche, polimeri e compositi. Si noti come siano evidenti i vantaggi apportati dalla scelta dell'utilizzo di materiali compositi.

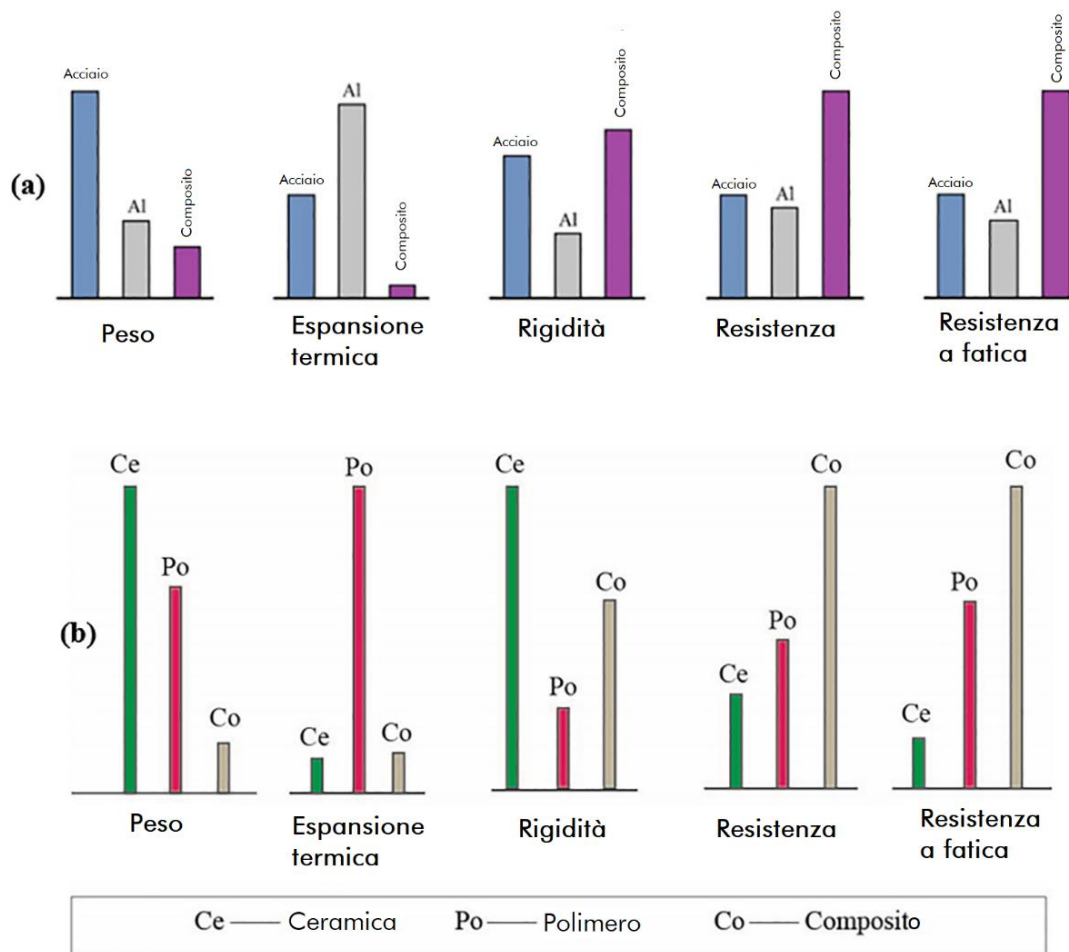


Figura 2: Confronto in proprietà meccaniche tra (a) metalli puri e materiali compositi [7] (b) ceramiche, polimeri e compositi.

1.2 La matrice

La matrice, costituita da una fase continua e omogenea, svolge diversi ruoli cruciali nel materiale composito. Questi includono:

- Incapsulare il rinforzo, assicurando la coesione del composito e dei suoi eventuali strati (nel caso di compositi laminati);
- Garantire che le particelle o le fibre di rinforzo siano correttamente e bilanciatamente disperse all'interno del composito, evitando la segregazione;
- Trasferire il carico alla fase di rinforzo;
- Proteggere la fase di rinforzo da potenziali agenti esterni;
- Ritardare la propagazione delle cricche.

Una classificazione per i materiali compositi può essere fatta proprio in base alla natura della matrice utilizzata, e i più diffusi sono:

- Compositi a matrice polimerica (PMC): possono essere termoplastici (come PVC, Nylon e ABS) o termoindurenti (come le resine epossidiche e fenoliche). Le matrici polimeriche sono le più utilizzate grazie alla loro bassa densità, che conferisce leggerezza al materiale finale. Presentano tuttavia il difetto di una drastica riduzione delle prestazioni con l'aumento della temperatura, risultando quindi un'ottima scelta per applicazioni a temperature operative ambientali; [3]
- Compositi a matrice metallica (MMC): solitamente costituiti da alluminio, titanio e loro leghe, più fragili e pesanti, ma più resistenti rispetto alle matrici polimeriche;
- Compositi a matrice ceramica (CMC);
- Compositi carbonio-carbonio: sia la matrice che il rinforzo sono costituiti da carbonio;

1.3 Il rinforzo

Come per la matrice anche il rinforzo, disperso internamente ad essa, può essere il determinante per la classificazione dei compositi. Esso ha, come detto precedentemente, il compito di assicurare rigidità e resistenza meccanica, assumendo su di sé la maggior parte del carico esterno applicato.

Il rinforzo può essere costituito da particelle o fibre, a seconda del tipo di composito:

A) Compositi Particellari: In questi materiali, il rinforzo è dato da particelle di dimensioni variabili, generalmente tra 10 e 100 nm. Le proprietà meccaniche e fisiche di questi compositi dipendono dalla dimensione, forma, concentrazione e distribuzione delle particelle nella matrice. L'efficacia del rinforzo può essere ottimizzata con una frazione in volume di particelle che generalmente si trova intorno al 30%. [6]

B) Compositi Fibrosi: Questi compositi sono caratterizzati da rinforzi fibrosi e possono essere suddivisi in:

- Compositi a Fibre Continue (Lunghe): Presentano fibre lunghe e orientate (Figura 3a) che permettono di ottimizzare le prestazioni in direzioni specifiche.
- Compositi a Fibre Discontinue: Presentano fibre più corte e possono essere ulteriormente distinti in fibre corte allineate oppure disposte casualmente (Figura 3b e 3c).

I rinforzi fibrosi maggiormente utilizzati (escluse le fibre naturali) sono:

- Fibre di vetro;
- Fibre di carbonio;
- Fibre ceramiche (ad esempio carburo di silicio o allumina);
- Fibre aramidiche (come il Kevlar).

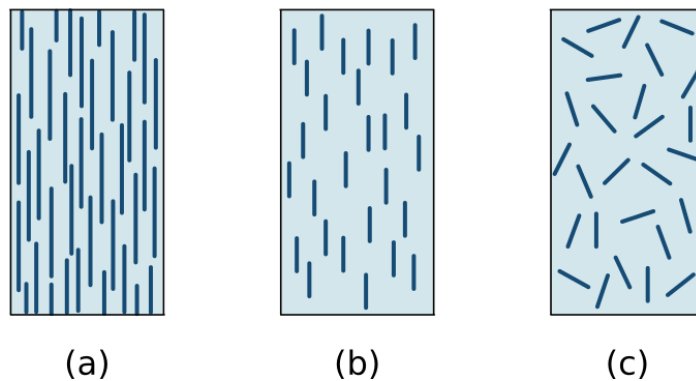


Figura 3: Tipologie di materiali compositi rinforzati con fibre: a) fibre continue b) fibre discontinue allineate c) fibre discontinue orientate in maniera casuale. [4]

I materiali fibrosi, come il vetro, la grafite e il carbonio, mostrano una resistenza meccanica significativamente migliorata quando sono sotto forma di fibre sottili, a causa della riduzione dei difetti superficiali e di reticolo nei legami atomici, che

possono influire sulla resistenza macroscopica, essendo i punti di partenza per possibili cricche.

Tale effetto fu studiato per la prima volta da Alan Arnold Griffith nel 1920 i cui risultati vengono riportati in Figura 4.

Nel grafico si evince il rapporto di proporzionalità inversa tra carico di rottura e dimensione del diametro fibre, che diventando via via più sottili (diametro decrescente) mostrano una resistenza a trazione sempre crescente.

Fibre di vetro in trazione. Griffith, 1920

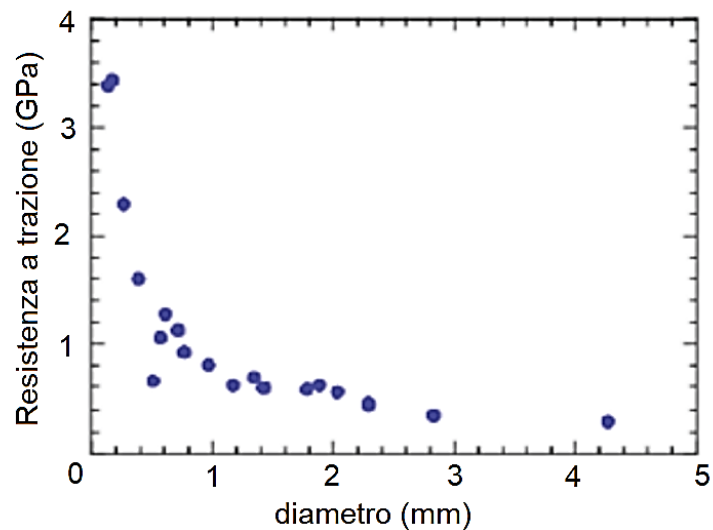


Figura 4: Grafico sulla relazione tra diametro di fibre di vetro e carico a rottura per fibre di vetro sottoposte a prove di trazione.

I compositi fibrosi sono, data la direzionalità delle fibre, tipicamente anisotropi. Questo significa che le loro proprietà variano in base all'orientamento delle fibre e, se controllata accuratamente, questa anisotropia può essere vantaggiosa, consentendo al materiale di essere rinforzato nelle direzioni di maggiore sollecitazione esterna. Se, tuttavia, l'anisotropia non è ben gestita, essa può risultare problematica provocando cedimenti anticipati rispetto alle previsioni e rotture catastrofiche.

I metodi di preparazione del composito svolgono quindi un ruolo cruciale ed è fondamentale che siano gestiti con cura per la buona riuscita del prodotto finito. In Figura 5 sono rappresentati schematicamente diversi modelli di configurazione delle fibre in dispersione nella matrice al variare di concentrazione, dimensione, forma, distribuzione e orientamento.

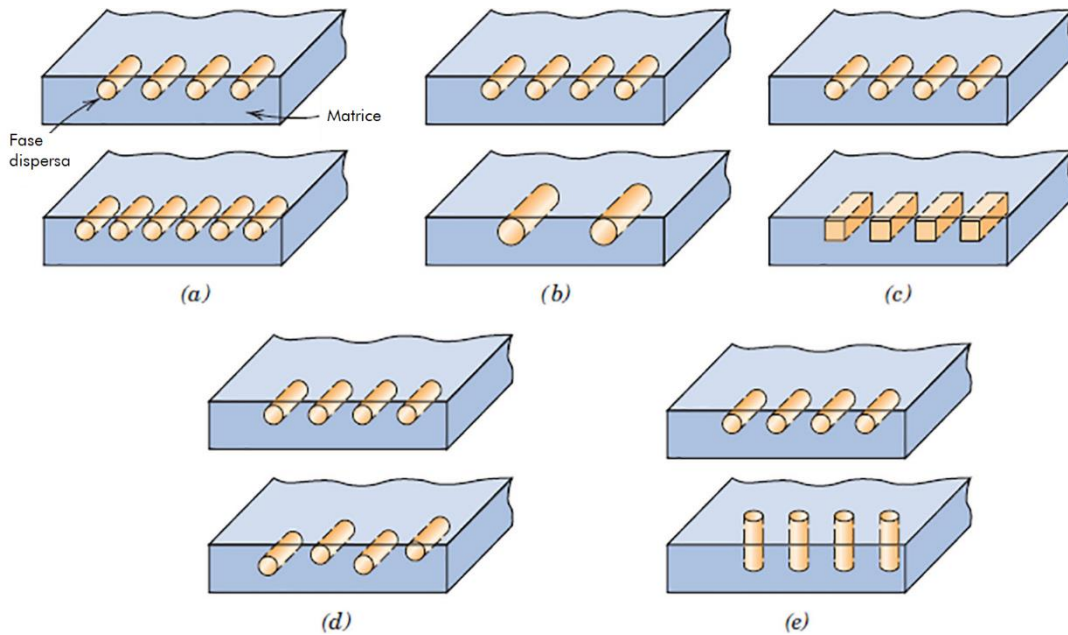


Figura 5: Descrizioni schematiche delle varie configurazioni geometriche e spaziali delle fasi disperse (fibre) nei compositi: (a) concentrazione (b) dimensione (c) forma (d) distribuzione (e) orientamento. [5]

C) Compositi Strutturati: Questi includono strutture complesse come pannelli a sandwich e laminati. I pannelli a sandwich sono composti da due strati resistenti (pelli) separati da uno strato leggero e meno resistente (anima), che conferisce al pannello una maggiore rigidità e prestazioni superiori rispetto ai materiali singoli.

CAPITOLO 2

FIBRE SINTETICHE

Le fibre sintetiche sono particolari tipologie di filamenti che non esistono in natura, ma vengono prodotte tramite processi chimici.

Esse si suddividono in realtà in due sottocategorie:

1. Fibre semi-sintetiche: ottenute da una fibra naturale attraverso un processo chimico che la scompone a livello molecolare e la rigenera. La fibra semi-sintetica più datata è la fibra di cellulosa rigenerata, il rayon [103] (che verrà citato nel paragrafo seguente). La maggior parte delle fibre semi-sintetiche sono fibre rinforzate con cellulosa.
2. Fibre sintetiche: fibre completamente artificiali, derivate da risorse chimiche o petrolchimiche come combustibili fossili o prodotti petroliferi. Esse includono, tra le più diffuse, nylon (poliammide), poliestere, carbonio e vetro.

2.1 Fibre di carbonio – alte prestazioni

La fibra di carbonio è un intreccio di migliaia di filamenti di carbonio uniti tra loro. Ogni singolo filamento ha una forma approssimativamente cilindrica, con un diametro di 5-8 μm , ed è costituito quasi interamente da carbonio (almeno il 92%) [2].

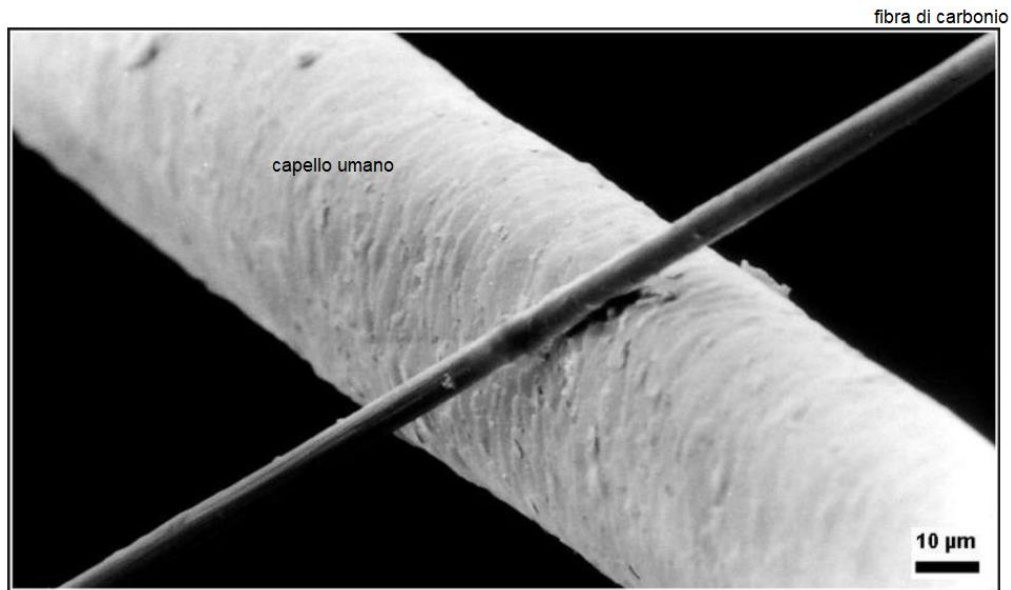


Figura 6: Un filamento di carbonio del diametro di 6 μm (da sinistra in basso a destra in alto) a confronto con un capello umano.

La storia della fibra di carbonio ha origine nel tardo '800, quando Edison utilizzò per la prima volta un filamento di carbonio come filo per la lampadina ad incandescenza. Nel 1950 si riuscì a produrre fibra di carbonio dalla carbonizzazione a 1000°C del rayon [103], ottenendo una resistenza a trazione di 260 Mpa [12]. Nello stesso anno, R. C. Houtz scoprì che la fibra di carbonio poteva essere ottenuta anche dal poliacrilonitrile (PAN), riscaldando questo polimero in aria a una temperatura di soli 300 °C, un processo sicuramente di più facile applicazione rispetto al precedente.

Nel 1958 Roger Bacon creò la prima fibra di carbonio ad alte prestazioni per la quale egli stesso stimò il costo di produzione a 10 milioni di dollari per libbra. Ciò spinse gli scienziati del tempo a cercare nuovi metodi di produzione più economici. [13]

L'evoluzione delle fibre sintetiche negli anni ha portato ad una loro vasta diffusione e tra le tipologie di rinforzi fibrosi quelli di maggior presenza globale sono attualmente le fibre di vetro, il cui mercato si prevede raggiunga dai 7,5 miliardi di dollari americani del 2018 i 12 miliardi di dollari americani nel 2025, secondo uno studio del 2019 del Global Market Insights, Inc. . Un altro colosso del mercato delle fibre di rinforzo è sicuramente quello del Kevlar®, che si stima si aggirasse intorno ai 6,06 miliardi nel 2022. [9][10]

Sebbene non siano le fibre più presenti globalmente, anche a causa del costo più elevato, tuttavia le fibre di carbonio spiccano sulle altre per le elevate caratteristiche di resistenza meccanica e termica, per l'estremamente elevata resistenza a tensione e compressione e una rigidità superiore rispetto alle altre tipologie di fibre. Rappresentano ad oggi la scelta per tutte quelle applicazioni in cui siano richieste proprietà meccaniche estremamente elevate, prestazioni massime possibili e peso minimo (settori aerospaziale, nautico militare o anche sportivo ad alti livelli).

Si stima che il consumo globale delle fibre di carbonio raggiunga i 7,8 miliardi di dollari americani per il 2029. [11]

2.1.1 Proprietà meccaniche della fibra di carbonio

È già stato discusso come l'aggiunta di un rinforzo migliori le qualità meccaniche di un composito.

La singola natura della fibra, ovviamente, può conferire proprietà più o meno spiccate, come si può evincere dalla Tabella 1 in cui sono riportate densità ρ (g/cm^3), resistenza a trazione TS (1ksi = 6,895 Mpa), modulo di Young E (1psi = 6894,76 Pa), temperatura di fusione ($^{\circ}\text{C}$), modulo specifico (E/ρ) e resistenza specifica (TS/ρ).

Si noti come le fibre in carbonio offrano modulo specifico e resistenza specifica molto elevati, segno che possano offrire prestazioni più elevate rispetto alle alternative, oppure una riduzione del peso complessivo del composito se confrontati a parità di prestazioni.

| Materiale | Densità ρ (g/cm³) | Resistenza a trazione TS (MPa) | Modulo di Young E (GPa) | Temperatura di fusione (°C) | Modulo specifico (×10⁷) | Resistenza specifica (×10⁶) |
|--------------------------------|---|---|--|--|---|---|
| Polimeri | | | | | | |
| Kevlar™ | 1,44 | 4481,75 | 124,11 | 500 | 34,7 | 12,5 |
| Nylon | 1,14 | 827,40 | 2,76 | 249 | 1,0 | 2,9 |
| Polietilene | 0,97 | 3313,60 | 172,37 | 147 | 71,4 | 13,7 |
| Metalli | | | | | | |
| Be | 1,85 | 1275,57 | 286,50 | 1290 | 65,9 | 2,8 |
| Boro | 2,36 | 3447,50 | 379,17 | 2076 | 64,6 | 4,7 |
| W | 19,25 | 4009,10 | 411,45 | 3410 | 8,5 | 0,8 |
| Vetro | | | | | | |
| Vetro E | 2,55 | 3447,50 | 72,38 | < 1725 | 11,4 | 5,6 |
| Vetro S | 2,50 | 4481,75 | 86,88 | < 1725 | 14,0 | 7,2 |
| Carbonio | | | | | | |
| HS (alta resistenza) | 1,75 | 5653,90 | 275,79 | 3700 | 63,5 | 13,0 |
| HM (alto modulo) | 1,90 | 1862,65 | 530,85 | 3700 | 112,0 | 3,9 |
| Ceramiche | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 3,95 | 2068,50 | 386,01 | 2015 | 38,8 | 2,1 |
| B ₄ C | 2,36 | 2275,35 | 482,63 | 2450 | 82,4 | 3,9 |
| SiC | 3,00 | 3930,15 | 482,63 | 2700 | 47,3 | 5,2 |
| ZrO ₂ | 4,84 | 2068,50 | 344,74 | 2677 | 28,6 | 1,7 |

Tabella 1: confronto delle proprietà meccaniche, densità e temperatura di fusione tra i più conosciuti tipi di fibre di rinforzo [8]

Sono presenti in Tabella due tipologie di fibre al carbonio: HS (High Strength) con altissimo valore di resistenza alla trazione, ma più basso modulo di Young, e HM (High Modulus) con maggior modulo di Young, ma minore resistenza alla trazione. Esistono anche fibre a modulo basso o intermedio, come fibre a bassa resistenza, che tuttavia non sono presentate.

Vengono riportati di seguito i dati tabulati, nella Tabella 1b, relativi alle prestazioni meccaniche di varie tipologie di fibre al carbonio ad alte prestazioni, estratte dalle

presentazioni di alcune tra le maggiori multinazionali per quanto riguarda la produzione di queste ultime: Hexcel, Cytec e Toray.

Si noti come il valore di:

- resistenza a trazione raggiunga valori che oscillano tra circa 1.5 Gpa e 5.5 Gpa;
- modulo elastico si trovi mediamente intorno ai 250 Gpa, con valori che possono arrivare fino a 965 Gpa per le più performanti della Cytec;
- deformazione a rottura vari in relazione di proporzionalità inversa con il modulo elastico e oscilli tra valori intorno allo 0.3% fino al 2.1% per le più duttili (termine relativo, in confronto alle altre più rigide).

Proprietà di varie fibre ad alte prestazioni

| Fibra | Resistenza a trazione (GPa) | Modulo elastico (GPa) | Deformazione a rottura (%) | Densità, ρ (g/cm ³) |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| Hexcel Magnamite® PAN-based | | | | |
| AS4 | 4.27 | 228 | 1.87 | 1.79 |
| AS4C | 4.34 | 231 | 1.88 | 1.78 |
| IM4 | 4.79 | 276 | 1.74 | 1.78 |
| IM8 | 5.58 | 304 | 1.84 | 1.79 |
| PV42/850 | 5.76 | 292 | 1.97 | 1.79 |
| Cytec Thorne® PAN-based | | | | |
| T300 | 3.75 | 231 | 1.4 | 1.76 |
| T650/35 | 4.28 | 255 | 1.7 | 1.77 |
| T300 | 3.75 | 231 | 1.4 | 1.76 |
| Toray Torayca® PAN-based | | | | |
| T300 | 3.53 | 230 | 1.5 | 1.76 |
| T700SC | 4.90 | 230 | 2.1 | 1.80 |
| M35JB | 4.70 | 343 | 1.4 | 1.75 |
| M50JB | 4.12 | 475 | 0.9 | 1.88 |
| M55J | 4.02 | 540 | 0.8 | 1.91 |
| M30SC | 5.49 | 294 | 1.9 | 1.73 |
| Cytec Thorne® pitch-based | | | | |
| P-25 | 1.38 | 159 | 0.9 | 1.90 |
| P-55S | 1.90 | 379 | 0.5 | 1.90 |
| P-100S | 2.41 | 758 | 0.3 | 2.16 |
| P-120S | 2.41 | 827 | 0.3 | 2.17 |
| K-800X | 2.34 | 896 | — | 2.20 |
| K-1100 | 3.10 | 965 | — | 2.20 |

Tabella 1b: confronto delle proprietà meccaniche e densità tra diverse tipologie di fibre al carbonio delle aziende Hexcel, Cytec e Toray. [25]

2.1.2 Miglioramento proprietà meccaniche in test trazione e compressione di compositi CFRP

Per quantificare il miglioramento dato dalle fibre di carbonio nei compositi si prende come riferimento uno studio pubblicato nel 2003 dagli istituti di ricerca sui polimeri e materiali di Dresda e San Paolo [14], nel quale sono state effettuate prove di trazione e compressione su provini di materiale composito in fibra di carbonio con percentuali di volume matrice/fibra variabili. Dai risultati ottenuti si osserva quanto sia rilevante il contributo della percentuale di fibre disperso nella matrice al miglioramento delle prestazioni. I test seguono la normativa ISO 527-4 per la creazione e analisi dei provini.

Per composizione matriciale sono stati preparati provini di dimensioni predefinite (Figura 7) composti da poliammide, un polimero termoplastico di basso costo e facile lavorazione, nelle tipologie che seguono:

- matrice di poliammide 6 (PA 6) acquistata;
- matrice di poliammide 6/6 (PA 6/6) acquistata;
- matrice di poliammide 6/6 prodotta per *interfacial polymerization* (PACF).

Per i laminati di PA 6 e PA 6/6 sono stati prodotte diverse percentuali di volume di fibra di carbonio sul volume totale (40% , 50% e 60%) con fibre disposte a 0° e 90°. Inoltre per le percentuali a 40% e 60% sono stati prodotti provini anche con fibre unidirezionali, mentre per i PACF si è studiata solo una percentuale in volume del 60% sul totale (60%) con fibre bidirezionali.

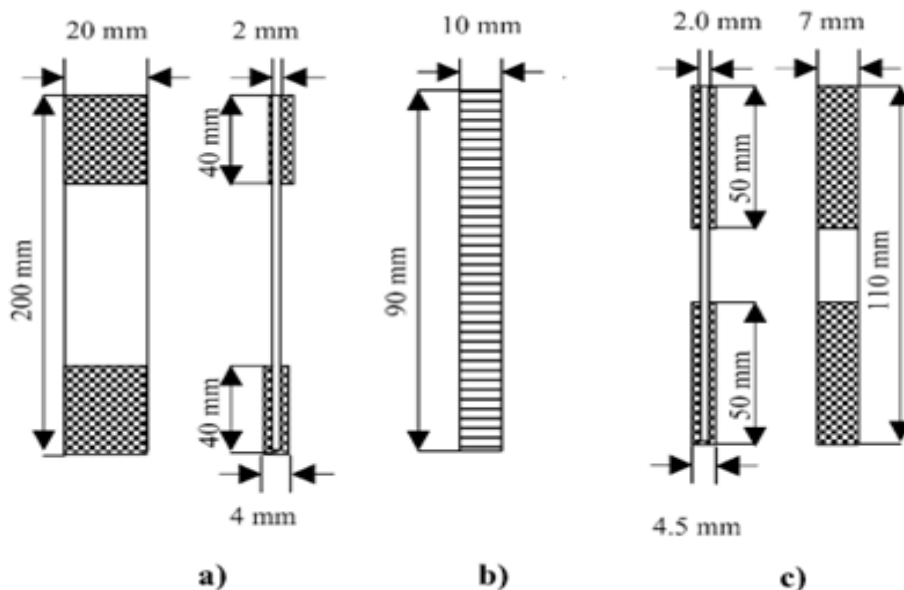


Figura 7: Geometria e dimensioni dei campioni da testare mediante: (a) trazione longitudinale; (b) trazione trasversale; (c) prove di compressione.

Nell'analisi dei risultati ottenuti dai test, in aggiunta all'osservazione al microscopio ottico, si è notato come nei PACF fossero molto più presenti regioni di spazio vuote (*Void*s) tra la matrice e le fibre rispetto ai prodotti PA 6 e PA 6/6. Ciò è dovuto all'utilizzo dei solventi nella fase di preparazione dei PACF, durante la quale l'evaporazione degli stessi può più facilmente portare a porosità indesiderate interne al materiale, con conseguente degrado delle proprietà meccaniche generali.

Fino alla formazione iniziale di crepe nella matrice è ragionevole assumere che durante i test di trazione sia le fibre che la matrice si comportino in modo elastico.

La Tabella 2 e la Tabella 3 mostrano la variazione del modulo di rottura a trazione dei compositi di poliammide 6, poliammide 6/6 e PACF con diversi contenuti di fibra ($W_f\% = \text{Weight Fiber } \%$). I valori del modulo elastico E , della densità e della percentuale di vuoti ottenuti sono stati confrontati per i rinforzi unidirezionali e bidirezionali.

MATRICE PA 6

| Proprietà | Frazione volume fibre di carbonio | | |
|---|-----------------------------------|------------|--------------|
| | ~40% | ~50% | ~60% |
| Resistenza a trazione , σ_M (MPa) | 296 ± 5.4 | 393 ± 23 | 410 ± 32 |
| Modulo elastico , E_t (GPa) | 28.3 ± 1.9 | 48.1 ± 1.5 | 50.2 ± 1.6 |
| Modulo elastico in UD E_t (Gpa) ^a | 68.3 ± 2.1 | 91.2 ± 4.8 | 110.4 ± 12.1 |
| Modulo elastico trasversale , E_{tt} (GPa) | 1.9 ± 0.1 | 2.4 ± 0.2 | 3.1 ± 0.3 |
| Resistenza a compressione (MPa) | 271 ± 21 | 323 ± 9.6 | 367 ± 24 |
| Densità (g/cm ³) | 1.27 | 1.33 | 1.44 |
| Densità in UD (g/cm ³) ^a | 1.22 | 1.26 | 1.39 |
| Vuoti (%) | 1.22 | < 1.0 | < 1.0 |
| Vuoti in UD (%) ^a | < 1.0 | < 1.0 | < 1.0 |

^a UD = Compositi unidirezionali

Tabella 2: Effetto della percentuale di carbonio in prove di trazione e compressione in composti carbonio/PA6

MATRICE PA 6/6 e PACF

| Proprietà | Frazione volume fibre di carbonio | | | |
|---|-----------------------------------|------------|--------------|-------------------------|
| | ~40% | ~50% | ~60% | PACF (60%) ^b |
| Resistenza a trazione , σ_M (MPa) | 408 ± 24 | 443 ± 31 | 512 ± 44.2 | 312 ± 21 |
| Modulo elastico, E_t (GPa) | 35.4 ± 2.8 | 39 ± 1.6 | 51.1 ± 2.3 | 51.2 ± 3.8 |
| Modulo elastico in UD, E_t (GPa) ^a | 71.4 ± 8.3 | 88.2 ± 6.4 | 112.1 ± 11.1 | – |
| Modulo elastico trasversale, E_{tt} (GPa) | 2.42 ± 0.2 | 3.27 ± 0.2 | 4.17 ± 0.2 | – |
| Resistenza a compressione (MPa) | 290 ± 29 | 352 ± 46 | 391 ± 45 | 380 ± 17 |
| Densità (g/cm ³) | 1.31 | 1.36 | 1.39 | 1.33 |
| Densità in UD (g/cm ³) ^a | 1.31 | 1.35 | 1.41 | – |
| Vuoti (%) | 1.32 | < 1.0 | < 1.0 | 2.94 |
| Vuoti in UD (%) ^a | < 1.0 | < 1.0 | < 1.0 | – |

^a UD = Compositi unidirezionali

^b PACF non prodotti in laminati unidirezionali

Tabella 3: Effetto della percentuale di carbonio in prove di trazione e compressione in composti carbonio/PA6/6 e PACF

Discussione delle prove - Prova a trazione longitudinale:

La percentuale di fibra influenza positivamente il modulo elastico longitudinale dei compositi: rispetto al laminato ottenuto con il 60% di contenuto di fibra di carbonio che ha raggiunto valori di 51.1 ± 2.3 Gpa, si rileva una riduzione del modulo elastico longitudinale di circa il 31% e il 24% rispettivamente per i compositi di poliammide 6/6 con il 40% e il 50% di fibra di carbonio.

Lo stesso comportamento si verifica a prescindere dalla composizione matriciale, infatti anche per i compositi processati con poliammide 6 rispetto al laminato ottenuto con il 60% di contenuto di fibra di carbonio (che ha raggiunto valori di 50.2 ± 1.6 Gpa) è stata rilevata una riduzione del modulo elastico longitudinale di circa il 44% e il 5% rispettivamente con il 40% e il 50% del volume di fibre.

Si dimostrerà poi nel paragrafo 3.2.1 come in realtà vi sia una percentuale di fibre ottimale per quanto riguarda l'aumento di prestazioni meccaniche e ne verranno spiegate le dinamiche.

Di seguito sono riportati i grafici tensione-deformazione (Figura 8) fino a rottura a trazione dei compositi PA 6, PA 6/6 e PACF. Si noti anche qui l'aumento delle prestazioni in funzione della percentuale di fibra di carbonio presente nel composito.

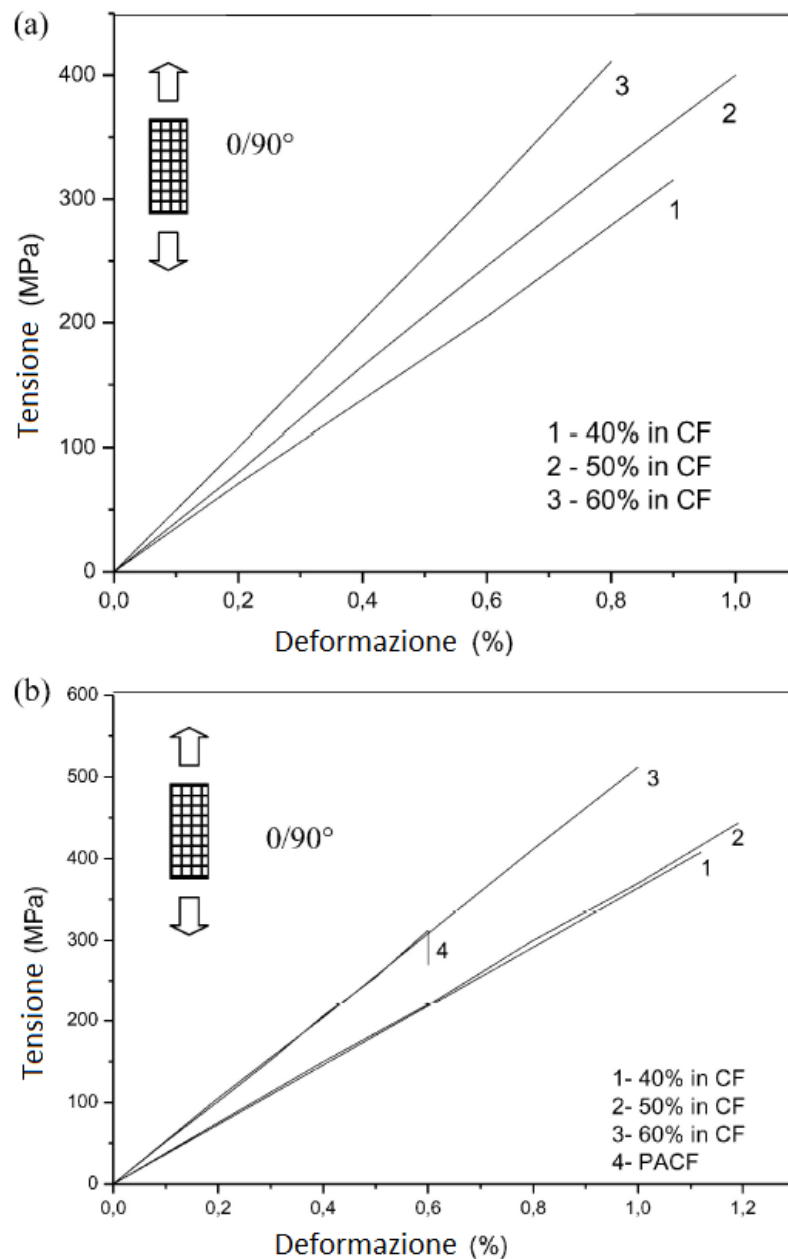


Figura 8: relazione tensione-deformazione percentuale per
a) PA 6 e b) PA 6/6 e PACF

Prova a trazione trasversale:

Sebbene in direzione longitudinale sia evidente come le proprietà meccaniche siano prevalentemente determinate dal tipo di rinforzo (all'aumentare della presenza di fibre di carbonio si nota un netto aumento della resistenza a trazione sia per i compositi PA 6 che per PA 6/6), nella direzione di trazione trasversale anche la

matrice e l'adesione matrice/rinforzo hanno un ruolo importante. Nonostante ciò, anche qui si può notare l'aumento del modulo di Young E all'aumentare del volume di fibre in carbonio, anche nei compositi unidirezionali con fibre disposte perpendicolarmente all'asse di trazione della prova.

In figura 9 è riportata la relazione tra tensione e deformazione percentuale per PA6 e PA6/6 con volume di fibre di rinforzo unidirezionali variabile.

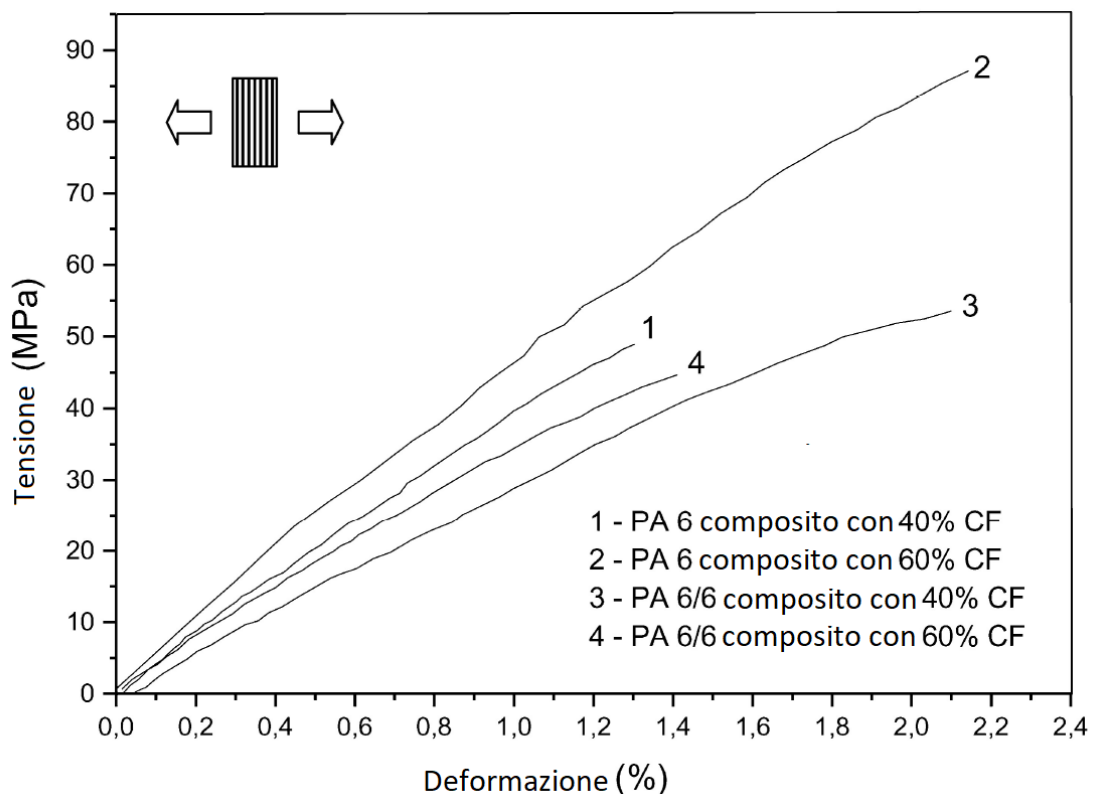


Figura 9: relazione tensione-deformazione percentuale per PA6 e PA6/6 con volume di fibre di rinforzo variabile.

Si osserva come dalla curva 1 alla 2 o dalla 3 alla 4 (all'aumentare della percentuale di fibra per una data matrice) vi siano andamenti praticamente opposti: per il primo composito si osserva un aumento sia della deformazione % sia della tensione di rottura a trazione, mentre per il secondo si osserva una leggera diminuzione per la tensione e una notevole diminuzione per la deformazione %. La formazione dei compositi e la tipologia di matrice (che determinano la qualità dell'interfaccia fibra-

matrice) risultano quindi fondamentali per determinare le caratteristiche a trazione trasversale.

Prova a compressione:

I risultati delle prove di compressione riportati in Figura 10, ricavabili dalle Tabelle 1 e 2, indicano che un aumento della percentuale di fibre di carbonio comporta un incremento della resistenza a compressione. In particolare, i compositi in poliammide 6 con il 60% di fibre di carbonio mostrano una resistenza superiore rispettivamente del 26% rispetto a quelli con il 40% di fibre e del 26% rispetto a quelli con il 50% di fibre, mentre i compositi in PA 6/6 al 60% di fibre mostrano una resistenza a compressione maggiore del 12% rispetto al 40% di fibre e 10% rispetto al 50% di fibre.

Al contrario, il composito PACF con il 60% di fibre ha presentato una resistenza leggermente inferiore rispetto al corrispondente composito in percentuale di fibre in poliammide 6/6, probabilmente a causa della presenza di vuoti al suo interno creatisi in fase di formazione (vedi Tabella 2, in cui in percentuale i vuoti nei compositi PACF risultano almeno il triplo di quelli in PA 6/6 al 60%). Questo comportamento è coerente con i risultati ottenuti nelle prove di trazione.

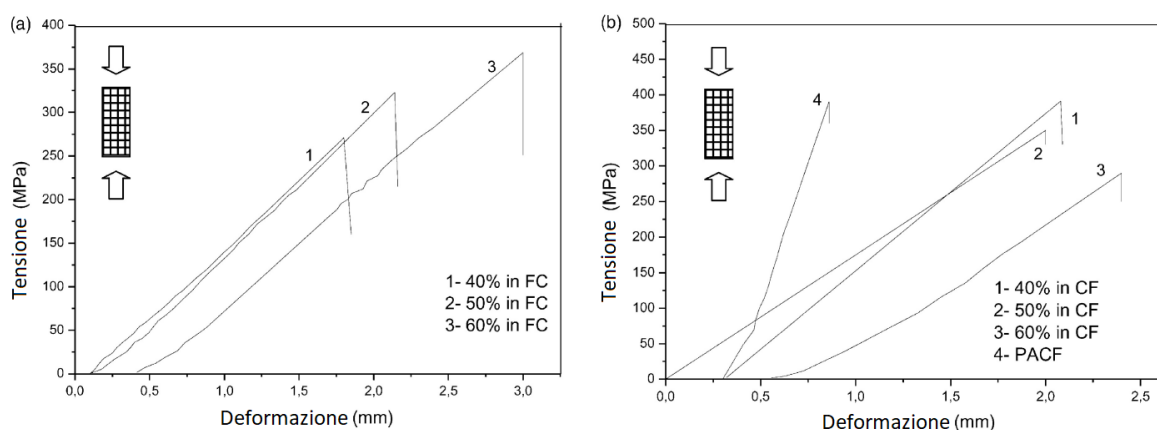


Figura 10: Tensione di compressione rispetto alla deformazione per un composito di poliammide rinforzato con tessuto di carbonio: (a) poliammide 6; (b) poliammide 6/6 e PACF.

2.2 Fibre di vetro – versatilità ed efficienza

La fibra di vetro è un materiale costituito da filamenti estremamente sottili di vetro con diametro che varia circa da 4 μm a 20 μm .

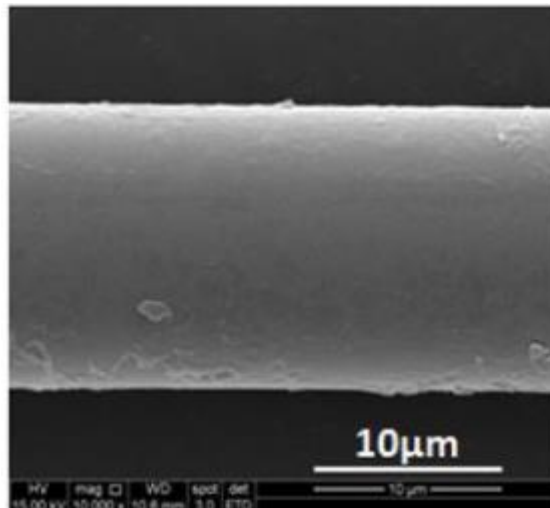


Figura 11: Scan con microscopio SEM di una fibra di vetro. [26]

Le sue proprietà meccaniche sono simili a quelle di altre fibre, come quelle polimeriche e la fibra di carbonio, ma anche se meno rigida rispetto a quest'ultima è molto più economica e meno fragile. Per queste ragioni la fibra di vetro è ampiamente utilizzata come rinforzo in molti prodotti a matrice polimerici, creando un composito resistente e relativamente leggero chiamato plastica rinforzata con vetro (GRP), comunemente noto come *fiberglass*.

Il tipo più comune di fibra di vetro impiegato nei compositi è l'E-glass, un vetro di alluminoborosilicato con meno dell'1% di ossidi alcalini, utilizzato principalmente per le plastiche rinforzate.

Si citano per completezza altri tipi di fibre di vetro diffusi in commercio, che includono A-glass (vetro alcalino-calcico), E-CR-glass (vetro di alluminocalce-silicato con alta resistenza agli acidi e bassa concentrazione di ossidi alcalini), C-glass (vetro alcalino-calcico utilizzato per fibre discontinue e isolamento), D-glass (vetro

borosilicato, caratterizzato da una bassa costante dielettrica), R-glass (vetro di alluminosilicato senza MgO e CaO con elevate proprietà meccaniche) e S-glass (vetro di alluminosilicato, privo di CaO, ma con un alto contenuto di MgO e alta resistenza alla trazione).

2.2.1 Proprietà meccaniche delle fibre di vetro

Come per le fibre di carbonio vengono qui di seguito riportati in Tabella i valori di tensione di rottura a trazione, modulo elastico e deformazione alla rottura a trazione reperiti in letteratura per vari tipi di fibre di vetro.

| Tipo di glass fiber | Silicon dioxides (SiO ₂) (%) | Densità (g/cm ³) | Resistenza a trazione (MPa) | Modulo elastico (GPa) | Deformazione a rottura (%) |
|---------------------|--|------------------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------------|
| A-type | 63–72 | 2.44 | 3300 | 72 | 4.8 |
| C-type | 64–68 | 2.56 | 3300 | 69 | 4.8 |
| D-type | 72–75 | 2.11 | 2500 | 55 | 4.5 |
| E-type | 52–56 | 2.54 | 3448 | 72 | 4.7 |
| R-type | 56–60 | 2.52 | 4400 | 86 | 5.1 |
| S-type | 64–66 | 2.53 | 4600 | 89 | 5.2 |
| ECR-type | 54–62 | 2.72 | 3400 | 80 | 4.3 |
| AR-type | 55–75 | 2.7 | 1700 | 72 | 2.3 |

Tabella 4: proprietà meccaniche di varie tipologie di fibre di vetro. [27]

Si noti come il valore di:

- Resistenza a trazione raggiunga valori che oscillano tra circa 1.7 Gpa e 4.6 Gpa (paragonabili a CF);
- Modulo elastico si trovi mediamente intorno ai 75 Gpa (contro i 250 Gpa delle CF), con valori che possono arrivare fino a 89 Gpa per le più performanti S - Type;
- Deformazione a rottura oscilla tra valori intorno al 2.3% fino al 5.2% per le più duttili (In generali molto più duttili rispetto a CF).

Paragonando in Tabella 5 fibre di vetro, kevlar e carbonio aventi resistenze a trazioni tra loro simili, si osserva tuttavia una forte differenziazione per quanto riguarda i moduli elastici e il conseguente valore specifico, data la densità simile delle fibre.

| FIBRA | Densità (g/cm ³) | Modulo elastico a trazione (GPa) | Resistenza a trazione (MPa) | Modulo a trazione specifico (MN*m/Kg) | Resistenza a trazione specifica (MN*m/Kg) |
|--------------|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---|
| Vetro tipo E | 2.54 | 72 | 2400 | 29 | 0.95 |
| Vetro tipo S | 2.49 | 86 | 4300 | 34 | 1.7 |
| Carbonio HS | 1.76 | 228 | 3500 | 129 | 2 |
| Carbonio HM | 1.77 | 390 | 3100 | 220 | 1.7 |
| Kevlar 49 | 1.45 | 131 | 3620 | 90 | 2.5 |

Tabella 5: Confronto proprietà meccaniche tra fibre di vetro, carbonio e kevlar.

2.2.2 Miglioramento proprietà meccaniche in test trazione e compressione di compositi GFRP

Come per le fibre al carbonio sono stati svolti numerosi esperimenti volti a determinare l'impatto delle fibre di vetro sulle proprietà meccaniche di compositi polimerici e non. L'Università di Menoufiya in Egitto [28], ha pubblicato uno studio nel 2017 dove sono evidenziati i vantaggi apportati dalle fibre di vetro alla matrice in poliestere, testando provini a differenti percentuali di fibre di vetro come rinforzo.

I provini iniziali seguono la normativa ASTM D638 e sono stati ricavati da laminati stratificati, formati manualmente posizionando le fibre di vetro alternativamente alla resina epossidica in uno stampo e poi polimerizzati.

Vengono riportati in Tabella 6 i valori di tensione di rottura a trazione e a compressione, modulo elastico e densità delle fibre utilizzate (E-glass) e della matrice di poliestere pura.

| Proprietà | Resistenza a trazione (MPa) | Resistenza a compressione (MPa) | Modulo Elastico (GPa) | Densità (g/cm³) |
|--------------------------|------------------------------------|--|------------------------------|-----------------------------------|
| E-Glass | 3445 | 1080 | 73 | 2.58 |
| Polimero insaturo | 90 | 55 | 3.23 | 1.35 |

Tabella 6: tensione di rottura a trazione e a compressione, modulo elastico e densità delle fibre utilizzate (E-glass) e della matrice di poliestere pura.

All'aumentare della percentuale di fibra di vetro presente nel composito si osserva in Figura 12 e in Tabella 7 (come nel caso delle fibre in carbonio) un aumento della resistenza a trazione da 19,76 Mpa per la matrice in poliestere pura fino a 78,83 MPa per il composito con 60% di fibre in volume, confermando come una maggiore percentuale di rinforzo comporti un aumento delle proprietà meccaniche del composito.

La resistenza a trazione del composito fabbricato dipende in gran parte dalla forza di adesione interfacciale tra la matrice e il rinforzo, nonché dalle proprietà intrinseche dei materiali che compongono il composito.

| No. | Contenuto (%) | MAX carico (N) | Tensione snervamento (MPa) | Tensione rottura (MPa) |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Campione di controllo | 0 % | 2707.50 | 10.29 | 19.76 |
| GFRP 1 | 15 % | 3504.30 | 18.63 | 28.25 |
| GFRP 2 | 30 % | 4827.90 | 20.32 | 50.82 |
| GFRP 3 | 45 % | 5370.35 | 21.08 | 56.53 |
| GFRP 4 | 60 % | 7488.85 | 12.54 | 78.83 |

Tabella 7: Effetto del contenuto di fibra di vetro sulla resistenza alla trazione dei compositi fabbricati rispetto al provino con sola matrice

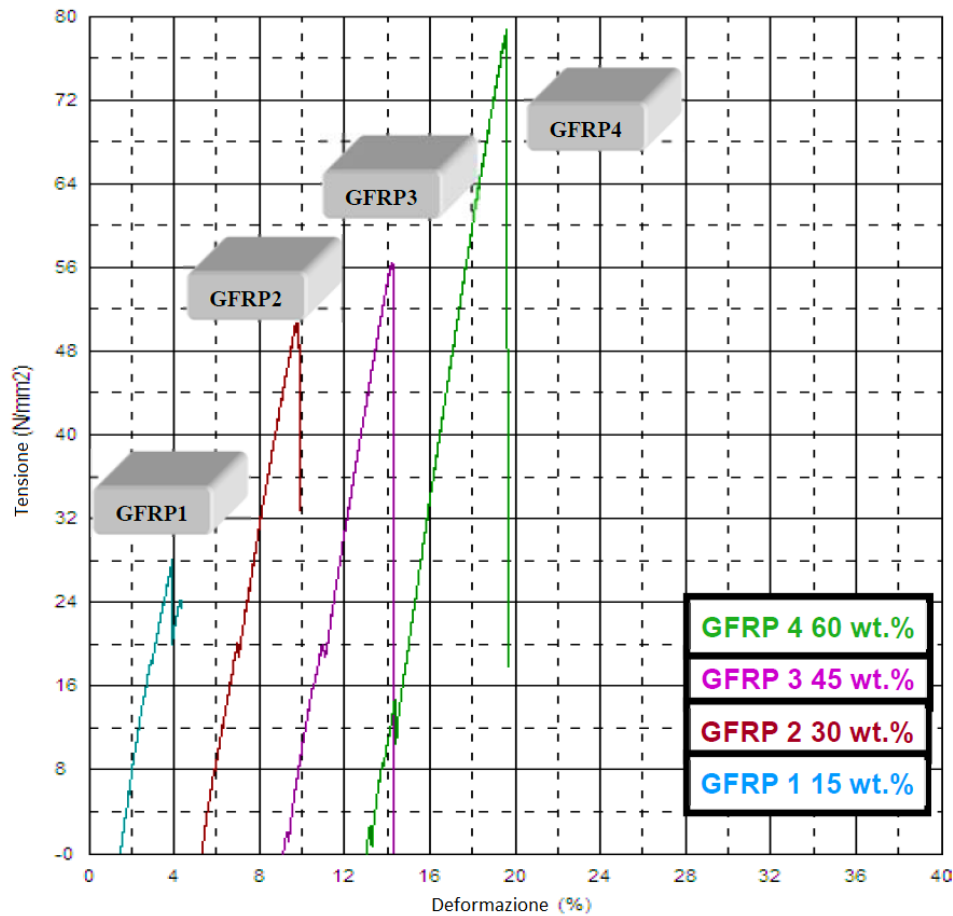


Figura 12: Variazione della resistenza alla trazione con il rapporto della fibra di vetro dal 15% in peso, al 60%. [28]

Come per le fibre di carbonio e i relativi compositi CFR, anche in questo caso esiste in realtà una percentuale di fibre ottimale per massimizzare il miglioramento delle proprietà meccaniche dei compositi. Verrà analizzato come questa percentuale incida su di esse nel paragrafo 3.2.1, nell'ambito delle fibre naturali.

I valori massimi ottenibili per i compositi rinforzati in fibre di vetro, in base a quanto riportato in letteratura confrontando numerosi studi, si attestano intorno ai $100 \div 120 \text{ MPa}$ per quanto riguarda la tensione di rottura a trazione, mentre si può arrivare fino a $40 \div 50 \text{ GPa}$ per quanto riguarda il modulo elastico longitudinale. [31]

2.3 Confronto compositi CFR (Carbon Fiber Reinforced) e GFR (Glass Fiber Reinforced)

L'Istituto per Formazione di Polimeri di Dresda insieme alla Scuola delle Scienze Applicate di Singapore [29] ha nel 2000 confrontato risultati su prove a trazione di compositi a matrice di polipropilene (PP) rinforzati con fibre corte di carbonio (SCF) e fibre corte di vetro (SGF) a diversa percentuale.

Come detto precedentemente il processo di formatura dei campioni è anch'esso una componente importante per la determinazione delle proprietà meccaniche dei compositi, che quindi possono dare risultati differenti se formati da laboratori e condizioni diversi. Questo studio ha potuto tuttavia mettere a confronto fibre differenti proprio attuando il medesimo processo di formazione. In Tabella 8 sono riportati i valori delle proprietà meccaniche dei componenti base dei compositi prima della formazione.

| Materiali | Tensione a rottura(MPa) | Modulo di Young (GPa) | Densità (g/cm ³) | Diametro (μm) |
|-------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------|---------------|
| Fibra di vetro | 1956 ^a | 78.51 ^a | 2.55 | 13.8 |
| Fibra di carbonio | 3950 ^a | 238 ^a | 1.77 | 7.5 |
| Polipropilene | 31.6 | 1.30 | 0.903 | |

^a Lunghezza test = 50 mm.

Tabella 8: Proprietà meccaniche e fisiche dei materiali a 23°C.

In Figura 13 viene riportato il grafico tensione deformazione testato sulla matrice di PP puro. Si noti come il materiale risulti estremamente duttile con deformazione a rottura del 487% rispetto alla dimensione originale.

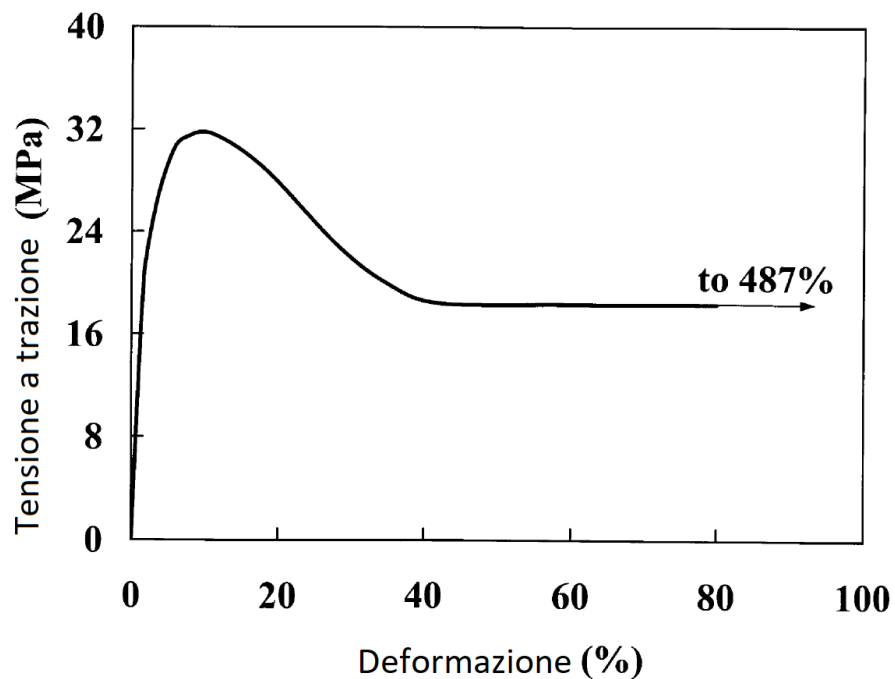


Figura 13: Tipica curva sforzo-deformazione di trazione per il materiale a matrice PP puro.

I risultati ottenuti dalle prove di trazione confermano quanto detto finora riguardo la superiorità in termini di prestazioni delle CF sulle GF.

In Figura 14 sono riportate le curve tensione deformazione per i compositi in fibra di carbonio e in vetro, entrambi con percentuali di fibre variabili dall'8% al 25% sul volume totale del provino. Si osserva che all'aumentare della percentuale di fibre per entrambi si abbia il classico comportamento più rigido e fragile con deformazioni a rottura sempre minori, ma per i compositi in fibra al carbonio questo risultato appaia, come atteso, più accentuato e con valori raggiunti di tensione a rottura più elevati.

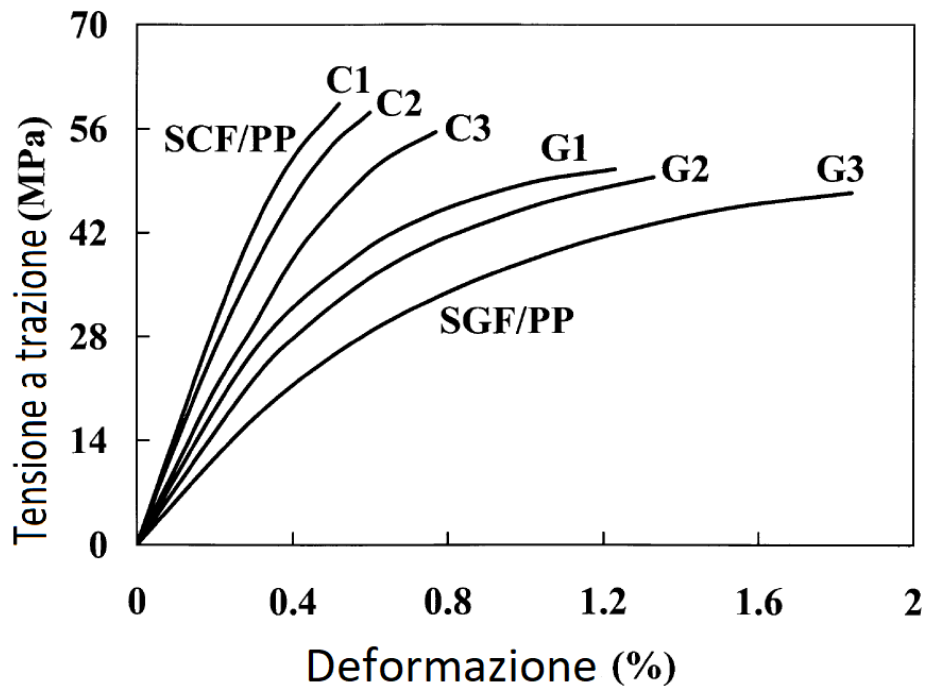


Figura 14: Curve di tensione-deformazione per compositi SGF/PP e SCF/PP.

C = Fibra di Carbonio, G = Fibra di Vetro;

1: 25% Vol. Fibre, 2: 16% Vol. Fibre, 3: 8% Vol. Fibre.

In Figura 15 vengono messi a confronti la tensione di rottura a trazione per compositi SCF/PP e SGF/PP e sebbene abbiano entrambi un andamento similmente crescente all'aumentare del volume di fibre (come previsto), si osserva anche come le prestazioni delle fibre al carbonio siano nettamente superiori rispetto a quelle in vetro, con valori circa 1,2 volta maggiori di Tensione a rottura.

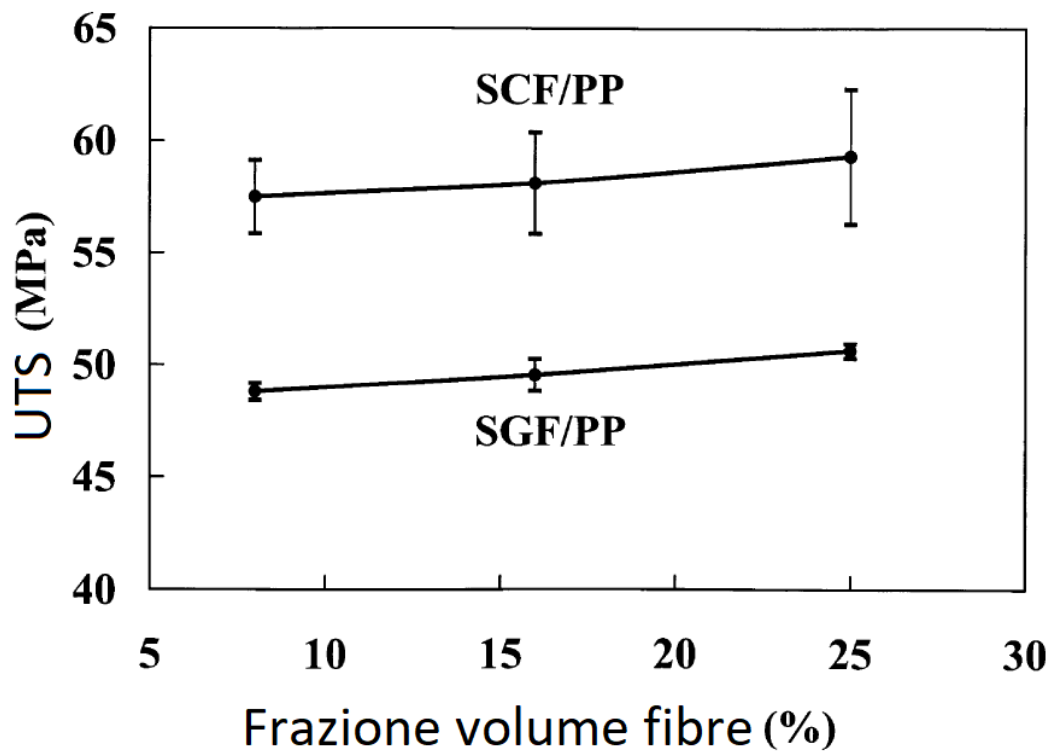


Figura 15: Carico di rottura rispetto alla frazione di volume di fibra per SGF/PP e compositi SCF/PP.

Nelle Figura 16 e 17 sono riportati infine gli andamenti del modulo elastico e della deformazione % a rottura per entrambe le tipologie di compositi, valutate anch'esse a diverse percentuali di fibre. Come previsto al crescere delle fibre si ha un aumento del modulo elastico (anche qui per i compositi in CF con valori fino a circa 1,75 volte maggiori rispetto alle GF) e una riduzione della deformazione massima (materiali meno duttili, come atteso).

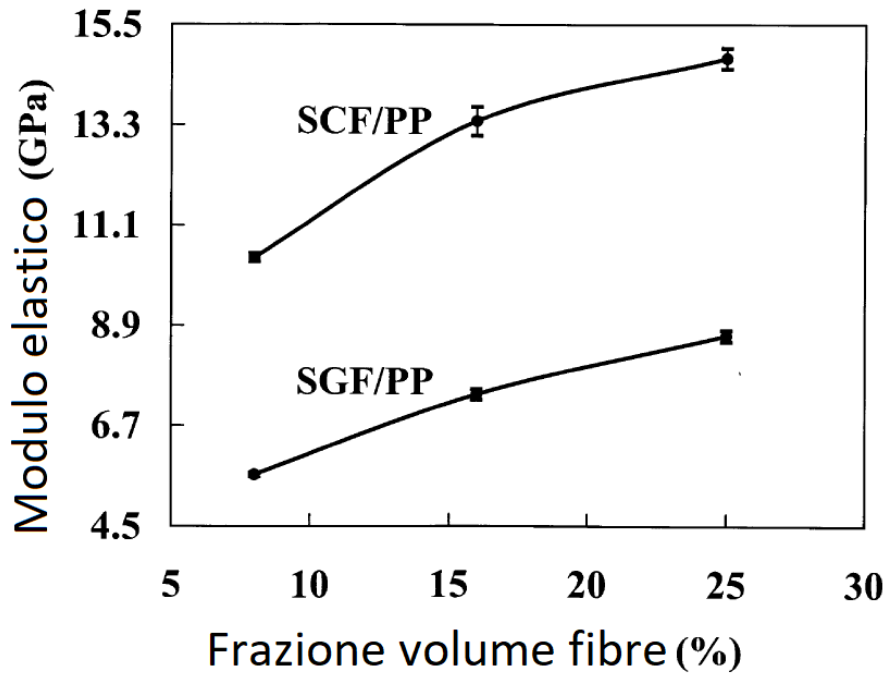


Figura 16: Modulo elastico rispetto alla frazione di volume della fibra per compositi SGF/PP e SCF/PP.

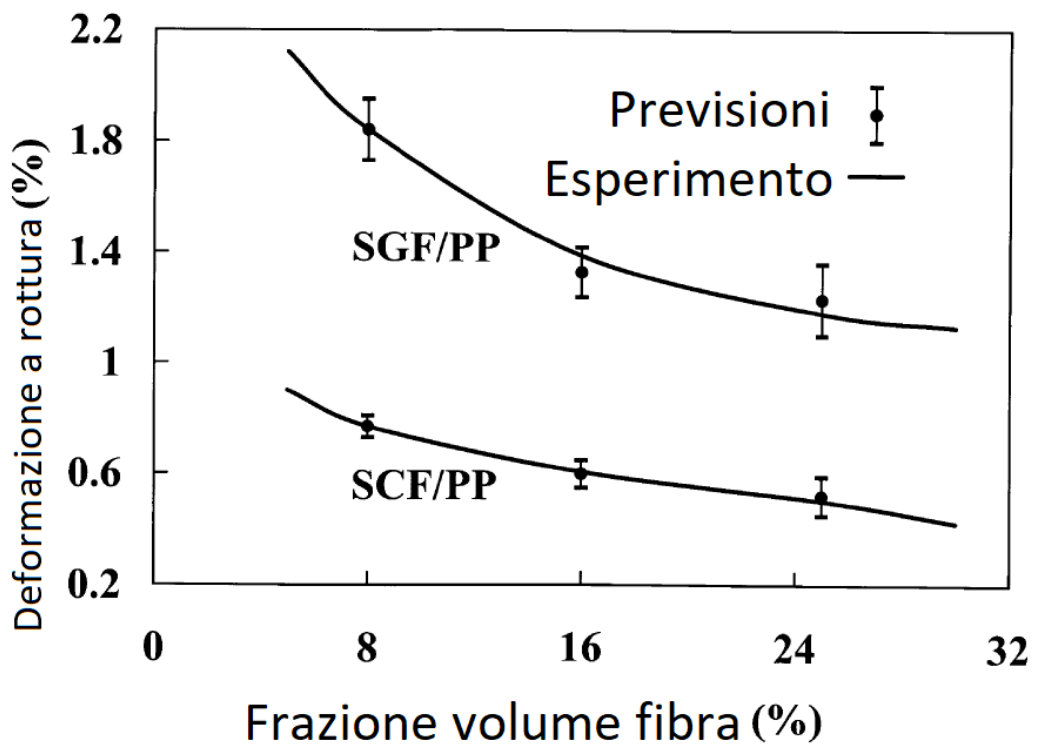


Figura 17: Deformazione di rottura del composito rispetto al volume di fibra.

Gli andamenti seguono le curve attese, ma evidenziano la differenza di prestazioni ottenibili a parità di matrice e percentuale di fibre tra i compositi formati con CF e GF.

In linea generale si può quindi concludere che per applicazioni che richiedano un'alta resistenza a trazione ($\sigma > 300MPa$) sicuramente le CF risultino le più indicate come rinforzo nei compositi, ma con il limite della loro estrema fragilità (deve essere richiesta una bassa deformazione).

Dall'altra parte compositi rinforzate con fibre di vetro offrono comunque ottime prestazioni a trazione (fino a $100 \div 120MPa$), una maggior duttilità e un minor costo.

CAPITOLO 3

FIBRE NATURALI

Le fibre sintetiche, sebbene caratterizzate da un'elevata resistenza meccanica, presentano anche un impatto ambientale rilevante, specialmente per quanto riguarda il rilascio di microplastiche nell'atmosfera durante la produzione, l'utilizzo e lo smaltimento [36]. I compositi realizzati con materiali naturali stanno diventando per questo sempre più di interesse in quanto alternativa maggiormente eco-sostenibile rispetto ai polimeri tradizionali. Nonostante i vantaggi, tuttavia, essi presentano ancora alcune limitazioni tecniche, come la scarsa adesione tra le fibre e la matrice, l'elevato assorbimento di umidità e prestazioni meccaniche inferiori rispetto ai materiali convenzionali.

La ricerca scientifica si sta concentrando, specialmente negli ultimi decenni, sull'identificazione di nuovi processi e trattamenti per migliorare le proprietà dei compositi a base naturale (fibra vegetale o animale) al fine di espanderne le applicazioni. Lo sviluppo di nuove matrici polimeriche *bio-based* sta aprendo inoltre la strada alla creazione di materiali ad alte prestazioni con polimeri completamente biodegradabili e rinnovabili.

Il settore dei compositi verdi è, come detto, in rapida espansione nel mercato globale in vari settori quali aerospaziale, automotive, packaging e edilizia.

Negli ultimi anni sono state scoperte e utilizzate sempre più risorse vegetali che si sono dimostrate forti, leggere ed economiche, oltre che rinnovabili, che possono diventare un'alternativa valida alle costose fibre sintetiche (ad esempio, fibra di vetro e carbonio) quando non è richiesto un livello di prestazione d'eccellenza.

È inoltre da considerare che spesso nei paesi in via di sviluppo con comunità rurali vi è l'impossibilità di accedere a determinate fonti di materia prima quali le fibre in carbonio o vetro, vedendosi quindi costretti a coltivare le colture industriali necessarie affinché le NFR (Natural Fiber Reinforcement = Fibre Naturali di Rinforzo) vengano utilizzate per produrre materiali da costruzione. Ciò ha permesso e consente ancora a queste nazioni di affrontare da sole problemi quali costruzione

di immobili, disoccupazione e pressioni economiche, senza bisogno di assistenza da altri paesi, incrementando così la propria economia e autosufficienza.

L'utilizzo e lo smaltimento delle costruzioni composite tipiche, che sono spesso costruite con fibre di carbonio o di vetro, stanno diventando fattori di enorme rilievo poiché la consapevolezza ambientale e le restrizioni legali in tale ambito aumentano.

Tornando al punto di vista prestazionale, la natura idrofila delle fibre naturali può però provocare il rigonfiamento delle fibre stesse se poste in ambiente umido, con la formazione di vuoti all'interfaccia tra matrice e fibra e conseguenti danneggiamenti, portando a perdita di proprietà meccaniche dei compositi preparati utilizzandole. È fondamentale per questo studiare ed utilizzare tecniche adeguate per produrre compositi a fibra naturale con materie prime di alta qualità.

Le fibre naturali sono prodotte da fonti vegetali, animali o minerali: le piante fibrose sono abbondantemente disponibili nelle colture agricole e nelle aree tropicali e le fibre vegetali che ne derivano sono composte principalmente da cellulosa, al contrario delle fibre animali, composte principalmente da proteine.

Le fibre vegetali si classificano in fonti primarie, ovvero fibre prodotte come sottoprodotti di altri ad uso industriale (ad esempio, cibo, mangimi e carburante), e fonti secondarie, prodotte come scarti derivanti dai processi di produzione.

Esistono otto principali tipi di fibre vegetali [15]:

- Fibre di corteccia (juta, ramiè, lino, rattan, soia, canapa, vite, banana e kenaf), raccolte dalla pelle e dalla corteccia attorno allo stelo della pianta;
- Fibre di foglie (abaca, banana, sisal e ananas), raccolte dalle foglie;
- Fibre di semi (cotone, cocco e kapok), raccolte dai semi e dai gusci dei semi;
- Fibre di erba (mais, grano, bambù, orzo e riso);
- Fibre di cuore (stelo di mais e grano), raccolte dagli steli delle piante;
- Fibre di pasta di legno;
- Fibre di radice (luffa, rutabaga e cassava);
- Fibre di frutto (borassus, tamarindo, banana e cocco).

Esistono invece principalmente tre tipi di fibre animali:

- Pelo animale;
- Fibra aviaria;
- Fibra di seta.

Le fibre del pelo animale (lana o pelo) sono prelevate da mammiferi e animali pelosi (ad esempio, pecore, capre, alpacche e cavalli), le fibre di seta sono prelevate dalla saliva essiccata di insetti durante la preparazione dei loro bozzoli, mentre le fibre aviarie sono prelevate dalle piume degli uccelli.

È chiaro come nel rispetto dell'ecosostenibilità del processo e dal punto di vista etico queste fibre siano più impattanti negativamente rispetto a quelle vegetali.

In Tabella 9 sono riportati i componenti chimici delle fibre vegetali essiccate più utilizzate nell'industria, con la relativa quantità media (in peso %) delle loro composizioni di cellulosa, emicellulosa, lignina e cere (i componenti principali di esse).

Le fibre cellulosiche ed emi-cellulosiche hanno una natura idrofila (assorbimento di umidità) se non vengono pre-trattate (vedi paragrafo 3.1) e il contenuto di umidità assorbita dalle fibre può influenzare negativamente, come detto, il comportamento meccanico dei compositi. Sarà proprio questo uno dei punti chiave di questo studio, in cui si analizzerà il comportamento idrofilo di varie fibre naturali, in relazione alla degradazione delle proprietà meccaniche derivate da ciò.

| Fibra | Cellulose (wt%) | Emicellulosa (wt%) | Lignina (wt%) | Cere (wt%) |
|-------------|-----------------|--------------------|---------------|------------|
| Abaca | 56–63 | 20–25 | 7–9 | 3 |
| Coir | 32–43 | 0.15–0.25 | 40–45 | – |
| Cotton | 85–90 | 5.7 | – | 0.6 |
| Flax | 71 | 18.6–20.6 | 2.2 | 1.5 |
| Jute | 61–71 | 14–20 | 12–13 | 0.5 |
| Kapok | 64 | 23 | – | – |
| Kenaf | 72 | 20.3 | 9 | – |
| Bamboo | 26–43 | 30 | 21–31 | – |
| Hemp | 68 | 15 | 10 | 0.8 |
| Pina | 81 | – | 12.7 | – |
| Ramie | 68.6–76.2 | 13–16 | 0.6–0.7 | 0.3 |
| Sisal | 65 | 12 | 9.9 | 2 |
| Bagasse | 55.2 | 16.8 | 25.3 | – |
| Oil palm | 65 | – | 29 | – |
| Curaua | 73.6 | 9.9 | 7.5 | – |
| Wheat straw | 38–45 | 15–31 | 12–20 | – |
| Rice straw | 41–57 | 33 | 8–19 | 8–38 |
| Rice husk | 35–45 | 19–25 | 20 | 14–17 |

Tabella 9: Composizione chimica delle fibre vegetali più utilizzate. [15]

Per sottolineare l'importanza della composizione biochimica delle varie fibre vegetali nell'assorbimento di acqua, la Tabella 10 mostra la quantità di umidità di equilibrio di diversi tipi di fibre naturali quando esposte all'umidità relativa ambiente (RH) del 65% a temperatura di 21 °C.

Si noti che in generale un'alta percentuale di componenti cellulose/emicellulose sia direttamente correlata ad un alto livello di assorbimento di umidità a saturazione.

| Fibra | Contenuto d'umidità (wt%) |
|---------|---------------------------|
| Abaca | 15 |
| Coir | 10 |
| Flax | 7 |
| Jute | 12 |
| Bamboo | 8.9 |
| Hemp | 9 |
| Pina | 13 |
| Ramie | 9 |
| Sisal | 11 |
| Bagasse | 8.8 |

Tabella 10: quantità di umidità di equilibrio di alcune fibre naturali all'umidità ambientale relativa (RH) del 65% e temperatura di 21 °C. [15]

3.1 Trattamenti superficiali delle fibre naturali

L'elevata sensibilità delle fibre naturali all'umidità può provocare, in caso di assorbimento eccessivo, delaminazione tra i vari strati nei compositi laminati o provocare un distacco tra la matrice e la fibra, riducendo in ogni caso gravemente le proprietà meccaniche del composito. Questo è dovuto alla presenza di componenti cellulosiche e non (pectina, lignina ed emicellulosa) che rendono le fibre naturali polari e idrofile, creando condizioni ottimali per l'assorbimento dell'acqua. Nel Capitolo 5 verranno definiti i meccanismi che entrano in azione durante l'assorbimento e si discuterà dei danni provocati e di come poterli prevenire.

Le condizioni ambientali, le condizioni di lavorazione e produzione dei filati possono inoltre influenzare le prestazioni delle fibre naturali che li compongono.

Le prestazioni e le proprietà delle fibre naturali possono variare in ogni stagione di raccolta e persino nella stessa popolazione di coltivazione, ma i problemi legati al loro utilizzo possono essere spesso risolti tramite modifiche fisiche e chimiche superficiali:

- Le modifiche fisiche sulle fibre naturali migliorano l'adesione meccanica tra la fibra e la matrice, migliorando l'interfaccia senza cambiare le proprietà chimiche delle fibre stesse, ma andando unicamente a modificare le proprietà superficiali. I metodi di trattamento fisico includono trattamenti corona, al plasma, ultravioletti (UV), battitura delle fibre e trattamento termico. Da uno studio sui materiali compositi ibridi del 2010, Wu et al. [61] hanno notato che una superficie più ruvida della fibra potrebbe garantire un migliore legame con la matrice (aumentando la bagnabilità della fibra e incrementando la superficie di contatto), con conseguente riduzione del distacco fibra-matrice.
- Le modifiche chimiche, invece, permettono di migliorare l'adesione tra la matrice e le fibre naturali tramite reazioni chimiche.

In uno studio del 2015 pubblicato dall'International Journal of Modern Physics [62], è stato dimostrato che tramite trattamenti superficiali è possibile incrementare l'energia superficiale dei due costituenti nel laminato composito (fibra e matrice), influenzandone il livello di inter-adesione. Un metodo per stimare l'energia superficiale consiste nel considerare che essa sia collegata all'angolo di adesione tra la superficie stessa e una goccia di liquido poggiata su di essa (in questo caso acqua distillata) di volume, purezza e temperatura controllati, tramite l'equazione di Young applicata al metodo Kaelble–Owens–Wendt [104]. Secondo tale metodo di stima, maggiori angoli di contatto corrispondono a minori energie superficiali, quindi con i trattamenti si dimostra che l'angolo di contatto tra liquido e superficie diminuisca. È tuttavia estremamente complicato ottenere risultati affidabili, data l'alta specificità dei test che devono seguire limiti rigorosi.

Vengono di seguito citati i metodi di trattamento chimico più comunemente utilizzati, alcuni ripresi nel Capitolo 5 (nel quale verranno analizzati in merito alla riduzione della capacità di assorbire umidità):

- **Trattamento Alcalino:** Il trattamento alcalino è uno dei metodi più utilizzati in quanto semplice, economico ed efficace, per modificare la struttura molecolare cellulosica delle fibre naturali usando una soluzione acquosa con idrossido di sodio (NaOH). È opportuno fare attenzione alla concentrazione

di alcali, che se sovradosata può causare desquamazione della superficie fibrosa peggiorando drasticamente le proprietà della fibra.

L'azione dell'NaOH rimuove infatti lignina ed emicellulosa dalle fibre naturali pulendo la superficie di esse (Figura 19), facendo sì che si riallineino in strutture semi-cristalline più robuste, e causa fibrillazione (scissione della fibra in fibrille lungo la direzione assiale), aumentando la superficie specifica delle fibre e riducendone il diametro, con un aumento delle proprietà meccaniche, come citato nel Capitolo 1. Nel 2020 è stato studiato [79] l'effetto sulle proprietà di trazione di compositi PLA/PALF/CF (PLA + fibre di ananas + fibre di cocco) in varie percentuali di fibre e per ogni provino si sono riscontrati miglioramenti nella resistenza a trazione, con incrementi del 112.3% per la composizione con maggior percentuale di CF e del 136.55% per composizione di fibre equamente spartita tra fibre di cocco e ananas.

Si osserva questo risultato anche nelle Figure 18a e 18b, in cui si nota un evidente miglioramento delle resistenze a flessione e trazione per i campioni trattati rispetto a quelli non trattati, per tutti i tipi di fibra vegetale (Figura 18b).

Si noti infine come in figura 18a vi sia un valore, come detto, ottimale in quanto a percentuale di NaOH, in quanto si nota un picco di resistenza sia a trazione che a flessione per NaOH 4%, con decrescita per valori maggiori.

Nel Capitolo 5 verrà analizzato questo metodo in merito all'assorbimento di umidità da parte di fibre naturali e verrà ridiscussa anche la questione riguardante la percentuale ottimale di alcali per il trattamento.

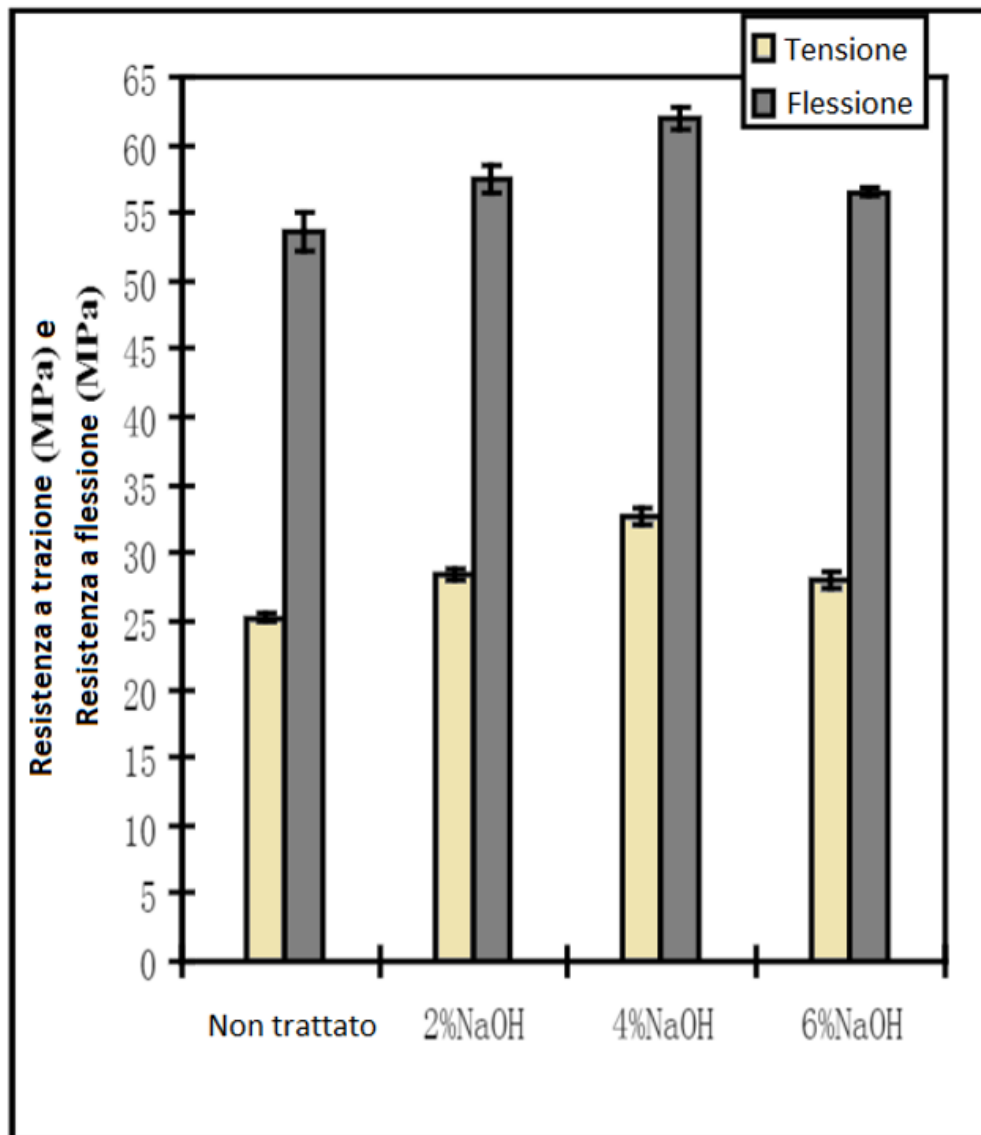


Figura 18a: Resistenza a trazione e flessione di un composito a base di propilene rinforzato con fibre di canapa non trattato e dopo trattamento con alcali al 2%, 4% e 6%. [18]

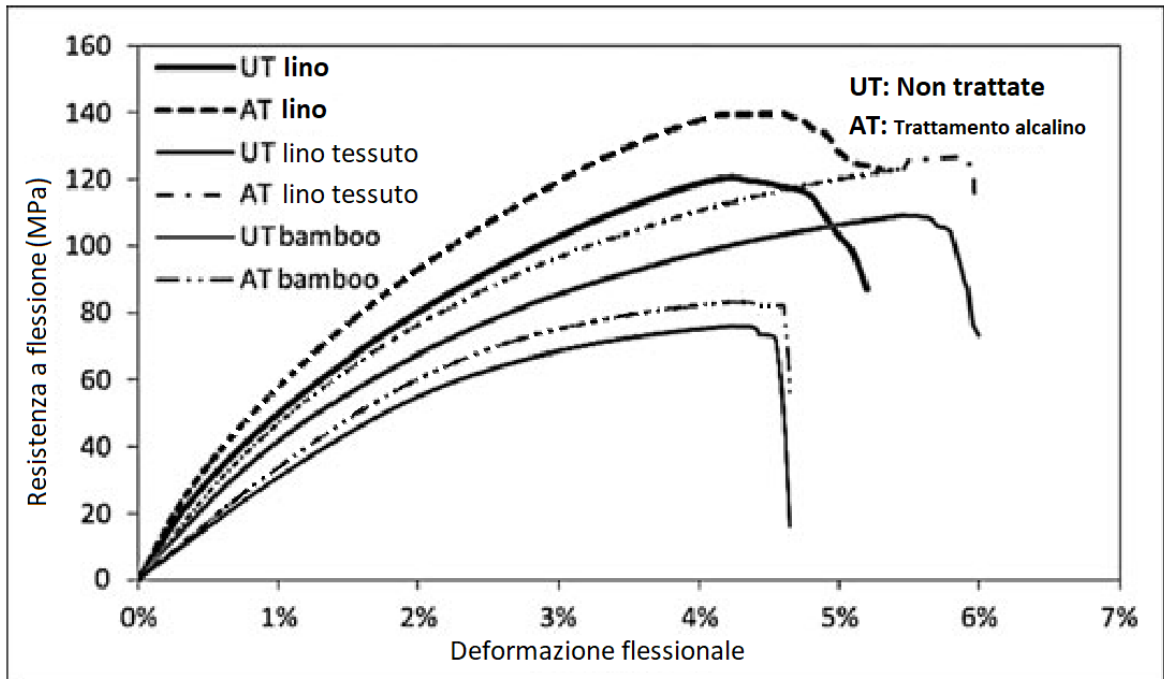


Figura 18b: Incremento proprietà meccaniche di flessione per compositi in fibra di bamboo e lino dopo trattamento alcalino. [53]

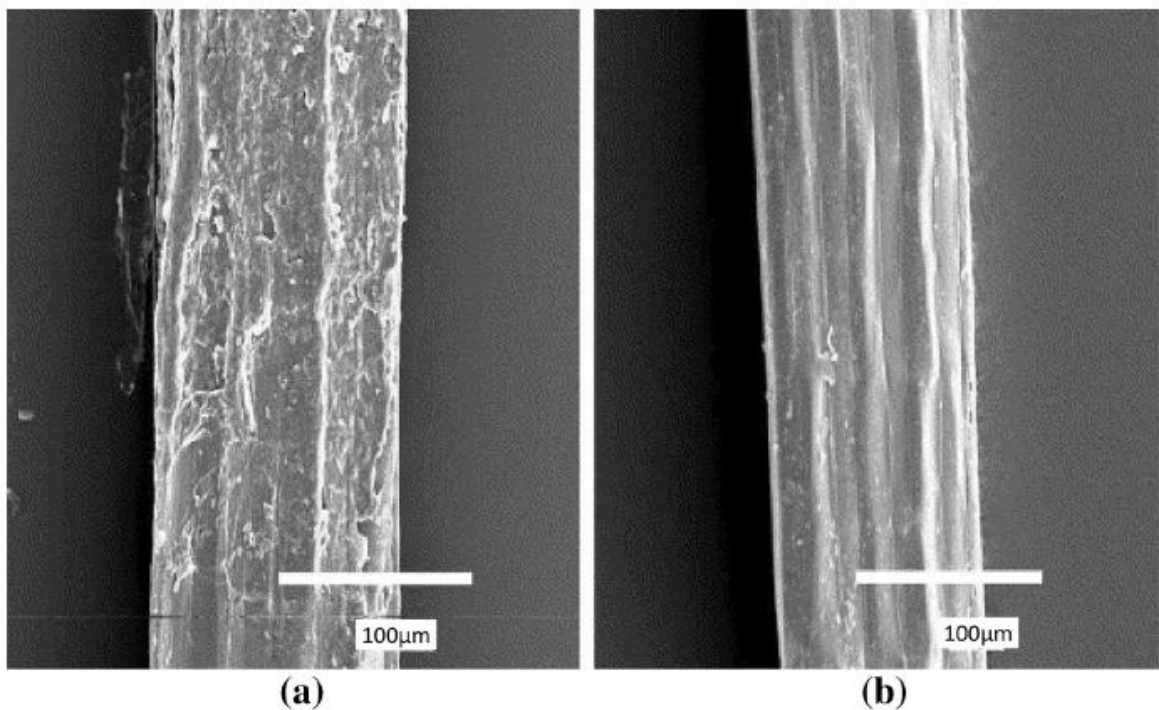


Figura 19: Micrografia SEM di vista longitudinale di una fibra di kenaf (a) non trattata e (b) trattata con metodo alcalino al 6% [17]

- Trattamento con Silani: gli agenti di accoppiamento con silani riempiono i micro-pori presenti sulla superficie delle fibre naturali e, così facendo, rafforzano l'adesione interfacciale chimica tra la superficie della fibra e la matrice formando un legame tramite un ponte di silossano. Si è verificato che questo trattamento migliora la resistenza alla trazione delle fibre maggiormente rispetto al trattamento alcalino. In Figura 20 si può osservare come all'aumentare della percentuale di silani la superficie risulti molto più omogenea se analizzata al SEM.

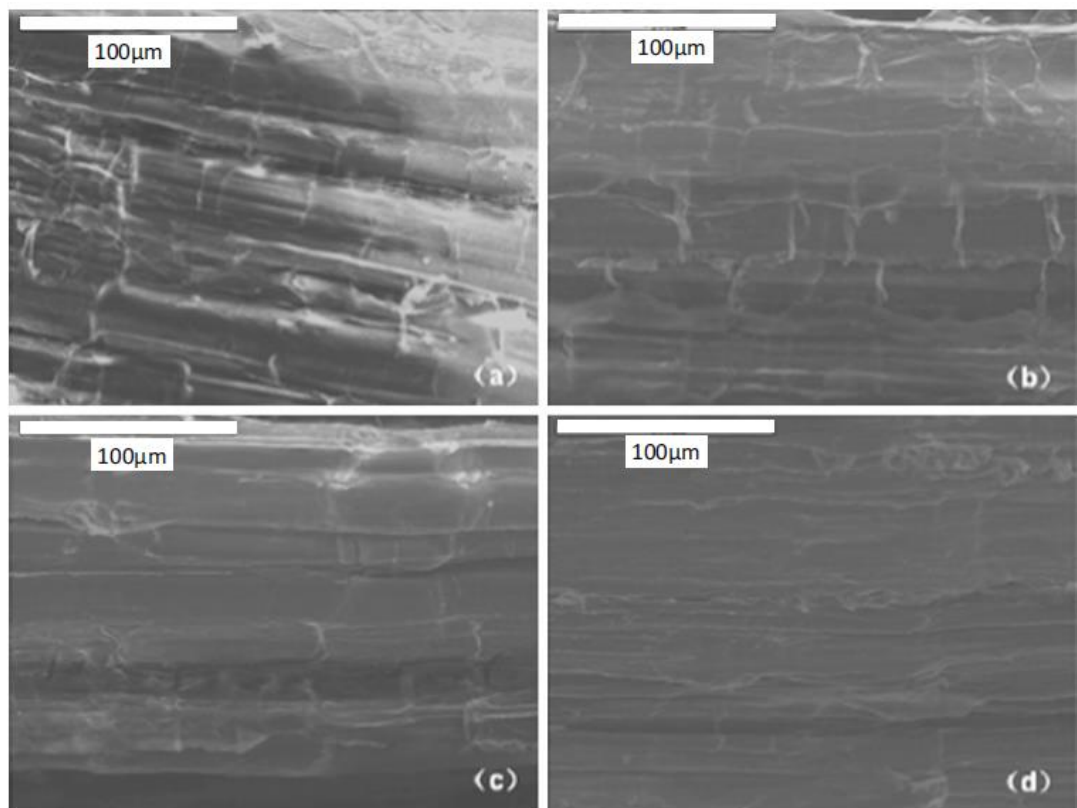


Figura 20: micrografia SEM di superfici di fibra di canapa (a) non trattata, trattata al (b) 2%, (c) 4% e (d) 6% con silani. [18]

Nella Tabella 11 seguente vengono raccolti i risultati di numerosi studi su trattamenti alcalini e con silani, e rispettivi risultati, su varie tipologie di fibre naturali. Si può osservare che per entrambi vi siano numerosi vantaggi dal punto di vista delle proprietà meccaniche.

| Compositi a Matrice Fibrosa | Tipo di Trattamento Applicato | Proprietà Risultanti |
|--|--|--|
| Compositi rinforzati con fibre di abaca | Trattamento alcalino con NaOH 5% | UTS: ~ + 8% ST: +32% |
| Compositi polimerici rinforzati con fibre di cocco | Trattamento alcalino con NaOH 5% a 20°C per 30 minuti | UTS: +17,8% FT: +16,7% |
| Resina benzossazina rinforzata con fibre di alfa | Trattamento alcalino con NaOH 5% per 5 ore | D: +29% FT: +37% E: +10% |
| Compositi ibridi fenolici rinforzati con fibre di olio di palma/bagassa | Trattamento con silano 2% + 4% H ₂ O ₂ | UTS: +56% FT: +120% |
| Composito naturale rinforzato con fibre di Acacia Tortilis | Trattamento alcalino con NaOH 10% | UTS: +27,5% |
| Composito polimerico ibrido rinforzato con fibre di lino/banana/scarti di foglie di tè | Trattamento alcalino con NaOH 5% per 12 ore a 27°C | UTS: +7% FT: +5% |
| Composito epossidico + fibre corteccia Mutingia Calabura | Trattamento alcalino NaOH 5%. Trattamento con silano | UTS: +37,75% NaOH UTS: +28,92% Silani |

Tabella 11: Risultati sulle proprietà meccaniche dei trattamenti alcalini e al silano per diversi compositi naturali. (UTS = Resistenza a trazione, ST = Resistenza al taglio, FT = Resistenza alla flessione, D = Durezza, E = Modulo di Young). [105]

- **Trattamento di Acetilazione:** Nella acetilazione, vengono utilizzati catalizzatori acidi per legare gruppi acetilici alla struttura cellulare delle fibre, eliminando le cere e le cuticole dalla superficie rendendola molto più omogenea e liscia e riducendo l'assorbimento di umidità fino al 50%. Migliora

inoltre l'efficienza nel trasferimento delle tensioni applicate fino al 25 %, con un grado di acetilazione ottimale riscontrato del 18%. [15] [19]

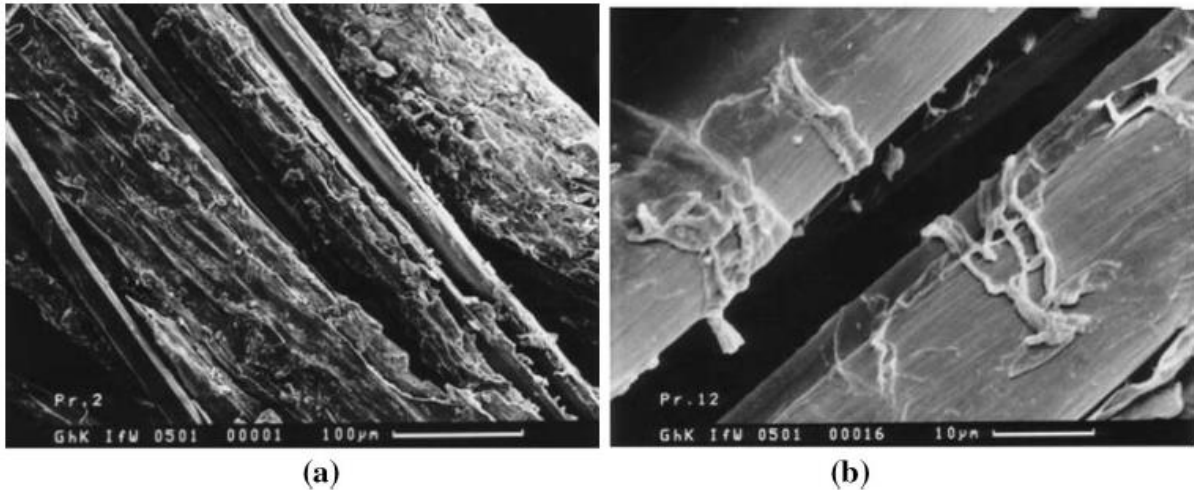


Figura 21: Micrografia SEM di fibre di lino (a) non trattate e (b) trattate con 18% acetilazione [19]

3.2 Proprietà meccaniche dei compositi rinforzati con fibre naturali

Sebbene le proprietà dei compositi naturali siano generalmente inferiori meccanicamente rispetto alla controparte sintetica, le proprietà a trazione risultano simili in quanto ad andamento e dipendenza dalle fibre, essendo fortemente influenzate dalla frazione volumetrica di fibra nella matrice.

È generalmente vero che un aumento della frazione volumetrica di fibra, fino a un valore ottimale, permetta al carico di essere distribuito tra un maggior numero di fibre e alla matrice di supportare il carico applicato dopo la rottura delle fibre portando a una maggiore resistenza a trazione del composito. Si riscontrano tuttavia, a volte, variazioni e tendenze irregolari nelle proprietà di trazione dei compositi (specialmente naturali) che possono essere attribuite a vari fattori come l'incompatibilità tra fibre e matrice, la degradazione delle fibre e processi di produzione non adeguati [20]. L'accuratezza nella preparazione e nell'applicazione

dei trattamenti ai compositi ricopre quindi un ruolo di primaria attenzione per la buona riuscita del prodotto finale.

La presenza della fibra dona comunque resistenza alla matrice in cui è dispersa come, in Figura 22, si può osservare in un paragone diretto tra una prova di trazione a provini formati di resina epossidica pura e composito resina + fibre di juta. Si nota facilmente, infatti, come il carico di rottura a tensione raggiunga valori praticamente doppi rispetto al caso di 0% WF (Weight of Fiber).

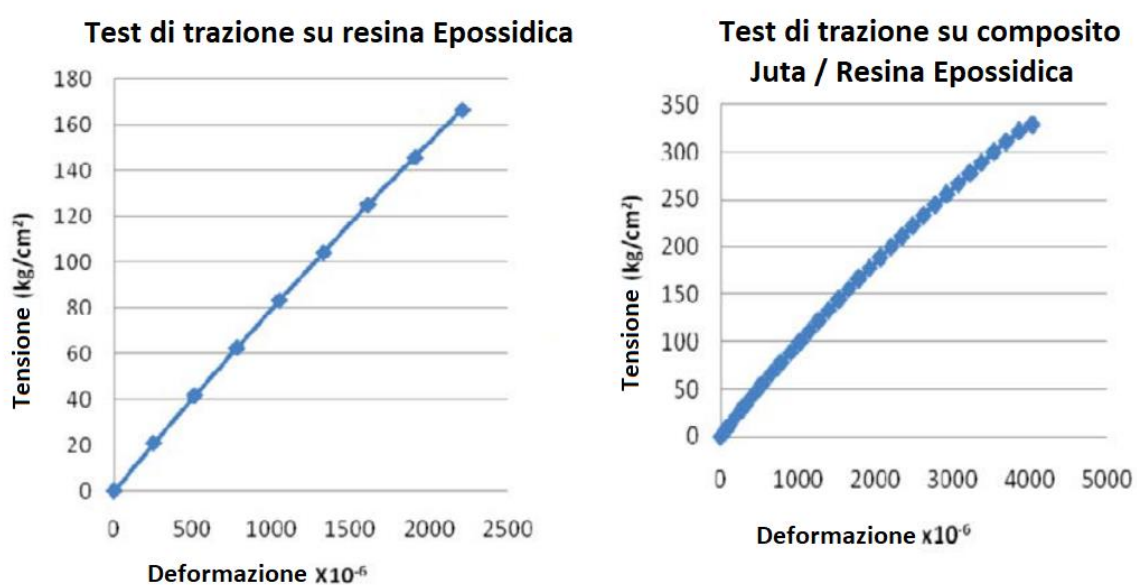


Figura 22: Grafici tensione – deformazione di resina epossidica pura e composito con aggiunta di fibra di Juta. [24]

Le proprietà meccaniche acquisite dai compositi dipendono, ovviamente, dalle proprietà delle singole fibre utilizzate, per questo viene riportata di seguito una tabella contenente valori relativi a tensione di rottura a trazione, modulo elastico e deformazione a rottura di alcune tipologie di fibre naturali, raccolte da numerosi studi in letteratura.

| Fibra | Resistenza a tensione (MPa) | Modulo elastico (GPa) | Deformazione (%) |
|----------|-----------------------------|-----------------------|------------------|
| Cotton | 287–800 | 5.5–12.6 | 7–12 |
| Jute | 393–860 | 13–60 | 1.5–1.8 |
| Flax | 345–1500 | 27.6–90 | 2.7–3.2 |
| Hemp | 550–920 | 55–70 | 2–4 |
| Kenaf | 195–666 | 53–66 | 1.3–5.5 |
| Ramie | 400–938 | 61.4–128 | 3.6–3.8 |
| Sisal | 468–790 | 9.4–25 | 2–7 |
| Coir | 135–240 | 4–6 | 15–40 |
| Pulp | 1000 | 40 | 4.4 |
| Pina | 413–1627 | 34.5–82.5 | 1.6 |
| Abaca | 430–760 | 6.2–20 | 1–10 |
| Bamboo | 140–800 | 11–32 | 2.5–3.7 |
| Bagasse | 222–290 | 17–27.1 | 1.1 |
| Banana | 500 | 12 | 1.5–9 |
| Oil Palm | 80–248 | 0.5–3.2 | 17–25 |
| Curaua | 87–1150 | 11.8–96 | 1.3–4.9 |
| Silk | 100–1500 | 5–25 | 15–60 |
| Feather | 100–203 | 3–10 | 6.9 |
| Wool | 50–315 | 2.3–5 | 13.2–35 |

Tabella 12: Comportamento a trazione (Resistenza, modulo elastico e deformazione %) delle fibre naturali più diffuse ed utilizzate. [15] [16] [18] [20] [21]

Come si può notare i valori risultanti oscillano notevolmente in relazione al tipo di fibra analizzata. Per quanto riguarda la resistenza a trazione si può andare da un minimo di soli 50 Mpa per la lana animale (wool) fino a picchi di 1.5 Gpa e oltre con fibre di lino (Flax), seta (Silk) e ananas (Pina). Data la maggior resistenza di questi ultimi, numerosi studi in letteratura sono basati proprio su di essi e verranno in seguito analizzati.

3.2.1 Tensione di rottura a trazione:

Come già anticipato la quantità di fibre apporta miglioramenti per quanto riguarda le prestazioni meccaniche solamente fino ad una determinata percentuale di volume, definita ottimale. In Figura 23a si osserva esattamente quanto descritto: l'influenza del contenuto di fibra (con un valore di picco intorno al 20% Wf) sulla resistenza alla trazione di compositi in polietilene ad alta densità (HDPE) con fibre di lino, realizzati mediante estrusione + stampaggio a iniezione, e in fibra di canapa, realizzati mediante stampaggio a compressione [15].

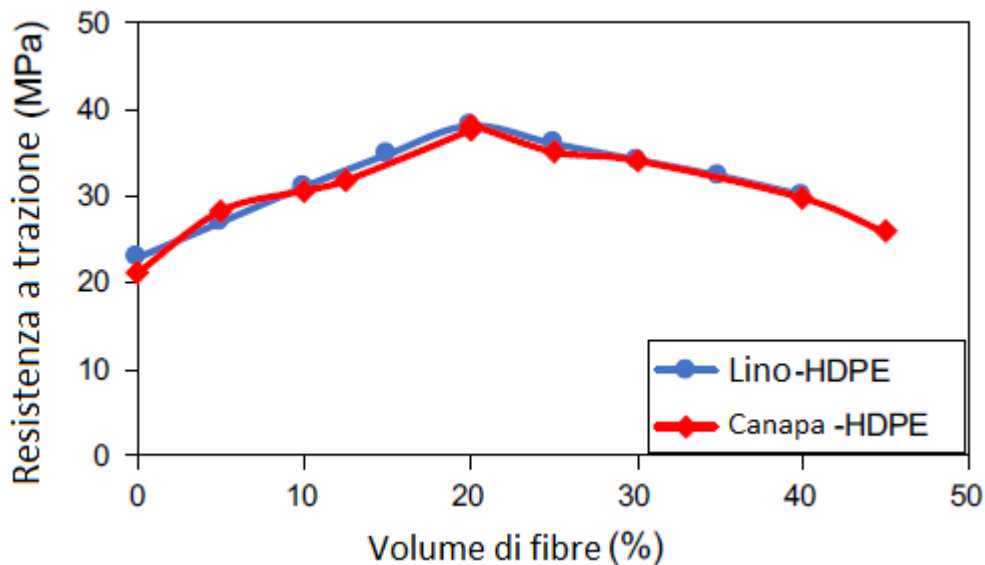


Figura 23a: Effetto del contenuto di fibra sulla resistenza a trazione dei compositi di lino e dei compositi di fibra di canapa/polietilene ad alta densità (HDPE). [15]

Lo stesso andamento si riscontra per tutti i tipi di composito, sia naturali che non, con volumi di fibre che ottimizzano le proprietà meccaniche variabili in base al singolo composito e alla scelta della tipologia di matrice.

Interessante è notare (Figura 23b) come per il medesimo composito si ottengano valori di ottimizzazione del valore di resistenza a trazione per volumi di fibra differenti, se la trazione è applicata lungo l'asse principale delle fibre oppure perpendicolarmente ad esse.

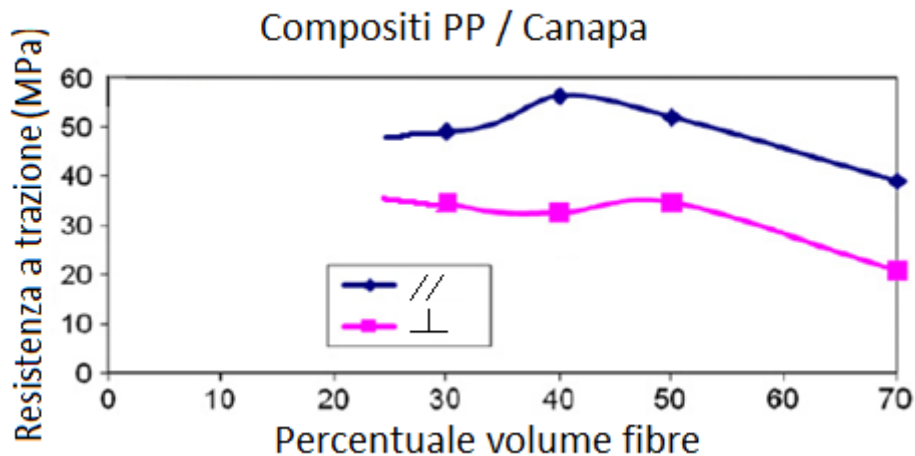


Figura 23b: Effetto del contenuto di fibra sulla resistenza a trazione in direzione assiale e trasversale dei compositi in fibra di canapa/polipropilene. [20]

Il grafico in Figura 23c [20] mostra infine come per fibre di canapa, lino, legno e riso si abbia un picco massimo di resistenza a trazione per un valore di volume in fibre differente per ognuno, ma comunque sempre presente.

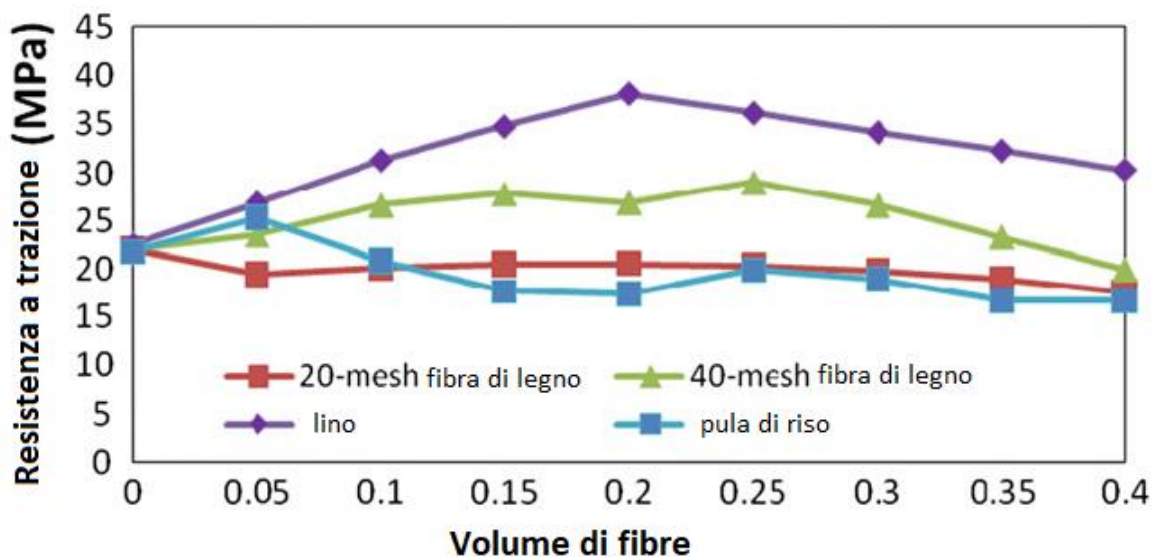


Figura 23c: Effetto del contenuto di fibra sulla resistenza a trazione di compositi HDPE rinforzati con fibra di legno a 20/40 mesh, lino e pula di riso a diverse percentuali sul volume. [20]

Quali sono però i motivi della presenza di un picco massimo nel valore di resistenza a trazione? Le ragioni possono essere principalmente riassunte come segue:

1. Agglomerazione delle fibre / distribuzione non uniforme:

Un'eccessiva quantità di fibre può causare l'aggregazione delle stesse, determinando una dispersione disomogenea all'interno della matrice. Ciò comporta la formazione di regioni con insufficiente matrice polimerica tra i gruppi di fibre, generando punti deboli nel materiale nei quali il carico non viene trasferito efficacemente alle fibre (compito della matrice non soddisfatto), compromettendo quindi la resistenza complessiva del composito.

2. Compromissione dell'adesione Fibra-Matrice:

Con una percentuale troppo alta di fibre, la quantità di matrice disponibile per avvolgere e legare le fibre diminuisce, un po' come accade nel caso di distribuzione non uniforme (punto 1). Questo provoca una scarsa adesione tra fibra e matrice riducendo l'efficienza nel trasferimento del carico alle fibre dalla matrice e riducendo la resistenza a trazione del composito.

3. Aumento della rigidità e riduzione della duttilità:

Un composito con un contenuto di fibre eccessivo diventa estremamente rigido, perdendo la capacità di deformarsi plasticamente. Questo comportamento aumenta la suscettibilità del materiale a cricche e fratture, rendendolo più fragile e potendo ridurre il carico di rottura a trazione in caso di fratture.

4. Problemi di Fabbricazione e Difetti Strutturali:

L'elevata percentuale di fibre complica il processo di fabbricazione del composito, aumentando la probabilità di difetti come vuoti, inclusioni e una distribuzione non uniforme delle fibre. Questi difetti compromettono l'integrità strutturale del composito, portando ancora una volta ad una diminuzione della resistenza a trazione e rotture premature.

In letteratura si evince che il valore massimo raggiungibile di tensione di rottura a trazione, con carico parallelo alla lunghezza delle fibre, per i materiali compositi rinforzati con fibre vegetali sia intorno ai $70 \div 80 \text{ MPa}$, anche se è difficile pensare di poter replicare esattamente un composito analizzato in uno studio specifico a

causa delle numerose variabili durante il processo di produzione dei campioni. In ogni caso si può ottenere un valore di circa 5 ÷ 6 volte inferiore rispetto ai compositi CFR, ma solamente 1.1 ÷ 1.2 volte inferiore rispetto ai compositi GFR. [106]

3.2.2 Modulo elastico:

In numerosi studi viene riportato come il modulo elastico sia direttamente proporzionale alla percentuale di fibre nel composito, oltre all'angolo di inclinazione delle fibrille componenti le singole fibre rispetto alla lunghezza della fibra. Si è dimostrato in particolare per quest'ultima caratteristica che per angoli inferiori (fibrille orientate nella direzione della fibra) la rigidità delle fibre incrementa rispetto a fibrille orientate con angoli maggiori, dipendendo, il modulo elastico, dalla quarta potenza del coseno ($\cos^4 \theta$) dell'angolo tra la direzione della fibra e delle fibrille [111].

La Figura 24 mostra il confronto tra l'influenza del contenuto di fibra sul modulo elastico a trazione di compositi in polietilene ad alta densità (HDPE) con fibre di lino o fibre di canapa [15] e l'andamento sembra confermare quanto appena detto sulla proporzionalità di essi.

Si noti come si abbia infatti un andamento lineare al crescere della percentuale di fibre in volume anche nel grafico in Figura 25, dove vengono confrontati compositi con diversi rinforzi naturali.

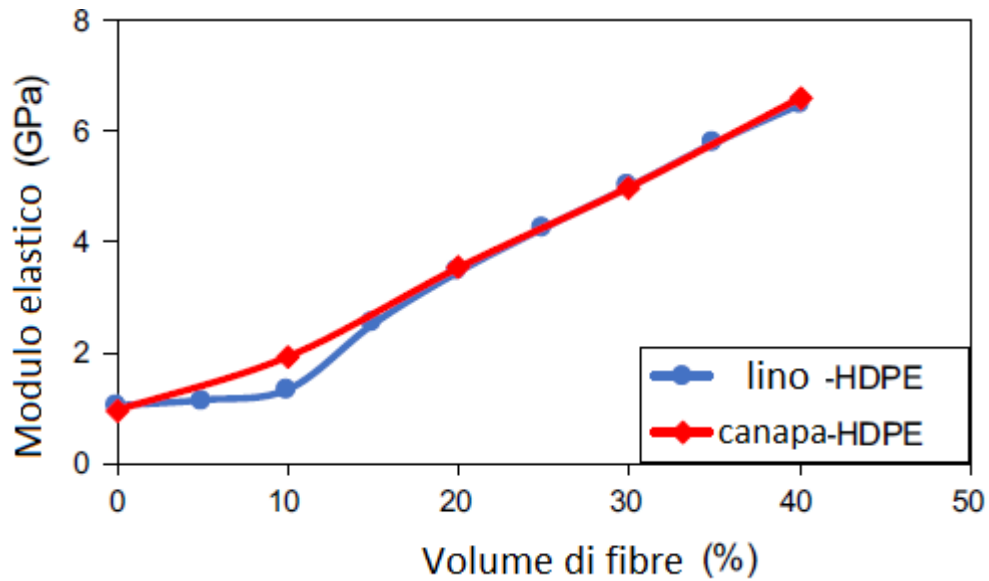


Figura 24: Effetto del contenuto di fibra sul modulo elastico a trazione dei compositi di lino e di fibra di canapa/polietilene ad alta densità (HDPE). [15]

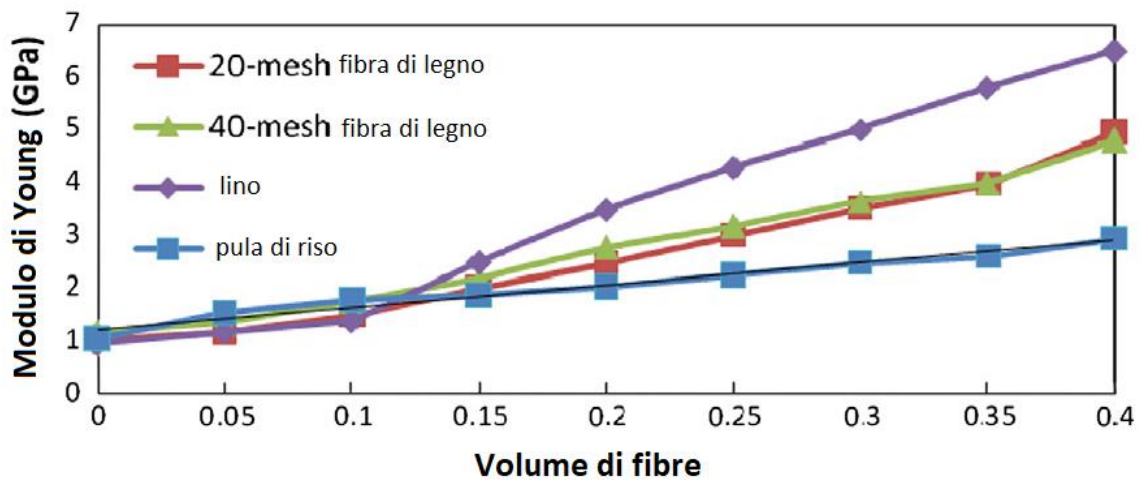


Figura 25: Effetto del contenuto di fibra sul modulo elastico a trazione di compositi HDPE rinforzati con fibra di legno a 20/40 mesh, lino e pula di riso a diverse percentuali sul volume. [20]

In realtà anche in questi casi una volta superato il valore nominale di percentuale di fibre si dovrebbe osservare un calo del modulo elastico, dovuto ai vuoti intralaminari e problemi di adesione tra fibra e matrice. Nei grafici in Figura 24 e 25 non è visibile l'andamento appena descritto per la resistenza a trazione (con un picco

massimo) solamente perché in essi viene analizzata una percentuale di fibre non abbastanza elevata.

Si può apprezzare tuttavia che il valore di modulo elastico possa raggiungere valori fino a 6-7 GPa, un valore lontano da quello ottenibile con compositi con fibre di carbonio, ma già più vicino a quello dei compositi formati da fibre di vetro.

Viene riportato di seguito in Figura 26 l'andamento a percentuali maggiori di fibra in volume per fibre di kenaf e juta, studiato dall'università nazionale di Seoul. Si noti come si possa apprezzare adesso il raggiungimento di un valore ottimale anche nello studio del modulo elastico, come per la rottura a trazione, raggiungendo picchi massimi di circa 1300 Mpa a percentuali di fibra di 30-40% sul volume.

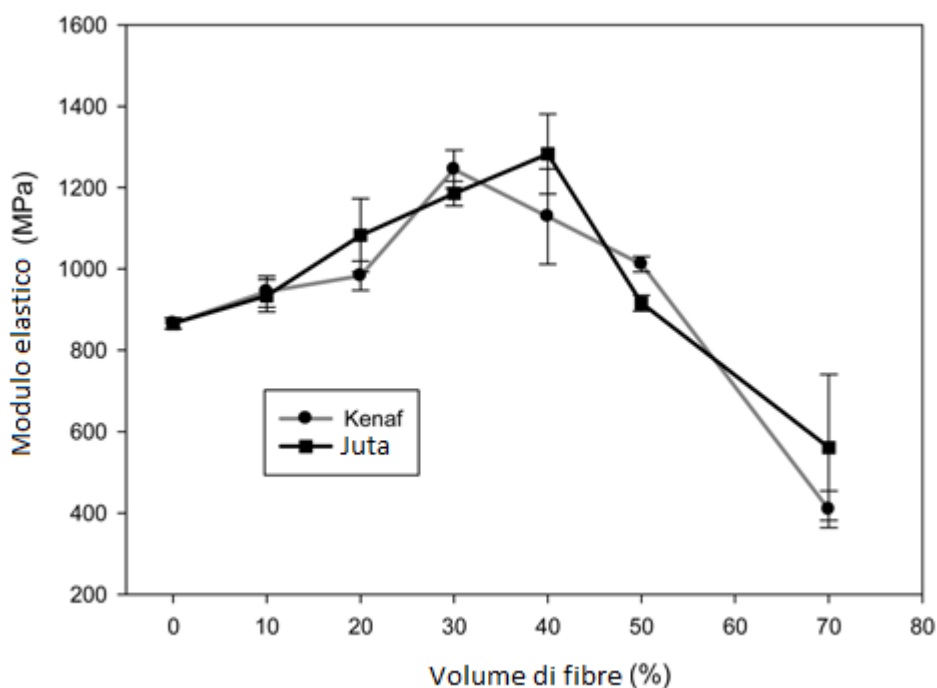


Figura 26: Modulo elastico di tensione in accordo con la frazione nominale di fibre per compositi in fibre di kenaf e juta. [21]

Determinare un valore massimo ben definito per il modulo elastico tangenziale per i compositi naturali è difficile, come per la tensione a rottura, tuttavia dai dati presenti in letteratura confrontando diversi studi si osserva che siano raggiungibili valori fino a 10GPa, per compositi con fibre trattate di Juta.

3.2.3 Deformazione a rottura

Come rappresentato in Figura 1, si ricorda che la matrice ha generalmente un comportamento cedevole e duttile, al contrario delle fibre in cui è molto più fragile e resistente. Questo significa che per le fibre si raggiunge rottura (ad esempio in prove di trazione) non appena termina il tratto elastico, quasi senza plasticità e ovviamente ciò si traduce in una minore elongazione a rottura.

Nei compositi, come anticipato, le proprietà meccaniche complessive rappresentano un compromesso tra quelle duttili della matrice e quelle fragili delle fibre, andando ad avvicinarsi sempre più a quelle fibrose, all'aumentare della percentuale in volume di queste. Si può apprezzare questo andamento nella Figura 27, dove all'aumentare del contenuto in fibre dei compositi si ha una diminuzione notevole dell'elongazione percentuale a rottura (più visibile sui compositi che abbiano una matrice più duttile, come l'amido di mais CS).

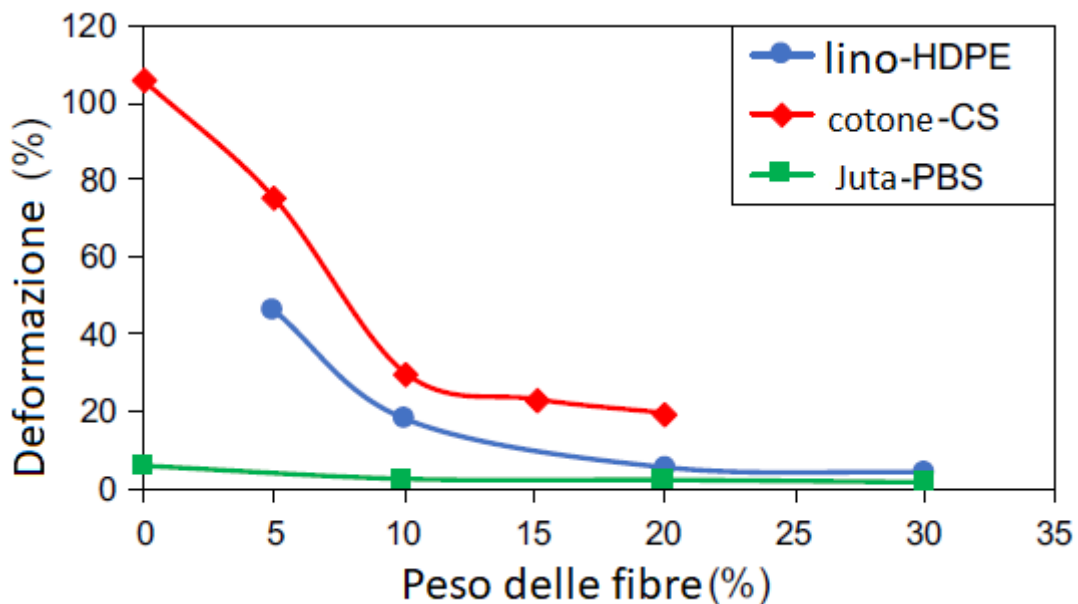


Figura 27: Effetto del contenuto di fibra in peso sull'allungamento a rottura di compositi di fibra di lino incrociato/HDPE, fibra di cotone/amido di mais (CS) e fibra di juta/polibutilene succinato (PBS). [15] [20]

È opportuno ricordare anche che le fibre naturali (in particolare vegetali in questo studio) presentino generalmente una deformazione a rottura più elevata rispetto alle classiche fibre sintetiche al carbonio o di vetro, più fragili. Grazie a questo i compositi naturali presentano generalmente deformazioni ultime maggiori a parità di volume di fibre rispetto a quelli sintetici.

3.3 Proprietà meccaniche dei compositi rinforzati con fibre ibride (GFRP – Abaca – Juta) [22]

Come detto in precedenza l'aggiunta di fibre ad una matrice ne migliora le proprietà meccaniche. È stato definito anche come le fibre sintetiche permettano di dare un maggior incremento percentuale per quanto riguarda le caratteristiche meccaniche del composito (come carico di rottura a trazione e compressione, elongazione massima e modulo elastico) rispetto alle fibre naturali.

Le fibre naturali, tuttavia, risultano essere più economiche (facilmente ricavabili in natura), eco-sostenibili e riciclabili, fattori che fanno sì che ne venga richiesto un utilizzo sempre maggiore.

Una soluzione intermedia che possa permettere di abbattere parzialmente i costi e l'impatto ambientale delle fibre sintetiche ottenendo dei valori intermedi tra fibre sintetiche e naturali in termini di caratteristiche meccaniche potrebbe essere quello di utilizzare compositi ibridi.

In uno studio condotto dallo Sri Sairam Engineering College in India nel 2013 per verificare l'effettiva efficacia dei compositi ibridi sono stati sottoposti a prove di trazione, flessione e impatto dei provini di composito ibrido formati da fibre di vetro esterne e all'interno una stratificazione di fibre naturali di Juta, Abaca (della stessa famiglia del banano) o entrambe, secondo le modalità di seguito riportate.

Il materiale composito creato per il test è un laminato che presenta strati di GFRP (Glass Fiber Reinforced Polymer) posizionati sulla superficie superiore e inferiore del pezzo. Essi sono creati, come in quasi tutti i set-up di laboratorio, manualmente, con la stesura di un sottile strato di resina nello stampo a cui segue la disposizione

dei rovings di fibra di vetro e successiva impregnatura di resina epossidica. La lamina formata si viene fatta indurire generalmente per 3-4 ore, dopo essere stata pressata per la rimozione di bolle d'aria eventuali, e poi estratta dallo stampo.

Gli strati intermedi del composito finale sono invece riempiti con fibre di abaca e/o juta disposte alternativamente in direzione orizzontale e verticale rispetto alla direzione della lunghezza del provino e una miscela di resina epossidica e indurente è applicata ad ogni strato. La percentuale complessiva di fibre nel composito è per tutti i provini intorno al 40% in volume.

Una volta formato il composito secondo le stratificazioni ibride mostrate in Figura 28 (rispettivamente GFRP-Juta, GFRP-Abaca e GFRP-Juta-Abaca) viene applicato un peso (8-10 kg) per garantire una buona compressione durante la polimerizzazione, che dura circa 8-12 ore e può poi essere tagliato alle dimensioni desiderate.

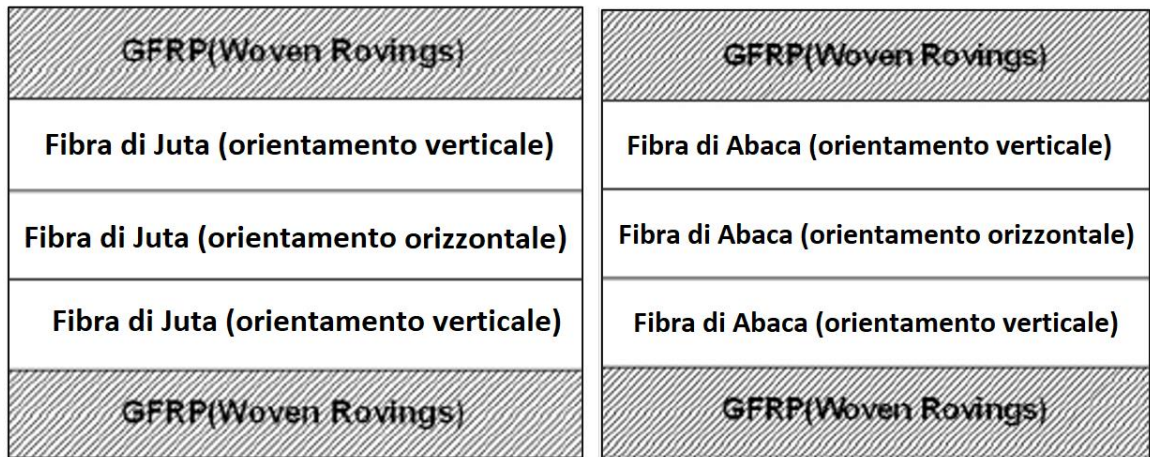


Figura 28: Diagramma schematico della stratificazione dei laminati per provini ibridi GFRP – Abaca – Juta

I test sono stati svolti a temperatura ambiente e 40% di umidità relativa con provini come rappresentato in Figura 29.

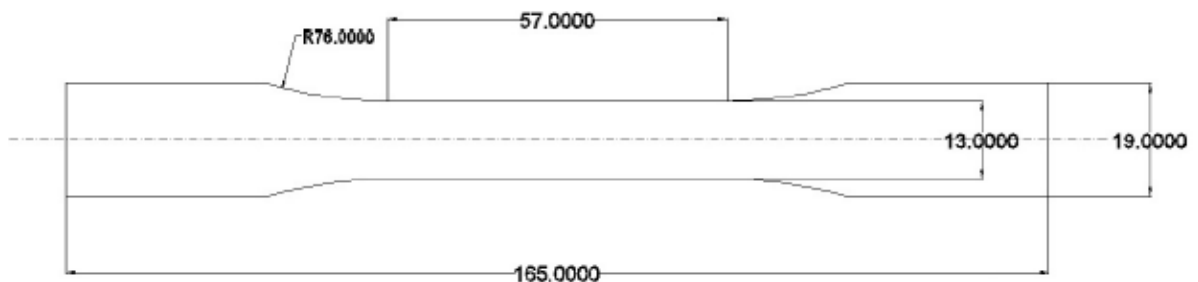


Figura 29: Provino per prova di trazione

I tre campioni compositi esaminati (juta-GFRP, abaca-GFRP e abaca-juta-GFRP) sono stati sottoposti a prove di trazione utilizzando una macchina di prova universale e in Figura 30 è riportato uno dei grafici tensione-deformazione, che illustra l'andamento dello sforzo in funzione della deformazione % per il composito abaca-juta-GFRP. I risultati grafici hanno curve simili anche per gli altri due compositi, dei quali i dati sono raccolti nella Tabella 13.

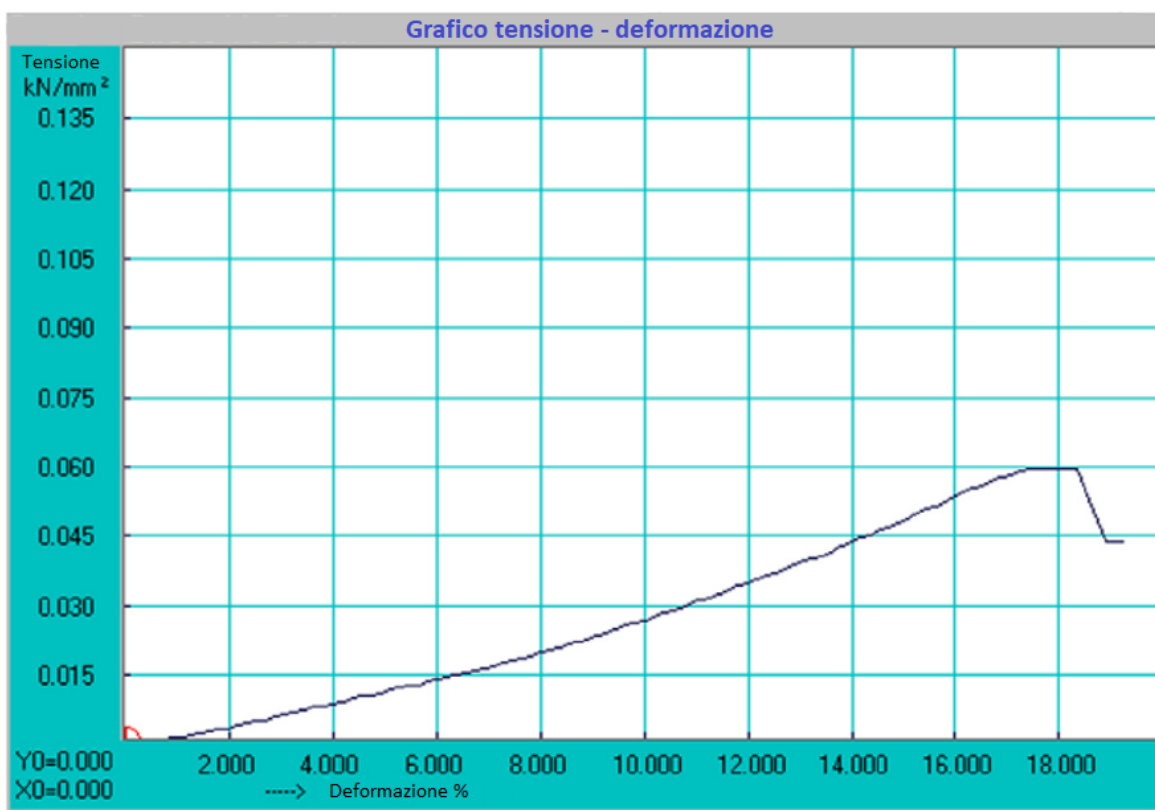


Figura 30: Grafico tensione – deformazione % ottenuto dalla prova di trazione svolta per composito ibrido GFRP – Abaca – Juta.

Le proprietà meccaniche dei compositi fabbricati sono riepilogate nella Tabella 13, facilitandone un confronto diretto. Dai risultati emerge chiaramente che i compositi abaca e juta possiedono un'elevata resistenza a trazione, ma modulo elastico (calcolato utilizzando i valori di sforzo e deformazione prelevati dalla porzione lineare del grafico di sforzo-deformazione) inferiore rispetto a quello delle singole fibre.

| Campione | Carico di rottura (kN) | Massimo spostamento (mm) | | | |
|---------------------|------------------------|--------------------------|--|--|--|
| GFRP + abaca | 5.825 | 8.56 | | | |
| GFRP + juta | 6.23 | 9.12 | | | |
| GFRP + abaca + juta | 7.1075 | 10.0 | | | |

| Campione | Allungamento % | Resistenza a trazione | | Modulo elastico | |
|---------------------|----------------|-----------------------|--------|---------------------|--------|
| | | In kN/mm^2 | In MPa | In kN/mm^2 | In MPa |
| GFRP + abaca | 15.05 | 0.0445 | 44.5 | 0.27 | 270 |
| GFRP + juta | 15.72 | 0.0465 | 46.5 | 0.25 | 250 |
| GFRP + abaca + juta | 18.182 | 0.057 | 57.0 | 0.29 | 290 |

Tabella 13: Risultato dei test di trazione per i differenti compositi ibridi

Per tutti i compositi lo sforzo cresce linearmente con l'aumento della deformazione, come illustrato in Figura 31, tuttavia nel caso del composito ibrido abaca+juta lo sforzo raggiunge valori di tensione massima superiori rispetto agli altri due, con una diminuzione drastica successiva.

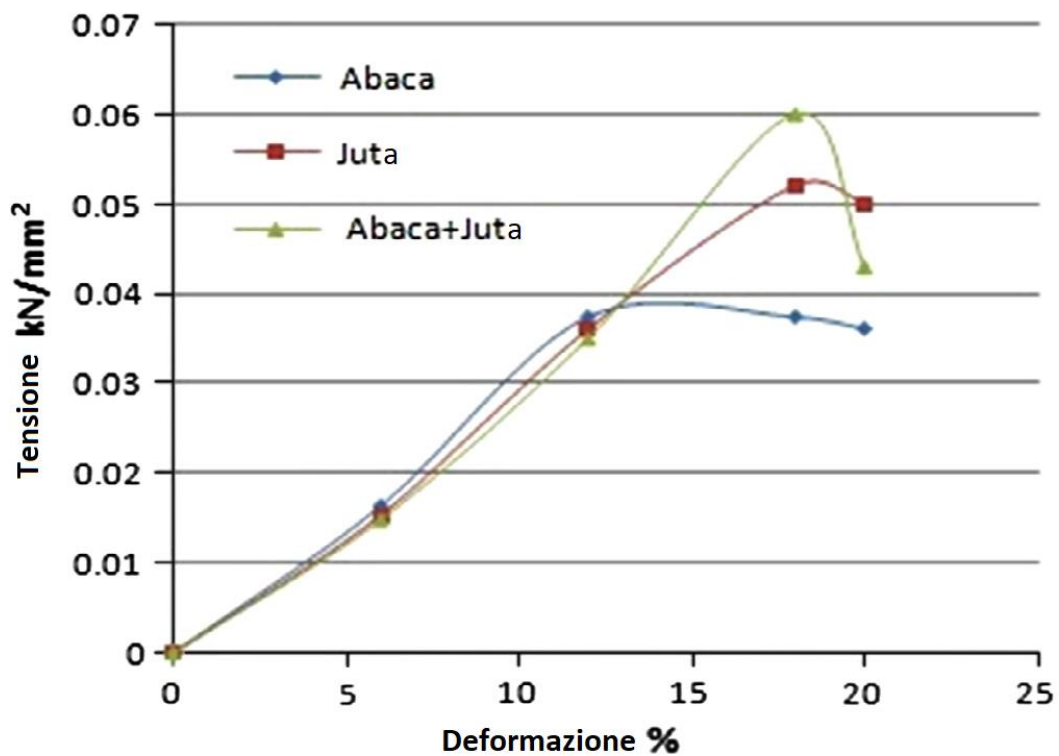


Figura 31: Grafico tensione – deformazione ottenuto dalle prove di trazione

In Figura 32 si può vedere il confronto tra carico di rottura e allungamento percentuale dei vari compositi. Si osserva che il carico di rottura del composito ibrido abaca+juta sia circa 1,26 volte maggiore rispetto a quello del composito abaca e 1,14 volte quello del composito juta.

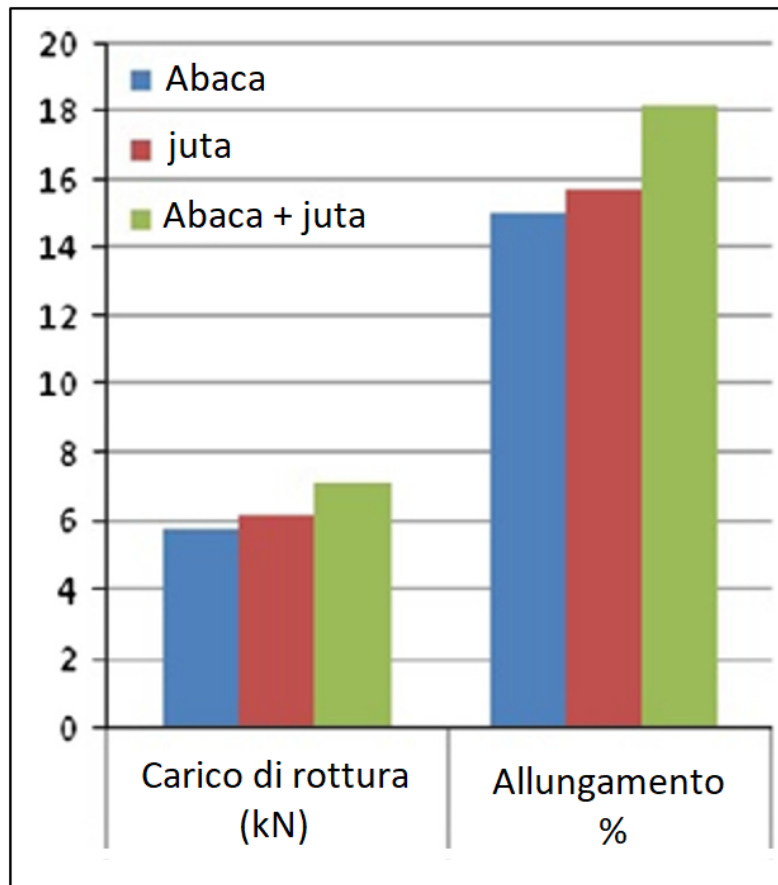


Figura 32: Comparazione tra carico di rottura e deformazione a rottura per i compositi ibridi GFRP – Abaca – Juta

Questi dati indicano che, in generale, l'allungamento percentuale dei compositi a fibra singola è inferiore rispetto a quello del composito ibrido a doppia fibra vegetale, il che suggerisce che il composito ibrido possa sopportare una maggiore deformazione prima del cedimento rispetto ai compositi a fibra singola, risultando più duttile di essi.

È stato inoltre dimostrato che l'inclusione di fibra di juta in un composito ibrido aumenta la resistenza più di qualsiasi altra fibra naturale [23].

Sulla base dei risultati delle prove di trazione, si può affermare che il composito abaca-juta-GFRP offra prestazioni superiori rispetto agli altri tipi di compositi testati. Questo risultato, in particolare per quanto riguarda il valore del modulo di Young longitudinale, può essere ulteriormente confermato teoricamente tramite l'applicazione della regola delle miscele ibride (RoHMs – Rule of Hybrid Mixtures).

La regola delle miscele ibride RoHMs deriva dalla più generale regola delle miscele (RoM - Rule of Mixtures), che può essere utilizzata per stimare il modulo elastico longitudinale (in direzione parallela al carico in prova di trazione, indicata con il pedice 11) a partire dal modulo elastico delle singole componenti (fibra e matrice) e dalla loro presenza nel composito (percentuale in volume) secondo l'equazione (1) [59]:

$$E_{11} = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (1)$$

dove E_f è il modulo di Young della fibra, V_f è la percentuale del volume della fibra, E_m è il modulo della matrice e $V_m = 1 - V_f$ è la percentuale del volume della matrice.

Le ipotesi previste dall'uso della RoM sono le seguenti:

- i. Le fibre sono distribuite uniformemente in tutta la matrice;
- ii. Legame perfetto tra fibre e matrice;
- iii. Matrice priva di vuoti;
- iv. I carichi applicati sono paralleli o normali alla direzione della fibra;
- v. La lamina è inizialmente in uno stato privo di tensioni (senza tensioni residue);
- vi. La fibra e la matrice si comportano come materiali linearmente elastici.

Mirbagheri et al. in uno studio del 2007 hanno determinato che se si considerano i compositi ibridi come un sistema composto da due singoli compositi distinti e assumendo che non ci sia interazione tra loro, la condizione di iso-deformazione può essere applicata ai due sistemi singoli:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_{c1} = \varepsilon_{c2} \quad (2)$$

dove ε_c , ε_{c1} e ε_{c2} sono le deformazioni del composito ibrido, del primo sistema e del secondo sistema rispettivamente.

L'equilibrio delle forze richiede che

$$E_c \varepsilon_c = E_{c1} \varepsilon_{c1} V_{c1} + E_{c2} \varepsilon_{c2} V_{c2} \quad (3)$$

dove E_c è il modulo elastico del composito ibrido completo, E_{c1} ed E_{c2} sono i moduli elastici relativi del primo e del secondo sistema rispettivamente, e V_{c1} e V_{c2} sono le frazioni volumetriche relative del primo e del secondo sistema rispettivamente, che, sommandosi, completano il volume totale del composito ibrido $V_t = V_{c1} + V_{c2}$.

Il modulo dei compositi ibridi può quindi essere valutato dall'equazione RoHMs ignorando l'interazione tra i due sistemi, come mostrato nell'Equazione (4), dividendo per i termini di deformazione ε , essendo uguali tra loro:

$$E_c = E_{c1} V_{c1} + E_{c2} V_{c2} \quad (4)$$

È evidente come, in definitiva, l'introduzione di una fibra con alto modulo aiuti ad incrementare il modulo complessivo del composito, sempre che valgano le condizioni precedentemente elencate per la validità della RoHMs.

Riguardo alla produzione dei compositi ibridi in letteratura, essi sono generalmente creati utilizzando strati di tessuti di fibre diverse impregnati con una matrice polimerica comune, noti come compositi ibridi inter-ply.

Zhang et al. hanno dimostrato che, sebbene la resistenza alla trazione dei compositi ibridi vetro/carbonio inter-ply non sia influenzata dalla sequenza di impilamento, le proprietà flessionali variano significativamente in base a tale serie [38].

Oltre a questo tipo di ibridazione, che utilizza tessuti di fibre simili stratificati in un unico laminato (inter-ply, Figura 33a), esiste un'altra forma di ibridazione spesso ritrovata in letteratura, che prevede l'uso di co-tessuti aventi fili alternati di fibre tra loro dissimili, noti come compositi ibridi intra-ply (figura 33b).

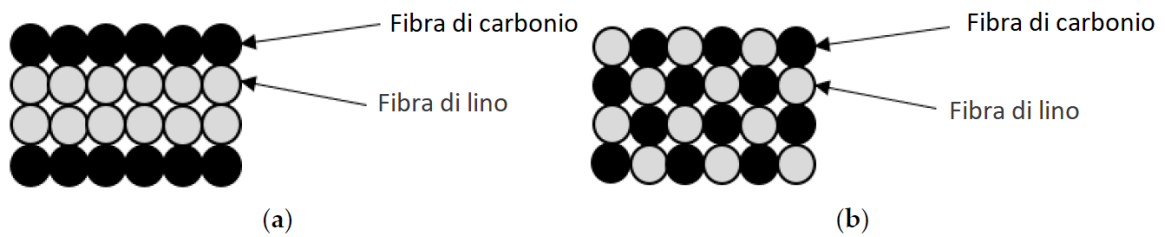


Figura 33: Esempio di laminato composito lino/carbonio a) inter-ply e b) intra-ply.

[39]

Data la forte diffusione e i numerosi vantaggi dei compositi ibridi è fondamentale quindi analizzare come questa tecnica possa influire sul loro andamento a fatica e come quest'ultima vari in base alla tecnica di impilamento utilizzata.

Vengono quindi di seguito discusse le differenze tra le tecniche di ibridazione per compositi inter-ply e intra-ply in relazione alla resistenza a trazione dei compositi, analizzando i dati dello studio svolto da Md Zahirul Islam et al. [39], nel quale sono stati testati i compositi laminati ibridi (fibre in carbonio + fibre in lino) nelle due diverse tipologie di lay-up.

Per la formazione dei provini vengono utilizzate fibre di carbonio unidirezionali con modulo elastico di 228 GPa e fibre di lino unidirezionali con densità superficiale di 280 g / m², mentre per quanto riguarda la matrice una resina epossidica con bassa viscosità durante il processo di infusione (per facilitare l'equa distribuzione e bagnamento delle fibre), miscelata con un agente chimico per facilitare la reticolazione (favorendo il cross-link tra catene polimeriche aumentandone la robustezza).

Per quanto riguarda il laminato intra-ply (Figura 34c) il tessuto di fibre alternate è prodotto con quasi la stessa percentuale di fibre di carbonio (49%) e lino (51%), mentre per il laminato inter-ply sono stati sovrapposti strati di tessuto in fibra di carbonio (C – Carbon - Figura 34a) a strati di tessuto in fibra di lino (F – Flax – Figura 34b) secondo il seguente schema: 1C – 2F – 1C – 2F – 1C (siccome la densità della fibra in carbonio è quasi doppia rispetto al lino si sono sovrapposti due strati di quest'ultimo). Le specifiche dei due laminati sono raccolte in Tabella 14.

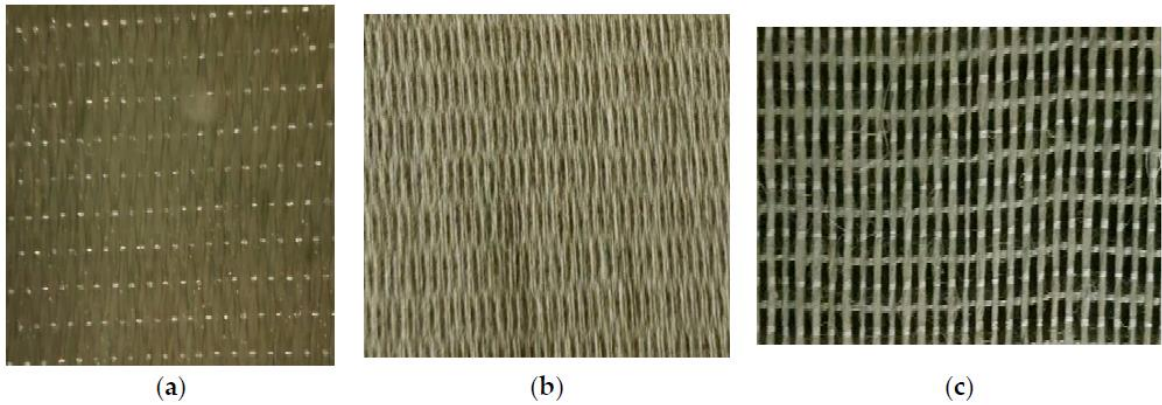


Figura 34: a) fibra di carbonio unidirezionale; b) fibra di lino unidirezionale; c) tessuto co-tessuto di lino e fibra di carbonio per composizioni ibride intra-ply

| Materiale 1: Composito ibrido inter-ply unidirezionale Lino-Carbonio | |
|---|---------------------------------|
| Posa tessuto | 1C – 2F – 1C – 2F – 1C |
| Numero totale di strati | 7 (3C + 4F) |
| Spessore prodotto finito | 2.8 mm |
| Densità media | 1436 Kg/m ³ |
| Massa di carbonio per superficie (g/m ²) | 1410 |
| Massa di lino per superficie (g/m ²) | 1120 |
| Materiale 1: Composito ibrido intra-ply unidirezionale Lino-Carbonio | |
| Posa tessuto | Lino e Carbonio tessuti assieme |
| Numero totale di strati | 14 (51%F + 49%C) |
| Spessore prodotto finito | 3.1 mm |
| Densità media | 1324 Kg/m ³ |
| Massa di carbonio per superficie (g/m ²) | 1200 |
| Massa di lino per superficie (g/m ²) | 1250 |

Tabella 14: proprietà e lay-up dei laminati ibridi inter-ply e intra-ply prodotti.

Dalla prova di trazione quasi-statica per i due tipi di lay-up inter-ply e intra-ply si osserva come il primo possiede prestazioni superiori:

- $\sigma_{MAX} = (805.26 \pm 26.58) \text{Mpa}$ per i laminati inter-ply, con modulo di Young $E = 46.61 \text{Gpa}$;
- $\sigma_{MAX} = (765.46 \pm 8.47) \text{Mpa}$ per i laminati intra-ply, con modulo di Young $E = 36.94 \text{Gpa}$.

Nonostante ci si aspettasse una tensione di rottura a trazione maggiore per i laminati intra-ply (dato anche lo spessore maggiore di 3.1mm contro i 2.8mm dell'inter-ply) i risultati hanno mostrato il contrario, anche se con una differenza di meno del 5%.

In Figura 35 si può vedere l'andamento del test di trazione sui due provini di composito inter/intra-ply. Si noti che entrambi hanno praticamente lo stesso allungamento a rottura (~3.8%), ma per il laminato inter-ply le fluttuazioni pre-cedimento finale sono molto maggiori. Questo può essere giustificato dalla maggior percentuale di fibra di lino nei compositi intra-ply e la maggior omogeneità di tali fibre che, come già descritto nel paragrafo 3.4, garantiscono al composito ottime proprietà smorzanti.

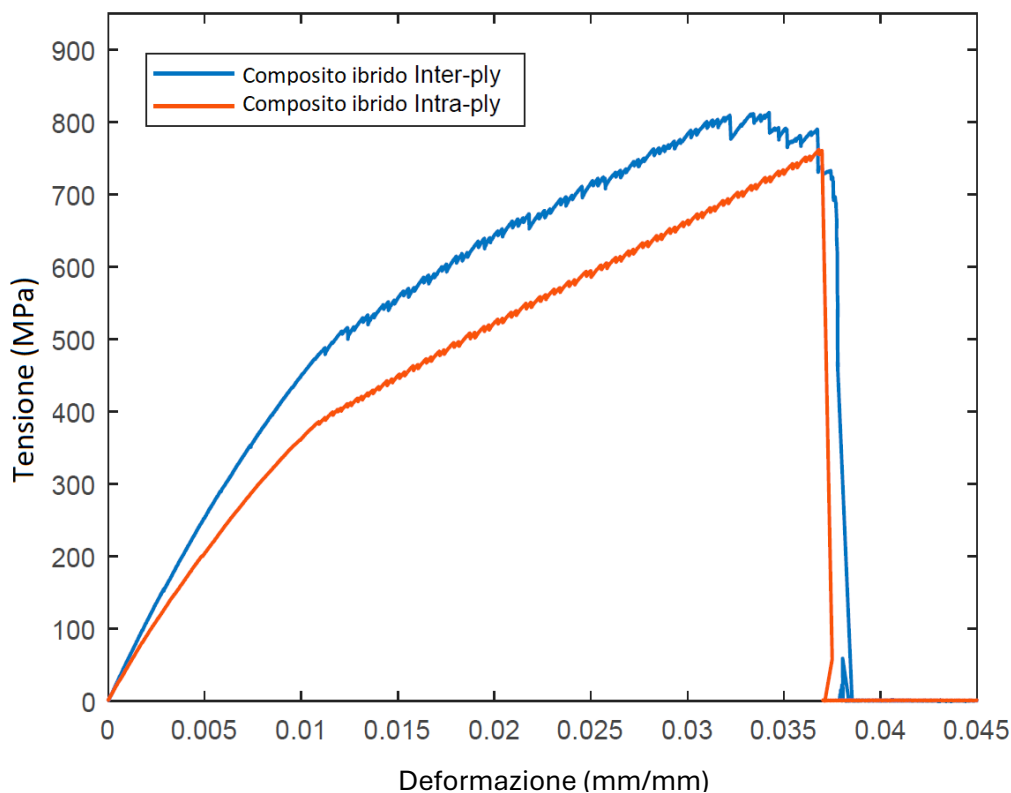


Figura 35: Curva tensione deformazione per compositi inter-ply e intra-ply.

Una particolarità mostrata dai compositi ibridi è che vi sia un andamento bi-lineare prima del cedimento finale, osservabile in Figura 35. Tale risultato era già stato osservato nel 2018 da Derbali et al. [40] durante lo studio dell'influenza della temperatura e pressione di formazione nei laminati compositi in fibra di lino (non oggetto di analisi per questo studio), con un andamento fortemente bi-lineare anche al variare dei parametri del loro studio.

Per spiegare questo particolare comportamento bisogna ricordare che nei compositi il comportamento meccanico è determinato dalla combinazione delle proprietà della matrice e delle fibre. Durante un test di trazione queste due componenti reagiscono in modo diverso al carico applicato e il grafico tensione-deformazione può riflettere queste differenze di comportamento.

1. Fase iniziale (Pendenza maggiore):

All'inizio del test di trazione, la matrice polimerica e le fibre lavorano insieme in maniera sinergica per resistere al carico e in questa fase la

matrice è ancora integra, riuscendo a contribuire significativamente al trasferimento del carico alle fibre. Queste ultime, essendo più rigide e resistenti, supportano la maggior parte del carico mentre la matrice funge da intermediario distribuendo uniformemente lo stress tra le fibre e impedendo che queste si deformino o si rompano prematuramente. In questo stadio, la curva tensione-deformazione mostra un tratto lineare con una pendenza relativamente elevata, riflettendo l'alta rigidità combinata del composito dove sia la matrice che le fibre stanno contribuendo in modo efficiente a sostenere il carico applicato.

2. Fase successiva post-transizione (Pendenza minore):

Con l'aumento del carico, la matrice polimerica inizia a mostrare segni di microfessurazione o di deformazione plastica. Questa degradazione della matrice riduce la sua capacità di trasferire efficacemente il carico alle fibre (che sopportano ora una porzione maggiore del carico) contribuendo inferiormente al comportamento elastico complessivo del materiale.

Questa transizione si manifesta nel grafico come un cambiamento nella pendenza della curva, diventando minore, poiché la rigidità complessiva del composito diminuisce. Il composito si comporta ancora in modo elastico, ma con una rigidità inferiore rispetto alla fase iniziale.

I risultati delle analisi condotte finora, dunque, dimostrano che i compositi rinforzati con fibre naturali rappresentano una valida alternativa ai materiali tradizionalmente utilizzati, come quelli a base di fibre di vetro, in particolare in termini di resistenza meccanica, con il vantaggio aggiuntivo di un minore impatto ecologico rispetto a questi ultimi.

Nonostante i vantaggi evidenti, tuttavia, i compositi con fibre naturali non possono ancora competere con i compositi rinforzati con fibre di carbonio, che offrono prestazioni superiori in termini di resistenza e modulo elastico, rendendole irrinunciabili in applicazioni che richiedano i massimi livelli di performance strutturale.

È fondamentale sottolineare che la fase teorica ha fornito una solida base, ma ulteriori studi sono necessari per affrontare alcuni limiti dei compositi con fibre naturali, in particolare il comportamento a fatica e l'assorbimento di umidità, che rappresentano aree critiche che devono essere esaminate con maggiore attenzione: la fatica potrebbe influenzare significativamente la durabilità dei materiali nel lungo periodo, mentre l'assorbimento di umidità potrebbe alterare le proprietà meccaniche e la stabilità dimensionale, compromettendo così le prestazioni complessive del composito. Questo studio proseguirà proprio sull'analisi di queste due caratteristiche nei capitoli e paragrafi seguenti.

3.4 Confronto compositi rinforzati con fibre naturali e sintetiche

È stato discusso come le caratteristiche meccaniche raggiungibili dai compositi rinforzati con fibre di carbonio ad alte prestazioni non siano ancora raggiungibili da quelli rinforzati con fibre naturali, rimanendo relativamente distanti anche attraverso costosi pre-trattamenti sulle fibre, mentre viene spesso citata una relativa vicinanza rispetto ai compositi rinforzati con fibre di vetro.

In Tabella 15 vengono messi a confronto aspetti non puramente meccanici di queste due tipologie, rendendo evidente quali siano i vantaggi che possano far ricadere la scelta sulle fibre naturali, specialmente per quanto riguarda l'energia richiesta nella produzione e la neutralità riguardo alla emissione di CO₂.

| | Fibre naturali | Fibre di vetro |
|------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Densità | Basso | Doppia rispetto a naturali |
| Costo | Basso | Basso, ma > di naturali |
| Rinnovabilità | Sì | No |
| Riciclabilità | Sì | No |
| Consumo di energia | Basso | Alto |
| Distribuzione | Larga scala | Larga scala |
| CO₂ neutro | Sì | No |
| Rischioso se inalato | No | Sì |
| Smaltimento | Biodegradabile | Non biodegradabile |

Tabella 15: Confronto tra fibre naturali e di vetro.

Per poter paragonare dal punto di vista prestazionale compositi naturali a quelli con fibre di vetro, però, è necessario produrre provini tra loro comparabili, in quanto prendere dati da studi differenti con variazioni nel metodo di preparazione e rilevamento dei risultati dai test potrebbe portare a valori non affidabili. Sono quindi stati prodotti provini con processi identici (a meno del rinforzo, ovviamente) con matrice in poliestere e le caratteristiche riportate nella Tabella 16.

| | Composito fibra di vetro | | Composito fibra di lino | |
|------------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|
| | Fibra di vetro | Resina poliestere | Fibra di lino | Resina poliestere |
| Densità (kg/m ³) | 2560 | 1120 | 1498 | 1120 |
| Modulo di elasticità (GPa) | 74 | 4 | 30 | 4 |
| Frazione in volume (%) | 28 | 72 | 38 | 62 |

Tabella 16: proprietà dei due compositi GFC e FFC (Flax = Lino). [30]

Dopo aver condotto un test quasi statico con velocità di trazione di 2mm/min e uno dinamico vibratorio per analizzare i vari modi di vibrare dei provini, anche a temperature differenti, i risultati vengono riportati e poi commentati di seguito.

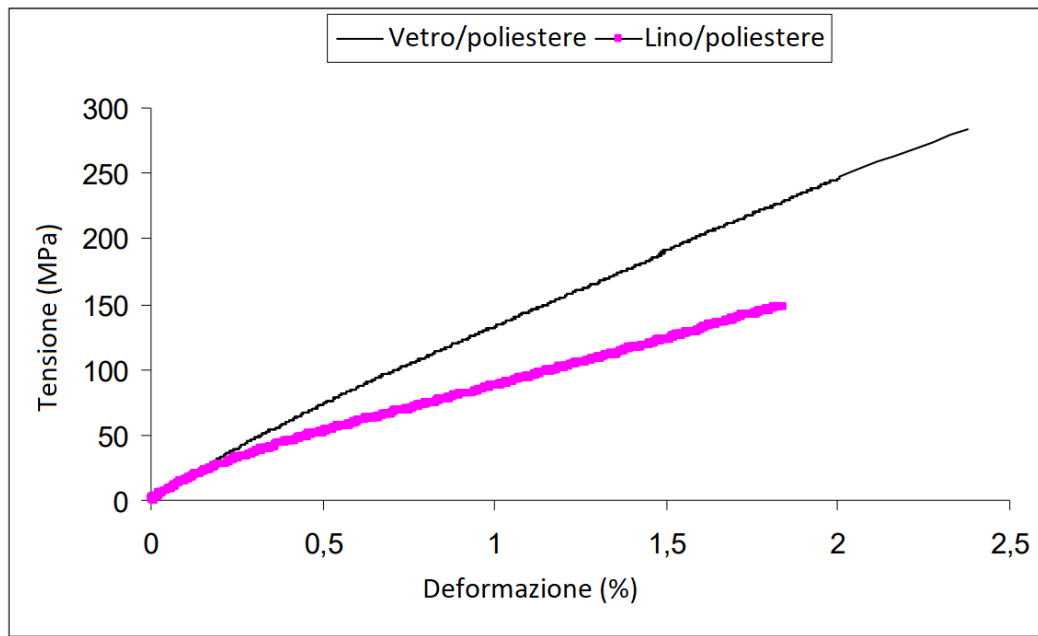


Figura 36: curva tensione deformazione per GFC e FFC.

Dalla Figura 36 può osservarsi un comportamento simile tra i due compositi per la deformazione a rottura, ma è evidente come la fibra vetrosa raggiunga valori di tensione a rottura circa 1,7 volte superiori del composito a fibre di lino.

Il modulo di Young del materiale composito in fibra di vetro è calcolato a 15.1 GPa, mentre per il materiale composito in fibra di lino a 10.2 GPa, indicato anche graficamente dalla pendenza inferiore della curva della fibra naturale rispetto al vetro.

Si è svolta la prova, come detto, a diverse temperature per verificare l'influenza di questa nella determinazione del modulo di Young e se essa potesse avere differente peso sui compositi in fibra naturale rispetto a quella di vetro. Di seguito vengono riportati i risultati (Figura 37) in cui si può vedere come all'aumentare della temperatura vi sia una leggera diminuzione nel valore di E, ma con degradazione simile per i due compositi, indicando che le fibre naturali si comportino come quelle

sintetiche per quanto riguarda la perdita di modulo elastico al variare di T. Resta sempre, in ogni caso, la differenza tra modulo di Young dei compositi vetrosi (maggiore) e compositi naturali (inferiore).

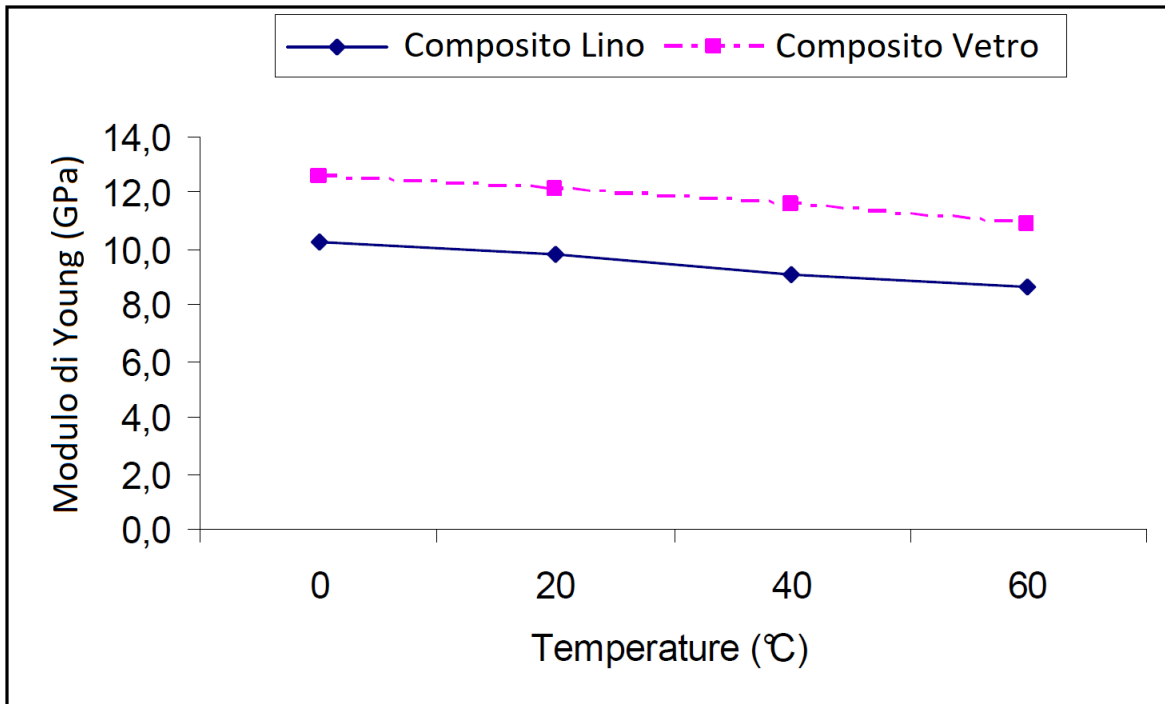


Figura 37: Variazione del modulo di Young E per FFC e GFC al variare di T.

Analizzando numerosi studi presenti in letteratura è possibile calcolare rispetto a tutti gli esperimenti effettuati il valore del modulo di Young e tensione a rottura longitudinali rilevati (valori massimi registrati tra i vari studi, minimi e medi), per fibre di E-Glass e lino. Essi sono riassunti in Tabella 17.

| Proprietà | Compositi E-Glass | | | Compositi di lino | | |
|----------------------------------|-------------------|--------|-------|-------------------|--------|--------|
| | Media | min | MAX | Media | min | MAX |
| Young Mod. E (GPa) | 40.97 | 31.00 | 53.48 | 25.42 | 11.86 | 40.10 |
| Tensione di rottura (Mpa) | 1014.31 | 514.20 | 1280 | 255.14 | 113.00 | 408.00 |
| Vol. Fibre (%) | 54.42 | 40 | 66.4 | 43.64 | 19.70 | 65.00 |

Tabella 17: Tensione di rottura a trazione, modulo di Young e volume di fibre ricavati dalla letteratura scientifica. [31]

I valori ricavati, specialmente per le fibre di lino, sono molto variabili, sia per modulo di Young che per resistenza a trazione. Questo può essere dovuto a diversi metodi di preparazione dei laminati, pre-trattamenti sulle fibre e condizioni ambientali. I risultati medi, in ogni caso, evidenziano ancora una volta la disparità di rendimento, specialmente per quanto riguarda la tensione di rottura a trazione, ma indicano a loro volta come in alcuni studi i risultati portino a valori vicini a quelli dei compositi in fibra di vetro, dando speranza in un progresso ulteriore grazie alla ricerca futura.

Per quanto riguarda, invece, il fattore di smorzamento analizzato dai test vibratorii, le fibre naturali surclassano quelle vetrose con valori fino al 260% in più. Questo fa sì che per applicazioni che richiedano un'alta resistenza alle vibrazioni (ad esempio componenti a contatto o vicine ad un motore con movimento rotativo o alternato, o superfici che debbano sopportare numerosi micro-impatti continui) le fibre naturali non solo risultino un'ottima alternativa a quelle di vetro, ma addirittura migliore. Anche in questo caso l'influenza della temperatura è stata analizzata (Figura 38) per verificare che questa proprietà non degradasse per temperature maggiori e si osserva come all'aumentare della temperatura, in un range di temperature di esercizio fino a 60°C) aumenti per entrambi i compositi il fattore di smorzamento %

delle vibrazioni calcolato, mantenendo tuttavia una superiorità per i compositi in fibra di lino, con valori superiori del ~145% a $T = 60^{\circ}\text{C}$ e del ~265% a $T = 0^{\circ}\text{C}$.

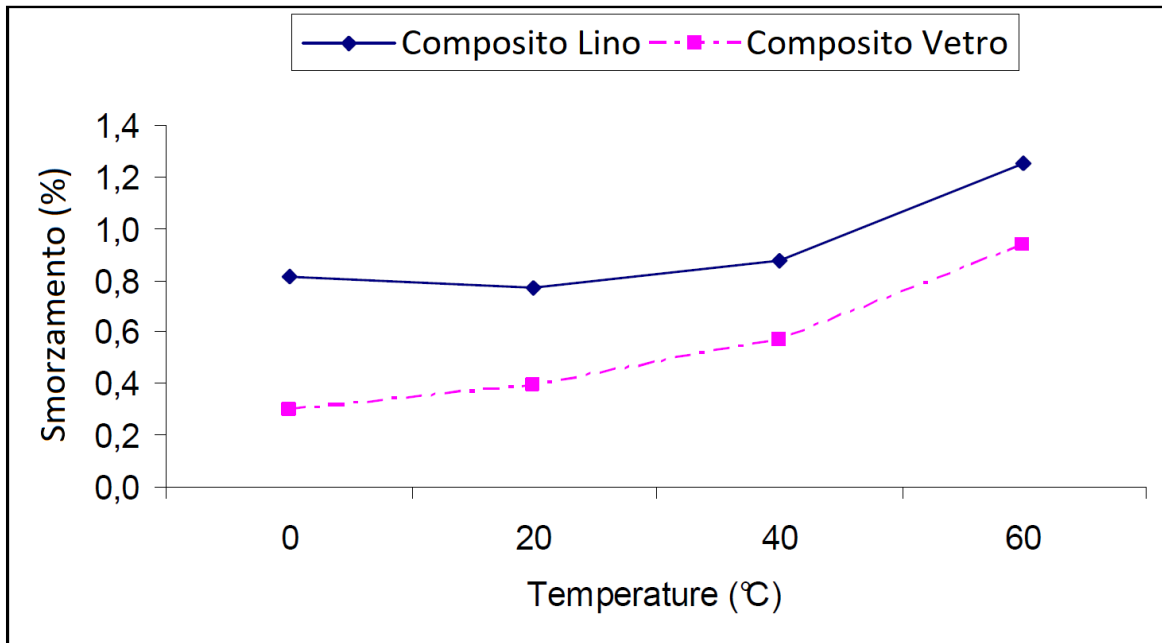


Figura 38: smorzamento in funzione della T per GFC e FFC.

Per completare il confronto tra compositi rinforzati in fibre sintetiche oppure vegetali non si può prescindere, infine, dal lato economico.

Le fibre vegetali hanno sotto questo aspetto un impatto fortemente positivo sulla creazione di materiali compositi, in quanto permettono di ottenere riduzioni di peso fino al 30% con risparmi economici rispetto alle fibre sintetiche di almeno il 20% [112], consentendole di ricavarci una fetta sempre più sostanziosa del mercato automobilistico nella realizzazione di componenti principalmente interni.

Il confronto tra il costo per peso (\$/kg) delle fibre naturali, della fibra di E-glass e carbonio HS, mostrato nella Figura 39a [113] evidenzia che i valori, ottenuti dalla letteratura, indicano generalmente un costo inferiore per le fibre naturali, specialmente in rapporto alle fibre in carbonio, che è fino a 4 ÷ 10 volte più costoso rispetto alle fibre di lino o canapa e fino a 20 volte rispetto al kenaf, sisal o bambù.

Sebbene la fibra di vetro risulti meno costosa rispetto ad altre fibre sintetiche come quelle al carbonio, grafite, aramidiche e boro, il suo prezzo e la sua densità (pari a 2,5-2,6 g/cm³) sono comunque superiori a quelli delle fibre naturali.

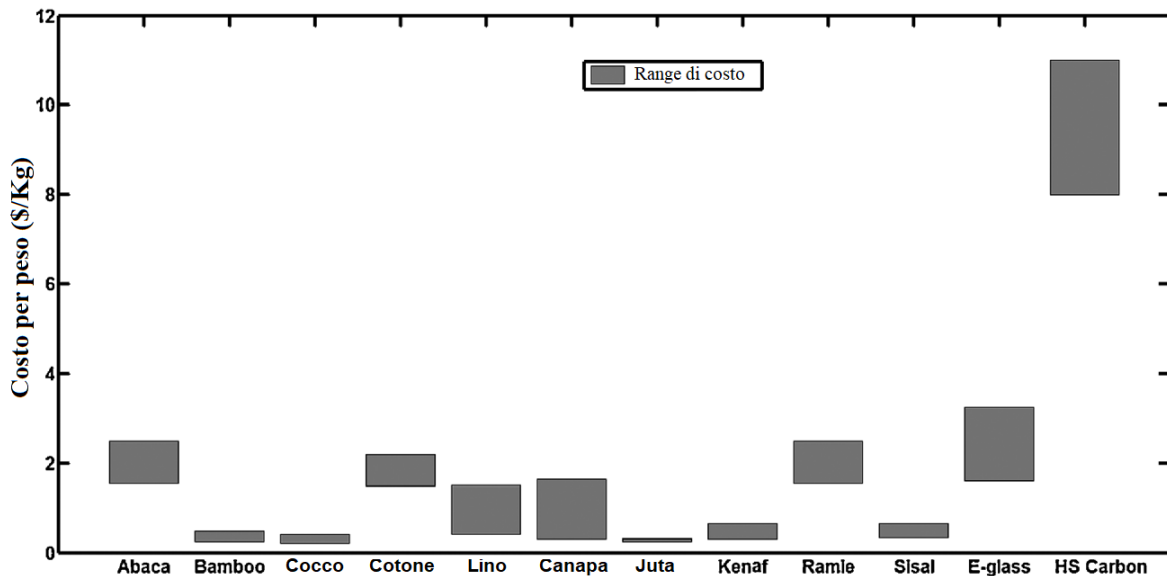


Figura 39a: Confronto del costo per peso tra fibre naturali e fibre sintetiche. [113]

Nel grafico in Figura 39b è riassunto quanto discusso finora, mostrando il confronto tra il costo per volume in relazione alla resistenza a trazione per fibre e compositi rinforzati con fibre naturali e sintetiche.

Si evidenzia che le fibre naturali presentino un costo inferiore a parità di volume di fibra, ma prestazioni meccaniche inferiori rispetto alle fibre sintetiche.

Per quanto riguarda i compositi viene confermato quanto detto per le singole fibre, con prestazioni inferiori rispetto ai compositi in CF (estremamente più costosi), seppure paragonabili e per alcuni superiori a quelli rinforzati con fibra di vetro, ma con un costo significativamente più basso.

In conclusione se si considerano esclusivamente le prestazioni meccaniche i compositi naturali non si distinguono particolarmente rispetto ai loro omologhi sintetici, tuttavia quando si tiene conto anche del fattore economico possono diventare una scelta estremamente attraente, offrendo un eccellente compromesso tra prestazioni e convenienza economica.

In alcuni casi, potrebbero addirittura rappresentare una soluzione preferibile rispetto ai compositi sintetici, soprattutto in applicazioni dove il rapporto costo-efficienza risulta cruciale.

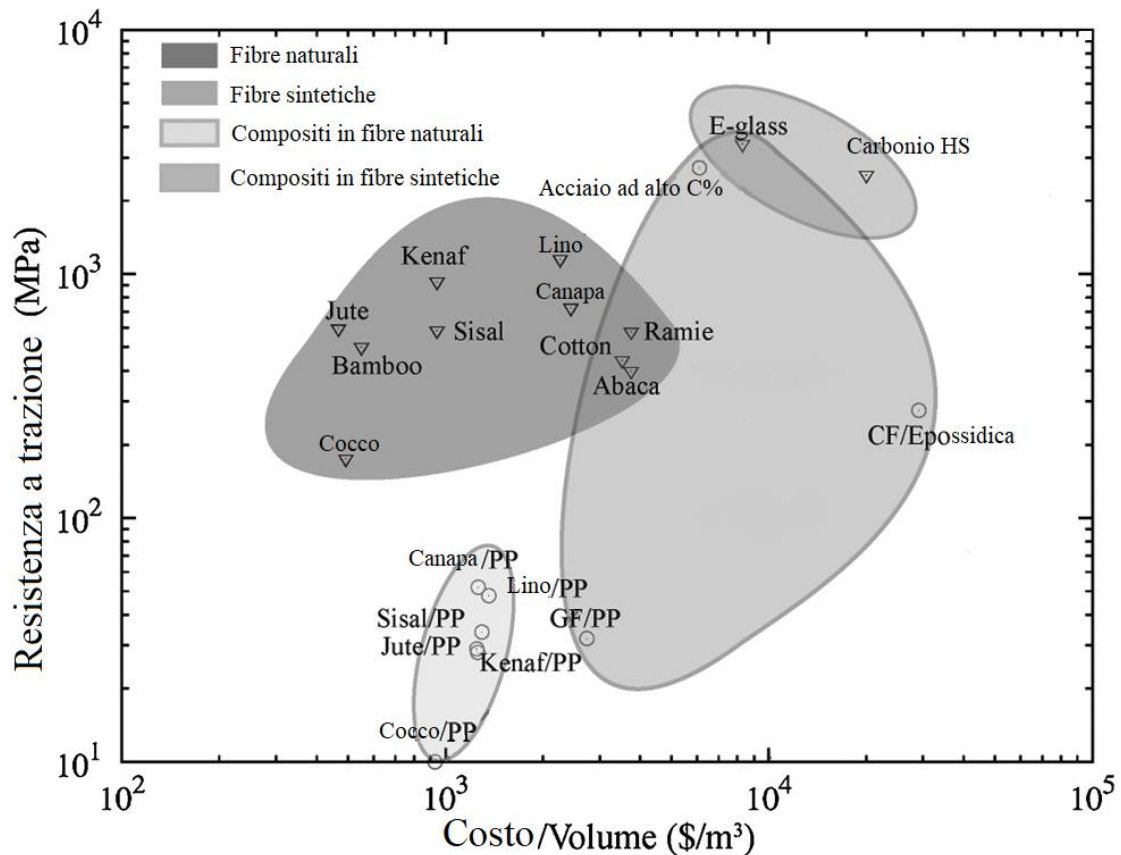


Figura 39b: Resistenza alla trazione rispetto al costo per volume per fibre naturali, fibre sintetiche, compositi rinforzati con fibre naturali o sintetiche. [113]

Proprio per l'ottimo rapporto costo/efficienza e il peso ridotto, da diversi anni i compositi naturali stanno guadagnando sempre più spazio nel settore automotive, dove vengono preferiti per le loro caratteristiche sostenibili e vantaggi economici nella progettazione di elementi interni.

Mercedes ha dichiarato, ad esempio, che nel modello SUV EQE un totale di 132 componenti è stato realizzato nel 2023 da componenti riciclate e compositi vegetali, come l'80% del comparto posteriore della serie classe E. Dichiara inoltre come nelle classe S sia utilizzato un materiale micro-sandwich rinforzato con fibre naturali nella

maggior parte dei componenti, pesando il 40% in meno rispetto ai materiali convenzionali simili ed essendo altamente resistente agli urti, contribuendo quindi inoltre alla sicurezza del veicolo. [114]

Per citare un altro colosso automobilistico, il BMW Group ha dichiarato di aver utilizzato 10.000 tonnellate di fibre naturali nel 2004, 24Kg circa per ogni modello. [115]

CAPITOLO 4

COMPORTAMENTO A FATICA

4.1 Definizione della fatica nei materiali

La fatica nei materiali è un fenomeno di degrado che si manifesta quando un materiale è sottoposto a carichi ciclici o variabili nel tempo. Questo fenomeno può portare a cedimenti strutturali improvvisi, anche se i carichi applicati sono ben al di sotto del limite elastico del materiale.

La fatica è responsabile di circa il 90% dei cedimenti in componenti meccanici, specialmente in applicazioni ad alto stress come l'aeronautica, l'ingegneria civile, e l'automobilistica e il processo fisico di degradazione per fatica si sviluppa attraverso tre fasi principali:

1. Iniziazione della cricca: Le cricche iniziano a formarsi sulle superfici esterne o all'interno del materiale a causa delle concentrazioni di tensioni. Queste possono essere dovute a difetti superficiali, variazioni microstrutturali, o entità geometriche come fori o filettature. Più vi è irregolarità su una superficie (che sia interna o esterna), quindi, più è probabile che vi si accumulino tensioni e inizi una frattura.
2. Propagazione della cricca: Una volta che la cricca si è formata, essa si propaga attraverso il materiale sotto l'effetto di ulteriori cicli di carico. La velocità di propagazione della cricca dipende dall'ampiezza del carico applicato e dalle proprietà intrinseche del materiale.
3. Cedimento Finale: Il cedimento avviene quando la cricca si è propagata a tal punto che la sezione resistente del materiale non è più sufficiente a sostenere il carico applicato, portando a una frattura rapida e catastrofica.

La resistenza a fatica di un materiale è generalmente rappresentata dalla curva S-N (Stress - Numero di cicli di carico, anche chiamata σ -N), che mostra la relazione

tra l'ampiezza dello stress (tensione applicata) e il logaritmo in base 10 del numero di cicli di carico che il materiale può sopportare prima del cedimento.

Ci sono, però, tre fattori fondamentali che devono verificarsi per causare un cedimento a fatica: una sollecitazione massima di trazione di valore sufficientemente elevato, una variazione, o fluttuazione, sufficientemente grande della sollecitazione applicata e un numero abbastanza elevato di cicli di essa. Nel caso in cui non venissero soddisfatte queste condizioni è possibile che il materiale possa resistere a infiniti cicli di carico, se le condizioni ambientali non mutano.

Tra le tipologie di tensioni con carico assiale applicabili per lo studio della vita a fatica dei materiali le più frequenti sono quelle seguenti in Figura 40:

- a) Oscillante con valori massimi e minimi di uguale modulo, ma uno in trazione e uno in compressione (Rateo di tensione $R = \frac{\sigma_{MAX}}{\sigma_{min}} = -1$);
- b) Oscillante con valori massimi e minimi entrambi positivi, quindi costantemente in trazione (Rateo di tensione $R > 0$);
- c) Spettro di variazione randomico, con aumenti e cali a valori positivi (trazione) o negativi (compressione) di tensione applicata.

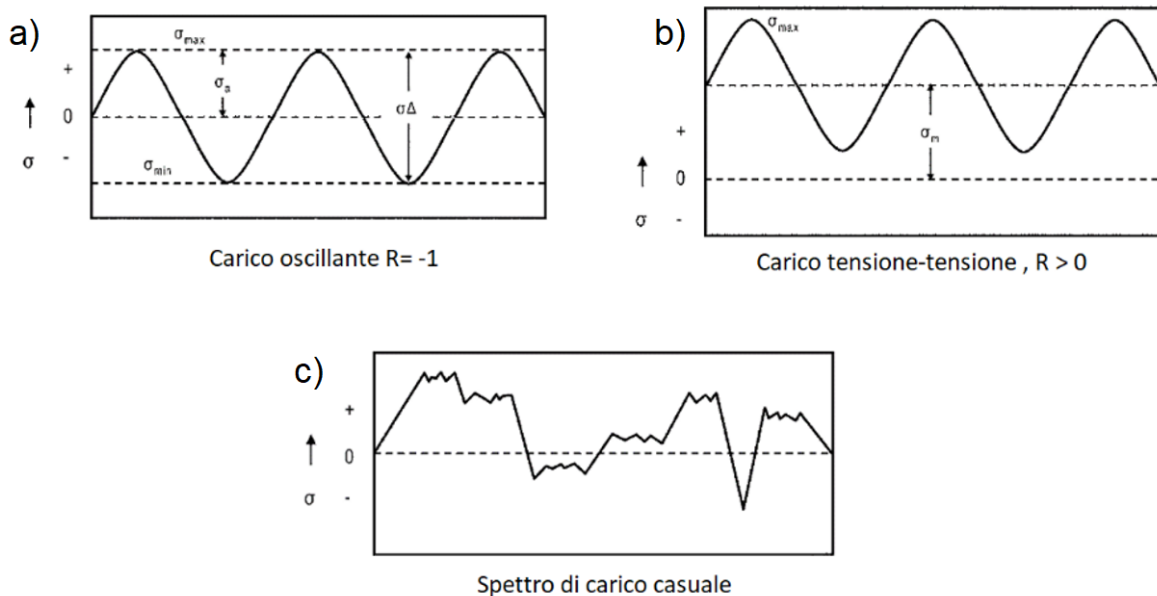


Figura 40: Tipologie di carico: *Fully Reversed*, a tensione oscillante ma costantemente a trazione e random. [34]

Per definizione con *vita a fatica* si intende il numero di cicli dopo il quale il materiale si rompe se sottoposto ad un determinato livello di tensione, mentre con *tensione limite di fatica* è rappresentato quel valore di tensione sotto il quale il materiale tende a non cedere mai, anche con un numero di cicli potenzialmente infinito.

Nello studio della vita a fatica di un materiale, per *fatica ad alto numero di cicli* si intende un valore $N > 10^5$ cicli di carico (anche se per gli studi effettuati su materiali non ferrosi vengono svolti fino a $N = 10^7/10^8$ cicli, non avendo un vero e proprio valore di tensione limite) e nonostante la tensione applicata spesso non sia sufficiente nemmeno a superare il limite di snervamento dei materiali, può verificarsi comunque una plasticizzazione del materiale: non a livello generale (rimanendo sempre nel tratto elastico del grafico σ - ϵ) come per le prove di trazione convenzionali, ma localizzata a livello delle micro-cricche.

Al diminuire della tensione massima (o media) applicata, ovviamente, si ha un incremento della vita a fatica, resistendo i materiali più a lungo; allo stesso modo se la tensione di rottura a trazione del materiale ha valori maggiori (es. fibre di carbonio ad alta resistenza) esso, a parità di tensione oscillante applicata, resisterà più a lungo di un materiale con resistenza minore.

Si riporta a titolo di esempio un grafico S-N (Figura 41a) in cui si paragona un acciaio ad alta resistenza trattato termicamente, con tensione di rottura a trazione $\sigma_r > 1400\text{Mpa}$, con una lega di alluminio con $\sigma_r \sim 480\text{Mpa}$. Si noti che non solo l'acciaio mostra un maggior livello di resistenza a fatica (può sopportare carichi maggiori per numero di cicli di carico più elevati), ma che presenti una tensione limite sotto la quale non si ha mai cedimento. Per l'alluminio questo non accade (prima o poi cederà sempre, anche con livelli di tensione molto bassi), per questo con i materiali che non presentano un limite di tensione inferiore a fatica vengono spesso catalogati con la tensione di rottura a trazione ad un numero molto elevato di cicli (es. Alluminio 2024-T3: Resistenza a fatica di 140 MPa per 10^7 cicli [32]).

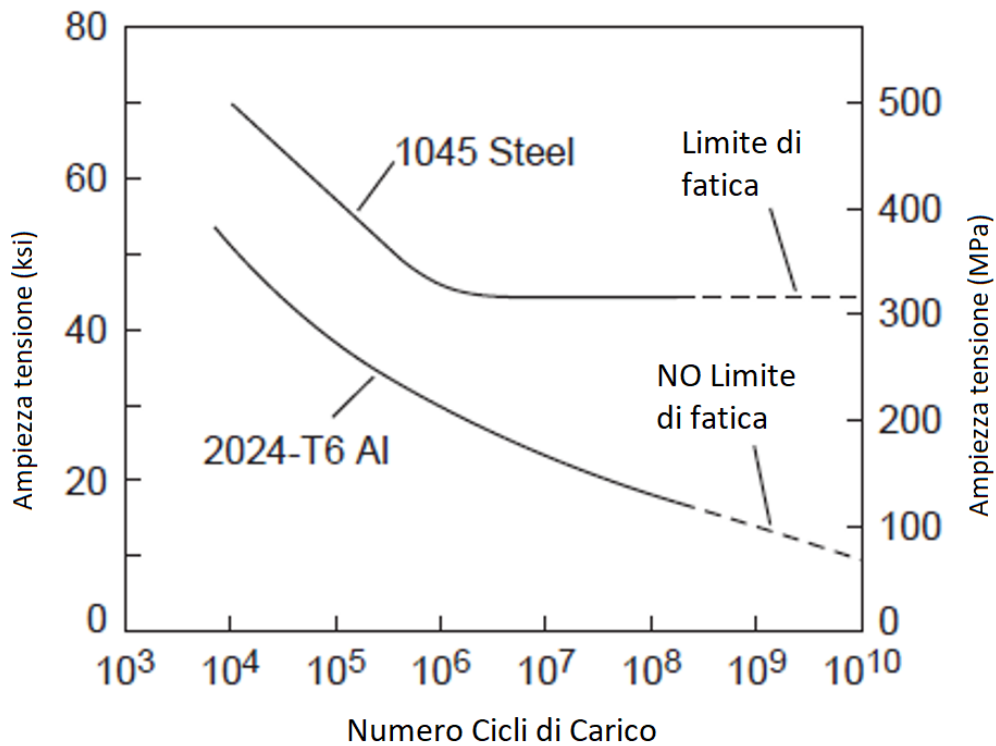


Figura 41a: Grafico S-N alluminio e acciaio [34]

La resistenza a fatica di un materiale può variare significativamente in funzione di diversi fattori quali i seguenti:

- Geometria: Le discontinuità geometriche, come fori o intagli, concentrano lo stress e riducono la vita a fatica;
- Microstruttura: L'omogeneità della microstruttura, la dimensione dei grani e la presenza di inclusioni o difetti interni sono tutti fattori cruciali per la durata della vita a fatica di un materiale;
- Trattamenti superficiali: Trattamenti come la lucidatura, la pallinatura o l'indurimento superficiale possono migliorare la resistenza a fatica;
- Ambiente: Alte temperature o ambienti corrosivi accelerano la propagazione delle cricche da fatica, riducendo drasticamente la vita del materiale (Figura 41b).

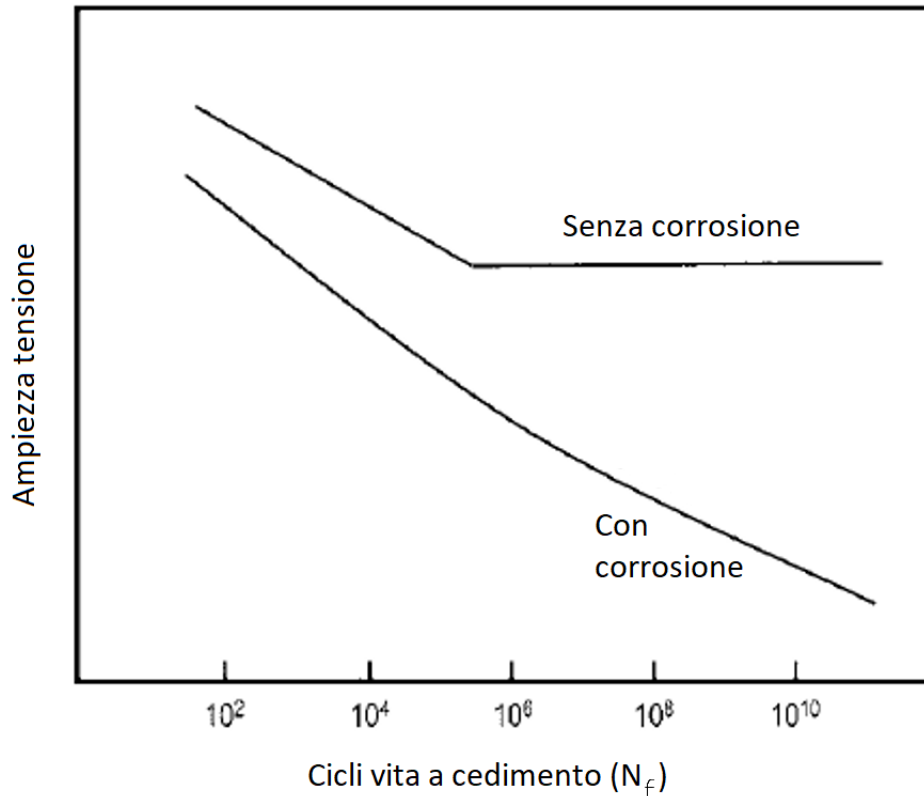


Figura 41b: Effetto della corrosione sulla vita a fatica di un acciaio 4340. [34]

Se nelle sollecitazioni ad alto numero di cicli la componente plastica della deformazione che avviene nei materiali avviene solo in prossimità delle micro-cricche, per basso numero di cicli la componente plastica (e conseguente area del ciclo di isteresi nel grafico tensione-deformazione, che indica l'energia dissipata) ha estremo rilievo. Nello studio della fatica dei materiali a basso e alto numero di cicli di carico, tra le equazioni più importanti per prevedere la vita a fatica e la deformazione, sicuramente le più utilizzate sono la relazione di Manson-Coffin e l'equazione di Basquin:

$$\text{Manson-Coffin: } \frac{\Delta \varepsilon_t}{2} = \frac{\Delta \varepsilon_e}{2} + \frac{\Delta \varepsilon_p}{2} = \frac{\sigma_f'}{E} (2N)^b + \varepsilon_f' (2N)^c \quad (5)$$

Utile per descrivere il comportamento a fatica per basso numero di cicli, permette di determinare la semi-deformazione totale $\frac{\Delta \varepsilon_t}{2}$ come scomposizione di deformazione plastica $\Delta \varepsilon_p$ e deformazione elastica $\Delta \varepsilon_e$.

Le altre variabili/costanti presenti sono:

- σ_f' : coefficiente di resistenza a fatica (rispetto alla tensione a rottura $0.80 \sigma_r < \sigma_f' < 1.7 \sigma_r$, ricavabile imponendo $N = 0,5$, ma spesso approssimato con il valore della tensione a rottura) [52]
- E: Modulo di Young
- N: numero di cicli di carico a cedimento
- ε_f' : coefficiente di duttilità a fatica (rispetto alla deformazione a rottura $0.35 \varepsilon_r < \varepsilon_f' < 1.0 \varepsilon_r$, ricavabile per $N = 0,5$, ma spesso approssimato con il valore della deformazione a rottura)
- b e c: esponenti di fatica ($-0.14 < b < -0.06$), ($-0.7 < c < -0.5$) [52]

L'equazione di Basquin citata precedentemente prende in considerazione solamente la componente elastica dell'equazione di Manson-Coffin, risultando quindi un'approssimazione di essa e riducendola a:

$$\frac{\Delta \varepsilon_e}{2} = \frac{\sigma_f'}{E} (2N)^b \quad (5b)$$

4.2 Comportamento a fatica nei materiali compositi

Negli ultimi decenni, l'uso dei materiali compositi è diventato sempre più comune, specialmente nelle applicazioni in cui è richiesta un'elevata resistenza a peso ridotto. Essi presentano comportamenti a fatica differenti rispetto ai materiali metallici tradizionali, influenzati da diversi fattori, tra cui:

- Orientamento delle fibre: è un fattore complesso da analizzare. La resistenza a fatica non assume il massimo valore per compositi con lamine tutte contenenti fibre allineate al carico applicato esternamente, come ci si aspetterebbe. In essi si verificano infatti fenomeni di cedimento causati dalla poca resistenza in direzione trasversale. Migliori risultati si ottengono con alcune lamine contenenti fibre disposte a 90° (cross-ply) o con alcune lamine con angoli di $5/10^\circ$ rispetto all'asse principale di tensione [35]. Sono riportati in Figura 42 i risultati tratti da prove a fatica assiale e flessionale per differenti provini di compositi in fibre di vetro e si può osservare come effettivamente

avere fibre leggermente disallineate con il carico dia risultati migliori specialmente per quanto riguarda i test assiali;

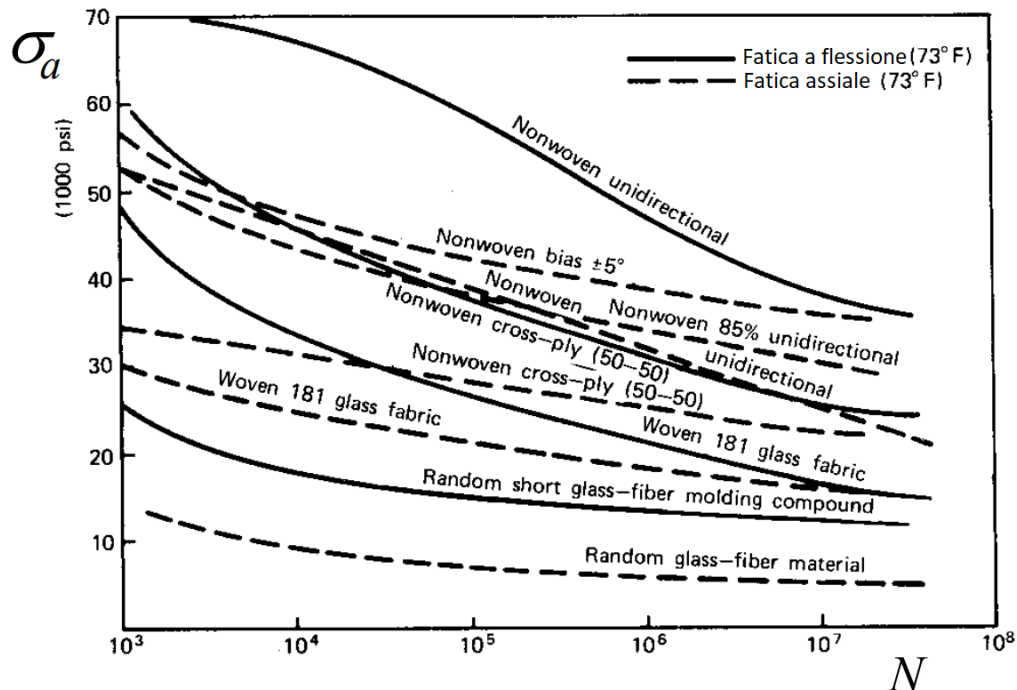


Figura 42: Andamento vita a fatica (S-N) per laminati contenenti fibre disposte a diverse angolazioni rispetto al carico esterno. [35]

- Tipo di matrice: compositi con una matrice che di per sé resiste meglio a fatica presentano resistenze a fatica migliori. Tra i materiali generalmente utilizzati la resina epossidica è quella che conferisce i migliori risultati in termini di fatica, grazie alla sua resistenza al deterioramento e alla maggior durezza intrinseca;
- Volume di fibre: Un alto contenuto di fibre rispetto alla matrice generalmente aumenta la resistenza a fatica, purché la dispersione delle fibre sia omogenea e priva di difetti. Questo è spiegato anche dal fatto che con maggiore percentuale di fibre aumenta generalmente il valore di tensione di rottura statica, andando a traslare in alto la curva a fatica come osservabile in Figura 43: qui viene riportato in un grafico S-N l'andamento di tre compositi con diversa percentuale di Volume di Fibre disperse in matrice (segnate come V_f in legenda) ed è chiaro come un aumento di V_f implichi un innalzamento della curva S-N.

Si osserva tuttavia, come per il valore della tensione di rottura a trazione e per le stesse motivazioni citate precedentemente, un valore ottimale (che per le fibre di vetro è intorno al 70% [35]) di volume di fibre anche per quanto riguarda la resistenza a fatica.

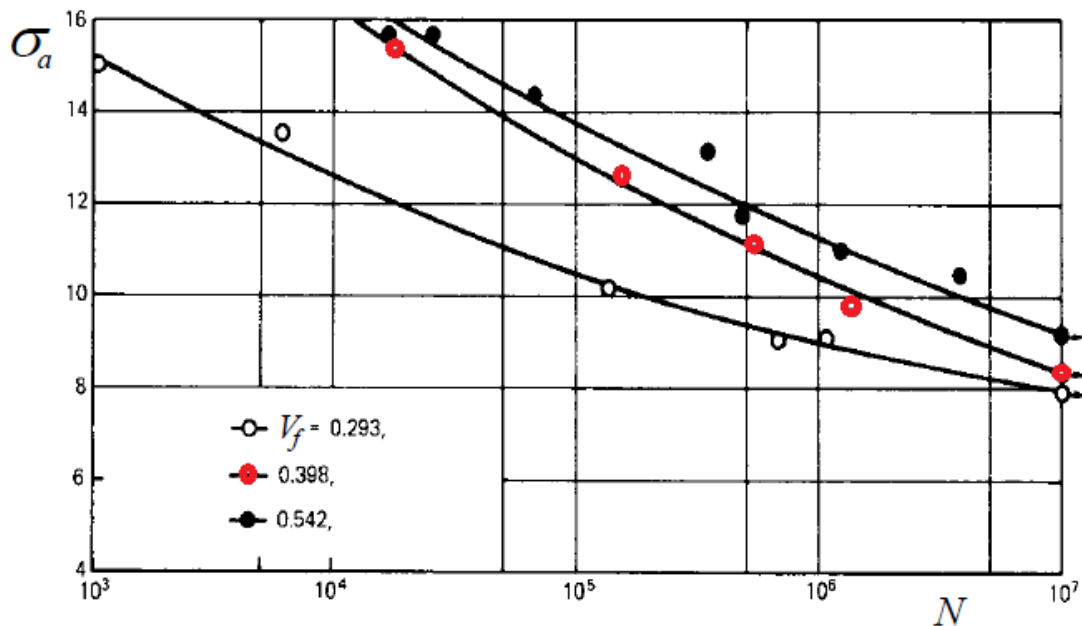


Figura 43: grafico S-N per 3 tipologie di compositi in fibra di vetro differenziati da percentuale in volume di fibre V_f . [35]

- Tipologia di sollecitazione: nei materiali compositi, a differenza dei metalli ad esempio, sollecitazioni differenti come taglio e trazione possono essere correlate a resistenze differenti. Inoltre si riscontra una differenza anche per quanto riguarda il rateo di carico R .

Riguardo al comportamento a fatica dei compositi relativamente al rateo di carico R , si osservano comportamenti singolari in relazione all'area del ciclo di isteresi nei grafici tensione-deformazione. Essi sono utili per valutare proprietà quali la dissipazione di energia, proporzionale all'area del ciclo, durante le applicazioni del carico, ma all'aumentare del numero di cicli di carico si comportano in maniera opposta per $R = 0.1$ o per $R = -1$.

Per rateo di carico $R = 0.1$ (tensione-tensione) l'area del ciclo di isteresi si riduce all'aumentare del numero di cicli di lavoro (Figura 44). I cicli di isteresi più ampi,

osservati durante i cicli di carico iniziali, supportano la teoria di diversi ricercatori secondo cui vi sia un'elevata attività di danneggiamento durante la fase iniziale del carico di fatica. Fuwa et al. [107], ad esempio, hanno riportato un picco nell'emissione acustica (dissipazione energetica) per i compositi in resina epossidica rinforzati con fibre di carbonio, quando sottoposti a carico di fatica, entro i 200 cicli di carico e una saturazione dell'emissione acustica dopo circa 1000 cicli. Nello studio di Towo e Answell [58] su compositi in fibra di sisal, nei dati acquisiti oltre 1000 cicli si osserva infatti una riduzione nell'area del ciclo di isteresi, che può essere quindi giustificata e spiegata dall'analisi di Fuwa et al. .

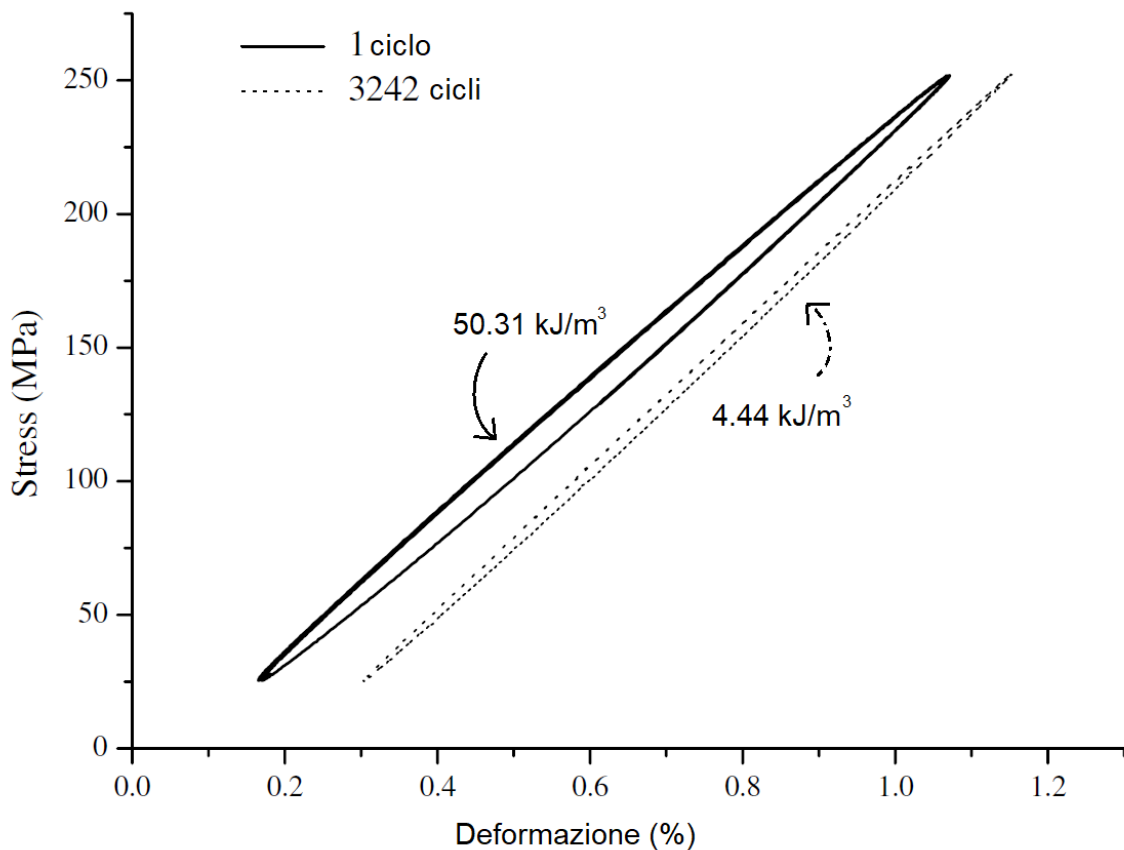


Figura 44: Cicli di isteresi per composito in matrice di resina epossidica e fibre di sisal trattate NaOH 6%. $\sigma_{Max} = 75\%$ UTS (335,4 MPa) a $R = 0,1$.

Si osserva invece un andamento opposto con un rateo di carico $R = -1$ (tensione-compressione), dovuto al fatto che i compositi UD siano più deboli ai carichi

compressivi rispetto a quelli di trazione e sebbene inizialmente non si riscontrino danni evidenti (curve di isteresi strette), all'aumentare dei cicli di carico le curve iniziano sempre più a incrementare in area, indicando una crescita nella propagazione delle micro-cricche e plasticizzazione della matrice con conseguente perdita di energia.

Diversi studi sperimentali sui materiali compositi rinforzati con fibre hanno evidenziato che il processo di danneggiamento per fatica inizia generalmente con la formazione di cricche nelle lamine in cui le fibre sono orientate con l'angolo più ampio rispetto alla direzione del carico applicato. Nei laminati cross-ply, ad esempio, le cricche da fatica si sviluppano inizialmente nelle lamine orientate a 90° (perpendicolarmente al carico applicato) e tendono a propagarsi lungo tutta la sezione resistente della lamina (Figura 45a, si notino le sezioni circolari delle fibre che indicano che in quella lamina siano entranti-uscenti mentre sopra e sotto siano visibili fibre orizzontali). Questo tipo di danneggiamento può verificarsi anche dopo un breve periodo di utilizzo e anche se i carichi applicati sono inferiori al 20% della resistenza a trazione statica del laminato.

Questi difetti iniziali, tuttavia, di solito non si estendono alle lamine adiacenti, se le fibre di queste ultime sono sufficientemente allineate con la direzione del carico (in Figura 45b è ben visibile come le cricche verticali si arrestino una volta raggiunto il laminato con fibre orizzontali).

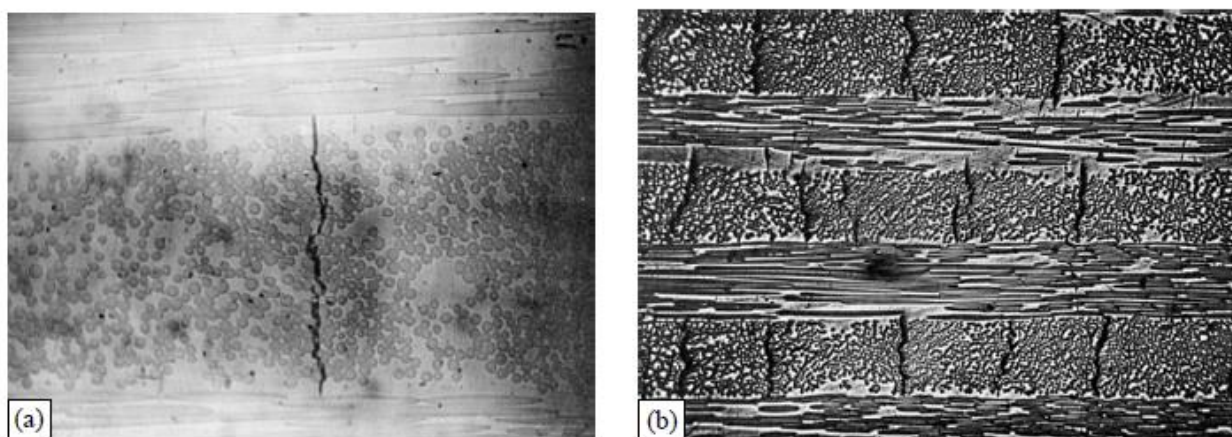


Figura 45: cricca semplice (a) e cricche multiple (b) in laminato cross-ply. [35]

Quando il carico supera il 25-30% della resistenza statica del laminato, l'accumulo di cicli di fatica porta alla concentrazione delle tensioni vicino alle interfacce tra le lamine, causando la formazione di cricche di delaminazione parallele all'interfaccia. Questo fenomeno può continuare a svilupparsi con l'aumento dei cicli di carico, portando a una delaminazione progressiva che riduce la rigidità globale del materiale, fino a provocare la separazione completa delle lamine che rende le lamine quasi indipendenti l'una dall'altra, indebolendo significativamente il laminato e aumentando la probabilità di rottura della lamina più debole o più caricata (a partire da questo punto la vita residua del laminato si riduce drasticamente, rappresentando meno del 10% della vita totale del componente).

Nelle fasi finali della vita del laminato, è comune che si sviluppino cricche da fatica anche nelle lamine con fibre orientate parallelamente alla direzione del carico, che possono originarsi dalla rottura di una singola fibra causando una propagazione della cricca lungo l'interfaccia fibra-matrice. In altri casi, la cricca può formarsi all'interno della matrice e, avvicinandosi alla fibra, può provocare comunque un fenomeno di debonding tra fibra e matrice se la loro adesione non è ottimale.

Per quanto riguarda invece i compositi ad alto modulo di Young, come ad esempio quelli in fibra di carbonio, boro e Kevlar, mostrano un comportamento a fatica diverso rispetto ai compositi con modulo elastico moderato o basso, come possono essere i compositi in fibra naturale o di vetro. In particolare si osserva sperimentalmente che la resistenza a fatica trasversale di questi materiali sia comparabile a quella dei compositi con fibra di vetro, ma la resistenza a fatica longitudinale sia molto più elevata e con andamento differente. Questo maggiore livello di resistenza è in gran parte attribuibile alla loro capacità di resistere agli agenti ambientali e alla loro bassa deformazione a rottura, che riduce le deformazioni della matrice e, di conseguenza, il danno durante il carico ciclico.

Tali compositi, con la loro elevata anisotropia, assumono come detto un comportamento a fatica piuttosto particolare: la resistenza a trazione risulta praticamente indipendente dal numero di cicli di carico (fino a 10^7), durante i quali essa resta quasi al valore della resistenza statica. Questo è ovviamente dovuto all'estrema rigidità che non permette alla fibra (e di conseguenza al composito) di subire deformazioni elevate raggiungendo lo schianto di rottura finale, alla fine della

vita a fatica, in maniera repentina e disastrosa. In Figura 46 si può notare la differenza dell'andamento appena descritto (in un grafico S-N) per compositi a modulo elevato (Boro e Kevlar) in contrasto con l'andamento iperbolico classico della fibra di vetro.

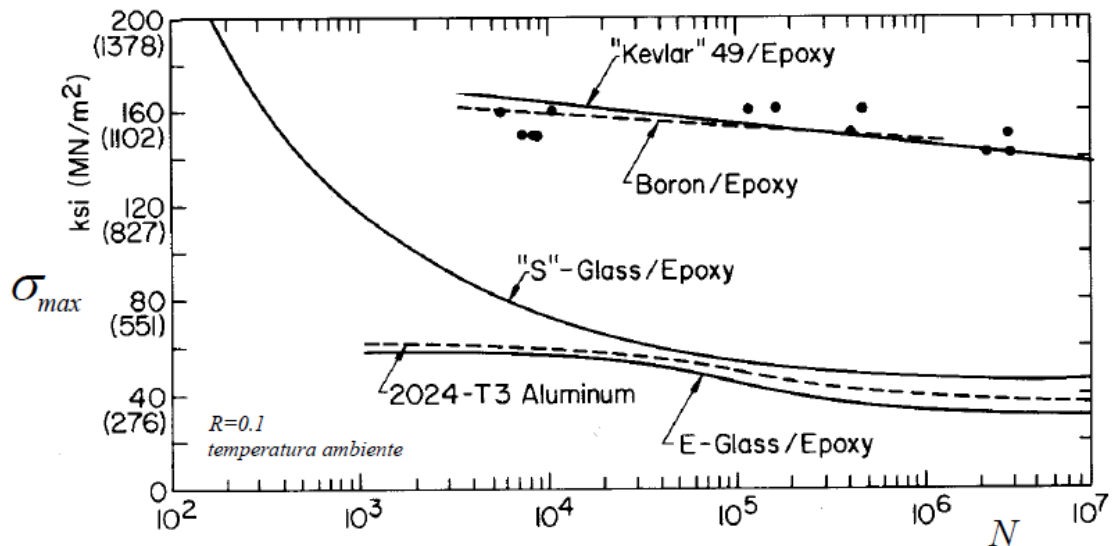


Figura 46: Paragone in grafico S-N tra compositi ad alto e basso modulo di Young.

[35]

4.2.1 Influenza delle variazioni parametriche sulla resistenza a fatica dei compositi

La fibra di carbonio utilizzata per gestire il carico assiale nei CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymer) unidirezionali ha mostrato un impatto notevole sul miglioramento delle performance a fatica dei compositi.

Facendo parte di quelle fibre ad alta rigidezza citate in precedenza, i compositi con fibre di carbonio tendono ad avere vita a fatica infinita se sottoposti a carico ciclico con $\sigma_{MAX} < \sim 70\% UTS$, raggiungendo valori prossimi a 1.000.000 di cicli a rottura per tensioni massime intorno a quella percentuale [47].

Le fibre naturali, al contrario, non rientrano tra quelle capaci di arrivare a vita infinita per alti livelli di tensione ciclica rispetto all'UTS. Come detto, infatti, le proprietà

meccaniche delle fibre naturali risultano essere inferiori a quelle delle fibre sintetiche per quanto riguarda le analisi quasi-statiche. Nell'analisi del comportamento a fatica, tuttavia, le fibre naturali sembrano dare ottimi risultati soprattutto se paragonati alle fibre di vetro, rispetto alle quali in alcune circostanze le surclassano addirittura, come nel caso dell'assorbimento vibrazionale.

Da molti studi su fibre naturali e sintetiche emerge che i fattori che variando possano influenzare maggiormente la vita a fatica dei compositi siano:

- Modulo elastico;
- Percentuale volumetrica di fibre;
- Orientamento delle fibre;

E in particolare per le fibre naturali:

- Trattamenti superficiali delle fibre naturali;
- Composizione chimica della fibra naturale.

Si pensava inoltre che la deformazione a rottura delle fibre potesse essere, secondo le prime ipotesi, un altro dei parametri da considerarsi fondamentali per determinare la resistenza a fatica dei compositi, portando i ricercatori a pubblicare diversi articoli in merito. Nel 1987 Cutis et al. [48] studiando il comportamento a fatica di quattro tipologie di CFRP unidirezionale hanno dimostrato, tuttavia, che in quanto la curva S-N rimaneva praticamente inalterata per provini con diverse percentuali di deformazioni a rottura, quest'ultima caratteristica dei compositi potesse essere trascurata nello studio dell'ottimizzazione della vita a fatica.

Influenza del modulo elastico sulla vita a fatica

Per quanto riguarda le fibre sintetiche negli anni '70 si sono svolti studi approfonditi degli effetti di invecchiamento a fatica su tre tipi di fibre di carbonio: ad alto modulo, ad alta resistenza (modulo intermedio) e a basso modulo [45].

Dai risultati si osserva che il comportamento a fatica dei compositi sia direttamente correlato alla loro deformazione a rottura nei test quasi-statici (quindi anche al modulo di Young del materiale) e al limite di deformazione a fatica della matrice. Le curve σ -N sono illustrate nella Figura 47 [46] dove viene evidenziato come il CFRP rinforzato con fibra di carbonio ad alto modulo presenti prestazioni a fatica superiori rispetto a quelle con fibra a basso modulo, attribuibili alla differenza nei moduli elastici delle fibre che ne influenzano il meccanismo di fatica.

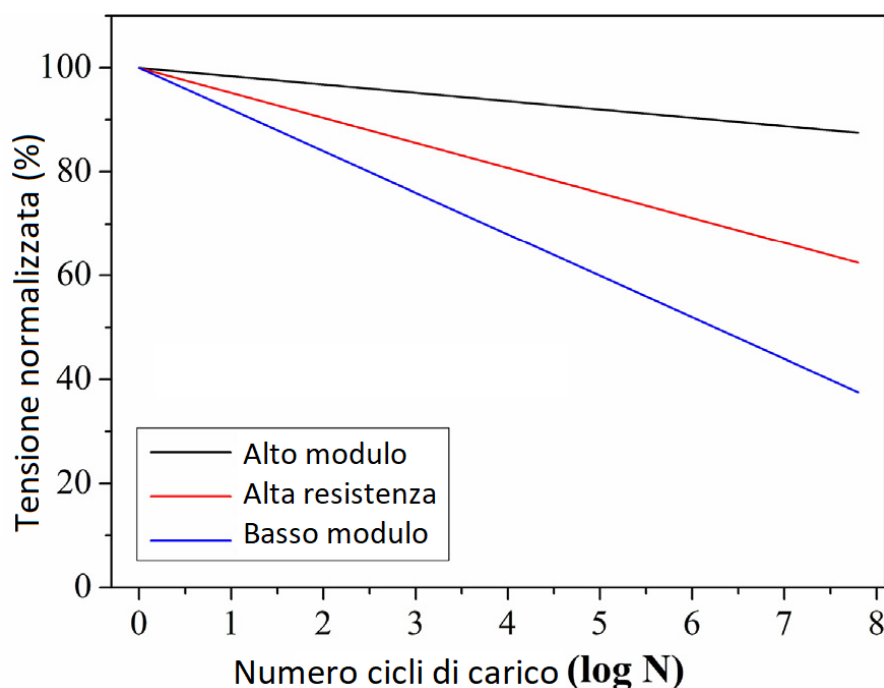


Figura 47: Le curve di sollecitazione % rispetto all'UTS in relazione ai cicli di carico di tre tipi di CFRP unidirezionale. [46]

Il CFRP con fibra ad alto modulo mostra un modello di fallimento catastrofico con comportamento esplosivo a causa del rilascio simultaneo di un'ampia quantità di energia accumulata al momento della frattura della matrice mentre, al contrario, a causa di un rilascio energetico più lento si osserva un modello di fallimento più graduale e progressivo nei CFRP rinforzati con fibra di carbonio con modulo elastico inferiore. Si può presupporre, anche se in assenza di veri e propri studi in letteratura sull'analisi al variare del modulo di Young, che la vita a fatica per compositi naturali segua l'andamento descritto dai CFRP più duttili.

Influenza della percentuale di fibre sulla vita a fatica

Data l'importanza della fibra di carbonio nel supportare il carico assiale, è noto che la resistenza alla trazione e la rigidità lungo la direzione delle fibre aumentino con l'aumento della frazione di volume di esse, avendo rilevanza anche per le prestazioni a fatica del CFRP unidirezionale.

J. Brunbauer et al. [49] rilevarono che le curve vita-tensione delle lamine CFRP unidirezionali con alte (55%) e basse (30%) percentuali di volume di fibre mostravano una banda molto piatta e simile tra loro, come illustrato nella Figura 48. I campioni con alta frazione di volume delle fibre raggiungono un numero superiore di cicli al fallimento quando testati allo stesso livello di tensione dei campioni a bassa percentuale di fibre, grazie alla maggiore UTS di partenza che permette al grafico di risultare traslato più in alto, e la rottura è spesso causata dal cedimento delle fibre, mentre il danno a fatica nei campioni con bassa percentuale di fibre, al contrario, è principalmente dovuto alle crepe formatesi nella matrice.

Una percentuale maggiore di fibre ha quindi indirettamente un impatto positivo sulla vita a fatica dei compositi, dato dal fatto che aumentando il valore di UTS la curva si alza nel grafico S-N, ottenendo per stessi valori di tensione valori più elevati di cicli di carico a cedimento (in maniera più semplice si può dire che un valore di tensione intercetta la curva più a destra).

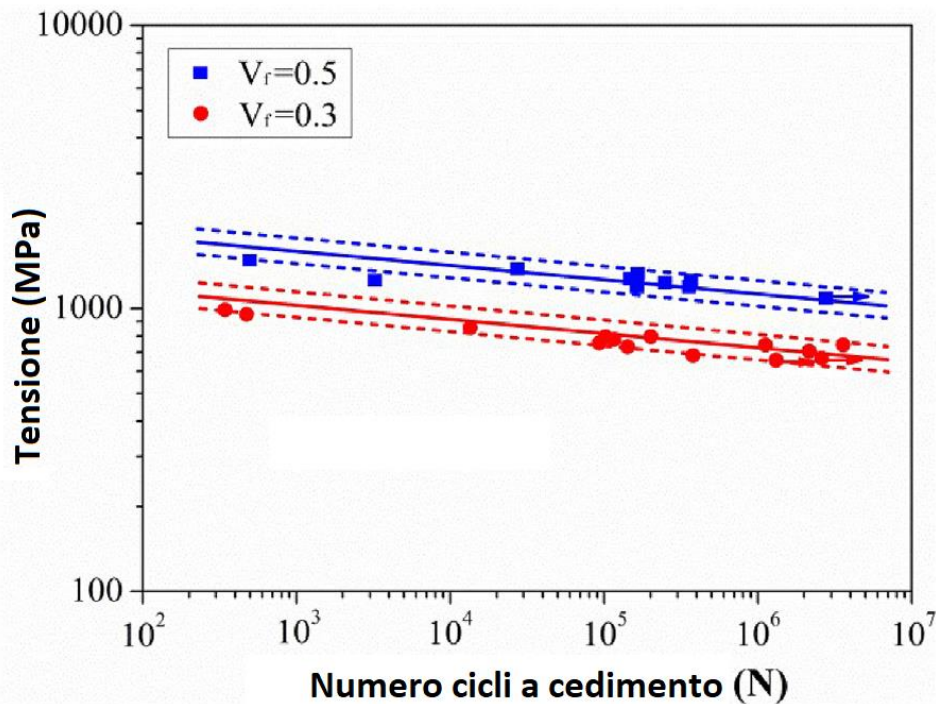


Figura 48: Le curve cicli a fatica - tensione di lamine CFRP unidirezionali con frazione di volume di fibra in carbonio del 30% e 50%. [49]

Dato l'interesse di questo studio per i compositi naturali, vengono confrontati i risultati appena riportati con quelli ottenuti da Shah et al. [54], che hanno realizzato e studiato il comportamento a fatica di compositi di J190 (fibre di juta con 190 torsioni/metro) e matrice in poliestere con quattro differenti percentuali di fibre, da un minimo del 17% a un massimo del 38%.

I risultati dei test quasi-statici dimostrano che la resistenza alla trazione del J190/poliestere cresce proporzionalmente all'aumentare della percentuale di fibre come previsto dalla teoria delle miscele e già precedentemente descritto (il coefficiente di determinazione in questo caso è estremamente buono: $R^2 = 0.974$. Questo valore indica quanto affidabile sia il modello previsto a descrivere i dati sperimentali ottenuti e varia da $0 < R^2 < 1$).

Ciò suggerisce che, nonostante le fibre vegetali possano variare in termini di tipo, lotto o qualità, i compositi realizzati con un unico lotto di fibre (quindi ipotizzate quasi identiche tra loro) aderiscano ai modelli micro-meccanici standard dei compositi.

I dati relativi ai test di fatica tensione-tensione su questi compositi sono riportati nella Figura 49, dove ancora una volta le regressioni rappresentate dalle curve nel grafico S-N corrispondono bene ai dati sperimentali ($R^2 > 0.95$).

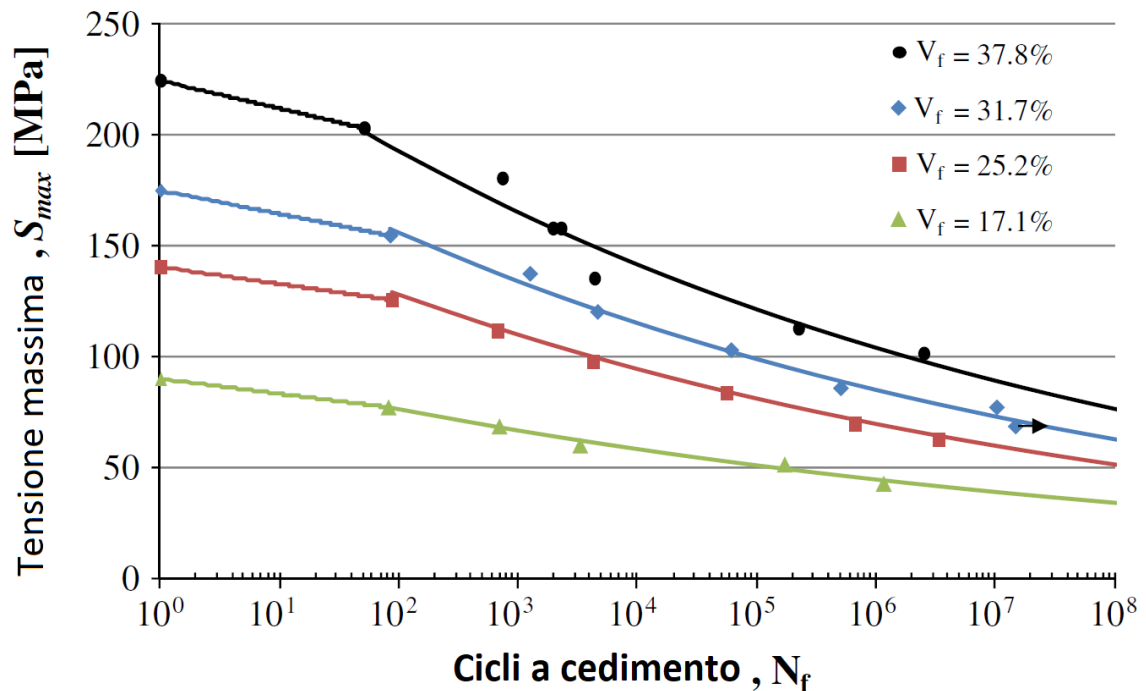


Figura 49: Diagramma S-N: vita a fatica per i compositi J190/poliestere a diverse frazioni di volume di fibre.

I PFC (Polymer Fiber Composites) con una maggiore quantità di fibre mostrano non solo migliori proprietà statiche, ma anche una maggiore resistenza alla fatica, come nel caso dei compositi in fibra di carbonio.

Il coefficiente di resistenza alla fatica del materiale (b - di seguito spiegato – da non confondere con l'omonimo nell'equazione (5)) legato all'inclinazione delle curve nel grafico S-N, inoltre, rimane relativamente stabile per tutte le percentuali di fibre, indicando che le velocità di degradazione della resistenza alla fatica siano simili al variare del volume di fibre.

Il coefficiente di resistenza a fatica del materiale b è un parametro molto utile in queste analisi e un valore minore di b implica una pendenza più ripida della curva

S-N, quindi una più rapida degradazione della resistenza a fatica all'aumentare del numero di cicli.

Il coefficiente b appare nell'equazione (6), la quale deriva dall'integrazione della legge di Paris sul tasso di crescita delle cricche dovute a fatica.

$$S_{MAX} = S_0 N^b \quad (6)$$

Si può in definitiva affermare che incrementare la percentuale di fibre in un PFC sia vantaggioso sia per le prestazioni statiche sia per quelle a fatica.

Per percentuali di fibre superiori ad un valore ottimale in diversi studi [45,48,49,56] si è osservato che le prestazioni a fatica peggiorano con l'aumento del contenuto di fibre, un po' come accade per le proprietà meccaniche statiche. Ciò è attribuibile a un aumento delle zone con maggiori percentuali volumetriche a causa del raggruppamento di più fibre dovuto a una maldistribuzione nei processi di produzione, ma anche, e soprattutto, ad un aumento delle interfacce fibra/matrice. Sebbene l'interfaccia faciliti il trasferimento di tensione tra fibra e matrice, è anche il luogo dove si verificano i maggiori gradienti di tensione e deformazione, quindi è probabile che proprio qui si formino e si propaghino le prime micro-fratture;

Studi tra cui quello di Mandell et al. [56] hanno dimostrato che un aumento del contenuto di fibre oltre il 40-45% porta generalmente a una riduzione del coefficiente di resistenza alla fatica b , peggiorando così le prestazioni a fatica nonostante migliorino le caratteristiche statiche (si ricorda che a b elevati corrisponde degrado più lento, quindi migliore. Notare che vale sempre $b < 0$).

Come mostrato in Figura 50, inoltre, incrementare il contenuto di fibre nei compositi J190/poliestere ha alterato il meccanismo di rottura nei test di fatica:

- Per bassi volumi di fibre all'inizio della vita a fatica si formano più crepe nella matrice, sulla superficie del campione, in direzione perpendicolare al carico (Figura 50a). La rottura è fragile, senza fratture longitudinali e con una superficie di frattura liscia.
- A percentuali più alte di fibre (Figura 50b) si formano meno crepe nella matrice e la rottura del campione resta fragile, ma più catastrofica e con

un'intensa rottura delle fibre, con superfici di frattura più irregolari ed estese delaminazioni e fratture longitudinali.

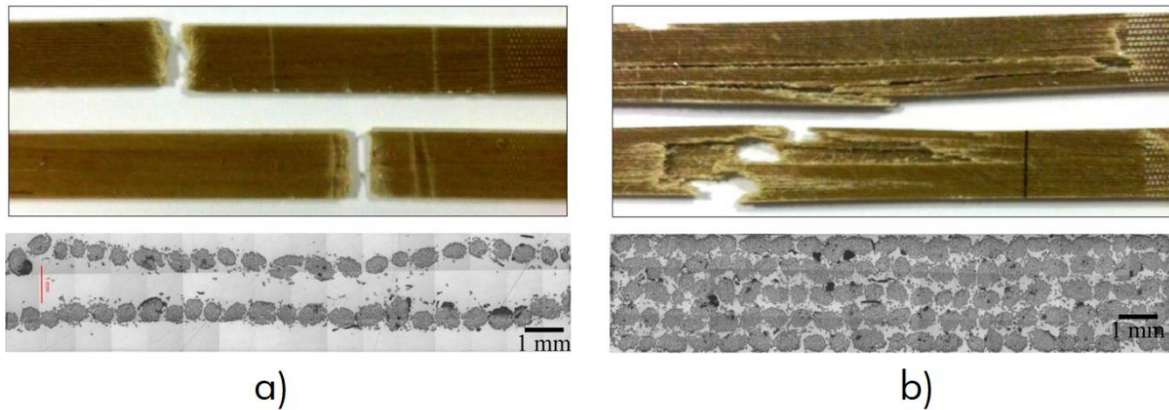


Figura 50: a) $V_f = 17\%$, rottura prevalente nella matrice, fratture trasversali. b) $V_f = 38\%$, rottura prevalente nelle fibre, fratture longitudinali e delaminazione

In un ulteriore studio di Abdul Hakim Abdullah et al. [60] è stato analizzato il comportamento a fatica (rateo di tensione: $R=0.5$) di un composito in resina epossidica e fibra di Kenaf pre-trattato alcalinamente con NaOH al 6%, per percentuali di volume di fibra del 15% e 45%.

I valori di UTS per i compositi alle differenti percentuali di volume in fibra di Kenaf, rispetto alla resina pura, sono riportati in Tabella 18:

| Proprietà meccaniche | Pura | 15% | 45% |
|-----------------------|-------|-------|--------|
| UTS (Mpa) | 36.56 | 57.95 | 100.56 |
| Modulo di Young (GPa) | 2.92 | 3.96 | 7.78 |

Tabella 18: Proprietà meccaniche della resina epossidica pura e del composito rinforzato con kenaf a $V_f = 15\%$ e $V_f = 45\%$.

Il comportamento a fatica è analizzato per livelli di tensione (σ_{MAX}) variabili: 90%, 80%, 70%, 60% e 50% dell' UTS e i risultati sono riassunti in Tabella 19 e nel rispettivo grafico in Figura 51, dove viene aggiunto come riferimento l'andamento a fatica di resina epossidica e fibra di vetro, evidenziando un andamento migliore rispetto ad esso per il composito in fibre naturali, sia con $V_f = 15\%$ che $V_f = 45\%$. I risultati confermano quanto descritto dallo studio di Shah et al. [54].

| Resina epossidica | | 15% V_f | | 45% V_f | |
|-------------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| Tensione (MPa) | N_f (Cicli) | Tensione (MPa) | N_f (Cicli) | Tensione (MPa) | N_f (Cicli) |
| 32.9 | 6 | 52.2 | 55 | 90.5 | 300 |
| 29.3 | 18 | 46.4 | 44 | 80.4 | 4247 |
| 25.6 | 120 | 40.6 | 1209 | 70.4 | 63110 |
| 22.0 | 200 | 34.8 | 75950 | 60.3 | 113521 |
| 18.3 | 686 | 29.0 | 550010 | 50.3 | 758963 |

Tabella 19: Dati a fatica di resina epossidica e compositi in Kenaf con $V_f = 15\%$ e $V_f = 45\%$ per tensione $R = 0.5$ a 90%, 80%, 70%, 60% e 50% UTS.

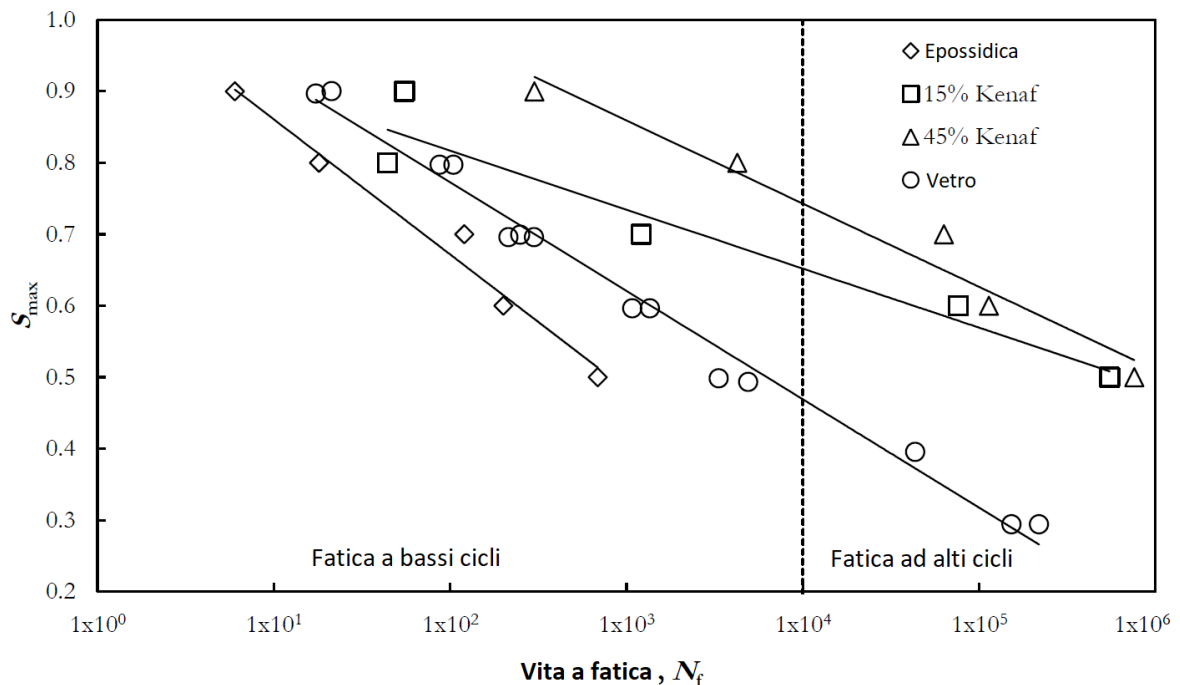


Figura 51: Dati a fatica di resina epossidica e compositi in Kenaf con $V_f = 15\%$ e $V_f = 45\%$ per tensione $R = 0.5$ a 90%, 80%, 70%, 60% e 50% UTS. Confronto con fibra di vetro/epossidica.

La vita a fatica per i compositi rinforzati con fibre naturali segue anche in questo caso l'andamento descritto precedentemente, ma si nota all'aumentare della percentuale di fibra nel composito una riduzione del coefficiente di resistenza a fatica b , con pendenze più negative che indicano un più veloce degrado della resistenza a fatica del materiale.

I valori di tensione limite di fatica per un dato numero di cicli di carico, tuttavia, resta sempre maggiore per compositi a più alta percentuale di rinforzo. Al variare del tipo di fibra, però, l'andamento potrebbe non coincidere con quello appena descritto, con una possibile sovrapposizione delle curve nel grafico S-N tra percentuale di fibra superiore e inferiore, indicando che vi sia un numero di cicli dopo il quale la vita a fatica sia migliore per il composito a percentuale inferiore.

Influenza dell'orientamento delle fibre sulla vita a fatica

Dai dati ottenuti da diversi studi l'orientamento delle fibre risulta avere un impatto sulle proprietà statiche dei laminati compositi: secondo lo studio condotto da Julia Brunbauer et al. [49] i laminati con fibre di carbonio disposte a 0° rispetto al carico esterno evidenziano una debolezza sotto carico compressivo rispetto alla resistenza a trazione, mentre i laminati con fibre a 45° e 90° mostrano una resistenza alla compressione di addirittura due o tre volte superiore rispetto a quella a trazione.

Per quanto riguarda la resistenza a fatica dai test con $R = 0.1$ per UD 0° e UD 45° si osserva che i laminati con un alto volume di fibre hanno stessi risultati rispetto a quelli con minor contenuto di fibre (ovviamente i laminati con maggior volume di fibre avendo maggior UTS sono stati sottoposti a test con tensioni nominali di rottura più elevate, confermando una migliore resistenza a fatica a parità di orientamento).

I laminati UD 90° hanno mostrato invece danni variabili a seconda dell'intensità della tensione applicata (da estrazione delle fibre sotto alte tensioni a crepe della matrice sotto tensioni minori).

Dai risultati ottenuti dai test con $R < 0$ (Tensione-Compressione) i laminati UD 0° mostrano tensioni di rottura a fatica inferiori rispetto ai test di fatica con $R > 0$ (Tensione-Tensione), suggerendo una sensibilità maggiore ai carichi combinati.

A conferma dello studio appena presentato, Alok Behera et al. pubblicano nel 2020 [50] un articolo sui laminati in fibra di carbonio con disposizioni delle fibre $[\pm 45^\circ]$ e $[+45, -45, 0, 90]$ indicando anche qui un impatto minore e spesso trascurabile dell'orientamento delle fibre sulla resistenza statica e sulla vita a fatica dei compositi, con risultati ancora meno differenziati in caso di compositi soggetti ad invecchiamento ambientale.

Al contrario dei risultati ottenuti per i compositi con fibre sintetiche, tuttavia, in caso di compositi rinforzati con fibre vegetali l'orientamento delle fibre risulta fortemente impattante sull'andamento della loro vita a fatica.

Data la vicinanza, verificata da numerosi studi in letteratura, in termini di proprietà meccaniche della fibra di lino alla fibra di vetro (Capitolo 3), campioni di composito naturale con tale fibra sono stati scelti per un'analisi a fatica da Shah et al. in uno studio del 2012, creando provini in poliestere con differenti orientamenti delle fibre: UD ($[0]_4$ e $[90]_4$) e bi-assiali ($[\pm 45]_4$) [54].

Per prove statiche, ovviamente, i laminati con orientamento 0° rispetto all'asse di trazione hanno mostrato risposte nettamente migliori rispetto agli altri, in particolare 11 volte e 3 volte superiori rispetto ai laminati con fibre disposte a 90° e $\pm 45^\circ$ rispettivamente.

Al contrario, essendo le fibre vegetali fortemente anisotrope (di conseguenza anche i compositi generati con esse) è stato dimostrato come i laminati $[\pm 45]$ diano risposte migliori, rispetto agli unidirezionali UD, se il carico applicato risulta essere angolato di almeno 30° rispetto all'asse principale [55] (cosa che avviene di frequente nelle applicazioni reali in cui non si può presupporre di avere un carico costantemente assiale).

Per carichi assiali, tuttavia, è possibile apprezzare in Figura 52, come già verificato anche per le fibre sintetiche al paragrafo precedente, che sotto un regime di carico tensione-tensione le architetture tessili con orientamenti delle fibre fuori asse rispetto alla direzione di carico (45° o 90°) comportino una significativa riduzione

dell'UTS statico del composito, che si traduce poi in capacità di carico a fatica inferiori per tutta la durata della loro vita a fatica.

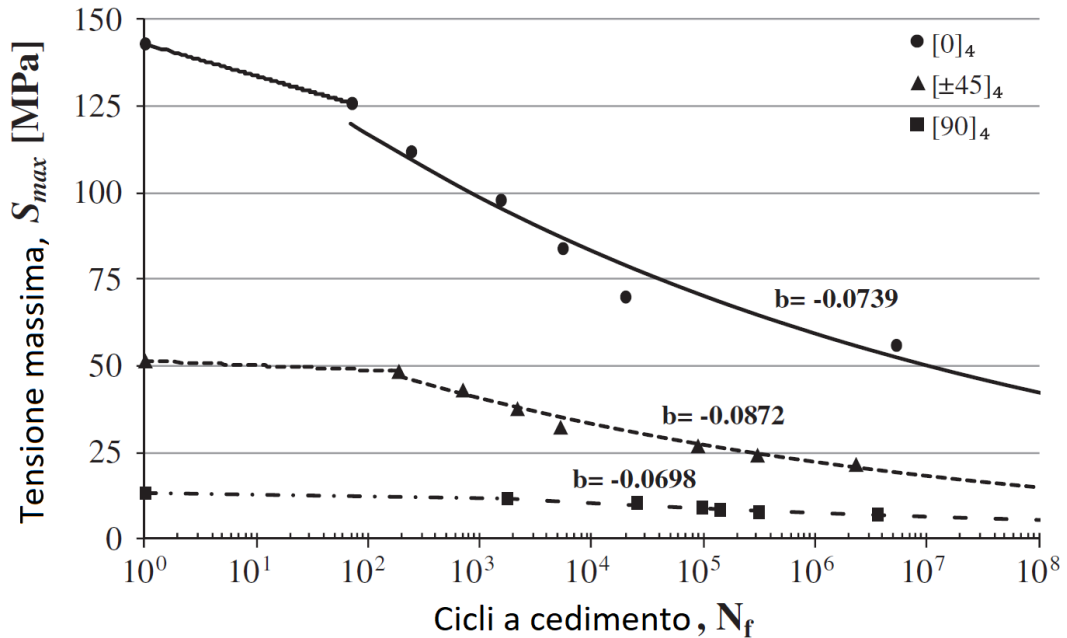


Figura 52: Diagramma S-N: dati sulla durata a fatica per i compositi F50/poliestere con composizione di diverse architetture tessili. [54]

È incoraggiante vedere (Figura 53 – la tensione è normalizzata, quindi se una curva si trova al di sopra è indice di degradazione minore all'aumentare dei cicli di carico) che il tasso di degradazione per i compositi naturali laminati biassiali (con fibre a 45°) sia migliore rispetto ai compositi unidirezionali, biassiali e triassiali con fibre di vetro. Questo è dovuto al maggiore coefficiente di resistenza alla fatica e alle significativamente migliori proprietà di fatica a basso ciclo dei PFC rispetto ai GFRP.

È interessante infine notare che il GFRP triassiale abbia il tasso di degradazione della resistenza alla fatica peggiore (indicato dalla pendenza della curva nel grafico S-N e dalla sua posizione inferiore nel grafico S/UTS-N). Questo si verifica perché il meccanismo di fallimento nei compositi triassiali è diverso dai meccanismi di fallimento nei compositi uniassiali e biassiali: nei primi la rottura della matrice causa il fallimento separato degli strati a $\pm 45^\circ$ e successivamente la delaminazione dal materiale a 0° , come dimostrato nel 1993 da Mandell et al. sulla resistenza di pale

eoliche in composito [56]. Questo comportamento è atteso anche dai PFC triassiali, nonostante non facciano parte di questo studio. I compositi UD, d'altra parte, se sottoposti a carichi assiali (0°) falliscono a causa del distacco interfacciale fibra/matrice e dello scollamento lungo la direzione delle fibre, mentre se sottoposti a carichi fuori asse (ad esempio 90°) falliscono in una sezione trasversale parallela alla direzione delle fibre tipicamente a causa della coalescenza di crepe lungo le interfacce, come descritto precedentemente.

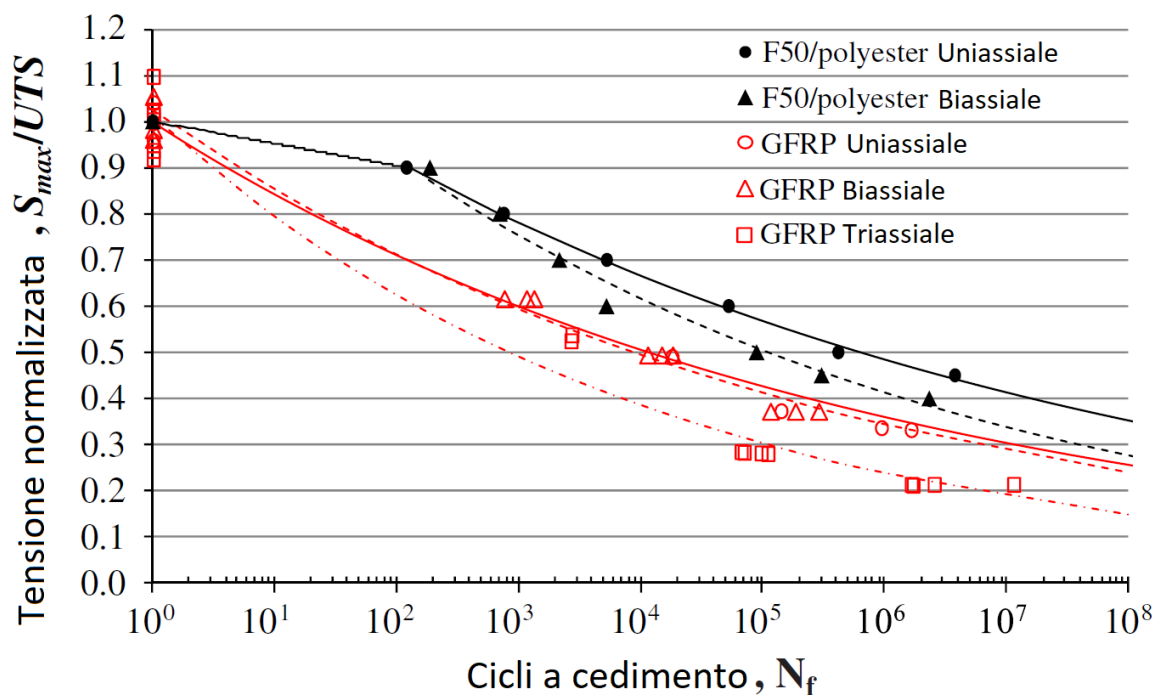


Figura 53: Diagramma S-N normalizzato: prestazioni a fatica trazione-trazione di compositi uniassiali e multi-assiali rinforzati con fibre di lino e E-Glass.

Dati i differenti risultati ottenuti dagli studi, precedenti, per compositi in fibre di carbonio rispetto a quelli per fibre vegetali riscontrati nel 2012 da Shah, nel 2014 è stato condotto un ulteriore studio da Liang et al. [57] nel quale sono stati analizzati a fatica laminati di composito in resina epossidica e fibra di lino, dei quali vengono riportati disposizione dei tessuti di fibre rispetto all'asse di carico della prova e rispettivo UTS calcolato da prove di trazione quasi-statiche:

- $[0^\circ]_{12}$ $UTS = 318 \text{ MPa}$
- $[90^\circ]_{12}$ $UTS = 26.1 \text{ MPa}$
- $[0/90^\circ]_{3S}$ $UTS = 170 \text{ MPa}$
- $[\pm 45^\circ]_{3S}$ $UTS = 79 \text{ MPa}$

Come atteso un numero maggiore di fibre disposte con angoli ridotti rispetto all'asse di carico corrisponde a maggiori UTS.

Per quanto riguarda la vita a fatica, invece, in Tabella 20 è riportato il numero di cicli a cedimento per diverse percentuali di tensione di trazione applicata rispetto all'*Ultimate Tensile Strength*, al variare dell'orientamento delle fibre.

| | 0.8 UTS | 0.7 UTS | 0.6 UTS | 0.5 UTS | 0.4 UTS |
|--------|---------|---------|---------|------------------|------------------|
| FE_0 | 924 | 3930 | 30,380 | 137,349 | 618,124 |
| FE_90 | 563 | 3938 | 32,346 | 404,589 | $>2 \times 10^6$ |
| FE_090 | 2735 | 18,069 | 100,576 | 269,509 | 1,143,909 |
| FE_45 | 3679 | 24,409 | 383,972 | $>2 \times 10^6$ | $>2 \times 10^6$ |

Tabella 20: Numero medio di cicli a cedimento dei campioni di lino/resina epossidica in funzione del rapporto con l'UTS.

Si noti come i campioni con fibre disposte a $\pm 45^\circ$ abbiano una resistenza a fatica, a parità di carico normalizzato, superiore rispetto agli altri campioni, raggiungendo il limite per $0.5UTS$, contro $0.4UTS$ per quelli con fibre disposte a 90° e $< 0.4UTS$ per i rimanenti. Come detto i risultati relativi alla tensione normalizzata sono correlati al tasso di degradazione della vita a fatica e vengono mostrati in Figura 54, in cui si osserva quanto descritto sulla superiorità dei provini con fibre disposte a 45° .

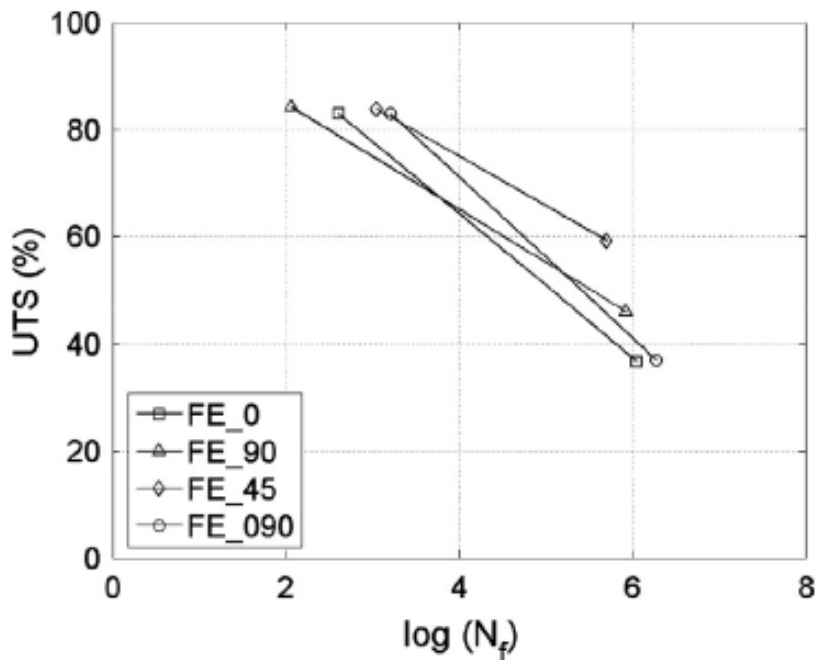


Figura 54: Curva S-N Normalizzata (in percentuale rispetto all'UTS) per campioni lino/epossidica con diversi orientamenti di fibre.

Per quanto riguarda i risultati assoluti bisogna però prendere in considerazione anche il fatto che diversi orientamenti corrispondano a differenti UTS, quindi come riportato qui di seguito in Figura 55, il grafico S-N dei campioni per diverso orientamento di fibre mostra come, ovviamente, il composito con fibre disposte parallelamente all'asse di carico della prova a fatica abbia da inizio a fine vita valori di tensioni di rottura maggiori rispetto a tutti gli altri campioni.

Si conferma anche, tuttavia, il livello di degradamento di resistenza a fatica (dato dalla pendenza della curva) che risulta peggiore rispetto alle controparti con diverse angolazioni fibrose, come indicato precedentemente.

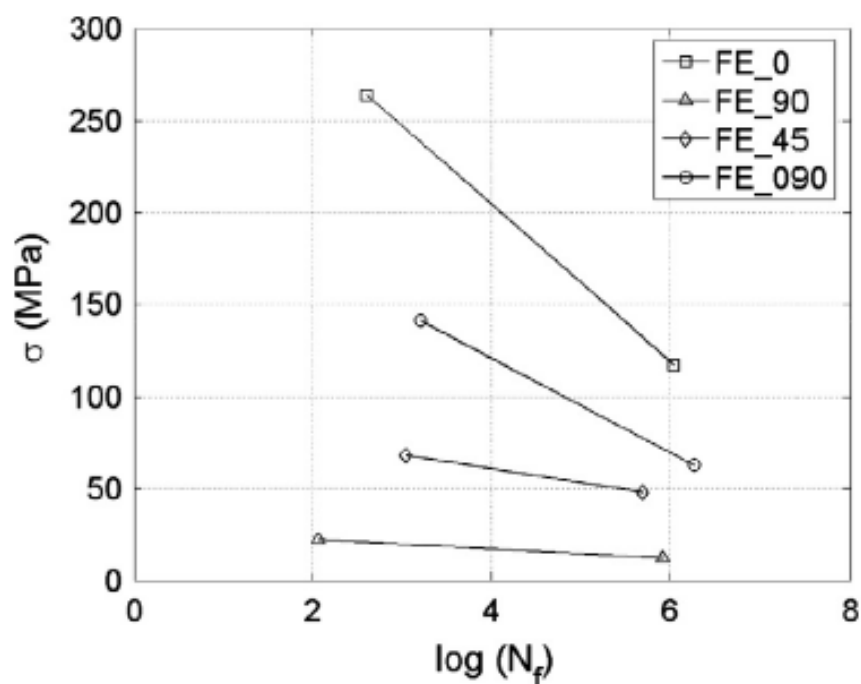


Figura 55: Curva S-N al variare dell'orientamento delle fibre.

In definitiva si può affermare che l'orientamento delle fibre di rinforzo parallelamente al carico esterno dia un contributo, principalmente grazie all'aumento delle proprietà statiche, all'incremento della vita a fatica, che è però associato ad un tasso di degradazione superiore di quest'ultima rispetto a orientamenti ad angoli maggiori rispetto al carico, tra i quali spicca per tasso di degradazione migliore la disposizione con fibre a 45°.

Influenza dei trattamenti superficiali sulla vita a fatica delle fibre naturali

Tra i trattamenti superficiali citati nel paragrafo 3.1 il più diffuso e utilizzato è sicuramente quello alcalino per facilità di applicazione e costo ridotto, oltre al fatto che, come dimostrato, dia vantaggi notevoli dal punto di vista delle proprietà statiche in concentrazioni opportune.

Per quanto concerne la resistenza a fatica in uno studio pubblicato nel 2007 da Towo e Ansell [58] si è analizzato l'impatto proprio del trattamento alcalino sui fasci

di fibre di sisal incorporati in matrici di poliestere o di resina epossidica, evidenziando miglioramenti significativi sia nelle proprietà meccaniche che nella resistenza alla fatica dei compositi trattati rispetto a quelli non trattati, rivelandosi particolarmente vantaggioso per i compositi aventi matrici in poliestere.

Le resistenze medie a trazione dei compositi con matrice in poliestere sono:

- Fibre non trattate: 223 MPa
- Fibre trattate alcalinamente (0.06M NaOH): 286 Mpa

Mentre per i compositi con matrice in resina epossidica le resistenze medie a trazione sono:

- Fibre non trattate: 329 MPa
- Fibre trattate alcalinamente (0.06M NaOH): 334 Mpa

Analizzando i dati di fatica si osserva come il trattamento dei compositi gli garantisca una maggiore vita, soprattutto sotto carichi ciclici bassi.

Nella Tabella 21 sono riportati i dati relativi alla vita a fatica per i compositi in resina poliestere ed epossidica, sottoposti a differenti livelli di tensione e a rateo di carico $R = 0.1$ (Tensione-Tensione), in relazione al rispettivo UTS sopra citato.

| POLIESTERE | | | | |
|--------------|----------------------|----------------------|----------------|-------------------------------|
| Tipo fibra | Tensione massima (%) | σ_{Max} (MPa) | Frequenza (Hz) | Mediana cicli a cedimento (N) |
| Non trattata | 75 | 167 | 2.7 | 2710 |
| | 60 | 133 | 3.3 | 69,757 |
| | 50 | 111 | 4 | 544,296 |
| | 35 | 78 | 5.7 | 3,811,072 |
| Trattata | 75 | 215 | 2.1 | 15 |
| | 60 | 172 | 2.6 | 6956 |
| | 50 | 143 | 3.1 | 273,792 |
| | 35 | 100 | 4.4 | 3,394,240 |

| RESINA EPOSSIDICA | | | | |
|-------------------|----------------------|----------------------|----------------|-------------------------------|
| Tipo fibra | Tensione massima (%) | σ_{Max} (MPa) | Frequenza (Hz) | Mediana cicli a cedimento (N) |
| Non trattata | 90 | 297 | 1.5 | 0.5 |
| | 85 | 280 | 1.6 | 0.5 |
| | 80 | 264 | 1.7 | 2 |
| | 75 | 247 | 1.8 | 1128 |
| | 65 | 214 | 2.1 | 35,075 |
| | 60 | 198 | 2.2 | 21,604 |
| | 50 | 165 | 2.7 | 104,720 |
| | 35 | 115 | 3.9 | 2,372,300 |
| | Trattata | 90 | 302 | 1.5 |
| 85 | | 285 | 1.6 | 287 |
| 80 | | 268 | 1.7 | 853 |
| 75 | | 252 | 1.8 | 4135 |
| 70 | | 235 | 1.9 | 8407 |
| 65 | | 218 | 2 | 37,756 |
| 60 | | 201 | 2.2 | 51,257 |
| 50 | | 168 | 2.6 | 149,398 |
| 35 | | 117 | 3.8 | 1,239,806 |

Tabella 21: Dati di fatica per compositi in resina epossidica e poliestere a diversi livelli di sollecitazione sotto carico ciclico tensione-tensione ($R = 0.1$). Confronto tra fibre Sisal trattate NaOH e non trattate.

In Tabella 22, invece, sono mostrati i dati ottenuti dal test tensione-compressione ($R = -1$) svolto solo per i laminati compositi con matrice in resina epossidica.

| Tipo fibra | Tensione (%) | σ_{Max} (MPa) | Frequenza (Hz) | Mediana cicli a cedimento (N) |
|--------------|--------------|----------------------|----------------|-------------------------------|
| Non trattata | 95 | 99 | 2.0 | 268 |
| | 90 | 94 | 2.1 | 352 |
| | 80 | 83 | 2.4 | 793 |
| | 75 | 78 | 2.6 | 2757 |
| | 65 | 68 | 3.0 | 92,631 |
| | 60 | 62 | 3.2 | 159,562 |
| | 50 | 52 | 3.8 | 359,181 |
| | 40 | 42 | 4.8 | 1,018,278 |
| Trattata | 90 | 110 | 1.8 | 92 |
| | 75 | 92 | 2.2 | 443 |
| | 70 | 86 | 2.3 | 775 |
| | 65 | 80 | 2.5 | 15,624 |
| | 60 | 74 | 2.7 | 27,264 |
| | 50 | 61 | 3.3 | 145,227 |
| | 35 | 43 | 4.7 | 1,000,000 |

Tabella 22: Dati di vita a fatica per compositi in resina epossidica a diversi livelli di sollecitazione sotto carico trazione-compressione ($R = -1$). Confronto tra fibre trattate NaOH e non trattate.

Se analizzando le Tabelle 20 e 21 a primo impatto possa sembrare che i compositi trattati abbiano un comportamento peggiore a fatica rispetto a quelli non trattati, bisogna prestare attenzione al riferimento di tensione applicata. Se infatti a parità di tensione percentuale σ (%) i compositi trattati presentino effettivamente un numero di cicli a cedimento minore rispetto a quelli non trattati, è anche vero che il trattamento ne migliora le proprietà statiche, con conseguente aumento della tensione massima di rottura UTS che, a sua volta, fa aumentare la tensione applicata σ_{MAX} essendo in percentuale proprio dell'UTS.

Come per lo studio sull'orientamento delle fibre per avere un dato relativo a condizioni reali è necessario osservare l'andamento non normalizzato: a parità di tensione applicata (non normalizzata) si nota come il numero di cicli a cedimento per i compositi, sia con $R = 0.1$ che con $R = -1$, aumenti visibilmente dove le fibre subiscono un pre-trattamento alcalino, come visualizzabile graficamente in Figura 56, dove è riportato il caso per $R = 0.1$.

Come si può osservare nonostante il trattamento delle fibre di Sisal aumenti il tasso di degradazione della resistenza a fatica del composito (indicato dalla pendenza

negativa maggiore della curva), l'aumento delle prestazioni statiche fa sì che complessivamente si ottenga un miglioramento nella vita a fatica di essi.

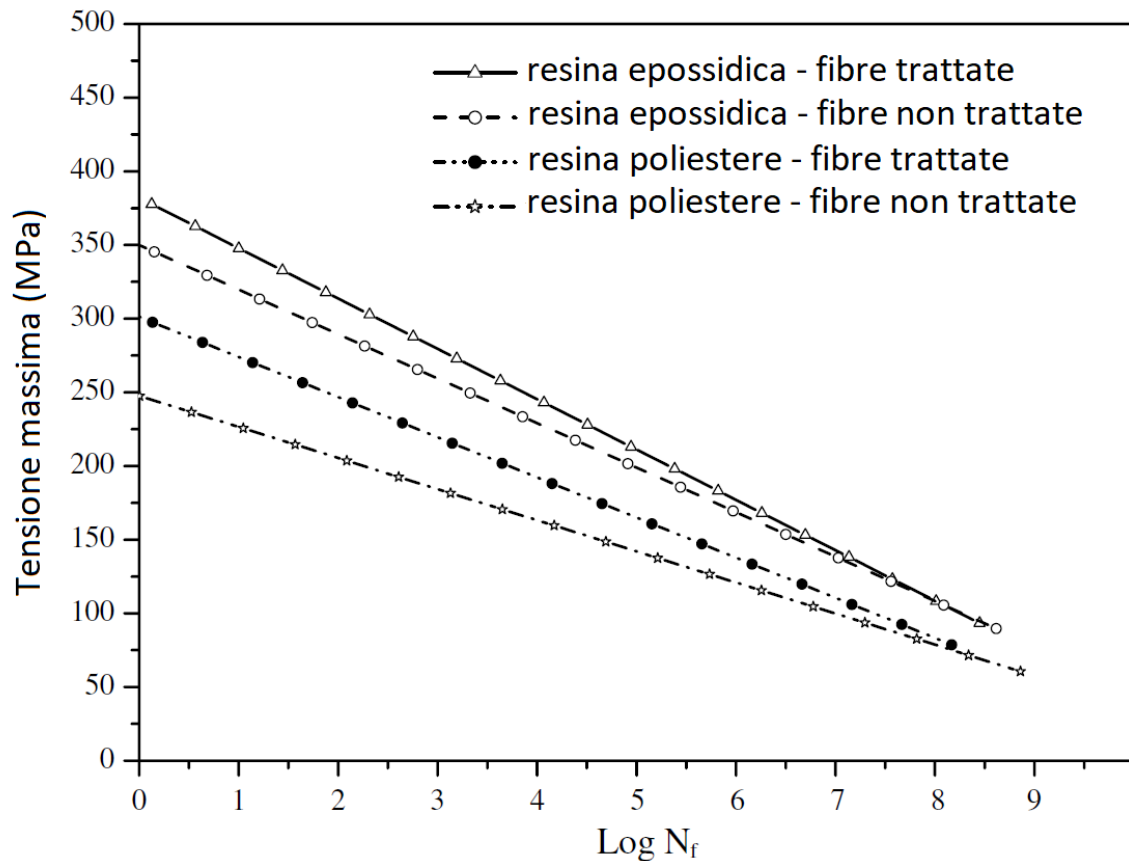


Figura 56: Linee di regressione sforzo-cicli di vita per compositi di fibre poliesteri/resina epossidica non trattati e trattati a $R = 0.1$ (include le resistenze statiche dei compositi).

Influenza della tipologia delle fibre naturali sulla vita a fatica

La tipologia di fibra naturale utilizzata, date le differenze nelle proprietà meccaniche analizzate anche nel capitolo 3, potrebbe essere un fattore discriminante per quanto riguarda il comportamento a fatica dei compositi.

Per convalidare o confutare tale ipotesi è necessario paragonare in test di fatica provini di composito avente la stessa matrice e prodotti nello stesso laboratorio

aventi rinforzi fibrosi differenti. Questo perché come detto il processo e l'ambiente di creazione dei provini può influire sulla percentuale di vuoti interstiziali e distribuzione delle fibre, con possibili variazioni sulle proprietà meccaniche e a fatica.

Confrontando gli andamenti a fatica di differenti compositi in matrice poliestere con fibre di canapa, juta e lino a parità di percentuale in volume di fibre e matrice si osservano differenze rilevanti per quanto riguarda le proprietà statiche (come già discusso), ma non particolari differenze sull'andamento a fatica [54].

Per le fibre di lino vengono confrontate due tipologie di tessiture diverse indicate con F20 e F50 (F = Flax, mentre il numero associato indica il grado di arrotolamento su se stesso, ovvero i *twist per meter* del filato), delle quali viene espressamente menzionato nello studio di Shah et al. [54] che "F20 è considerato un filato con fibre di alta qualità, mentre F50 è un filato con fibre di bassa qualità", dato verificato dalle proprietà statiche a trazione, risultando che $UTS(F20) = 1.84 \cdot UTS(F50)$.

In Figura 57 sono riportati gli andamenti a fatica dei diversi compositi rilevati sperimentalmente. Si noti come anche la qualità della tessitura svolga un ruolo fondamentale passando dalle performance peggiori rilevate in questo test, per F50, a quelle migliori per F20, confermando come le fibre di lino possano essere tra quelle (naturali) con migliori proprietà sia statiche che a fatica.

Viene indicato per completezza, con una freccia direzionata verso destra a valori $N_f = 1.4 \cdot 10^7$ Cicli, il valore di *run-out* della prova, oltre al quale il campione non arrivava a cedimento (limite di fatica).

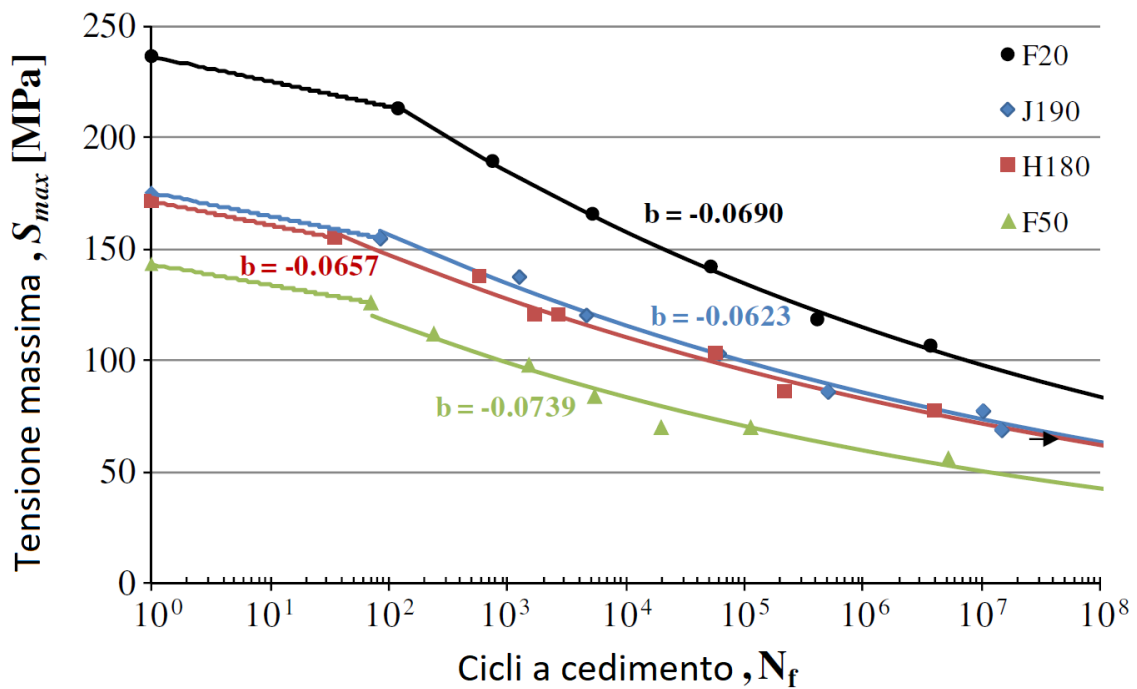


Figura 57: Diagramma S-N della durata di vita dei compositi di poliestere rinforzati con diverse fibre/filati vegetali.

Dalla Figura si osserva come i valori del coefficiente b di regressione in fattore di potenza relativi all'equazione (6) per le varie curve non oscillino di molto tra loro, indicando che per tutte le fibre vegetali si abbia una degradazione della resistenza a fatica simile (pendenza simile delle curve in grafico S-N).

Per confronto con le fibre più utilizzate (Vetro e Carbonio) viene riportato un ulteriore grafico in Figura 58 per analizzare unicamente l'andamento a fatica. Esso mostra la tensione massima a fatica normalizzata rispetto all'UTS dei singoli compositi, in confronto tra tutte le fibre naturali e quelle sintetiche. Come previsto il carbonio presenta il classico andamento più piatto (regressione molto più lenta) e con resistenza a fatica migliore, mentre le fibre naturali si posizionano meglio rispetto alla fibra di vetro per quanto riguarda la vita a fatica.

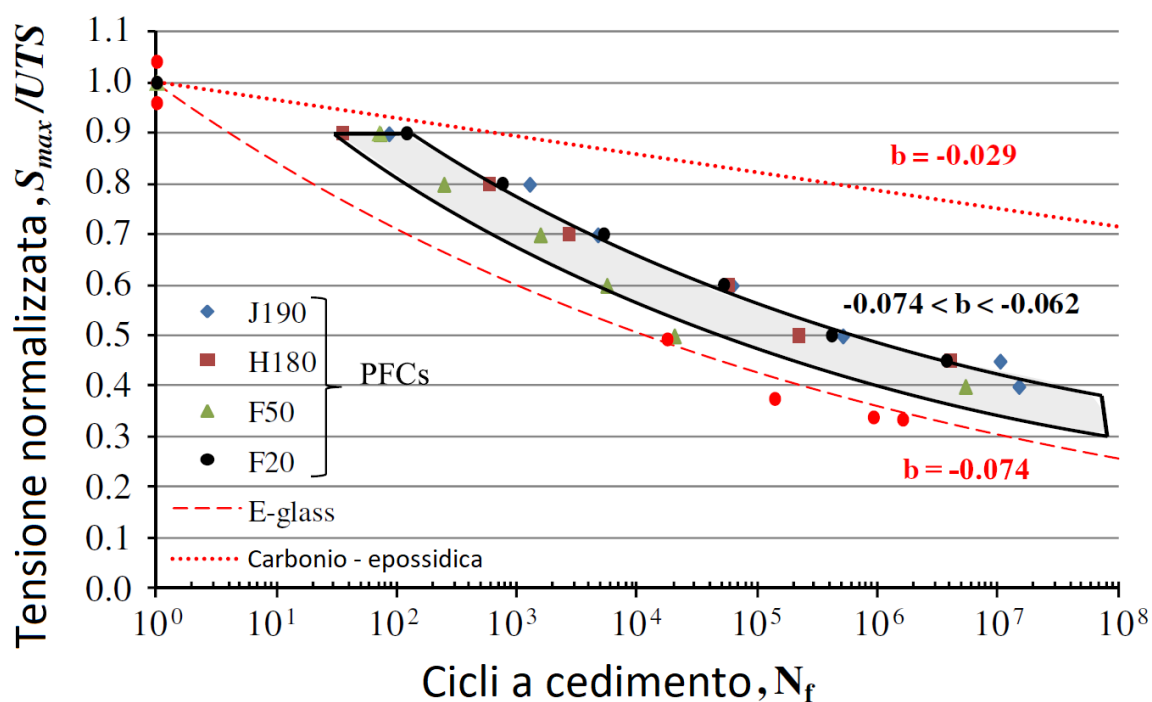


Figura 58: Diagramma S-N normalizzato: confronto prestazioni a fatica tensione-trazione di compositi UD rinforzati con fibre vegetali, vetro e carbonio. [54]

4.2.2 Comportamento a fatica in compositi ibridi

Per superare il limite delle inferiori proprietà meccaniche delle fibre naturali è possibile ibridare queste fibre con quelle sintetiche, migliorando così le proprietà meccaniche dei compositi e riducendo al contempo l'impatto ambientale. L'ibridazione viene solitamente realizzata incorporando strati di tessuti composti da due o più tipi di fibre all'interno di una matrice polimerica comune, come discusso nel paragrafo 3.3.

L'ibridazione di fibre con proprietà molto diverse permette di ottenere proprietà strutturali più specifiche, mitigando alcune caratteristiche indesiderate di determinate fibre e potenziando quelle desiderabili. Per fare un esempio sebbene le fibre di carbonio siano note per le loro eccellenti proprietà di trazione, esse presentano una tenacità limitata (basso allungamento a rottura). Questo difetto può essere corretto ibridando le fibre di carbonio con fibre naturali. È stato a tal proposito

dimostrato che anche la resistenza agli urti dei compositi rinforzati con fibre di carbonio possa essere migliorata attraverso l'ibridazione con fibre di lino [37].

Come già anticipato nel paragrafo 3.3, in letteratura i compositi ibridi sono generalmente prodotti utilizzando strati di tessuti di fibre diverse impregnati con una matrice polimerica comune, noti come compositi ibridi inter-ply, oppure con l'uso di co-tessuti aventi fili alternati di fibre tra loro dissimili, noti come compositi ibridi intra-ply (Figura 33).

Nello studio di Md Zahirul Islam et al. [39], già analizzato in campo quasi-statico, vengono inoltre testati i comportamenti a fatica di compositi laminati ibridi (fibre in carbonio + fibre in lino) nelle due diverse tipologie di lay-up appena citate.

Si ricordano i dati ricavati nel paragrafo 3.3 relativi alla prova di trazione quasi-statica per i due tipi di lay-up inter-ply e intra-ply:

- $\sigma_{MAX} = (805.26 \pm 26.58)Mpa$ per i laminati inter-ply, con modulo di Young $E = 46.61 Gpa$;
- $\sigma_{MAX} = (765.46 \pm 8.47)Mpa$ per i laminati intra-ply, con modulo di Young $E = 36.94 Gpa$.

Per quanto riguarda il test condotto a fatica (analisi vita a fatica e cicli a rottura/cedimento) è stato applicato ad entrambe le tipologie di campioni un carico oscillante a frequenza di 3Hz con intensità al 70% del UTS (Ultimate Tensile Strenght – Tensione di rottura a trazione). I risultati sono sorprendenti e inattesi, date le premesse dai risultati quasi-statici: il composito ibrido intra-ply ha registrato una vita a fatica (numero di cicli prima del cedimento per fatica) di quasi il 2000% superiore rispetto al composito ibrido inter-ply, nonostante il valore di tensione di rottura sia, anche se di poco, inferiore nei compositi intra-ply.

Per ognuna delle due tecniche di ibridazione sono stati analizzati 3 provini, con risultati riportati in Tabella 23, per determinare il numero di cicli a cedimento e calcolare la deviazione standard dei dati ottenuti. Mentre il composito inter-ply ha di poco superato, e solo in una prova su tre, i 20.000 cicli prima di cedere, il composito intra-ply in una prova ha quasi raggiunto 550.000 cicli per arrivare a cedimento. Il fatto che siano disponibili dati unicamente su 3 prove fa sì che essi non siano estremamente affidabili, ma anche a meno degli elevati errori possibili, tenuti in

conto dalla deviazione standard, è evidente la superiorità in termini di resistenza a fatica per i compositi intra-ply.

| | Inter-Ply | Intra-Ply |
|------------------|--------------------------|---------------------------|
| Test 1 | 16'578 cicli a cedimento | 324'534 cicli a cedimento |
| Test 2 | 12'739 cicli a cedimento | 223'057 cicli a cedimento |
| Test 3 | 21'785 cicli a cedimento | 547'227 cicli a cedimento |
| Media | 17'034 cicli a cedimento | 365'939 cicli a cedimento |
| Dev. Std. | 3'707 cicli | 137'390 cicli |

Tabella 23: Risultati delle prove di fatica per compositi ibridi lino-carbonio inter-ply e intra-ply (tre campioni per ogni tipo).

Analizzando le fibre dopo il cedimento a fatica per entrambi i laminati si osserva (Figura 59) che per i compositi intra-ply si abbia una minor divisione nelle fibre dopo il cedimento, indicando una maggior coesione interna anche dopo rottura, che permette al composito di resistere più a lungo rispetto al lay-up inter-ply che mostra fibre molto più aperte.



Figura 59: Provini dopo cedimento durante le prove di fatica di (a) compositi ibridi inter-ply (1C-2F-1C-2F-1C) e (b) intra-ply (14 strati, co-tessuto).

Per confrontare gli effettivi benefici di una tessitura ibrida inter-ply o intra-ply sulle proprietà a fatica dei compositi vengono qui riportati e paragonati i dati presenti in letteratura sui laminati in materiale composito con solamente fibre di carbonio oppure fibre di lino isolate (non ibridi), in relazione ai dati ottenuti dallo studio precedentemente riportato.

Gli studi citati sono svolti, come nel caso dei compositi ibridi, con una tensione relativa al 70% del UTS e un rapporto di carico (rapporto tra tensione massima e minima durante le oscillazioni del test a fatica) $R = 0,1$. La frequenza della tensione applicata è di 5Hz, differente da quella di 3Hz utilizzata nell'analisi precedente, che tuttavia non rappresenta un ostacolo nel confronto tra le 4 tipologie di compositi, in quanto è stato dimostrato dagli studi di Thomas Jeanni et al. [41] sui compositi in fibra di lino che fino a valori di 30Hz i risultati ottenuti non subivano cambiamenti sostanziali e l'andamento della curva S-N rimaneva invariato, con una diminuzione progressiva simile della tensione massima all'aumentare del numero di cicli di lavoro. Fatta questa premessa, i risultati riportati possono quindi venire paragonati al risultato sopra riportato per i laminati inter-ply e intra-ply.

| Materiali | Vita media a fatica (Cicli) a 70%UTS |
|---|--|
| Compositi rinforzati con fibre di lino | 32'407 cicli (frequenza carico = 5 Hz) |
| Compositi rinforzati con fibre di carbonio (intrecciati triassialmente) | 1'000'000 cicli (frequenza carico = 5 Hz) |
| Compositi ibridi lino-carbonio (inter-ply) | 17'034 cicli (frequenza carico = 3 Hz) |
| Compositi ibridi lino-carbonio (intra-ply) | 364'939 cicli (frequenza carico = 3 Hz) |

Tabella 24: Comparazione vita a fatica per compositi ibridi intra-ply e inter-ply lino/carbonio con compositi in fibra al carbonio o fibra di lino. [39][42][43]

La Tabella 24 mostra che i compositi ibridi inter-ply hanno evidenziato una durata a fatica inferiore addirittura rispetto ai compositi rinforzati con sole fibre di lino (questa riduzione potrebbe essere attribuita alle variazioni nelle fonti di fibra e nei processi di produzione rispetto ai dati ricavati in letteratura). Si può concludere che l'ibridazione inter-ply dei compositi lino-carbonio non abbia apportato un miglioramento significativo nella durata a fatica, nonostante la presenza delle fibre di carbonio.

Al contrario, i compositi ibridi intra-ply lino-carbonio hanno registrato un aumento notevole della durata a fatica, superiore al 1000% rispetto ai compositi rinforzati con sole fibre di lino.

La durata a fatica dei compositi rinforzati con fibre di carbonio (1.000.000 cicli) riportata in tabella si riferisce a fibre di carbonio intrecciate tri-assialmente (se il laminato fosse stato prodotto con tecnica intra-ply è probabile che il risultato sarebbe stato più vicino a quello ottenuto per l'ibrido intra-ply [39]).

Durante il carico ciclico ci si aspetta che il cedimento dei compositi ibridi inizi nella fibra con minore deformazione a rottura. Nel caso dei compositi ibridi lino-carbonio, le fibre di carbonio, avendo una deformazione a rottura inferiore rispetto alle fibre di lino, erano quindi previste come le prime a doversi rompere.

Secondo previsioni teoriche, nei compositi inter-ply, la rottura delle fibre di carbonio dovrebbe creare un percorso continuo per la propagazione delle cricche da una fibra all'altra, mentre nei compositi intra-ply la rottura delle fibre di carbonio dovrebbe essere distribuita in modo più uniforme e interrotta dalle fibre di lino interposte tra di esse, impedendo queste ultime la formazione di un percorso continuo per la propagazione delle cricche. Questi micro-danni distribuiti uniformemente sarebbero quindi la giustificazione che ha permesso ai compositi ibridi intra-ply lino-carbonio di resistere a un numero di cicli significativamente maggiore prima della rottura.

La verifica di questa ipotesi tramite micrografie SEM in situ potrebbe costituire un'importante direzione per future ricerche, al fine di comprendere meglio il meccanismo di rottura di questi compositi.

L'analisi della variazione del ciclo di isteresi all'aumentare del numero di cicli di carico dei test di fatica su compositi ibridi inter-ply e intra-ply (Figura 60) permette di comprendere in quale delle due conformazioni vi sia una maggiore dissipazione di energia, rappresentata dall'area contenuta all'interno di ogni ciclo.

Nei compositi inter-ply, la durata a fatica del campione esaminato è stata di 12.739 cicli, con i cicli di isteresi registrati all'inizio del test (circa 50 cicli), al 30% della vita a fatica (circa 3800 cicli), al 70% della vita a fatica (circa 8900 cicli) e appena prima della rottura del campione;

Nei compositi intra-ply la durata a fatica è stata invece molto più elevata, con il campione che ha resistito per 547.227 cicli. Anche in questo caso, i cicli di isteresi sono stati registrati nei medesimi punti percentuali della vita a fatica (inizio = 50 cicli, 30% = 164000 cicli, 70% = 383000 cicli e prima della rottura).

È evidente che i cicli di isteresi dei compositi intra-ply (Figura 60b) siano più chiusi rispetto a quelli inter-ply (Figura 60a), indicando che i primi abbiano dissipato meno energia per ciclo di fatica. Inoltre, lo spostamento della parte inferiore del ciclo di isteresi nelle curve carico-spostamento, indicato come 'a' nella Figura 60, rappresenta la deformazione plastica originata nelle micro-fratture causate dal carico ciclico ripetitivo durante il test di fatica tensione-tensione.

È interessante notare che la deformazione plastica prima della rottura ('a') sia quasi la stessa per entrambi i tipi di compositi, nonostante i compositi intra-ply abbiano mostrato un aumento straordinario della durata a fatica (quasi 2000% come riportato nella Tabella 23) rispetto ai compositi inter-ply.

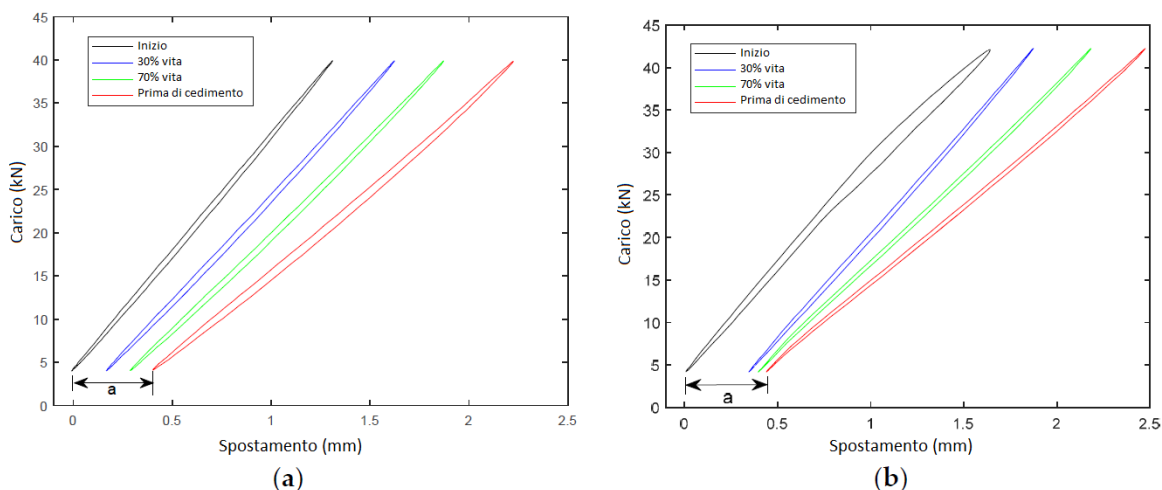


Figura 60: Ciclo di isteresi ad inizio test, al 30% di vita a fatica, 70% di vita a fatica e prima del cedimento per compositi ibridi (a) inter-ply (b) intra-ply.

L'area contenuta dentro ciascuna curva di isteresi, come mostrato in Figura 60, rappresenta come detto la quantità di energia E_d che è stata dissipata durante tale ciclo ed è un indicatore efficace dello stato del materiale. L'energia dissipata è determinata dalla differenza tra l'energia totale impiegata per causare la deformazione E_p e l'energia che viene poi recuperata nel ritorno alla posizione iniziale del ciclo. Per analizzare l'avanzamento del danno nei materiali compositi, si utilizza spesso il fattore di perdita η , che misura la proporzione dell'energia dissipata rispetto all'energia potenziale di un ciclo di fatica specifico e la sua formulazione si basa sulla seguente equazione:

$$\eta = \frac{E_d}{2\pi E_p} \quad (6)$$

Il fattore η è particolarmente sensibile a variazioni della rigidità [51] ed è quindi legato alle oscillazioni nel valore del modulo di Young, che tende come precedentemente discusso a diminuire con l'andamento della vita a fatica.

4.2.3 Influenza della matrice nella vita a fatica di compositi [44]

La tipologia di matrice polimerica utilizzata per formare i compositi è strettamente legata al rendimento degli stessi in quanto, come detto, responsabile della trasmissione alle fibre del carico applicato esternamente.

Vengono analizzati di seguito i risultati tratti dallo studio di D. Sivakumar et al. pubblicato nel 2017 [44] sui compositi ibridi in fibra di vetro e kenaf con matrice termoindurente in resina epossidica (elevata resistenza meccanica) oppure termoplastica in polipropilene (riciclabile, basso costo di produzione e alta tenacità), confrontandone i risultati sia statici che a fatica per osservare l'influenza del tipo di matrice.

Due lay-up sono stati scelti per entrambe le tipologie di matrice indicati con KGK (Kenaf-Glass-Kenaf) e GKG (Glass-Kenaf-Glass) come illustrati in Figura 61.

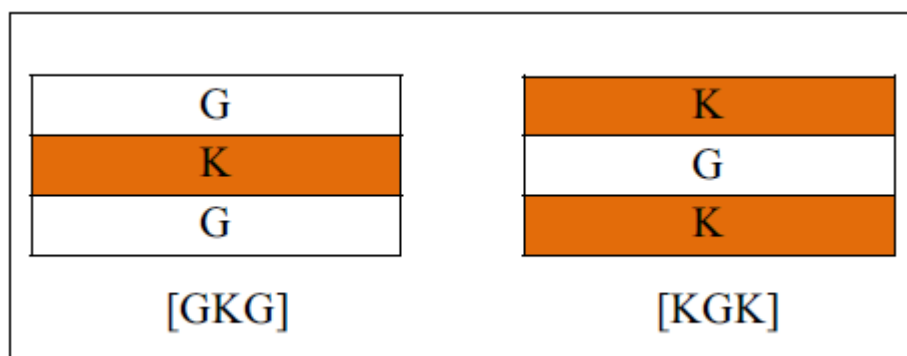


Figura 61: Lay-up dei compositi ibridi Kenaf-Vetro

La quantità di fibra di vetro o kenaf utilizzate per ciascun laminato, riportata in Tabella 25, dipende ovviamente dal numero di strati presenti nel provino di

composito, con percentuali di fibre di vetro maggiori nei compositi GKG e percentuali di fibre di kenaf maggiori per i compositi KGK.

| Proprietà (%) | Termoplastico | | Termoindurente | |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| | [GKG] _{pp} | [KGK] _{pp} | [GKG] _e | [KGK] _e |
| Frazione volume fibra kenaf | 6.8 | 15.2 | 8.6 | 14.9 |
| Frazione volume fibra vetro | 16.1 | 8.9 | 20.4 | 8.8 |
| Volume totale fibre | 22.9 | 24.1 | 29.0 | 23.7 |
| Peso totale fibre | 42.2 | 36.6 | 45.0 | 37.3 |
| Contenuto vuoti | 4.8 | 3.9 | 4.6 | 5.5 |

Tabella 25: Frazione di fibre (%) e contenuto di vuoti (%) di compositi ibridi vetro/kenaf nei diversi lay-up.

Dai risultati ottenuti dalle prove di trazione quasi-statiche, riportati in Tabella 26 e nel grafico seguente in Figura 62, si osserva un miglioramento significativo della resistenza a trazione e del modulo elastico nei compositi con maggior presenza di laminati di fibre di vetro, indipendentemente dalla matrice utilizzata. I risultati mostrano infatti che i compositi ibridi [GKG] possiedono una resistenza a trazione superiore rispetto ai [KGK], dovuti alle più alte prestazioni a test di trazione delle fibre vetrose rispetto a quelle in kenaf.

Per i compositi con matrice termoplastica il lay-up [GKG]_{pp} (polipropilene) presenta valori di resistenza a trazione circa il 24% superiore e modulo elastico a trazione circa 14% superiore rispetto a [KGK]_{pp}.

Nei compositi con matrice termoindurente, invece, questi valori per [GKG]_e sono maggiori del 15% (resistenza a trazione) e del 17% (modulo elastico) rispetto a [KGK]_e.

Confrontando le stesse configurazioni a diverse matrici, tuttavia, si osserva un incremento nella resistenza a trazione per quelle in resina epossidica, grazie alla maggior resistenza meccanica della matrice termoindurente:

- [GKG]_{pp} → [GKG]_e = + 13% nella resistenza a trazione
- [KGK]_{pp} → [KGK]_e = + 22% nella resistenza a trazione

| Proprietà | Termoplastico | | Termoindurente | |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| | [GKG] _{pp} | [KGK] _{pp} | [GKG] _e | [KGK] _e |
| Resistenza a trazione (MPa) | 48.67 ± 1.50 | 39.21 ± 3.47 | 55.11 ± 1.17 | 48.00 ± 3.54 |
| Modulo elastico (GPa) | 6.22 ± 0.22 | 5.45 ± 0.25 | 7.54 ± 0.32 | 6.47 ± 0.28 |
| Deformazione a UTS (mm/mm) | 0.010 ± 0.001 | 0.014 ± 0.002 | 0.012 ± 0.001 | 0.010 ± 0.001 |

Tabella 26: risultati prove di trazione quasi-statica con velocità di avanzamento di 2mm/min.

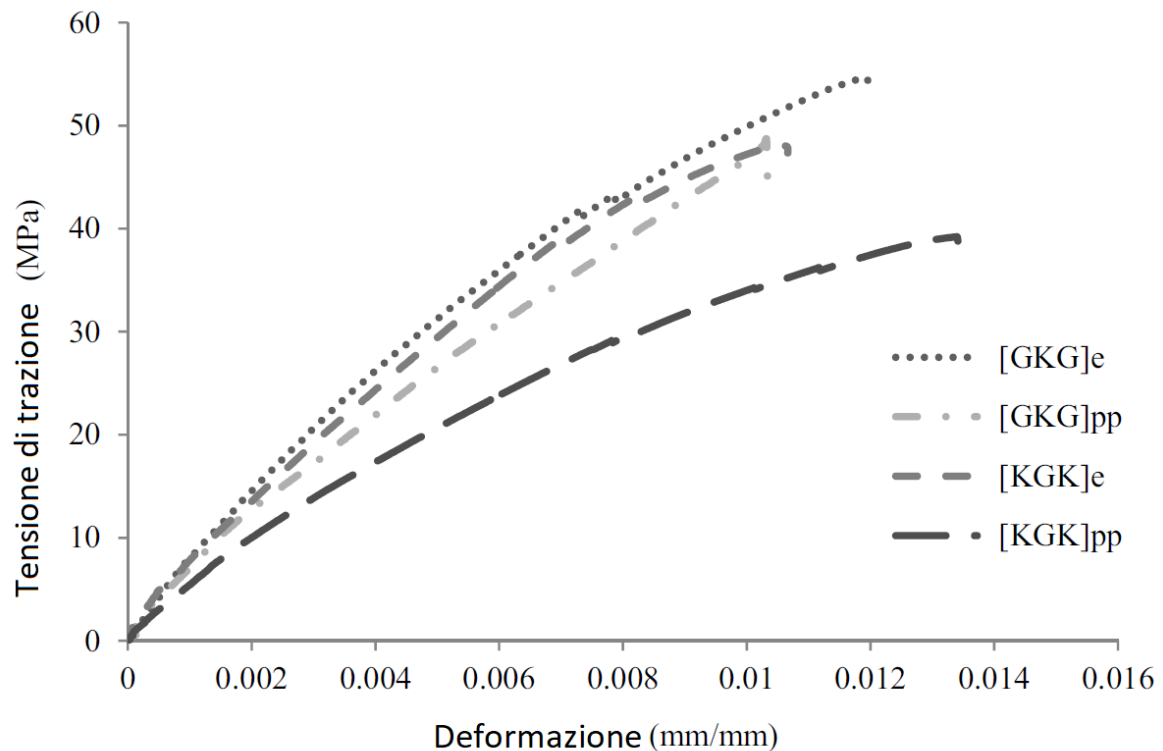


Figura 62: Confronto della curva sforzo-deformazione di compositi ibridi termoplastici e termoindurenti.

È stato svolto infine un test a fatica per tutti i provini descritti in Tabella 25, con frequenza di carico oscillante a 10Hz, R=0.1 e tensione massima variabile da 60%UTS a 90%UTS.

Il coefficiente di regressione (R^2 , indice di attendibilità del modello rispetto ai dati sperimentali) delle curve S-N ricavate dalle analisi per i compositi ibridi in matrice termoplastica [GKG]pp e [KGK]pp è 0.8988 e 0.9310 rispettivamente, mentre per i compositi ibridi basati su termoindurente [GKG]e e [KGK]e è di 0.8895 e 0.8977 rispettivamente (tutti valori abbastanza vicini all'unità, che indicano la buona fedeltà del modello alla realtà).

Di seguito in Figura 63a si possono osservare gli andamenti appena citati tensione-cicli di vita a fatica fino alla condizione di run-out, impostata a 1'000'000 di cicli di carico.

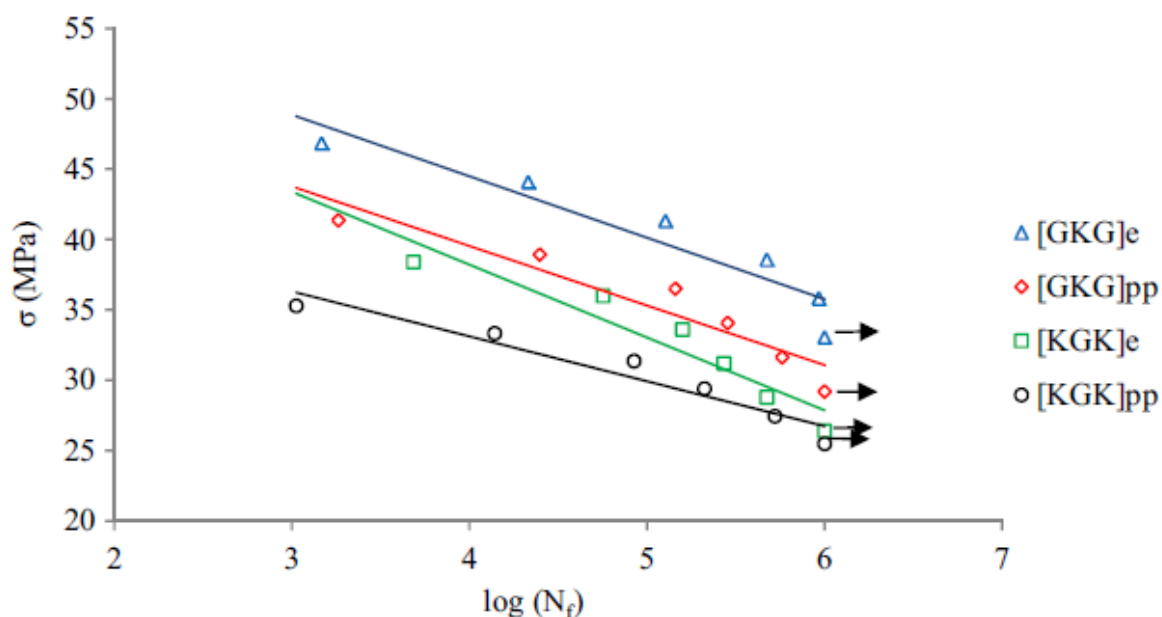


Figura 63a: Confronto curva S-N per compositi ibridi vetro-kenaf a diverse stratificazioni. Matrici in resina epossidica o polipropilene.

Come ci si aspettava i provini di [GKG] avendo dimostrato una maggiore resistenza a trazione grazie alla maggior presenza delle fibre sintetiche (di base più

performanti) hanno avuto lo stesso comportamento anche nel test di fatica, con una superiore resistenza rispetto ai [KGK].

Per quanto riguarda, invece, la matrice si può notare come la matrice epossidica offra prestazioni superiori oltre ai test quasi-statici ($UTS_{Epos} = 54MPa$ contro $UTS_{pp} = 26 \div 41.4MPa$ e $E_{Epos} = 3.12GPa$ contro $E_{pp} = 0.95 \div 1.77GPa$) anche in termini di resistenza a fatica rispetto alla matrice in polipropilene (se si confrontano gli stessi lay-out).

La pendenza delle curve relative ai compositi in epossidica risulta essere tuttavia più negativa rispetto ai rispettivi lay-out in polipropilene, evidenziando una maggior sensibilità alla fatica, con una più veloce degradazione della vita a fatica all'avanzare dei cicli di carico.

Se si considera che l'utilizzo dei compositi ibridi spesso è frutto della necessità di ottenere prestazioni accettabili con densità ridotte ed eco-sostenibilità maggiori, è conveniente allora analizzare, oltre all'andamento assoluto della curva S-N, anche un'eventuale normalizzazione secondo la densità dei laminati, secondo la quale i compositi in polipropilene ribaltano i risultati precedenti avendo prestazioni relative maggiori rispetto a quelli in epossidica ($\rho_{epos} = 1.1g/cm^3$ contro $\rho_{pp} = 0.91g/cm^3$).

In termini di resistenza alla fatica specifica (considerando la densità), [GKG]pp mostra infatti una resistenza specifica più elevata rispetto a [GKG]e a causa della maggiore densità di resina epossidica, mentre [KGK]pp ha una resistenza a fatica specifica più elevata rispetto a [KGK]e solo ad un livello di carico basso (alti cicli), come visibile in Figura 63b.

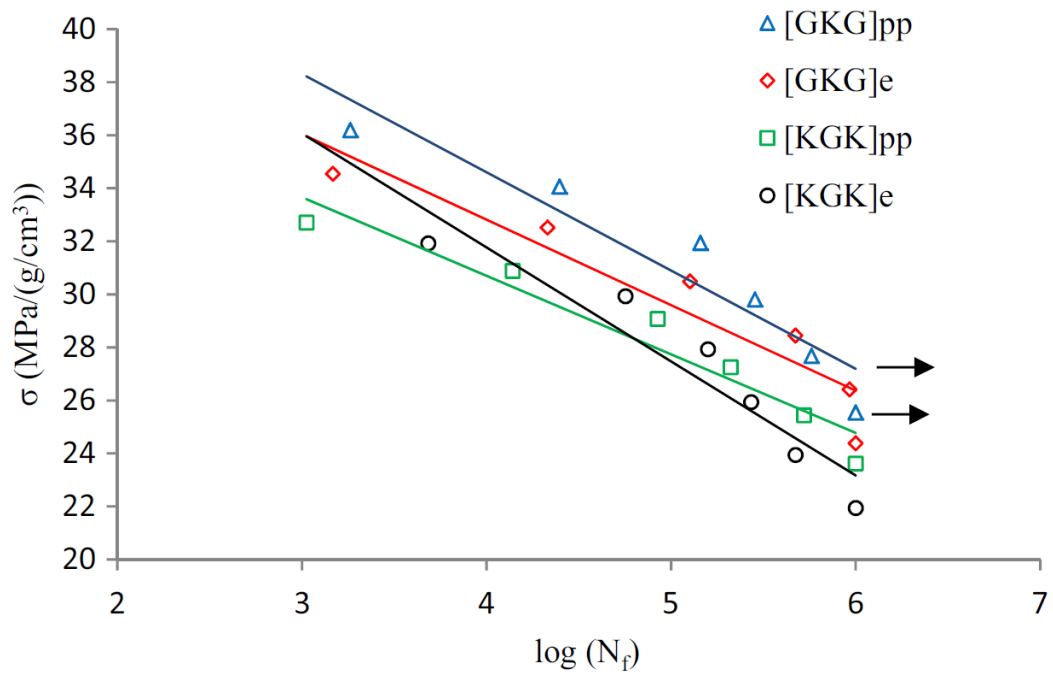


Figura 63b: Confronto curva S-N normalizzata sulla densità per compositi ibridi vetro-kenaf a diversi lay-up. Matrici in resina epossidica o polipropilene.

CAPITOLO 5

ASSORBIMENTO DI UMIDITÀ

5.1 Fondamenti teorici sull'assorbimento di umidità nei compositi

5.1.1 *Meccanismi di assorbimento di umidità*

I compositi polimerici, in particolare quelli realizzati con fibre naturali, possono assorbire umidità non solo se immersi direttamente in acqua, ma anche solamente se esposti a un ambiente umido. Questo influisce negativamente sull'interazione tra fibre naturali NFR (= Natural Fiber) e matrice polimerica PM (= Polymer Matrix), risultando in un trasferimento di tensioni inefficace da parte della matrice (che, come detto nel capitolo 1, è uno dei suoi compiti fondamentali) e influenzando sulle loro (delle NFR) caratteristiche fisiche, meccaniche e termiche a causa della ruvidità superficiale provocata anche dal gonfiore delle fibre o dalla delaminazione.

Ciò che rende le fibre naturali così suscettibili all'umidità è la presenza di gruppi funzionali polari, come gli ossidrili (-OH), presenti nelle componenti di cellulosa, emicellulosa e lignina, capaci di stabilire legami idrogeno con le molecole d'acqua attraendole a loro. Quando i compositi naturali sono esposti all'umidità ambientale essa non viene necessariamente assorbita tutta nell'immediato, ma può essere trattenuta attraverso un processo di adsorbimento superficiale sulle fibre (senza penetrazione) e può poi diffondersi più in profondità, all'interno della matrice polimerica (e delle fibre) tramite il processo di assorbimento vero e proprio. Relativamente all'adsorbimento superficiale delle fibre ne esistono due principali tipi, ciascuno caratterizzato da interazioni diverse tra l'adsorbato (acqua) e l'adsorbente (fibra):

- Il fisiosorbimento (fisico) implica la presenza di forze deboli (come le forze di van der Waals) ed è generalmente un processo reversibile che avviene a temperature relativamente basse.

- Il chemisorbimento (chimico) coinvolge la formazione di legami chimici più forti, risultando spesso in un fenomeno irreversibile che richiede quantità importanti di energia per realizzarsi (spesso avviene a T maggiori).

Il principale responsabile dell'immagazzinamento di molecole d'acqua all'interno dei materiali compositi è tuttavia l'assorbimento di umidità (WA = water absorption), che per i compositi a fibre naturali esposti ad ambiente umido è generalmente riportato in letteratura tra lo 0,7% e il 2% dopo 24 ore di esposizione, dal 1% al 5% dopo una settimana e fino al 18-22% dopo diversi mesi [63], comportamento dovuto all'alta componente idrofila data della composizione chimica delle fibre naturali.

La percentuale di acqua assorbita durante i test in laboratorio effettuati da vari studi viene calcolata tramite la seguente semplice formula:

$$WA(\%) = \frac{W_f - W_0}{W_0} \cdot 100 \quad (7)$$

Dove WA è l'assorbimento d'acqua in percentuale sulla massa totale, W_f è il peso del composito dopo l'immersione in acqua e W_0 è il peso del composito prima dell'immersione in acqua.

L'emicellulosa (componente della parete cellulare delle piante connessa alla cellulosa) è uno dei principali responsabili dell'assorbimento di umidità, infatti analizzando fibre con un maggior volume di questo componente si osserva un incremento nella capacità di assorbimento di umidità che, oltre a provocare rigonfiamento delle fibre e distacco fibra-matrice con la conseguente perdita di proprietà meccaniche, facilita anche l'attacco microbico con conseguente biodegradazione nel tempo delle fibre e dei compositi rinforzati con esse.

Un'ulteriore conseguenza riscontrata da uno studio di Wang et al. nel 2005 [65] è che il processo di diffusione e dell'assorbimento di umidità sia strettamente legato alla conducibilità dei compositi. Analizzando il peso del composito nelle varie fasi dello studio si è dimostrato che, sebbene ad inizio test per composizione chimica delle fibre naturali di canapa e della matrice non si riscontrasse passaggio di corrente (nemmeno con amperometri altamente sensibili), dopo aver assorbito circa il 50% della sua umidità di saturazione, il composito testato ha iniziato a mostrare conducibilità elettrica sempre crescente all'aumentare della percentuale di acqua

assorbita: le molecole d'acqua disposte negli interstizi tra fibre e matrice aiutavano a creare un ponte, tra i due lati del laminato analizzato, per il passaggio degli elettroni.

Questa scoperta, nata da un'intuizione data dall'esperienza giornaliera riguardo alla conducibilità elettrica delle molecole d'acqua, può quindi essere fondamento per misurazioni dell'assorbimento fibroso in caso di impossibilità di pesare il campione (in sede di esercizio o per impossibilità di rimuovere il pezzo coinvolto per la pesata). Bisogna inoltre, in caso di applicazioni a stretto contatto con fonti di tensione e corrente elettrica, tenere in considerazione il fatto che se lo strumento (o il pezzo) in esame dovesse assorbire eccessiva umidità potrebbe interferire con il normale flusso di corrente esterno.

Le cavità vuote interne alle fibre naturali contribuiscono da un lato ad ottenere una minore densità di massa, portando a un peso inferiore delle fibre e quindi dei compositi con esse rinforzati (spesso fattore di estremo rilievo in applicazioni che richiedano alte prestazioni), ma dall'altra parte comportano, come detto, una maggiore capacità di assorbire e immagazzinare acqua/liquidi. Il grado di cristallinità, l'orientamento, la resistenza alla trazione e il rigonfiamento delle fibre sono tutti fattori influenzati dal contenuto di umidità nelle NFR.

È stato rilevato che il modello di assorbimento e desorbimento di umidità a temperatura ambiente segue (nella fase iniziale) il comportamento descritto dalla Legge di Fick (8), che afferma che il processo di assorbimento dell'acqua sia causato da molecole d'acqua libere non legate, presenti in macro-vuoti e micro-vuoti, che per osmosi iniziano a fluire con velocità lineare per poi rallentare gradualmente fino a raggiungere la saturazione.

La Prima Legge di Fick afferma che il flusso diffusivo è proporzionale al gradiente di concentrazione e la formulazione matematica è la seguente:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (8)$$

dove:

- J è il flusso di diffusione, che indica la quantità di fluido che scorre per unità di area ogni secondo.

- D è il coefficiente di diffusione o diffusività, che dipende dalla natura del mezzo e dalla geometria studiata (trattato nel paragrafo seguente).
- $\frac{\partial C}{\partial x}$ è il gradiente di concentrazione, ovvero la variazione della concentrazione C rispetto alla posizione x.

Questa legge è applicabile in condizioni stazionarie, cioè dove il gradiente di concentrazione non varia nel tempo.

Il flusso d'acqua da concentrazioni più alte a concentrazioni più basse, risultante da un gradiente di concentrazione, è definito *diffusione Fickiana* ed è descritto dalla Seconda Legge di Fick (9), che descrive il cambiamento della concentrazione nel tempo dovuto alla diffusione. È utilizzata quindi per situazioni non stazionarie e la formulazione è la seguente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9)$$

dove:

- $\frac{\partial C}{\partial t}$ rappresenta la variazione della concentrazione nel tempo.
- $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ è la derivata seconda della concentrazione rispetto alla posizione.

Come anticipato inizialmente la legge di Fick risulta valida quasi nella totalità dei casi studiati a temperatura ambiente. Si riscontra tuttavia, a temperature di immersione elevate, che il livello di saturazione dell'umidità trattenuta dalle fibre sia notevolmente maggiore rispetto ai campioni analizzati a temperatura ambiente, non seguendo l'andamento Fickiano secondo il quale si raggiunge in un tempo ragionevolmente breve il livello di saturazione.

Non essendoci una certezza assoluta sul meccanismo che regoli questa seconda fase di assorbimento si sono fatte strada principalmente alcune teorie in merito, secondo le quali questo comportamento potrebbe essere spiegato dalla maggior produzione di legami idrogeno tra le molecole d'acqua e le catene polimeriche idrofile, oppure dalla presenza più o meno accentuata di vuoti interstiziali, forse influenzati dall'effetto plasticizzante dell'acqua a temperature più elevate [64].

L'assorbimento di umidità in una diffusione non-Fickiana può inizialmente assomigliare a una diffusione Fickiana con andamento lineare, ma dove quest'ultima arriva a saturarsi la prima può mostrare una diffusività variabile e continuare, con intensità minore, ad assorbire umidità richiedendo significativamente più tempo (fino a diversi mesi) per raggiungere l'effettiva saturazione finale.

Due fasi separate di assorbimento possono quindi essere osservate in alcuni comportamenti non Fickiani, noti proprio come *assorbimento a doppia fase*.

In Figura 64 sono osservabili i due tipici andamenti per un tipo di assorbimento Fickiano (a temperatura ambiente e con raggiungimento di saturazione) e non-Fickiano (a temperature più elevate, con andamento bi-lineare senza raggiungere saturazione in tempi brevi).

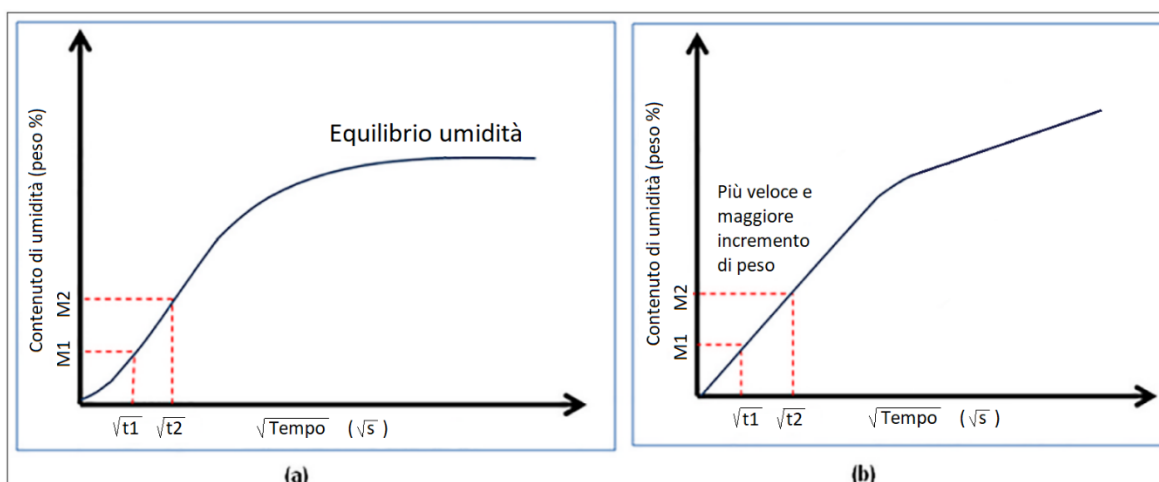


Figura 64: (a) Diffusione Fickiana e (b) diffusione non-Fickiana

A prescindere dal modello di assorbimento, per quanto riguarda il meccanismo di trasporto dell'acqua all'interno di un composito a matrice polimerica, esso può essere facilitato da tre diverse possibilità:

- i) Capillarità lungo l'interfaccia NFR-PM in caso di non perfetta adesione fibra-matrice;

- ii) Diffusione all'interno della matrice in presenza di materiale con proprietà non altamente idrofobe;
- iii) Difetti nella matrice (microspazi, pori o crepe) che permettano all'acqua di trovare percorsi in cui risalire per capillarità.

La capacità di assorbire acqua è ovviamente dovuta anche alla polarità del materiale che compone la matrice e l'eventuale presenza di microparticelle estranee idrofile che si possano essere disperse all'interno di essa in fase di formazione dei laminati.

Quando una NFR è esposta ad ambiente umido, le molecole d'acqua tendono a penetrare e legarsi ai gruppi idrofili sulle loro superfici, formando legami idrogeno e diminuendo di conseguenza l'interazione interfacciale tra l'NFR e la PM (debonding) interponendosi tra di esse.

Il processo di degradazione delle fibre inizia dai primi stadi di assorbimento, quando il gonfiore acquisito dalle fibre di cellulosa causa tensioni nelle regioni interfacciali tra l'NFR e la PM, provocando la microfessurazione della matrice attorno a tali fibre facilitando così ulteriormente la risalita per capillarità e il trasporto di umidità attraverso tali crepe.

Come documentato sui compositi di poliestere insaturo rinforzato con fibre di canapa [66], raggiunto un determinato livello di saturazione di umidità l'acqua accumulata nell'emicellulosa delle fibre causa per osmosi la fuoriuscita di sostanze chimiche, solubili in acqua, dalla superficie dell'NFR verso l'esterno, causando uno sgonfiamento della fibra e risultando quindi nel definitivo distacco tra NFR e matrice. Ciò porta, infatti, alla creazione di tasche di pressione osmotica sulla superficie delle fibre, che una volta svuotate (quando i fluidi diffondono poi nella matrice o attraverso micro-cricche, come detto in precedenza) lasciano un vuoto nell'interfaccia iniziando il processo di distacco tra l'NFR e il PM (processo descritto in Figura 65).

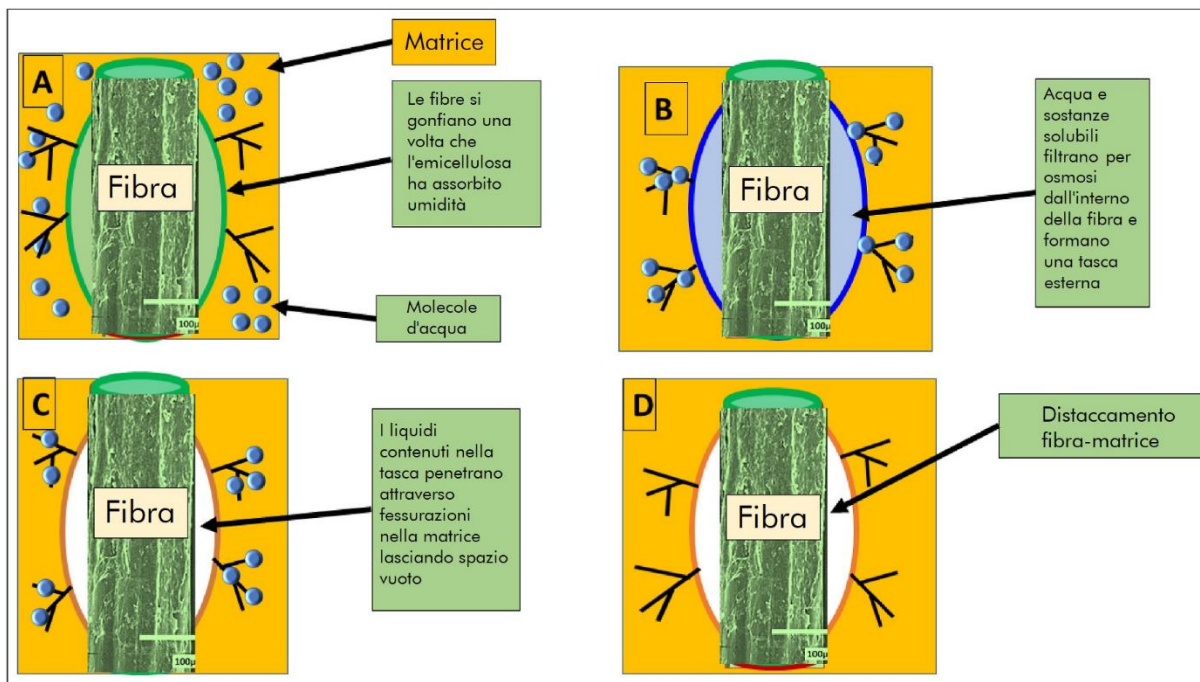


Figura 65: rappresentazione schematica del processo di distacco fibra-matrice (debonding)

Un altro fattore da tenere in considerazione è, in caso di immersione continua del campione in liquido, la tipologia di fluido in cui si trovi, fattore analizzato nel 2012 da Yousif et al. [67] studiando il comportamento di compositi in fibre di kenaf immersi in acqua distillata, salata, diesel e olio motore.

Nell'immersione in acqua salata si osserva che il sale precipita sulla superficie della fibra, fornendo uno strato protettivo che riduce il tasso di assorbimento di umidità. In contrasto durante l'immersione in diesel e olio motore gli attacchi chimici dovuti a queste sostanze aumentano la degradabilità delle fibre danneggiandone notevolmente le proprietà meccaniche (anche se l'effettivo assorbimento di umidità è risultato comunque inferiore rispetto alle prove in acqua, a causa della natura dei liquidi meno facilmente assorbibili anche data la scarsa presenza di molecole d'acqua polari in essi) [67].

Oltre alla natura del liquido a contatto con la superficie dei compositi diverse variabili influenzano in che quantità i materiali compositi possano assorbire acqua, tra cui la temperatura, la percentuale di volume delle fibre, la composizione chimica delle fibre e della matrice, il processo di produzione dei laminati, l'area superficiale

scoperta, la diffusività e la protezione superficiale data da trattamenti (come visto nel capitolo 3).

Rilassamento della matrice in desorbimento/riassorbimento

È ormai determinato da numerosi studi che il trasporto di umidità nei polimeri vetro formi (al di sotto della loro temperatura di transizione vetrosa T_g) coinvolga sia la diffusione guidata dalla differenza di concentrazione che quella guidata dal rilassamento polimerico matriciale, che può essere osservato nel comportamento *anomalo* della diffusione a due stadi (bi-lineare Non-Fickiana) descritta pocanzi in Figura 64.

In vari esperimenti [70], si osserva una rapida fase iniziale di diffusione seguita da un lento avvicinamento a un effettivo equilibrio finale. Questo processo di assorbimento a due stadi suggerisce che la prima fase sia controllata dal gradiente di concentrazione nel campione e sia predominantemente di tipo Fickiana.

La seconda fase, invece, è associata al lento processo di rilassamento del polimero matriciale: le catene polimeriche in presenza di penetranti molecolari come l'acqua si riorganizzano lentamente scorrendo tra il fluido e loro, assumendo nuove conformazioni e aprendo nuovi *volumi di spazio* in cui l'acqua possa insinuarsi, risultando a sua volta in ulteriore assorbimento.

Sebbene la fase di rilassamento avvenga già dall'inizio della fase di assorbimento, essendo la reazione di rilassamento molto più lenta della diffusione, una volta esaurita quest'ultima si nota un netto calo nella capacità di assorbimento (che varia solo a causa del rilassamento) con distinzione evidente tra questa e la fase iniziale, come determinato sperimentalmente.

Un altro comportamento anomalo di diffusione spesso osservato nei polimeri vetro formi è l'elevato livello di assorbimento (e maggiore diffusività) rilevati durante gli esperimenti di ri-assorbimento: dopo la prima fase di assorbimento, le molecole penetrate possono riorganizzare, come detto, la rete polimerica, andando a

plasticizzarlo in maniera definitiva creando ulteriori interstizi e vuoti intermolecolari, causa di una maggior capacità di assorbimento rispetto a quella originale.

Dopo la fase di desorbimento (in cui si asciuga completamente il provino in ambiente sottovuoto controllato), la struttura della rete del materiale risulta diversa dall'originale a causa della riconfigurazione che è rimasta *congelata* avendo subito una deformazione plastica.

Gli esperimenti successivi di ri-assorbimento confermano questa teoria, mostrando una maggiore diffusività e una maggiore saturazione rispetto ai test di assorbimento iniziali. Si nota inoltre (Figura 66) che una volta raggiunto un determinato livello di guadagno di umidità nel primo assorbimento nelle fasi di ri-assorbimento successive si abbia ancora la distinzione bi-fase (Fickiana iniziale e Non-Fickiana successiva), ma con un comportamento che sottolinea la plasticizzazione interna polimerica: la fase iniziale raggiunge infatti con comportamento lineare (Fickiano) il massimo valore di guadagno di umidità raggiunto nella fase precedente (che era stato raggiunto al termine della fase Non-Fickiana, superando il limite lineare), indicando come ora la struttura interna sia plasticamente modificata. La curva del secondo assorbimento può poi proseguire nella seconda fase Non-Fickiana, continuando a modificare ulteriormente in maniera plastica le reti polimeriche matriciali.

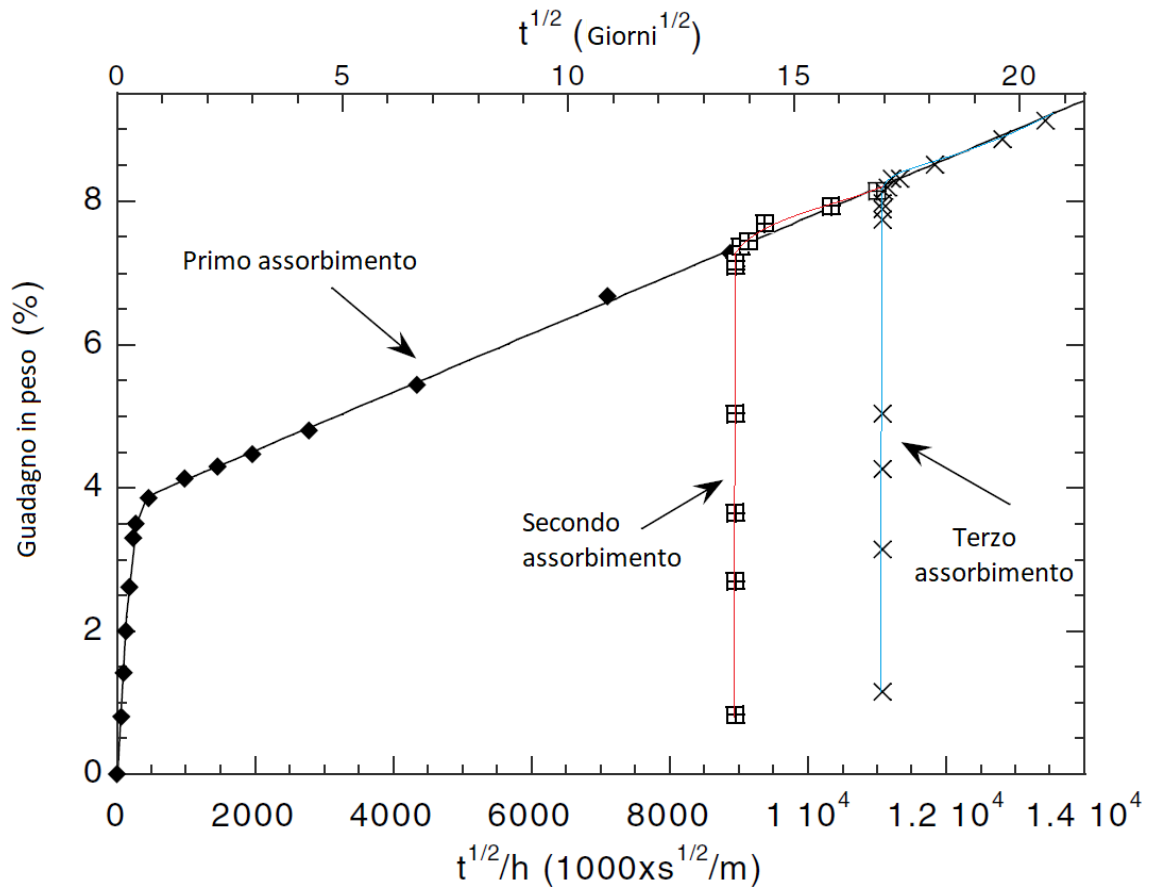


Figura 66: Fasi di ri-assorbimento: guadagno in peso % di umidità rispetto al tempo. Le fasi di ri-assorbimento iniziano al termine della precedente (si esclude il tempo di desorbimento).

Altri autori [108] hanno anche scoperto che dopo un trattamento termico di ricottura di resina epossidica post-assorbimento-desorbimento a temperatura vicino alla sua T_g , la curva di ri-assorbimento ritorna molto simile a quella originale, invertendo il cambiamento strutturale indotto dall'umidità, confermando la natura fisica piuttosto che chimica del cambiamento interno indotto dall'assorbimento nei materiali polimerici.

5.1.2 Coefficiente di diffusione

Tutti i materiali solidi assorbono umidità se vengono immersi in acqua o esposti a un ambiente umido, fino a raggiungere uno stato di equilibrio, tuttavia in alcuni contesti gli effetti latenti del calore potrebbero rendere complessa la determinazione del coefficiente di diffusività. Questo problema può essere trascurato se si considera che, nell'ambito delle condizioni di temperatura e umidità comuni nelle applicazioni dei materiali compositi, la diffusività termica supera di circa un milione di volte il coefficiente di diffusione dell'umidità. Dunque, la diffusione termica avviene circa 10^6 volte più rapidamente rispetto a quella dell'umidità facendo sì che la temperatura raggiunga l'equilibrio molto più velocemente rispetto alla saturazione di umidità, permettendo in definitiva di trattare separatamente il bilancio di massa da quello energetico.

Presumendo che il processo di assorbimento di umidità in un materiale solido sia guidato dalla diffusione e considerando che:

- la diffusione avvenga attraverso una lastra così sottile che le sostanze penetrino principalmente attraverso le superfici piane, con un ingresso trascurabile dai bordi;
- la lastra sia esposta a una concentrazione di umidità superficiale costante (umidità relativa costante ai lati della lastra);
- la lastra presenti inizialmente una distribuzione di umidità già diffusa al suo interno uniforme;

Allora la quantità totale di sostanza diffusa nella lastra al tempo t (M_t) può essere calcolata mediante la seguente equazione (10) tratta dal libro di John Crank pubblicato nel 1957 "The Mathematics of Diffusion" [71]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2}{4l^2}(2n+1)^2 t\right) \quad (10)$$

dove D rappresenta il coefficiente di diffusione, $2l$ lo spessore della lastra e M_∞ la quantità totale di sostanza diffusa nella lastra dopo un tempo infinito (a saturazione).

Sempre dall'opera di Crank, si riporta l'analogia applicata per i lunghi cilindri, dove la concentrazione superficiale rimanga costante e la diffusione proceda solo radialmente. Le fasi iniziali (tempi brevi) del processo di assorbimento, controllato dalla diffusione, sono descritte dall'equazione (11):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{a^2}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{Dt}{a^2} - \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{a^2}\right)^{\frac{3}{2}} + \dots \quad (11)$$

Dove, oltre alle variabili descritte nell'equazione (10), a è il raggio del cilindro.

Nonostante non sia stata dedicata particolare attenzione all'analisi della diffusività nei compositi polimerici in passato si è riusciti comunque a stimarne teoricamente le leggi e i modelli che la regolano con elevata precisione (verificata sperimentalmente), grazie all'ampia trattazione storica delle conduttività termiche ed elettriche nei materiali compositi.

Le leggi che governano i fenomeni di trasporto, come la conduttività termica ed elettrica, la permeabilità magnetica, la diffusività e le costanti dielettriche, tendono infatti ad avere spesso forme simili, perciò adeguando la terminologia e tenendo conto di alcune differenze specifiche è possibile applicare una soluzione generale per descrivere qualunque comportamento di trasporto di materiale all'interno dei compositi, tra cui quello di umidità appunto.

Una delle più semplici analogie si basa sull'idea che il materiale composito venga visto come una rete di resistenze, in cui il coefficiente che generalmente rappresenta la conduttività elettrica venga sostituito proprio con il coefficiente di diffusione.

Il processo di diffusione in un composito ideale (privo di vuoti) dipende principalmente da questi fattori [71]:

- i. la diffusività della matrice (D_m) e quella del rinforzo (D_f);

- ii. la concentrazione volumetrica della matrice $(1 - V_f)$ e del riempitivo V_f ;
- iii. nel caso di riempitivi fibrosi (rinforzo), la distribuzione spaziale, le dimensioni, l'anisotropia e l'orientamento delle fibre nella matrice.

Riguardo a quest'ultimo punto nei due casi estremi di distribuzione delle fibre nella matrice (parallelamente o perpendicolarmente al flusso di diffusione di umidità), si ottengono le seguenti espressioni [71]:

- Fibre disposte parallelamente rispetto al flusso di diffusione dell'umidità (lunghezza delle fibre in direzione del flusso):

$$D_{TOT} = \frac{D_m D_f}{V_f D_m + (1 - V_f) D_f} \quad (12)$$

- Fibre disposte perpendicolarmente rispetto al flusso di diffusione dell'umidità (lunghezza delle fibre in direzione perpendicolare al flusso):

$$D_{TOT} = V_f D_f + (1 - V_f) D_m \quad (13)$$

Tali espressioni sono state verificate dall'Università Nazionale dell'Argentina [71] mediante prove sperimentali a temperatura ambiente su campioni di composito in matrice di poliestere insaturo con rinforzo in fibra di legno.

I risultati sono estremamente soddisfacenti come si può osservare in Figura 67, dove vengono riportate le rilevazioni sperimentali di assorbimento da parte del composito a umidità ambientale del 60% e del 90% (cerchi vuoti o pieni rispettivamente) e in linea tratteggiata l'andamento teorico descritto dalle equazioni da (10) a (13), che interpolano in maniera eccellente i dati raccolti empiricamente, segno che il modello teorico aderisca molto bene all'andamento reale ($R^2 \approx 1$).

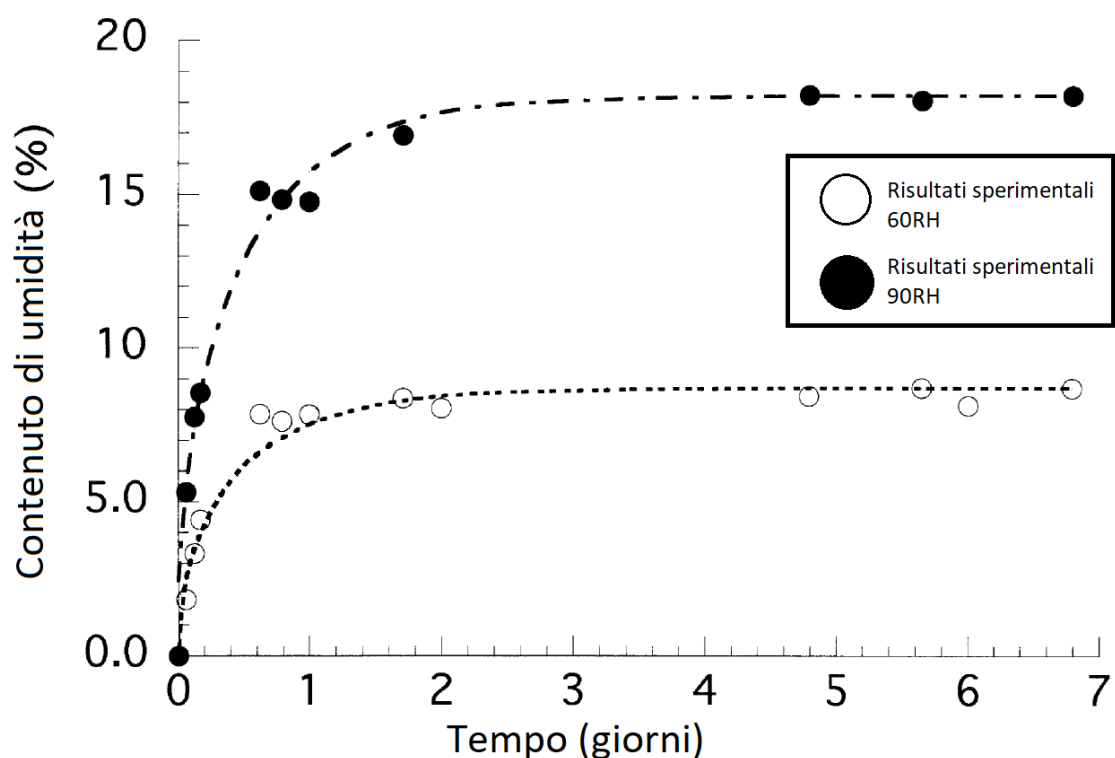


Figura 67: Andamento teorico (- - -) a confronto con dati sperimentali (●/○): assorbimento di umidità nel tempo, a temperatura ambiente con umidità relativa ambientale RH60% (○) e RH90% (●)

È opportuno infine citare un metodo di calcolo approssimativo per il coefficiente di diffusività D durante la fase di assorbimento lineare iniziale, in cui il comportamento dei compositi può essere spiegato dalla soluzione di Boltzman sulla diffusività (1984) [90]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{tD}{h^2}} \quad (14)$$

Dove M_t e M_∞ rappresentano l'assorbimento di umidità al tempo t e a saturazione, rispettivamente, D il coefficiente di diffusività e h lo spessore del campione.

5.2 Variazione dell'assorbimento di umidità e del coefficiente di diffusione in funzione della percentuale e del tipo di fibra

In questo paragrafo verrà discussa l'influenza del tipo di fibre e della percentuale di queste, all'interno di compositi, sul valore di assorbimento di umidità raggiungibile a saturazione e sul valore del coefficiente di diffusione ad esso associato.

In un recentissimo studio pubblicato a gennaio del 2024 [73] sono stati analizzati i comportamenti di assorbimento di tre differenti tipi di riempitivi naturali in compositi con matrice in resina epossidica: farina di legno, farina ricavata dal gambo di zucca e pula di riso.

Si noti che tutti questi riempitivi non siano in fase fibrosa, ma farinosa/particellare, il che non modifica l'andamento delle prove e dei risultati relativi all'assorbimento di umidità, ma ne facilita e velocizza la lettura facendo sì che avvenga più rapidamente l'assorbimento rispetto alle controparti fibrose. Ci si può aspettare, quindi, un andamento simile per i relativi compositi fibrosi, ma più dilatato nel tempo per raggiungere saturazione.

I risultati dei test hanno restituito dati attesi, con maggiori livelli di assorbimento a maggiori percentuali di riempitivo e hanno raggiunto saturazione completa circa dopo 14 giorni di immersione continua. Vengono di seguito riportati i grafici, in funzione dei giorni trascorsi, dell'assorbimento di umidità in percentuale di peso e di ingrossamento dello spessore del composito dovuto ad essa (per le motivazioni descritte nel paragrafo 5.1.1).

Le percentuali studiate sono (Epossidica/Riempitivo): 90/10, 80/20 e 70/30.

In Figura 68a si osserva l'andamento del composito in resina epossidica e rinforzo in pula di riso. I valori massimi di assorbimento di umidità (30% Wf) raggiungono il 16.5% [73], mentre per quanto riguarda l'ingrossamento di spessore dato dall'assorbimento si raggiunge (sempre per Wf 30%) solamente lo 0.35%. I valori relativi a questo tipo di composito sono i più bassi registrati tra i tre di questo studio: ciò indica che la pula di riso sia un rinforzo meno idrofilo rispetto a farina di legno e di zucca, quindi più adatto ad utilizzi in ambienti sottoposti ad alto tasso di umidità.

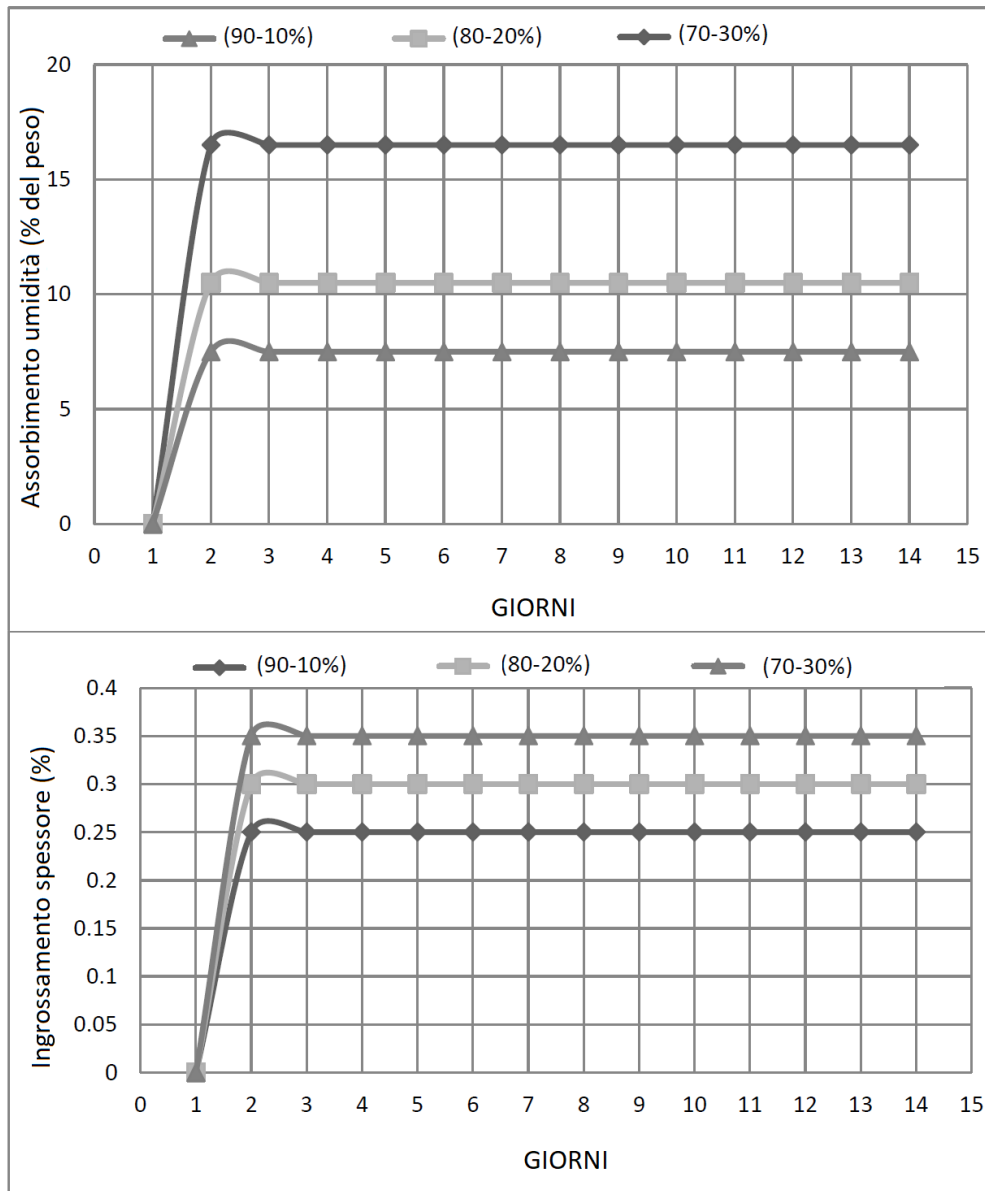


Figura 68a: Composito in pula di riso / resina epossidica immerso in acqua. Assorbimento % di umidità e ingrossamento % dello spessore al variare del contenuto di fibra.

In Figura 68b si osserva l'andamento del composito in resina epossidica e rinforzo in farina di legno. I valori massimi di assorbimento di umidità (30% Wf) raggiungono il 35.3% [73], mentre per quanto riguarda l'ingrossamento di spessore dato dall'assorbimento si raggiunge (sempre per Wf 30%) 1.62%, il valore maggiore registrato in questa serie di esperimenti. Sebbene il quantitativo d'umidità sia molto

più elevato rispetto alla pula di riso (più del doppio in percentuale), esso risulta ancora inferiore rispetto al composito in farina di zucca.

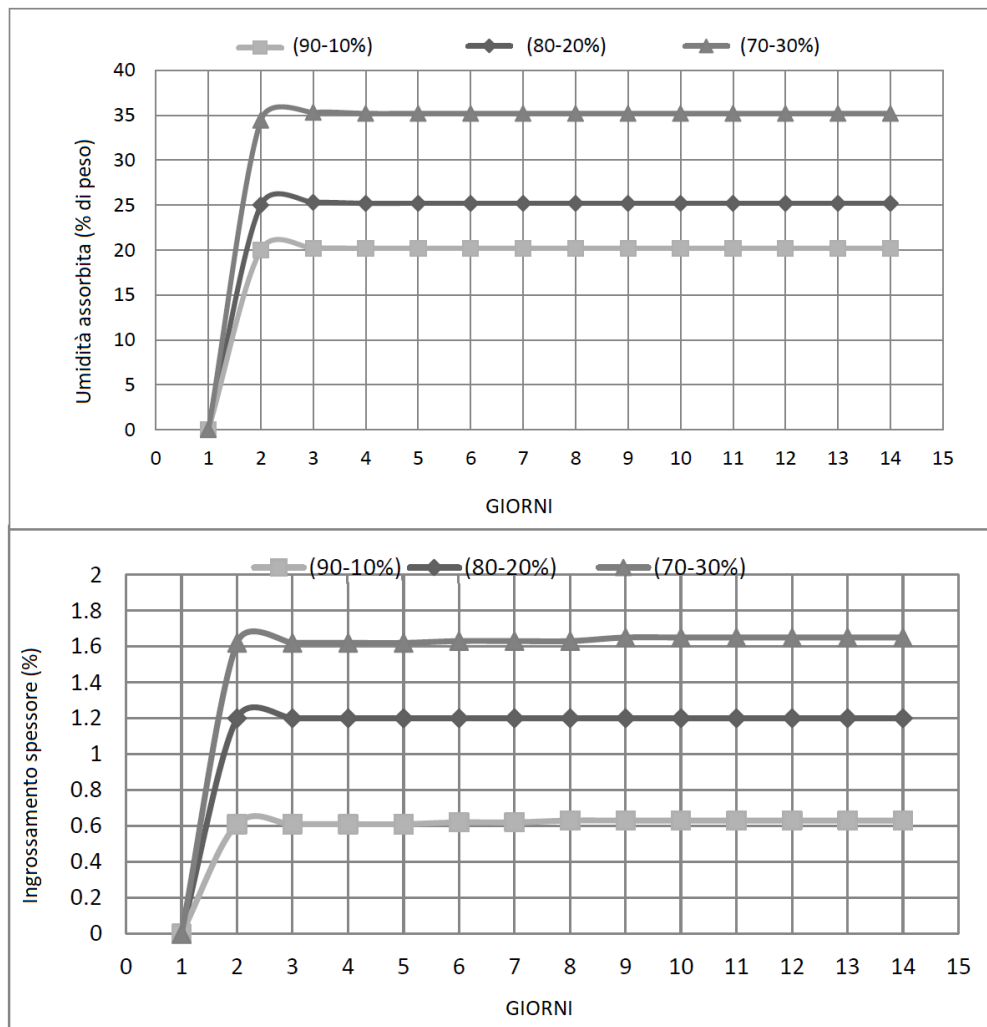


Figura 68b: Composito in farina di legno / resina epossidica immerso in acqua. Assorbimento % di umidità e ingrossamento % dello spessore al variare del contenuto di fibra.

In Figura 68c si osserva l'andamento del composito in resina epossidica e rinforzo in farina di zucca. I valori massimi di assorbimento di umidità (30% Wf) raggiungono il valore più alto registrato in questi esperimenti, ovvero 40.5% [73], mentre per quanto riguarda l'ingrossamento di spessore dato dall'assorbimento si raggiunge

(sempre per Wf 30%) 1.4%, stranamente inferiore alla farina di legno dato il più elevato assorbimento.

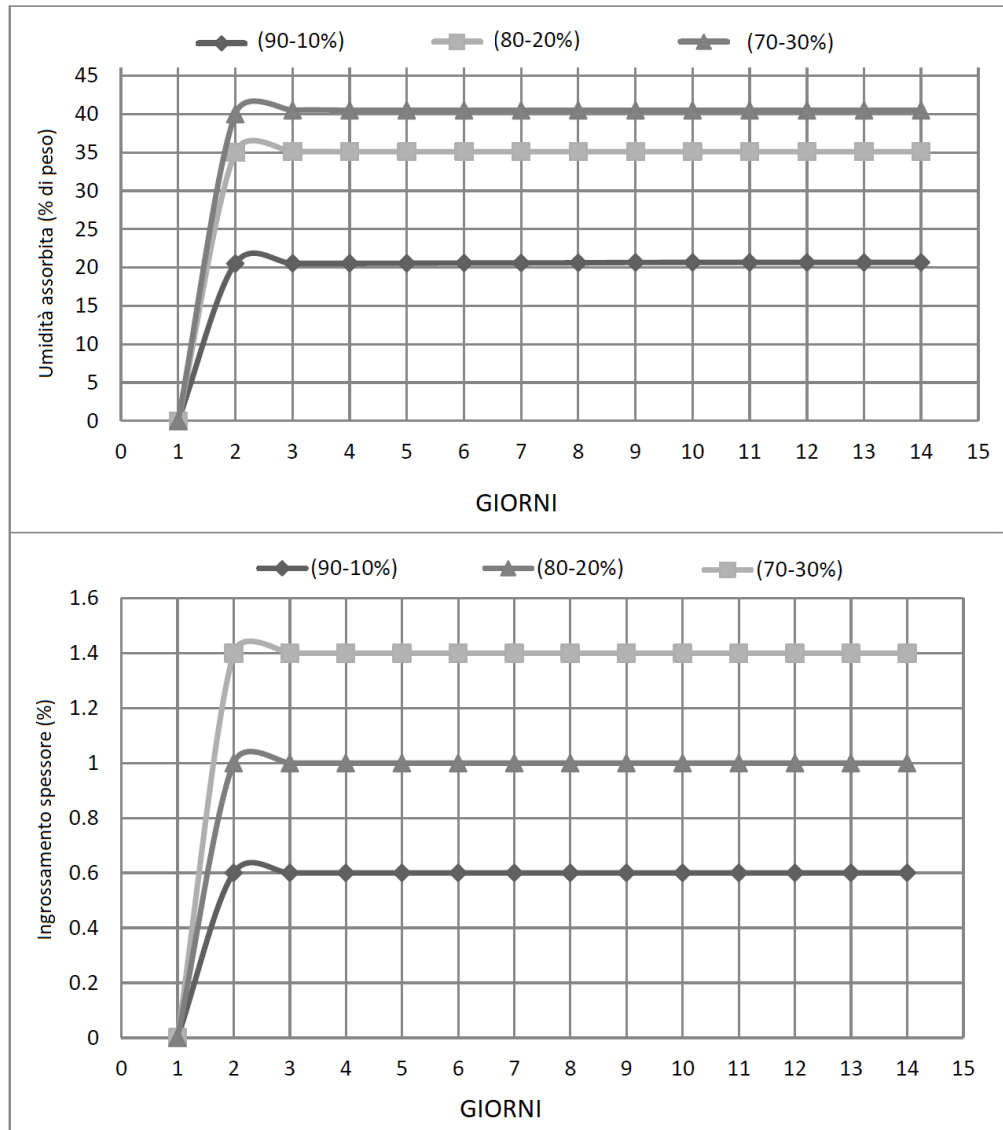


Figura 68c: Composito in farina di zucca / resina epossidica immerso in acqua. Assorbimento % di umidità e ingrossamento % dello spessore al variare del contenuto di fibra.

Sono stati successivamente calcolati i coefficienti di diffusione di umidità attraverso l'equazione (9) a partire dai risultati ottenuti, riportati in Tabella 27.

Anche per questi, valori maggiori di riempitivo implicano incrementi del coefficiente, sempre per i motivi spiegati nel paragrafo 5.1.1.

| Campione composito | Coefficiente di diffusione (m^2/s) |
|--|--|
| Pula di riso / resina epossidica | |
| 90/10 | $1.11 \cdot 10^{-8}$ |
| 80/20 | $3.96 \cdot 10^{-8}$ |
| 70/30 | $6.12 \cdot 10^{-8}$ |
| Farina di legno / resina epossidica | |
| 90/10 | $2.66 \cdot 10^{-8}$ |
| 80/20 | $5.18 \cdot 10^{-8}$ |
| 70/30 | $8.17 \cdot 10^{-8}$ |
| Farina di zucca / resina epossidica | |
| 90/10 | $3.63 \cdot 10^{-8}$ |
| 80/20 | $6.443 \cdot 10^{-8}$ |
| 70/30 | $10.80 \cdot 10^{-8}$ |

Tabella 27: Coefficiente di diffusione ricavato sperimentalmente per i vari campioni.

Risulta evidente da questi risultati come la composizione chimica del rinforzo o riempitivo del composito sia direttamente correlato al suo assorbimento di umidità. Considerando ora il volume di fibre o riempitivo in percentuale rispetto al peso vengono analizzati i risultati di un ulteriore studio effettuato nel 2005 da Tajvidi et al. [74], nel quale vengono osservati compositi in matrice di polipropilene (PP) con differenti rinforzi: farina di legno (WF), pula di riso (RH), fibra di kenaf (KF) e fibra di giornale (NP) confrontando percentuali di riempitivo simili.

I dati ottenuti confermano quanto appena descritto e mettono ben in evidenza quanto l'incremento del volume di fibre aumenti la capacità di assorbimento dei compositi e come diverse fibre comportino diverse percentuali di assorbimento.

In Figura 69a si nota come tutti i compositi, a percentuali di 25% di rinforzo, acquistino una leggera idrofilia rispetto alla matrice di polipropilene pura, senza raggiungere però valori molto elevati di acqua assorbita nel tempo, con valori massimi per il rinforzo in fibra di giornale che supera di poco un assorbimento del 2% a saturazione.

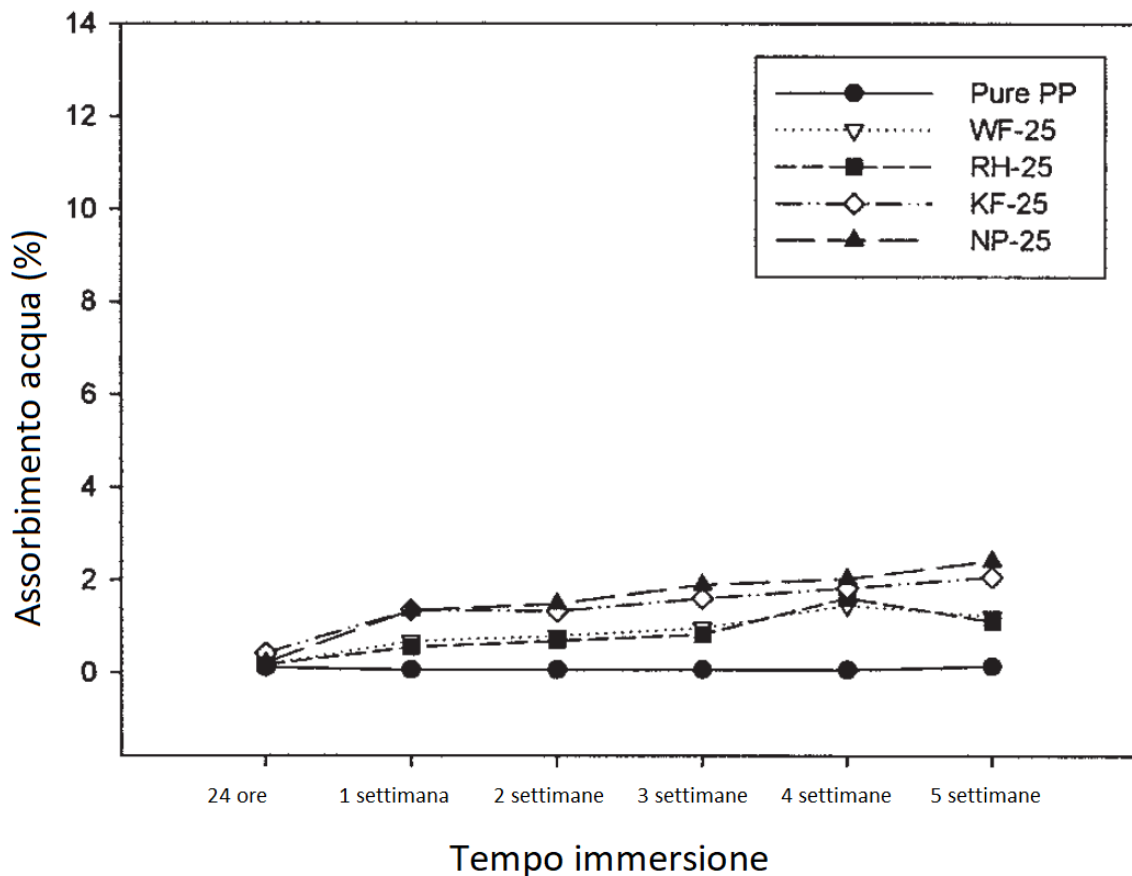


Figura 69a: Curve di assorbimento d'acqua per compositi in PP con diverse fibre naturali come rinforzo, al 25% di contenuto di fibre in volume.

Nella Figura 69b, invece, sono messi a confronto i comportamenti a percentuale di 25% e 50% di volume di fibre per i compositi rinforzati con fibre di kenaf e di giornale. Si nota in primis come vi sia una netta disparità di percentuale assorbita di acqua tra i compositi a basso contenuto di fibre (valore massimo di assorbimento a 2% del volume) rispetto a quelli a 50% di fibre che raggiungono livelli di assorbimento fino al 13% in volume.

In secondo luogo, si osserva anche una differenza abbastanza marcata di assorbimento tra diverse tipologie di fibre, accentuata ad elevate percentuali in volume.

Ad alte percentuali i compositi non danno, dopo cinque settimane di immersione, segno di aver raggiunto saturazione, perché come descritto nel paragrafo 5.1.1 il meccanismo non-Fickiano che subentra dopo le fasi iniziali può richiedere fino a mesi per raggiungere saturazione. Ciò pone l'attenzione sulla necessità di ulteriori studi sull'utilizzo di tali compositi per applicazioni esterne, in cui possono essere soggetti ad elevati tassi di umidità per lunghi periodi.

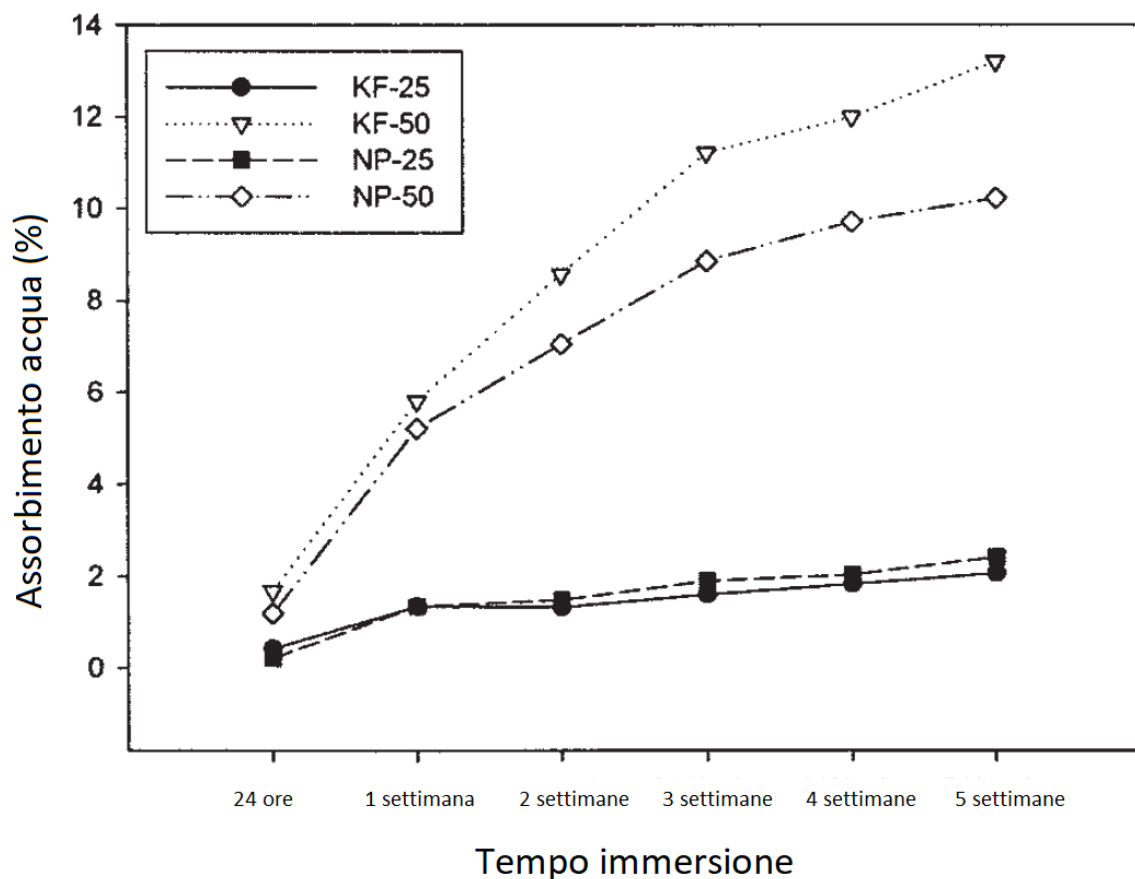


Figura 69b: Effetto del contenuto di fibre sull'assorbimento d'acqua dei compositi KF/PP e NP/PP.

In Figura 70, infine, viene evidenziato il differente comportamento al variare della tipologia di fibra/rinforzo. Si noti come il livello massimo di umidità/acqua assorbita

dopo 5 settimane fluttuò notevolmente, tra valori minimi di (esclusa la matrice in PP pura) 4.76% per la pula di riso (RH) ad un massimo di 13.19% per la fibra di kenaf (KF) [74].

I risultati confermano come la tipologia di rinforzo copra un ruolo fondamentale nella scelta del tipo di composito, relativamente all'applicazione che esso debba svolgere.

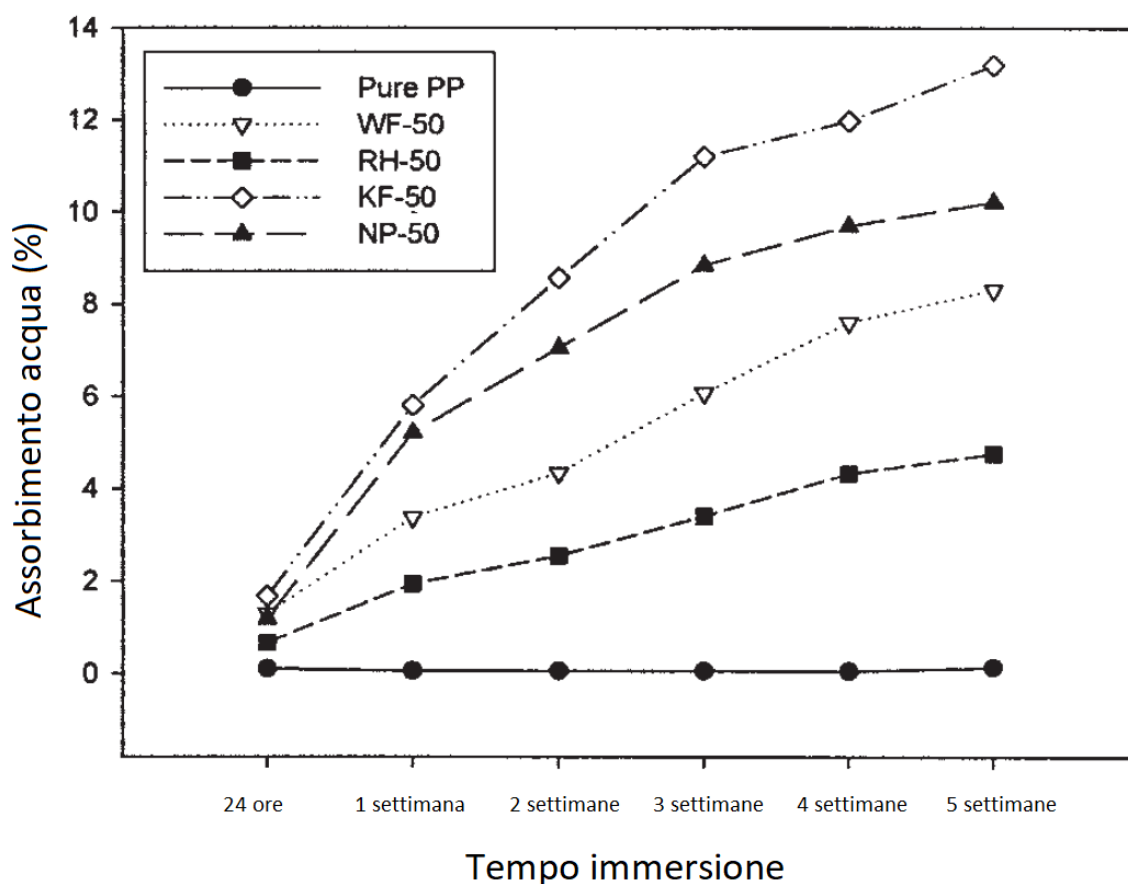


Figura 70: Curve di assorbimento d'acqua per compositi in matrice PP con diverse fibre naturali: 50% di contenuto di fibre.

Ovviamente, anche se in minor parte, la natura della matrice influisce anch'essa sull'assorbimento massimo ottenibile da un composito. In particolare per percentuali maggiori di fibre la differenza può essere notevole e ben constatabile a causa della differenza nell'adesione tra matrice e rinforzo fibroso, oltre alla differente idrofilia delle diverse matrici.

In Figura 71 viene riportato l'assorbimento massimo raggiunto da compositi preparati con fibra di canapa a differenti percentuali e matrice in polietilene in due tipologie: HDPE (High Density PolyEthilene = Polietilene ad alta densità) e LDPE (Low Density PolyEthilene = Polietilene a bassa densità).

Si può notare come permanga l'andamento crescente in assorbimento all'aumentare della percentuale di fibra, ma vi siano differenze fino a 3.5 punti percentuali in peso al variare della matrice (a parità di percentuale di fibre) per alto contenuto di fibre.

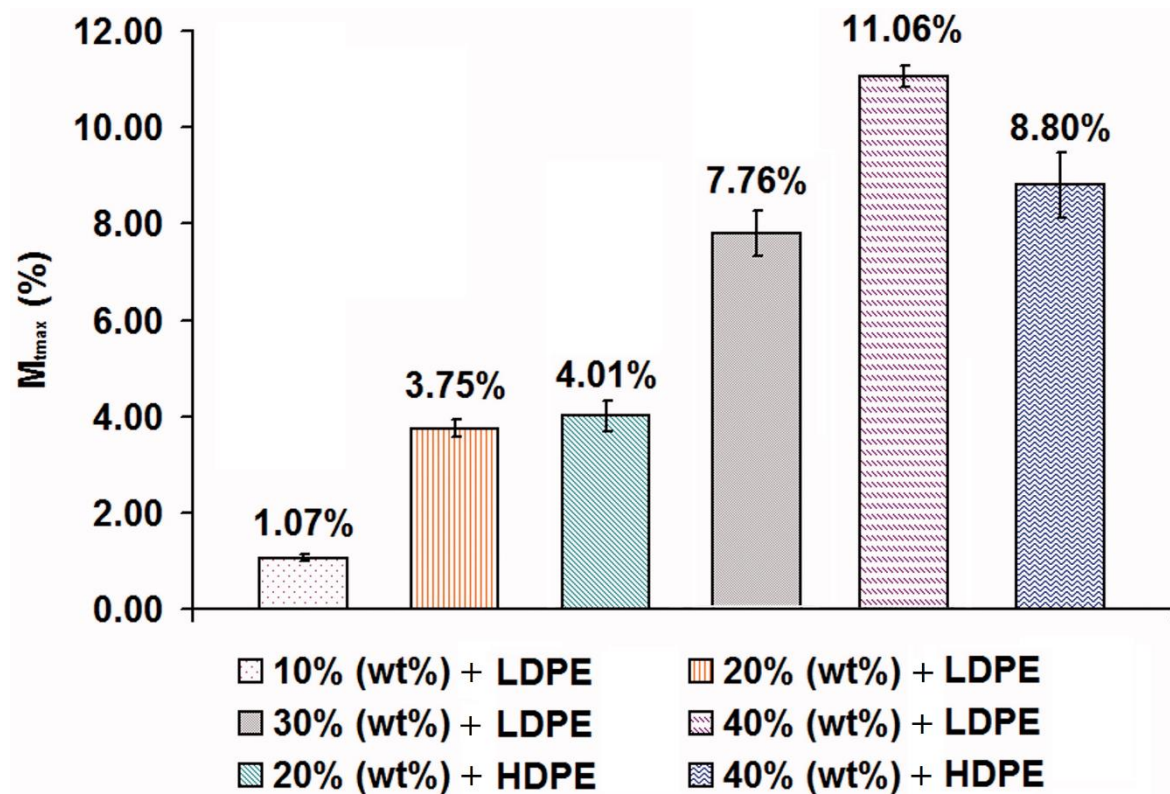


Figura 71: Assorbimento massimo M_{tMAX} al variare della percentuale di fibra di canapa e della matrice (LDPE e HDPE). [87]

5.3 Degradazione delle proprietà meccaniche

È stato già menzionato come l'esposizione ad un ambiente umido (o ancora più intensamente tramite immersione continua) da parte dei compositi, con fibre naturali specialmente data l'alta idrofilia di queste ultime, porti inevitabilmente ad una perdita di prestazioni meccaniche globali, per i motivi discussi nel paragrafo 5.1.1 .

Diversi studi sono stati effettuati anche per analizzare la degradazione delle proprietà dei compositi a fibre sintetiche e tali risultati seguono perfettamente i modelli descrittivi dei compositi naturali, tuttavia la percentuale di umidità in peso assorbita dall'ambiente esterno (a saturazione) raggiunge valori massimi solamente intorno all'1% del peso contro, come verrà mostrato, valori anche oltre il 40% per le fibre naturali. Risulta chiaro, quindi, come sia di maggior interesse concentrarsi sui compositi in fibre naturali data sia la maggior facilità di rilevamento dati che una maggior criticità in tale settore.

Un test di assorbimento dell'acqua è stato condotto dall'Università di Toronto [68] seguendo la normativa ASTM D570-98, analizzando 5 diversi tipi di campioni designati come PP, A, B, C e D (vedi Tabella 27). Ciascun campione consisteva in diverse proporzioni di polipropilene (PP), fibre di vetro, fibre di canapa e agente compatibilizzante, facendo sì (ad esclusione del polipropilene) che la quantità di fibre nei compositi rimanesse costante al 40% in volume, secondo lo schema indicato nella seguente Tabella 28:

| Nome campione | PP (%) | Fibra di vetro (%) | Fibra di canapa (%) | Compatibilizzante (%) |
|----------------------|---------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|
| PP | 100 | 0 | 0 | 0 |
| A | 55 | 0 | 40 | 5 |
| B | 55 | 5 | 35 | 5 |
| C | 55 | 10 | 30 | 5 |
| D | 55 | 15 | 25 | 5 |

Tabella 28: Composizione campioni

Per ciascuno di questi campioni un totale di sei provini, ottenuti tramite stampaggio a iniezione, sono stati immersi in acqua distillata a temperatura ambiente, estratti periodicamente, asciugati sulla superficie e pesati immediatamente dopo con una bilancia di precisione per determinare la quantità di acqua assorbita. I campioni sono stati poi asciugati fino a raggiungere un peso costante prima di un nuovo ciclo di immersione e la percentuale di assorbimento di acqua è stata calcolata con l'equazione (7) ad ogni step.

Dopo aver raggiunto il limite di saturazione (3624 ore di immersione) sono stati eseguiti test di trazione sui campioni umidi (senza post-asciugatura) per valutare gli effetti dell'assorbimento d'acqua sulle loro proprietà meccaniche, i cui risultati ottenuti sono riassunti nella Tabella 29 da cui è possibile notare come i valori di resistenza a trazione e del modulo di elasticità vengano enormemente influenzati dall'immersione in acqua distillata, specialmente per i compositi con alta percentuale di fibra naturale.

| Nome campione | Resistenza a trazione (MPa) | | |
|---------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| | Originale | Post-assorbimento | Conservazione (%) |
| PP | 30.1 ± 0.1 | 29.9 ± 0.5 | 99 |
| A | 52.5 ± 0.6 | 34 ± 0.6 | 65 |
| B | 53.7 ± 1.6 | 34.8 ± 1.6 | 65 |
| C | 57.9 ± 0.7 | 34.9 ± 0.9 | 60 |
| D | 59.5 ± 0.9 | 35.5 ± 0.5 | 65 |

| Nome campione | Modulo di Young (GPa) | | |
|---------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| | Originale | Post-assorbimento | Conservazione (%) |
| PP | 1.10 ± 0.03 | 0.89 ± 0.03 | 81 |
| A | 3.77 ± 0.05 | 1.64 ± 0.04 | 44 |
| B | 4.07 ± 0.05 | 1.74 ± 0.03 | 43 |
| C | 4.25 ± 0.04 | 2.04 ± 0.05 | 48 |
| D | 4.4 ± 0.01 | 2.32 ± 0.12 | 53 |

Tabella 29: Resistenza alla trazione e modulo di Young del polipropilene e dei compositi A-D prima e dopo l'invecchiamento.

Per il propilene puro praticamente non vi sono differenze pre e post-immersione per quanto riguarda la resistenza a trazione, mentre peggiora leggermente il valore del modulo di Young. Questo è facilmente spiegato dalla natura idrofoba del materiale, che impedisce all'umidità assorbita di raggiungere livelli elevati e di conseguenza degradarne le proprietà meccaniche, provocando però un leggero rilassamento.

Per i compositi, tuttavia, si nota all'aumentare della percentuale di fibre di canapa (MAX in provino A) un netto peggioramento in termini di conservazione delle proprietà meccaniche, specialmente per quanto riguarda il modulo elastico E.

Si osserva inoltre che anche all'aumentare della percentuale di fibre di vetro, queste non impediscano o diminuiscano la degradazione associata alle fibre di canapa, contrariamente a come riportato in altri studi. È da sottolineare però che la maggior parte degli studi presenti in merito in letteratura non prendono in considerazione intervalli temporali così estesi. L'ininfluenza delle fibre di vetro può essere giustificata infatti proprio dal fatto che anche esse abbiano subito degradazione dopo il lungo invecchiamento di più di cinque mesi in immersione, nonostante la minor idrofilia rispetto a quelle naturali.

A prescindere dalla percentuale di fibre si può quindi osservare come le caratteristiche meccaniche subiscano in linea generale una forte diminuzione, con perdite di resistenza a trazione fino al 40% e perdite nel valore del modulo di Young fino al quasi 60% rispetto ai provini non invecchiati. Si può presupporre che tali risultati siano dovuti in gran parte alla presenza di fibre naturali nei compositi.

A tal riguardo nel recente studio del 2023 condotto da Abdela et al. [69] è stato osservato l'andamento delle proprietà meccaniche post-immersione in acqua distillata (fino a saturazione) per compositi completamente naturali: se generalmente la matrice è rappresentata da resine polimeriche sintetiche (resina epossidica o polipropilenica), in questo studio sono stati analizzati compositi con matrice in PLA (Acido PoliLattico), un polimero biocompatibile e biodegradabile ricavato da fonti vegetali (come l'amido di mais o la tapioca) considerato uno dei polimeri più eco-sostenibili disponibili sul mercato. Data la natura estremamente fragile del PLA è stato aggiunto ad esso un agente plasticizzante, che fino a percentuali del 6% in volume permette di ammorbidire la matrice rendendola più duttile e aumentandone la sua resistenza alla penetrazione dell'umidità (che, come

si vedrà in seguito, risulta per questo molto ridotta) senza compromettere le sue proprietà meccaniche.

Il composito studiato è formato da fibre di Enset (conosciuto anche come falso banana) e matrice in PLA + plasticizzante, con percentuale di fibre variabile in diversi provini da PLA pura (0% wf), 15% wf, 20%wf e 25%wf.

Le perdite di proprietà dovute all'assorbimento di umidità sono state analizzate seguendo i test descritti dalla normativa ASTM D570-98 e i risultati sono illustrati nelle Figure 72A e 72B, dove si osserva come l'umidità abbia influenzato le proprietà meccaniche a trazione del composito Enset-PLA, confrontando i dati raccolti prima e dopo l'immersione in acqua ed evidenziando la differenza di valore tra i due.

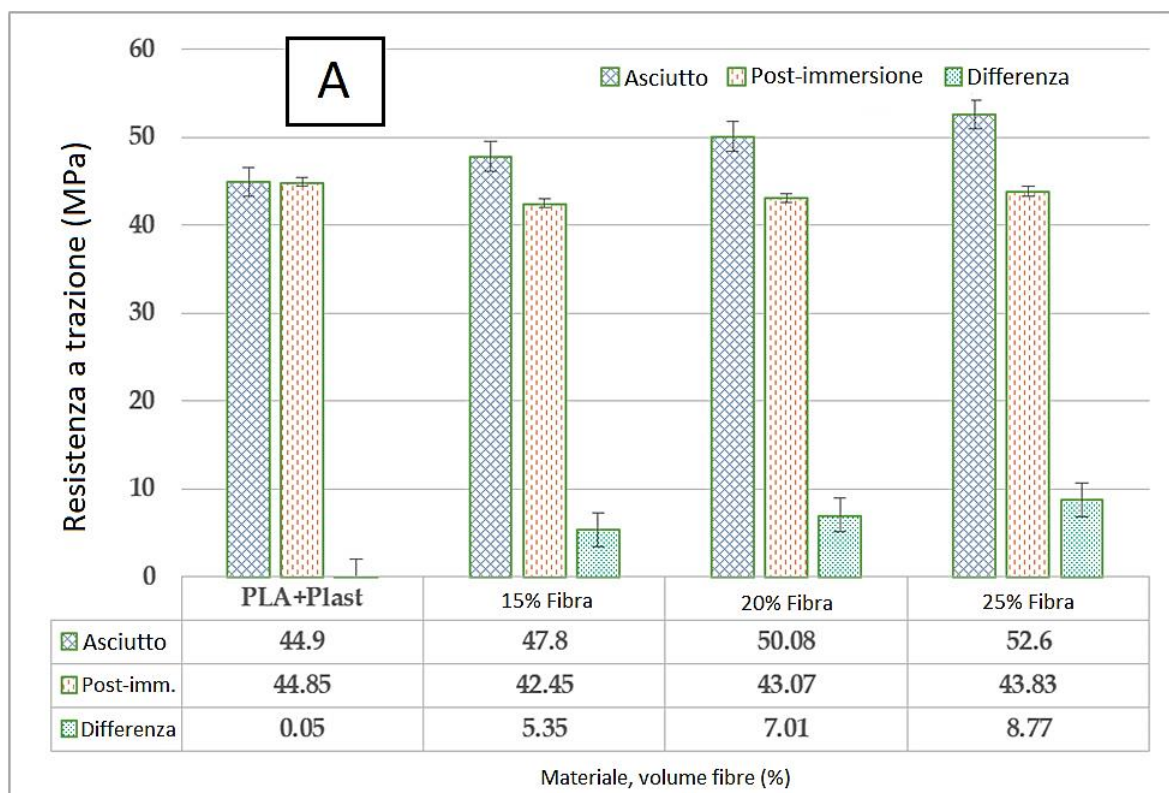


Figura 72A: Effetto dell'umidità assorbita sulla resistenza a trazione per compositi PLA+Enset a diversi volumi di fibre.

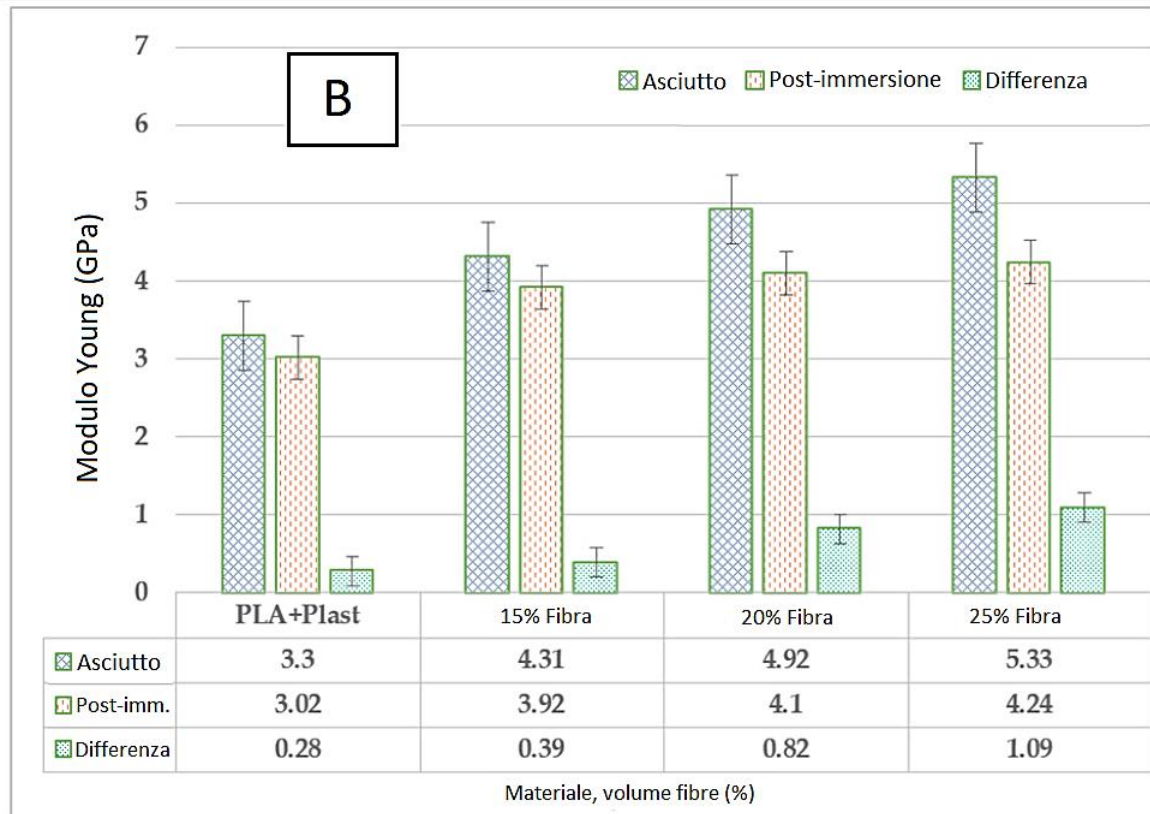


Figura 72B: Effetto dell'umidità assorbita sul modulo di Young per compositi PLA+Enset a diversi volumi di fibre.

Nel passaggio da campione asciutto a post-assorbimento si osserva una riduzione della resistenza a trazione e del modulo elastico dei materiali: il degrado più significativo si è verificato, come previsto, nei campioni con la maggiore percentuale di fibre e il minore contenuto di plastificante, in cui la resistenza a trazione è diminuita del 16.7% e il modulo di Young del 20%.

Di seguito in Tabella 30 si riportano le riduzioni di resistenza a trazione e modulo di Young per tutte le percentuali di fibra, tra le quali si pone l'attenzione sul risultato ottenuto dalla matrice pura: essa ha riportato (grazie all'azione dell'agente plasticizzante) delle perdite di resistenza a trazione e modulo di elasticità percentuali addirittura inferiori rispetto alla matrice in polipropilene analizzata nello studio precedente, risultato incoraggiante per approfondimenti futuri in ottica di maggior bio-sostenibilità.

| Percentuale di fibra (%) | Riduzione resistenza a trazione (%) | Riduzione modulo di Young (%) |
|---------------------------------|--|--------------------------------------|
| 0% (PLA pura) | 0.11 | 8.48 |
| 15% | 11.2 | 9.05 |
| 20% | 13.9 | 16.7 |
| 25% | 16.7 | 20.5 |

Tabella 30: riduzione dei valori di resistenza a trazione e modulo di Young per le varie percentuali di fibra nel composito.

In relazione alla natura delle fibre, il deterioramento delle proprietà meccaniche del composito Enset-PLA è solo leggermente inferiore rispetto ad altri bio-compositi a base di PLA esposti a condizioni ambientali simili, offrendo prestazioni paragonabili anche a compositi PLA-Lino [76] (rinomato per essere una delle fibre più performanti tra quelle naturali).

La notevole resistenza mostrata dal composito Enset-PLA dopo l'invecchiamento in immersione potrebbe quindi renderlo idoneo come alternativa per lo sviluppo di componenti interni automobilistici, dove sono previsti effetti di condensa e umidità elevata.

La rigidità del composito Enset-PLA è influenzata in modo simile alla resistenza a trazione: un aumento nella concentrazione di fibre migliora significativamente la rigidità sia prima che dopo l'assorbimento di umidità (a differenza della resistenza a trazione che non subisce variazioni notevoli), nonostante si osservi anche un aumento delle percentuali di perdita dal campione non invecchiato.

Come dimostrato dalla Figura 72B, la massima rigidità possibile si ottiene infatti per il materiale contenente il 25% di fibre, con valori di modulo elastico di 5.33 Gpa e 4.24 Gpa rispettivamente per le fibre asciutte e invecchiate.

Per quanto riguarda le proprietà flessionali, tuttavia, i risultati dei test indicano che le resistenze delle concentrazioni di fibre del 15%, 20% e 25% non mostrano una differenza significativa dopo l'assorbimento di umidità. La resistenza flessionale guadagnata a causa dell'aumento della concentrazione di fibre è quasi equivalente

alla resistenza persa a causa dell'esposizione all'umidità, rimanendo nel bilancio finale praticamente inalterata (andamento simile alla resistenza a trazione, che peggiora leggermente).

Come si può osservare dal grafico in Figura 73 sebbene la resistenza a flessione del campione asciutto migliori all'aumentare del volume di fibra, di pari passo si osserva un aumento delle perdite dovute all'invecchiamento, con valori per i provini post-immersione pari a:

- Solo PLA: 74.06 MPa
- 15% Fibre: 74.3 MPa
- 20% Fibre: 73.57 Mpa
- 25% Fibre: 73.51 Mpa

Con una deviazione standard molto ridotta: $\sigma = 0.332$.

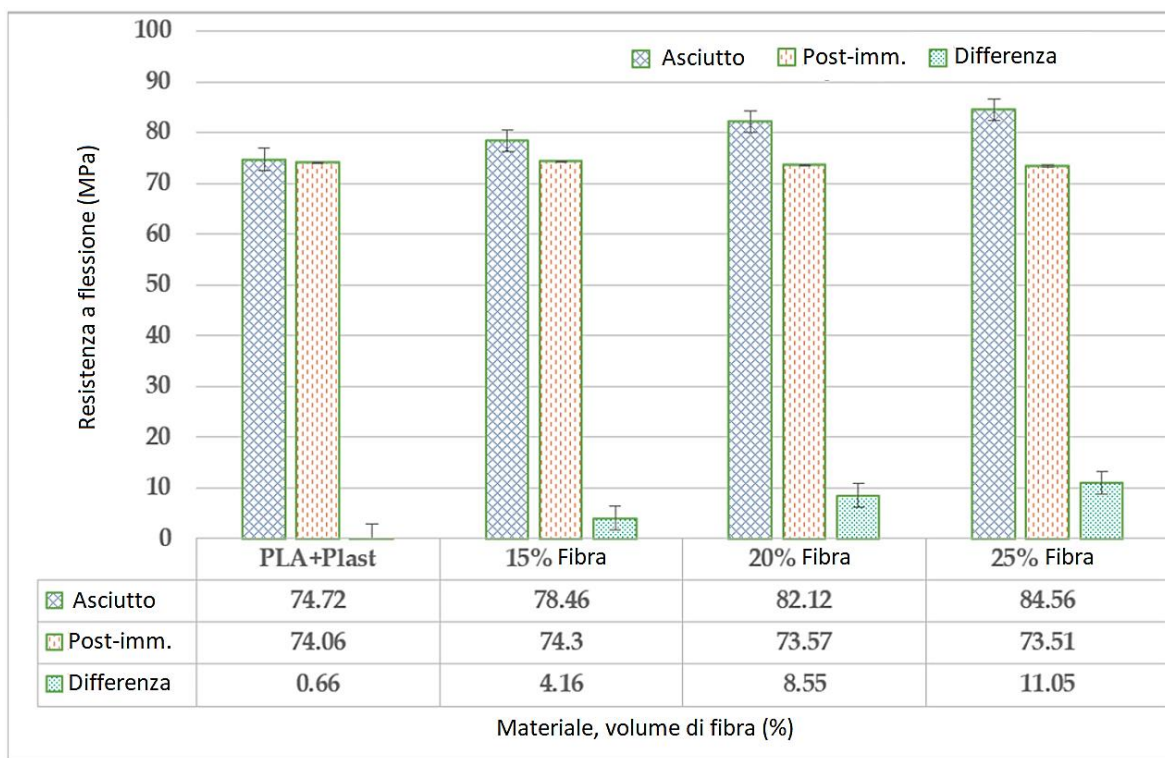


Figura 73: Effetto dell'umidità assorbita sulla resistenza flessionale per compositi PLA+Enset a diversi volumi di fibre.

Se da un punto di vista possa essere scoraggiante questo risultato, è anche vero dall'altra parte che essendo a conoscenza di questo andamento, se confermato da ulteriori studi, potrebbe essere possibile produrre pezzi che debbano sopportare

carichi flessionali in ambienti umidi con compositi contenenti minore quantità di rinforzo naturale fibroso, siccome post-assorbimento il valore di resistenza flessionale tende a raggiungere un unico valore a prescindere dalla percentuale di fibre, consentendo quindi risparmi in termini economici e possibilità di ottimizzare il processo di produzione.

L'immersione rappresenta sicuramente la condizione più rischiosa a cui sottoporre un campione in termini di assorbimento di umidità, ma anche l'umidità ambientale può influenzare la degradazione delle proprietà meccaniche di un composito.

Uno studio del 2022 di Pantaloni et al. [76] ha analizzato l'assorbimento e la riduzione nelle proprietà meccaniche di compositi Lino-PLA con volume di fibre del 40% se sottoposti a diverse umidità ambientali percentuali (50%, 75%, 98%), confrontandole con la condizione più gravosa di immersione in acqua distillata.

La procedura di invecchiamento ha implicato 6 settimane di permanenza nella condizione studiata per raggiungere saturazione, a cui è seguita l'asciugatura dei provini e la ri-stabilizzazione a 50%RH.

In Figura 74 viene riportato il grafico del contenuto di umidità al passare del tempo per i provini alle varie percentuali di RH e i valori raggiunti a saturazione. Le linee nere che interpolano i dati ottenuti seguono la rappresentazione teorica della legge di Fick, risultando un modello adeguato a descriverne il processo.

Si osserva che nonostante l'elevata idrofilia delle fibre di Lino per umidità relative (RH) non troppo elevate il composito tenda ad assorbire poca percentuale di acqua rispetto al proprio peso.

Per esposizione a 50%RH il campione assorbe circa ~2.77% di volume di acqua, mentre ad un'umidità del 75% RH il valore di umidità assorbita raggiunge solamente il ~3.55%, contro valori intorno al ~8.76% e 15.12% per le condizioni a 98%RH e immersione rispettivamente. Queste rilevazioni fanno presupporre che anche i danni da invecchiamento seguano quanto appena descritto, con degradazioni delle proprietà meccaniche in relazione all'umidità assorbita a saturazione.

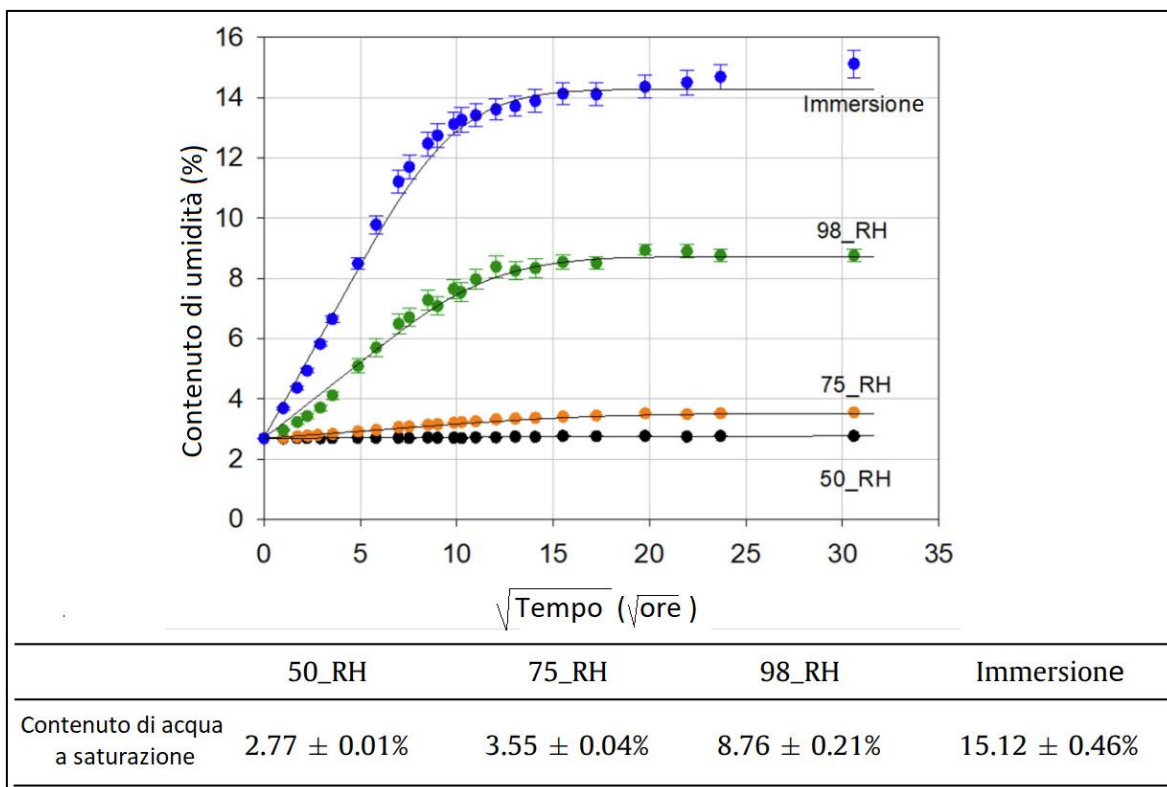


Figura 74: Contenuto di umidità nel composito di lino/PLA ($W_f = 40\%$) ad ogni fase di invecchiamento, per tutte le condizioni di invecchiamento (50%/75%/98% RH e immersione)

I dati ottenuti relativamente ai test quasi-statici sono riportati in Tabella 31 e sottolineano come anticipato un drastico peggioramento sia in modulo elastico che in resistenza a trazione per i provini sottoposti a percentuali di umidità elevatissime (98%RH) e, ovviamente, immersione, mentre non si notano particolari differenze ad umidità intermedie (valori pressoché uguali per RH 50% e 75%).

| | 50% RH | 75% RH | 98% RH | Immersione |
|-------------------------------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|
| Modulo Young (GPa) | 7.4 ± 0.6 | 7.9 ± 0.7 | 5.9 ± 0.2 | 4.9 ± 0.4 |
| UTS (Mpa) | 54.3 ± 1.6 | 51.9 ± 3.0 | 37.8 ± 1.8 | 32.3 ± 1.3 |
| Deformazione a cedimento (%) | 1.5 ± 0.1 | 1.4 ± 0.1 | 1.6 ± 0.1 | 1.8 ± 0.3 |

Tabella 31: Proprietà di trazione composito lino/PLA (Wf = 40 %) dopo invecchiamento, essiccazione e ricondizionamento a 50 % RH.

Si nota dai risultati appena riportati in Tabella 31 che al crescere dell'umidità assorbita si associa un incremento della deformazione percentuale a cedimento, che è dovuto alla plasticizzazione della matrice causata dalla presenza di molecole d'acqua, come descritto nel paragrafo 5.1.

I risultati raccolti in questa sezione confermano quelli ottenuti da Habibi et al. [97] nel 2018, quando studiarono l'effetto dell'assorbimento d'acqua in compositi in lino-resina epossidica sulle proprietà statiche e a fatica.

In tale studio vennero messi a confronto campioni di composito non invecchiati con campioni portati a saturazione in immersione a temperatura controllata di 45°C, sottoposti poi a test quasi-statici di trazione a tre diverse temperature operative: 23°C, 50°C e 75°C.

Oltre a notare una degradazione delle proprietà dovuta all'aumento di temperatura (non indagata in questa sede) si osserva, a parità di temperatura di analisi, un sostanziale cambiamento nel comportamento dei compositi pre- e post-invecchiamento che conferma quanto riportato finora: l'assorbimento di umidità comporta una riduzione della tensione di rottura a trazione e del modulo di Young e un incremento della deformazione percentuale a rottura.

I risultati sono ben distinguibili nel grafico in Figura 75 in cui colori diversi indicano temperature di test differenti, mentre linee continue e tratteggiate corrispondono rispettivamente ai provini non invecchiati e invecchiati con immersione in acqua.

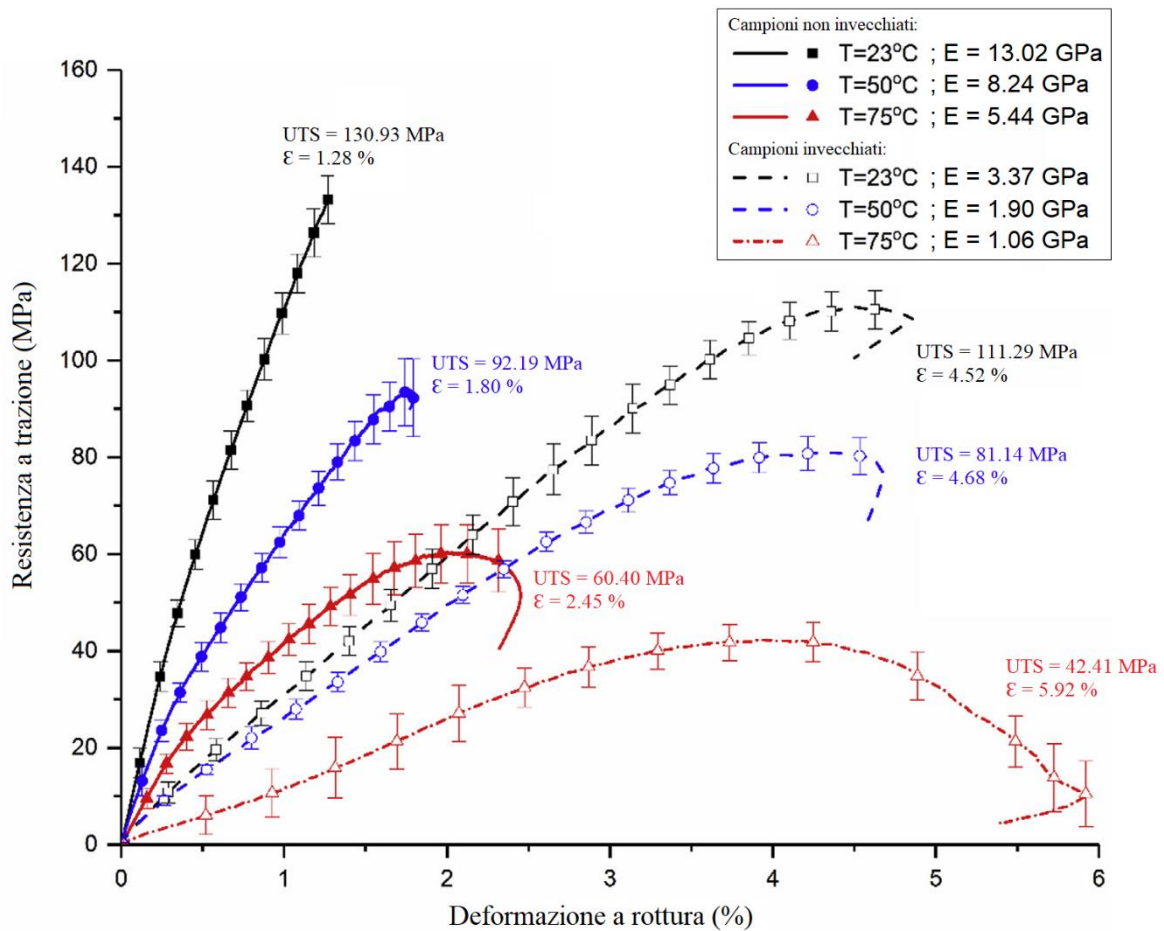


Figura 75: Grafico tensione – deformazione % riassuntivo delle variazioni di proprietà meccaniche pre e post-assorbimento di umidità per campioni di resina epossidica – fibre di lino, a diverse temperature di studio.

5.3.1 Influenza della post-asciugatura sulle proprietà meccaniche dei compositi

È di estremo interesse studiare come sia influenzato il comportamento statico e a fatica per campioni invecchiati ad assorbimento fino a saturazione di umidità (*Wet*) rispetto a campioni che dopo aver raggiunto la saturazione siano poi stati asciugati e privati dell'umidità assorbita con procedura di desorbimento (*Wet/Dry*).

In uno studio del 2018 di Mejri et al. [102] sono stati prodotti e analizzati in test quasi-statici di flessione campioni di HDPE (High Density PolyEthilene = Polietilene ad alta densità) con rinforzo in fibre corte di betulla (SBF) al 40% in volume. Questi campioni sono stati suddivisi per tipo di invecchiamento: alcuni sono stati lasciati a

condizioni ambiente e poi testati, altri prima hanno subito un invecchiamento in immersione a 60°C (temperatura elevata per accelerare il processo di assorbimento, come descritto nel paragrafo 5.5), sono stati testati e poi asciugati dall'umidità assorbita e testati nuovamente.

La Figura 76 mostra le curve sforzo-deformazione registrate durante i test di flessione quasi-statici effettuati su campioni non invecchiati e umidi descritti precedentemente. La presenza di acqua nei campioni causa una significativa riduzione del modulo elastico a flessione (pendenza inferiore della curva nella parte iniziale) e della tensione massima raggiunta. Se confrontati con le proprietà meccaniche dei campioni non invecchiati il decremento del modulo elastico a flessione è circa del 47,24% e il calo della tensione massima è di circa il 50,81%. Questa rilevante diminuzione delle proprietà meccaniche a flessione può essere associata al rigonfiamento delle fibre di betulla dopo l'assorbimento di umidità. La presenza di acqua nei campioni umidi provoca inoltre un aumento della deformazione massima raggiungibile, che dopo saturazione è superiore del 58,07% rispetto a quella rilevata nei campioni non invecchiati (risultato che si riscontrerà anche nella vita a fatica nel paragrafo 5.6) data dall'effetto plastificante dell'acqua sui polimeri matriciali.

Confrontando i campioni *Wet* con i campioni invecchiati in condizioni *Wet/Dry* (quindi con successiva asciugatura tramite desorbimento dell'umidità assorbita) si osserva un cambiamento sostanziale, in quanto questi ultimi mostrano un modulo elastico a flessione medio di 2,51 GPa, una tensione massima media di 54,10 MPa e una deformazione media a rottura del 5,98%, rispettivamente il 98,82%, 96,28% e 96,45% dei valori rilevati nei campioni non invecchiati.

Sulla base di questi risultati, si può concludere che l'invecchiamento igrotermico se seguito da post-asciugatura non abbia un effetto significativo sulle proprietà meccaniche a flessione quasi-statiche del composito, indicando che il desorbimento permetta di recuperarle quasi completamente. È tuttavia da ricordare che il processo di assorbimento in sé comporti una deformazione plastica nel composito, con riduzioni che, anche se lievi, permangono e possono sommarsi ad ulteriori in caso di cicli ripetuti di assorbimento e desorbimento, come dimostrato in Figura 66, paragrafo 5.1.1.

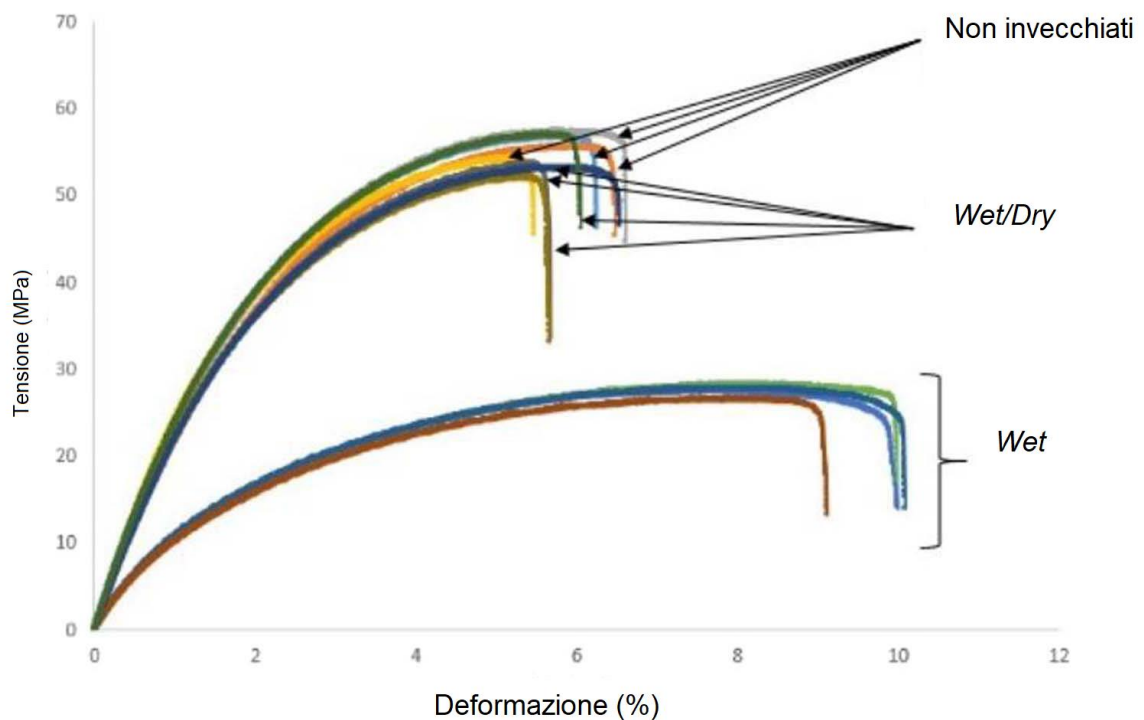


Figura 76: Curve sforzo-deformazione flessionale di HDPE/SBF al 40% in peso di fibre, provini bagnati (Wet), bagnati e asciugati (Wet/Dry) e non invecchiati.

5.4 Effetti dei trattamenti superficiali sulle proprietà di assorbimento

È già stato discusso come pre-trattare le fibre naturali dei compositi possa aumentarne le proprietà meccaniche e ridurre l'idrofilia superficiale migliorando l'adesione nell'interfaccia fibra-matrice grazie ad una pulizia della superficie delle fibre. Come discusso nel paragrafo 5.3 ad un maggior assorbimento di acqua da parte dei compositi è correlato un maggior deterioramento delle proprietà meccaniche, dalla trazione alla compressione e flessione. Per questo riuscire a ridurre il livello di assorbimento dei materiali compositi può garantire un miglioramento di prestazioni nel momento in cui questi siano esposti ad ambienti ad alta umidità o in immersione.

In questo paragrafo verranno discussi gli effetti riguardo all'assorbimento di umidità, tratti da diversi studi, dei trattamenti alle fibre naturali nei compositi. In particolare verrà analizzato il trattamento di alcalinizzazione e con silani / agenti di

accoppiamento. Questi ultimi sono sostanze chimiche impiegate per rafforzare la coesione tra due materiali diversi, formate da catene molecolari da un capo inorganico-filiche e dall'altro organico-filiche (così facendo riescono a legarsi con la parte inorganica della matrice e con quella organica delle fibre, facendo da collante).

Agendo a livello molecolare, gli agenti di accoppiamento interagiscono quindi con entrambi i materiali, stabilendo un'interfaccia robusta tra di loro e migliorando la resistenza, la durabilità e la tolleranza a variabili ambientali quali umidità e calore, oltre a migliorarne la lavorabilità e ridurre le imperfezioni superficiali.

Il trattamento con silani in quest'ambito può essere considerato al pari di un agente accoppiante, per i motivi che verranno illustrati nel paragrafo seguente.

5.4.1 Effetto dell'agente di accoppiamento sull'assorbimento di umidità nei compositi

I dati riportati da uno studio di Botros e Chemicals del 2003 riportano che i campioni posti in immersione di composito in fibra di legno non trattati con agente di accoppiamento subivano un rigonfiamento fino a 400 volte maggiore rispetto a quelli accoppiati. Basandosi sui risultati da loro ottenuti, nel 2015 Aggarwal et al. [75] hanno studiato l'influenza sull'assorbimento di umidità di compositi rinforzati con differenti fibre naturali trattate con agente accoppiante e non.

In questo studio è presentato in particolare il comportamento di adsorbimento e assorbimento dell'umidità nei compositi di HDPE (Polietilene ad alta densità) riempiti con fibra di polpa di legno e farina di bambù, basandosi sul modello di diffusione di Fick (Eq. (8) e (9)), del quale sono stati stimati i coefficienti di diffusione dell'acqua per ogni formulazione composita.

Sia la fibra di legno che la farina di bambù sono state estruse con HDPE a livelli di rinforzo del 10, 20, 30, 40 e 50% (percentuale in peso rispetto al composito) e come agente di accoppiamento è stato utilizzato il polietilene maleato (MAPE).

I compositi a tutte le percentuali di rinforzo sono stati preparati con e senza agente di accoppiamento e sono stati effettuati 5 test di adsorbimento e assorbimento per ognuno.

Per valutarne l'adsorbimento i campioni sono stati prima essiccati in un forno a 80 °C fino a raggiungere un peso costante e successivamente esposti a diversi livelli di umidità relativa (33, 43, 55, 75 e 90%) a una temperatura costante di 30 ± 2 °C. Dopo aver raggiunto l'equilibrio di adsorbimento sono stati pesati con una precisione di 0,001g e il guadagno percentuale di peso (WPG=Weight Percentage Gain) è stato calcolato tramite l'equazione (7).

In Figura 77a (fibra di legno) e 77b (fibra di bambù) sono rappresentati i valori di peso guadagnato alle diverse percentuali di umidità relativa ambientale, per le varie percentuali di fibra, confrontando compositi con e senza agente di accoppiamento. Sono stati indicati con colori diversi i valori massimi raggiunti per ogni percentuale di fibra per facilitare il confronto.

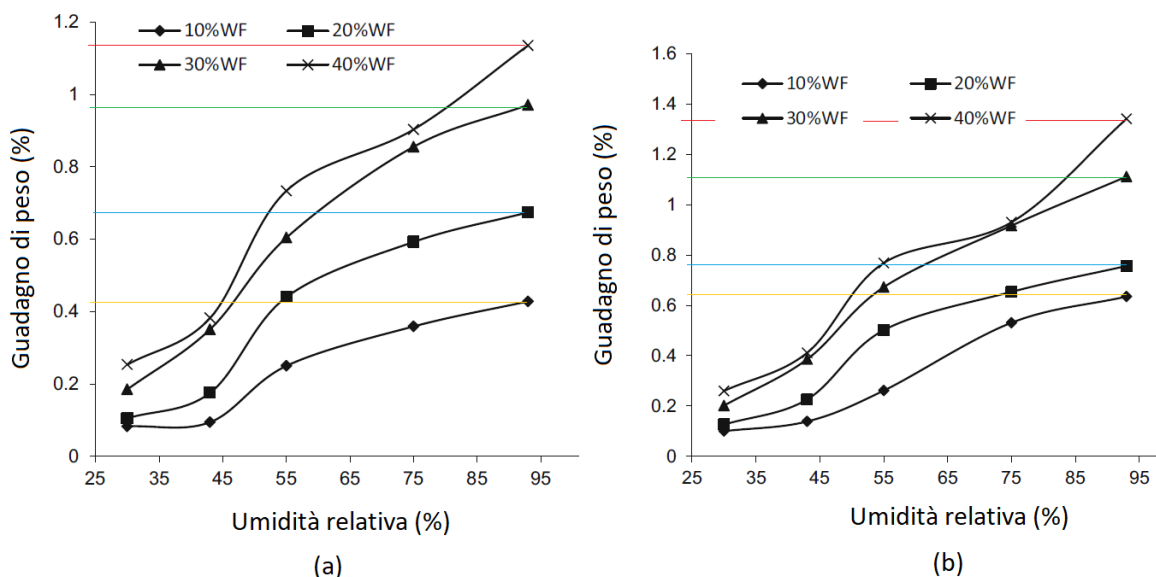


Figura 77a: Guadagno in peso % di umidità per compositi fibra di legno-HDPE a diverse percentuali di fibra. A) con agente di accoppiamento, B) senza agente di accoppiamento. Sono indicati con colori diversi i valori massimi raggiunti per ogni percentuale di fibra.

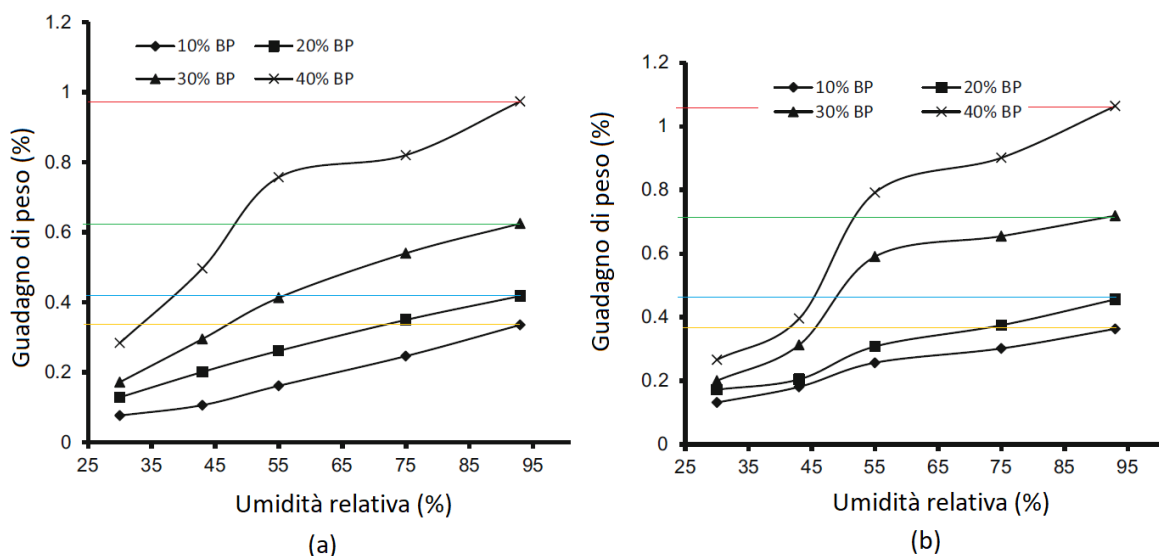


Figura 77b: Guadagno in peso % di umidità per compositi farina di bambù-HDPE a diverse percentuali di fibra. A) con agente di accoppiamento, B) senza agente di accoppiamento. Sono indicati con colori diversi i valori massimi raggiunti per ogni percentuale di fibra.

Si osserva che i compositi in fibra di legno-HDPE senza agente di accoppiamento mostrano un guadagno in peso 1.15 ÷ 1.4 volte superiore rispetto alla controparte con agente accoppiante, mentre per i compositi in fibra di bambù il guadagno di peso senza agente accoppiante risulta maggiore di 1.1 ÷ 1.2 volte.

Parallelamente è stato condotto come anticipato un test di assorbimento dell'umidità, immergendo cinque campioni di ogni tipo in acqua distillata per 600 ore a una temperatura controllata di 30 °C. I campioni sono stati periodicamente rimossi, asciugati e pesati e l'assorbimento dell'umidità registrato a intervalli regolari fino a saturazione, e i risultati sono stati rappresentati graficamente in Figura 78a (fibra di legno) e 78b (fibra di bambù).

Per spiegare il comportamento di assorbimento si è supposto un modello di tipo Fickiano, rappresentato in grafico dalla linea tratteggiata, e si nota come i dati sperimentali seguano molto fedelmente l'andamento del modello indicandone la solidità e affidabilità specialmente a basse percentuali di riempitivo/rinforzo.

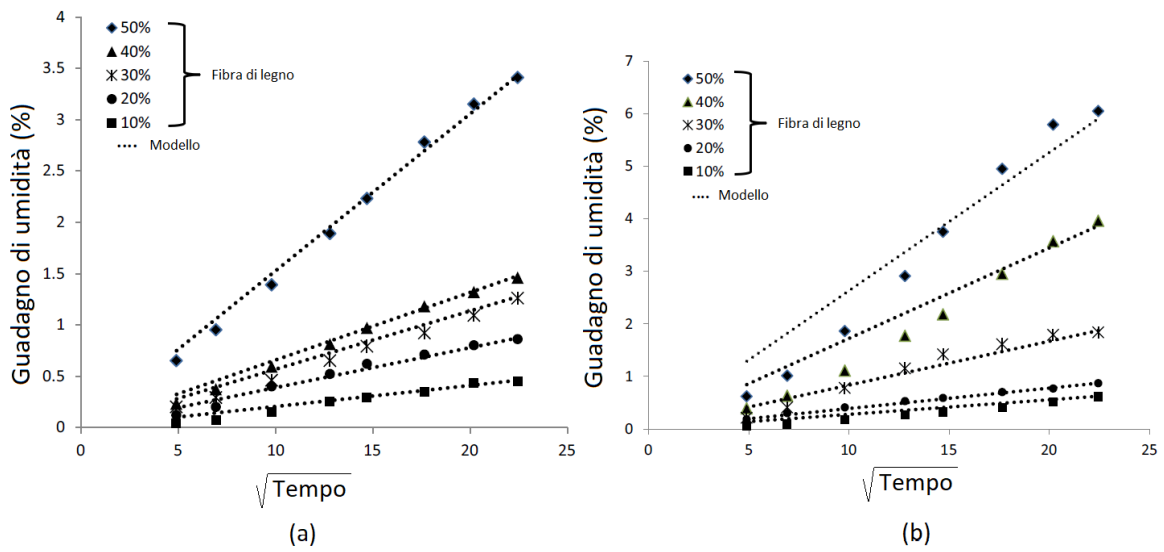


Figura 78a: Guadagno in peso di umidità dopo immersione 600 ore di composito in fibra di legno-HDPE. A) con agente accoppiante e B) senza agente accoppiante.

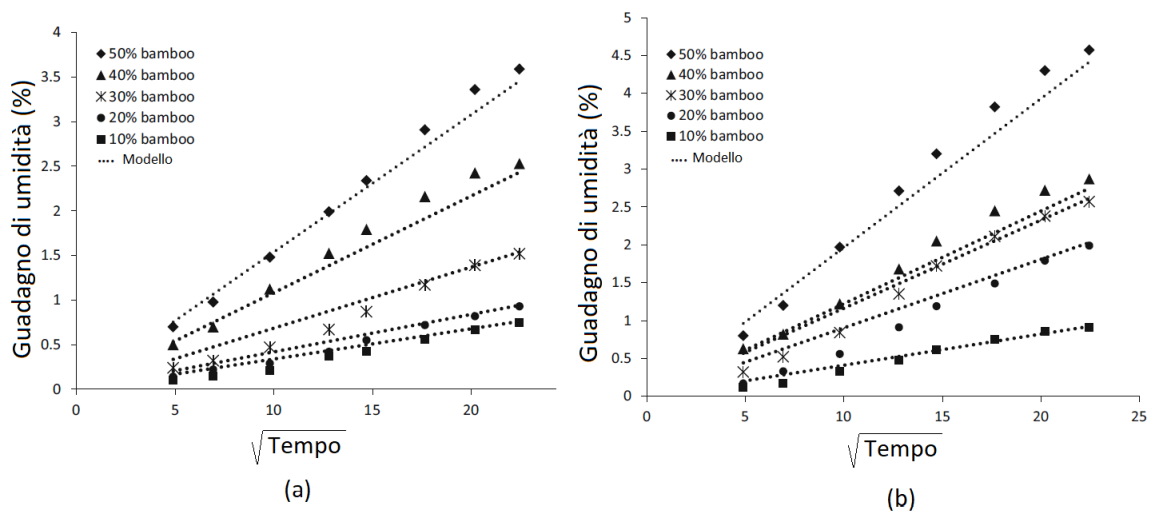


Figura 78b: Guadagno in peso di umidità dopo immersione 600 ore di composito in fibra di bambù-HDPE. A) con agente accoppiante e B) senza agente accoppiante.

Dopo l'immersione i campioni di HDPE con il 10% di fibra di legno e agente accoppiante hanno assorbito solo circa lo 0,5% di umidità al raggiungimento dell'equilibrio, mentre i compositi con il 50% di riempitivo hanno assorbito circa il 3,5% di umidità.

Si osserva un netto miglioramento in termini di riduzione di assorbimento di umidità per i campioni trattati con agente accoppiante, infatti i campioni non trattati dello stesso composito hanno assorbito lo 0,65% di umidità in peso per il 10% di fibra e il 6,1% di umidità con il 50% di fibre.

Per i compositi di farina di bambù e HDPE, i campioni con il 10% di carico di farina hanno assorbito lo 0,75% di umidità e il 3,6% con il 50% di riempitivo, nel caso di utilizzo di accoppiante. I campioni non accoppiati hanno invece assorbito lo 0,97% e il 4,62% rispettivamente con il 10% e il 50% di farina.

In generale grazie all'agente accoppiante si è ottenuta una diminuzione nell'assorbimento di umidità per tutti i campioni, confermata anche da un secondo studio da parte degli stessi autori [109] con riduzioni medie di:

- Compositi in farina di legno:
 - 10% Wf: riduzione del ~23.0%
 - 20% Wf: riduzione del ~1.1%
 - 30% Wf: riduzione del ~30.2%
 - 40% Wf: riduzione del ~62.1%

- Compositi in farina di bambù:
 - 10% Wf: riduzione del ~22.9%
 - 20% Wf: riduzione del ~56.2%
 - 30% Wf: riduzione del ~40.4%
 - 40% Wf: riduzione del ~10.7%

L'effetto dell'agente accoppiante è quindi dimostrato come sia significativo sulla riduzione dell'assorbimento di umidità, sia in caso di adsorbimento che di assorbimento, contribuendo ulteriormente all'incremento delle proprietà meccaniche non solo per la sua funzione primaria, ma indirettamente diminuendo la degradazione di esse da parte dell'acqua assorbita.

Uno dei trattamenti più utilizzati sulle fibre naturali come agente di accoppiamento è quello al Silano: esso ha formula chimica SiH_4 ed è un composto chimico inorganico che può modificare la superficie delle fibre naturali (NF). I gruppi

alcosilani su un'estremità di un tipico agente di accoppiamento silano reagiscono con le superfici ricche di gruppi ossidrilici OH come quelle delle NF, mentre l'estremità opposta interagisce con la matrice polimerica (PM) aumentando l'aderenza tra l'NF e la PM e, di conseguenza, aumentando la resistenza all'assorbimento d'acqua. Le catene di idrocarburi create attraverso l'aggiunta di silano possono inoltre penetrare nella matrice polimerica (creando una sorta di rete di rinforzo), ostacolando il gonfiore delle fibre e aiutando a prevenire deformazioni della matrice stessa, irrigidendola dall'interno.

Uno studio della Tokushima University, in Giappone, del 2019 [81] ha analizzato l'assorbimento da parte di campioni di composito naturale PLA/SBF (fibre corte di bambù) pre-trattati con agente di accoppiamento al silano, paragonandoli con altrettanti campioni non trattati o post-trattamento alcalino al 5%, posti in immersione in acqua distillata per 5, 25, 100 e 250 ore.

I risultati dopo 250 ore di immersione rappresentati in Figura 79 mostrano come si registri un assorbimento (in % rispetto al peso) di $\approx 18.8\%$ per il composito PLA/SBF non trattato, di $\approx 22.4\%$ per il campione post-trattamento alcalino (il che segnala che la procedura abbia danneggiato eccessivamente le fibre compromettendone la resistenza all'assorbimento, come trattato nel paragrafo 5.4.2) e $\approx 17.6\%$ per il campione post-trattamento con agente accoppiante al silano.

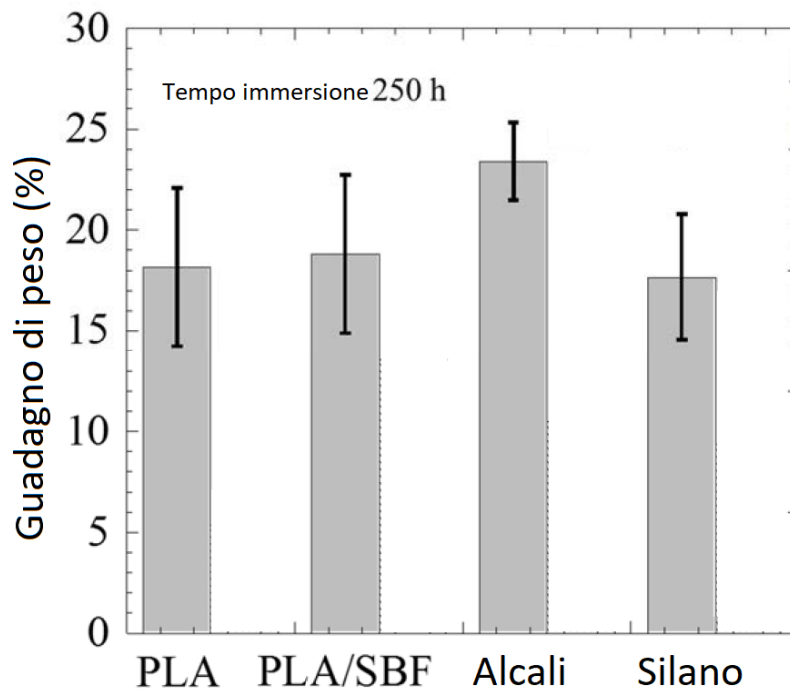


Figura 79: Confronto tra aumento di peso di compositi PLA/SBF trattati e non trattati dopo immersione di 250 ore.

Anche questi risultati suggeriscono che l'assorbimento d'acqua migliori con il trattamento al silano (perdendo più di 1 punto percentuale sul composito non trattato), prevenendo la penetrazione di una parte delle molecole d'acqua e migliorando l'adesione interfacciale tra la matrice di PLA e le fibre di bambù.

5.4.2 Effetto del trattamento alcalino sull'assorbimento di umidità nei compositi

Come già citato nel capitolo 3, il trattamento alcalino è una delle opzioni più frequentemente utilizzate per quanto riguarda i trattamenti superficiali alle fibre vegetali. Esso è un processo chimico che modifica le fibre naturali per migliorarne le proprietà meccaniche quando sono utilizzate per rinforzare compositi termoplastici e termoindurenti, immergendole in soluzione a diverse percentuali (in base al risultato voluto) di NaOH.

La principale trasformazione indotta dal trattamento alcalino consiste nella rottura dei legami idrogeno nella struttura reticolare della fibra, il che ne incrementa

notevolmente la rugosità superficiale rimuovendo quantità significative di lignina, cera e oli presenti sulla superficie esterna della parete cellulare delle fibre, causando inoltre la depolimerizzazione della cellulosa (schema in Figura 80).

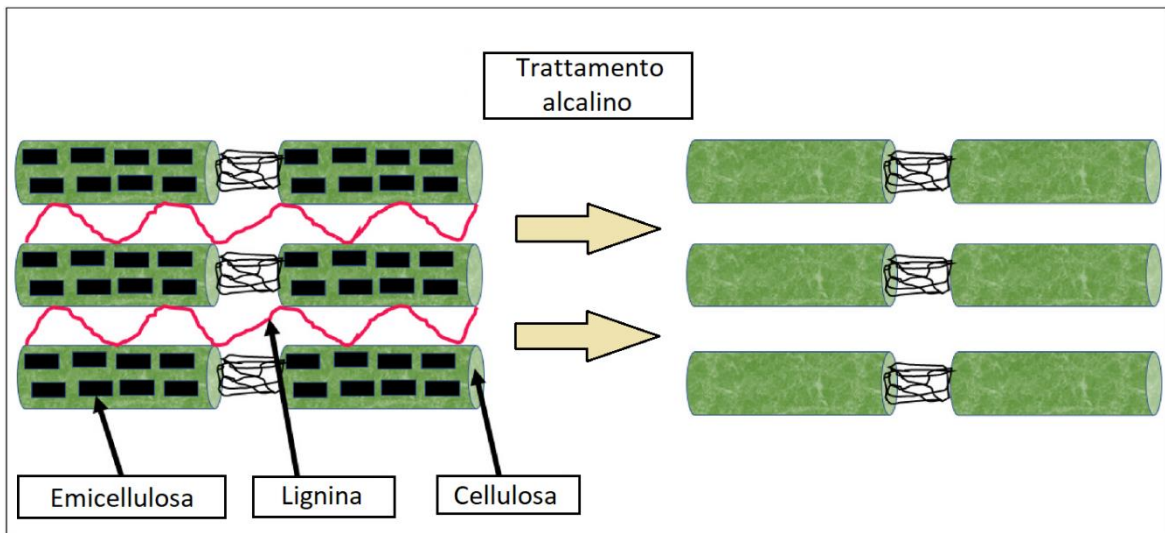
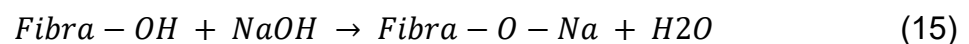


Figura 80: Rappresentazione schematica del trattamento alcalino.

La reazione di rimozione del gruppo ossidrilico che avviene a causa dell'idrossido di sodio NaOH può essere riassunta nella formulazione seguente [77]:



Studi hanno dimostrato che ci siano concentrazioni di soluzioni ottimali, generalmente intorno al 4% o 5% di NaOH, che permettano di ottenere le migliori proprietà meccaniche nei test di trazione, superate le quali, a causa dell'eccessiva perdita di lignina ed emicellulosa, le fibre perdono di robustezza e resistenza.

A percentuali ottimali il trattamento alcalino non solo pulisce la fibra superficialmente, ma la divide anche in fibrille più sottili aumentandone la superficie specifica e rendendole meno soggette a difetti superficiali (come già citato nel Capitolo 1 per le fibre al carbonio), incrementando così la qualità dell'adesione tra fibra idrofila e matrice idrofoba.

È fondamentale perciò trovare la giusta concentrazione di alcali durante il trattamento affinché si abbiano gli effetti positivi dell'incremento delle proprietà

meccaniche, della miglior adesione fibra-matrice e riduzione dei gruppi ossidrilici idrofili senza la rimozione di eccessivi componenti di lignina, pectina ed emicellulosa per non causare cedimenti strutturali della fibra.

Nel 2020 Siakeng et al. [79] hanno studiato l'effetto positivo di alcalinizzazione sull'assorbimento di umidità da parte di compositi ibridi completamente naturali, formati da matrice in PLA (70%) e fibre naturali con percentuale complessiva al 30% suddivise in fibre di cocco (CF, ricche di lignina e povere di cellulosa) e fibre di foglia di ananas (PALF = PineApple Leaf Fiber, ricchissime di cellulosa).

Nello studio sono stati analizzati e messi a confronto, ponendoli in immersione in acqua distillata per 7 giorni, provini pre-trattati in soluzione a 6% NaOH con provini non trattati, al variare della suddivisione della percentuale di fibre tra:

- C1P1 (rapporto di fibre tra cocco e ananas 1:1 → 15% CF + 15% PALF);
- C3P7 (rapporto di fibre tra cocco e ananas 3:7 → 9% CF + 21% PALF);
- C7P3 (rapporto di fibre tra cocco e ananas 7:3 → 21% CF + 9% PALF).

L'equazione (7) è stata utilizzata per calcolare l'acqua assorbita.

In Figura 81 si possono osservare le rilevazioni effettuate a 3 giorni, 5 giorni e 7 giorni (saturazione) di immersione in acqua distillata per i provini (indicati con A se trattati con alcali).

Si nota che per provini trattati e non trattati alcalinamente quelli con la maggior percentuale di CF mostrano minore assorbimento di umidità, grazie al basso contenuto di cellulosa nelle fibre di cocco.

Si osserva inoltre che confrontando i provini pre-trattamento con quelli analoghi trattati si ha una riduzione significativa dell'assorbimento di umidità, dovuta all'eliminazione dei gruppi ossidrilici sulle superfici delle fibre, che generalmente generano un passaggio alle molecole d'acqua all'interno del composito, e alla miglior adesione fibra-matrice con rimozione di vuoti interstiziali nei quali le molecole d'acqua potevano restare intrappolate.

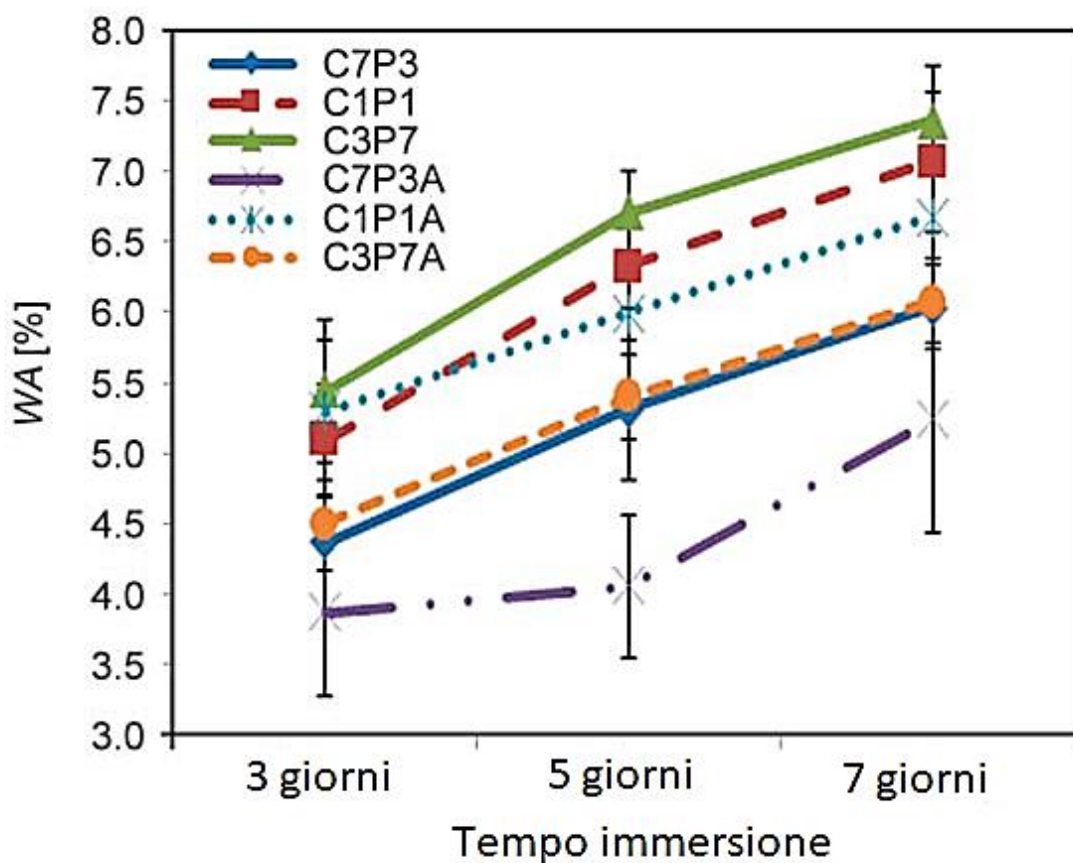


Figura 81: Assorbimento acqua di compositi ibridi CF/PALF/PLA trattati e non. [79]

La percentuale molare della soluzione alcalina è ottimale (o in ogni caso vicina al valore ottimale) in quanto si rileva una riduzione della capacità di assorbimento.

Come detto in precedenza, tuttavia, in letteratura sono presenti diversi studi che riportano un peggioramento per quanto riguarda l'assorbimento di umidità per trattamenti con percentuali troppo elevate di NaOH che, data la precedente scarsità di risultati su cui fare affidamento, ha portato numerosi ricercatori a dichiarare erroneamente che il trattamento alcalino avesse in realtà effetti negativi sull'assorbimento di umidità.

In uno studio del 2020 di Gudayu et al. [78] viene paragonato il comportamento dopo esposizione di 4 ore ad ambiente a 65% RH di fibre di sisal non trattate con fibre di sisal pre-trattate con alcalinizzazione a 10% NaOH. Come si osserva in Figura 82 dopo un breve transitorio iniziale le fibre che hanno subito il trattamento continuano ad assorbire umidità, raggiungendo saturazione a valore massimo di

20.68% in peso, maggiore rispetto a quelle non trattate che raggiungono saturazione a 18.57% di umidità assorbita sul peso totale.

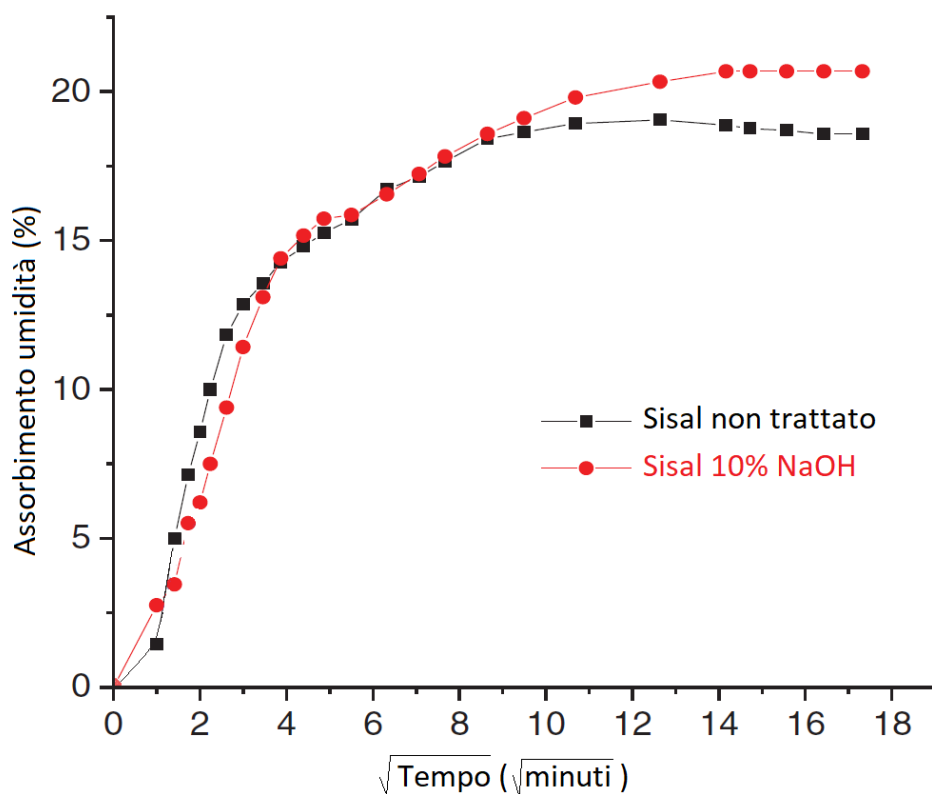


Figura 82: Assorbimento di umidità per fibre di sisal non trattate e post-trattamento alcalino al 10% NaOH.

Anche il coefficiente di diffusione calcolato per questa prova è aumentato con il trattamento, passando da 2.26 a $2.32 \cdot 10^{-11} m^2/s$, confermando che il trattamento alcalino a percentuali troppo elevate aggravi effettivamente la problematica, già impattante, relativa all'assorbimento di umidità delle fibre naturali e rendendolo inadatto per compositi atti ad operare in ambienti ad alta umidità o in immersione.

Un eventuale post-trattamento al trattamento alcalino con soluzioni al 10% di H_2O_2 potrebbe tuttavia riuscire a bilanciare gli effetti negativi precedentemente descritti, neutralizzando i residui alcalini e rimuovendo le eventuali impurità superficiali delle fibre, aiutando in definitiva a migliorare l'adesione fibra-matrice. Uno studio pubblicato nel 2018 da Rajesh et al. [80] ha dimostrato come studiando fibre trattate con percentuali molarali di NaOH fino al 15% (normalmente questo avrebbe portato

a drastici aumenti nell'assorbimento di umidità esterna a causa della degradazione della superficie delle fibre), se post-trattate con perossido di idrogeno esse mostrino comunque un significativo miglioramento riguardo al WA. In particolare all'aumentare della percentuale di NaOH si osserva una diminuzione dell'assorbimento di umidità soprattutto per percentuali di fibre naturali più elevate. Per compositi in juta/PLA con percentuale di fibre del 25% si riscontra infatti un assorbimento percentuale in peso (a saturazione) di:

- 6,59% per fibre trattate con NaOH al 5% + H₂O₂,
- 5,73% per fibre trattate con NaOH al 10% + H₂O₂,
- 4,60% per fibre trattate con NaOH al 15% + H₂O₂,

Ulteriori studi sono necessari per confrontare trattamenti alcalini a percentuali ottimali con trattamenti a percentuali più elevate seguiti da post-trattamento con perossido di idrogeno su fibre naturali nei compositi, per verificare quali possano portare a minor assorbimento di umidità, migliori proprietà meccaniche e a fatica.

5.5 Effetti della temperatura sull'assorbimento di umidità

La temperatura di utilizzo è sicuramente uno degli aspetti più cruciali per quanto riguarda le prestazioni dei materiali compositi, capace di degradarle enormemente se troppo elevata o di renderli eccessivamente fragili se troppo bassa. In questo studio verranno quindi presentati risultati riguardanti tre range differenti di temperatura, da temperature elevate ($T > 70^{\circ}\text{C}$), moderate ($\sim 25^{\circ}\text{C} < T < \sim 70^{\circ}\text{C}$) e ambiente/sub-zero ($T < 30^{\circ}\text{C}$).

5.5.1 *Temperature elevate* ($> 70^{\circ}\text{C}$)

La temperatura di esposizione per i compositi ha, come già detto, effetti su vari fattori riguardanti sia le proprietà meccaniche che l'assorbimento di umidità.

È noto in letteratura come per temperature crescenti si abbia una perdita in peso dei compositi dovuta al degradazione termica, che può essere divisa in tre fasi ben distinguibili [82]:

1. Prima fase: da $\approx 50^{\circ}\text{C}$ a $\approx 100^{\circ}\text{C}$. Spesso in questa fase si raggiunge la temperatura di transizione vetrosa dei polimeri matriciali (ad esempio 60°C per poliestere e nel range $70\div 167^{\circ}\text{C}$ per epossidica [83]), che può portare ad una deformazione della conformazione del composito, della posizione reciproca delle fibre e quindi conseguire in una perdita di rigidità strutturale.

Si assiste in questa fase al rilascio dell'umidità assorbita tramite desorbimento da parte del composito, con una perdita massima registrata in letteratura pari al 10% del peso del composito. A volte, tuttavia, potrebbe non registrarsi una diminuzione di peso sostanziale nel caso in cui l'umidità trattenuta dovesse essere a livelli sufficientemente bassi. In tal caso la prima fase viene a mancare;

2. Seconda fase: da $\approx 210^{\circ}\text{C}$ a $\approx 350^{\circ}\text{C}$. Si verificano due fenomeni: in primo luogo si raggiunge spesso la temperatura di scioglimento della matrice polimerica (ad esempio $150\div 162^{\circ}\text{C}$ per PLA e $250\div 300^{\circ}\text{C}$ per poliestere [83]), che compromette drasticamente le proprietà di rigidità del composito. Nel range di temperature inferiori di questa fascia si ha inoltre degradazione dell'emicellulosa (spesso attestata per la maggior parte delle fibre naturali tra 213°C e 238°C [83]), mentre per le temperature superiori si ha la degradazione della lignina, altro componente che da stabilità e rigidità alle fibre. A causa di questa conseguenza si registra una perdita del circa 60% in massa del composito [82].

3. Terza fase: da $\approx 350^{\circ}\text{C}$ a $\approx 800^{\circ}\text{C}$. In questa fase si assiste al completamento del degradamento termico sulle fibre, durante il quale le componenti di lignina residue e la cellulosa vengono degradate definitivamente insieme agli altri componenti naturali delle fibre. Raggiunta la stabilità in peso finale (da 650°C a 800°C per tutti i tipi di fibre naturali [82]) non resta che poco meno del 20% della massa iniziale.

Per fibre trattate in NaOH la seconda fase viene a mancare (le componenti di lignina ed emicellulosa sono già state rimosse dal trattamento) e si ha una molto più rapida degradazione durante la terza fase, ma a partire da temperature inferiori rispetto alle fibre non trattate [85].

Le tre fasi appena descritte sono ben distinguibili dal cambio di pendenza della curva in Figura 83, nella quale sono rappresentati compositi in PLA con fibre di legno sbiancate con trattamento in candeggina BKS_W (Bleached Crafted Soft Wood) a diverse percentuali in peso di fibre [84].

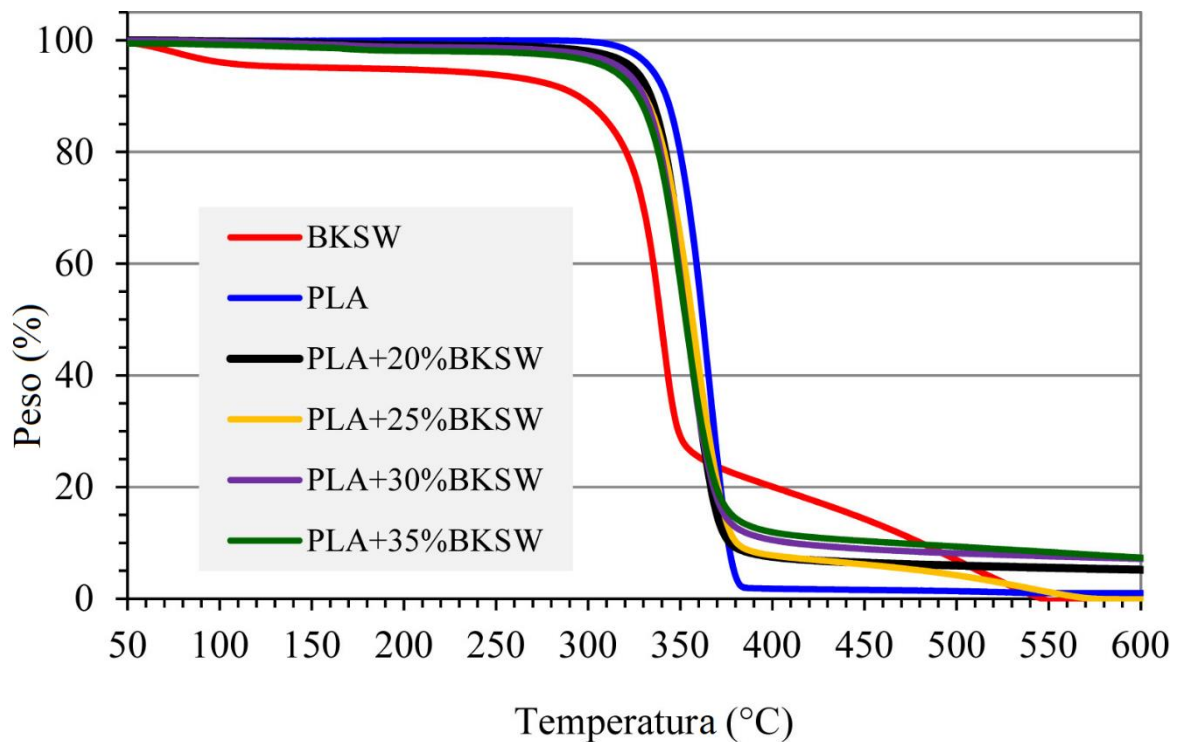


Figura 83: Degradazione termica e riduzione peso percentuale per PLA, fibre di legno sbiancate (BKS_W) e loro compositi a diverse percentuali di fibra. [84]

L'analisi appena riportata indica chiaramente come per temperature elevate i compositi naturali perdano qualunque capacità strutturale, motivo per cui è difficile trovare materiale in letteratura riguardante una quantificazione % della perdita di proprietà meccaniche, in quanto dal punto di transizione vetrosa in poi si ha un drastico tracollo che rende difficile un'analisi sia fisicamente (matrice non più solida, fibre sfaldate, etc.) tramite provini, che analiticamente.

5.5.2 *Effetto della temperatura in range temperato/sub-zero ($T < 70^{\circ}\text{C}$) sull'assorbimento di umidità*

Temperature moderate ($\sim 25 \div 70^{\circ}\text{C}$)

È già stato menzionato nel paragrafo 5.1.1 come un aumento di temperatura aiuti ad incrementare la velocità di assorbimento e il limite massimo di saturazione raggiungibile per i compositi (specialmente per quelli naturali vegetali, data la spiccata idrofilia delle fibre). Questo resta vero finché si rimane in un range di analisi al di sotto delle temperature critiche citate nel paragrafo precedente, nel quale si assiste ad una rapida degradazione del composito con conseguente impossibilità di avere condizioni necessarie all'effettiva analisi.

Sono presenti studi in letteratura riguardo a range di temperatura più moderati, come quello condotto nel 2010 da Dip Saikia [86] dove vengono presentati dati significativi riguardanti il comportamento di assorbimento dell'acqua in diverse fibre naturali, quali Sanseveria (detta anche canapa da arco, bowstring hemp), Okra (detta anche Gombo) e fibre di Noce di Betel.

Tali fibre sono state poste in immersione in acqua distillata a differenti temperature in un range da 27°C a 67°C ($T = 300\text{K}, 310\text{K}, 320\text{K}, 330\text{K}, 340\text{K}$).

Per un'analisi accurata è stato dimostrato come fibre con maggior contenuto di cellulosa tendano a permettere un assorbimento maggiore, quindi le caratteristiche di quelle studiate sono riportate nella Tabella 32, tra le quali proprio la percentuale di cellulosa e lignina nella loro composizione.

| Campione | Diametro (mm) | Cellulosa (%) | Lignina (%) |
|-----------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| Sanseveria | 0.19 | 70-73 | 5-7 |
| Okra | 0.16 | 72-76 | 8-10 |
| Noce di Betel | 0.20 | 40-44 | 38-42 |

Tabella 32: quantità di cellulosa e lignina % e diametro delle fibre di canapa da arco (Sanseveria), Okra e Noce di Betel. [86]

Nelle Figure 84a/b/c sono riportate le curve, ottenute tramite studi gravimetrici, dell'assorbimento di umidità da parte delle fibre naturali citate in funzione della radice quadrata del tempo e al variare della temperatura di immersione, che mostrano come esse abbiano una forma simile a quelle osservate per altre fibre naturali presenti in letteratura. È possibile notare come si raggiunga molto velocemente, per tutte e tre le tipologie di fibre, circa il 60% dell'assorbimento totale secondo un andamento Fickiano, come descritto nel paragrafo 5.1.1, dopo il quale l'assorbimento prosegue con velocità minore fino a saturazione con andamento non lineare (Non-Fickiano).

Come già spiegato la cellulosa è il componente fibroso che più influisce sull'assorbimento di umidità, tramite i processi descritti nel paragrafo 5.1.1, mentre la lignina fa parte dei componenti meno idrofili e per questo si riscontra, come da aspettative, un maggiore assorbimento per le fibre di Okra (76% Cellulosa) e un minore per la Noce di Betel (44% Cellulosa).

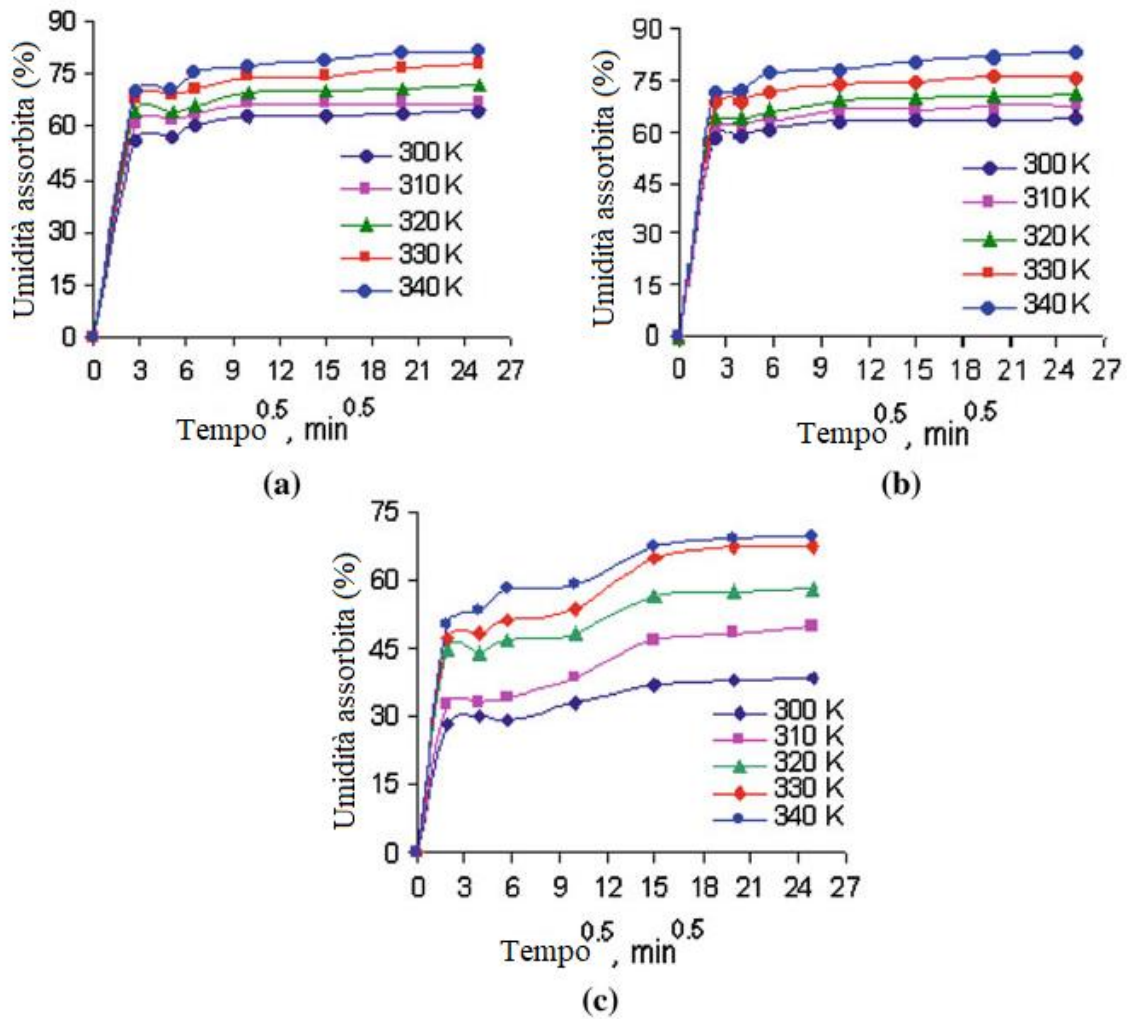


Figura 84: Peso % d'acqua assorbita da (a) canapa da arco, (b) Okra e (c) fibre di noce di Betel in funzione del tempo a diverse temperature. [86]

Di particolare interesse è notare come all'aumentare della temperatura per tutti i tipi di fibre si osservi un aumento dell'acqua assorbibile durante tutto il processo di immersione e a saturazione, giustificati da un aumento della mobilità molecolare del composito e da una decrescente viscosità del liquido penetrante.

In Tabella 33 sono riportati i valori del massimo contenuto d'acqua assorbito e i vari coefficienti di diffusione, che confermano quanto detto precedentemente con coefficienti crescenti al crescere della temperatura dell'acqua di immersione e al crescere della percentuale di cellulosa nelle fibre.

| Campione | Temperatura (K) | Acqua assorbita a saturazione (%) | Coefficiente di diffusione ($10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) |
|----------------|-----------------|-----------------------------------|---|
| Canapa da arco | 300 | 62 | 0.52 |
| | 310 | 64 | 1.11 |
| | 320 | 67 | 1.28 |
| | 330 | 76 | 1.32 |
| | 340 | 80 | 1.36 |
| Okra | 300 | 64 | 0.54 |
| | 310 | 66 | 1.14 |
| | 320 | 69 | 1.30 |
| | 330 | 78 | 1.34 |
| | 340 | 81 | 1.38 |
| Noce di Betel | 300 | 38 | 0.28 |
| | 310 | 51 | 0.68 |
| | 320 | 58 | 1.04 |
| | 330 | 66 | 1.15 |
| | 340 | 70 | 1.19 |

Tabella 33: Assorbimento % a saturazione e coefficiente di diffusione per differenti tipi di fibra e temperatura di immersione. [86]

Il risultato è confermato dai risultati di uno studio condotto nel 2006 da un'università politecnica spagnola [88], in cui campioni di polipropilene e polpa di lino come rinforzante (a più percentuali: 2,4,7,10 e 15% in peso) sono stati immersi in acqua a 30, 50, 70 e 100°C, calcolandone il coefficiente di diffusione. Sono stati analizzati due agenti accoppianti differenti segnati in Tabella 34 come MAPP₁ e MAPP₂, ma per entrambi si nota come al crescere della temperatura per una data percentuale di rinforzo (non si parla più di rinforzo fibroso, quindi non valgono i discorsi precedenti riguardante l'adesione fibra-matrice) si abbia un notevole incremento nel coefficiente di diffusione, indicante che a temperature maggiori l'assorbimento di umidità sia molto facilitato non solo per rinforzo fibroso, ma anche per riempitivi particellari.

| Percentuale rinforzo | T (°C) | | | |
|-------------------------|-------------------------|------|------|-------|
| | 30 | 50 | 70 | 100 |
| | MAPP₁ | | | |
| 2 | 0.516 | 5.90 | 6.37 | 18.86 |
| 4 | 0.354 | 5.39 | 4.25 | 15.50 |
| 7 | 0.239 | 5.45 | 4.28 | 16.43 |
| 10 | 0.263 | 1.95 | 8.51 | 19.18 |
| 15 | 0.291 | 5.87 | 7.88 | 19.99 |
| | MAPP₂ | | | |
| 2 | 0.479 | 4.59 | 7.65 | 23.12 |
| 4 | 0.408 | 5.60 | 7.71 | 25.97 |
| 7 | 0.351 | 4.27 | 7.34 | 28.88 |
| 10 | 0.352 | 6.52 | 8.93 | 25.29 |
| 15 | 0.355 | 6.92 | 7.12 | 25.98 |

Tabella 34: Coefficiente di diffusività $\left[\frac{m^2}{s} \times 10^{13}\right]$ per compositi di polpa di lino/PP calcolati dopo immersione in acqua a 30, 50, 70 e 100°C per 7 giorni.

Temperatura ambiente/sub-zero (T < ~30°C) con varianti in acqua marina

Di particolare interesse è lo studio di come l'assorbimento di umidità da parte dei compositi (specialmente quelli rinforzati naturalmente con fibre vegetali) venga influenzato da temperature e ambienti più *estremi*. In questa sezione del paragrafo 5.5.2 verrà infatti riportato il risultato di numerosi studi che analizzano il comportamento dei compositi naturali esposti a circostanze operative più gravose come ambiente marino (immersione in acqua salata), oppure temperature sottozero, studiando il loro comportamento riguardo al coefficiente di diffusività di umidità e assorbimento a saturazione.

Essendo i compositi green una rivoluzione relativamente innovativa nel campo della scienza dei materiali e delle costruzioni, gli studi a riguardo sono in maggior parte

molto recenti, sottolineando come questo settore sia ancora in continua fase di ricerca e sviluppo.

Siccome ci si trova, ora, ad analizzare ambienti a temperature relativamente basse ($T < \sim 30^{\circ}\text{C}$) i risultati che verranno da qui riportati seguiranno, come atteso, il modello descritto dalla legge di diffusione di Fick (8) (9) riguardo all'assorbimento e diffusione di umidità.

Vapore / Ambiente marino / Sottozero:

In uno studio del 2010 condotto dal dipartimento di Ingegneria Meccanica di Orissa (India) [89] è stato studiato il comportamento di compositi con un rinforzo costituito da un insolito tipo di fibra: la Lantana Camara. Questa pianta è stata originariamente importata in India nel 1809 come pianta ornamentale, tuttavia si è poi diffusa come infestante nociva, rappresentando negli anni una minaccia all'agricoltura, al pascolo e alla biodiversità del suolo indiano. Si è tentato più volte, inutilmente, di eradicarla e negli ultimi anni sono state condotte ricerche per riutilizzare la biomassa di Lantana nella produzione di mobili, cesti e agenti biologicamente attivi. Questo studio ha preso parte a tale ricerca puntando al suo utilizzo in qualità di fibre di rinforzo per materiali compositi.

Nell'analisi sono stati valutati campioni di composito con matrice in resina epossidica e rinforzo in fibra di Lantana in 10%/20%/30% e 40% in peso, valutandone le proprietà meccaniche e la capacità di assorbimento se esposti a vapore (RH 100%) a temperatura ambiente, immersione in acqua salata a temperatura ambiente (anche denominata ambiente marino) e esposizione a temperatura sotto-zero, per un totale di 80h (misurazioni ogni 10h). Per quanto riguarda quest'ultima condizione i campioni sono stati disposti in congelatore a temperatura controllata di circa -10°C e alte percentuali di umidità ($RH \sim 90 \div 100\%$).

Per ogni condizione e percentuale di fibra sono stati realizzati 3 campioni distinti ed analizzati separatamente, per poi rappresentare nei grafici la curva interpolante la

media dei risultati dei 3 test, i cui valori di peso percentuale assorbito da parte dei compositi sono rappresentati in Figura 85.

Si noti che il tasso iniziale di assorbimento (velocità con cui al passare del tempo aumenta il valore di peso % acquisito, o più semplicemente il valore di $\frac{dWA(\%)}{dt}$) e il valore di assorbimento di umidità a saturazione aumentano per tutti i campioni di composito man mano che aumenta il contenuto di fibra in essi, per i motivi già discussi ampiamente nei paragrafi precedenti, raggiungendo il massimo per i campioni con il 40% in peso di fibra.

Il meccanismo di assorbimento anche in questo caso è dovuto alla presenza di vuoti interstiziali tra fibra e matrice, alla scarsa adesione tra queste ultime e all'elevata idrofilia delle fibre di L. Camara che avendo un alta percentuale di cellulosa e gruppi OH liberi sulla propria superficie riesce a formare numerosi legami idrogeno con l'umidità esterna, risultando in un aumento di peso del composito.

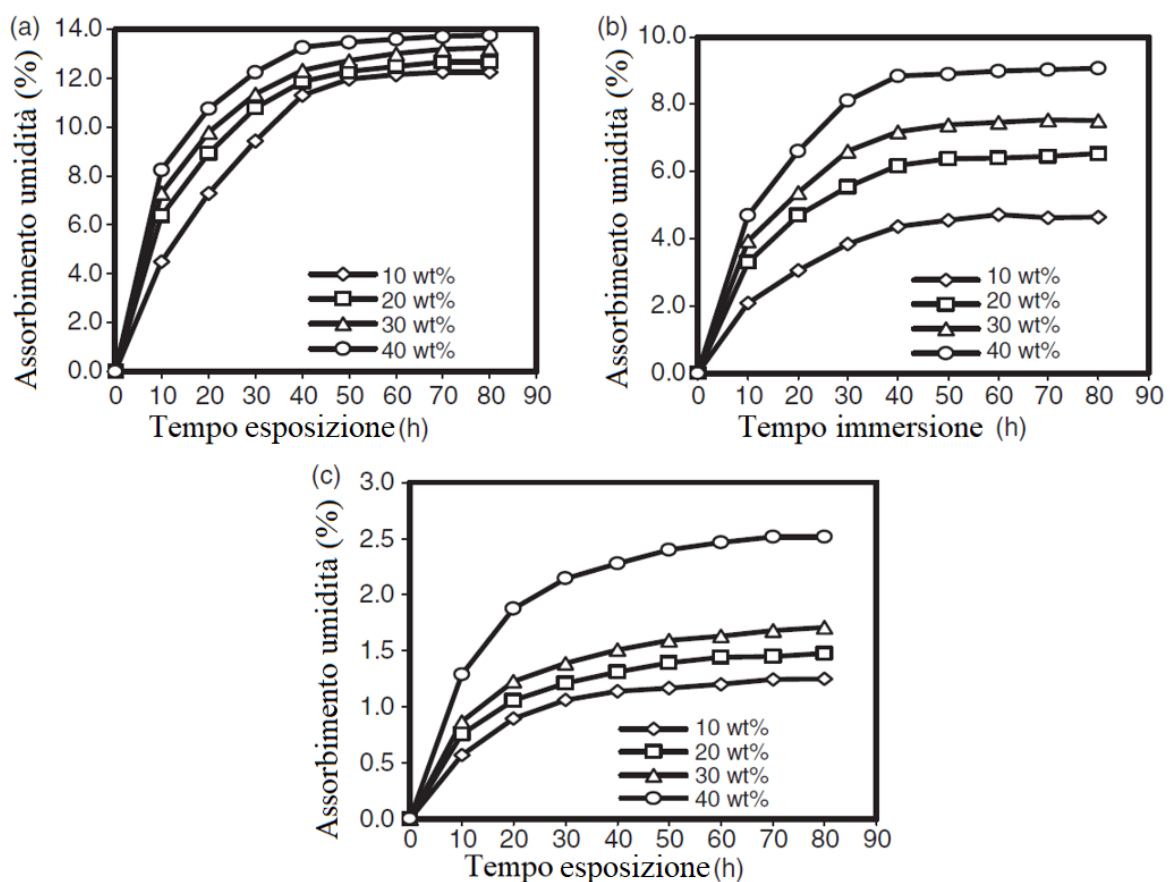


Figura 85: Variazione dell'assorbimento d'acqua del composito con il tempo di immersione: (a) vapore, (b) ambiente marino, (c) temperatura sotto-zero.

Come si può notare dai grafici in Figura 85 la saturazione viene raggiunta dopo ~60h per i compositi esposti ad ambiente in 100% RH (vapore), mentre viene raggiunta dopo ~70h per i compositi immersi in ambiente marino e sotto-zero, il che suggerisce come negli ultimi due il processo di assorbimento avvenga più gradualmente.

I valori massimi di assorbimento in percentuale di peso raggiungono (per i compositi con percentuale di rinforzo del 40%):

- Vapore: $WA(\%)_{MAX} = 13.72\%$;
- Ambiente marino: $WA(\%)_{MAX} = 8.90\%$;
- Sotto-zero: $WA(\%)_{MAX} = 2.30\%$.

Temperature più elevate si confermano essere responsabili di un incremento di assorbimento. Il risultato ottenuto, tuttavia, tra vapore e ambiente marino potrebbe lasciare perplessi, in quanto ci si aspetta che in immersione si abbia almeno la stessa capacità di assorbimento del vapore saturo.

Nel caso in studio, tuttavia, non viene trattata l'immersione in acqua distillata, ma in ambiente marino (acqua salata). È possibile che l'accumulo degli ioni NaCl sulla superficie della fibra immersa ostacolino la diffusione dell'acqua, diminuendone il tasso di assorbimento, come già ipotizzato in studi precedenti sui compositi in fibre di vetro [90], durante i quali si è dimostrato però che per i campioni immersi in ambiente marino, sebbene inizialmente presentassero tassi di assorbimento ridotti, con l'immersione prolungata per più di 18 mesi andassero incontro ad una degradazione superficiale nettamente più intensa rispetto a quelli immersi in acqua distillata, causando quindi una perdita di proprietà meccaniche e un aumento sempre crescente dell'assorbimento di umidità [90].

Ritornando allo studio in esame si osserva come per l'ambiente a temperatura sotto-zero si registri un livello di assorbimento molto inferiore. Questo può essere dovuto ad una riduzione dei legami idrogeno intramolecolari tra fibra e acqua, agevolata

dalla riduzione di mobilità delle molecole data dalla bassa temperatura nonostante l'elevata umidità circostante.

Come anticipato le curve seguono le previsioni del modello Fickiano che seguono le equazioni (8) e (9), e il parametro più rappresentativo di tale relazione, il coefficiente di diffusività D , mostra la capacità delle molecole d'acqua di penetrare all'interno delle strutture composite e può essere misurato dalle curve in relazione al tasso di assorbimento (pendenza della curva nel grafico $WA - t$).

Basandosi sul tratto iniziale lineare di assorbimento si può infatti, come già anticipato, utilizzare la relazione (14) di Boltzman sulla diffusività. Da essa è stato dimostrato nel 1976 da Shen e Springer [91] come in caso di laminati sottili (dimensione dello spessore molto inferiore rispetto alle altre due) l'equazione per determinare il coefficiente di diffusività in direzione dello spessore possa ricondursi alla seguente:

$$D = \pi \left[\frac{h}{4M_{\infty}} \right]^2 \left[\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right]^2 \quad (16)$$

Dove M_{∞} indica il livello di WA a saturazione, h lo spessore del laminato composito e t_1 e t_2 rappresentano due istanti di tempo nell'intervallo lineare di assorbimento iniziale e M_1 e M_2 i rispettivi valori di WA [91].

Utilizzando i dati ottenuti in Figura 84 e utilizzando l'equazione (16) è possibile ricavare i valori dei coefficienti di diffusione D nelle varie condizioni analizzate, che sono riportati in Tabella 35:

| Ambiente | Fibre (%) | M_m (%) | D (m ² /s) |
|------------------------|-----------|-----------|-------------------------|
| Vapore | 10 | 12.24 | 1.7×10^{-11} |
| | 20 | 12.70 | 2.4×10^{-11} |
| | 30 | 13.20 | 7.83×10^{-11} |
| | 40 | 13.72 | 1.44×10^{-10} |
| Acqua salata | 10 | 4.50 | 1.3×10^{-11} |
| | 20 | 6.40 | 3.47×10^{-11} |
| | 30 | 7.40 | 5.47×10^{-11} |
| | 40 | 8.90 | 1.06×10^{-10} |
| Temperatura sotto-zero | 10 | 1.20 | 1.29×10^{-11} |
| | 20 | 1.30 | 2.74×10^{-11} |
| | 30 | 1.70 | 5.16×10^{-11} |
| | 40 | 2.30 | 6.42×10^{-11} |

Tabella 35: Contenuto di umidità a saturazione e coefficiente di diffusione di compositi con diverso contenuto di fibre di L. Camara in diversi ambienti.

Si può vedere che il contenuto a saturazione di umidità e i valori del coefficiente di diffusione aumentano costantemente con un aumento del contenuto di fibra, in tutti gli ambienti, a causa di un maggiore contenuto di cellulosa come già discusso ampiamente nei paragrafi precedenti ed è più pronunciato per i campioni sottoposti a vapore rispetto a quelli sottoposti a acqua salina e ambienti sotto zero.

Al termine del trattamento di invecchiamento è stata analizzata la resistenza a trazione dei compositi, paragonando tutte le condizioni ambientali con quella asciutta iniziale. I dati sono stati riportati nel grafico in Figura 86a, dal quale si osserva come all'aumentare del contenuto di fibra si abbia generalmente un andamento crescente in termini di resistenza a trazione per tutte le condizioni esterne, con un picco di resistenza massima per il 30% di fibra.

Si osserva una correlazione evidente tra il livello di umidità assorbita (riportato in Tabella 35) e la degradazione delle proprietà di resistenza a trazione: per i campioni esposti a vapore (massimo coefficiente di diffusività e livello di umidità in peso assorbita a saturazione) si ha un drastico calo delle prestazioni rispetto al campione asciutto originale, per ogni percentuale di fibra, con diminuzioni fino al 65% in caso di percentuale di rinforzo maggiore.

Al contrario nella condizione di temperatura sottozero, dove si riscontrava un minimo coefficiente di diffusività e assorbimento a saturazione, si ha una diminuzione di resistenza a trazione molto meno marcata rappresentando la migliore tra le condizioni ambientali studiate in termini di degradazione delle proprietà meccaniche.

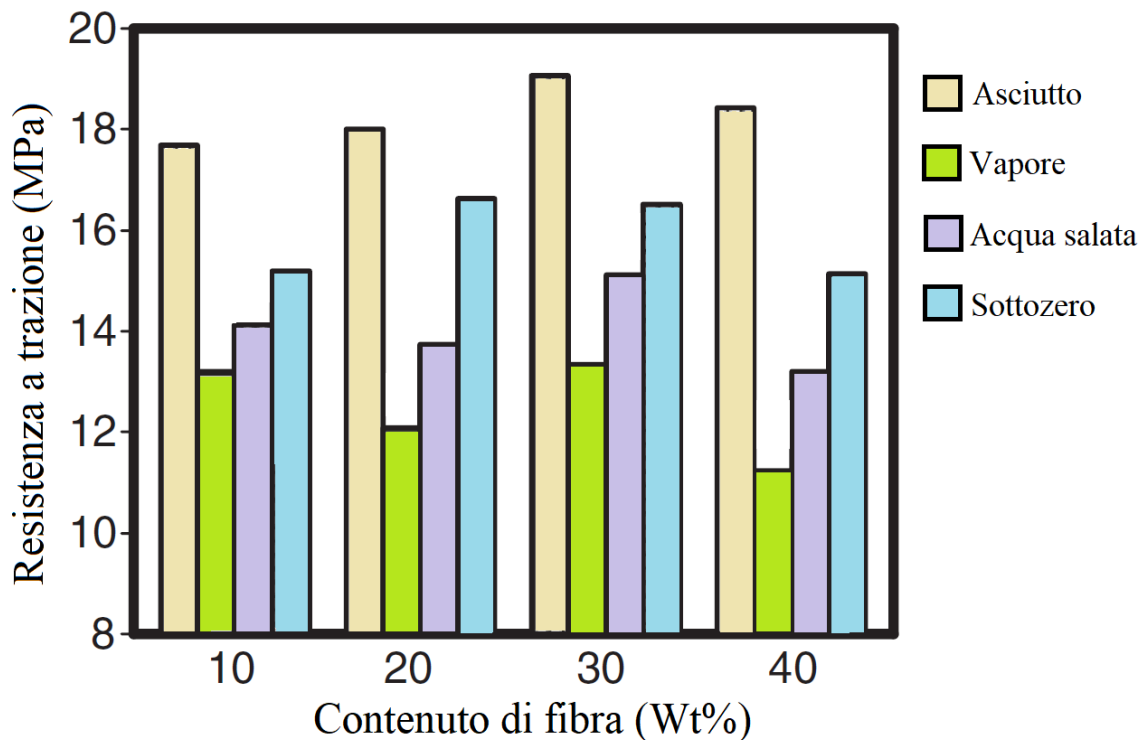


Figura 86a: Variazione della resistenza alla trazione del composito resina epossidica fibra di L. Camara: contenuto di fibre in diversi ambienti. Asciutto (senza esposizione all'umidità), vapore, acqua salina e temperatura sottozero.

Oltre alla resistenza a trazione è stato anche analizzata la resistenza a flessione, i cui risultati sono riportati nel grafico in Figura 86b in cui anche in questo caso si osserva (ancora più spiccatamente) un incremento massimo di resistenza per il 30% del contenuto di fibra, per tutti gli ambienti.

Come per la resistenza a trazione si osserva una maggior degradazione di proprietà per quei compositi che hanno assorbito a saturazione una maggior percentuale di

umidità esterna, con condizioni migliori registrate per l'esposizione ad ambiente sotto-zero.

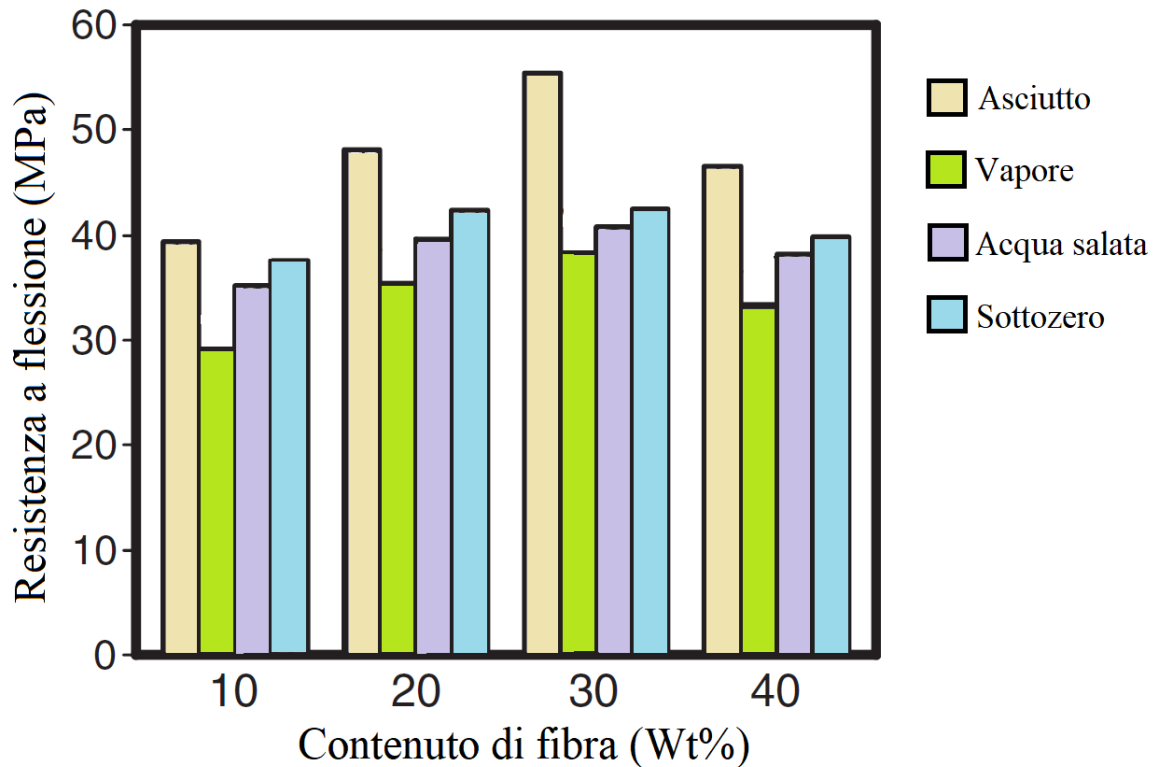


Figura 86b: Variazione della resistenza alla flessione del composito resina epossidica fibra di L. Camara: contenuto di fibre in diversi ambienti. Asciutto (senza esposizione all'umidità), vapore, acqua salina e temperatura sottozero.

Acqua distillata / Ambiente marino / sottozero:

Il dipartimento di Ingegneria Meccanica di Orissa menzionato nei risultati appena descritti ha pubblicato, nel 2019, un ulteriore studio [92] per approfondire i risultati di 9 anni prima, nel quale vengono messi a confronto compositi di resina epossidica e rinforzo in *Luffa Cylindrica*, esposti a temperature sottozero (-25°C), ad ambiente marino e acqua distillata in immersione.

I risultati confermano una correlazione tra livello/tasso di assorbimento e degradazione delle proprietà meccaniche dei compositi. È interessante osservare il

confronto tra invecchiamento in acqua salina rispetto all'acqua distillata, in quanto entrambi in immersione, a confronto con il vapore saturo dello studio precedente.

Per quanto riguarda le condizioni di analisi sono stati prodotti provini di composito in matrice di resina epossidica con metodo del lay-up manuale a singolo strato (SL = Single Layer), doppio strato (DL = Double Layer) e triplo strato (TL = Triple Layer) di fibre di Luffa (62% Cellulosa / 20% Emicellulosa / 11.2% Lignina).

La scelta di non superare il massimo di tre strati è stata fatta per rimanere con una percentuale di fibra complessiva del 20% nel peso del composito.

I provini sono stati fatti invecchiare in immersione in acqua distillata, acqua salata (5% NaCl) e posti in congelatore a -25°C fino al raggiungimento di saturazione di umidità (misurando l'aumento in peso con l'eq. (7) ogni 12h fino a raggiungere variazioni inferiori a 0,1% tra una pesata e l'altra per considerare raggiunta la saturazione).

In Figura 87a/b/c sono riportati i risultati ottenuti dalle prove rispettivamente in acqua salata, acqua distillata e a temperatura sotto-zero, dove si osserva che il tempo di saturazione varia a seconda dell'ambiente di invecchiamento: circa 84 ore per l'acqua distillata, 120 ore per l'acqua salata e 108 ore per l'ambiente a temperatura sotto zero. L'umidità assorbita è massima per il composito rinforzato a tre strati (17,23% per acqua salata; 19,00% per acqua distillata e 2,30% per l'ambiente sotto zero) a causa del crescere dei gruppi OH liberi, come nel caso di studio con fibre di L. Camara [89].

Anche in questo caso l'ambiente che ha comportato meno assorbimento di umidità è stato quello sotto-zero, seguito dall'immersione in acqua salata (grazie alla probabile deposizione degli ioni NaCl sulla superficie delle fibre, come già ipotizzato per lo studio precedente) e per ultimo quello in acqua distillata. Ovviamente registrare un minore assorbimento di umidità è auspicabile, in quanto comporta una previsione di minor degradazione delle proprietà meccaniche a causa dei meccanismi descritti nel paragrafo 5.3.

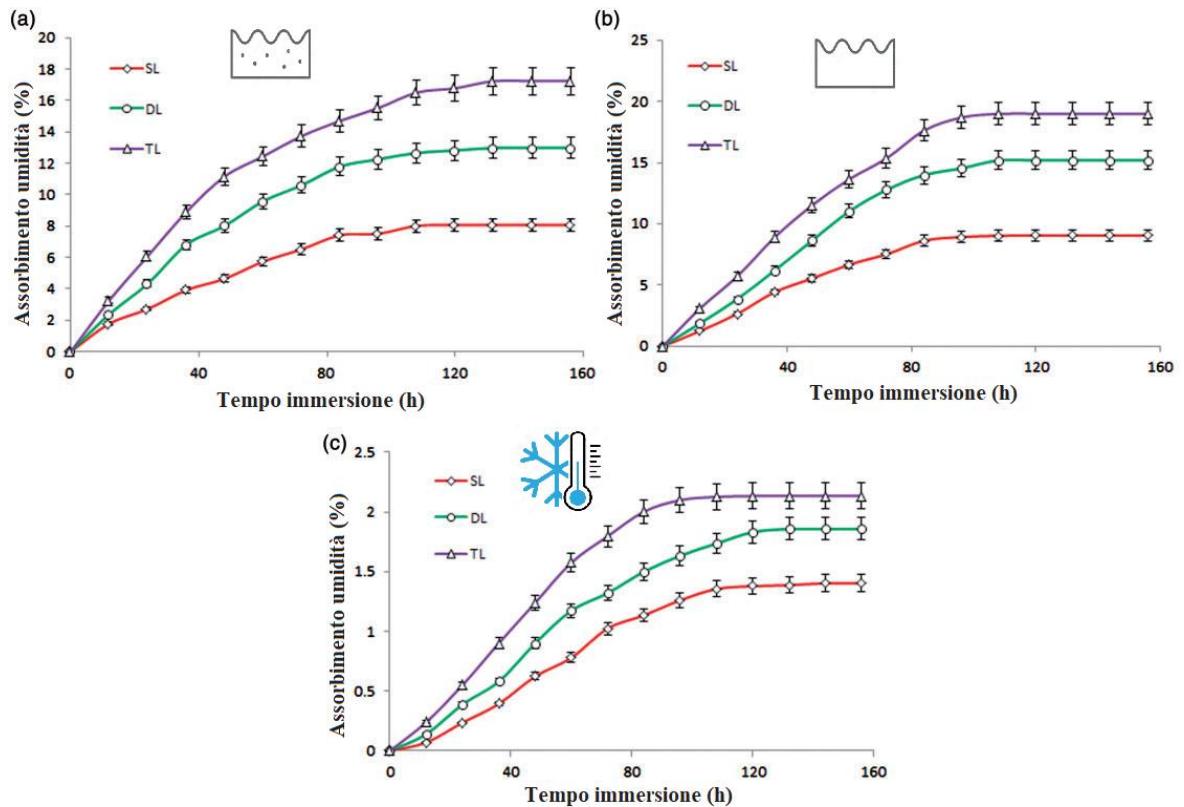


Figura 87: Variazione del comportamento di assorbimento di umidità del composito Epossidica-Luffa con il tempo di invecchiamento per (a) ambiente di acqua salata; b) ambiente di acqua distillata; (c) Temperatura sottozero.

I massimi assorbimenti di umidità EMC (= Equilibrium Moisture Content) per i diversi compositi a strati sono riassunti in Figura 88 e riportati di seguito:

- Acqua salata: $\min(SL) = 8,05\%$, $MAX(TL) = 17,23\%$,
- Acqua distillata: $\min(SL) = 9,05\%$, $MAX(TL) = 19,00\%$,
- Temperatura sottozero(-25°C): $\min(SL) = 1,46\%$, $MAX(TL) = 2,13\%$,

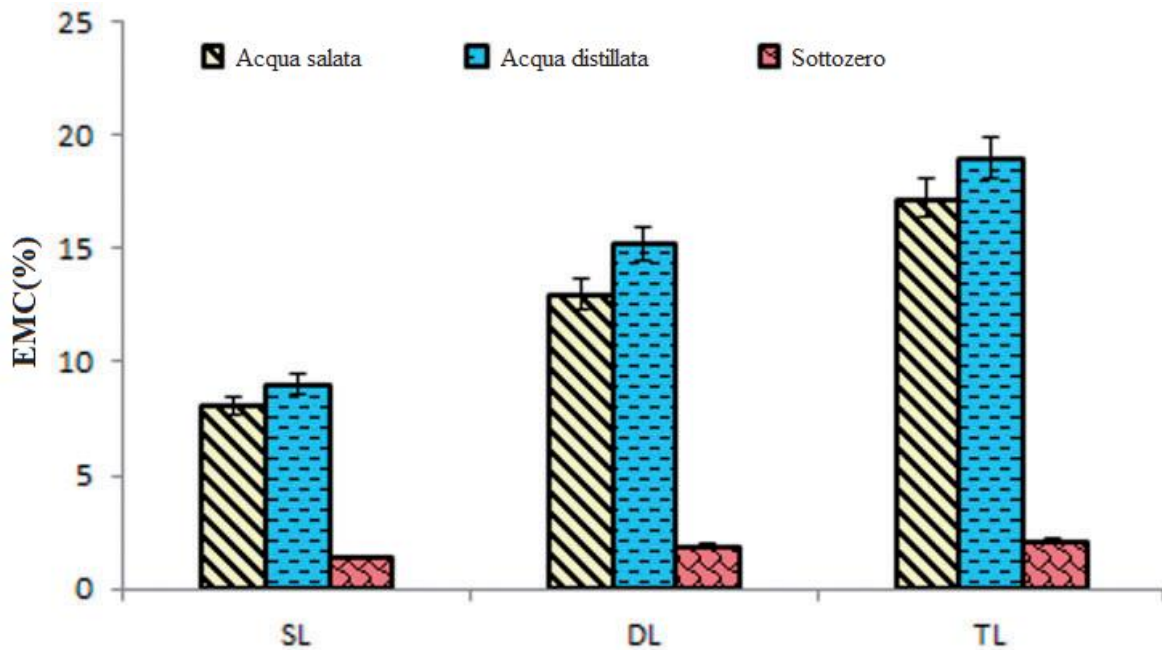


Figura 88: Contenuto di umidità di equilibrio (EMC) per SL, DL e TL del composito epossidico - Luffa in diverse condizioni ambientali.

Il processo di diffusione segue un andamento Fickiano (come previsto, data la temperatura relativamente contenuta dello studio) ed è possibile calcolare il coefficiente di diffusività D tramite l'equazione (16).

Dalla Tabella 36 si conferma quanto osservato precedentemente, ovvero che, con l'aumentare del contenuto di fibre in volume (ad esempio per i compositi a triplo strato di Luffa), il valore di D aumenta per tutti gli ambienti studiati e sia maggiore per i compositi immersi in acqua distillata rispetto a quelli sottoposti ad acqua salata e temperatura sotto zero.

I valori di D ottenuti sono dello stesso ordine di grandezza di quelli misurati per compositi juta e sisal in matrice in poliestere o resina epossidica riportati in altri studi in letteratura [110] e i coefficienti di determinazione di regressione lineare R^2 risultano molto buoni per i risultati in acqua salata, ma indicano una minor attendibilità per i risultati a temperature sotto-zero.

| Ambiente | N° strati | R^2 | D (m ² /s) |
|------------------|-----------|--------|-------------------------|
| Acqua salata | SL | 0.9301 | 3.02×10^{-13} |
| | DL | 0.9586 | 5.50×10^{-13} |
| | TL | 0.9816 | 5.82×10^{-13} |
| Acqua distillata | SL | 0.8992 | 5.99×10^{-13} |
| | DL | 0.8563 | 5.83×10^{-13} |
| | TL | 0.8855 | 9.89×10^{-13} |
| T = -25°C | SL | 0.8526 | 4.65×10^{-14} |
| | DL | 0.9288 | 6.73×10^{-14} |
| | TL | 0.8009 | 1.71×10^{-13} |

Tabella 36: Coefficiente di diffusione e di determinazione per compositi epossidica – Luffa in diversi lay-up e condizioni ambientali.

Analizzando le proprietà meccaniche post invecchiamento di resistenza a trazione e flessione si conferma la teoria riportata negli studi precedenti: al crescere dell'umidità assorbita aumenta anche il livello di degradazione delle proprietà meccaniche del composito.

Si nota infatti come per quanto riguarda la resistenza a trazione si abbia il classico incremento nelle proprietà meccaniche al crescere della percentuale di fibra (fino ad un valore ottimale in questo caso inferiore al 30% in volume, dove si nota una diminuzione nell'UTS per tale Wf%), ma all'aumentare dell'assorbimento (in ordine crescente sub-zero / acqua salata / acqua distillata) si abbia una diminuzione dell'UTS, ancora più visibile per percentuali maggiori di fibra (data la maggior idrofilia, quindi assorbimento di umidità).

La massima perdita di prestazioni si ha quindi nei campioni immersi in acqua distillata, con riduzione rispetto all'UTS del campione asciutto del 17% per SL, del 26% per DL e del 31% per TL (Figura 89a).

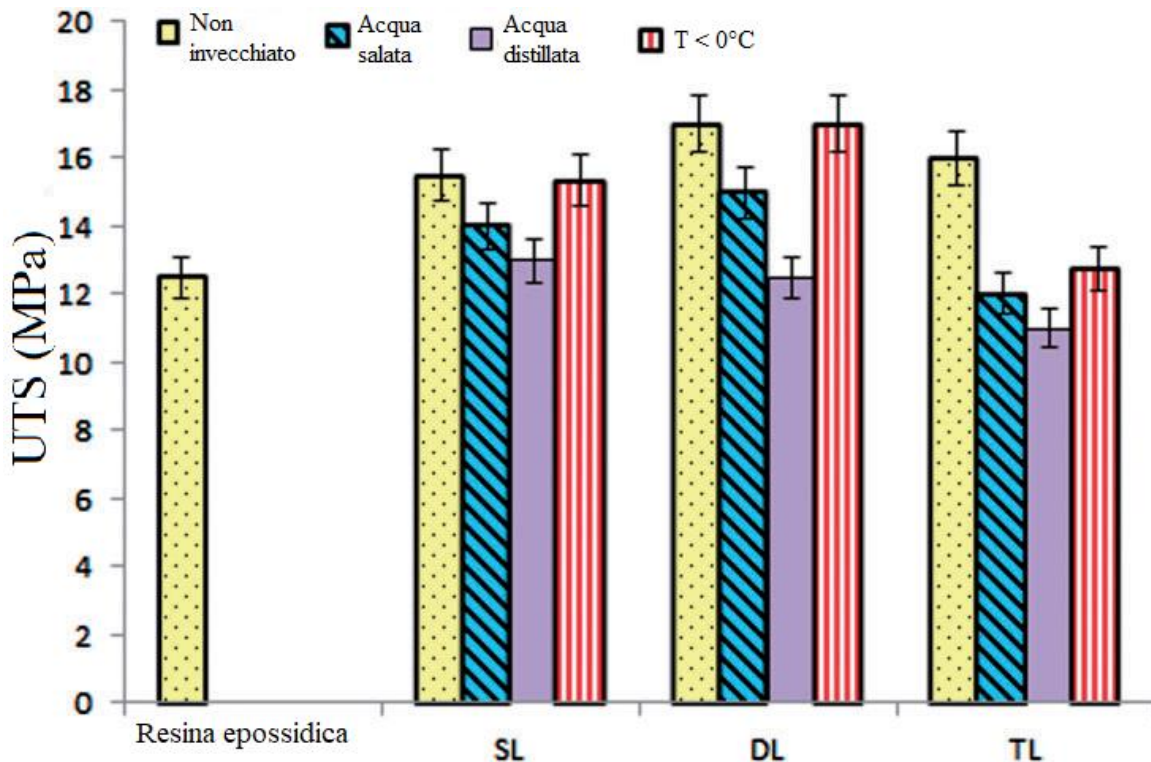


Figura 89a: Resistenza alla trazione di compositi epossidica-luffa asciutti e trattati in differenti ambienti.

Per quanto riguarda la resistenza a flessione (Figura 89b) si osserva un andamento analogo, con riduzioni di resistenza rispetto al campione asciutto (non invecchiato) fino al 14.28% per SL, 19% per DL e 22.2% per TL per i campioni immersi in acqua distillata.

Si osserva anche, tuttavia, una crescita insolita per quanto riguarda l'esposizione a temperatura sottozero per TL, che presenta un valore di resistenza flessionale addirittura maggiore del campione non invecchiato del 3.7%. Questa variazione può essere spiegata dal fatto che le fibre nel caso assorbano un livello relativamente basso di umidità si espandano leggermente e, nell'ingrossarsi, vadano a riempire i vuoti interstiziali tra fibra-matrice senza comprometterne la robustezza, comportando quindi paradossalmente un miglioramento nella loro adesione e un incremento nelle proprietà di flessione.

Questo insolito risultato è stato riportato anche nel 1999 da uno studio su resistenza flessionale di Ayensu [93] su compositi polimerici rinforzati in fibre di juta, durante il quale si è giunti alla medesima conclusione teorica per giustificarne l'andamento.

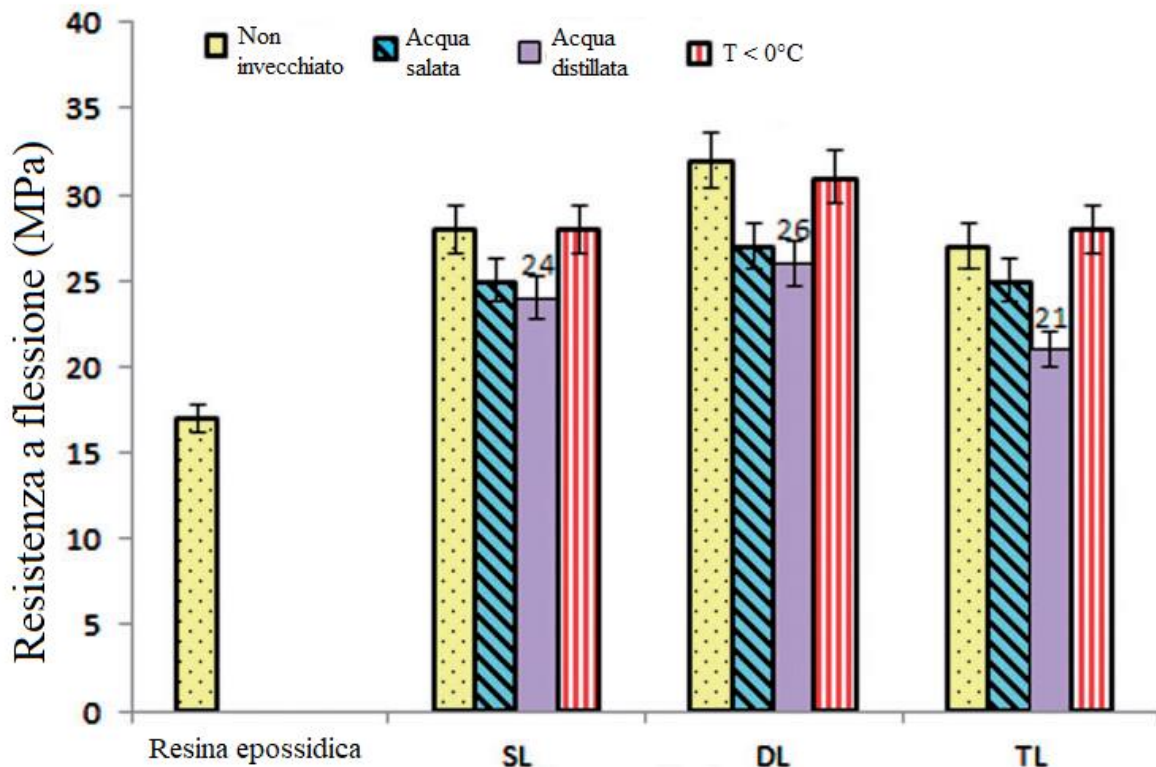


Figura 89b: Resistenza alla flessione di compositi epossidica-luffa asciutti e trattati in differenti ambienti.

I risultati ottenuti si confermano validi anche per i compositi ibridi, come dimostrato in uno studio del 2022 di Pai et al. [96] su compositi in fibra aramidica + basalto con matrice in resina epossidica, suggerendo che l'introduzione di fibre sintetiche non impedisca il processo di degradazione dato dall'assorbimento di umidità, né ne riduca l'entità.

Sebbene le fibre in basalto siano meno idrofile rispetto a quelle vegetali, hanno comunque una maggior propensione all'assorbimento di umidità rispetto alle fibre sintetiche, impattando comunque negativamente per quanto riguarda l'assorbimento di umidità.

Alla saturazione (180h) per tali compositi ibridi è seguita una misura della resistenza a trazione, flessione e impatto a tre condizioni ambientali: immersione in acqua distillata a temperatura di 25°C, esposizione a vapore 60% RH a 40°C e esposizione a temperatura sotto-zero di -25°C.

Come si può vedere dalle Figure 90a/b/c le percentuali di ritenzione delle proprietà meccaniche (percentuale residua rispetto al 100% iniziale del campione non invecchiato) seguono ancora direttamente il livello di assorbimento di umidità, con andamento simile a quanto descritto precedentemente per compositi non ibridi (maggiori assorbimenti corrispondono a maggiori degradazioni di proprietà meccaniche). È da notare tuttavia come per i campioni esposti a temperature sottozero la degradazione delle proprietà meccaniche risulti ridotta, probabilmente a causa della minor plasticizzazione causata dall'umidità assorbita per minor mobilità del liquido, anche dopo aver assorbito più umidità ambientale rispetto alla condizione esposta a vapore.

Le percentuali in peso di umidità assorbita sono [96]:

- Immersione in acqua distillata a 25°C: 5.44%;
- Esposizione a -25°C: 3.12%;
- Esposizione a 60% RH, 40°C: 1.80%.

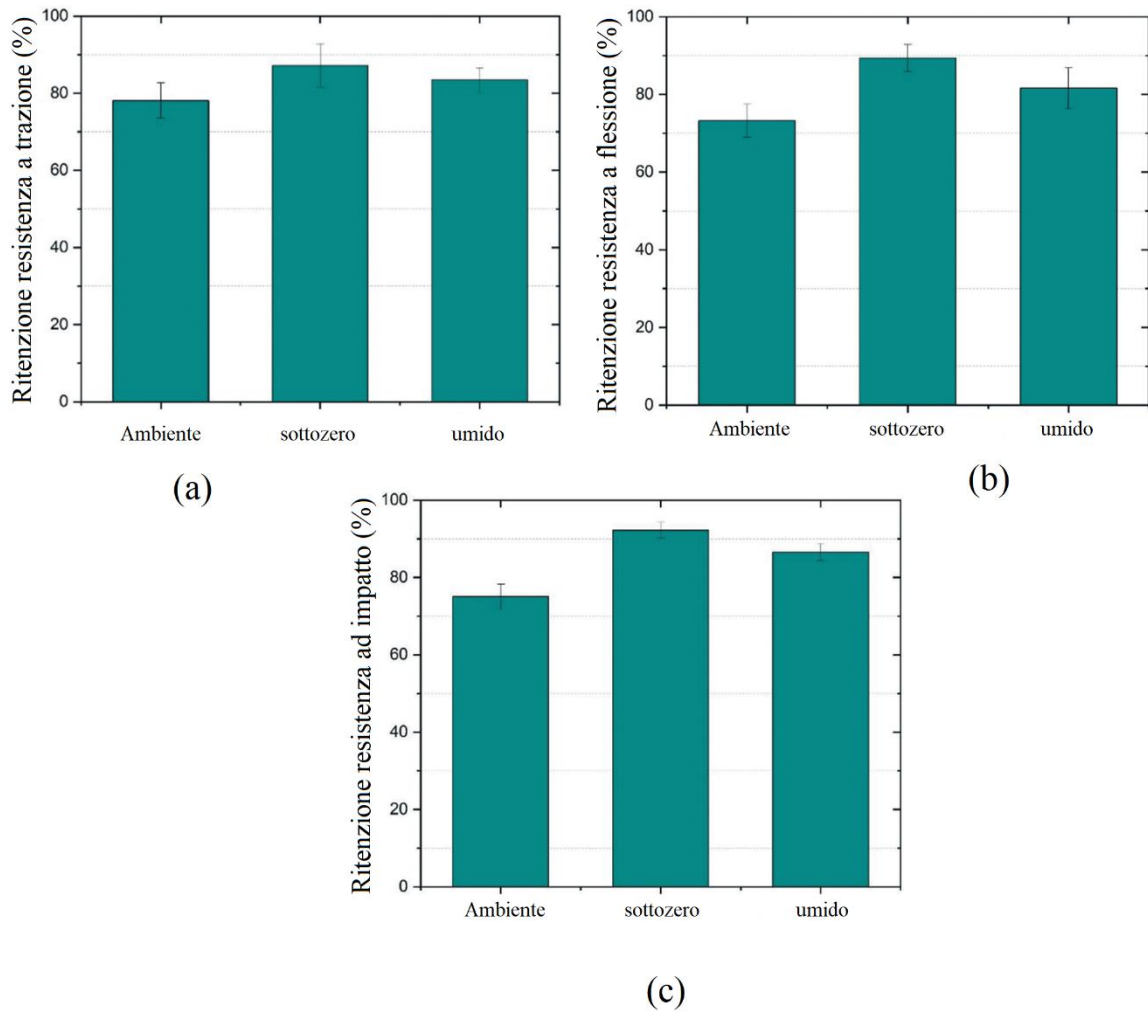


Figura 90: Percentuale residua rispetto a campione non invecchiato in varie condizioni ambientali di a) resistenza a trazione, b) resistenza a flessione e c) resistenza all'impatto. [96]

5.5.3 Influenza di cicli di gelo / disgelo su assorbimento e proprietà meccaniche

Dai risultati ottenuti dagli studi precedenti sembra evidente come compositi rinforzati con fibre vegetali possano essere degli ottimi candidati per l'utilizzo in applicazioni in ambienti a temperatura sotto zero, in quanto la degradazione delle proprietà meccaniche (e l'assorbimento di umidità ad essa correlato) risulta molto ridotta. Si ricordi inoltre che esiste la possibilità di applicare pre-trattamenti alle fibre per migliorarne ulteriormente le caratteristiche di resistenza meccanica e idrofobia.

Bisogna, tuttavia, considerare che per applicazioni in ambienti estremi come possa essere quello a temperature sottozero, non è detto che queste ultime non possano avere oscillazioni annuali che le portino anche, a volte, a raggiungere valori più elevati, causando il disgelo dell'ambiente circostante al campione in questione.

È opportuno, quindi, andare a studiare se cicli continui di gelo e disgelo possano causare a campioni di compositi (in particolare per il nostro studio rinforzati con fibre vegetali) un'ulteriore deterioramento con il tempo.

In un recentissimo studio del 2023 [94] viene analizzato il comportamento di compositi di resina epossidica rinforzati con fibre di lino e polvere di semi di palma come riempitivo. Le fibre hanno subito tre differenti trattamenti prima delle analisi, tra i quali quello al silano ha dato risultati migliori e sarà quello riportato in questa analisi.

I compositi sono stati sottoposti a test di trazione, flessione e durezza prima e dopo 10 / 20 / 30 cicli di gelo ($T < -20^{\circ}\text{C}$) e disgelo consecutivi e i risultati sono presentati in Tabella 37:

| Numero cicli gelo/disgelo | Polvere di semi di palma (Wt%) | Resistenza a trazione (MPa) | Resistenza a flessione (MPa) | Durezza Shore |
|----------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| 0 | 5 | 99.01 | 117.76 | 79 |
| | 10 | 83.34 | 94.25 | 83 |
| | 15 | 80.89 | 92.59 | 86 |
| 10 | 5 | 95.15 | 111 | 77 |
| | 10 | 81.48 | 91.49 | 81 |
| | 15 | 77.03 | 87.83 | 83 |
| 20 | 5 | 92.15 | 108 | 75 |
| | 10 | 79.48 | 89.49 | 78 |
| | 15 | 76.03 | 83.8 | 81 |
| 30 | 5 | 89.24 | 104.24 | 71 |
| | 10 | 76.23 | 87.62 | 75 |
| | 15 | 73.45 | 80.92 | 77 |

Tabella 37: Valori di resistenza a trazione / flessione e durezza Shore per provini a differenti percentuale di riempitivo (5 / 10 / 15 in peso %) dopo 0, 10, 20 e 30 cicli di gelo/disgelo.

Dai risultati ottenuti si ricava in primis come il livello di riempitivo di polvere di semi di palma influisca sulle proprietà meccaniche del composito, ma ciò che è di interesse in questa sezione è l'influenza dei cicli di gelo e disgelo sull'andamento delle caratteristiche meccaniche del composito in fibra e riempitivo vegetali.

Sia per le resistenze a trazione e flessione che per la durezza si osserva, per provini corrispondenti (indicati in tabella con lo stesso colore), una costante degradazione

del valore registrato all'aumentare del numero di cicli di gelo e disgelo, come indicato in Tabella 38 dove sono riportate le riduzioni in percentuale rispetto al valore registrato per il campione non invecchiato (la cui riduzione è per questo indicata con 0%).

| Numero cicli gelo/disgelo | Polvere di semi di palma (Wt%) | Variazione resistenza a trazione (%) | Variazione resistenza a flessione (%) | Variazione Durezza Shore (%) |
|----------------------------------|---------------------------------------|---|--|-------------------------------------|
| 0 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| | 10 | 0 | 0 | 0 |
| | 15 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 5 | -3.9 | -5.74 | -2.53 |
| | 10 | -2.23 | -2.93 | -2.41 |
| | 15 | -4.77 | -5.14 | -3.49 |
| 20 | 5 | -6.93 | -8.29 | -5.06 |
| | 10 | -4.63 | -5.05 | -6.02 |
| | 15 | -6.01 | -9.49 | -5.81 |
| 30 | 5 | -9.87 | -11.48 | -10.13 |
| | 10 | -8.53 | -7.03 | -9.64 |
| | 15 | -9.20 | -12.60 | -10.47 |

Tabella 38: Variazione di resistenza a trazione / flessione e durezza Shore per provini a differenti percentuale di riempitivo (5 / 10 / 15 in peso %) dopo 0, 10, 20 e 30 cicli di gelo/disgelo.

I provini sopra descritti sono stati analizzati ulteriormente a cicli di gelo e disgelo ancora crescenti, riscontrando una più rapida degradazione delle proprietà meccaniche al di sopra dei 30 cicli, indicando come sia fondamentale conoscere il settore di applicazione dei compositi in fibra vegetale per un uso duraturo e sicuro. Durante il singolo ciclo di gelo e disgelo le molecole d'acqua assorbite dalle fibre rischiano, se il tempo di permanenza a bassa temperatura è sufficientemente elevato, di congelare non solo sulla superficie, ma anche nell'interfaccia fibra-matrice, con conseguente espansione dovuta al cambiamento di stato delle molecole stesse e deformazione sia della superficie fibrosa, che della matrice. L'incremento nelle tensioni generato da questa espansione può portare alla creazione di ulteriori micro-cricche nella matrice, aumentandone la capillarità e facilitando ulteriore assorbimento.

Nella fase di disgelo, durante la quale le molecole ritornano allo stato liquido, lo spazio creatosi dalla precedente espansione rimane ora inoccupato, fornendo ulteriore alloggio per umidità dall'esterno.

Questa reazione a catena porta così ad un incremento costante dei danni interstiziali e del coefficiente di diffusività del composito, come confermato da uno studio del 2017 su provini cementosi con rateo acqua-cemento di 0.6 (scelto relativamente elevato perché fosse anch'esso soggetto a probabile danneggiamento da congelamento) che riporta come al crescere del numero di cicli gelo/disgelo l'assorbimento di umidità aumenti progressivamente e con esso anche il coefficiente di diffusività di umidità, come visibile dalle Figure 91 e 92 [95]. Tale risultato si può estendere anche a materiali con maggiore idrofilia, come i compositi in fibra naturale.

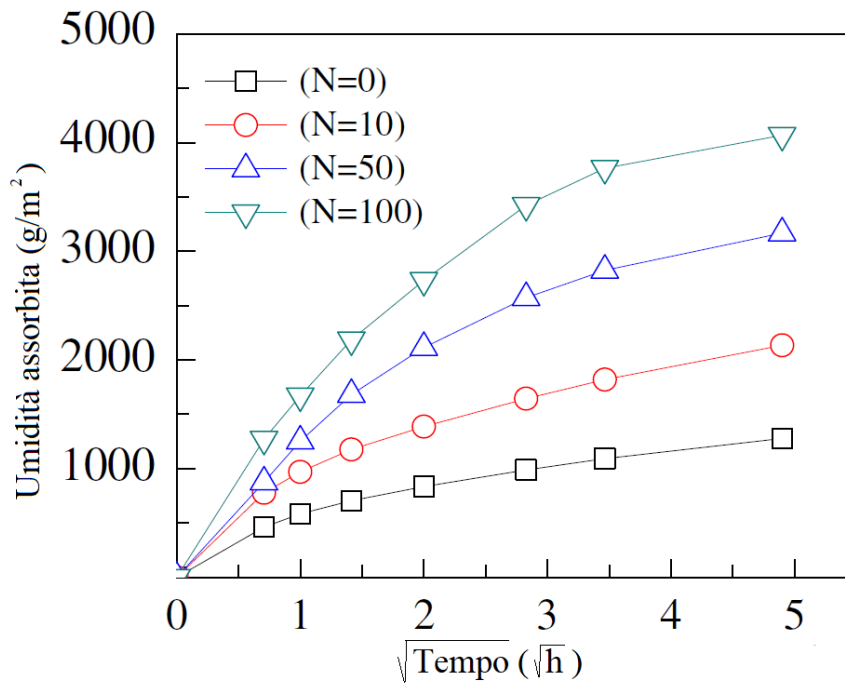


Figura 91: Umidità assorbita da campione di cemento all'aumentare del numero di cicli di gelo e disgelo N in funzione del tempo.

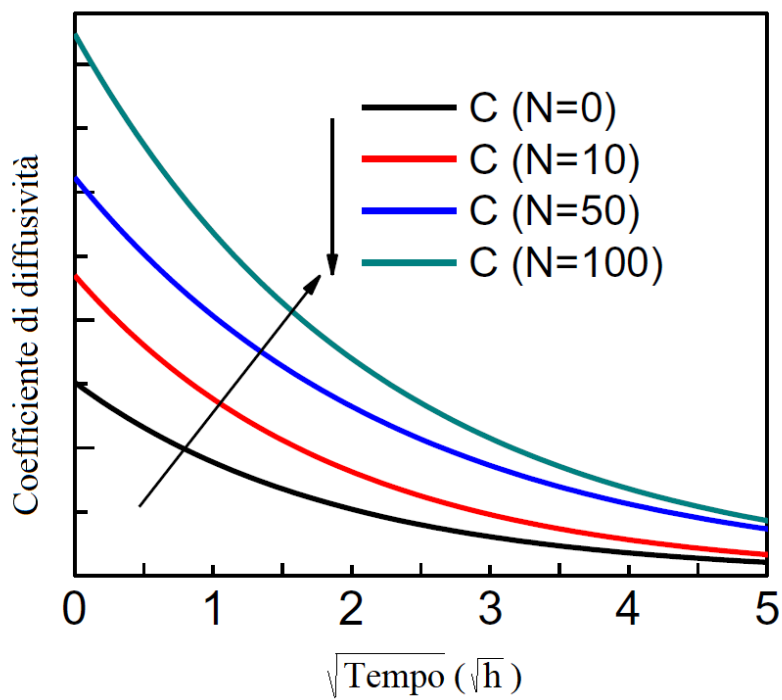


Figura 92: Coefficiente di diffusione di provini in cemento C al crescere del numero di cicli di gelo e disgelo N in funzione del tempo.

Ancora in letteratura non sono presenti studi riguardanti questo comportamento da parte di compositi con fibre naturali e sebbene sia plausibile poter affermare che questi risultati siano applicabili anche a tali compositi, sono necessari ulteriori studi per certificarne la validità.

5.6 Analisi della degradazione della vita a fatica

È stato discusso come l'assorbimento di umidità sia legato alla degradazione delle proprietà meccaniche dei materiali, specialmente per quanto riguarda i compositi vegetali data l'alta percentuale di componenti idrofile.

Nel paragrafo precedente è stato analizzato un tipo particolare di affaticamento dei materiali compositi: l'invecchiamento dato da cicli di gelo e disgelo, che ha dato come risultato una degradazione delle resistenze ai carichi esterni sia tensionali, che flessionali, che di impatto.

In questo paragrafo, invece, ci si concentrerà sull'analisi della vita a fatica per materiali compositi rinforzati con fibre vegetali, analizzando come questa possa essere influenzata dall'assorbimento di umidità.

È importante conoscere i carichi massimi sopportabili da un campione, ma altrettanto quanto a lungo esso possa sopravvivere a condizioni di carico oscillanti costanti, come accade spesso in ambienti di lavoro reali.

Dagli studi condotti in questo ambito è possibile trarre dei risultati comuni, che dipendono in parte anche dalle analisi quasi-statiche viste precedentemente: si osserva che i compositi con rinforzo vegetale assorbono generalmente più umidità se sottoposti a condizioni ambientali specifiche come immersione o esposizione a ambiente umido e, come detto, questo maggiore assorbimento causa una plasticizzazione più accentuata della matrice polimerica, un maggior danneggiamento della superficie fibrosa e una maggior probabilità di formazione e propagazione di cricche matriciali.

Tutti questi fenomeni influenzano di conseguenza anche il comportamento a fatica di tali compositi, comportando un decremento in tutti i casi studiati in letteratura del

modulo di Young (dovuto alla plasticizzazione matriciale e al danneggiamento delle fibre) come riportato nel paragrafo 5.3, osservabile nell'incremento della deformazione a rottura.

Per sottolineare l'importanza della presenza della componente di umidità, verrà riportata anche la differenza di prestazioni in caso di eventuale asciugatura dei campioni (estrazione di umidità interna post-invecchiamento tramite desorbimento) in confronto a campioni che mantengano l'umidità assorbita all'interno, i quali esibiscono deformazioni a rottura molto più accentuate e tensioni massime ridotte.

Nella valutazione dei risultati bisogna tenere conto che, come già analizzato, l'assorbimento causa anche un degradamento delle proprietà meccaniche, il che porta i valori di tensione massima di rottura a diminuire in maniera rilevante e traducendosi nei diagrammi di Wöhler (S-N) in un abbassamento inevitabile della curva, che può partire, a bassi cicli, da valori inferiori.

Partendo da questo presupposto si nota che per alte percentuali di carico applicato rispetto all'UTS la vita a fatica risulta ridotta per i campioni sottoposti ad invecchiamento per assorbimento di umidità, mentre molto spesso si registra per bassi livelli di carico un incremento della vita a fatica rispetto ai campioni non invecchiati.

Questo particolare comportamento può essere spiegato ancora una volta dal fatto che l'acqua infiltratasi nel composito causa plasticità all'interno della matrice, aumentando il valore di deformazione residua % alla fine di ogni ciclo, come mostrato di seguito, e di conseguenza permettendo di sopportare carichi più a lungo avendo la possibilità di deformarsi maggiormente prima di cedere.

Degradazione modulo elastico e deformazione residua %

Nel 2018 Habibi et al. [97] hanno messo a confronto campioni di composito lino-resina epossidica non invecchiati con campioni portati a saturazione in immersione a temperatura controllata di 45°C, sottoposti poi a test quasi-statici di trazione e test di fatica a tre diverse temperature operative: 23°C, 50°C e 75°C.

I test di fatica sono stati svolti con carico a frequenza di 5Hz e $R = 0.1$ per carichi massimi $\sigma_{MAX} = 0.8 UTS, 0.7 UTS, 0.6 UTS$ e $0.5 UTS$.

Si osserva dai grafici riportati in Figura 93 e 94 il confronto tra modulo elastico a fatica (come varia il valore del modulo di Young al passare dei cicli di carico) e della deformazione residua % (quanta deformazione permanga, se scarico il provino, rispetto al provino originale dopo un determinato numero di cicli di carico) per campioni non invecchiati e invecchiati.

Si indica con n/N_f il rapporto tra cicli di vita attuali e il numero di cicli a cedimento per fatica per un dato carico ($n/N_f = 1$ indica la vita fino a cedimento per fatica).

In Figura 93 si osserva che al crescere della percentuale di cicli di vita n/N_f il modulo elastico a fatica subisca una riduzione con variazioni massime fino a:

- Per i provini non invecchiati (a): $\Delta E_{f_{MAX}} \approx 25 \div 30\%$ per $\sigma = 0.5 UTS$;
- Per i provini invecchiati (b): $\Delta E_{f_{MAX}} \approx 65 \div 70\%$ per $\sigma = 0.8 UTS$.

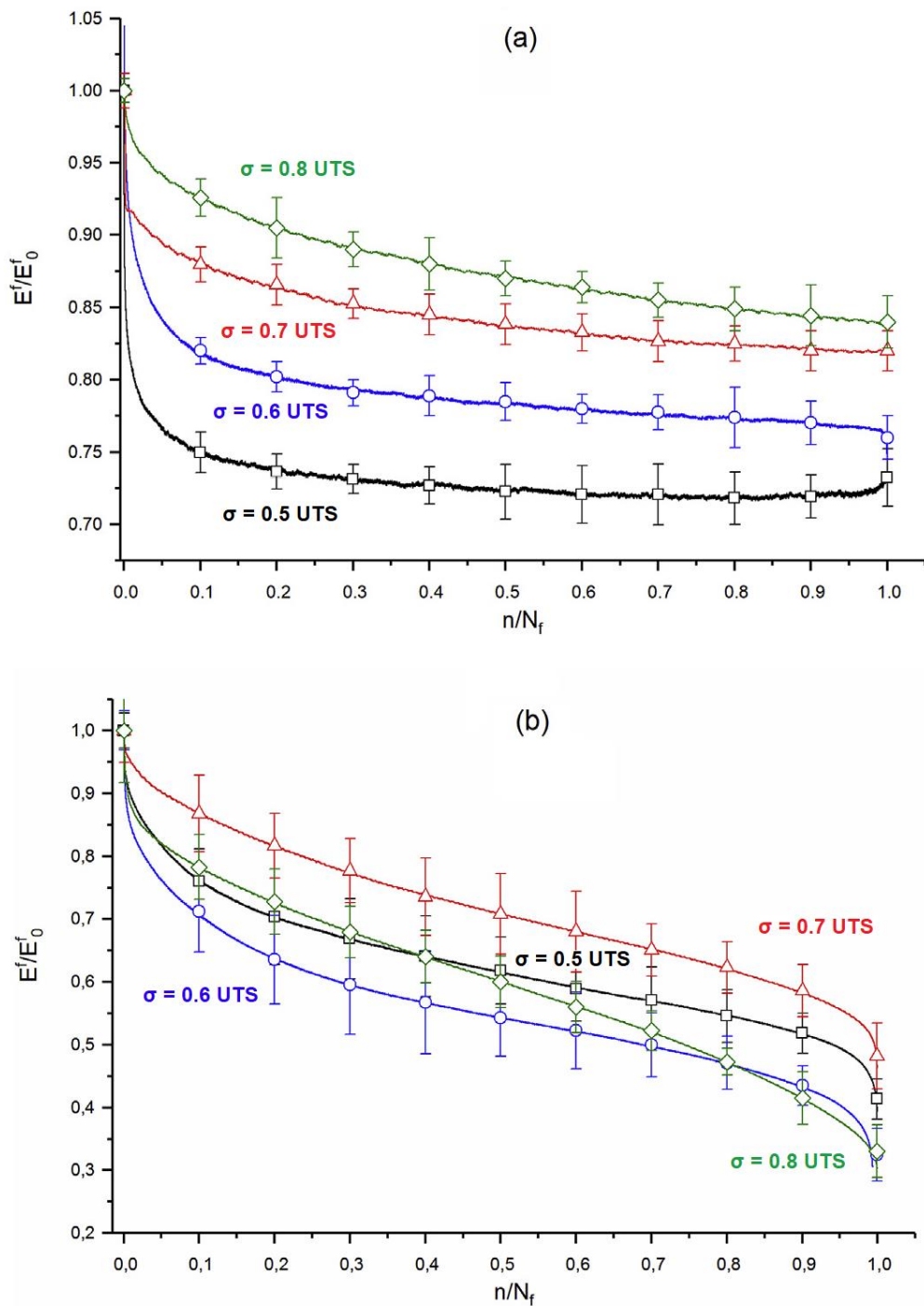


Figura 93: Composito lino-epossidica: degradazione del modulo elastico a fatica (in rapporto rispetto a condizione statica) al variare del numero di cicli di carico n per diversi livelli di carico ciclico rispetto ad UTS. a) Provini non invecchiati, b) Provini post-assorbimento umidità.

Tra i campioni invecchiati e non invecchiati si osserva quindi una differenza notevole nella diminuzione di modulo elastico, ma è interessante notare come per i campioni non invecchiati si abbia la maggior diminuzione di E per i campioni sottoposti a carico $\sigma_{MAX} = 0.5 UTS$, mentre per i campioni invecchiati si rileva la maggior diminuzione per $\sigma_{MAX} = 0.8 UTS$.

Questa particolare differenza può essere spiegata dal fatto che, per i campioni non invecchiati, a carichi più intensi ($\sigma_{MAX} = 0.8 UTS$) le micro-cricche che si generano per fatica tendano a propagarsi in modo netto e rapido, portando a rotture catastrofiche più fragili senza la possibilità di plasticizzare a sufficienza il composito.

Nel campione invecchiato, tuttavia, la presenza di umidità contribuisce ad incrementare l'effetto plasticizzante sulla matrice, permettendo al composito di raggiungere deformazioni a rottura superiori e subire più a lungo l'effetto di tensioni maggiori prima di cedere. Sebbene la durata della vita non sia necessariamente maggiore, si registra quindi un rilassamento più marcato della matrice e una diminuzione maggiore del modulo di elasticità.

In Figura 94 si osserva che al crescere della percentuale di cicli di vita n/N_f la deformazione residua percentuale ε_r cresca all'aumentare del carico massimo applicato, sia per provini invecchiati che non, ma per i primi la deformazione plastica è incrementata più di 10 volte rispetto agli ultimi:

- Per i provini non invecchiati (a): $\Delta\varepsilon_{r_{MAX}} \approx 46\%$ per $\sigma = 0.8 UTS$;
- Per i provini invecchiati (b): $\Delta\varepsilon_{r_{MAX}} \approx 685\%$ per $\sigma = 0.8 UTS$.

Sebbene fosse quindi visibile già dalle prove statiche come la deformazione a rottura subisse un notevole incremento per i campioni posti a saturazione di umidità, questi risultati vengono amplificati notevolmente per quanto riguarda la vita a fatica, indicando che il processo di plasticizzazione da parte dell'umidità assorbita continui ad aiutare e si sommi alla propagazione dei danni alla matrice ciclo dopo ciclo, fino ad un drastico cedimento esponenziale in prossimità della fine della vita a fatica ($n \rightarrow N_f$).

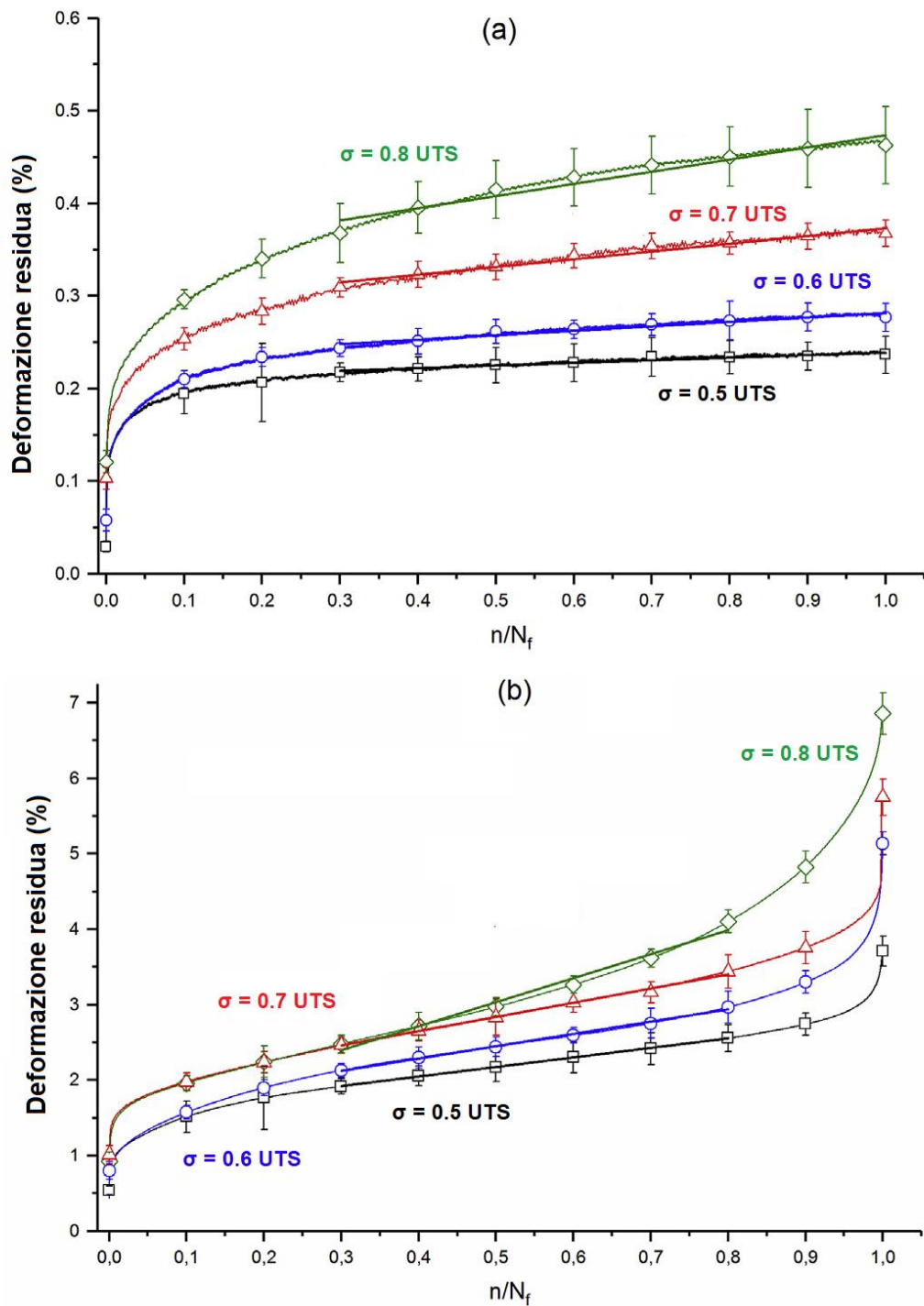


Figura 94: Composito lino-epossidica: aumento deformazione residua % a fatica al variare del numero di cicli di carico n per diversi livelli di carico ciclico rispetto ad UTS. a) Provini non invecchiati, b) Provini post-assorbimento umidità.

Degradazione vita a fatica

Insieme all'analisi della degradazione del modulo elastico e della deformazione residua % a fatica, in relazione all'assorbimento di umidità, vi sono altri aspetti da dover tener in considerazione nello studio della vita a fatica dei compositi, primo tra tutti la perdita progressiva di resistenza all'aumentare del numero di cicli di vita.

Non bisogna confondersi con il tipico andamento a fatica di qualunque materiale, in cui viene indicata nei diagrammi di Wöhler la tensione massima sopportabile all'aumentare del numero di cicli di carico consecutivi. Questo andamento appartiene infatti a qualunque tipo di materiale, tuttavia si registra, come vedremo di seguito, una diminuzione più accentuata del valore di tensione (all'aumentare del numero di cicli di carico) per provini esposti ad invecchiamento da assorbimento di umidità. In altre parole il tasso di degradazione della tensione a fatica aumenta con l'aumentare dell'umidità assorbita.

È stato recentemente (2023) analizzata questa particolare caratteristica dovuta all'assorbimento di umidità da parte dell'Università brasiliana di Brasilia [98], che ha studiato il comportamento a fatica di provini in matrice epossidica e fibre di sisal con percentuale di fibre costante al 30% rispetto al volume totale.

Sono stati realizzati provini di 4 tipologie, con fibre trattate e non trattate e per ciascuna di queste due differenti disposizioni delle fibre nella matrice in relazione alla direzione del carico applicato, riassunte in Figura 95.

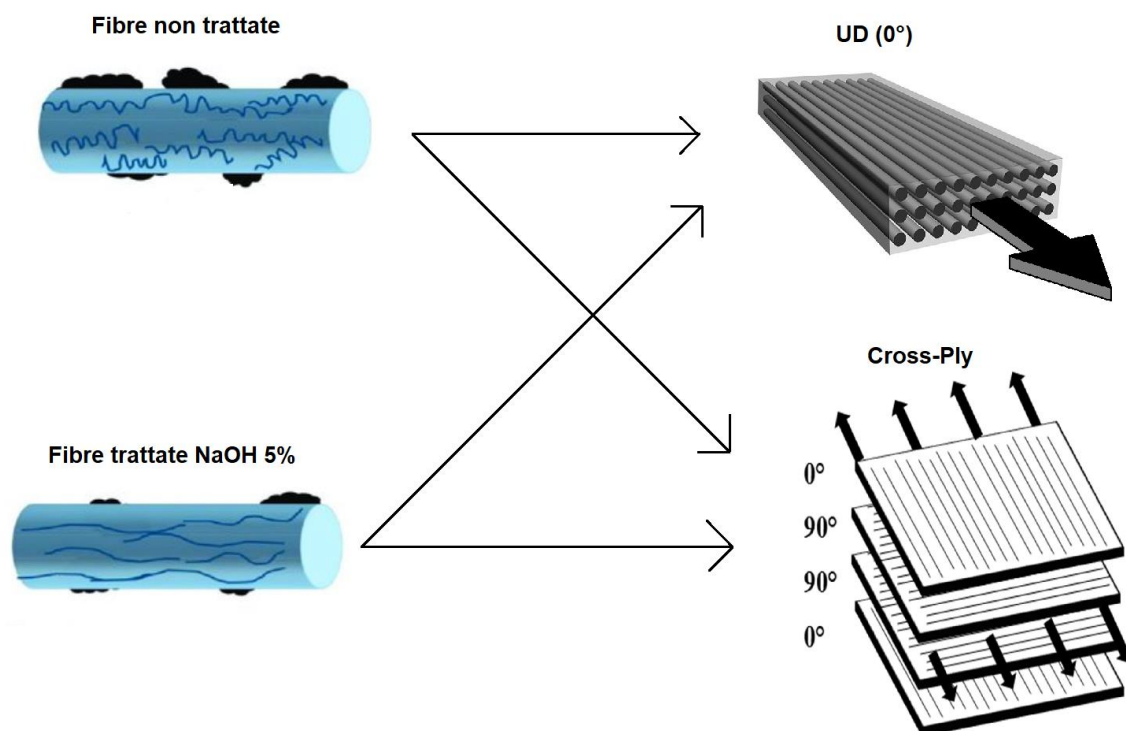


Figura 95: Disposizione e trattamento fibre nelle 4 tipologie di provini analizzati a fatica post-invecchiamento da assorbimento di umidità. Fibre trattate NaOH e non trattate con disposizione UD (0° rispetto all'asse di carico) e Cross-Ply (2 strati esterni a 0° + 2 strati interni a 90° rispetto all'asse di carico).

Per ciascuno dei provini sono stati preparati due campioni, uno tenuto inalterato, mentre l'altro esposto ad immersione in acqua distillata a 50°C per 600h, misurando i risultati secondo la normativa ASTM D 570-14. Le percentuali e l'andamento dell'umidità assorbita sono riportate in Figura 96 e commentate successivamente. Questo è un dato fondamentale da tenere in considerazione anche nelle analisi successive, per poter correlare correttamente la degradazione delle proprietà meccaniche a fatica con la quantità di umidità assorbita.

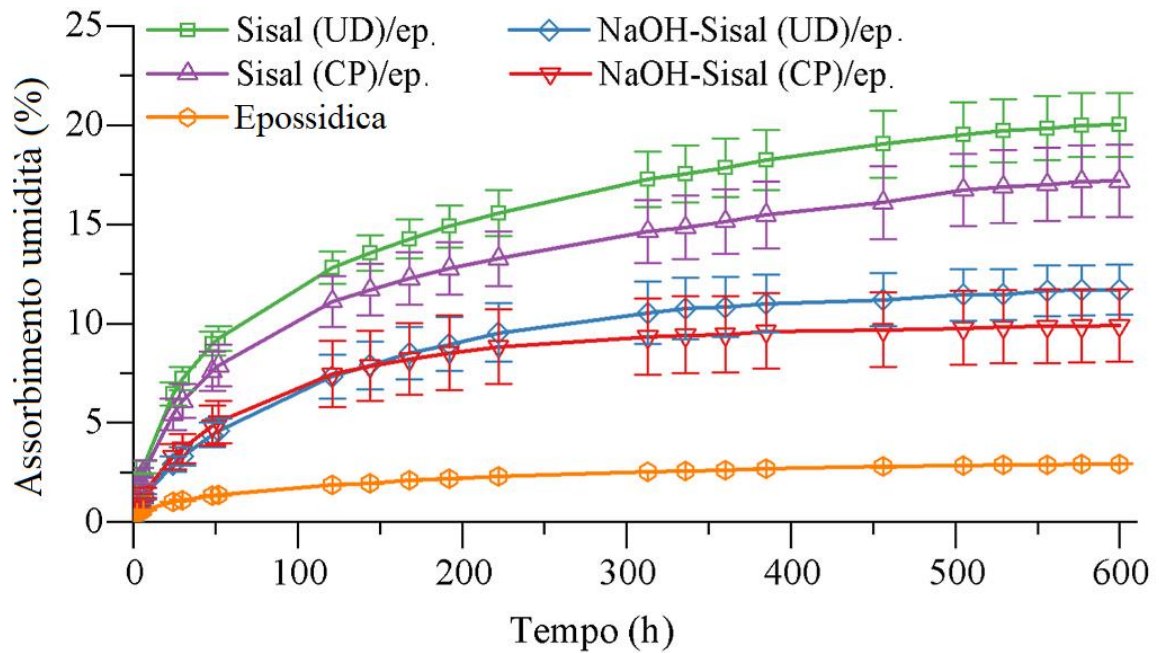


Figura 96: Assorbimento d'acqua sui campioni di composito sisal/epossidica durante l'esposizione igrotermica.

I campioni di resina epossidica pura hanno assorbito meno acqua rispetto ai materiali compositi, raggiungendo circa il 3% di assorbimento massimo.

I compositi rinforzati con fibre di sisal unidirezionali non trattate Sisal (UD)/epossidica, hanno assorbito circa il 20% di umidità, mentre per i laminati Cross-Ply Sisal (CP)/epossidica, l'assorbimento d'acqua a saturazione è stato di circa il 17,2%.

Per i compositi rinforzati con fibre trattate l'assorbimento d'acqua è stato inferiore: circa l'11,7% per NaOH-Sisal(UD)/epossidica, e il 10,0% per NaOH-Sisal(CP)/epossidica.

Il trattamento delle fibre riduce i vuoti disponibili per l'ingresso dell'acqua nel materiale riducendone l'assorbimento, inoltre i compositi Cross-Ply assorbono meno acqua rispetto a quelli rinforzati con fibre unidirezionali a causa dell'incrocio delle fibre che rende meccanicamente più difficile il suo ingresso.

È stata infine effettuata un'analisi dell'andamento della tensione a fatica per provini invecchiati e non invecchiati di ciascuna tipologia.

Tutti i risultati sono riportati in Figura 97 e di seguito commentati: differenti colori indicano differenti tipologie di provini (indicati in legenda sopra ad ogni grafico) e l'asterisco (*) indica il risultato per il provino invecchiato. UD = conformazione unidirezionale a 0° rispetto al carico applicato e CP = conformazione di fibre Cross-Ply 0° / 90°₂ / 0°.

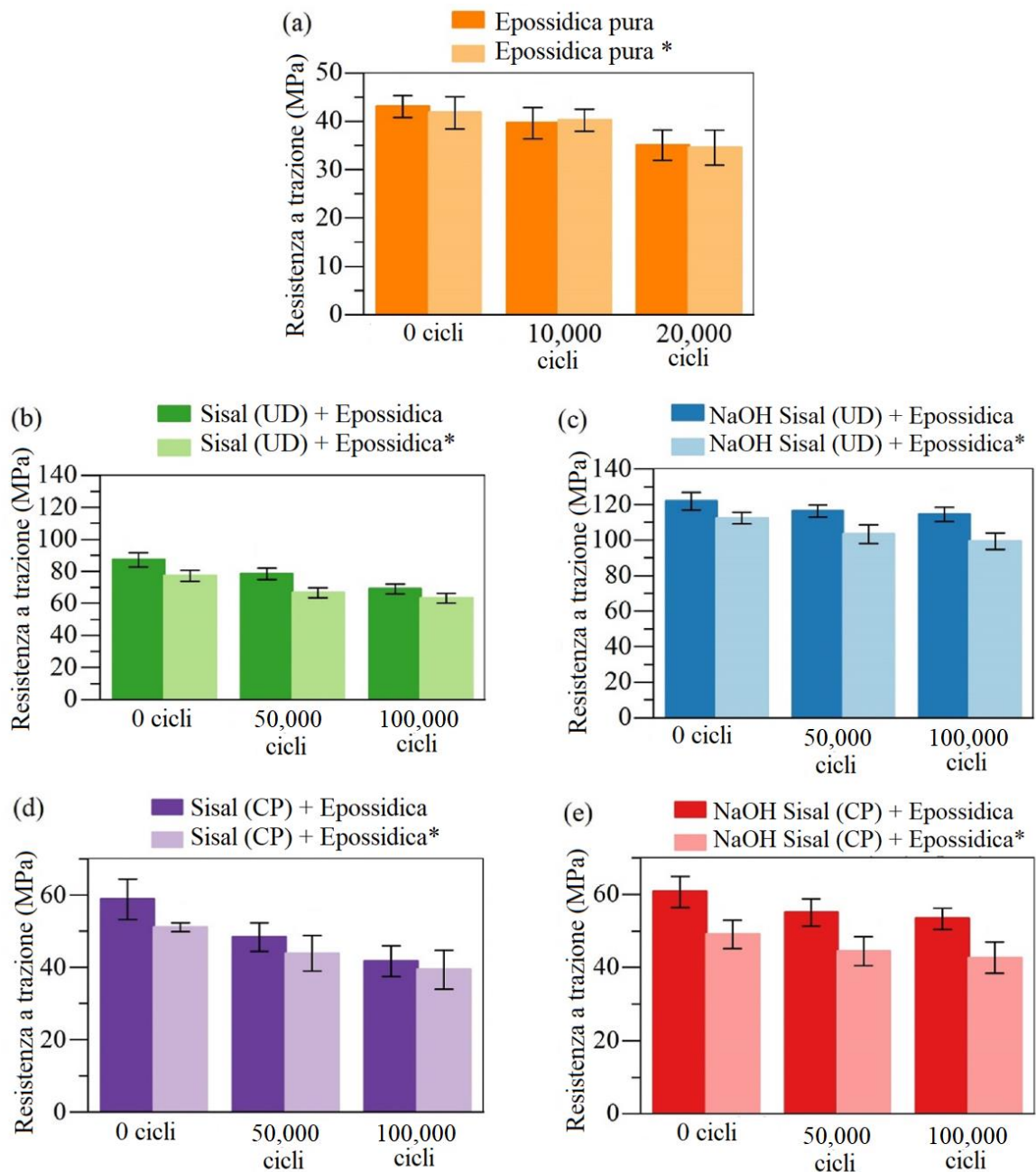


Figura 97: Resistenza alla trazione residua per resina epossidica pura (a), sisal (UD)/resina epossidica (b), NaOH-Sisal (UD)/resina epossidica (c), sisal (CP)/resina epossidica (d) e NaOH-Sisal (CP)/resina epossidica (e).

I risultati indicano il classico andamento a fatica, con una riduzione significativa della resistenza a trazione residua all'aumentare del numero di cicli di carico, per tutti i provini. Di seguito sono elencati i risultati della prova, indicando per ogni campione la riduzione dovuta a fatica della resistenza a trazione rispetto al proprio valore di UTS misurato a 0 cicli di carico (nota: l'UTS relativo ai campioni invecchiati è per le ragioni discusse precedentemente inferiore rispetto a quello dei campioni inalterati).

- La resina epossidica pura (Fig. 97 (a)) mostra una riduzione della resistenza alla trazione circa dell'8% dopo 10.000 cicli e del 19% dopo 20.000 cicli.

Dopo l'esposizione igrotermica, tuttavia, la resistenza alla trazione si riduce (rispetto alla propria UTS) di circa il 4% dopo 10.000 cicli e del 17% dopo 20.000 cicli. Riguardo al tasso di perdita a fatica di resistenza a trazione, la resina epossidica pura mostra quindi un andamento quasi identico o leggermente migliore (seppur partendo da una diminuzione lieve delle proprietà meccaniche) per il campione invecchiato rispetto a quello non invecchiato. Ciò avviene a causa del basso assorbimento dell'umidità durante l'immersione.

Periodi di immersione più prolungati (circa 60 giorni) hanno presentato, tuttavia, un peggioramento del 15% nella resistenza alla fatica per i campioni di resina epossidica dopo l'esposizione igrotermica rispetto all'epossidica non invecchiata [99].

- I risultati del composito unidirezionale non trattato Sisal (UD)/Epossidica (Fig. 97 (b)), hanno mostrato una riduzione del 10,1% dopo 50.000 cicli e del 20,8% dopo 100.000 cicli.

Dopo l'esposizione igrotermica, essa è stata invece del 13,7% dopo 50.000 cicli e del 18,2% dopo 100.000 cicli. La perdita di resistenza dopo l'invecchiamento avviene a causa della presenza delle fibre naturali, che causano microcricche nella matrice epossidica quando la fibra si gonfia dopo aver assorbito acqua (paragrafo 5.1).

- I risultati dei compositi unidirezionali trattati NaOH-Sisal (UD)/Epossidica (Fig. 97 (c)), mostrano una leggera riduzione della resistenza alla trazione

dopo il carico ciclico, di circa il 4% dopo 50.000 cicli e del 6% dopo 100.000 cicli.

Dopo invecchiamento il materiale ha invece subito una riduzione più marcata, dell'8% dopo 50.000 cicli e del 12% dopo 100.000 cicli.

Sebbene il trattamento dia ottimi risultati in termini di incremento della vita a fatica, migliorando l'interfaccia fibra-matrice come descritto nel paragrafo 5.4.2, si nota comunque che l'assorbimento di umidità abbia un forte impatto su di essa, aumentando la velocità di degradazione delle proprietà meccaniche all'aumentare del numero di cicli di carico. Nonostante ciò questo campione è quello che mostra la minor riduzione tra tutti quelli studiati.

- I compositi Cross-Ply non trattati Sisal (CP)/Epossidica (Fig. 97 (d)), hanno presentato una riduzione della resistenza alla trazione di circa il 17,9% dopo 50.000 cicli e del 29,3% dopo 100.000 cicli.

Dopo l'esposizione igrotermica la resistenza residua diminuisce di circa il 14,1% dopo 50.000 cicli e del 22,9% dopo 100.000 cicli.

I compositi Cross-Ply mostrano quindi una minore resistenza al danno causato dal carico ciclico rispetto ai compositi UD. Si nota inoltre che l'invecchiamento del composito abbia rallentato la degradazione della vita a fatica, con perdite di resistenza % minori per stesso numero di cicli di carico rispetto ai campioni non invecchiati.

- Per i compositi Cross-Ply trattati NaOH-Sisal (CP)/Epossidica (Fig. 97 (e)), la riduzione della resistenza alla trazione è del 9,3% dopo 50.000 cicli e del 12,1% dopo 100.000 cicli.

Post-invecchiamento la resistenza si riduce del 9,4% dopo 50.000 cicli e del 13% dopo 100.000 cicli.

Anche in questo caso il composito Cross-Ply ha mostrato quindi una minore resistenza a fatica rispetto al composito UD, migliorando notevolmente, però, le prestazioni nel campione trattato rispetto a quello non trattato.

La resistenza meccanica dei compositi Cross-Ply dipende dagli strati in cui le fibre sono orientate a 0° rispetto all'asse del carico esterno applicato, perché le cricche della matrice si generano solitamente nelle fibre orientate a 90° rispetto al carico

esterno, propagandosi successivamente verso le fibre a 0° che sopportano gli sforzi fino al cedimento del campione. A causa di questo comportamento, la resistenza a fatica dei compositi Cross-Ply risulta inferiore rispetto a quella dei compositi unidirezionali, ovviamente sprovvisti di tali fibre a 90° .

In conclusione si può affermare che compositi UD siano più resistenti ai Cross-Ply alla resistenza a fatica, anche in condizione di invecchiamento da assorbimento di umidità. Si può notare inoltre che il trattamento alcalino alle fibre vegetali apporti migliorie dal punto di vista della resistenza a fatica sia in campioni invecchiati che non invecchiati.

Si osserva, tuttavia, un comportamento insolito riguardo al tasso di degradazione della vita a fatica (quanto rapidamente peggiori la resistenza a trazione all'aumentare del numero di cicli di carico) osservabile nell'andamento dei grafici S-N (Diagramma di Wöhler):

- Per i compositi con fibre vegetali trattate con NaOH il tasso di degradazione a fatica della resistenza a trazione risulta peggiorare in caso di invecchiamento da assorbimento di umidità rispetto ai campioni non invecchiati. Il trattamento altera infatti la microstruttura delle fibre riducendo la quantità di lignina e emicellulosa, responsabili della rigidità della fibra, rendendo le fibre più vulnerabili all'umidità e alla fatica. Per questo nonostante l'assorbimento complessivo di umidità sia ridotto, l'umidità che penetra nel composito può causare un maggiore degrado strutturale delle fibre trattate rispetto a quelle non trattate.
- Per i compositi con fibre vegetali non trattate il tasso di degradazione a fatica della resistenza a trazione migliora (degradazione più lenta) per i campioni sottoposti ad invecchiamento per assorbimento di umidità. Questo comportamento dovuto al rilassamento matriciale è in parte correlato ai risultati descritti sul modulo a trazione e la deformazione residua %, ma verrà spiegato in maniera più approfondita nella parte successiva di questo paragrafo con ulteriori studi.

Il miglioramento del tasso di degradazione per compositi non trattati invecchiati per assorbimento di umidità (minore pendenza per la curva nel diagramma di Wöhler)

indica che a basse percentuali di carico c'è la possibilità (a patto che la degradazione delle proprietà meccaniche dovuta all'assorbimento non abbia ridotto eccessivamente la UTS, causando alla curva un eccessivo abbassamento) che il campione bagnato risulti addirittura più performante di quello asciutto non invecchiato, come mostrato nei successivi studi.

Un'ulteriore differenza si riscontra infine per quei campioni che hanno subito l'invecchiamento, ma sono poi stati privati dell'umidità assorbita tramite post asciugatura rispetto a quelli che sono stati lasciati inalterati post-assorbimento.

Si osserva infatti che la proprietà di rilassamento e plasticizzazione matriciale data dalla presenza dell'umidità all'interno del composito venga a mancare (e con essa la maggior vita a fatica) se, prima del momento del test a fatica, essa venga rimossa dal campione. La perdita dell'umidità assorbita ha inoltre un secondo svantaggio, in quanto durante il desorbimento permangono e si aggravano i segni del suo passaggio con il mantenimento della degradazione causata alle proprietà meccaniche, ormai irreversibile come spiegato nel paragrafo 5.1.1.

Tutti i risultati appena descritti sono stati analizzati nel 2020 da Barbière et al. [100] su un composito in resina epossidica e 7 strati di fibre di canapa di rinforzo a $\pm 45^\circ$, al fine di confermare un modello che potesse descrivere accuratamente l'andamento a fatica sotto influenza dell'assorbimento.

Lo studio ha previsto dei provini di composito da lasciare a temperatura ambiente (21°C e $\sim 48\%$ RH) e altri immersi in acqua distillata a 21°C per $90 \div 100h$ fino a saturazione. Metà dei provini immersi sono poi stati asciugati a 40°C per 48 ore; questi tre tipi di invecchiamento verranno denominati rispettivamente *Ambiente*, *Wet* e *Wet/Dry*.

Prima di effettuare il test di fatica è stato svolto un test di trazione per verificare i valori di tensione iniziale nel grafico S-N (a 0 cicli di carico, il punto iniziale per la curva di Wöhler). Come si può vedere in Figura 98 il massimo valore di tensione σ e del modulo elastico E si ottengono per i campioni con il condizionamento ambientale (campioni di riferimento), che mostrano anche valori di deformazione a rottura inferiori rispetto ai provini invecchiati.

Il condizionamento in ambiente umido (*Wet*), al contrario, porta ai valori minimi di tensione σ e di modulo elastico E rispetto ai provini asciutti (-11% per σ , -36% per E) per i test quasi-statici, risultati che confermano quanto descritto nel paragrafo 5.3.

I campioni *Wet* mostrano inoltre come previsto una deformazione a cedimento del valore doppio rispetto a quello del campione non invecchiato (circa $8,7\%$ rispetto a $4,4\%$), a causa dell'effetto plastificante dell'acqua sulla matrice polimerica e alla degradazione delle fibre.

Per quanto riguarda i campioni che hanno subito post-asciugatura (*Wet/Dry*), la Figura 98 mostra che il valore σ sia praticamente lo stesso di quello del campione *Wet*, dimostrando che la fase di asciugatura non influisca sulla resistenza di trazione a cedimento, ormai compromessa dal passaggio dell'umidità precedentemente assorbita.

Va notato, tuttavia, che i campioni *Wet/Dry* recuperano parzialmente i valori di rigidezza e deformazione a rottura dei provini non invecchiati (*Ambiente*). Questi risultati possono essere spiegati dai danni all'interfaccia fibra-matrice creati durante l'assorbimento e il desorbimento dell'acqua e dalla mancanza dell'effetto di rilassamento causato dalla presenza delle molecole d'acqua.

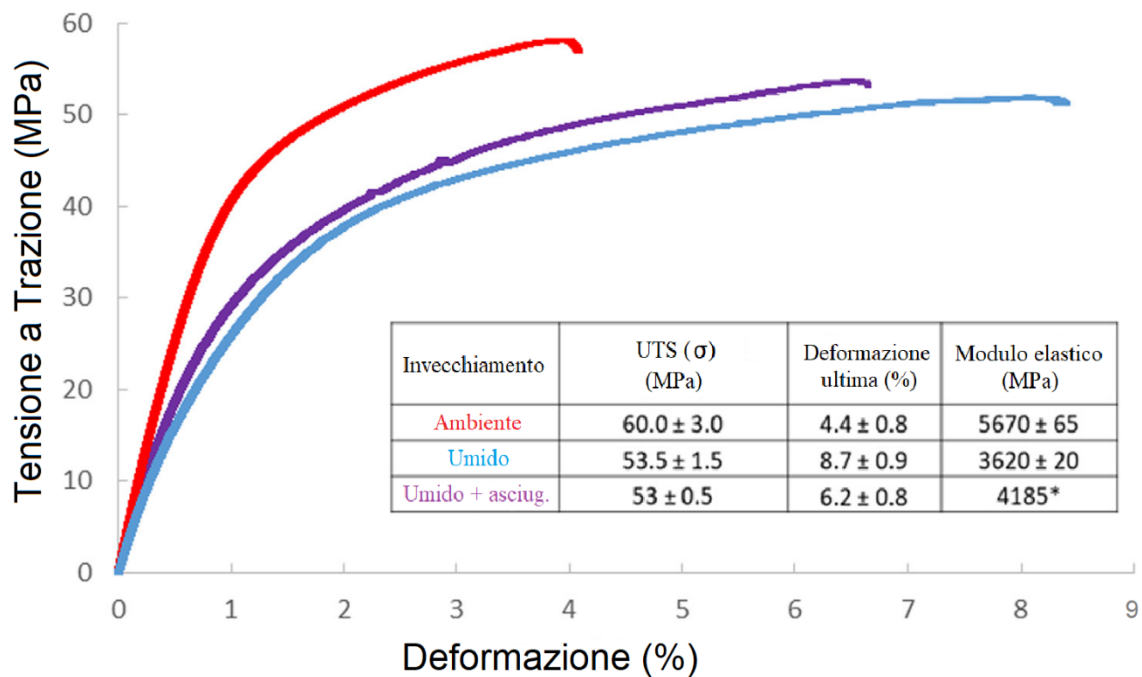


Figura 98: Test a trazione per campioni di Epossidica/Canapa non invecchiati, invecchiati per assorbimento di umidità e invecchiati con post-asciugatura.

È stato successivamente svolta un'analisi a fatica per carichi oscillanti a frequenza $f = 1\text{Hz}$, rateo $R = 0.01$ e tensione massima $\sigma = 0.6 UTS$, $\sigma = 0.75 UTS$ e $\sigma = 0.9 UTS$ per tutte le condizioni di invecchiamento.

Per tutti i campioni, come ovvio, si nota un peggioramento della vita a fatica all'aumentare della tensione massima applicata e dai risultati sui test quasi-statici la curva nel diagramma S-N del campione *Ambiente* partiva più in alto rispetto agli altri due campioni.

Per la predizione della vita a fatica a partire dai pochi dati sperimentali è stato scelto il modello descritto da Epaarachchi [101] nel suo studio su compositi plastici rinforzati con fibre di vetro, che permette di stimare la vita a fatica N_f con l'equazione (17):

$$N_f = \left[1 + \left(\frac{\sigma_u}{\sigma_{MAX}} - 1 \right) \frac{f^\beta}{\alpha(1-R)^{1.6-R|\sin\theta|}} \left(\frac{\sigma_u}{\sigma_{MAX}} \right)^{0.6-R|\sin\theta|} \right]^{\frac{1}{\beta}} \quad (17)$$

con:

N_f : numero di cicli di vita di fatica a cedimento;

σ_{MAX} : tensione massima;

σ_u : UTS (Tensione di rottura a trazione);

f : frequenza del test di fatica (1Hz in questo studio);

R: rateo di tensione (0.01 in questo studio);

θ : l'angolo più piccolo tra l'asse di carico e la direzione delle fibre (45° in questo studio);

α e β : due parametri specifici da determinare sperimentalmente.

Per il modello studiato è sufficiente una singola curva S-N, dati un determinato rateo di sollecitazione (R), frequenza di carico (f) e lay-up delle fibre (θ), per ricavare i parametri α e β incogniti. Questi ultimi due parametri sono stati quindi calcolati per ciascun tipo di invecchiamento.

Le linee continue nella Figura 99 rappresentano il modello di comportamento a fatica di Epaarachchi, mentre le linee tratteggiate indicano la sua dispersione, considerando la possibile variabilità della resistenza statica di partenza e dei dati raccolti sperimentalmente.

Il confronto tra le curve S-N sperimentali (tratteggiate) e quelle calcolate (continue) nelle Figura 99a,b,c evidenzia la capacità del modello di descrivere accuratamente il comportamento a fatica del composito nei diversi condizionamenti.

La Figura 99d mostra infine il confronto tra la durata delle vite a fatica calcolate per ciascun tipo di invecchiamento, insieme ai relativi parametri α e β .

È interessante notare che i campioni a condizioni *Ambiente* e *Wet/Dry* presentano gli stessi parametri materiali α e β , il che suggerisce che i due tipi di invecchiamento (se si considera l'invecchiamento in condizioni ambientali come tale, anche se ovviamente meno impattante) comportino una simile sensibilità alla fatica.

La differenza nel comportamento complessivo a fatica tra queste due condizioni deriva infatti principalmente dal decremento del 10% nel valore di σ_u (data dal deterioramento delle proprietà statiche), come si può osservare dall'andamento molto simile delle rispettive curve nel diagramma di Wöhler.

Al contrario, per i campioni sottoposti a invecchiamento *Wet* sono stati determinati parametri α e β diversi. Questo tipo di invecchiamento conferisce infatti una resistenza a fatica maggiore rispetto agli altri due e i risultati mostrano che sebbene per un alto valore di σ_{MAX} la durata a fatica sia maggiore con il condizionamento *Ambiente* rispetto a *Wet* o *Wet/Dry*, per un basso valore di σ_{MAX} la durata a fatica è sorprendentemente più lunga per il condizionamento *Wet* rispetto a quelli *Ambiente* o *Wet/Dry*, come mostrato anche nello studio precedente su compositi in fibra di Sisal.

Nel presente studio si dimostra infine che l'invecchiamento *Wet/Dry* presenta un comportamento peculiare come già anticipato: la sensibilità alla fatica è la stessa dei campioni *Ambiente* (perché non essendoci più umidità intrappolata all'interno del composito, sebbene sia più danneggiato internamente, non conserva le caratteristiche di plastificazione della matrice), ma la resistenza alla trazione è la stessa dei campioni *Wet* (perché i danni provocati alle proprietà meccaniche statiche dall'assorbimento e desorbimento dell'acqua sono irreversibili).

Tutti i test evidenziano come i campioni *Wet/Dry* si comportino come dei campioni *Ambiente* che abbiano subito un pre-danneggiamento, mostrando i danni maggiori all'interfaccia fibra-matrice per i tre.

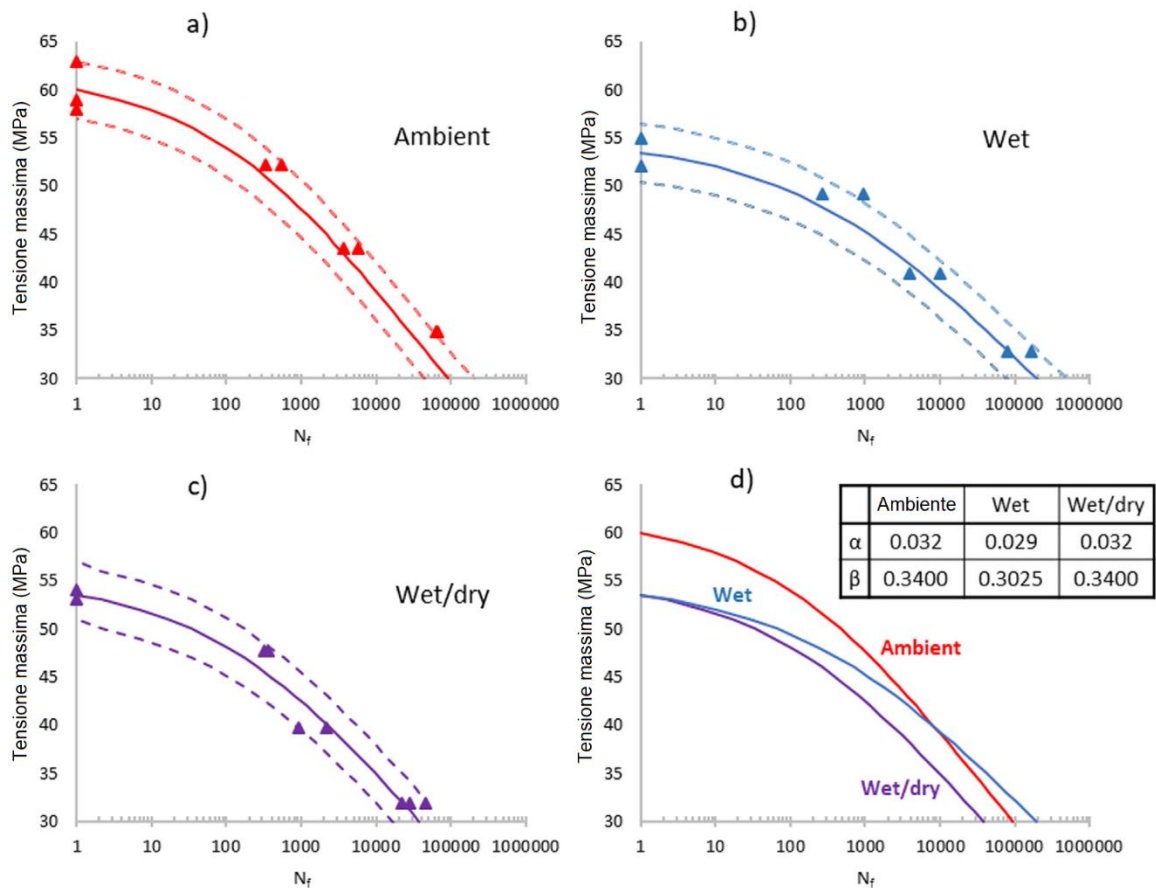


Figura 99: Influenza sulla vita a fatica dell'invecchiamento di compositi di Canapa/Epossidica: (a) Ambiente, (b) Umido, (c) Umido+Asciugatura e (d) le diverse curve del modello Epaarachchi e i parametri α e β associati. [100]

Sebbene l'argomento sia di estrema importanza a livello progettuale, solo negli ultimi decenni la necessità di spostarsi maggiormente su un mercato ecosostenibile ha portato l'attenzione del mondo scientifico sullo studio dei compositi green. Per questo la disponibilità di articoli in letteratura riguardanti il comportamento a fatica di questi ultimi è molto limitato e ulteriori ricerche sono necessarie in merito.

CONCLUSIONI

In questa tesi sono state descritte le generalità dei materiali compositi, soffermandosi sulle differenze tra fibre di rinforzo sintetiche e naturali, evidenziando i vantaggi di queste ultime sulle prime, ma anche i rispettivi limiti in termini di prestazioni meccaniche.

Si evince dai numerosi dati riportati come le fibre naturali possano offrire impatti ambientali notevolmente inferiori rispetto alle controparti sintetiche, a discapito di peggiori resistenze a trazione, flessione e modulo elastico e una forte tendenza all'assorbimento di umidità esterna.

Sono presentate quindi le soluzioni più comunemente applicate per attenuare le differenze prestazionali tra fibre vegetali e sintetiche: i trattamenti superficiali. Di questi vengono analizzati i risultati dei trattamenti principali sia relativamente alle prestazioni in test quasi-statici, sia in relazione al miglioramento della vita a fatica e dell'assorbimento di umidità, riscontrando miglioramenti significativi in ognuno di essi. Sono presenti studi con risultati discrepanti riguardo ai benefici dati dal trattamento alcalino, riguardo ai quali è stata suggerita un'ipotesi di spiegazione legata alla percentuale ottimale di soluzione utilizzata per i trattamenti, che se ecceduta può causare danni gravi alla superficie fibrosa.

È stata successivamente svolta un'approfondita analisi sulle proprietà quasi-statiche dei materiali compositi rinforzati con fibre vegetali al fine di comprenderne l'effettiva applicabilità in ambiti pratici come sostituzione maggiormente eco-sostenibile ai compositi sintetiche, con risultati promettenti specialmente per compositi rinforzati con fibre pre-trattate alcalinamente o con agenti di accoppiamento, per applicazioni che richiedano prestazioni moderate (per altissime prestazioni i compositi in fibre sintetiche si confermano ancora non sostituibili).

Una soluzione proposta per poter giungere ad un compromesso tra eco-sostenibilità ed elevate prestazioni è rappresentata dai compositi ibridi vegetale/sintetico, di cui si è discussa la superiorità prestazionale nei confronti dei compositi in rinforzo puramente naturale.

Lo studio ha poi spostato l'attenzione sui meccanismi di assorbimento di umidità dei compositi con rinforzo vegetale e sull'influenza di tale caratteristica sul degradamento delle loro proprietà meccaniche e a fatica.

Si è riscontrato come questa tematica sia di primaria importanza nella progettazione di componenti in materiale composito, specialmente se rinforzato con fibre altamente idrofile come quelle vegetali, osservando al crescere della percentuale di rinforzo vegetale un aumento del coefficiente di diffusività, per il quale sono stati delineati modelli per la stima tratti da studi presenti in letteratura.

I danni provocati dall'assorbimento di umidità alle prestazioni quasi-statiche e a fatica sono risultati notevoli, ma attenuabili ancora una volta grazie all'applicazione di pre-trattamenti alle fibre.

Riguardo la degradazione della vita a fatica si osserva un miglioramento nei compositi rinforzati con fibre naturali che abbiano subito invecchiamento per assorbimento di umidità, indicandone un rallentamento giustificato dal rilassamento matriciale causato dalle molecole d'acqua e dal loro effetto plastificante.

Dato l'impatto dell'assorbimento di umidità sulla capacità dei compositi rinforzati con fibre vegetali di soddisfare requisiti strutturali, è stata infine svolta una meta-analisi da numerosi studi in letteratura sulla variazione del coefficiente di diffusività e della capacità di assorbimento di umidità esterna a diverse condizioni ambientali, tra le quali immersione in acqua distillata o acqua marina, esposizione ad ambiente con umidità variabile ed esposizione a temperature variabili da elevata ad ambiente e sotto-zero. Di particolare interesse è osservare che per queste ultime temperature i valori di umidità assorbita dai compositi rinforzati con fibre vegetali siano molto inferiori rispetto agli altri condizionamenti studiati, indicandone un'eventuale predisposizione per applicazioni in ambienti rigidi.

Studi riguardo a cicli di gelo e disgelo successivi suggeriscono, tuttavia, un degrado della capacità di resistenza all'assorbimento. L'uso di fibre ibride e trattamenti innovativi potrebbe quindi rappresentare un'area di interesse per migliorare la resistenza a fatica dei compositi con rinforzo vegetale in ambienti estremi.

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- [1] Rachid Hsissou, Rajaa Seghiri, Zakaria Benzekri, Miloudi Hilali, Mohamed Rafik, Ahmed Elharfi, (2021). *Polymer composite materials: A comprehensive review*. Composite Structures: Volume 262.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>
- [2] Donati L. , (2021). slides *Materiali Compositi* del corso di Tecnologie Speciali LM, Università degli studi di Bologna.
- [3] William D. Callister, (1999). *Material Science and Engineering: An Introduction*. Wiley Loose-Leaf Print Edition.
- [5] Egbo, Munonyedi, (2021). *A fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering*. Journal of King Saud University - Engineering Sciences. Volume 33, Issue 8, Pag. 557-568.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.07.007>
- [6] <https://cla.unibas.it/contents/instance1/files/document/3734MaterialiInnovat.pdf>
- [7] Chawla, K., (2019). *Composite Materials: Science and Engineering*. Springer.
DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-28983-6>
- [8] Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright, (1989). *The science and engineering of materials*, 6th ed. . CENGAGE Learning.
- [9] <https://www.prnewswire.com/news-releases/e-glass-fiber-market-demand-to-cross-usd-12-billion-by-2025-global-market-insights-inc-300885490.html>
- [10] <https://www.statista.com/statistics/380543/production-capacity-of-top-carbon-fiber-manufacturers/>
- [11] S. Das, J. Warren, D. West, S.M. Schexnayder, (2016). *Global Carbon Fiber Composites SupplyChain Competitiveness Analysis*. Pag. 4-18
- [12] Fitzer, Erich & Foley, Andrew & Frohs, Wilhelm & Hauke, Tilo & Heine, Michael & Jäger, Hubert & Sitter, Sandra, (2008). *Carbon Fibers - Fibers, 5. Synthetic Inorganic*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Ullmann's Fibers, Vol.1, Pag. 291-314. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim.
DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.o11_o04
- [13] <https://web.archive.org/web/20080126080415/http://acswebcontent.acs.org/landmarks/landmarks/carbon/car3.html>
- [14] E.C. Botelho, Ł Figiel, M.C. Rezende, B. Lauke, (2003). *Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites*. Composites Science and Technology, Volume 63, Issue 13, Pag. 1843-1855,
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00119-2](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00119-2)
- [15] Gholampour, Ali & Ozbakkaloglu, Togay, (2020). *A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications*. Journal of Materials Science. Pag. 1-64.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03990-y>

- [16] Omar Faruk, Andrzej K. Bledzki, Hans-Peter Fink, Mohini Sain, (2012). *Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010*. Progress in Polymer Science, Volume 37, Issue 11, Pag. 1552-1596, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>
- [17] Aziz SH, Ansell MP, (2004). *The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: part 1–polyester resin matrix*. Composites Science and Technology, Volume 64, Issue 9, Pag. 1219-1230, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2003.10.001>
- [18] Suardana, Ngakan & Piao, Yingjun & Lim, Jae Kyoo & Indonesia, Bali. (2011). *Mechanical properties of HEMP fibers and HEMP/PP composites: Effects of chemical surface treatment*. Materials Physics and Mechanics, Pag. 1-8
- [19] Bledzki, Andrzej & Al-Mamun, Dr. Abdullah & Lucka-Gabor, M.M. & Gutowski, Voytek. (2008). *The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites*. eXPRESS Polymer Letters. Vol. 2. Pag. 413-422. DOI: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.50>
- [20] Ku H, Wang H, Pattarachaiyakoo N, Trada M, (2011). *A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites*. Composites Part B: Engineering, Volume 42, Issue 4, Pag. 856-873, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.010>
- [21] Byoung-Ho Lee, Hyun-Joong Kim, and Woong-Ryeol Yu, (2009). *Fabrication of Long and Discontinuous Natural Fiber Reinforced Polypropylene Biocomposites and Their Mechanical Properties*. Fibers and Polymers, Vol. 10, Pag. 83-90, DOI: <https://doi.org/10.1007/s12221-009-0083-z>
- [22] B. Vijaya Ramnath, S. Junaid Kokan, R. Niranjana Raja, R. Sathyanarayanan, C. Elanchezhian, A. Rajendra Prasad, V.M. Manickavasagam, (2013). *Evaluation of mechanical properties of abaca–jute–glass fibre reinforced*. Materials & Design, Volume 51, Pag. 357-366, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.03.102>
- [23] Plackett D, Logstrup Andersen T, Batsberg Pedersen W, Nielsen L., (2003). *Biodegradable composites based on i-poly lactide and jute fibres*. Composites Science and Technology, Volume 63, Issue 9, Pag. 1287-1296, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00100-3](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00100-3)
- [24] Kumar, Asheesh & Srivastava, Anshuman. (2017). *Preparation and Mechanical Properties of Jute Fiber Reinforced Epoxy Composites*. Industrial Engineering & Management. Vol. 06. DOI: <https://doi.org/10.4172/2169-0316.1000234>
- [25] Marilyn L. Minus and Satish Kumar, (2005). *The Processing, Properties, and Structure of Carbon Fibers*. JOM, Volume 57, Pag. 52–58. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-005-0217-8>
- [26] Vitorino Luisa & Oréfice Rodrigo. (2017). *Layer-by-Layer technique employed to construct multitask interfaces in polymer composites*. Polímeros. Vol. 27. Pag. 330-338. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.15616>
- [27] <https://textilelearner.net/glass-fiber-types-properties/>

- [28] El-wazery, Assoc. Prof. Dr. M. S. & EL-Elamy, M.I. & Zoalfakar, Said. (2017). *Mechanical properties of glass fiber reinforced polyester composites*. International Journal of Applied Science and Engineering. Vol.14, Pag. 121-131.
- [29] S.-Y. Fu, B. Lauke, E. Mäder, C.-Y. Yue, X. Hu, (2000). *Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 31, Issue 10, Pag. 1117-1125, DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00068-3)
- [30] Genc, Garip & Hafidi, Ali & Gning, Papa-Birame. (2012). *Comparison of the mechanical properties of flax and glass fiber composite materials*. Journal of Vibroengineering. Vol. 14. Pag. 572-581.
- [31] J.M.F.A. Blanchard, A.J. Sobey, (2019). *Comparative design of E-glass and flax structures based on reliability*. Composite Structures, Volume 225, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111037>
- [32] ASM International. *ASM Handbook, Volume 19: Fatigue and Fracture*, (1996).
- [33] ASM International. *ASM Handbook, Volume 21: Composites*, (2001).
- [34] ASM International. *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys, chapter 14: Fatigue*, (2008).
- [35] B. Zuccarello. *Progettazione meccanica con materiali non convenzionali, capitolo 9: La fatica nei compositi*. <https://imechanica.org/files/Cap9.pdf>
- [36] Rachid Dris, Johnny Gasperi, Mohamed Saad, Cécile Mirande, Bruno Tassin, (2016). *Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment?*, Marine Pollution Bulletin, Volume 104, Issues 1–2, Pag. 290-293, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.006>
- [37] Sarasini F., Tirillò J., D'Altilia S., Valente T., Santulli C., Touchard F., Chocinski-Arnault L., Mellier D., Lampani L., Gaudenzi P, (2016). *Damage tolerance of carbon/flax hybrid composites subjected to low velocity impact*. Composites Part B: Engineering, Volume 91, Pag. 144-153, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.01.050>
- [38] Zhang J., Chaisombat K., He S., Wang C.H, (2012). *Hybrid composite laminates reinforced with glass/carbon woven fabrics for lightweight load bearing structures*. Materials & Design (1980-2015), Volume 36, Pag. 75-80, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.11.006>
- [39] Islam, Md Zahirul & Amiri, Ali & Ulven, Chad. (2021). *Fatigue Behavior Comparison of Inter-Ply and Intra-Ply Hybrid Flax-Carbon Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites*. Journal of Composites Science. Vol. 5, Art. 184. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs5070184>
- [40] Derbali, Imed & Terekhina, S. & Guillaumat, Laurent & Ouagne, Pierre. (2019). *Rapid manufacturing of woven comingled flax/polypropylene composite structures*. International Journal of Material Forming. Vol.12. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12289-018-01464-1>

[41] Thomas Jeannin, Xavier Gabrion, Emmanuel Ramasso, Vincent Placet, (2009). *About the fatigue endurance of unidirectional flax-epoxy composite laminates*. Composites Part B: Engineering, Volume 165, Pages 690-701.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.02.009>

[42] Montesano, John & Fawaz, Zouheir & Bougherara, Habiba. (2013). *Use of infrared thermography to investigate the fatigue behavior of a carbon fiber reinforced polymer composite*. Composite Structures. Vol.97. Pag. 76–83.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2012.09.046>

[43] Islam, Md Zahirul & Ulven, Chad. (2020). *A thermographic and energy based approach to define high cycle fatigue strength of flax fiber reinforced thermoset composites*. Composites Science and Technology. Vol. 196.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108233>

[44] Dhar Malingam, Sivakumar & Ng, Lin Feng & Lau, S. & Lim, K.. (2018). *Fatigue Life Behaviour of Glass/Kenaf Woven-Ply Polymer Hybrid Biocomposites*. Journal of Polymers and the Environment. Vol.26. Pag.499-507.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0970-0>

[45] O. Konur, F.L. Matthews, (1989). *Effect of the properties of the constituents on the fatigue performance of composites: a review*. Composites, Volume 20, Issue 4, Pages 317-328.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(89\)90657-5](https://doi.org/10.1016/0010-4361(89)90657-5)

[46] Jones, C. J., Dickson, R. F., Adam, T., Reiter, H., & Harris, B, (1984). *The Environmental Fatigue Behaviour of Reinforced Plastics*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, Vol. 396(1811), Pag.315–338.

[47] Rui Guo, Chenggao Li, Yanzhao Niu, Guijun Xian, (2022). *The fatigue performances of carbon fiber reinforced polymer composites - A review*. Journal of Materials Research and Technology, Volume 21, Pag. 4773-4789,

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.053>

[48] Curtis PT., (1987). *An investigation of tensile fatigue behavior of carbon fibre composite laminates*. ICCM, Vol. 6, Pag. 54-64.

[49] Brunbauer J, Pinter G., (2015). *Effects of mean stress and fibre volume content on the fatigue-induced damage mechanisms in CFRP*. International Journal of Fatigue, Volume 75, Pages 28-38.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2015.01.014>

[50] Behera A, Dupare P, Thawre M, Ballal A., (2020). *Effects of hygrothermal aging and fiber orientations on constant amplitude fatigue properties of CFRP multidirectional composite laminates*. International Journal of Fatigue, Volume 136, Art. 105590,

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.105590>

[51] Chaves Garcia, Maria Camila & Castro, Dayal & Comas, Alberto. (2024). *Uniaxial fatigue study of a natural-based bio-composite material reinforced with fique natural fibers*. Frattura ed Integrità Strutturale. Vol.18. Pag.94-108.

DOI: <https://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.68.06>

[52] G. Petrucci. Slides del corso Costruzione di Macchine presso Università di Palermo, Capitolo 19. Fatica Oligociclica.

- [53] Feng, N. L., Malingam, S. D., Jenal, R., Mustafa, Z., & Subramonian, S., (2020). *A review of the tensile and fatigue responses of cellulosic fibre-reinforced polymer composites*. Mechanics of Advanced Materials and Structures, Vol.27, Pag.645–660.
DOI: <https://doi.org/10.1080/15376494.2018.1489086>
- [54] Darshil U. Shah, Peter J. Schubel, Mike J. Clifford, Peter Licence, (2013). *Fatigue life evaluation of aligned plant fibre composites through S–N curves and constant-life diagrams*. Composites Science and Technology, Volume 74, Pag. 139-149,
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.10.015>
- [55] Shah, Darshil & Schubel, Peter & Clifford, Mike & Licence, Peter. (2012). *The tensile behavior of off-axis loaded plant fiber composites: An insight on the nonlinear stress-strain response*. Polymer Composites. Vol. 33. Pag. 1494-1504.
DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.22279>
- [56] Mandell J, Reed RM, Samborsky DD, Pan Q., (1993). *Fatigue performance of wind turbine blade composite materials*. SED-Vol.14, Wind Energy. ASME
- [57] Shaoxiong Liang, Papa-Birame Gning, Laurent Guillaumat, (2014). *Properties evolution of flax/epoxy composites under fatigue loading*. International Journal of Fatigue, Volume 63, Pag. 36-45.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2014.01.003>
- [58] Arnold N. Towo, Martin P. Ansell, (2007). *Fatigue of sisal fibre reinforced composites: Constant-life diagrams and hysteresis loop capture*. Composites Science and Technology, Volume 68, Issues 3–4, Pag. 915-924,
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.08.021>
- [59] Mansor, Muhd Ridzuan & Sapuan, S. & Zainudin, E. S. & A.A., Nuraini & A, Hambali. (2013). *Stiffness Prediction of Hybrid Kenaf/Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites using Rule of Mixtures (ROM) and Rule of Hybrid Mixtures (RoHM)*. Journal of Polymer Materials. Vol.30. Pag.321-334.
- [60] Abdullah, Abdul Hakim & Alias, Siti & Jenal, Norhisyam & Abdan, Khalina & Ali, Aidy. (2012). *Fatigue Behavior of Kenaf Fibre Reinforced Epoxy Composites*. Engineering Journal. Vol.16. pag. 106-113.
DOI: <https://doi.org/10.4186/ej.2012.16.5.105>
- [61] Wu Z, Wang X, Iwashita K, Sasaki T, Hamaguchi Y, (2010). *Tensile fatigue behaviour of FRP and hybrid FRP sheets*. Composites Part B: Engineering, Volume 41, Issue 5, Pag. 396-402.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.02.001>
- [62] Tran, Le Quan Ngoc & Yuan, X. & Bhattacharyya, D. & Fuentes, Carlos & Vuure, A.W & Verpoest, I.. (2015). *Fiber-matrix interfacial adhesion in natural fiber composites*. International Journal of Modern Physics B. Vol.29. Art.1540018.
DOI: <https://doi.org/10.1142/S0217979215400184>
- [63] Mohammed Mohammed, Anwar Ja'afar Mohamad Jawad, Aeshah M. Mohammed, Jawad K. Olewi, Tijjani Adam, Azlin F. Osman, Omar S. Dahham, Bashir O. Betar, Subash C.B. Gopinath, Mustafa Jaafar , (2023). *Challenges and advancement in water absorption of natural fiber-reinforced polymer composites*. Polymer Testing, Volume 124, Art. 108083,
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108083>

- [64] Ardebili, Haleh & Wong, E.H. & Pecht, Michael. (2003). *Hygroscopic Swelling and Sorption Characteristics of Epoxy Molding Compounds Used in Electronic Packaging*. Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies Vol. 26. Pag. 206 - 214.
DOI: <https://doi.org/10.1109/TCAPT.2002.806172>
- [65] W. Wang, M. Sain, P.A. Cooper, (2006). *Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites*. Composites Science and Technology, Volume 66, Issues 3–4, Pages 379-386,
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.07.027>
- [66] Dhakal, Hom & Zhang, ZY & Richardson, Mel. (2007). *Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites*. Composites Science and Technology. Vol. 67. Pag. 1674-1683.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.06.019>
- [67] Yousif, B. F., Orupabo, C., & Azwa, Z. N. (2012). *Characteristics of Kenaf Fiber Immersed in Different Solutions*. Journal of Natural Fibers, Vol. 9(4), Pag. 207–218.
DOI: <https://doi.org/10.1080/15440478.2012.733149>
- [68] Panthapulakkal, S. and Sain, M. (2007), *Injection-molded short hemp fiber/glass fiber-reinforced polypropylene hybrid composites—Mechanical, water absorption and thermal properties*. J. Appl. Polym. Sci., Vol.103. Pag.2432-2441.
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.25486>
- [69] Ababayehu Abdela, Maxim Vandaele, Sam Haenen, Bart Buffel, Belete Sirahbizu, Frederik Desplentere, (2023). *Moisture Absorption Characteristics and Subsequent Mechanical Property Loss of Enset–PLA Composites*. J. Compos. Sci., Vol. 7, Art.382.
DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs7090382>
- [70] Li-Rong Bao, Albert F. Yee, Charles Y.-C. Lee, (2001). *Moisture absorption and hygrothermal aging in a bismaleimide resin*. Polymer, Volume 42, Issue 17, Pag. 7327-7333,
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00238-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00238-5)
- [71] Crank J., (1957). *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press
- [72] N.E. Marcovich, M.M. Reboredo, M.I. Aranguren, (1999). *Moisture diffusion in polyester–woodflour composites*. Polymer, Volume 40, Issue 26, Pag. 7313-7320,
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00093-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00093-2)
- [73] OGAH, Ogah & Madu, Izuchukwu & Timothy, Ukeme & Olivia, Nkechinyere & Ikelle, Ikelle. (2024). *Characterization of Water Absorption, Thickness Swelling and Diffusion Coefficient of Natural Fiber/Epoxy Bio-Composites for Applications in Aquatic Environment*. Journal of Applied Physical Science International. Vol.16. Pag.1-10.
DOI: <https://doi.org/10.56557/JAPSI/2024/v16i18579>
- [74] Tajvidi, M., Najafi, S.K. and Moteei, N. (2006), *Long-term water uptake behavior of natural fiber/polypropylene composites*. J. Appl. Polym. Sci., Vol.99. Pag. 2199-2203
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.21892>
- [75] Aggarwal, Pankaj & Raghu, N. & Kale, Amey & Vani, C. & Chauhan, Shakti. (2015). *Moisture adsorption and absorption behaviour of bio-fiber filled thermoplastic composites*. Journal of the Indian Academy of Wood Science. Vol.12.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s13196-015-0151-5>

- [76] Delphin Pantaloni, Alessia Melelli, Darshil U. Shah , Christophe Baley , Alain Bourmaud, (2022). *Influence of water ageing on the mechanical properties of flax/PLA non-woven composites*. Polymer Degradation and Stability, Volume 200, Art.109957, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109957>
- [77] Li, Xue & Tabil, Lope & Panigrahi, Satyanarayan. (2007). *Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review*. Journal of Polymers and the Environment. Vol.15. Pag.25-33. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>
- [78] Adane Dagnaw Gudayu, Leif Steuernagel, Dieter Meiners, Rotich Gideon, (2020). *Effect of surface treatment on moisture absorption, thermal, and mechanical properties of sisal fiber*. Journal of Industrial Textiles. Vol. 51, Pag. 2853-2873. DOI: <https://doi.org/10.1177/1528083720924774>
- [79] Siakeng, Ramengmawii & Jawaid, Mohammad & Asim, Mohammad & Saba, Naheed & M R, Sanjay & Siengchin, Suchart & Fouad, Hassan. (2020). *Alkali treated coir/pineapple leaf fibres reinforced PLA hybrid composites: Evaluation of mechanical, morphological, thermal and physical properties*. Express Polymer Letters. Vol. 14. Pag.717-730. DOI: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.59>
- [80] Gunti Rajesh, A.V.Ratna Prasad, A V S S K S Gupta, (2018). *Water Absorption Characteristics of Successive Alkali Treated Jute/Polylactic Acid Composites*. Materials Today: Proceedings, Volume 5, Issue 11, Part 3, Pag. 24414-24421, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.237>
- [81] Shoma Maruyama, Hitoshi Takagi, Antonio N. Nakagaito, 2019. Tokushima University, Japan. *Influence of silane treatment on water absorption and mechanical properties of PLA/short bamboo fiber-reinforced green composites*. Materials and Contact Characterisation IX, Vol. 124. Pag. 101-107.
- [82] Mohammad Asim, Mohd T. Paridah, M. Chandrasekar, Rao M. Shahroze, Mohammad Jawaid, Mohammed Nasir, Ramengmawii Siakeng, (2020). *Thermal stability of natural fibers and their polymer composites*. Iran Polymers Journal, Vol.29, Pag. 625–648. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13726-020-00824-6>
- [83] Bishnoi, Dimple & Singh, G.P. & Mangal, R.. (2023). *A comprehensive review of natural fiber reinforced composite and their modern application*. Materials Today: Proceedings. Vol. 92. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.745>
- [84] F.X. Espinach, S. Boufi, M. Delgado-Aguilar, F. Julián, P. Mutjé, J.A. Méndez, (2018). *Composites from poly(lactic acid) and bleached chemical fibres: Thermal properties*. Composites Part B: Engineering, Volume 134, Pag. 169-176, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.09.055>
- [85] Alvarez, V., Rodriguez, E. & Vázquez, A., (2006). *Thermal degradation and decomposition of jute/vinylester composites*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol.85, Pag. 383–389. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7102-0>
- [86] Saikia, D., (2010). *Studies of Water Absorption Behavior of Plant Fibers at Different Temperatures*. International Journal of Thermophysics, Vol.31, Pag. 1020–1026 DOI: <https://doi.org/10.1007/s10765-010-0774-0>

- [87] Fotouh A, Wolodko J, Lipsett M., (2015). *Isotherm moisture absorption kinetics in natural-fiber-reinforced polymer under immersion conditions*. Journal of Composite Materials, Vol.49(11). Pag. 1301-1314.
DOI: <https://doi.org/10.1177/0021998314533366>
- [88] Retegi, A., Arbelaiz, A., Alvarez, P., Llano-Ponte, R., Labidi, J. and Mondragon, I. (2006), *Effects of hygrothermal ageing on mechanical properties of flax pulps and their polypropylene matrix composites*. Journal of Applied Polymer Science, Vol.102. Pag. 3438-3445.
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.24331>.
- [89] Deo, Chittaranjan & Acharya, s.K.. (2010). *Effect of Moisture Absorption on Mechanical Properties of Chopped Natural Fiber Reinforced Epoxy Composite*. Journal of Reinforced Plastics and Composites - J REINF PLAST COMPOSITE. Vol.29. Pag.2513-2521.
DOI: <https://doi.org/10.1177/0731684409353352>
- [90] Davies, Peter & Mazéas, F. & CASARI, Pascal. (2001). *Sea Water Aging of Glass Reinforced Composites: Shear Behaviour and Damage Modelling*. Journal of Composite Materials. Vol.35. Pag.1343-1372.
DOI: <https://doi.org/10.1177/002199801772662550>
- [91] Shen C-H, Springer GS., (1976). Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. *Journal of Composite Materials*. Vol. 10(1). Pag. 2-20.
DOI: <https://doi.org/10.1177/002199837601000101>
- [92] Bera T, Mohanta N, Prakash V, Pradhan S, Acharya SK., (2019). *Moisture absorption and thickness swelling behaviour of luffa fibre/epoxy composite*. Journal of Reinforced Plastics and Composites. Vol. 38(19-20). Pag. 923-937.
DOI: <https://doi.org/10.1177/0731684419856703>
- [93] Ayensu, A. (2000). *Interfacial debonding of natural fibre reinforced composites*. Quart Sci Vision. Vol.6.
- [94] G., Sakthi Balan & Sakthivel, Aravind. (2023). *Impact of Freeze–Thaw Cycles on the Mechanical Performance of Palm Seed Powder-Modified Flax-Fibre Reinforced Polymer Composites*. Journal of Polymers and the Environment.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02961-4>.
- [95] Peng Zhanga, Folker H. Wittmanna, Michael Vogel, Harald S. Müller, Tiejun Zhao, (2017). *Influence of freeze-thaw cycles on capillary absorption and chloride penetration into concrete*. Cement and Concrete Research, Volume 100, Pag. 60-67,
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.018>
- [96] Pai, Yogeeshha & K, Dayananda & Kini, M.. (2022). *Experimental investigations on the moisture absorption and mechanical behaviour of basalt-aramid/epoxy hybrid interply composites under different ageing environments*. Cogent Engineering. Vol. 9.
DOI: <https://doi.org/10.1080/23311916.2022.2080354>
- [97] Mohamed Habibia, Luc Laperrière, Hojjat Mahi Hassanabadi, (2019). *Effect of moisture absorption and temperature on quasi-static and fatigue behavior of nonwoven flax epoxy composite*. Composites Part B: Engineering, Volume 166, Pages 31-40,
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.131>

- [98] Mateus da Silva Batista, Lincoln Araujo Teixeira, Sandra Maria da Luz, (2023). *Hygrothermal exposure and residual strength after cyclic loading on epoxy composites reinforced with sisal fibers*. Polymer Testing, Volume 127, Art.108192, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108192>
- [99] J.A.M. Ferreira, L.P. Borrego, J.D.M. Costa, C. Capela, (2013). *Fatigue behaviour of nanoclay reinforced epoxy resin composites*. Composites Part B: Engineering, Volume 52, Pages 286-291, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.04.003>
- [100] R. Barbière, F. Touchard, L. Chocinski-Arnault, D. Mellier, (2020). *Influence of moisture and drying on fatigue damage mechanisms in a woven hemp/epoxy composite: Acoustic emission and micro-CT analysis*. International Journal of Fatigue, Volume 136, Art. 105593, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.105593>
- [101] Jayantha A. Epaarachchi, Philip D. Clausen, (2003). *An empirical model for fatigue behavior prediction of glass fibre-reinforced plastic composites for various stress ratios and test frequencies*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 34, Issue 4, Pages 313-326, DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00052-6](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00052-6)
- [102] M. Mejri, L. Toubal, J.C. Cuillière, V. François, (2018). *Hygrothermal aging effects on mechanical and fatigue behaviors of a shortnatural- fiber-reinforced composite*. International Journal of Fatigue, Volume 108, Pages 96-108, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2017.11.004>
- [103] George B. Kauffman, (1993). *Rayon: The first semi-synthetic fiber product.*, Journal of Chemical Education. Vol. 70, Issue 11. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed070p887>
- [104] Anna Rudawska, Elz'bieta Jacniacka, (2009). *Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method*. International Journal of Adhesion and Adhesives, Volume 29, Issue 4, Pages 451-457, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2008.09.008>
- [105] Seisa, Keolebogile & Chinnasamy, Vivekanandhan & Ude, Albert. (2022). *Surface Treatments of Natural Fibres in Fibre Reinforced Composites: A Review*. Fibres & Textiles in Eastern Europe. Vol.151. Pag.82-89. DOI: <https://doi.org/10.2478/ftce-2022-0011>
- [106] T. H. Shubhra, Quazi & Alam, A.K.M.M. & Quaiyyum, M.A.. (2011). *Mechanical properties of polypropylene composites: a review*. Journal of Thermoplastic Composite Materials. Vol.26. Pag. 362-391. DOI: <https://doi.org/10.1177/0892705711428659>
- [107] Fuwa, M & Harris, B & Bunsell, A. (2001). *Acoustic emission during cyclic loading of carbon-fibre-reinforced plastics*. Journal of Physics D: Applied Physics. Vol.8. Art. 1460. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/8/13/007>
- [108] Johncock, P. and Tudgey, G.F. (1983), *Epoxy systems with improved water resistance, and the non-fickian behaviour of epoxy systems during water ageing*. British Polymer Journal, Vol. 15. Pag. 14-18. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.4980150105>

[109] Aggarwal PK, Chauhan S, Raghu N, Karmarkar S, Shashidhar G., (2013). *Mechanical properties of bio-fibers-reinforced high-density polyethylene composites: effect of coupling agents and bio-fillers*. Journal of Reinforced Plastics and Composites. Vol.32(22). Pag. 1722-1732.

DOI: <https://doi.org/10.1177/0731684413500545>

[110] Costa FH, d'Almeida JR., (1999). *Effect of water absorption on the mechanical properties of sisal and jute fiber composites*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 5, Pag. 1081-1094.

DOI: <https://doi.org/10.1080/03602559909351632>

[111] John Summerscales, Nilmini P.J. Dissanayake, Amandeep S. Virk, Wayne Hall, (2010). *A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 41, Issue 10, Pag. 1329-1335,

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.06.001>

[112] Thiruchitrambalam, M., Athijayamani, A., Sathiyamurthy, S., & Thaheer, A. S. A., 2010. *A Review on the Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites for the Development of Roselle Fiber-Reinforced Polyester Composite*. Journal of Natural Fibers, Vol.7(4), Pag. 307–323.

DOI: <https://doi.org/10.1080/15440478.2010.529299>

[113] Ahmad, F., Choi, H.S. and Park, M.K. (2015), *A Review: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties*. Macromol. Mater. Eng., Vol.300. Pag.10-24.

DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.201400089>

[114] <https://group.mercedes-benz.com/documents/sustainability/reports/mercedes-benz-sustainability-report-2023.pdf>

[115] Holbery, J., Houston, D. (2006). *Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications*. JOM Vol.58, Pag.80–86

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-006-0234-2>