

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

**Materiali polimerici per l'Additive Manufacturing: caratteristiche
dei precursori e prestazioni meccaniche dei prodotti**



Relatore

prof. Claudio Francesco Badini

Correlatori

dott. Vito Guido Lambertini

prof.ssa Elisa Padovano

Candidato

Danilo Lamberti

Dicembre 2018

Indice

1. Introduzione	1
2. Additive Manufacturing	3
2.1. Generico processo di AM	5
2.2. Vantaggi dell'AM	8
2.3. Tecnologie di AM	8
2.3.1. Selective Laser Sintering (SLS)	14
2.3.1.1. Sistema SLS	14
2.3.1.2. Meccanismo di consolidamento	16
2.3.1.3. Proprietà e requisiti dei materiali	17
2.3.1.4. Riciclo delle polveri	22
2.3.1.5. Influenza dei parametri di processo	23
2.3.2. Fused Deposition Modeling (FDM)	24
2.3.2.1. Sistema FDM	24
2.3.2.2. Proprietà e requisiti dei materiali	26
2.3.2.3. Influenza dei parametri di processo	27
3. Materiali e metodi	31
3.1. Materiali	31
3.1.1. Duraform GF	32
3.1.2. PA 3200 GF	32
3.1.3. ADSint PA12 GB 30	33
3.1.4. ADSint PA12	33
3.1.5. ABS M30	34
3.1.6. Performance ABS	35
3.2. Caratterizzazione dei materiali vergini	35
3.2.1. Caratterizzazione dimensionale e morfologica	35
3.2.1.1. Microscopia elettronica a scansione	35
3.2.1.2. Microscopia ottica	35
3.2.2. Caratterizzazione fisico-meccanica	36
3.2.2.1. Flowability	36
3.2.2.1. Tap Density	37
3.2.3. Caratterizzazione microstrutturale	38
3.2.3.1. X-Ray diffraction	38
3.2.3.2. Spettroscopia IR	39

3.2.4. Caratterizzazione termica	39
3.2.4.1. Calorimetria differenziale a scansione	39
3.2.4.2. Termogravimetria	40
3.2.4.3. Reometria	41
3.2.4.4. Melt Flow Index	41
3.3. Caratterizzazione meccanica dei manufatti	42
3.3.1. Geometria e modalità di crescita dei provini	42
3.3.1.1. Fabbricazione dei provini SLS	45
3.3.1.2. Fabbricazione dei provini FDM	46
3.3.2. Prove di trazione statiche	47
3.3.3. Prove di trazione dinamiche	47
4. Risultati sperimentali e discussione dei dati	49
4.1. Caratterizzazione dei materiali vergini	49
4.1.1. Caratterizzazione morfologica	49
4.1.2. Caratterizzazione dimensionale	52
4.1.3. Caratterizzazione fisico-meccanica	54
4.1.4. Caratterizzazione microstrutturale	57
4.1.5. Caratterizzazione termica	59
4.1.5.1. Calorimetria differenziale a scansione	59
4.1.5.2. Termogravimetria	66
4.1.5.3. Reometria	70
4.1.5.4. Melt flow index	72
4.2. Caratterizzazione meccanica dei manufatti	74
4.2.1. Prove di trazione statiche	74
4.2.2. Prove di trazione dinamiche	82
5. Conclusioni	91
Indice degli acronimi	95
Indice dei simboli	97
Bibliografia	99
Ringraziamenti	103

1. Introduzione

Il presente progetto di Tesi, nato nell'ambito della collaborazione tra FCA e Politecnico di Torino, è focalizzato sulle tecnologie di *Additive Manufacturing* che, nel corso degli ultimi, stanno assumendo una crescente importanza ed un ruolo di prim'ordine anche in molti contesti produttivi. Tali tecnologie, sviluppate preponderantemente nel corso degli ultimi 30 anni, oltre ad essere ad oggi ancora fortemente impiegate nell'ambito della prototipazione rapida, stanno velocemente venendo inserite anche nei settori produttivi delle maggiori aziende mondiali leader nella produzione su larga scala, con particolare riferimento ai campi dell'autotrazione e dell'aeronautica.

I benefici derivanti dall'utilizzo delle tecnologie di manifattura additiva sono innumerevoli e, con riferimento all'ambito produttivo industriale, rispondono perfettamente alla richiesta di continua riduzione di costi, tempi e scarti di produzione. Tramite l'utilizzo dell'*Additive Manufacturing* è infatti possibile produrre componenti altamente personalizzati passando direttamente dalla fase di modellazione 3D allo stadio di messa in forma, evitando così gli onerosi step di progettazione e assemblaggio di modelli, stampi e, in generale, di impianti propri delle tradizionali tecnologie di formatura. Inoltre, la possibilità di ottenere il prodotto di interesse in un unico step e senza la necessità di assemblaggio, da luogo all'opportunità di conseguire sensibili riduzioni di manodopera. Nel complesso, tali peculiarità sottolineano gli evidenti vantaggi economici conseguibili dall'utilizzo dell'AM per la produzione di componenti speciali ed in piccola serie: mentre le tecnologie di formatura tradizionali continuano a rivestire un ruolo di imprescindibile importanza nell'ambito della produzione in serie, i processi di manifattura additiva si stanno prepotentemente inserendo nei settori relativi la produzione di oggetti altamente personalizzati.

Lo scopo principale del presente lavoro di Tesi è stato quello di mettere a punto una metodologia di caratterizzazione dei materiali vergini destinati alle tecnologie di stampa SLS e FDM, per trovare poi una correlazione tra i risultati ottenuti da quest'ultima e le proprietà meccaniche dei materiali stampati. A tal proposito, all'interno del presente elaborato sarà dapprima presentata una sezione relativa allo stato dell'arte dei processi di AM e, in particolare, alle conoscenze ad oggi disponibili in merito alle caratteristiche ed ai requisiti delle materie prime, oltre che all'influenza dei parametri adottabili nei differenti processi di stampa. In secondo luogo, sarà invece illustrata una sezione recante i risultati sperimentali, conseguiti presso i laboratori del *Dipartimento di Scienza e Tecnologia Applicata (DISAT)* del Politecnico di Torino (sedi di Torino ed Alessandria) e del reparto *Polymers & Glass Smart Materials LAB* del Centro Ricerche Fiat (CRF).

La sezione di natura bibliografica, compresa all'interno del Capitolo 2, sarà articolata secondo due aspetti principali, quali l'introduzione al concetto di AM, con relativa descrizione dei vantaggi e delle principali tecniche odierne disponibili, e l'approfondimento delle peculiarità legate ai sistemi studiati nell'ambito del presente lavoro, ovvero le tecnologie di stampa SLS e FDM. In particolare, relativamente a quest'ultimo aspetto, saranno specificatamente trattati i fondamentali relativi ai processi considerati, con particolare enfasi sui principi di funzionamento e sulle proprietà richieste ai materiali processati.

Per quanto riguarda la sezione di natura sperimentale, essa sarà a sua volta suddivisa in due parti. Il Capitolo 3 sarà incentrato sull'illustrazione dei materiali, dei procedimenti e delle tecniche di caratterizzazione utilizzate, mentre nel Capitolo 4 saranno riportati e discussi i risultati conseguiti dal lavoro di caratterizzazione eseguito. Saranno presentati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione morfologica, dimensionale, fisico-meccanica, microstrutturale e termica condotta su due differenti materiali a matrice termoplastica che

trovano largo impiego nel settore dell'autoveicolo, quali l'ABS e la poliammide 12 caricata con rinforzante vetro. In particolare, per quanto riguarda i materiali per FDM sono stati studiati ABS M30 e Performance ABS, provenienti rispettivamente dai produttori Stratasys e TreeD Filaments, mentre per ciò che concerne i materiali in polvere per SLS si sono valutate le caratteristiche di Duraform GF, PA 3200 GF e ADSint PA12 GB 30, rispettivamente commercializzati da 3D Systems, EOS e Advanc3D. Relativamente agli stessi materiali saranno inoltre riportati e commentati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione meccanica dei provini stampati tramite FDM ed SLS. Più precisamente, per ognuno dei materiali considerati sono state stampate due differenti tipologie di provini, al fine di impiegare l'una per la caratterizzazione meccanica statica dei materiali, e l'altra per la valutazione della risposta meccanica a trazione dinamica.

Da ultimo, nel Capitolo 5 saranno esposte le conclusioni relative a questo lavoro di Tesi.

2. Additive Manufacturing

La definizione di *Additive Manufacturing* (AM) fa riferimento a tutte le tecnologie di formatura che si distinguono dai tradizionali processi produttivi dei materiali, quali ad esempio metodi di manifattura sottrattiva, operazioni di deformazione plastica o processi concernenti la fusione del materiale e la sua successiva formatura per colata in stampi di vario genere. La famiglia della manifattura additiva si contrappone a quella dei processi tradizionalmente impiegati poiché, dal punto di vista operativo, prevede che l'oggetto 3D venga formato per aggiunta di uno strato di materiale alla volta. Da tale considerazione deriva il motivo per cui spesso, in gergo, ci si riferisce all'AM con la denominazione *3D printing* o *stampa 3D* (Lingon et al., 2017).

Comparso per la prima volta sui mercati mondiali nel corso degli anni '80 con la commercializzazione della stereolitografia per mano dell'azienda statunitense 3D Systems, l'*Additive Manufacturing* è inizialmente emerso per la sua spiccata versatilità ed impiegabilità nel settore della prototipazione rapida, dimostrandosi una tecnologia di sostenuta importanza nell'ambito dei processi *computer assisted design* (CAD) (Gibson et al., 2010). Le tecnologie di AM permettono infatti la produzione di componenti dalle geometrie personalizzate a partire da materiali metallici, ceramici, polimerici e compositi in genere, senza necessitare di stampi od operazioni di manifattura sottrattiva, tipici delle tradizionali tecnologie di formatura (Lingon et al., 2017). Partendo da tali considerazioni, è semplice comprendere il motivo per il quale i processi di prototipazione messi a punto tramite l'utilizzo di tecniche di manifattura additiva, siano definiti "rapidi", e dunque annoverati nella sottocategoria del cosiddetto *Rapid Prototyping* (RP) (Gibson et al., 2010).

Analogamente a quanto accaduto nel mondo dell'informazione e della comunicazione con l'introduzione della stampa digitale 2D, il rapido sviluppo delle tecnologie di AM ed il potenziale degli stessi processi di stampa 3D fanno trasparire l'eventualità di un ruolo rivoluzionario della manifattura additiva nel futuro della messa in forma diretta di oggetti di vario genere. Si ritiene infatti che, oltre a trovare largo impiego nell'assodata funzione legata al settore della prototipazione, la famiglia dell'*Additive Manufacturing* stia attraversando un momento che vede un suo esponenziale inserimento anche a livello produttivo (Lingon et al., 2017). In particolare, mentre le tecnologie di formatura tradizionalmente conosciute continuano a detenere un'importanza di prim'ordine per ciò che concerne la produzione industriale in massa, i processi annoverati nella categoria dell'AM risultano ineguagliabili se riferiti a produzioni di piccola taglia, caratterizzate da importanti livelli di personalizzazione per rispondere a esigenze specifiche ed individuali.

La teoria secondo la quale il settore dell'*Additive Manufacturing* stia attraversando un periodo caratterizzato da un'esponenziale crescita, è ben documentato dalle evidenze relative l'impatto della manifattura additiva sul mondo dell'economia, come osservabile in Figura 2.1 e Figura 2.2.

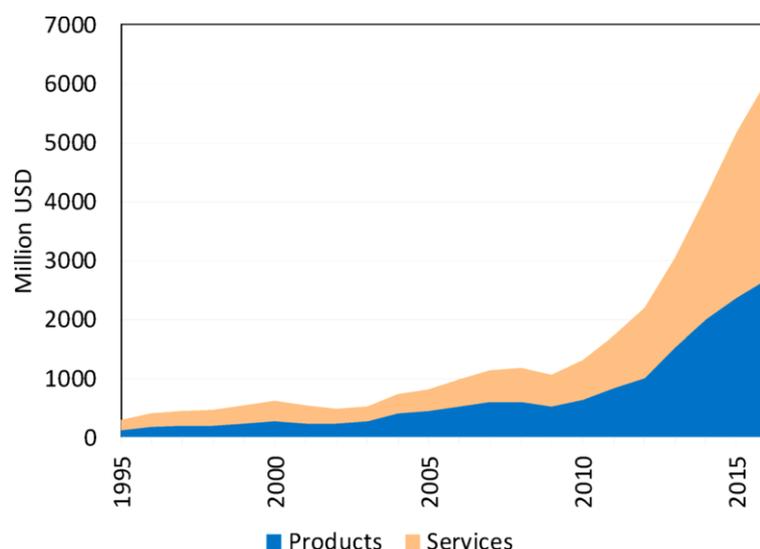


Figura 2.1. Ricavi mondiali provenienti da prodotti e servizi relativi l'AM tra il 1995 ed il 2016 (Lingon et al., 2017).

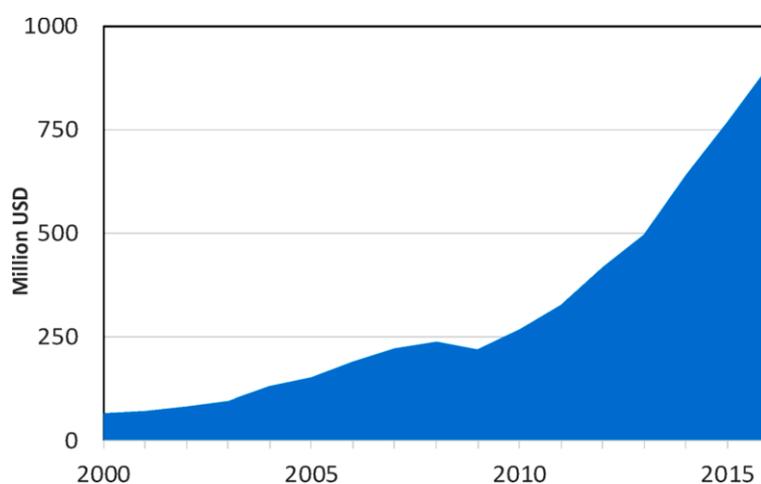


Figura 2.2. Ricavi mondiali provenienti dalla vendita di materiali per AM tra il 1995 ed il 2016 (Lingon et al., 2017).

Come evincibile dai trends relativi alla crescita economica dell'AM, il mondo della stampa 3D è stata oggetto di un sensibile aumento nelle richieste di prodotti e servizi a partire dalla fine della crisi economica del 2008 (Lingon et al., 2017). In particolare, tale impennata degli introiti è legata al crescente interesse nei confronti delle attività relative l'AM da parte del mondo dell'industria manifatturiera, soprattutto per ciò che riguarda i settori dell'aerospazio, dell'energia, dell'autotrazione, dei beni di consumo e del medicale. Analogamente, i dati relativi alle vendite di materiali mostrano un altrettanto importante crescita del mercato dell'AM, con un valore di introiti superiore a 900 milioni di dollari nel 2016. Di questi, circa 350 milioni sono relativi le vendite di materiali fotopolimerici, 127 milioni provengono dalla commercializzazione di polveri metalliche, 225 milioni da polveri polimeriche ed il rimanente da fili, a loro volta di natura polimerica (Lingon et al., 2017). Vista e considerata l'incidenza relativa delle materie plastiche sull'economia dell'emergente manifattura additiva, tali materiali saranno l'oggetto principale del presente lavoro di Tesi, ove sarà posta particolare attenzione ai materiali in polvere per SLS ed ai filamenti per FDM.

2.1. Generico processo di AM

Il flusso base del processo di messa in forma tramite stampa 3D, comune a tutte le tecniche appartenenti a tale categoria, è illustrato in Figura 2.3. La sequenza delle operazioni consiste essenzialmente, in ordine, nella produzione di un modello CAD dell'oggetto da produrre, nella suddivisione in strati del modello stesso e nel successivo processo di messa in forma vero e proprio (Qureshi et al., 2015). È sottinteso che, a seconda della specifica di stampa 3D considerata, ad ognuno degli steps descritti in seguito possa essere riservata un'importanza variabile; tuttavia, lo schema di processo proposto vuole essere il meno specifico possibile, al fine di dare un'indicazione generale il più esaustiva possibile in merito alle modalità operative seguite in AM.

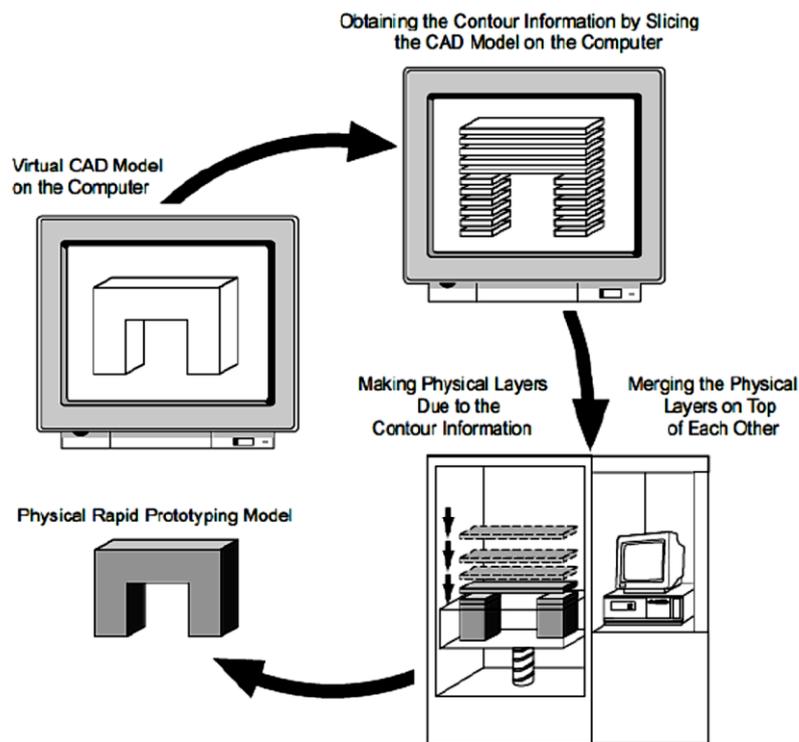


Figura 2.3. Generico processo AM, dal modello CAD al componente stampato (Gebhardt, 2003).

Più specificatamente, gli steps costituenti il processo relativo le tecnologie di stampa 3D possono essere suddivisi, come suggerito dalla Figura 2.4, nel seguente modo (Gibson et al., 2010):

1. Preparazione del modello CAD
2. Conversione del modello in formato STL
3. Trasferimento del file alla macchina
4. Settaggio della macchina
5. Stampa dell'oggetto
6. Rimozione del prodotto
7. Post-processing
8. Applicazione

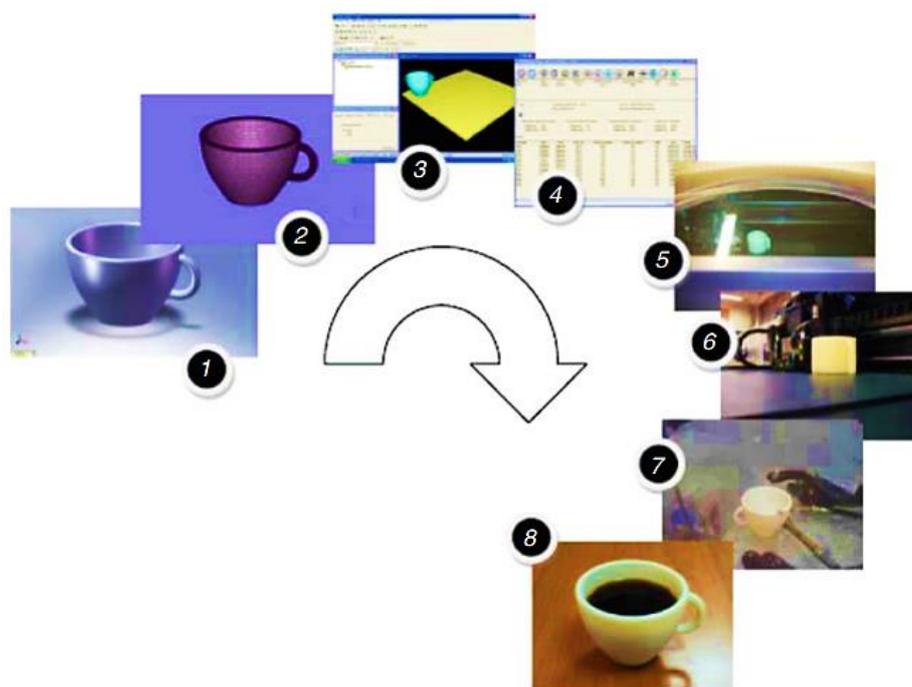


Figura 2.4. Iter produttivo completo di cui si avvalgono le tecnologie appartenenti al mondo dell'AM (Gibson et al., 2010).

Il primo passo necessario alla messa in forma di un componente tramite *Additive Manufacturing* riguarda indubbiamente la preparazione di un modello CAD. Tale modello, rappresentante il corrispondente digitale dell'oggetto da costruire, deve descrivere perfettamente la superficie esterna dell'oggetto considerato e può essere ottenuto tramite software di modellazione 3D oppure avvalendosi di scanner 3D.

Per quanto riguarda invece il processo di stratificazione del modello, detto di *slicing*, esso consiste nella suddivisione virtuale dell'oggetto in strati di spessore uniforme, i quali trovano successivamente corrispondenza nei *layers* fisici nell'ambito del processo di stampa. In base alla suddivisione adottata, tale passaggio può essere messo a punto tramite la conversione del modello in formato STL (*Standard Triangulation Language*) ed il trasferimento dello stesso alla macchina. In particolare, la conversione del file CAD in formato STL è necessaria al fine di approssimare la superficie esterna dell'oggetto con una rete di triangoli, utile ad eliminare errori di disegno e geometrie di costruzione, come illustrato in Figura 2.5. Lo stesso file convertito, una volta inviato alla macchina, funge quindi da base per la preparazione del modello opportunamente separato in *layers*, pronto per la messa in forma.

Il concetto di settaggio della macchina, eseguito tramite la modulazione dei parametri propri dello specifico processo di AM adottato, introduce la distinzione tra *macchina aperta* e *macchina chiusa*. A riguardo della prima tipologia di macchine è corretto parlare di *machine setup*, dove è effettivamente necessaria l'impostazione di tutti i parametri da seguirsi durante la stampa, mentre per ciò che concerne la seconda classe di macchine non si può propriamente parlare di programmazione dell'apparato. Infatti, in quest'ultimo caso le macchine sono fornite dai produttori in forma chiusa e non possono essere modificate nel loro setup, se non per ciò che riguarda pochi parametri.



Figura 2.5. Modello CAD dell'oggetto in questione (a sinistra), confrontato con il progetto stesso convertito in formato STL (a destra) (Gibson et al., 2010).

La sequenza di stampa prosegue dunque con la vera e propria messa in forma del materiale, caratterizzata dalla forma del componente e dalla configurazione precedentemente scelta per la macchina, alla quale seguono le fasi di estrazione e post processing. Lo step di finitura, eventualmente preceduto da un passaggio di pulitura dell'oggetto, è tipicamente eseguito manualmente e può richiedere maggiore o minore enfasi a seconda della specifica tecnologia impiegata. In particolare, siccome l'oggetto da produrre viene suddiviso in *slices* ed il materiale è deposto in modo stratificato, il prodotto finale presenta una morfologia superficiale che è funzione dello spessore dei *layers* costituenti il componente stesso, come esemplificato in Figura 2.6. Ne consegue dunque che la qualità superficiale ottenibile con una determinata tecnologia di AM, da cui dipende la mole di lavoro di *post-processing* necessario all'ottenimento del prodotto finito, aumenta al diminuire dello spessore dei singoli strati, viceversa decresce all'aumentare degli stessi.



Figura 2.6. Modello CAD dell'oggetto in questione (sopra), confrontato con i risultati ottenibili dalla messa in forma tramite AM con layers di maggiore e minore spessore (rispettivamente a sinistra ed a destra) (Gibson et al., 2010).

2.2. Vantaggi dell'AM

Come anticipato, il primo dei vantaggi conseguibili utilizzando le tecnologie produttive di AM è indubbiamente la rapidità di messa in forma, intesa come la velocità con la quale è possibile passare dal progetto, ed in particolare dal modello CAD, al prodotto finito. Tale peculiarità è giustificata dalla forte riduzione del numero di operazioni necessarie al processo di formatura, in numero sensibilmente minore rispetto al caso delle tecnologie di natura tradizionale. A sua volta, la diminuzione del numero di operazioni trova spiegazione nel fatto che la macchina adibita alla produzione dei componenti per AM riceve le istruzioni per la stampa direttamente da un modello elaborato tramite computer. In pratica, le tecnologie di stampa 3D danno la possibilità di concretizzare in maniera diretta il concetto di “ciò che vedi è ciò che costruisci”, riferito al fatto che tramite l'AM si rende possibile realizzare il passaggio da disegno CAD a messa in forma senza la necessità di step intermedi (Gibson et al., 2010). Al contrario, le tecniche di natura differente dall'AM presentano tipicamente un numero di passaggi molto maggiore, ripetuti in sequenza per ogni componente al fine di ottenere i risultati richiesti tramite la complementarità delle diverse tecnologie adoperate.

Oltre alla rapidità di messa in forma di oggetti a partire da materiali di diversa natura, e dunque al conseguente risparmio di risorse, le tecnologie di AM garantiscono l'ottenimento di geometrie altamente complesse, talvolta addirittura non ottenibili tramite l'utilizzo di tecnologie di formatura tradizionali. In merito alla complessità della geometria da mettere in forma, spesse volte piccole variazioni del design del componente possono causare sostenuti aumenti nel numero di passaggi necessari alla produzione tramite l'utilizzo di tecnologie tradizionali. Un discorso differente vale invece per i processi appartenenti all'AM: è in tal caso possibile modificare a piacimento la geometria del componente senza determinare aumenti di steps, bensì semplicemente diluendo i tempi di stampa, i quali possono oltretutto essere accuratamente previsti in fase di progetto (Gibson et al., 2010).

Inoltre, vantaggio di non poco conto è l'assenza di sfridi o, in generale, di scarti di materiale provenienti dalla messa in forma: insieme ai vantaggi pocanzi discussi, tale peculiarità sottolinea l'economicità delle operazioni contemplate dalla manifattura additiva applicata alla produzione di piccola serie (Sahebrao et al., 2009).

2.3. Tecnologie di AM

Il rapido sviluppo del mondo della manifattura additiva, concretizzatosi preponderantemente negli ultimi trent'anni, ha determinato il sorgere di numerose tecnologie di stampa 3D, le quali presentano oggi applicabilità trasversale su tutte le classi di materiali: sono infatti in commercio processi, dai più ai meno consolidati, in grado di operare sia con materiali metallici, ceramici e polimerici, sia con materiali di natura composita (Lingon et al., 2017). Per attinenza con l'argomento del progetto di Tesi svolto, sono nel seguito classificate e discusse le tecnologie di AM odiernameamente disponibili riguardo la famiglia dei materiali polimerici. Indipendentemente da quella che è la specifica tipologia di materiale da processare, come prima classificazione dei processi di AM può essere adottata quella redatta secondo il metodo di Pham, riportata in Figura 2.7 (Gibson et al., 2010). Tale classificazione, a carattere bidimensionale, presenta una prima distinzione fatta sullo stato fisico dei materiali sfruttabili nei differenti processi di messa in forma, ed una seconda riguardante la natura del sistema di consolidamento del materiale utilizzato per la produzione dell'oggetto in questione. In particolare, le tecnologie di AM possono essere applicate a materiali polimerici liquidi, materiali in forma di particelle discrete, materiali allo stato fuso ed a fogli di materia allo stato solido. Contestualmente, nell'ambito di tali processi è possibile distinguere tecniche che si avvalgono di differenti

sistemi tecnologici, quali sorgenti a singolo od a doppio punto e sorgenti costituite da serie di singoli punti o, ancora, sorgenti capaci di coprire intere superfici.

Si noti come alcune delle caselle della tabella riportata in figura siano state lasciate vuote: esse corrispondono a combinazioni di soluzioni tecnologiche e tipologie di materiali ad oggi inconiugabili e dovrebbero, in linea generale, fungere da linea guida per il futuro sviluppo di ulteriori novità tecnologiche nell'ambito della manifattura additiva (Gibson et al., 2010).

	1D Channel	2x1D Channels	Array of 1D Channels	2D Channel
Liquid Polymer	SLA (3D Sys)	Dual beam SLA (3D Sys)	Objet	Envisiontech MicroTEC
Discrete Particles	SLS (3D Sys), LST (EOS), LENS Phenix, SDM	LST (EOS)	3D Printing	DPS
Molten Mat.	FDM, Solidscape		ThermoJet	
Solid Sheets	Solido PLT (KIRA)			

Figura 2.7. Classificazione delle tecnologie di AM secondo Pham (Gibson et al., 2010).

La prima classe di materiali osservabile nella classificazione di cui sopra è quella dei materiali polimerici allo stato liquido. A tale categoria appartengono i sistemi liquidi fotopolimerizzabili e gli idrogeli, anche se la maggior parte dei metodi considerati si avvale principalmente di materiali fotopolimerici (Gibson et al., 2010).

Tra le tecnologie citate, presenza il metodo SLA (Figura 2.8), comunemente conosciuta con il nome di stereolitografia.

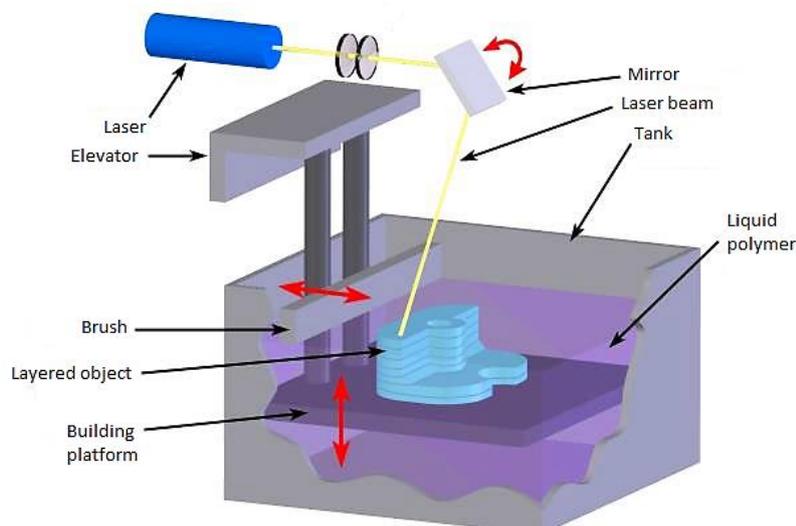


Figura 2.8. Rappresentazione di una stampante SLA a sorgente singola (Hanzlicek e Pentek, 2014).

Tale tecnologia, introdotta dalla casa statunitense 3D Systems, si avvale di un sistema a singolo o doppio fascio elettromagnetico, utile alla fotopolimerizzazione, strato per strato, del materiale di costruzione (Hanzlicek e Pentek, 2014).

Una variante alla stereolitografia è riportata in Figura 2.9. Si tratta del metodo *Ink Jet Printing (IJP)*, reso commercialmente disponibile da Israele con il nome di *Objet*: tale soluzione tecnologica consiste nella deposizione in gocce del materiale fotopolimerico, analogamente a quanto potrebbe essere fatto con un inchiostro, e nella sua successiva reticolazione fotoattivata (Gibson et al., 2010).

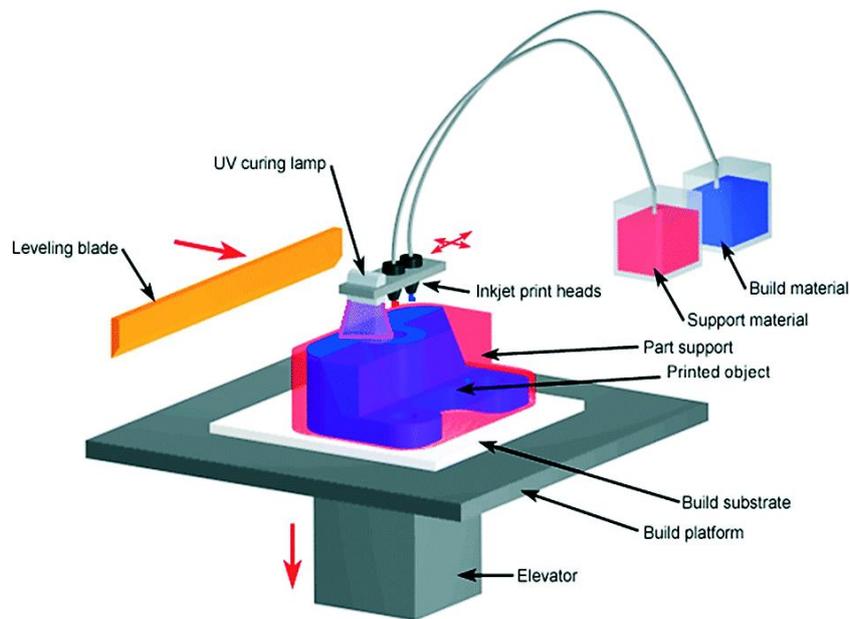


Figura 2.9. Rappresentazione di un sistema IJP.

Per ultima, nell'ambito dei materiali polimerici liquidi, si evince l'esistenza del processo *Digital Light Processing (DLP)*, anche definibile con il nome commerciale relativo il brevetto di casa Envisiontech, MicroTEC, e schematicamente rappresentata in Figura 2.10. In tal caso, ogni punto di materiale di un dato strato costituente l'oggetto in fabbricazione è simultaneamente reticolato grazie all'utilizzo di uno scanner emettente radiazioni elettromagnetiche dalle opportune caratteristiche (Hanzlicek e Pentek, 2014).

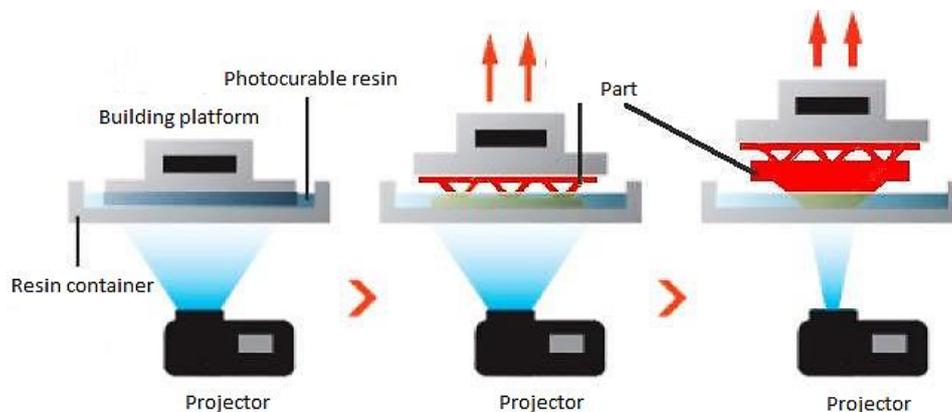


Figura 2.10. Rappresentazione di un sistema di stampa DLP.

La seconda classe di materiali utilizzabili riguarda l'importante categoria dei polimeri in forma di polveri, ampiamente utilizzati nelle principali tecnologie di manifattura additiva per la produzione di componenti in materiale plastico. Relativamente a tale categoria di materie prime, le principali tecnologie di stampa 3D risultano essere quelle che si avvalgono dei metodi *Selective Laser Sintering* (SLS) e *Laser Sintering* (LST), rispettivamente commercializzati dalle aziende 3D Systems ed EOS. Come illustrato in Figura 2.11 ed ampiamente approfondito nel seguito, tali processi consistono nella fusione e risolidificazione controllata, strato per strato, del materiale costituente i letti di polvere volta per volta preventivamente preparati. In particolare, la fusione selettiva del materiale viene operata grazie alla somministrazione puntuale di calore tramite l'utilizzo di un fascio laser, che può essere a singola od a doppia sorgente. Dal punto di vista degli specifici materiali impiegabili per tale tecnologia, la scelta è obbligata nei confronti dei materiali polimerici di natura termoplastica per via della necessità di portare a fusione le polveri da essi costituite (Gibson et al., 2010).

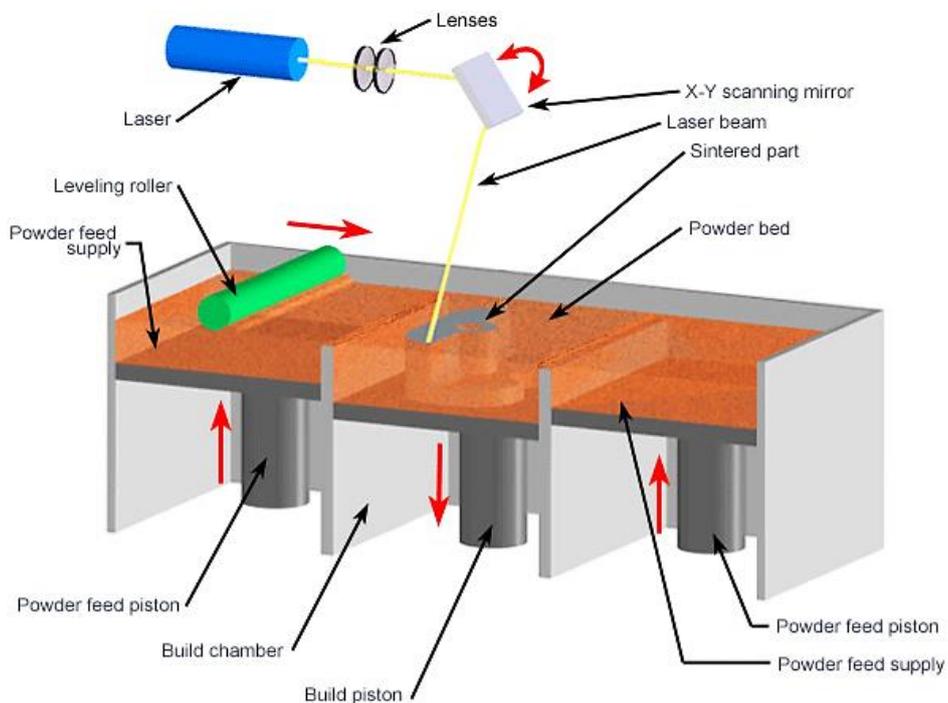


Figura 2.11. Rappresentazione di una stampante SLS.

Una delle varianti tecnologiche ai processi SLS è la tecnologia del *3D Printing*, sviluppata dai ricercatori dall'istituto MIT e consistente nella deposizione puntuale e controllata di un legante, strato per strato, sui letti di polvere preparati preventivamente al consolidamento di ogni singolo *layer* (Gibson et al., 2010). Una rappresentazione schematica del sistema 3DP è illustrata in Figura 2.12.

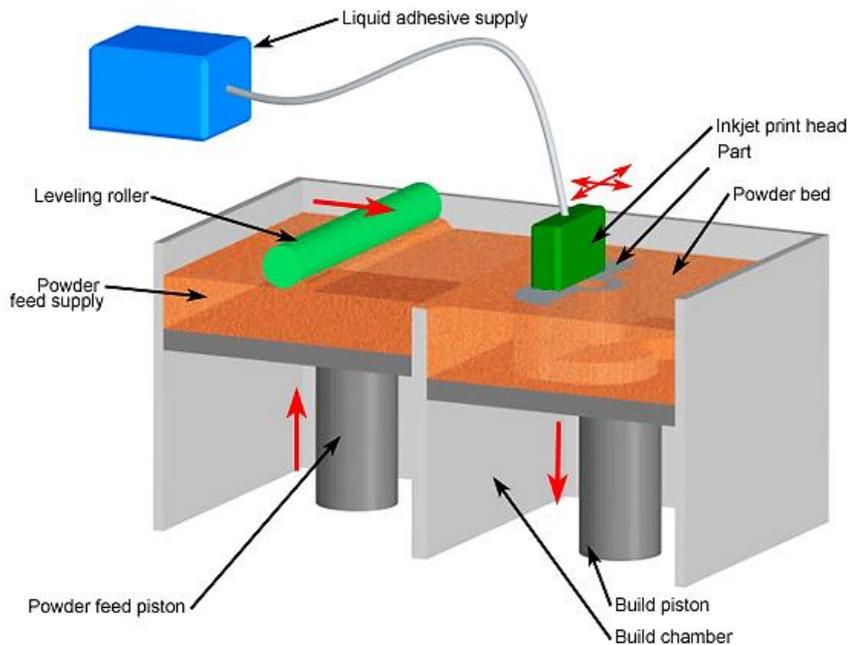


Figura 2.12. Rappresentazione di un sistema per 3D Printing.

Tra le principali tecnologie relative i materiali polimerici allo stato fuso sono comprese le tecnologie *Fused Deposition Modeling* (FDM) e *TermoJet*, commercializzate rispettivamente dalle case Stratasys e 3D Systems. Dal punto di vista operativo, entrambe le tecnologie prevedono la fusione del materiale polimerico, operata tramite una camera di preriscaldamento, e la sua successiva deposizione ad opera di un ugello a sua volta mantenuto ad una temperatura prossima al punto di fusione del materiale vergine impiegato (Gibson et al., 2010).

Nel caso dell’FDM, una cui rappresentazione è riportata in Figura 2.13, i materiali impiegabili rientrano a far parte dei materiali polimerici termoplastici e, in alcuni casi, può essere presente anche un secondo ugello, utile alla deposizione di profili di supporto per il materiale principale durante la deposizione.

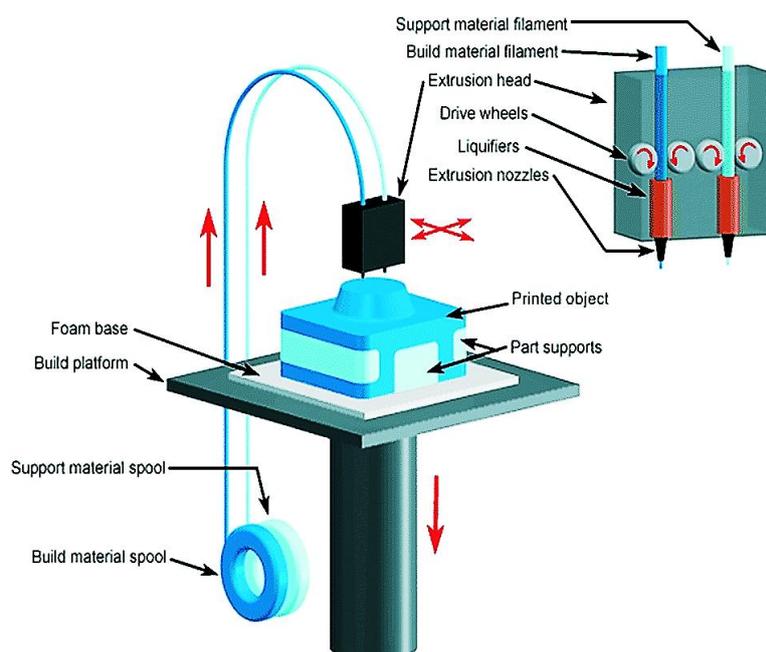


Figura 2.13. Rappresentazione di una stampante FDM.

Per quanto riguarda invece il sistema *TermoJet*, i materiali impiegabili sono preponderantemente cere: per tale motivo questa tecnologia è poco impiegata per la produzione di componenti finiti, ma è molto spesso utilizzata per la preparazione di *patterns* da utilizzarsi nell'ambito dei processi di *Investment Casting*. L'architettura del sistema risulta invece molto simile a quella delle macchine FDM, con l'unica differenza per cui, nel caso di *TermoJet*, più ugelli sono disposti in serie permettendo una maggior velocità di stampa rispetto i sistemi a singola o doppia sorgente.

L'ultima categoria di materiali contemplata nella classificazione considerata riguarda materie prime in forma di fogli di materiale polimerico allo stato solido. A tale tipologia di materiali di base sono associate le tecnologie *Laminated Object Manufacturing* (LOM) (Figura 2.14), ognuna delle quali è basata sulla stratificazione di fogli di materiale polimerico, fatti aderire l'un l'altro tramite l'utilizzo di un legante termicamente attivato ed opportunamente tagliati secondo profili dettati dalla geometria dell'oggetto considerato.

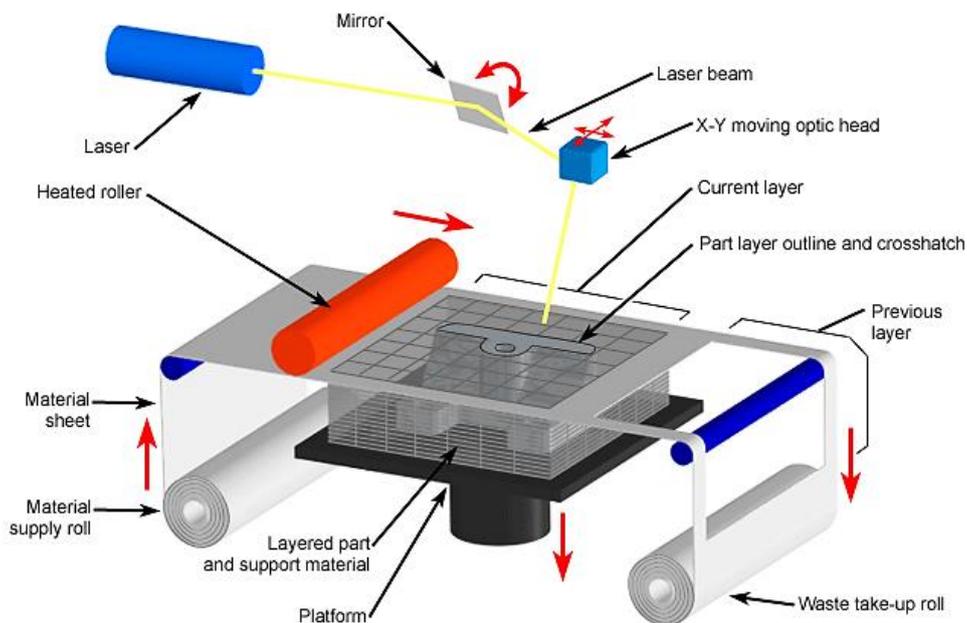


Figura 2.14. Rappresentazione di un sistema LOM.

In Tabella 2.1 è riportato un consuntivo relativo le tecnologie di AM impiegabili per il processamento di materiali polimerici, con riferimento alle caratteristiche tipiche dei processi in esame.

Tabella 2.1. Caratteristiche tipiche delle tecnologie di manifattura additiva SLA, IJP, DLP, SLS, 3D Printing, FDM e LOM (Lingon et al., 2017) (Pande e Kumar, 2008).

	<i>Dimensioni tipiche [mm]</i>	<i>Dimensioni massime [mm]</i>	<i>Accuratezza dimensionale [μm]</i>	<i>Materiali tipici</i>	<i>Distributore principale</i>
SLA	250x250x250	800x330x400	50-100	acrilati, epossidi	3D Systems
IJP	300x200x150	1000x800x500	25	acrilati	Israeli
DLP	100x100x100	300x300x300	25-100	acrilati, epossidi	Envisiontech
SLS	250x250x250	1400x1400x500	50-100	PA12, PEEK	3D Systems
3D Printing	200x250x200	1000x600x500	100	PLA, amido	HP
FDM	200x200x200	1005x1005x1005	100-150	ABS, PLA, PC, HIPS	Stratasys
LOM	170x200x145	-	200-300	PVC, carta	Helisys

Nei successivi paragrafi sono approfondite le tecnologie SLS, relativa a materiali polimerici in forma di polveri, e FDM, riguardante materiali in forma di fili opportunamente fusi durante il processo di messa in forma.

2.3.1. Selective Laser Sintering (SLS)

La presente tecnologia di stampa 3D, sviluppata presso l'Università del Texas (Austin, USA), è una delle prime tecnologie di AM commercializzate e, in particolare, il primo dei processi appartenenti alla categoria delle tecnologie *Powder Bed Fusion* (PBF) (Gibson et al., 2010).

La tecnologia di stampa SLS è nata principalmente per la produzione di prototipi in materiale polimerico, anche se nel corso degli anni lo sviluppo tecnologico ha portato allo spostamento ed alla sua applicazione anche con materiali metallici, ceramici e compositi (Kruth et al., 2007). In particolare, nell'ambito di questo lavoro di Tesi sono stati processati materiali di natura composita a matrice polimerica, ed è dunque relativamente a quest'ultimi che verranno discusse le principali peculiarità del processo SLS (Kruth et al., 2003).

2.3.1.1. Sistema SLS

Il principio di funzionamento della tecnologia SLS, come anticipato nei paragrafi precedenti e schematicamente riassunto in Figura 2.11, consiste nella fusione controllata di sottili strati di materiale in polvere, aventi tipicamente uno spessore compreso tra gli 0,1 mm e gli 0,3 mm, preventivamente depositati su di una piattaforma a dare un letto piano ed omogeneo (Kruth et al., 2003).

Le polveri sono opportunamente deposte sul piatto di stampa tramite un sistema distributivo a rullo od a coltello, illustrati in Figura 2.15, con uno stretto controllo della velocità di alimentazione, dello spessore dello strato depositato e, nel caso del sistema a rullo, della velocità di rotazione e della rugosità del rullo stesso (Gibson et al., 2010). Una volta depositato, il materiale è mantenuto in temperatura tramite preriscaldamento del piatto stesso e della camera di lavoro: in pratica, il materiale da stampare è

preriscaldato ad una temperatura prossima alla propria temperatura di fusione (T_m), o di transizione di vetrosa (T_g) a seconda della materia prima in questione, al fine di minimizzare la potenza richiesta al sistema di fusione e di scongiurare eventuali distorsioni del pezzo in formazione che potrebbero eventualmente insorgere per via di contrazioni/espansioni di natura termica (Athreya et al., 2010).

La fusione del materiale è ottenuta tramite l'applicazione puntuale di calore, eseguita utilizzando un fascio laser, normalmente emesso da una sorgente a CO_2 , con una lunghezza d'onda che varia a seconda del materiale processato e che ha un valore pari a $10,6 \mu m$ per i materiali termoplastici (Yan et al., 2011). Più specificatamente, tale fascio ha il compito di fondere selettivamente le polveri polimeriche in corrispondenza dei punti geometrici costituenti la sezione trasversale del componente in costruzione all'altezza corrispondente allo specifico *layer* in oggetto. Per quanto riguarda invece le polveri che non vengono interessate dalla fusione, esse rivestono una funzione di supporto per bagno di materiale fuso e, non venendo implicate nella costruzione dell'oggetto, possono essere agevolmente recuperate e riciclate per essere impiegate in un secondo processo di stampa. Successivamente al consolidamento di un dato strato, la piattaforma di stampa si abbassa per permettere nuovamente la deposizione di polveri al fine di riiniziare l'iter per la produzione del *layer* successivo, eseguita secondo le medesime modalità pocanzi descritte (Gibson et al., 2010).

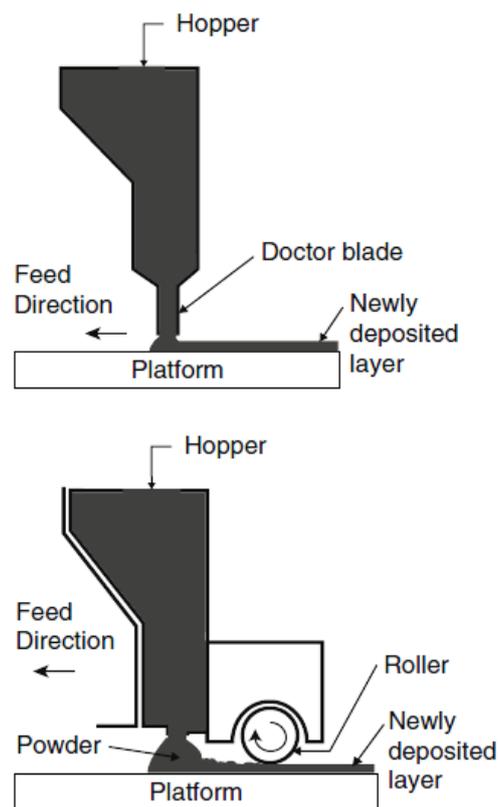


Figura 2.15. Rappresentazione di un sistema di deposizione a coltello (sopra) e di un sistema a rullo controrotante (sotto) (Gibson et al., 2010).

Terminata la stampa dell'intero oggetto, quest'ultimo è quindi cautamente raffreddato in modo tale da evitare deformazioni da stress termici, ripulito delle polveri in eccesso ed eventualmente sottoposto ad operazioni di finitura superficiale (Gibson et al., 2010).

2.3.1.2. Meccanismo di consolidamento

Nel mondo delle tecnologie PBF, sono spesso utilizzati i termini *fusione* o *sinterizzazione* per indicare i fenomeni tramite i quali si ottiene il consolidamento delle polveri. Tale utilizzo è tuttavia spesso improprio poiché, considerata la concomitanza di meccanismi durante i processi di stampa, spesse volte non è sufficiente uno o l'altro termine per descrivere il fenomeno guidante la messa in forma dei materiali. Ci si avvale infatti, più precisamente, di quattro differenti tipologie di meccanismi, quali (Gibson et al., 2010):

- Sinterizzazione allo stato solido
- Consolidamento indotto chimicamente
- Sinterizzazione in presenza di fase liquida
- Completa fusione

Mentre i primi due meccanismi sono maggiormente adatti alla descrizione di quanto accade nell'ambito dei processi di consolidamento di polveri metalliche e soprattutto ceramiche, i meccanismi di sinterizzazione in fase liquida e di completa fusione sono quelli che meglio permettono di spiegare quanto accade durante la messa in forma di materiali polimerici tramite SLS (Gibson et al., 2010).

Per quanto riguarda il meccanismo di completa fusione, esso rappresenta indubbiamente la modalità tramite la quale è possibile ottenere le migliori proprietà per i materiali stampati. Tale considerazione è mutuata dalla fisica del fenomeno in questione, secondo il quale la fusione del materiale interessa, oltre allo strato in fase di processamento, anche importanti porzioni degli strati sottostanti: in questo modo, i diversi *layers* risultano così fortemente legati e le strutture altamente densificate (Gibson et al., 2010).

Il meccanismo di completa fusione, ampiamente utilizzato per descrivere le modalità di consolidamento dei materiali polimerici semicristallini, presenta tuttavia incongruenze non indifferenti con quelli che sono i parametri di stampa utilizzati nella pratica. Infatti, la completa fusione dei materiali polimerici è spesso associata ad indesiderate espansioni del materiale che, come conseguenza, determinano il non rispetto delle specifiche dimensionali dell'oggetto prodotto. Per questo motivo, nella maggior parte dei casi si opera con parametri di stampa che determinano l'instaurarsi di un meccanismo di consolidamento che si localizza al confine tra i fenomeni tra la completa fusione e la sinterizzazione in presenza di fase liquida. In particolare, la definizione sinterizzazione in presenza di fase liquida è applicabile sia al caso dei materiali polimerici semicristallini, aventi un definito punto di fusione, sia al caso dei materiali amorfi, manifestanti unicamente una temperatura di transizione vetrosa. Per ciò che concerne i materiali semicristallini, il cui esempio principe è rappresentato dalle polveri poliammidiche, si ritiene che durante il processo di stampa SLS essi non vengano integralmente fusi, bensì che la fusione interessi unicamente le particelle di minori dimensioni e gli strati più esterni delle polveri di estensione maggiore, come indicato in Figura 2.16. In pratica, per via della bassa conducibilità termica propria dei materiali polimerici, si ritiene sia possibile fondere solo parzialmente le polveri processate quando sottoposte ad una temperatura leggermente inferiore al punto di fusione del materiale considerato. In maniera simile, anche i materiali di natura amorfa subiscono una sorta di sinterizzazione in fase liquida, grazie alla graduale diminuzione delle viscosità del polimero all'aumentare della temperatura al di sopra della T_g , la quale interessa in maniera più sensibile le superfici delle particelle di polvere, aventi un'energia di base sensibilmente maggiore rispetto quella propria del bulk (Gibson et al., 2010).

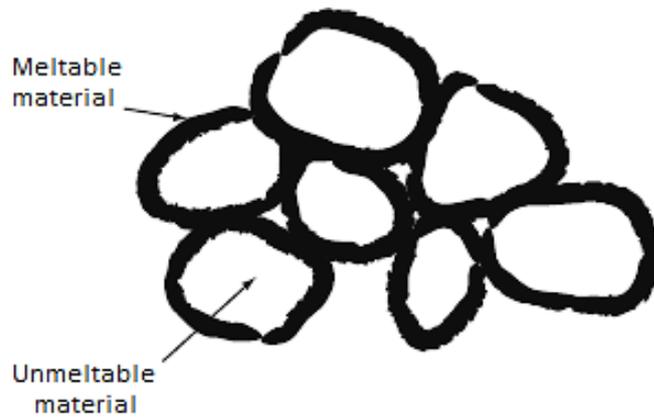


Figura 2.16. Illustrazione delle zone delle polveri polimeriche aventi differenti comportamenti nell'ambito del processo di stampa SLS (Gibson et al., 2010).

Un esempio relativo alla struttura derivante dal processo di consolidamento delle polveri tramite SLS, registrato su un campione poliammidico, è riportato in Figura 2.17. Dalla micrografia sono facilmente distinguibili le specie precedentemente introdotte, quali particelle di polveri completamente fuse e ricristallizzate, particelle fuse unicamente per ciò che riguarda gli strati più superficiali e polveri di bordo non fuse.

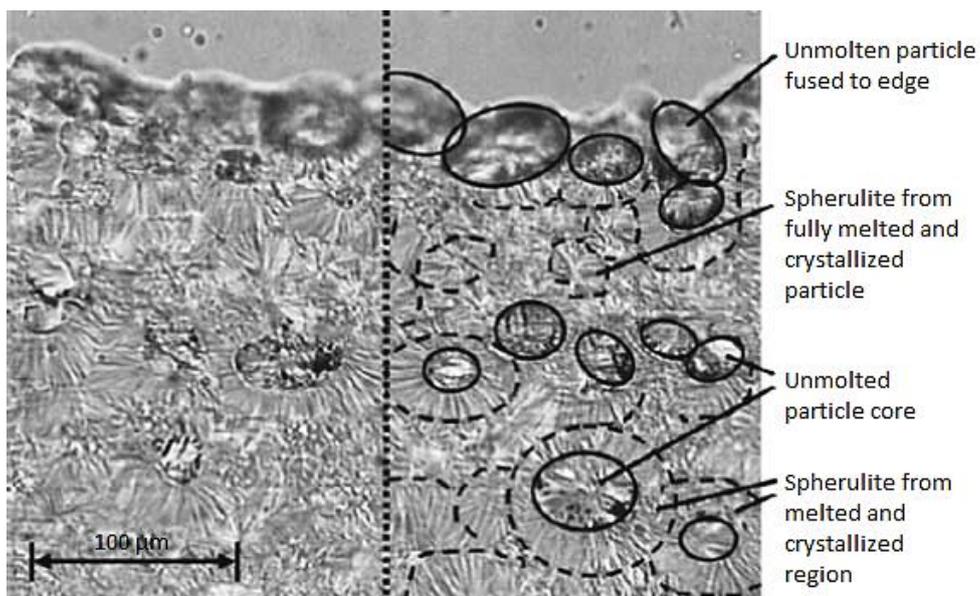


Figura 2.17. Tipica struttura di un materiale poliammidico processato per SLS (Zarringhalam et al., 2006).

2.3.1.3. Proprietà e requisiti dei materiali

In linea di principio, tutti i materiali che possono essere fusi e risolidificati possono trovare impiego nelle tecnologie PBF: i materiali polimerici termoplastici risultano essere, nell'ambito di tale categoria, i migliori candidati (Gibson et al., 2010). Tra di essi, come riassunto in Figura 2.18, i principali materiali disponibili per SLS sono sostanzialmente la poliammide 12 (PA12), la poliammide 6 (PA6) ed i loro compositi, costituenti circa il 90% dell'intero mercato delle polveri, il policarbonato (PC), il polistirene (PS), il polioossimetilene (POM) ed alcuni polimeri avanzati, quali il polieterechetone (PEK) ed il polietere-etero-chetone (PEEK) (Kruth et al., 2008).

Al fine di essere efficacemente processati tramite SLS o LST, le materie prime sono chiamate a soddisfare alcuni importanti requisiti fondamentali che, insieme ai parametri utilizzati nell'ambito del processo di stampa, determinano le proprietà finali del prodotto, quali densità, finitura superficiale ed accuratezza dimensionale.

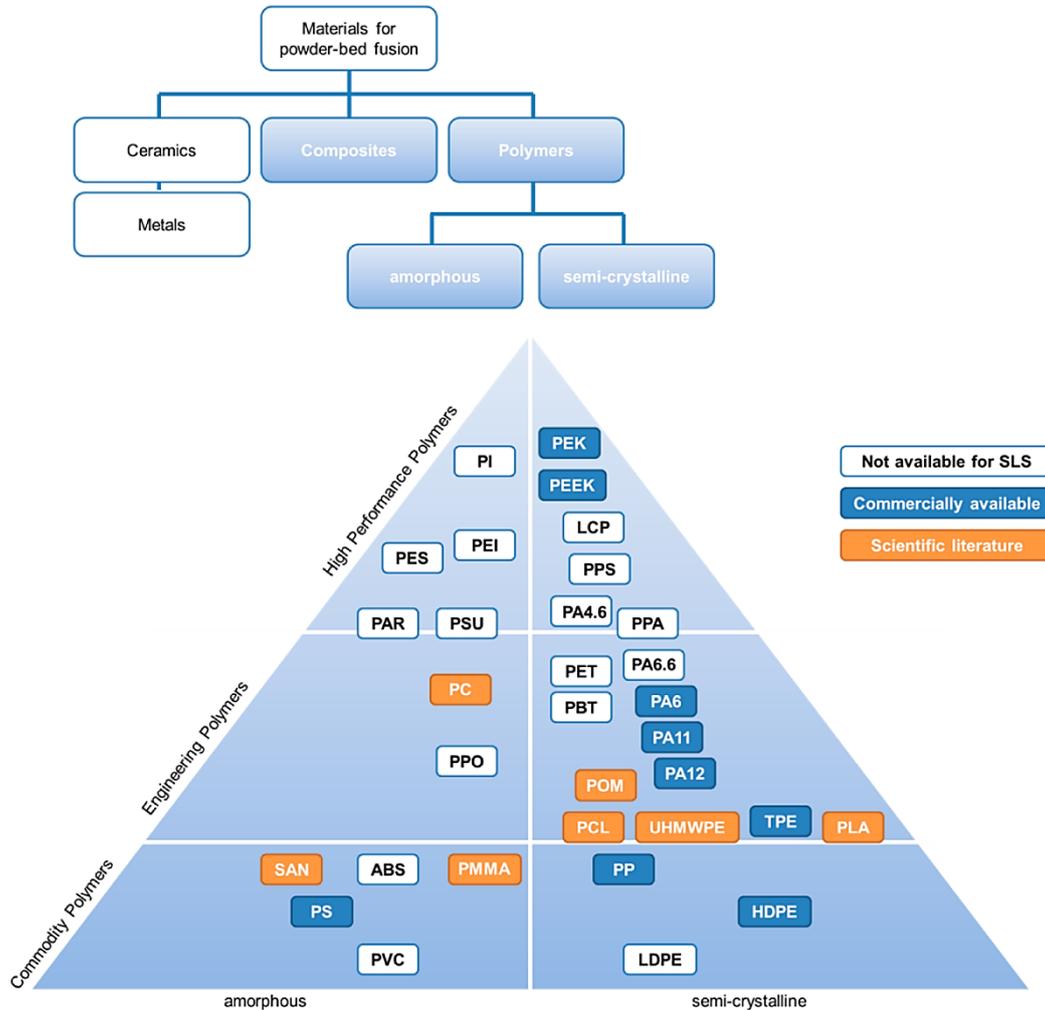


Figura 2.18. Classificazione dei materiali impiegabili nelle tecnologie PBF (Lingon et al., 2017).

Le proprietà delle polveri polimeriche possono essere suddivise tra intrinseche ed estrinseche: nel primo caso si parla di caratteristiche termiche, reologiche ed ottiche, a loro volta dipendenti dalla natura microstrutturale del materiale considerato (Schmid et al., 2011), mentre per la seconda categoria rivestono particolare importanza le caratteristiche geometriche e dimensionali delle polveri stesse (Kumar, 2003). Un sunto relativo tale classificazione è riportato nel diagramma di Figura 2.19.

Partendo dalle caratteristiche di natura intrinseca, ovvero dalle proprietà dipendenti unicamente dall'architettura microscopica del materiale, una delle fondamentali è la capacità del polimero di assorbire la radiazione laser con cui viene colpito. Come anticipato, la sorgente utilizzata nelle tecnologie SLS è un emettitore a CO₂, con una lunghezza d'onda del fascio risultante pari a 10,6 μm: il motivo di tale scelta sta nel fatto che la maggior parte dei materiali polimerici, grazie alla presenza di catene alifatiche, presenta importanti assorbimenti nel campo dell'IR in corrispondenza di tale numero d'onda (Schmid et al., 2015). Oltre che dall'architettura molecolare, l'assorbanza delle polveri polimeriche è influenzata anche dalle caratteristiche granulometriche dei materiali; l'assorbimento della radiazione laser è infatti dimostrata

essere sensibilmente maggiore nel caso di materiali in forma di polveri rispetto gli stessi materiali in bulk, grazie a fenomeni di riflessione multipla ed intrappolamento del fascio elettromagnetico all'interno dei vuoti interparticellari (Kruth et al., 2003). In alcuni casi, per via della natura del materiale polimerico considerato, può succedere che l'assorbanza delle polveri non sia sufficiente per garantire l'efficacia dell'irraggiamento: in situazioni di questo tipo è possibile ricorrere all'utilizzo di additivi quali grafite e carbon coke per enfatizzare la capacità assorbente del sistema (Lingon et al., 2017).

Altra famiglia di caratteristiche intrinseche avente notevole importanza è quella delle proprietà termiche, tra le quali sono annoverate il calore latente di fusione, il coefficiente di espansione termica, la capacità termica, la conducibilità termica e la sinterizzabilità. Il calore latente è molto importante dal punto di vista della quantità di calore che il materiale necessita per essere formato e, come tale, dovrebbe avere un valore assoluto il minore possibile. Il coefficiente di espansione termica determina il grado di variazione dimensionale del materiale quando sottoposto a irraggiamento termico e, nuovamente, deve essere il più piccolo possibile. Come i due precedenti, anche il valore della conducibilità termica deve essere minimizzato, in modo da permettere l'ottenimento di un bagno polimerico fuso il più collimato possibile, limitato allo strato di polveri interessato dall'irraggiamento e poco più (Lingon et al., 2017).

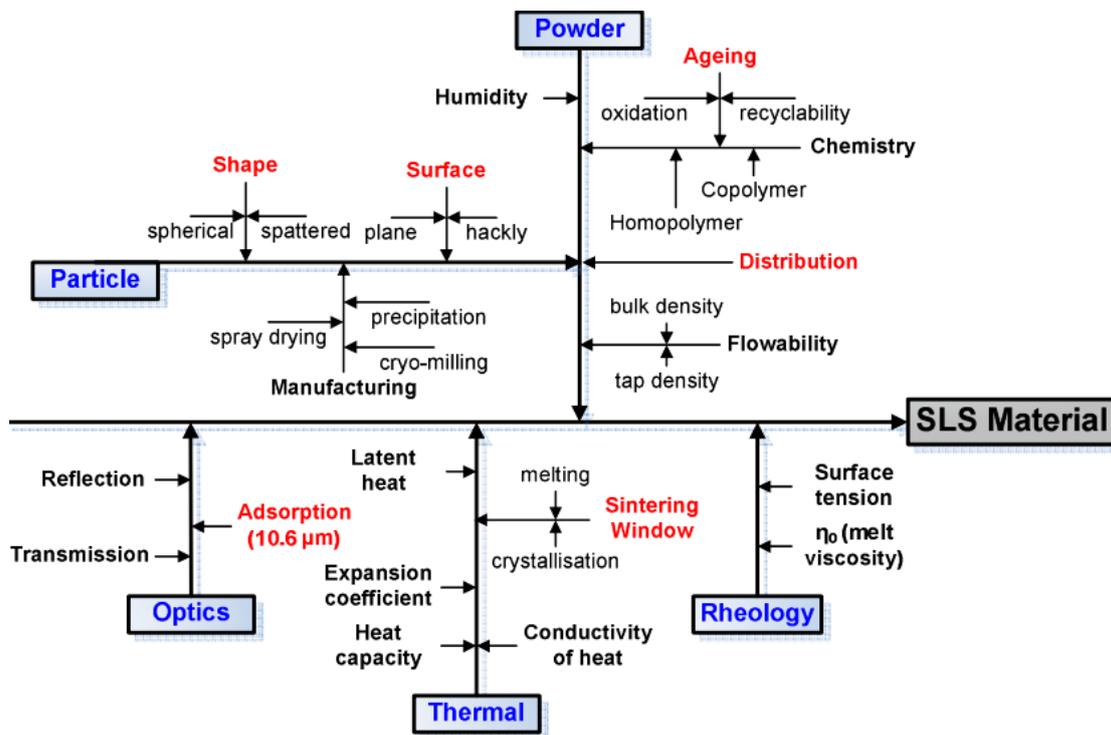


Figura 2.19. Proprietà rilevanti per il processo di stampa SLS (Schmid et al., 2011).

Aspetto termico di notevole importanza ai fini dell'applicabilità di una data polvere a matrice polimerica è infine la sinterizzabilità. Come introdotto nei capitoli precedenti, va fatta distinzione tra i materiali di natura semicristallina e quelli di natura amorfa: mentre nel primo caso la sinterizzazione è ottenuta per fusione delle frazioni cristalline delle polveri, nel secondo caso il consolidamento avviene per graduale rammollimento della materia oltre la temperatura di transizione vetrosa (Lingon et al., 2017). Per quanto riguarda i materiali amorfi, non esiste una vera e propria finestra di sinterizzabilità, siccome è sufficiente fornire alle polveri una quantità di calore tale da raggiungere una viscosità opportuna all'*interlocking* delle particelle, mentre per ciò che concerne i materiali con architettura semicristallina è necessario fare valutazioni maggiormente

approfondite in merito alle specifiche temperature di fusione e cristallizzazione. Per i materiali di natura semicristallina esiste infatti una vera e propria finestra di sinterizzabilità, compresa tra le temperature alle quali avvengono i fenomeni di fusione e cristallizzazione (Alscher, 2000). Più specificatamente, tale finestra, che spazia tra il punto di *onset* della fusione e quello della cristallizzazione, deve essere il più ampia possibile in modo da evitare la sovrapposizione delle suddette transizioni di fase e garantire la possibilità di effettuare un efficace preriscaldamento, oltre ad un corretto lento raffreddamento al fine di ottenere componenti privi di stress termici ed eventuali correlate distorsioni. Al fine di fornire un'esemplificazione relativa la finestra di sinterizzabilità richiesta ai materiali polimerici semicristallini, in Figura 2.20 è riportato il tracciato DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) registrato su una poliammide 12.

Per ultime, tra le proprietà appartenenti alle caratteristiche intrinseche dei materiali per SLS, sono discusse le peculiarità reologiche, tra le quali vi sono la tensione superficiale del fuso, che deve presentare un valore minore possibile, e la corrispondente viscosità. Per quanto riguarda quest'ultimo aspetto, esso può essere agevolmente valutato tramite la misura del MFI e, come nel caso della tensione superficiale del fuso, deve essere il più possibile minimizzato (Schmid et al., 2015). Tale parametro dipende da molti fattori ed in particolare dal peso molecolare del materiale considerato, dalla sua natura cristallina e dall'eventuale presenza di cariche rinforzanti. Infatti, all'aumentare del peso molecolare e della frazione di rinforzante aumenta di conseguenza la viscosità del materiale, la quale varia altresì con la cristallinità delle polveri. In particolare, un'importante differenza intercorre tra i materiali amorfi e quelli semicristallini: mentre nel primo caso la viscosità varia in modo graduale passando, in corrispondenza della transizione vetrosa, dallo stato vetroso allo stato di liquido viscoso, nel caso dei materiali presentanti domini cristallini il comportamento reologico cambia sensibilmente soltanto nel momento in cui è raggiunta la fusione dei domini stessi (Lingon et al., 2017). Dal punto di vista pratico, ai fini dell'applicazione in SLS, i materiali semicristallini sono preferiti agli amorfi poiché presentano viscosità del fuso minori: sebbene i materiali amorfi non diano i problemi di eventuale ritiro e deformazione in fase di raffreddamento, siccome non soggetti a cristallizzazione, essi hanno viscosità tali da rendere difficoltoso il corretto consolidamento, con ottenimento di prodotti spesso presentanti alte porosità e scarse proprietà meccaniche.

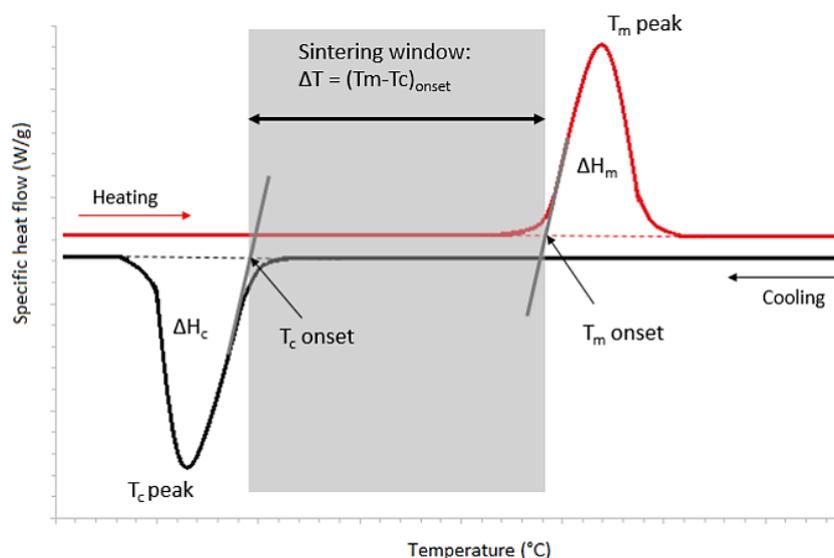


Figura 2.20. Tracciato DSC di una poliammide 12 e relativa finestra di sinterizzabilità (Wendel et al., 2007).

Le proprietà estrinseche, trovate essere essenzialmente la forma, la superficie, la distribuzione granulometrica e l'umidità presente nei materiali, hanno principalmente influenza, insieme ai parametri ed alle caratteristiche del sistema di preparazione del letto di stampa, sulla maneggiabilità delle polveri e sulla qualità morfologica del prodotto finito (Kumar, 2003).

Per quanto riguarda la forma e la morfologia superficiale delle particelle, fortemente dipendenti dalla metodologia impiegata per la produzione delle polveri, essa ha un ruolo di fondamentale importanza per ciò che concerne l'attitudine a scorrere ed a compattarsi delle polveri stesse. In pratica, sono fortemente preferite polveri a morfologia sferica o *potato shaped* rispetto quelle a morfologia irregolare ottenute per frantumazione, le quali presentano scarsa scorrevolezza con conseguenti problemi di porosità e scarsa finitura superficiale sul componente finito (Van der Schueren e Kruth, 1995) (Lingon et al., 2017). In Figura 2.21 sono illustrate le principali tipologie di polveri commercialmente disponibili, ottenute rispettivamente tramite frantumazione criogenica, precipitazione e polimerizzazione in emulsione.

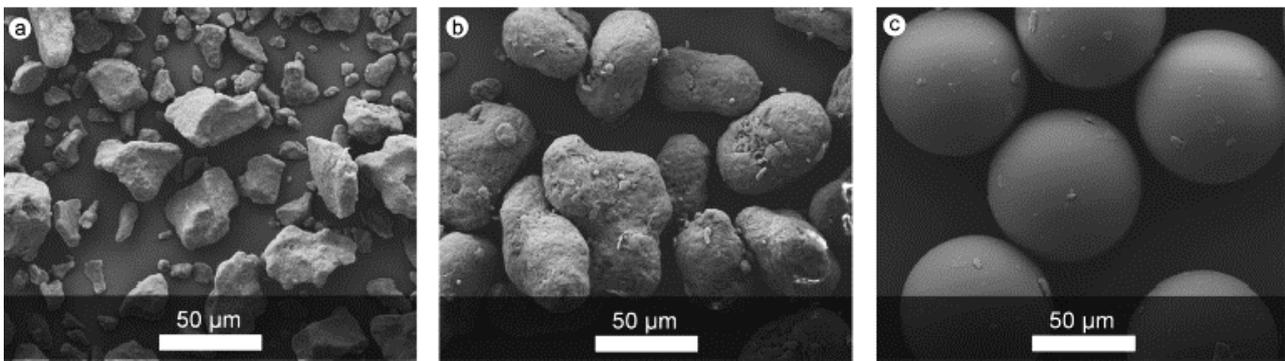


Figura 2.21. Morfologia di diverse polveri commerciali per SLS prodotte per frantumazione criogenica (a sinistra), precipitazione (al centro) e polimerizzazione in emulsione (a destra) (Lingon et al., 2017).

Ai fini della *flowability*, e dunque della corretta deposizione del letto di polveri, oltre che della qualità superficiale degli stampati, è di fondamentale importanza anche la distribuzione dimensionale: particelle di dimensioni troppo contenute determinano l'insorgere di fenomeni coesivi, responsabili di eventuali difficoltà nella deposizione del letto, mentre polveri di dimensioni eccessive inficiano la qualità superficiale del pezzo ottenuto impedendo il raggiungimento di elevate risoluzioni (Zarringhalam et al., 2006). Le dimensioni ideali, secondo quanto indicato dalla letteratura, spaziano tra i 20 µm e gli 80 µm (Schmid et al., 2015), anche se nella pratica non sono rari i casi di particelle polimeriche con dimensioni maggiori.

Anche l'umidità ha un'incidenza molto importante sulla *flowability* delle polveri polimeriche: maggiore il contenuto di acqua, maggiore l'attitudine coesiva delle particelle e dunque minore la capacità di scorrere; di qui, il motivo per cui, soprattutto nei casi in cui vengono utilizzati materiali particolarmente propensi all'assorbimento di umidità, al processo di stampa SLS viene anteposto uno step di essiccazione delle polveri (Gibson et al., 2010). Complessivamente, per ciò che riguarda le proprietà estrinseche, quindi indipendentemente da quello che è lo specifico materiale considerato, le polveri migliori presentano una geometria sferica o *potato shaped*, dimensioni medie che si attestano intorno ai 50 µm ed un contenuto di umidità il più possibile ridotto (Schmid et al., 2015) (Gibson et al., 2010).

2.3.1.4. Riciclo delle polveri

Durante il processo di stampa SLS le polveri polimeriche subiscono differenti sollecitazioni termomeccaniche, a seconda della posizione in cui esse stesse vengono a trovarsi durante la messa in forma del materiale. In particolare, è possibile suddividere le polveri destinate a riciclo in tre famiglie, quali quella delle polveri vergini, quella delle polveri in esubero avanzate nella fase di deposizione del letto e, come anticipato nell'ambito del paragrafo dedicato ai meccanismi di consolidamento, quella delle polveri che costituiscono lo stesso letto ma che non vengono direttamente interessate da fusione, costituenti il cosiddetto *cake* (Gibson et al., 2010). Mentre nel caso delle particelle in eccesso recuperate durante la preparazione del letto non si verificano sollecitazioni di particolare intensità, nel caso delle particelle adiacenti il fuso polimerico si registrano importanti stress termici e meccanici. A proposito di quest'ultima categoria di particelle, tali sollecitazioni possono determinare variazioni delle proprietà, più o meno importanti, a seconda del materiale polimerico considerato. Ne consegue che materiali poco o per nulla affetti da sollecitazioni durante il processo SLS risultano essere potenzialmente infinitamente riciclabili, mentre materiali polimerici sensibili nei confronti dell'applicazione di stress di vario genere, preponderantemente di natura termica, come per esempio i materiali poliammidici, presentano una riciclabilità limitata per garantire una qualità finale accettabile dei prodotti (Gibson et al., 2010) (Drummer et al., 2010)

Le proprietà affette dal riciclo delle polveri polimeriche sono principalmente il peso molecolare, l'organizzazione cristallina e la distribuzione dimensionale delle particelle costituenti i materiali; naturalmente, cambiamenti di tali proprietà possono determinare modificazioni relative ad altre caratteristiche termiche e meccaniche dei materiali stessi o dei prodotti stampati. Prendendo ad esempio il caso delle polveri di poliammide 12, è provato che all'aumentare del numero di cicli di stampa a cui è sottoposto il materiale, aumenti sensibilmente il peso molecolare del polimero, si incrementi leggermente l'organizzazione cristallina e vari poco accentuatamente la distribuzione granulometrica del materiale. Dall'aumento del peso molecolare derivano buoni risultati in termini di proprietà meccaniche dei prodotti, per i quali si registrano importanti aumenti di allungamento a rottura e discreti aumenti di resistenza a trazione, ma si registra contestualmente anche un indesiderato aumento di viscosità, sicuramente indesiderato in quanto inficiante la processabilità delle polveri (Gibson et al., 2010). Un'evidenza sperimentale circa l'aumento della viscosità registrato relativamente alla poliammide 12 all'aumentare del numero di cicli è riportato in Figura 2.22. L'aumento di organizzazione cristallina determina invece un leggero aumento nella temperatura di fusione, sfociando in un leggero aumento della temperatura di fusione e quindi nella richiesta di maggiori temperature per la messa in forma del materiale (Gibson et al., 2010).

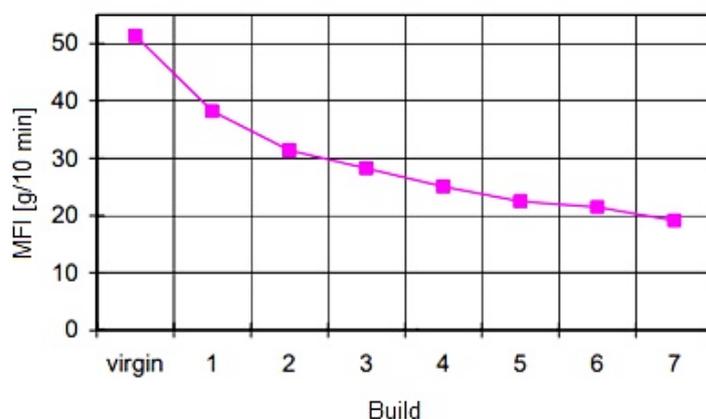


Figura 2.22. Andamento del MFI della poliammide 12 all'aumentare del numero di cicli di stampa (Gornet et al., 2002).

Viste e considerate le modificazioni subite dai materiali in fase di processamento, al fine di garantire riproducibilità, sia per quanto riguarda i parametri di processo da utilizzarsi, sia per ciò che concerne i risultati ottenibili sui prodotti, le polveri non vergini sono soggette a precise strategie di riciclo. In pratica, per garantire la maggior costanza possibile all'alimentazione della stampante SLS, le polveri provenienti dalla fase di deposizione del letto e quelle costituenti il *cake* sono tra loro miscelate in uguali quantità ed additivate con una precisa aliquota di materiale vergine (Levy, 2006). Molto spesso le proporzioni relative di polveri usate e nuove si attestano ad un rapporto di 67:33 in volume (Gibson et al., 2010).

Sebbene il metodo che prevede la miscelazione di polveri nuove ed usate in quantità fisse sia una strategia ampiamente assodata e praticata a livello produttivo, esistono anche metodi maggiormente sofisticati, utili ad eludere possibili anomalie causate dalla potenziale eterogeneità delle polveri usate, come per esempio il *Melt Flow Index* (MFI). Infatti, siccome le polveri appartenenti al letto subiscono sollecitazioni – e dunque modificazioni delle proprietà – di entità molto disomogenea e diversa a seconda della forma del componente da formare, la misura del MFI può essere molto utile per produrre miscele di polveri nuove ed usate aventi un comportamento reologico opportuno per il processamento tramite SLS, oltre a garantire la restituzione di proprietà accettabili per i componenti prodotti (Gibson et al., 2010).

2.3.1.5. Influenza dei parametri di processo

Le proprietà dei componenti realizzati tramite tecnologia SLS, sia per quanto riguarda i risultati ottenibili in termini di proprietà meccaniche, sia per ciò che concerne la qualità estetica, dipendono da un buon numero di parametri di processo che, insieme alle proprietà dei materiali impiegati, hanno forte incidenza sulla densità e sulla porosità dei manufatti (Cheng et al., 2005) Più precisamente, il processo di sinterizzazione è sensibilmente dipendente dalla qualità di interazione tra fascio laser e polveri: è per questo motivo che il controllo della densità di energia fornita al letto di polveri è di fondamentale importanza. A tal proposito, la grandezza monitorata è la *densità di energia*, direttamente proporzionale alla *potenza erogata* (P) ed inversamente proporzionale alla *velocità di scansione* (S) ed alla *spaziatura di scansione* (H), come evincibile dall'Equazione 2.1 (Negi et al., 2015).

$$\text{Densità energia} = \frac{P}{S \cdot H} \quad \text{Equazione 2.1}$$

In base a quanto evincibile dai lavori di Nagi et al. e Singh et al., si può affermare che con l'aumentare della *potenza* fornita al sistema migliorano le proprietà meccaniche e superficiali dei prodotti. In pratica, aumentando la potenza erogata aumenta di conseguenza il grado di sinterizzazione e si formano legami interparticellari più robusti e dunque determinante una maggiore resistenza a trazione, oltre che una maggiore duttilità (Negi et al., 2015) (Singh et al., 2013).

Al contrario, l'aumento della *velocità di scansione* del laser determina un peggioramento delle caratteristiche dei componenti stampati. Tale evidenza è giustificata dal fatto che, all'aumentare della velocità di passaggio del laser sul letto di polveri, diminuisce l'energia fornita al materiale per unità di tempo ed area, determinando così una minore efficienza del processo di consolidamento (Negi et al., 2015).

Per quanto riguarda il parametro di *spaziatura di scansione*, ovvero la distanza compresa tra due tracce laser parallele e consecutive, un suo aumento determina conseguentemente la diminuzione delle proprietà del materiale. Infatti, in linea con quanto discusso relativamente alla velocità di scansione, alte spaziature tra tracce laser consecutive comportano una sinterizzazione inefficiente, in particolar modo in corrispondenza delle zone di confine di due linee di scansione limitrofe (Negi et al., 2015).

In aggiunta ai parametri di stampa pocanzi discussi, è bene sottolineare l'importanza della *temperatura della camera di stampa*. Il valore di tale parametro deve essere mantenuto ad un valore prossimo alla temperatura di fusione delle polveri, in modo da minimizzare la potenza richiesta al laser e limitare fenomeni di distorsione dei manufatti in fase di raffreddamento (Baird e Collias, 2014). È stato inoltre dimostrato che, all'aumentare della temperatura della camera, si ha un miglioramento delle proprietà dei componenti grazie all'ottenimento di una migliore densificazione. Va tuttavia specificato che il parametro in questione deve essere accuratamente scelto in funzione del materiale processato in modo tale da non determinare l'insorgere di fenomeni termodegradativi (Negi et al., 2015).

Un'illustrazione relativa ai principali parametri di processo è riportata in Figura 2.23.

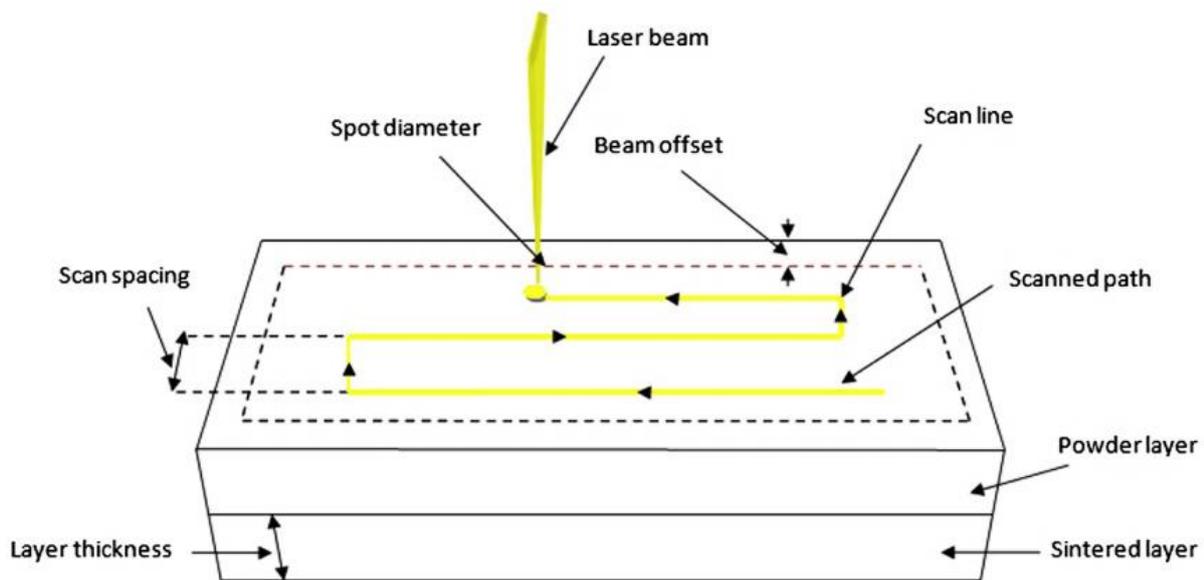


Figura 2.23. Principali parametri di processo della tecnologia di stampa SLS (Singh et al., 2013).

2.3.2. Fused Deposition Modeling (FDM)

La presente tecnologia di stampa 3D, sviluppata e distribuita da Stratasys (Minnesota, USA), appartiene alla famiglia di processi di AM che racchiude i sistemi basati sull'estrusione di materiale. In particolare, il brevetto relativo la tecnologia FDM risale al 1992 ed appartiene al fondatore della stessa azienda statunitense, tramite la quale il presente processo di deposizione ha ottenuto un'importanza tale per cui le macchine FDM risultano ad oggi le più diffuse nel mondo dell'AM (Gibson et al., 2010).

La forza dell'FDM si trova nell'ampia gamma di materiali utilizzabili, nei costi relativamente contenuti e nelle importanti proprietà meccaniche conseguibili per le parti prodotte: nell'ambito della manifattura additiva, tale tecnologia risulta essere quella che permette l'ottenimento delle migliori caratteristiche prestazionali (Gibson et al., 2010).

2.3.2.1 Sistema FDM

Il principio di funzionamento della tecnologia FDM, come anticipato nei paragrafi precedenti e schematicamente riassunto in Figura 2.13, consiste nella deposizione controllata, strato per strato, di materiale preventivamente fuso.

Come per tutti i processi di AM, anche nel caso del FDM il processo produttivo ha inizio con la preparazione del modello 3D del componente da stampare e la sua successiva conversione in linguaggio macchina. Più precisamente, il file CAD contenente il modello è prima convertito in formato STL e successivamente in SML (*Service Modeling Language*), ovvero nel formato supportato dalla stampante e già prevedente la suddivisione in strati successivi.

Dal punto di vista operativo, il materiale alimentato alla macchina, tipicamente in forma di filo con un diametro pari a 1,75 mm e 3,00 mm, viene fuso in un'apposita camera, opportunamente riscaldata tramite un sistema di resistenze ad essa annesse, come indicato in Figura 2.24 (Lingon et al., 2017). Per ciò che riguarda la temperatura di riscaldamento del materiale, distinzione va fatta tra fili di natura semicristallina e fili costituiti da materiale completamente amorfo: come discusso a riguardo della tecnologia SLS, per i primi è necessario portare il materiale ad una temperatura di poco superiore al punto di fusione, mentre nel caso di materiali privi di domini cristallini è sufficiente superare la temperatura di transizione vetrosa, in una misura tale per cui la viscosità del polimero in oggetto garantisca un'opportuna facilità di estrusione e risultati soddisfacenti per ciò che concerne le proprietà finali del prodotto. Contestualmente, per entrambe le classi di materiali polimerici, la temperatura della camera deve essere meticolosamente controllata al fine di non superare livelli oltre i quali il materiale potrebbe andare incontro a fenomeni di termodegradazione (Gibson et al., 2010).

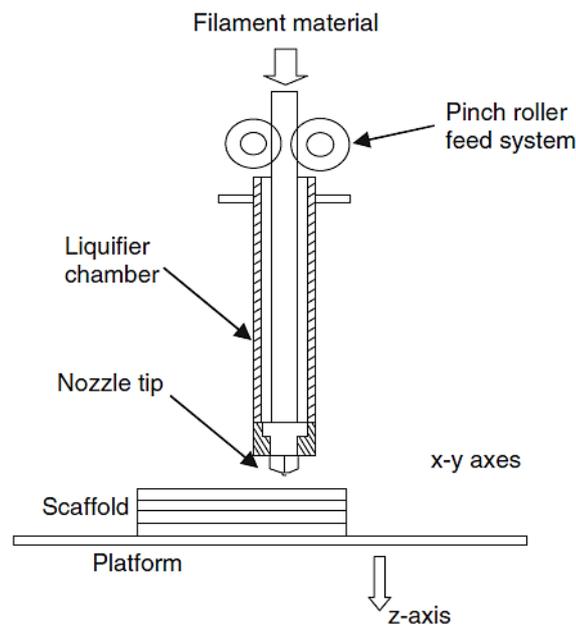


Figura 2.24. Sistema di stampa FDM (Gibson et al., 2010).

Una volta portato in temperatura, il materiale è quindi estruso attraverso un ugello avente un orifizio la cui dimensione determina conseguentemente la dimensione dei *roads* depositati, corrispondente a sua volta al valore di tolleranza geometrica conseguibile. Gli ugelli di ogni macchina FDM sono comunque intercambiabili e sono commercializzati con un'ampia gamma di dimensioni dell'orifizio: la scelta dell'ugello più opportuno è fatta in base al materiale da processare, alla finitura superficiale richiesta ed alla dimensione dell'oggetto da formare. Inoltre, l'ugello principale è spesso affiancato da un secondo, il quale può essere sfruttato per la deposizione di materiale di supporto; tale materiale è ovviamente diverso dal materiale principale, generalmente acido polilattico (PLA) (Gibson et al., 2010).

Per quanto riguarda le modalità con cui il materiale polimerico in stato semisolido viene eiettato attraverso l'ugello, dalla camera di preriscaldamento, non sono rari i sistemi dotati di vite a coclea anche se, più tipicamente, la forza spingente è rappresentata unicamente dalla differenza di pressione che viene a verificarsi tra l'ambiente esterno e la camera di preriscaldamento, dove lo spingimento del filo ad opera di una ruota motrice determina l'insorgere di una leggera sovrappressione.

Il materiale viene depositato, secondo un percorso calcolato dal software di macchina in base al modello CAD ed ai parametri di processo utilizzati, su di una piattaforma di supporto, tipicamente in materiale idrosolubile, e tramite il movimento relativo della piattaforma della macchina e dell'ugello (Brock et al., 2000). In particolare, l'ugello opera spostamenti nel piano XY, mentre la piattaforma è responsabile dello spostamento in direzione verticale che permette la stratificazione dell'oggetto.

Terminata la messa in forma della parte, quest'ultima è liberata dalla piattaforma e da eventuali altri componenti di supporto tramite azioni manuali, di carattere meccanico o, nel caso di materiali idrosolubili, mediante l'utilizzo di soluzioni acquose. Il componente è quindi sottoposto o meno, in base alla qualità superficiale richiesta, a sua volta funzione dell'applicazione cui è destinato, ad eventuali trattamenti di finitura.

2.3.2.2. Proprietà e requisiti dei materiali

I materiali polimerici processabili tramite tecnologia FDM, analogamente a quanto discusso in merito alla tecnologia SLS, sono perlopiù appartenenti alla categoria dei materiali termoplastici. Tuttavia, mentre i materiali utilizzati in SLS sono graditi essere di natura semicristallina, nel caso dell'FDM si preferiscono polimeri amorfi. Tale affermazione è giustificata dal fatto che quest'ultima categoria di materiali presenta una graduale diminuzione della viscosità all'aumentare della temperatura, a differenza dei semicristallini che invece manifestano importanti crolli delle caratteristiche reologiche in corrispondenza del punto di fusione. In sostanza, i materiali amorfi hanno un comportamento reologico molto più prevedibile al variare della temperatura, determinando così una maggior facilità di controllo del fuso e del conseguente estruso.

I principali materiali in filo impiegati in FDM sono l'acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), l'acido polilattico (PLA), il policarbonato (PC), i blend PC-ABS e l'acrilonitrile-stirene-acrilato (ASA), anche se negli ultimi anni stanno assumendo crescente importanza anche le poliammidi 6 e 12, il polifenilsufone (PPSU), la polieterimmide (PEI), il PEEK ed il Kevlar.

Sebbene i fili per FDM non abbiano particolari requisiti da soddisfare, nell'ambito del panorama dei materiali si ha un'ampia variabilità delle proprietà ad essi legate; in particolare, le caratteristiche di maggior rilevanza sono il colore del materiale, le prestazioni meccaniche conseguibili con i componenti stampati e le proprietà termiche. Tra queste, l'aspetto indubbiamente più importante è quello relativo le proprietà termiche: come anticipato, esse hanno forte incidenza sulla processabilità del materiale polimerico, oltre che sulla qualità dei manufatti. Nell'ambito di tali caratteristiche, si sottolinea infatti l'importanza del comportamento reologico dei materiali al variare della temperatura, il quale deve essere tale da permettere un'agevole fusione e messa in forma dei fili, senza comportare la necessità di fornire quantità di calore pericolose per l'integrità dei materiali stessi.

A differenza di quanto discusso in merito alla tecnologia SLS, il ruolo delle proprietà dei materiali vergini nella determinazione della bontà dei risultati conseguibili dalla stampa è minimo; al contrario, riveste un'importanza di prim'ordine il settaggio dei molti parametri di processo, la cui influenza sulle proprietà dei prodotti ottenuti per FDM è approfondita nel paragrafo seguente.

2.3.2.3. Influenza dei parametri di processo

Le proprietà dei componenti realizzati tramite tecnologia FDM, sia per quanto riguarda le caratteristiche meccaniche, sia per ciò che concerne la qualità superficiale, dipendono fortemente dai parametri di processo (Fahraz et al., 2014). Tali parametri, oltre a influenzare significativamente le caratteristiche dei manufatti, hanno un'importante incidenza anche sulla velocità del processo di stampa: deriva principalmente da questi motivi il forte interesse nei confronti dell'ottimizzazione dei parametri stessi. Un'illustrazione relativa agli aspetti da cui dipende la tecnologia FDM è riportata in Figura 2.25.

Tra le numerose variabili indicate in figura, quelle dimostrate avere maggior incisività sul processo di stampa e sulla qualità dei prodotti sono l'*air gap*, il *road width*, il *raster angle*, la *build orientation* ed il *layer thickness*, la maggior parte dei quali è illustrata nella rappresentazione di Figura 2.26 (Mohamed et al., 2015) (Sood et al., 2009) (Sreedhar et al., 2012).

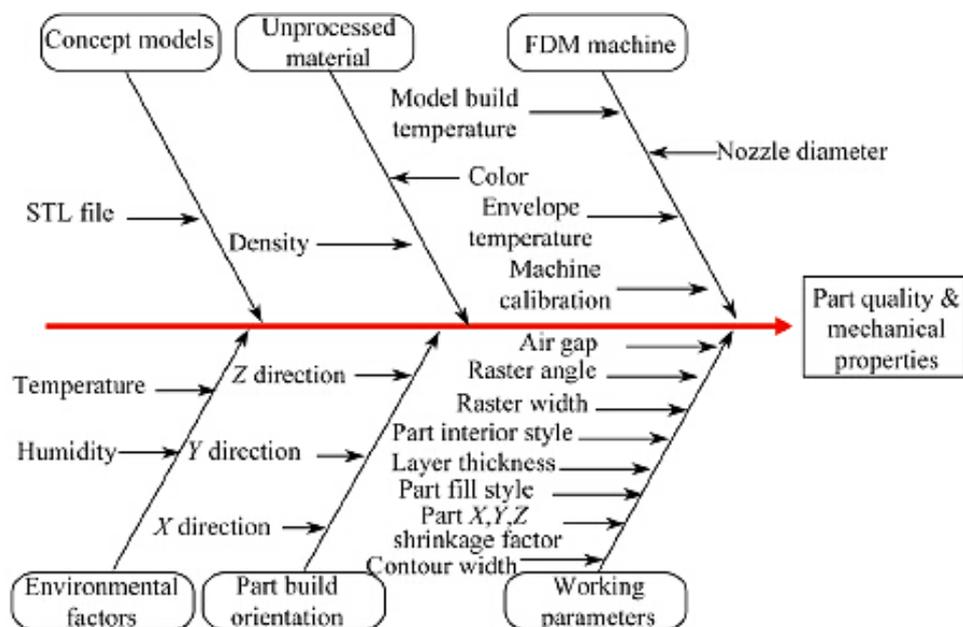


Figura 2.25. Diagramma Ishikawa dei parametri di processo FDM (Mohamed et al., 2015).

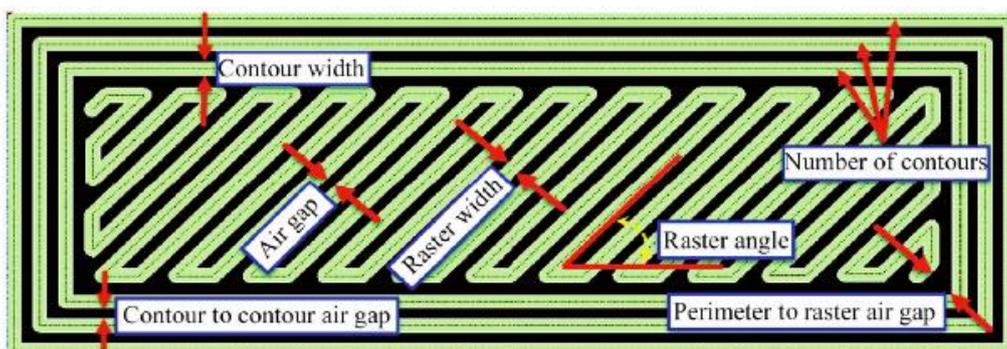


Figura 2.26. Principali parametri relativi alla geometria di stampa (Mohamed et al., 2015).

Il parametro *road width*, accumulante i parametri di *raster width* e *contour width*, indica la larghezza del materiale estruso dalla stampante ed è direttamente proporzionale alla dimensione dell'orifizio dell'ugello

(Mohamed et al., 2015). Come anticipato in occasione della descrizione del sistema FDM, gli ugelli della macchina sono intercambiabili, permettendo così una facile modulazione del valore di *road width*. Alcune evidenze sperimentali provano che il valore assunto da questo parametro ha un'influenza pressoché nulla sulle proprietà meccaniche dei manufatti, mentre ha una sensibile incidenza sulla velocità del processo e, in misura minore, sulla qualità superficiale dei componenti stampati. Per quanto riguarda la velocità di stampa è evidente che, minore è la dimensione dell'estruso, maggiore è il numero di *roads* necessari alla deposizione di una data quantità di materiale; in sostanza, al diminuire del *road width*, diminuisce contestualmente anche la velocità di stampa, e viceversa (Sun et al., 2008). Al contrario, per ciò che concerne la qualità superficiale conseguibile, al diminuire della larghezza dell'estruso aumenta la risoluzione di stampa. Ne deriva che il *road width* scelto debba avere un valore di compromesso tra i due aspetti pocanzi illustrati. Un altro parametro direttamente proporzionale alla dimensione della testa dell'estrusore è il *layer thickness*: maggiore la dimensione dell'ugello, maggiore lo spessore degli strati di materiale depositi. Analogamente a quanto discusso a proposito del *road width*, le proprietà meccaniche non risentono di tale variabile, mentre ne sono fortemente dipendenti la rugosità delle superfici stampate ed il tempo di stampa. Più precisamente, al crescere del *layer thickness* si consegue un aumento della rugosità, come indicato in Figura 2.27, ed un'abbreviazione dei tempi di processo; viceversa al diminuire dello spessore degli strati depositi (Grenda, 2006).

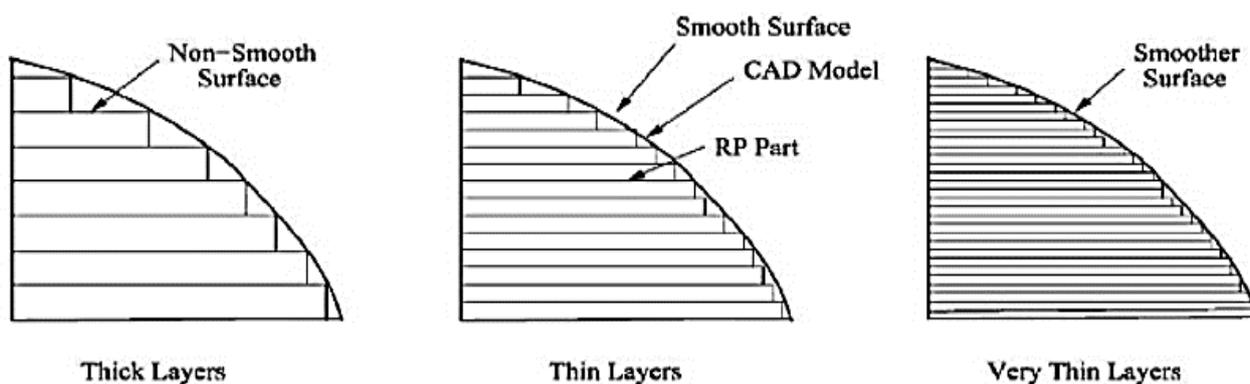


Figura 2.27. Effetto del *layer thickness* sulla qualità superficiale (Prajapati et al.).

Il *raster angle* è definito come l'angolo che il materiale di riempimento forma con un determinato asse, contenuto nel piano perpendicolare all'asse dell'ugello, ed i valori da esso assumibili sono compresi tra gli 0° ed i 90° (Mohamed et al., 2015) (Crocco et al., 2013).

L'effetto di tale parametro sulla velocità di processo è trascurabile, mentre risulta molto importante per le proprietà meccaniche dei manufatti. Più specificatamente, le performances meccaniche erogate da un materiale stampato tramite FDM sono massime lungo la direzione parallela all'orientazione dei *roads*, mentre manifestano valori di minimo nella direzione perpendicolare ad essa. Tale comportamento può essere spiegato considerando che nel primo caso i filamenti costituenti la parte sono sollecitati in direzione longitudinale, mentre nel secondo essi sono stressati lateralmente, venendo così condotti verso un cedimento di carattere decoesivo (Es-Said et al., 2000). Inoltre, anche la resistenza a flessione, la resistenza all'impatto e la superficie di frattura dei componenti stampati per FDM sono influenzati dal valore di *raster angle*.

Il parametro *air gap*, ovvero la distanza presente tra due *roads* adiacenti, ha un'importante influenza sui tempi di processo e sulle caratteristiche finali dei prodotti stampati (Ahn et al., 2002). Inversamente a quanto

detto in merito al *road width* ed al *layer thickness*, al diminuire dell'*air gap* si ha un aumento dei tempi di processo poiché, a parità di area da stampare, è necessaria la deposizione di un maggior numero di *roads*. Tuttavia, la diminuzione di tale parametro determina contemporaneamente l'aumento della densità del materiale; viceversa, un aumento del valore di *air gap* implica il contestuale aumento della porosità del prodotto stampato. Di conseguenza, minore è la distanza tra tracce adiacenti, migliori sono le proprietà meccaniche ed estetiche ottenibili (Too et al., 2002).

L'ultimo parametro di interesse è la *build orientation*, ovvero l'orientazione di crescita del componente rispetto lo spazio degli assi X, Y, Z. Tale variabile, la quale è approfonditamente trattata nei capitoli successivi, ha una forte influenza sulle proprietà meccaniche degli stampati, oltre che sulla loro finitura superficiale e sui tempi di processo (Bertoldi et al., 1998) (Cantrell et al., 2017). In Figura 2.28 è riportata un'illustrazione in merito alle orientazioni di crescita fruibili con il processo di stampa FDM.

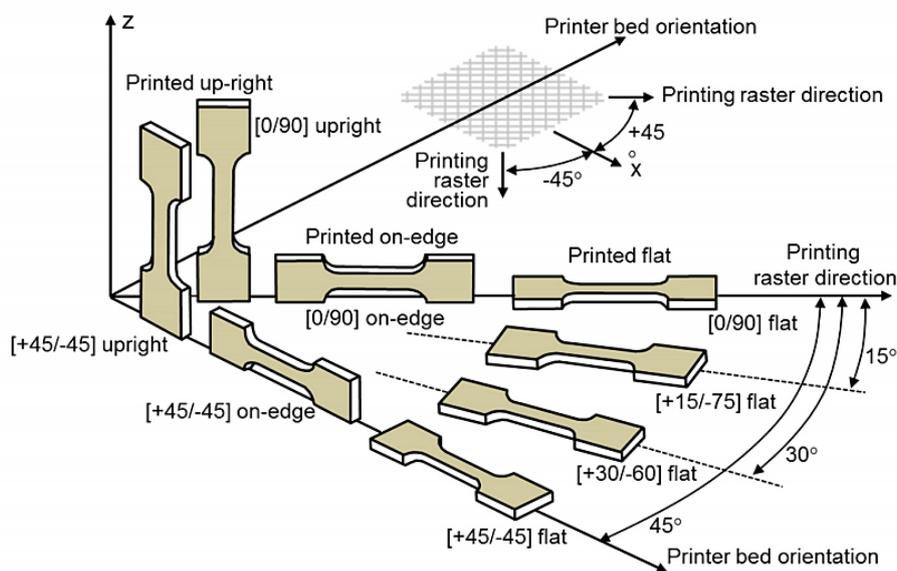


Figura 2.28. Possibili orientazioni di crescita dei manufatti prodotti tramite FDM (Cantrell et al.).

3. Materiali e metodi

In questo capitolo sono descritti i materiali impiegati nel lavoro di ricerca, le procedure seguite per la preparazione dei campioni e, infine, le tecniche adottate per la caratterizzazione dei materiali in esame.

3.1. Materiali

Nel presente lavoro di Tesi sono stati caratterizzati materiali polimerici di tipo termoplastico impiegati nelle tecnologie di *Additive Manufacturing* nell'ambito dell'industria dell'autoveicolo. In particolare, sono state valutate le proprietà dimensionali, morfologiche, fisico-meccaniche e termiche dei materiali vergini in forma di fili e polveri; sono inoltre state determinate le caratteristiche meccaniche dei provini stampati tramite le tecnologie di stampa SLS e FDM.

Per quanto concerne la tecnologia SLS sono state considerate tre resine PA12 caricate vetro, provenienti da tre produttori diversi quali 3D Systems, EOS e Advanc3D, più una PA12 non caricata, distribuita da Advanc3D ed utilizzata come materiale di confronto in alcune delle caratterizzazioni svolte; per la tecnologia FDM sono state invece studiate due resine ABS, prodotte rispettivamente dalle aziende Stratasys e TreeD Filaments.

Dal punto di vista compositivo, la poliammide 12 è un materiale polimerico semicristallino sintetizzato a partire da acido ω -aminolaurico o monomeri laurolattame. In particolare, essa può essere prodotta per policondensazione dell'acido ω -aminolaurico con un'ammina ed un gruppo acido carbossilico oppure per polimerizzazione ad apertura di anello del laurolattame. In Figura 3.1 è illustrata la struttura molecolare della PA12.

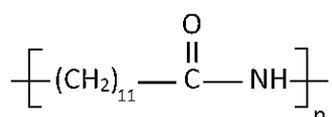


Figura 3.1. Struttura chimica della poliammide 12.

L'ABS è invece un copolimero amorfo derivato dalla polimerizzazione dello stirene con l'acrilonitrile in presenza di butadiene, che rientra quindi nella categoria dei terpolimeri. La struttura chimica di tale materiale polimerico è riportata in Figura 3.2.

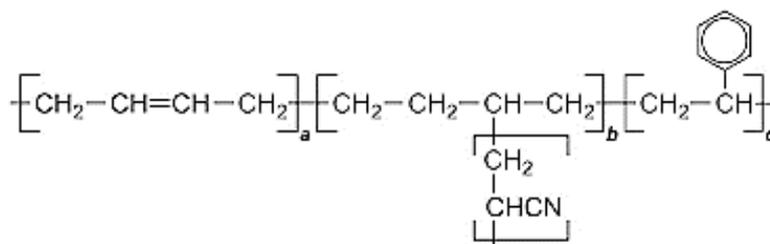


Figura 3.2. Struttura chimica del copolimero ABS.

Le principali peculiarità tecniche dei suddetti materiali sono riportate nei seguenti paragrafi.

3.1.1. Duraform GF

Duraform GF è un materiale commercializzato dall'azienda statunitense 3D Systems in forma di polvere per applicazione nella tecnologia di stampa 3D SLS. Tale materiale è costituito dal 70% in peso di componente polimerica e dal 30% di carica vetro: tale prerogativa suggerisce di classificare il prodotto in esame nella famiglia dei materiali compositi.

Questo materiale si ritiene essere particolarmente indicato per la produzione di accessori per lo sport, di scatole ed alloggiamenti e, in generale, per la prototipazione o produzione di componenti dalle geometrie complesse e necessitanti di alta resistenza a stress termici ed alta rigidità (scheda tecnica Duraform GF).

Tra le proprietà termiche del Duraform GF indicate nella scheda tecnica fornita da 3D Systems vi è riferimento all'*Heat Deflection Temperature* (HDT), misurato secondo quanto previsto dalla norma ASTM D648. Tale parametro è un utile indicatore del limite di temperatura al di sopra della quale il materiale non può essere usato per applicazioni strutturali. Nel caso di Duraform GF, l'HDT si attesta ad un valore di 179 °C (scheda tecnica Duraform GF).

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche del materiale, le specifiche di maggior interesse sono riportate in Tabella 3.1. Si noti che in tal caso sulla scheda tecnica non vengono fornite indicazioni in merito alla direzione di crescita del provino sul quale sono stati effettuati i test; si suppone tuttavia che siano dichiarati i dati relativi alla direzione che durante le prove ha mostrato i migliori risultati.

Tabella 3.1. Proprietà meccaniche a trazione di Duraform GF misurate da 3D Systems con riferimento alla norma ASTM D638 (scheda tecnica Duraform GF).

<i>Resistenza a trazione [MPa]</i>	27
<i>Modulo elastico a trazione [MPa]</i>	4068
<i>Allungamento a rottura</i>	1,4%

3.1.2. PA 3200 GF

PA 3200 GF è un materiale composito per SLS sviluppato dall'azienda tedesca EOS. La percentuale nominale di carica vetro si attesta intorno al 30%, mentre il rimanente 70% è rappresentato da polveri di PA12.

Alcune delle applicazioni tipiche di tale materiale consistono, per esempio, nella produzione di parti di finitura per il vano motore di automobili, di stampi per imbutitura di materie plastiche e di qualsiasi componente che richieda particolare rigidità, elevata resistenza al calore ed all'usura abrasiva (scheda tecnica PA 3200 GF). Le caratteristiche termiche di maggior interesse sono rappresentate dalla temperatura di fusione e dall'HDT, riportate in Tabella 3.2.

Tabella 3.2. Proprietà termiche di PA 3200 GF misurate da EOS con riferimento rispettivamente alla norma ISO 11357-1/3 ed alla norma ISO 75-1/2 (scheda tecnica PA 3200 GF).

<i>Temperatura di fusione [°C]</i>	176
<i>Heat deflection temperature (carico = 0,45 MPa) [°C]</i>	157

Le principali proprietà meccaniche a trazione sono riportate in Tabella 3.3. Si noti che le caratteristiche in questione sono differenziate in funzione dell'orientazione di crescita dei provini utilizzati per la

caratterizzazione: una spiegazione approfondita in merito a tale classificazione è riportata in seguito, nell'ambito del paragrafo relativo alla preparazione dei provini per la caratterizzazione meccanica dei manufatti.

Tabella 3.3. Proprietà meccaniche a trazione di PA 3200 GF misurate da EOS con riferimento alla norma ISO 527 e sulle direzioni di crescita XY e ZX (scheda tecnica PA 3200 GF).

	XY	ZX
<i>Resistenza a trazione [MPa]</i>	51	47
<i>Modulo elastico a trazione [MPa]</i>	3200	2500
<i>Allungamento a rottura</i>	9%	5,5%

3.1.3. ADSint PA12 GB 30

ADSint PA12 GB 30 è un materiale composito per SLS sviluppato dall'azienda tedesca Advanc3D. Come nei casi precedenti, la proporzione relativa al peso di carica vetro e materiale polimerico in miscela è di 30:70. Le applicazioni per le quali tale materiale risulta essere particolarmente adatto sono quelle che prevedono alta resistenza al calore ed all'usura abrasiva (scheda tecnica ADSint PA12 GB 30).

Le caratteristiche termiche di maggior interesse sono rappresentate dalla temperatura di transizione vetrosa, dalla temperatura di fusione e dall'HDT, riportate in Tabella 3.4.

Tabella 3.4. Proprietà termiche di ADSint PA12 GB 30 misurate da Advanc3D con riferimento rispettivamente alla norma ISO 11357-3 ed alla norma ISO 75f (scheda tecnica ADSint PA12 GB 30).

<i>Temperatura di transizione vetrosa [°C]</i>	42
<i>Temperatura di fusione [°C]</i>	182
<i>Heat deflection temperature (carico = 0,45 MPa) [°C]</i>	180

Le principali proprietà meccaniche a trazione, riferite alla direzione che durante i test ha mostrato i migliori risultati, sono riportate in Tabella 3.5.

Tabella 3.5. Proprietà meccaniche a trazione di ADSint PA12 GB 30 misurate da Advanc3D con riferimento alla norma ISO 527-2 (scheda tecnica ADSint PA12 GB 30).

<i>Resistenza a trazione [MPa]</i>	32
<i>Modulo elastico a trazione [MPa]</i>	3000
<i>Allungamento a rottura</i>	11%

3.1.4. ADSint PA12

ADSint PA12 è un materiale polimerico in polvere per SLS prodotto da Advanc3D. A differenza dei casi precedenti, relativamente ai quali si parlava di materiali compositi a matrice poliammidica, le polveri del presente prodotto sono costituite unicamente da PA12.

Per quanto riguarda le caratteristiche tecniche di ADSint PA12, le principali proprietà termiche sono riportate in Tabella 3.6, mentre le peculiarità meccaniche di maggior interesse sono elencate in Tabella 3.7.

Tabella 3.6. Proprietà termiche di ADSint PA12 misurate da Advanc3D con riferimento rispettivamente alla norma ISO 11357-3 ed alla norma ISO 75f (scheda tecnica ADSint PA12).

Temperatura di transizione vetrosa [°C]	40
Temperatura di fusione [°C]	182
Heat deflection temperature (carico = 0,45 MPa) [°C]	150

Tabella 3.7. Proprietà meccaniche a trazione di ADSint PA12 misurate da Advanc3D con riferimento alla norma ISO 527-2 (scheda tecnica ADSint PA12).

Resistenza a trazione [MPa]	46
Modulo elastico a trazione [MPa]	1750
Allungamento a rottura	22%

3.1.5. ABS M30

ABS M30 è un materiale commercializzato dall'azienda statunitense Stratasys in forma di filo per la tecnologia FDM.

Esso è indicato come ideale per l'impiego nella prototipazione rapida, nella produzione di maschere di montaggio, utensili di produzione, accessori di fissaggio e nella messa in forma di componenti pronti all'utilizzo (scheda tecnica ABS M30).

Le informazioni contenute nella scheda tecnica del fornitore sono essenzialmente relative alle proprietà meccaniche e termiche del materiale. Le caratteristiche termiche di maggior interesse sono la temperatura di transizione vetrosa e l'HDT, riportate in Tabella 3.8; non è invece possibile definire una vera e propria temperatura di fusione essendo tale materiale polimerico completamente amorfo.

Tabella 3.8. Proprietà termiche di ABS M30 misurate da Stratasys rispettivamente tramite DSC e DMA con riferimento alla norma ASTM D648 (scheda tecnica ABS M30).

Temperatura di transizione vetrosa [°C]	108
Heat deflection temperature (carico = 0,45 MPa) [°C]	96

Le principali proprietà meccaniche a trazione sono riportate in Tabella 3.9.

Tabella 3.9. Proprietà meccaniche a trazione di ABS M30 misurate da Stratasys con riferimento alla norma ASTM D638 e nelle direzioni di crescita XZ e ZX (scheda tecnica ABS M30).

	XZ	ZX
Resistenza a trazione [MPa]	32	28
Modulo elastico a trazione [MPa]	2230	2180
Allungamento a rottura	7%	2%

3.1.6. Performance ABS

Performance ABS è un materiale in filo per FDM sviluppato dall'azienda italiana TreeD Filaments.

Esso presenta ampia adattabilità in molte aree di impiego, da quelle domestiche, dove può essere utilizzato ad esempio per la produzione di contenitori per cosmetici, gusci di protezione ed ingranaggi di elettrodomestici, a quelle industriali, dove trova impiego nella messa in forma di prese elettriche, coperture per guide ed accessori in genere (scheda tecnica Performance ABS).

I dati tecnici forniti da TreeD Filaments non comprendono indicazioni in merito alla temperatura di transizione vetrosa, mentre il valore di HDT, misurato con riferimento alla norma ISO 75-2, è pari a 102 °C (scheda tecnica Performance ABS).

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, i valori elastico e di resistenza a trazione sono riportati in Tabella 3.10.

Tabella 3.10. Proprietà meccaniche a trazione di Performance ABS misurate da TreeD Filaments relativamente alla direzione di crescita presentante le migliori performances e con riferimento alla norma ISO 527 (scheda tecnica Performance ABS).

<i>Resistenza a trazione [MPa]</i>	43
<i>Modulo elastico a trazione [MPa]</i>	2100

3.2 Caratterizzazione dei materiali vergini

Nel seguito di questo paragrafo sono presentate le tecniche di caratterizzazione utilizzate per la valutazione dei materiali in esame, con riferimento alla tipologia di materiale testato ed alle corrispondenti condizioni di prova adottate.

3.2.1. Caratterizzazione dimensionale e morfologica

Le caratteristiche dimensionali e morfologiche dei materiali vergini sono state valutate utilizzando il microscopio ottico ed il microscopio elettronico a scansione (SEM). I procedimenti utilizzati per la preparazione e l'analisi dei diversi materiali oggetto di studio sono descritti nei paragrafi seguenti.

3.2.1.1. Microscopia elettronica a scansione

La caratterizzazione morfologica dei materiali vergini è stata eseguita tramite l'utilizzo di un FE-SEM (*Field Emission SEM*) Merlin-Zeiss, ottenendo immagini con ingrandimenti tra i 1000X ed i 2500X, ed avvalendosi del software Oxford EDS microanalysis per la raccolta e l'analisi delle immagini. I campioni dei materiali per SLS sono stati preparati facendo aderire alcune particelle di polvere, essiccate per 24 ore ad una temperatura di 80°C, a substrati biadesivi preventivamente adesi ai portacampioni del SEM. Trattandosi di materiali a matrice polimerica, quindi isolanti, i campioni così costituiti sono stati rivestiti da un sottile strato in Pt.

3.2.1.2. Microscopia ottica

La caratterizzazione dimensionale dei materiali per SLS è stata eseguita tramite l'utilizzo di un microscopio ottico Leica DMI 5000 M, con ingrandimenti tra i 50X ed i 200X, ed avvalendosi del software Leica LAS per l'analisi delle immagini.

Una piccola quantità di polvere, preventivamente essiccata per 24 ore ad una temperatura di 80°C, è stata depositata su vetrini da microscopio al fine di misurare le dimensioni delle particelle.

Dal punto di vista operativo, sulle polveri è stato infatti condotto un lavoro di misurazione dei diametri delle particelle sia poliammidiche che vetrose; in particolare, per ognuno dei tre materiali compositi a base poliammidica, sono stati raccolti 100 valori dimensionali per ognuna delle due tipologie di particelle di matrice e rinforzante. I dati raccolti sono stati elaborati tramite l'utilizzo del software OriginPro 8, per mezzo del quale si sono quindi costruite le curve di distribuzione dimensionale delle particelle polimeriche e di vetro costituenti i prodotti osservati.

3.2.2. Caratterizzazione fisico-meccanica

Come nel caso delle caratterizzazioni morfologica e dimensionali, tale sezione di caratterizzazione comprende analisi relative ai soli materiali per SLS. Con caratterizzazione fisico-meccanica si intende infatti la determinazione del comportamento delle polveri in termini di scorrevolezza e di capacità di compattazione, valutate rispettivamente tramite le misure di *flowability* e di *tap density*.

3.2.2.1. Flowability

La quantificazione dell'attitudine delle polveri a scorrere è stata eseguita utilizzando i misuratori di flusso ad imbuto di Hall e di Carney. Questi due sistemi sono costituiti da un imbuto con geometria normata attraverso cui vengono fatte scorrere le polveri sulla base delle condizioni di prova dettate rispettivamente dalle norme ASTM B213-17 e ASTM B964-16. Come deducibile dalle illustrazioni riportate in Figura 3.3 e Figura 3.4, la principale differenza tra i due apparati di misura è rappresentata dal valore del diametro dell'orifizio a valle degli imbuto, quantificato essere di 0,1 pollici (2,54 mm) per il misuratore di Hall e di 0,2 pollici (5,08 mm) per quello di Carney.

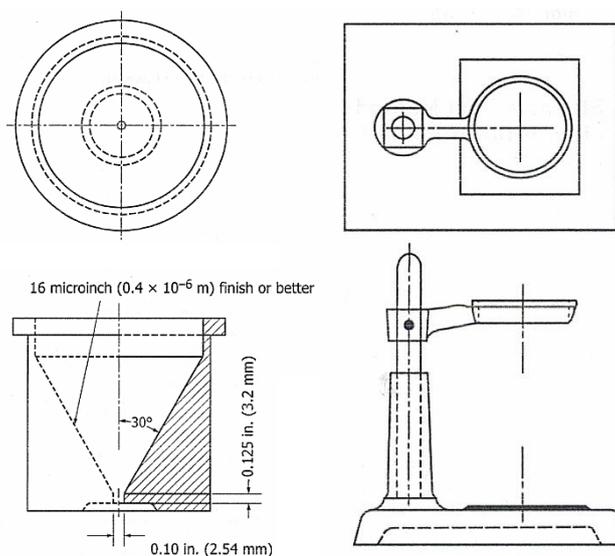


Figura 3.3. A sinistra, vista dall'alto e proiezione laterale dell'imbuto di Hall; a destra, viste dall'alto e laterale dell'apparato di sostegno dell'imbuto (norma ASTM B213-17).

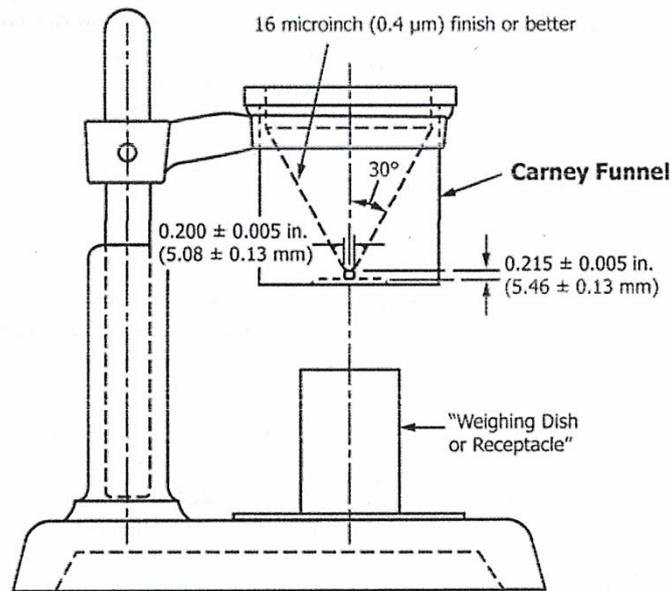


Figura 3.4. Rappresentazione complessiva dell'apparecchiatura di misura di Carney (norma ASTM B964-16).

Le polveri in composito a matrice poliammidica sono state esaminate sia nelle loro abituali condizioni di stoccaggio, sia nella loro forma essiccata dopo trattamento a 80 °C per 24 ore.

L'iter operativo è consistito nel riempire l'imbutto di Hall con una quantità di materiale pari a circa 25 g, mantenendone inizialmente chiuso l'orifizio di fuga con un dito, e nel registrare il tempo impiegato dalla polvere a defluire completamente dallo strumento. Il misuratore di flusso di Carney, nel rispetto della norma ASTM B213-17, è stato utilizzato nei soli casi in cui le polveri non fossero in grado di scorrere efficacemente all'interno dell'imbutto di Hall. Nei casi in cui l'utilizzo di tale variante si è reso necessario, gli step procedurali seguiti sono stati i medesimi indicati per la tecnologia di Hall.

Quindi, per ognuno dei materiali che ha dimostrato efficace scorrimento durante le prove, è stato calcolato il valore di *Hall flow rate* (FR_H) o di *Carney flow rate* (FR_C), a seconda della tecnologia rivelatasi più adatta all'ottenimento di dati conformi alle norme seguite.

3.2.2.1. Tap Density

La capacità di compattazione delle polveri in esame, ed analogamente la loro attitudine allo scorrimento, è stata valutata tramite il metodo standard per la misura della *tap density*, con riferimento alla norma ASTM B527-15.

La strumentazione utilizzata consiste in un cilindro in ottone di volume normato pari a 25 cm³, una bilancia analitica con precisione di ± 0,001 g ed una piastra vibrante, utile alla graduale compattazione delle polveri. La procedura operativa, applicata sia per le polveri essiccate sia per quelle nel loro stato di abituale stoccaggio, ha previsto l'alternanza di passaggi successivi di compattazione e pesata in modo da determinare la densità del materiale dopo ogni step di compattazione. In particolare, una pesata iniziale di ogni materiale non compattato è stata eseguita al fine di determinare il valore di *bulk density* (ρ_b), o densità apparente, mentre le successive pesate sono state effettuate a seguito di ognuno degli step di compattazione. L'ultima pesata, registrata successivamente all'ultimo step di compattazione, ovvero successivamente al *tapping* che non ha prodotto ulteriori variazioni in volume, consente di determinare il valore di *tap density* (ρ_t): tramite quest'ultima, unitamente al valore di bulk density precedentemente misurato, si sono quindi ricavati i valori

del rapporto di Hausner (RH) e dell'indice di compressibilità (IC). In particolare, i valori di tali parametri sono stati calcolati mediante le seguenti Equazione 3.1 ed Equazione 3.2 (norma ASTM B527-15):

$$RH = \rho_t / \rho_b \quad \text{Equazione 3.1}$$

$$IC = (\rho_t - \rho_b) / \rho_t \cdot 100 \quad \text{Equazione 3.2}$$

In base ai valori ottenuti per tali parametri, si è quindi valutata la capacità di scorrimento di ognuna delle polveri testate.

3.2.3. Caratterizzazione microstrutturale

Al fine di determinare le caratteristiche microstrutturali dei materiali in esame, in modo particolare per quanto riguarda l'aspetto compositivo in termini di fasi cristalline, sono stati eseguiti test di diffrazione dei raggi X. La presente tecnica analitica è stata utilizzata per la caratterizzazione delle polveri a matrice poliammidica, poiché di natura semicristallina. Al contrario, non sono state effettuate misure XRD sui fili di ABS poiché si tratta in tal caso di un materiale completamente amorfo.

Inoltre, con l'intento di valutare la composizione degli ABS in termini di abbondanza relativa delle componenti acrilonitrile, butadiene e stirene, è stata eseguita un'analisi spettroscopica IR in riflettanza totale attenuata (ATR).

3.2.3.1. X-Ray diffraction

Lo studio delle fasi cristalline presenti nelle polveri di PA12 è stato condotto utilizzando un diffrattometro a raggi X Panalytical X'PERT PRO PW3040/60, avente anodo sorgente in Cu con emissione di radiazione Cu-K α . La registrazione e l'elaborazione dei diffrattogrammi, relativi alle polveri opportunamente essiccate per 24 ore ad una temperatura di 80 °C, è stata effettuata coi software HighScore ed OriginPro 8.

In Tabella 3.11 sono reperibili le informazioni relative alle condizioni di misura adottate al diffrattometro.

Tabella 3.11. Condizioni di misura adottate al diffrattometro durante le analisi sui campioni delle polveri esaminate.

Posizione iniziale [$^{\circ}2\theta$]	10
Posizione finale [$^{\circ}2\theta$]	60
Passo della scansione [$^{\circ}2\theta$]	0,013
Passo temporale della scansione [s]	30
Tipologia di scansione	Continua
Impostazioni al generatore	40 mA, 40 kV
Lunghezza d'onda K α [Å]	1,5406

3.2.3.2. Spettroscopia IR

I fili ABS M30 e Performance ABS sono stati analizzati tramite spettroscopia IR in modalità ATR con uno spettrofotometro Bruker FTIR Equinox 55 spectrophotometer interfacciato ad un detector MCT (*Mercury Cadmium Telluride*).

Al fine di ottenere un buon segnale, i campioni sono stati preparati pressando brevi tratti di filo in modo da ottenere delle superfici il più possibile planari.

Le analisi sono state condotte tra 3500 cm^{-1} e 500 cm^{-1} ed i dati sono stati elaborati tramite OriginPro 8. Gli spettri di assorbanza sono quindi stati normalizzati rispetto al picco relativo allo stretching del legame C-H, ubicato in corrispondenza di un numero d'onda pari a 2921 cm^{-1} .

3.2.4. Caratterizzazione termica

La caratterizzazione termica dei materiali vergini è stata condotta al fine di valutare il comportamento delle polveri e dei fili in fase di formatura, in modo da permettere la scelta dei parametri di processo più opportuni per le tecnologie di stampa loro dedicate. Più specificatamente, sono state effettuate un'analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC), un'analisi termogravimetrica (TGA), un'analisi reometrica ed una misura del *Melt Flow Index* (MFI).

3.2.4.1. Calorimetria differenziale a scansione

L'analisi DSC è stata condotta sia sui materiali per SLS, sia su quelli per FDM, utilizzando un apparecchio DSC Pyris 1 fornito da Perkin Elmer ed interfacciato tramite software Pyris Manager.

Lo strumento DSC utilizzato opera in compensazione di potenza ed è costituito da due diverse fornaci (rispettivamente per campione e riferimento) per misurare il flusso di calore verso e dal campione. In corrispondenza di transizioni di fase, quindi al verificarsi di fenomeni esotermici od endotermici nel campione analizzato, un circuito di controllo regola la potenza di alimentazione in modo da eguagliare le temperature della cella contenente il campione e in quella di riferimento (Klančnik et al., 2010). In questo modo, effettuando rampe di riscaldamento e raffreddamento del campione, è possibile registrare termogrammi che riportano il flusso di calore in funzione della temperatura, utili a ricavare informazioni sul comportamento del materiale in termini di temperatura di transizione vetrosa, di fusione (al riscaldamento) e di cristallizzazione (al raffreddamento).

La preparazione dei campioni è consistita nel pesare una quantità di circa 10 mg di ognuno dei materiali in prova e nel porre tali aliquote in crogioli standard di alluminio. La massa esatta misurata di ogni campione è quindi stata inserita nel software di interfaccia in modo da normalizzare i valori di calore registrati rispetto la quantità di materiale testato. Si noti che le polveri poliammidiche composite utilizzate sono state precedentemente essiccate ad una temperatura di $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, mentre i tratti di fili analizzati sono stati appiattiti con una pinza universale al fine di massimizzare il trasferimento di calore.

Dal punto di vista operativo, tutti i cicli termici sono stati effettuati in atmosfera inerte e, in particolare, in Argon (flusso di 30 mL/min). Inoltre, prima dell'inizio delle misure sui campioni, si è registrata la curva del bianco ad una velocità di $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ in modo da poter successivamente eliminare il contributo strumentale dai tracciati relativi ai materiali testati.

I campioni di materiali per SLS sono stati sottoposti ad un programma di temperatura che consiste in un'isoterma iniziale di 1 minuto ad una temperatura di $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguita da una rampa di riscaldamento ed una di raffreddamento rispettivamente tra 100 e $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tra 220 e $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ con velocità costante e pari a $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$.

I campioni per FDM sono invece stati analizzati con un ciclo termico costituito da una sosta termica iniziale di 1 minuto a 80 °C e da una rampa di riscaldamento tra 80 e 150°C con velocità di 10 °C/min. Nel caso dei campioni in filo, i tracciati DSC sono stati registrati sulla sola rampa di salita in temperatura e soltanto fino 150 °C poiché, essendo l'ABS un materiale completamente amorfo, non presenta né picchi di fusione, né fenomeni di cristallizzazione al raffreddamento. Si noti che velocità di riscaldamento e raffreddamento sono state impostate ad un valore di 10 °C/min al fine di garantire confrontabilità con i dati reperibili in letteratura. Per ognuno dei campioni analizzati, i cicli descritti poc'anzi sono stati ripetuti due volte: una prima volta per valutare le caratteristiche proprie dei materiali vergini e per rimuovere la storia termica, ed una seconda per valutare le eventuali variazioni manifestatesi nelle proprietà termiche dei vari materiali in seguito all'effettuazione del ciclo termico precedente.

I tracciati DSC registrati sono quindi stati elaborati tramite software OriginPro 8. Per quanto riguarda le polveri, costituite da materiali di natura semicristallina, si sono inoltre valutate la finestra di sinterizzabilità e la frazione cristallina del materiale (χ_c). Tale frazione è stata calcolata a partire dai valori di entalpia di fusione (ΔH_m) e frazione in massa di carica rinforzante presente nel materiale composito considerato (f), misurati su ognuno dei campioni rispettivamente tramite DSC e TGA, e dal valore teorico di entalpia di fusione di una poliammide 12 completamente cristallina ($\Delta H_m^\circ = 209,3 \text{ J/g}$). La formula utilizzata è indicata in Equazione 3.3 (Gogolewski et al., 1980) (Makewski et al., 2008).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \cdot (1 - f) \cdot 100 \quad \text{Equazione 3.3}$$

Per ciò che concerne i materiali per FDM si è invece determinata la temperatura di transizione vetrosa, valutata in corrispondenza dei punti di flesso dei tracciati DSC di ognuno dei materiali di Stratasys e TreeD Filaments.

3.2.4.2. Termogravimetria

La tecnica analitica TGA è stata utilizzata principalmente al fine di determinare con precisione la quantità di carica di vetro presente all'interno dei materiali in polvere per SLS. Effettuando il riscaldamento del materiale in esame fino a completa degradazione del polimero, è possibile determinare, oltre al percorso degradativo del materiale stesso, anche la quantità di residuo solido al termine della misura e quindi la frazione di carica di vetro contenuta nelle polveri di partenza. Come di consueto, i campioni dei materiali testati sono stati preventivamente essiccati per 24 ore a 180 °C.

Lo strumento impiegato per i test termogravimetrici è un'apparecchiatura TGA modello Discovery, commercializzato da TA Instruments ed interfacciato con software METTLER Star-e.

Le misure sono state effettuate su campioni di polvere di circa 10 mg, posti in crogioli di allumina da 70 μL . Le curve risultanti sono state ottenute in seguito a normalizzazione rispetto al peso iniziale dei campioni e scorporate del contributo del bianco, preventivamente registrato con il crogiolo portacampioni vuoto. Le rampe di temperatura adottate sono comprese tra 50 °C e 700 °C ed effettuate ad una velocità di 10 °C/min in flusso d'aria (25 mL/min).

3.2.4.3. Reometria

Uno studio del comportamento reologico dei materiali polimerici utilizzati è stato condotto tramite l'utilizzo di un reometro a piatti piani paralleli, equipaggiato con piatti del diametro di 25 mm, posti ad una distanza di 1 mm. Lo specifico reometro utilizzato per le prove è il modello ARES, prodotto da TA Instruments.

I campioni analizzati, sia per quanto riguarda i materiali in polvere, sia per quanto concerne quelli in filo, sono stati stampati a compressione con una temperatura di 220 °C ed una pressione di 100 bar e successivamente essiccati a 80 °C.

Le condizioni operative adottate per le prove sui materiali per SLS sono illustrate in Tabella 3.12, mentre in Tabella 3.13 sono descritte le condizioni utilizzate per gli ABS. Tutte le prove sono state inoltre effettuate in controllo deformazione.

Tabella 3.12. Condizioni di misura adottate al reometro a piatti durante le analisi sui campioni delle polveri composite a matrice poliammidica.

Temperatura [°C]	220
Livello deformazione	7%
Velocità di rotazione [rad/s]	0,1 ÷ 100
Atmosfera	Azoto

Tabella 3.13. Condizioni di misura adottate al reometro a piatti durante le analisi sui campioni dei fili in ABS.

	ABS M30	Performance ABS
Temperatura [°C]	240	240
Livello deformazione	7%	10
Velocità di rotazione [rad/s]	0,1 ÷ 100	0,1 ÷ 100
Atmosfera	Azoto	Azoto

I dati raccolti dalle analisi sono quindi stati elaborati tramite software OriginPro 8 al fine di ottenere le curve reologiche di ciascuno dei materiali.

3.2.4.4. Melt Flow Index

Al fine di garantire maggior immediatezza nel controllo qualitativo del comportamento viscosimetrico dei materiali, sono state condotte, oltre ai test reometrici introdotti nel precedente paragrafo, delle misure di determinazione del MFI per ognuno dei materiali studiati.

In particolare, le prove suddette sono state eseguite tramite un melt indexer TWELVindex, distribuito dalla casa produttrice ATS FAAR ed avente un orificio di scarico con un diametro pari a 2,095 mm. I parametri scelti per l'esecuzione delle prove, selezionati con riferimento alla norma ISO 1133, differiscono nei casi dei materiali in polvere e dei fili: per i materiali Duraform GF, PA 3200 GF e ADSint PA12 GB 30 è stato applicato un carico di 2,16 Kg ad una temperatura di 230 °C, mentre per ABS M30 e Performance ABS si sono adottati una temperatura pari a 220 °C ed un carico di 10 Kg.

3.3. Caratterizzazione meccanica dei manufatti

Nel seguito di questo paragrafo sono presentate le tecniche di caratterizzazione utilizzate per la valutazione delle caratteristiche meccaniche dei materiali in esame, con particolare riferimento alle modalità di preparazione dei provini testati ed alle condizioni di prova adottate.

3.3.1. Geometria e modalità di crescita dei provini

Per ciascuno dei materiali considerati sono state stampate due classi di provini: una per l'impiego in prove di trazione statiche, l'altra per la realizzazione di test di trazione ad alta velocità.

Per quanto riguarda la prima tipologia di provini, va fatta una distinzione nell'ambito dei materiali per SLS, in particolare tra Duraform GF e PA 3200 GF e le polveri ADSint PA12 GB 30. Infatti, mentre i primi due materiali sono stati caratterizzati presso il Centro Ricerche Fiat (CRF), le polveri di Advanc3D sono invece state testate meccanicamente nei laboratori del Politecnico di Torino dove, per via delle ridotte dimensioni della macchina SLS disponibile, non è stato possibile stampare provini di pari dimensioni a quelli preparati per i materiali di 3D Systems ed EOS.

Considerando i provini stampati per i fili e per le polveri Duraform GF e PA 3200 GF, le caratteristiche geometriche fanno riferimento alla norma ISO 527/1A e sono riportate nell'illustrazione di Figura 3.5 ed in Tabella 3.14.

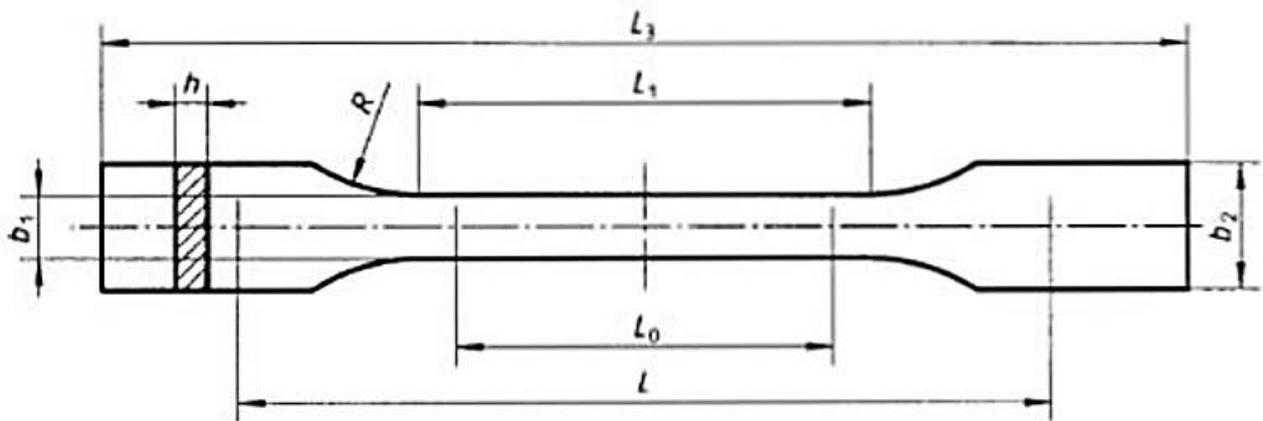


Figura 3.5. Provino per prova di trazione statica ISO 527/1A.

Tabella 3.14. Specifiche geometriche dei provini per prove di trazione statiche, in riferimento alla norma ISO 527/1A.

L_3	Lunghezza totale [mm]	170
L_1	Lunghezza corpo centrale a sezione costante [mm]	80 ± 2
R	Raggio di raccordo [mm]	24 ± 1
t_2	Distanza tra le terminazioni	$109,3 \pm 3,2$
b_2	Larghezza delle terminazioni [mm]	$20,0 \pm 0,2$
b_1	Larghezza corpo centrale [mm]	$10,0 \pm 0,2$
h	Spessore [mm]	$4,0 \pm 0,2$
L_0	Lunghezza tratto di misura (preferito) [mm]	$75,0 \pm 0,5$
	Lunghezza tratto di misura	$50,0 \pm 0,5$
L	Distanza iniziale tra gli afferraggi [mm]	115 ± 1

Per ogni materiale considerato sono stati fabbricati 6 provini per prova di trazione statica, uno per ogni possibile direzione di crescita, in modo tale da poter evidenziare l'anisotropia propria delle proprietà meccaniche dei componenti fabbricati tramite le tecnologie SLS e FDM. In particolare, è stato stampato un provino per ogni materiale e per ognuno dei piani XY, XZ, YX, YZ, ZX, ZY, dove l'asse di simmetria del provino è parallelo al primo dei due assi individuanti il piano in cui è contenuto il pezzo. Oltre che per mezzo di tale designazione, le direzioni di crescita possono essere distinte anche tramite la notazione alternativa A1 (XY), A2 (XZ), B1 (YX), B2 (YZ), C1 (ZX), C2 (ZY), come illustrato in Figura 3.6. Si noti che quest'ultima sarà la designazione adottata, per questioni di comodità, in tutto il seguito del presente elaborato.

Fa eccezione il materiale in filo Performance ABS, per il quale sono stati prodotti provini per le sole direzioni A1, A2, B1 e B2.

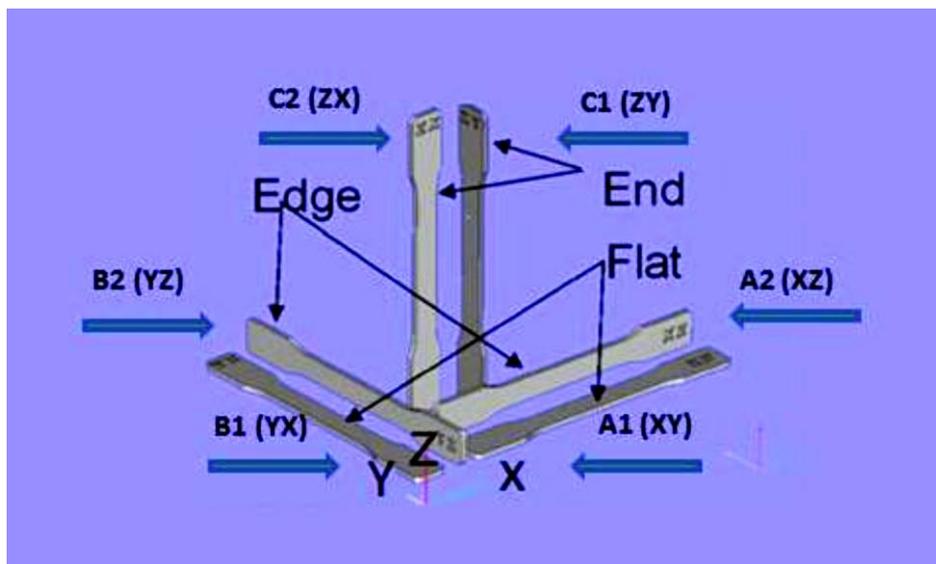


Figura 3.6. Illustrazione delle 6 possibili direzioni di crescita dei provini rispetto al supporto della macchina, contenuto nel piano XY.

Come anticipato, i provini preparati per la caratterizzazione meccanica statica dei prodotti stampati a partire da ADSint PA12 GB 30 differiscono da quelli utilizzati per gli altri quattro materiali in esame. In particolare, le

caratteristiche geometriche dei suddetti provini, riferite alla norma ISO 527-2, sono illustrate in Figura 3.7 e riportate in Tabella 3.15.

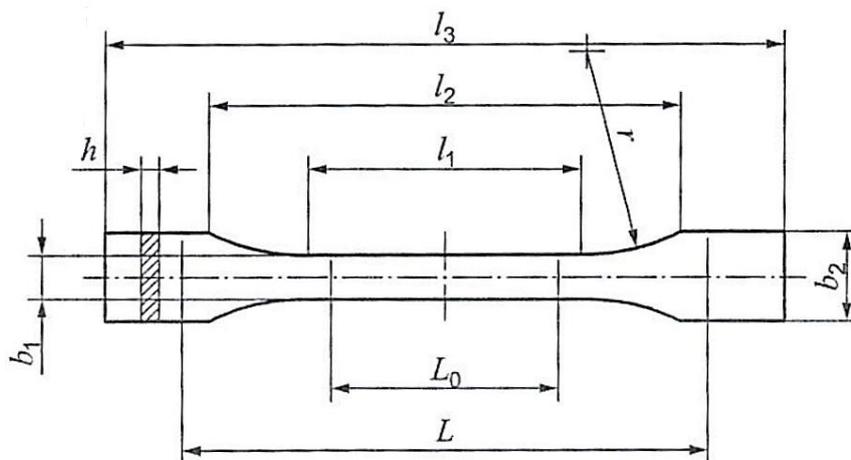


Figura 3.7. Provino per prova di trazione statica ISO 527-2.

Tabella 3.15. Specifiche geometriche dei provini per prove di trazione statiche, in riferimento alla norma ISO 527-2.

l_3	Lunghezza totale [mm]	≥ 75
l_1	Lunghezza corpo centrale a sezione costante [mm]	$30,0 \pm 0,5$
r	Raggio di raccordo [mm]	≥ 30
L_2	Distanza tra le terminazioni	58 ± 2
b_2	Larghezza delle terminazioni [mm]	$10,0 \pm 0,5$
b_1	Larghezza corpo centrale [mm]	$5,0 \pm 0,5$
h	Spessore [mm]	≥ 2
L_0	Lunghezza tratto di misura [mm]	$25,0 \pm 0,5$
L	Distanza iniziale tra gli afferraggi [mm]	62 ± 1

Per quanto riguarda i provini da impiegarsi nelle prove di trazione dinamiche, essi sono stati fabbricati unicamente per i materiali Duraform GF, PA 3200 GF e ABS M30 e nelle sole direzioni A1, A2 e C1. Tale scelta è giustificata dall'osservazione che le coppie di direzioni A1 e B1, A2 e B2, C1 e C2 forniscono proprietà a trazione statica praticamente coincidenti. In Figura 3.8 ed in Tabella 3.16 sono mostrate le specifiche geometriche del provino, messo in forma con riferimento alla norma ASTM D1022.

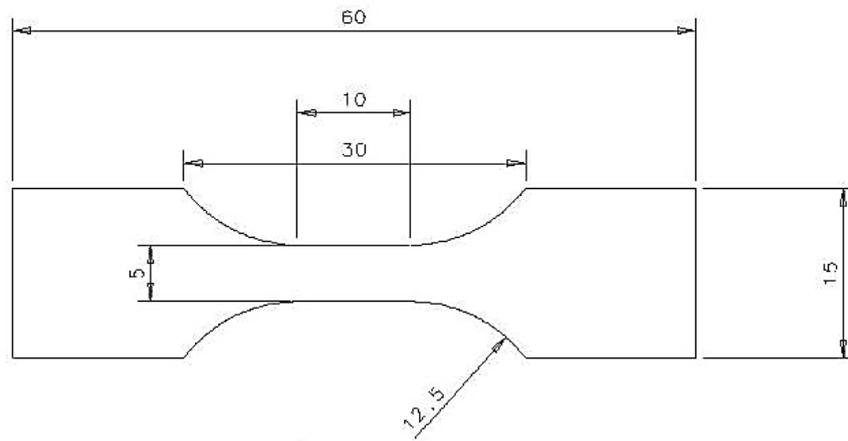


Figura 3.8. Provino per prova di trazione ad alta velocità ASTM D1022.

Tabella 3.16. Specifiche geometriche dei provini per prove di trazione ad alta velocità, in riferimento alla norma ASTM D1022.

t_3	Lunghezza totale [mm]	60
t_1	Lunghezza corpo centrale a sezione costante [mm]	10
R	Raggio di raccordo [mm]	12,5
t_2	Distanza tra le terminazioni	30
b_2	Larghezza delle terminazioni [mm]	15
b_1	Larghezza corpo centrale [mm]	5
s	Spessore [mm]	3

3.3.1.1. Fabbricazione dei provini SLS

I provini SLS di Duraform GF e PA 3200 GF sono stati prodotti utilizzando una macchina SLS della 3D Systems, mentre i provini inerenti ADSint PA12 GB 30 sono stati messi in forma tramite l'utilizzo di una stampante SnowWhite, prodotta da Sharebot. Considerando i primi due materiali, i provini sono stati stampati nelle direzioni A1, A2, B1, B2, C1 e C2 per quanto riguarda le prove a trazione statiche e nelle direzioni A1, A2 e C1 per ciò che concerne i test a trazione ad alta velocità. Un discorso differente vale per i provini stampati a partire dalle polveri di Advanc3D, per i quali si è adottata una sola orientazione di crescita, reputata essere la migliore in termini di risultati conseguibili.

I parametri di stampa impostati sono *laser power*, ovvero la potenza del laser utilizzato per la scansione, *scan speed*, indicante la velocità di scansione del fascio laser, *scan spacing*, che consiste nella distanza relativa tra due scansioni laser successive, *layer thickness*, ovvero lo spessore di ogni strato prodotto e *building temperature*, cioè la temperatura mantenuta in camera durante la stampa delle polveri considerate. Per la stampa dei provini a partire dai materiali di 3D Systems ed EOS, sono stati utilizzati i parametri indicati nella scheda tecnica di Duraform GF, come riportato in Tabella 3.17.

Tabella 3.17. Parametri di stampa adottati per la messa in forma dei provini di Duraform GF e PA 3200 GF, con riferimento alla scheda tecnica fornita per Duraform GF (3D Systems).

Laser power [W]	13
Scan speed [mm/s]	5000
Scan spacing [mm]	0,12
Layer thickness [mm]	0,1
Building Temperature [°C]	170

Per quanto riguarda invece la preparazione dei provini di ADSint PA12 GB 30, i parametri di stampa adottati sono riportati in Tabella 3.18.

Tabella 3.18. Parametri di stampa adottati per la messa in forma dei provini di ADSint PA12 GB 30.

Laser power [W]	3,5
Scan speed [mm/s]	1620
Scan spacing [mm]	0,1
Layer thickness [mm]	0,1
Building Temperature [°C]	170

3.3.1.2. Fabbricazione dei provini FDM

I provini relativi alla tecnologia FDM sono stati prodotti utilizzando una macchina FDM Fortus 400mc, sviluppata e distribuita da Stratasys, a partire dai materiali ABS M30 (fornito da Stratasys) e Performance ABS (fornito da TreeD Filaments). Come indicato in precedenza, i provini dei materiali in esame sono stati stampati nelle direzioni A1, A2, B1, B2, C1 e C2 per quanto riguarda le prove a trazione statiche (A1, A2, B1 e B2 per Performance ABS) e nelle direzioni A1, A2 e C1 per ciò che concerne i test a trazione ad alta velocità.

I principali parametri di stampa adottati per la messa in forma dei provini tramite tecnologia FDM, determinanti per la qualità estetica e le proprietà meccaniche dei manufatti, sono *road width*, *air gap*, *layer thickness* e *raster angle*, riportati in Tabella 3.19. Il *road width* rappresenta la larghezza del filo depositato tramite l'ugello, l'*air gap* consiste nella distanza tra *roads* adiacenti compresi nel medesimo strato ed il *layer thickness* lo spessore di ogni strato prodotto; ognuno di questi parametri è stato mantenuto costante per ogni strato e per ogni provino prodotto. Un discorso leggermente differente vale per il *raster angle*, ovvero per l'inclinazione assunta dal filo deposto rispetto l'asse di simmetria del provino, il quale è stato invece variato in modo alternato tra *layers* successivi con valori di +45° e -45°.

Tabella 3.19. Parametri di stampa adottati per la messa in forma dei provini con tecnologia FDM.

Road width [mm]	0,5080
Air gap [mm]	0,0000
Layer thickness [mm]	0,2540
Raster angle	+45°/-45°

In tutti i casi, indipendentemente dalla direzione di crescita adottata, il processo di stampa ha previsto per prima la preparazione del perimetro dei provini e successivamente la stampa del riempimento. Un'illustrazione simulata dei differenti percorsi adottati per la messa in forma di contorno (in giallo) e riempimento (in rosa) è riportata in Figura 3.9 e Figura 3.10.



Figura 3.9. Rappresentazione di un layer di un provino con direzione di crescita A1 o A2 e pattern di riempimento a +45°.



Figura 3.10. Rappresentazione del medesimo provino con pattern di riempimento a -45°.

3.3.2. Prove di trazione statiche

Come anticipato, sono state condotte prove di trazione di natura statica sia su provini di Duraform GF, PA 3200 GF e ADSint PA12 GB 30, sia su provini di ABS M30 e Performance ABS, rispettivamente preparati con tecnologia SLS e FDM. Mentre i test condotti sui provini derivanti dai fili e dalle prime due polveri fanno riferimento alla norma ISO 527/1A, le prove di trazione statica relative ADSint PA12 GB 30 sono invece state eseguite secondo la norma ISO 527-2.

Per ognuno dei materiali testati secondo la norma ISO 527/1A sono state condotte 10 prove, con altrettanti provini, per ogni direzione di crescita, ad una velocità di 5 mm/min e ad una temperatura di circa 23 °C (temperatura ambiente). La strumentazione utilizzata consta in un dinamometro, una cella di carico da 10 KN ed un video-estensimetro, utile alla valutazione del comportamento del materiale sottoposto a trazione. Per quanto riguarda ADSint PA12 GB 30 sono invece state condotte 10 prove, con altrettanti provini, tutte relativamente alla medesima direzione di crescita, ritenuta essere quella che garantisce le migliori caratteristiche. In tal caso i test sono stati condotti ad una velocità di deformazione di 2 mm/min mentre, per quanto riguarda la strumentazione utilizzata, si è impiegato un sistema del tutto simile a quello impiegato per gli altri materiali, differente soltanto nella cella di carico, la quale ha una capacità pari a 5 KN.

I dati ottenuti sono quindi stati elaborati con OriginPro 8 e, sulle curve sforzo-deformazione risultanti, sono state fatte alcune considerazioni in merito alle proprietà meccaniche (modulo elastico, resistenza a trazione ed allungamento a rottura) in funzione delle differenti direzioni di crescita esaminate.

3.3.3. Prove di trazione dinamiche

Al fine di determinare il comportamento meccanico dei materiali in presenza di urti o rapide sollecitazioni, sono state effettuate prove di trazione ad alta velocità (ASTM D1022) su entrambe le tipologie di provini (prodotti da SLS e FDM). Come sopraccitato, i provini utilizzati presentano caratteristiche geometriche piuttosto differenti dai provini ad *osso di cane* standard utilizzati per le prove di trazione statiche, oltre ad essere minori in numero poiché stampati nelle sole direzioni A1, A2 e C1.

In questo caso, il numero di prove condotte per ogni materiale è stato di 10 per ogni direzione di crescita e per ogni velocità di deformazione. Le tre velocità di trazione scelte sono state 0,1 mm/s, 10 mm/s e 100 mm/s. In particolare, tali velocità di deformazione sono state scelte per simulare rispettivamente il comportamento del materiale sottoposto ad una forza peso ed il comportamento ad impatto a basse ed alte velocità.

La strumentazione utilizzata è equipaggiata con una cella di carico piezoelettrica da 200 KN ed una fotocamera ad alto frame-rate (4000 immagini al secondo), utile alla valutazione del comportamento del provino all'allungamento.

4. Risultati sperimentali e discussione dei dati

Nel seguente capitolo sono riportati e commentati i risultati relativi alle caratteristiche dei materiali vergini, in forma di polveri e fili, ed al comportamento meccanico dei corrispondenti componenti stampati.

4.1. Caratterizzazione dei materiali vergini

In questa sezione sono trattati i risultati sperimentali ottenuti dalla caratterizzazione dei materiali in polvere utilizzati nella tecnologia SLS e di quelli in filo per stampante FDM. In particolare, sono elencate e discusse, con riferimento a quanto riportato dalla letteratura scientifica, le evidenze relative alle caratteristiche morfologiche, dimensionali, fisico-meccaniche, microstrutturali e termiche dei materiali studiati.

4.1.1. Caratterizzazione morfologica

Il presente paragrafo esamina le caratteristiche morfologiche dei materiali studiati e ne evidenzia le principali differenze confrontando immagini acquisite tramite microscopia elettronica a scansione.

Le micrografie dei materiali Duraform GF, PA 3200 GF e ADSint PA12 GB 30 sono riportate in Figura 4.1, Figura 4.2 e Figura 4.3. Tutte le immagini sono state ottenute con un ingrandimento di 1000X, il quale permette di fornire una prima visione di insieme delle particelle polimeriche e di rinforzante costituenti i materiali in polvere esaminati.

Come deducibile dalla Figura 4.1, le polveri Duraform GF presentano particelle poliammidiche aventi una forma denominata *potato shaped*, tipica delle polveri prodotte per mezzo di processi di precipitazione (Lingon et al., 2017). La componente rinforzante è invece poco evidente: è infatti possibile osservare soltanto poche particelle sferiche, come quelle visibili nella parte centrale dell'immagine SEM, riconducibili alla fase vetrosa. Sembra quindi che le particelle di vetro siano presenti in quantità inferiore rispetto quanto dichiarato da 3D Systems (30% in peso); di conseguenza, è possibile supporre che il materiale di rinforzo possa essere inglobato all'interno delle particelle polimeriche, piuttosto che separatamente miscelato ad esse.

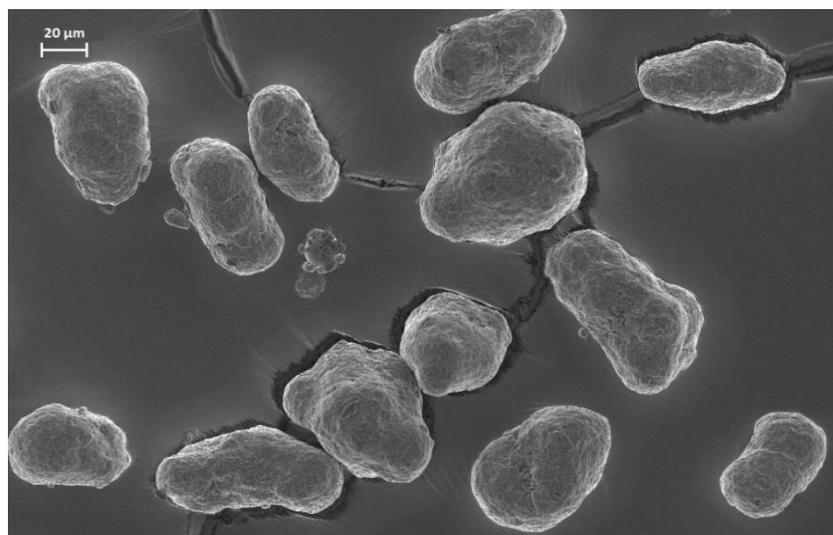


Figura 4.1. Micrografia delle polveri di Duraform GF, acquisita al SEM con un ingrandimento di 1000X.

Le polveri composite prodotte e commercializzate da EOS con il nome di PA 3200 GF, presentano invece un'evidente differenziazione tra componente poliammidica e particelle vetro, chiaramente distinguibili in Figura 4.2. Le particelle polimeriche mostrano nuovamente un profilo *potato shaped*, mentre il rinforzante vetroso è presente in forma sferica e ben distinto dalla matrice polimerica: in conseguenza a tale evidenza, si suppone che la polvere di EOS possa essere prodotta per miscelazione delle singole componenti polimerica e rinforzante.

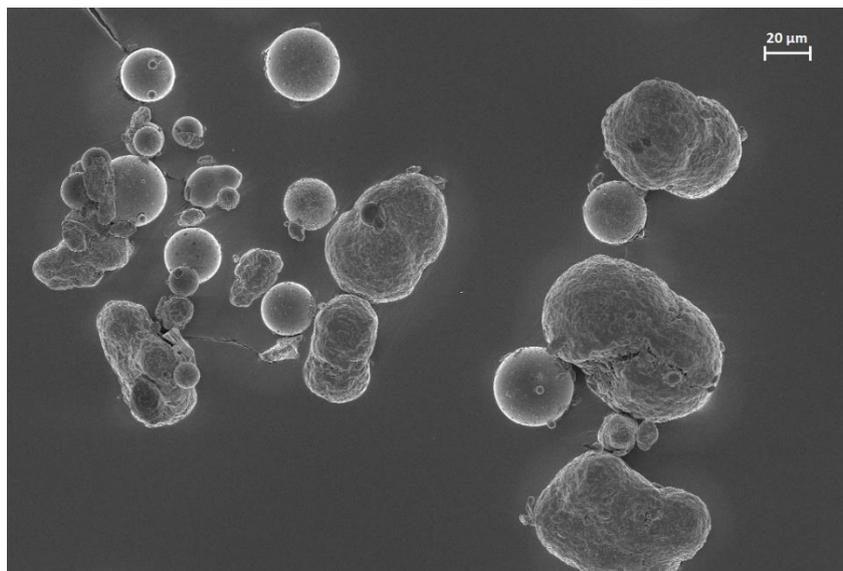


Figura 4.2. Micrografia delle polveri di PA 3200 GF, acquisita al SEM con un ingrandimento di 1000X.

Nel caso di ADSint PA12 GB 30, le particelle poliammidiche presentano nuovamente una forma tipica delle polveri polimeriche ottenute tramite processi di precipitazione, mentre il rinforzante si presenta sostanzialmente in forma di particelle sferiche raccolte in clusters.

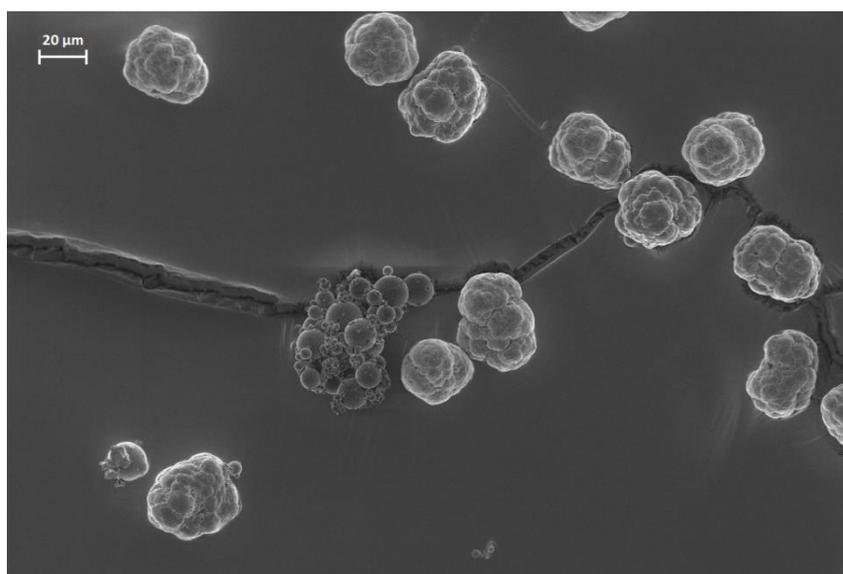


Figura 4.3. Micrografia delle polveri di ADSint PA12 GB 30, acquisita al SEM con un ingrandimento di 1000X.

Al fine di fornire una visione più specifica delle proprietà di forma e di superficie delle polveri analizzate, sono di seguito riportate le immagini acquisite con un ingrandimento pari a 2500X.

In Figura 4.4 è riportata un'immagine relativa a Duraform GF, nella quale è possibile apprezzare una particella poliammidica, a sinistra, ed una particella di rinforzante vetro, a destra (l'acquisizione di immagini che evidenziano la presenza di particelle sferiche vetrose è risultata, come precedentemente detto, più difficoltosa per la polvere 3D Systems rispetto alle altre due polveri considerate). Dall'osservazione della micrografia è possibile notare una sensibile differenza, in fatto di morfologia superficiale, tra le particelle polimeriche e quelle di carica.

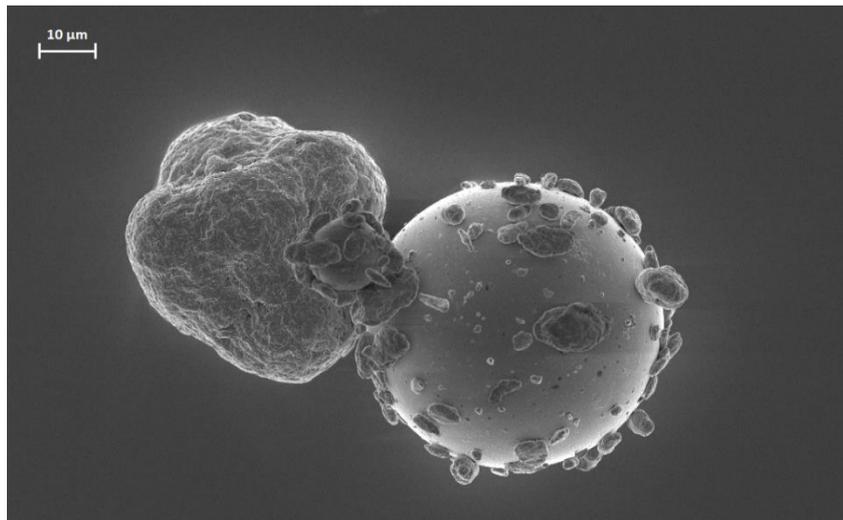


Figura 4.4. Micrografia delle polveri di Duraform GF, acquisita al SEM con un ingrandimento di 2500X.

Dall'osservazione della Figura 4.5, relativa alle polveri PA 3200 GF, emerge una forte similarità, in termini di morfologia superficiale, con le particelle di PA12 del materiale precedentemente considerato, di produzione 3D Systems. Per quanto concerne invece le particelle vetro, le superfici si dimostrano essere nuovamente molto lisce mentre, dal punto di vista granulometrico, è evidente una certa variabilità dimensionale. Un'analisi più specifica delle dimensioni delle particelle di rinforzante e matrice è riportata nel paragrafo successivo.

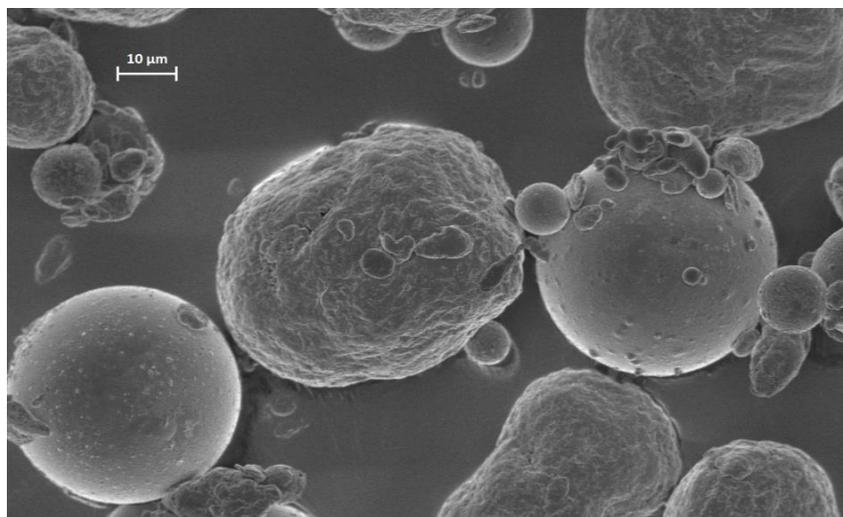


Figura 4.5. Micrografia delle polveri di PA 3200 GF, acquisita al SEM con un ingrandimento di 2500X.

La Figura 4.6 evidenzia la morfologia delle polveri fornite da Advanc3D. Sono riproposti, nella parte destra dell'immagine, alcuni cluster di particelle vetro dove, in linea con quanto discusso relativamente a PA 3200 GF ed in anticipo rispetto quanto riportato nel paragrafo seguente, è possibile apprezzare particelle di varia dimensione, indice di una distribuzione granulometrica moderatamente ampia. Per quanto riguarda le particelle polimeriche, è appurabile una morfologia superficiale piuttosto differente rispetto ai due materiali precedentemente osservati: è infatti possibile notare una superficie molto più irregolare e non priva di solchi. A livello ipotetico, si può supporre che tale morfologia possa risultare dalla differente storia termica del materiale considerato. Si consideri infatti che i materiali di 3D Systems ed EOS hanno subito un maggior numero di cicli termici rispetto alle polveri di Advanc3D e che il riuso delle polveri può portare a un livellamento della superficie delle particelle, il quale può in parte mascherare la morfologia superficiale iniziale come la presenza di "avvallamenti" e irregolarità visibili sulle particelle Advanc3D.

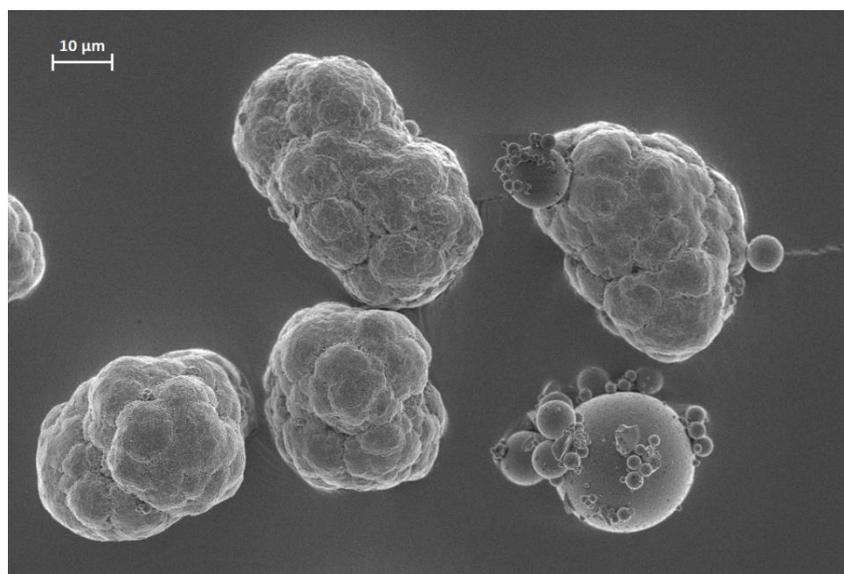


Figura 4.6. Micrografia delle polveri di ADSint PA12 GB 30, acquisita al SEM con un ingrandimento di 2500X.

4.1.2. Caratterizzazione dimensionale

La caratterizzazione dimensionale dei materiali vergini, effettuata tramite microscopia ottica, ha permesso di determinare le distribuzioni granulometriche delle particelle polimeriche e vetrose costituenti i materiali compositi.

Le curve confrontate in Figura 4.7 rappresentano le distribuzioni granulometriche delle particelle di PA12 costituenti la matrice poliammidica delle polveri oggetto di studio. Si noti che tali gaussiane sono state costruite fittando i dati sperimentali e disegnando le parti terminali delle curve per estrapolazione dei dati stessi.

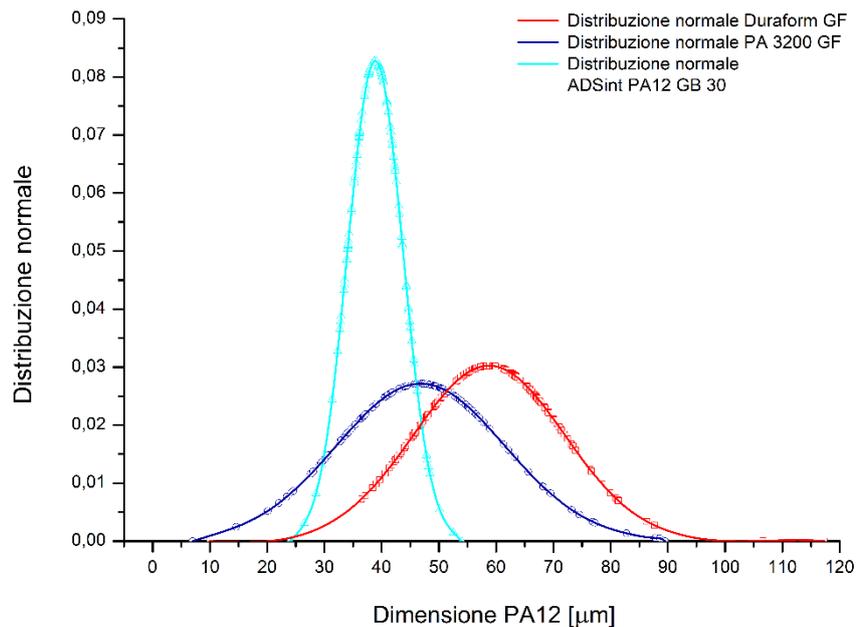


Figura 4.7. Distribuzioni granulometriche delle particelle polimeriche costituenti i materiali Duraform GF, PA 3200 GF ed ADSint PA12 GB 30.

In linea con quanto anticipato dalle analisi morfologiche condotte sui materiali in esame, dalla caratterizzazione dimensionale delle polveri si evincono marcate differenze tra i materiali commercializzati da 3D Systems ed EOS rispetto a quelli forniti da Advanc3D. In particolare, le distribuzioni granulometriche delle particelle poliammidiche costituenti le matrici di Duraform GF e di PA 3200 GF mostrano andamenti simili, con gaussiane piuttosto allargate rispetto a quella ottenuta per le polveri ADSint PA12 GB 30. La distribuzione granulometrica delle particelle polimeriche fornite da Advanc3D è infatti sensibilmente più stretta, compresa tra un minimo di 26,6 µm ed un massimo di 52,6 µm. Le dimensioni delle particelle di Duraform GF risultano essere invece distribuite in un intervallo dimensionale compreso tra 36,5 µm e 117,3 µm, mentre quelle di PA 3200 GF si collocano tra 14,6 µm ed 88,6 µm.

Di ulteriore rilevanza sono i dati relativi alle dimensioni medie delle particelle, corrispondenti ai massimi delle rispettive distribuzioni: come anticipato in Figura 4.7 e specificato in Tabella 4.1, è evidente come le polveri di ADSint PA12 GB 30 presentino particelle con dimensioni medie centrate a valori inferiori rispetto alle particelle di PA 3200 GF e di Duraform GF; queste ultime risultano inoltre avere dimensioni medie maggiori rispetto ad entrambe le altre due polveri.

Tabella 4.1. Dimensioni medie delle particelle poliammidiche costituenti le matrici di Duraform GF, PA 3200 GF e ADSint PA12 GB 30.

	<i>Dimensioni medie [µm]</i>
Duraform GF	55,8
PA 3200 GF	46,8
ADSint PA12 GB 30	38,9

Le distribuzioni dimensionali delle particelle vetro, utilizzate come carica di rinforzo nei materiali per SLS, sono riportate in Figura 4.8. Anche in tal caso le curve sono state disegnate e completate nelle loro parti terminali per estrapolazione dei dati sperimentali.

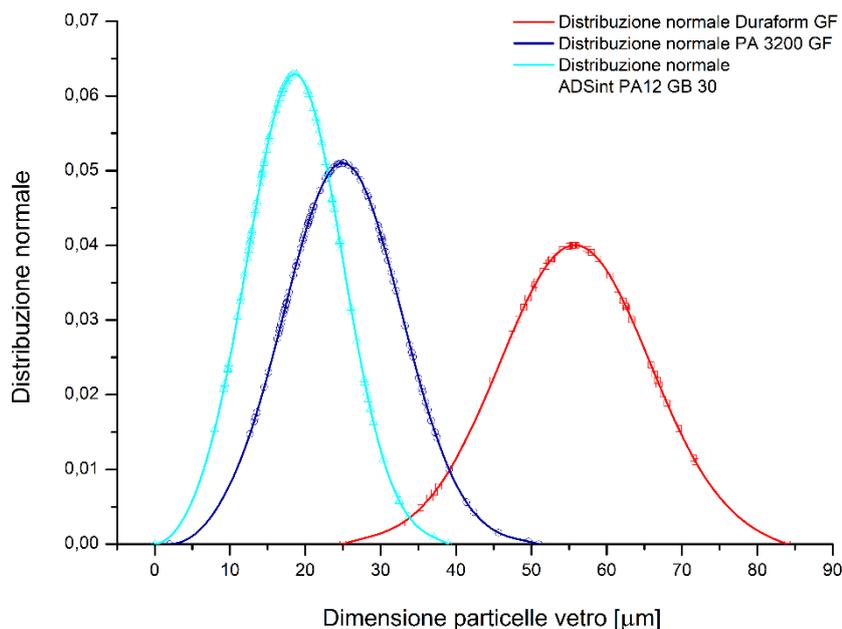


Figura 4.8. Distribuzioni granulometriche delle particelle vetro contenute nelle polveri in esame.

Le curve di distribuzione granulometrica mostrano differenze sia dal punto di vista dell'ampiezza delle gaussiane, sia per quanto riguarda le dimensioni medie. Più specificatamente, come dettagliato in Tabella 4.2, le dimensioni medie delle particelle vetro osservate nei materiali in esame mostrano il seguente andamento decrescente: Duraform GF > PA 3200 GF > ADSint PA12 GB 30. Mentre nel caso dei materiali forniti da EOS e Advanc3D le dimensioni medie del rinforzante sono simili (rispettivamente 25,0 µm e 18,6 µm), per le polveri di 3D Systems si notano importanti differenze, con particelle di vetro aventi dimensioni più che doppie (55,8 µm) rispetto a quelle di PA 3200 GF e ADSint PA12 GB 30. Va tuttavia specificato che, in linea con quanto anticipato in occasione della discussione delle proprietà morfologiche dei materiali, la misura delle dimensioni delle particelle di vetro delle polveri Duraform GF potrebbe risultare alterata dal fatto che lo stesso rinforzante è inglobato all'interno della matrice polimerica. Le particelle osservate tramite microscopia ottica potrebbero quindi essere unicamente le più grandi, scorporate dal materiale poliammidico di matrice.

Tabella 4.2. Dimensioni medie delle particelle vetro costituenti la fase rinforzante di Duraform GF, PA 3200 GF e ADSint PA12 GB 30.

	Dimensioni medie [µm]
Duraform GF	55,8
PA 3200 GF	25,0
ADSint PA12 GB 30	18,6

4.1.3. Caratterizzazione fisico-meccanica

La caratterizzazione fisico-meccanica dei materiali, effettuata tramite i test di *flowability* e *tap density*, ha permesso di valutare la scorrevolezza delle polveri e di conseguenza la processabilità dei materiali stessi in fase di preparazione del letto di stampa.

I risultati ottenuti tramite i misuratori di flusso di Hall e Carney sono riportati in Tabella 4.3, Tabella 4.4 e Tabella 4.5. Dall'osservazione dei dati emerge un comportamento molto simile per i materiali di 3D Systems ed EOS, mentre sono rilevabili alcune differenze per quanto riguarda le polveri ADSint PA12 GB 30.

Duraform GF e PA 3200 GF mostrano tempi di scorrimento simili (determinati a partire da un uguale peso di polvere) previo essiccamento, mentre testando le stesse polveri non condizionate si è verificata l'impossibilità allo scorrimento: i test di Hall e Carney condotti sulle polveri "umide" risultano infatti entrambi falliti. Tale evidenza conferma che la presenza di umidità nelle polveri poliammidiche ne inficia significativamente la scorrevolezza e la processabilità.

Al contrario, le polveri di Advanc3D essiccate manifestano maggior difficoltà di scorrimento rispetto i due competitors precedenti, con ogni probabilità per effetto delle caratteristiche dimensionali del materiale stesso, sensibilmente differenti rispetto gli altri due. Per quanto riguarda i test condotti sulle polveri ADSint PA12 GB 30 non essiccate, si è invece registrato un comportamento anomalo rispetto ai risultati ottenuti nei due casi precedenti: anziché registrare una naturale diminuzione di *flowability* per le polveri non essiccate causata dalla presenza di umidità, si è osservata una maggior scorrevolezza.

Tabella 4.3. Proprietà risultanti dai test di *flowability* condotti su Duraform GF, valutate con riferimento alle norme ASTM B213-17 e ASTM B964-16.

	Polveri essiccate	Polveri non essiccate
<i>Portata di Hall [s/50 g]</i>	248	Test fallito
<i>Portata di Carney [s/50 g]</i>	–	Test fallito

Tabella 4.4. Proprietà risultanti dai test di *flowability* condotti su PA 3200 GF, valutate con riferimento alle norme ASTM B213-17 e ASTM B964-16.

	Polveri essiccate	Polveri non essiccate
<i>Portata di Hall [s/50 g]</i>	220	Test fallito
<i>Portata di Carney [s/50 g]</i>	–	Test fallito

Tabella 4.5. Proprietà risultanti dai test di *flowability* condotti su ADSint PA12 GB 30, valutate con riferimento alle norme ASTM B213-17 e ASTM B964-16.

	Polveri essiccate	Polveri non essiccate
<i>Portata di Hall [g/50 g]</i>	327	285
<i>Portata di Carney [g/50 g]</i>	–	–

Nel seguito sono riportati i valori di *tap density* delle tre polveri in esame, utilizzati unitamente alle evidenze ottenute dai test di *flowability* al fine di valutare l'attitudine complessiva dei materiali allo scorrimento. In particolare, i dati relativi a Duraform GF, PA 3200 GF e ADSint PA12 GB 30, essiccati e non, sono riportati rispettivamente in Tabella 4.6, Tabella 4.7 e Tabella 4.8.

Tabella 4.6. Proprietà di compattazione delle polveri Duraform GF, valutate con riferimento alla norma ASTM B527-15.

	Polveri essiccate	Polveri non essiccate
<i>Densità apparente [g/cm³]</i>	0,588	0,580
<i>Densità finale [g/cm³]</i>	0,713	0,719
<i>Rapporto di Hausner</i>	1,21	1,24
<i>Indice di compressibilità</i>	17,50	19,34

Tabella 4.7. Proprietà di compattazione delle polveri PA 3200 GF, valutate con riferimento alla norma ASTM B527-15.

	Polveri essiccate	Polveri non essiccate
<i>Densità apparente [g/cm³]</i>	0,595	0,532
<i>Densità finale [g/cm³]</i>	0,734	0,707
<i>Rapporto di Hausner</i>	1,23	1,33
<i>Indice di compressibilità</i>	18,95	24,73

Tabella 4.8. Proprietà di compattazione delle polveri ADSint PA12 GB 30, valutate con riferimento alla norma ASTM B527-15.

	Polveri essiccate	Polveri non essiccate
<i>Densità apparente [g/cm³]</i>	0,535	0,539
<i>Densità finale [g/cm³]</i>	0,654	0,658
<i>Rapporto di Hausner</i>	1,22	1,22
<i>Indice di compressibilità</i>	18,16	18,08

Al fine di correlare i dati relativi alla compressibilità dei materiali testati con la loro attitudine allo scorrimento, è necessario avvalersi dei parametri indicati dagli standard della norma relativi a *rapporto di Hausner* ed *indice di compressibilità*, riportati in Tabella 4.9. Come si può notare da tale classificazione, le proprietà di compattazione e la capacità di scorrere delle polveri sono inversamente proporzionali: maggiore la compressibilità di un dato materiale, minore la sua inclinazione al libero scorrimento.

In riferimento ai sottoindicati valori di riferimento, la capacità di scorrimento delle polveri, siano esse essiccate o meno, è classificabile come *discreta* in tutti i casi, tranne che nel caso della PA 3200 GF non essiccata. In quest'ultimo caso, le polveri mostrano una maggior capacità di compattazione e, di conseguenza, una minor attitudine allo scorrimento che, in base ai valori di RH e IC, può comunque essere ritenuta *accettabile*.

Infine, i risultati ottenuti dai test di *tap density*, in linea con quanto evinto dalle prove di *flowability*, dimostrano il peggioramento della capacità di scorrimento delle polveri passando dai materiali essiccati agli stessi non condizionati; fa tuttavia eccezione ADSint PA12 GB 30 che, in ambo le caratterizzazioni fisico-meccaniche eseguite, ha dimostrato maggior facilità di scorrimento se non essiccata.

Tabella 4.9. Classificazione del comportamento allo scorrimento delle polveri in funzione del rapporto di Hausner e dell'indice di compressibilità (norma ASTM B527-15).

Capacità di scorrimento	Rapporto di Hausner	Indice di compressibilità
Eccellente – flusso molto libero	1,00 – 1,11	≤ 10
Buona – flusso libero	1,12 – 1,18	11 – 15
Discreta	1,19 – 1,25	16 – 20
Accettabile	1,26 – 1,34	21 – 25
Scarsa – flusso coesivo	1,35 – 1,45	26 – 31
Molto scarsa – flusso molto coesivo	1,46 – 1,59	32 – 37
Incapacità di scorrimento	> 1,60	> 38

4.1.4. Caratterizzazione microstrutturale

Nel seguito sono riportati e commentati gli spettri XRD relativi ai materiali per SLS Duraform GF, PA 3200 GF ed ADSint PA12 30 GB, rispettivamente illustrati in Figura 4.9, Figura 4.10 e Figura 4.11.

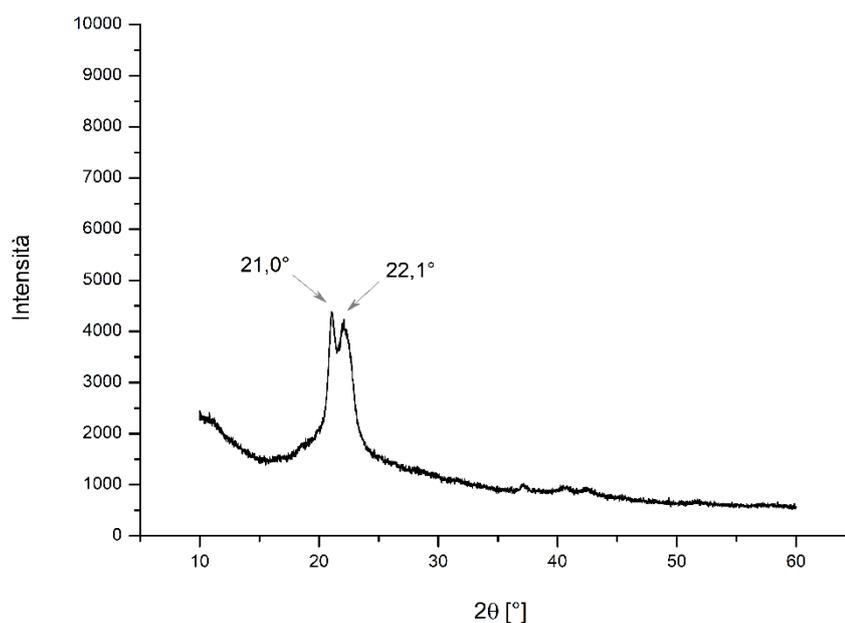


Figura 4.9. Spettro XRD delle polveri Duraform GF, commercializzato da 3DSystems.

Dallo spettro XRD di Duraform GF è possibile distinguere due picchi localizzati in corrispondenza di valori di 2θ rispettivamente pari a $21,0^\circ$ e $22,1^\circ$. In riferimento a quanto indicato in letteratura (Hooreweder et al., 2013), è possibile affermare che il primo picco è relativo alla fase cristallina γ , mentre il secondo è attribuibile alla fase α . In particolare, il primo picco fa riferimento al piano cristallografico (100) della fase γ , al contrario il secondo è risultante dal segnale diffratto dai piani (010/110) della fase cristallina α . Si noti inoltre la presenza del tipico alone amorfo, situato in corrispondenza di bassi angoli e dovuto dalla frazione di materiale non cristallina.

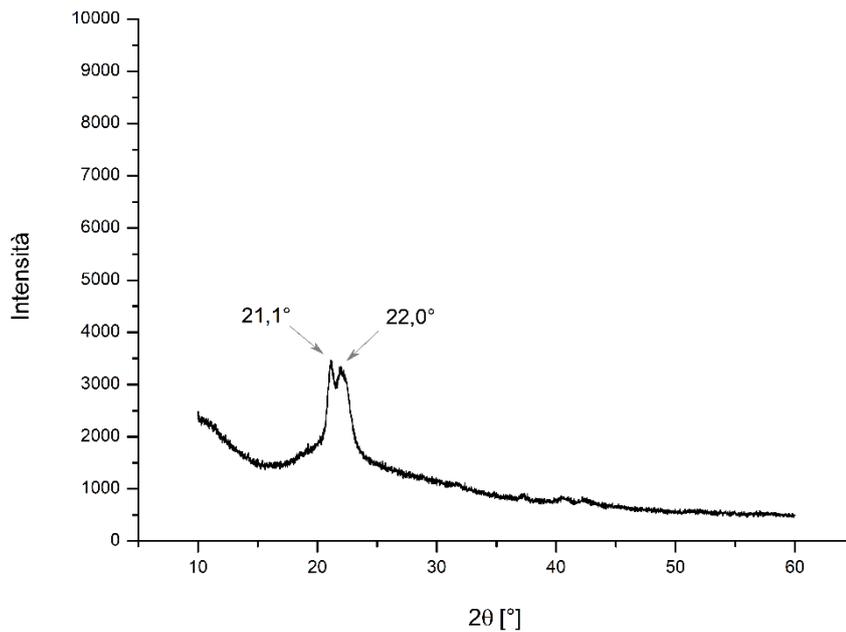


Figura 4.10. Spettro XRD delle polveri PA 3200 GF, sviluppato da EOS.

Dalla valutazione del diffrattogramma relativo alle polveri di EOS, si notano forti analogie con quanto osservato per Duraform GF. Sono infatti presenti due picchi principali, rispettivamente posizionati in corrispondenza di valori di 2θ pari a $21,1^\circ$ e $22,0^\circ$: come nel caso precedente, il primo picco identifica la forma cristallina γ , mentre il secondo la fase α .

Dal confronto con il tracciato di Figura 4.9, si nota come l'intensità dei segnali ottenuti dall'analisi di PA 3200 GF sia leggermente inferiore a quella manifestatasi dalla caratterizzazione di Duraform GF: tale differenza suggerisce la presenza di una maggior cristallinità nel materiale di 3D Systems, anche se una quantificazione più accurata della frazione cristallina di ognuno dei materiali è esposta nel paragrafo relativo la caratterizzazione termica delle polveri.

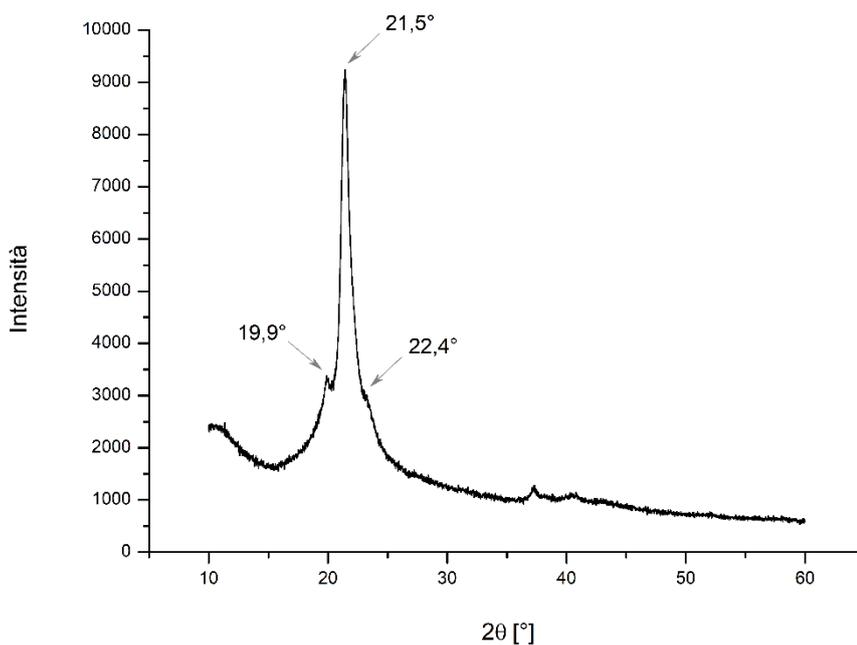


Figura 4.11. Spettro XRD delle polveri ADSint PA12 30 GB, commercializzato da Advanc3D.

Prendendo in considerazione lo spettro XRD delle polveri ADSint PA12 GB 30, si nota una sensibile differenza rispetto ai due casi precedentemente discussi: la scomparsa di due picchi chiaramente distinti a favore della comparsa di un unico picco in posizione intermedia, avente notevole intensità e localizzato in corrispondenza di un valore di 2θ pari a $21,5^\circ$. È inoltre possibile osservare un picco di bassa intensità, a $2\theta = 19,9^\circ$, ed una spalla sul lato destro del picco principale, a valori di 2θ nell'intorno di $22,4^\circ$.

Considerata la maggiore intensità del segnale erogato da ADSint PA12 GB 30 rispetto i due casi precedenti, è ipotizzabile che i picchi relativi alla forma cristallina γ ed alla fase α siano sovrapposti a dare un unico picco di forte intensità. Tale ipotesi risulta essere ulteriormente avvalorata dalle posizioni 2θ ove si trovano ubicati il picco minoritario a sinistra e la spalla a destra del picco principale, corrispondenti alle posizioni di competenza della fase α (Hooreweder et al., 2013).

4.1.5. Caratterizzazione termica

4.1.5.1. Calorimetria differenziale a scansione

La prima delle caratterizzazioni di natura termica eseguite è stata l'analisi DSC, condotta su campioni di PA12 caricata vetro, e su campioni in filo di materiali per FDM.

Le curve calorimetriche riportate nel seguito consentono di determinare le temperature di fusione e cristallizzazione delle diverse polveri, utili alla selezione della *temperatura di building*, e di calcolare la percentuale di cristallinità della matrice poliammidica. Per quanto riguarda invece i materiali in forma di fil, i tracciati DSC hanno la principale funzione di evidenziare le temperature di transizione vetrosa.

Il primo dei materiali in polvere testati è Duraform GF (3D Systems), le cui curve relative ai cicli DSC sono riportate in Figura 4.12 e Figura 4.13, rappresentanti rispettivamente il primo ed il secondo ciclo termico di riscaldamento e raffreddamento effettuati sul medesimo campione di materiale.

Dall'analisi del primo tracciato DSC, si evince la presenza di un picco di fusione (endotermico) con *onset* ad una temperatura di $181,27^\circ\text{C}$, e di un picco di ricristallizzazione (esotermico) a $155,28^\circ\text{C}$. Per quanto riguarda il picco di fusione, la temperatura registrata risulta essere compatibile con la temperatura di fusione della fase cristallina γ (Sewell et al., 2008). La presenza di un solo picco endotermico sembrerebbe in contrasto con quanto osservato dallo spettro XRD che evidenzia la presenza della fase α in aggiunta a quella γ . Si noti tuttavia che il picco endotermico risulta asimmetrico presentando una coda a temperature inferiori rispetto a quella dell'*onset*. Questo potrebbe indicare la presenza di una frazione minoritaria di fase α (temperatura di fusione pari a 173°C) in aggiunta alla fase γ preponderante. Inoltre, il picco di fusione di quest'ultima, piuttosto intenso, potrebbe non permettere di risolvere quello relativo alla fase α .

I picchi di fusione e ricristallizzazione risultano essere ben distinti e non sovrapposti, mostrando una distanza, misurata come differenza di temperatura tra gli *onsets* dei due fenomeni, di $25,99^\circ\text{C}$. Di ulteriore importanza è la conferma della correttezza della scelta della *temperatura di building* utilizzata durante il processo di stampa, pari a 170°C , che risulta compresa all'interno del suddetto range di temperatura.

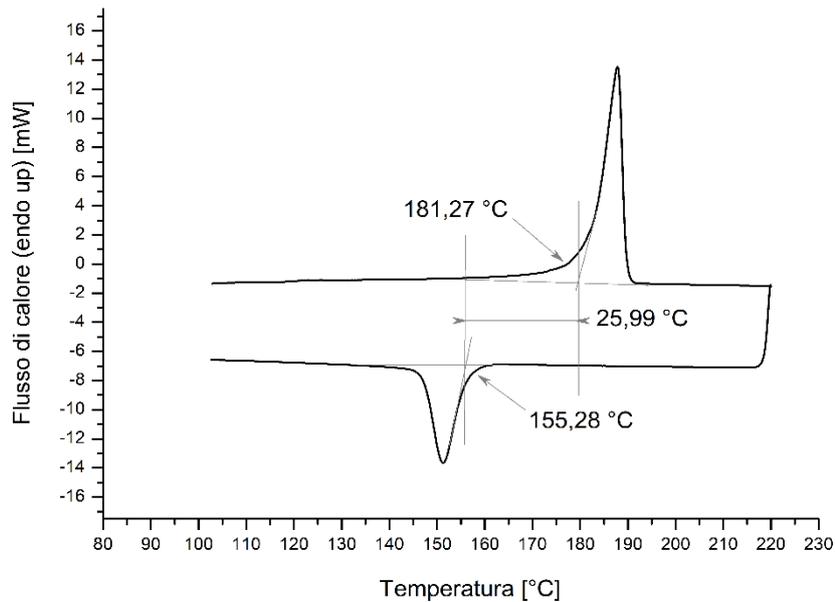


Figura 4.12. Primo tracciato DSC ottenuto dall'analisi di Duraform GF con riscaldamento e raffreddamento a 10 °C/min.

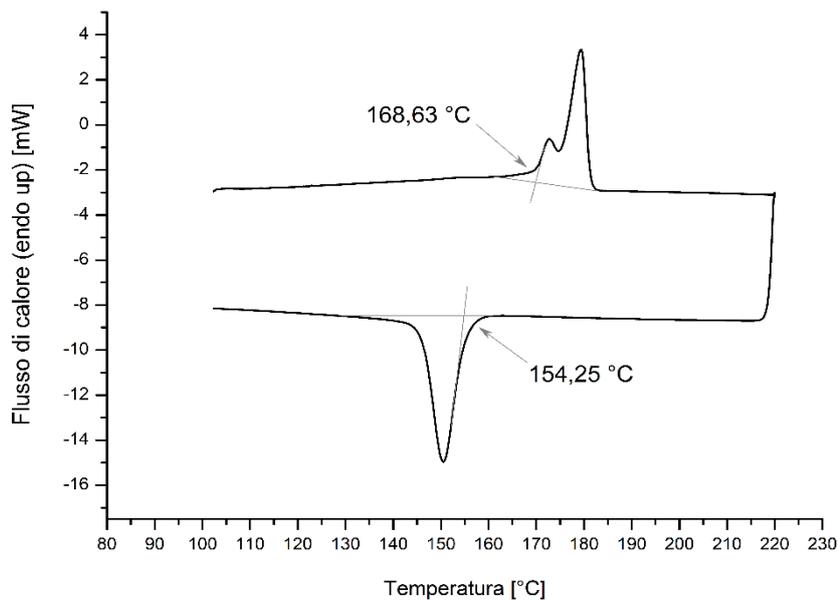


Figura 4.13. Secondo tracciato DSC ottenuto dall'analisi di Duraform GF con riscaldamento e raffreddamento a 10 °C/min.

Osservando il tracciato relativo al secondo riscaldamento della polvere, si nota la presenza di due picchi endotermici, tra i quali è frapposta una differenza di temperatura di circa 7 °C. Sewell et al. riportano un tracciato molto simile per un campione di PA12 sottoposto a due cicli successivi di riscaldamento/raffreddamento. Il secondo riscaldamento evidenzia la presenza di due picchi endotermici collocati a temperature inferiori rispetto all'unico picco rilevato durante il primo riscaldamento: la presenza di un doppio picco di fusione è riconducibile alla fusione della fase α (Sewell et al., 2008). Considerando quindi lo sdoppiamento del picco endotermico e la temperatura di *onset* pari a 168,63 °C, si ipotizza che il fenomeno di fusione sia relativo alla forma cristallina α della poliammide 12. A ulteriore conferma di questa ipotesi, Battezzorre et al. evidenziano come un rapido raffreddamento (o tempra) e basse temperature di cristallizzazione promuovano la formazione della fase γ . Al contrario, più elevate temperature di cristallizzazione o un lento raffreddamento portano alla formazione della fase α (Battezzorre et al., 2018).

Sulla base dell'Equazione 3.3, descritta nel precedente capitolo, si è calcolata la frazione cristallina presente nel materiale in esame dopo entrambi i cicli termici subiti dai campioni. I dati sperimentali utilizzati nel calcolo ed i risultati da esso derivanti sono riportati in Tabella 4.10. In particolare, i valori relativi ad entalpia di fusione e frazione in massa di carica vetro sono stati misurati rispettivamente tramite DSC e TGA. Si noti come il grado di cristallinità diminuisca notevolmente dopo il primo ciclo termico, in una misura pari quasi al 40%.

Tabella 4.10. Dati utilizzati nel calcolo e percentuali di cristallinità relativi Duraform GF prima e dopo il primo dei due cicli termici seguiti.

	Primo ciclo	Secondo ciclo
<i>Frazione in massa di carica [g]</i>	43,20%	
<i>Entalpia di fusione standard [J/g]</i> (Gogolewski et al., 1980)	209,3	
<i>Entalpia di fusione [J/g]</i>	48,33	17,65
Cristallinità	53,45%	14,85%

Per quanto riguarda PA 3200 GF, la curva risultante dal primo ciclo DSC condotto sulle polveri è riportata in Figura 4.14.

La curva calorimetrica di tale materiale evidenzia la presenza di un picco di fusione (endotermico) con *onset* a 182,87 ° e di un picco (esotermico) di ricristallizzazione ad una temperatura di 150,96 °C. Come nel caso di Duraform GF, la temperatura registrata relativa al fenomeno di fusione è riconducibile alla presenza della fase cristallina γ anche se, in riferimento a quanto discusso nell'ambito della caratterizzazione microstrutturale del materiale, non si può escludere la presenza di una frazione minoritaria di fase α . Anche in tal caso, si ritiene che l'eventuale picco appartenente a quest'ultima fase possa non risultare risolvibile rispetto al picco caratterizzante la fase γ .

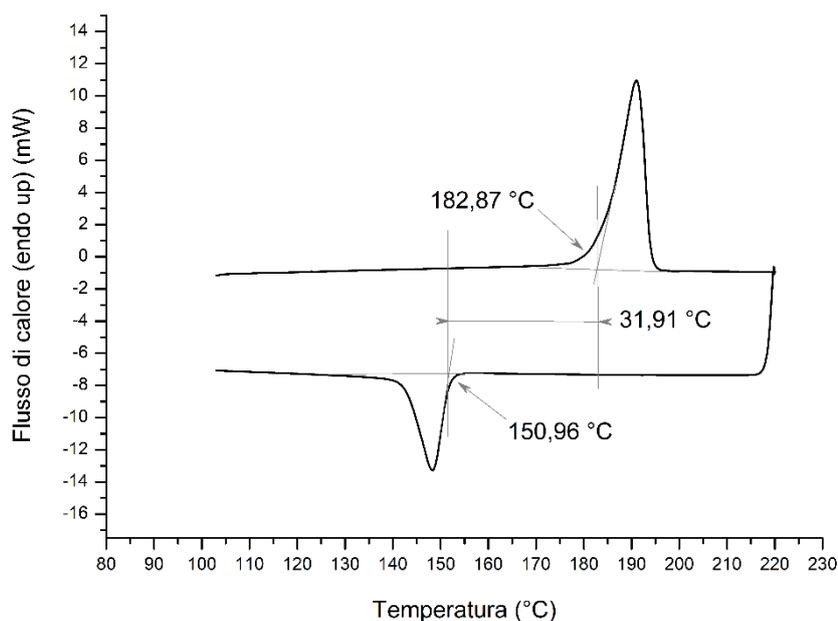


Figura 4.14. Primo tracciato DSC ottenuto dall'analisi di PA 3200 GF con riscaldamento e raffreddamento a 10 °C/min.

La differenza tra le temperature di *onset* del fenomeno di fusione e quello del processo di ricristallizzazione è pari a 31,91 °C, il che fa del PA 3200 GF il materiale con il più ampio intervallo di sinterizzabilità tra i materiali testati. Considerata la *temperatura di building* utilizzata durante il processo SLS di 170 °C, si nota che tale valore rientri all'interno della suddetta finestra di sinterizzabilità, localizzandosi ad una temperatura inferiore di più di 10 °C a quella di *onset* del fenomeno di fusione.

Il tracciato relativo al secondo ciclo termico è riportato in Figura 4.15.

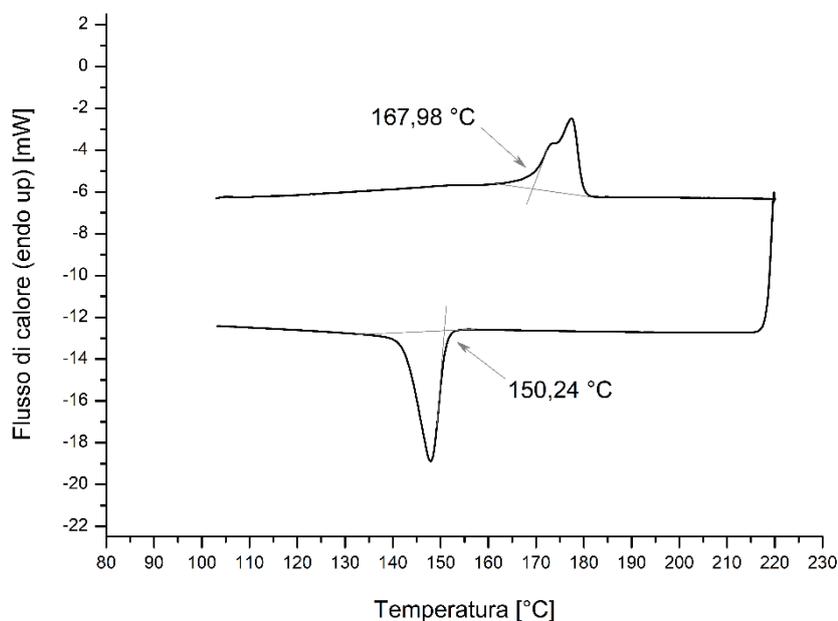


Figura 4.15. Secondo tracciato DSC ottenuto dall'analisi di PA 3200 GF con riscaldamento e raffreddamento a 10 °C/min.

Come nel caso di Duraform GF, anche se in maniera molto meno evidente, in corrispondenza del fenomeno di fusione osservato durante il secondo ciclo DSC è possibile notare la comparsa di due picchi distinti, distanziati di circa 4 °C. Anche in questo caso, tale sdoppiamento del picco di fusione è riconducibile alla formazione della fase α , cristallizzata durante il raffreddamento lento e controllato (10 °C/min) del ciclo termico precedente. In aggiunta al profilo del segnale, un ulteriore elemento di conferma per l'attribuzione del picco stesso alla fase α è rappresentato dall'*onset*, ubicato in corrispondenza di una temperatura di 167,98 °C.

Al fine di calcolare la frazione cristallina del materiale, all'interno dell'Equazione 3.3 sono stati introdotti i valori misurati di entalpia di fusione e frazione in peso di carica rinforzante riportati in Tabella 4.11. Nella stessa tabella sono indicati anche i valori di cristallinità calcolati per le polveri di PA 3200 GF prima e dopo il fenomeno di cristallizzazione verificatosi durante la rampa di raffreddamento del primo ciclo DSC. Dall'osservazione dei risultati si evince che la matrice poliammidica delle polveri PA 3200 GF ha un minor grado di cristallinità rispetto alla matrice di Duraform GF. In particolare, la frazione cristallina delle polveri di EOS risulta inferiore a quelle di 3D Systems sia prima che dopo il primo ciclo termico, il quale sempre determina una marcata diminuzione della cristallinità.

Tabella 4.11. Dati utilizzati nel calcolo e percentuali di cristallinità relativi PA 3200 GF prima e dopo il primo dei due cicli termici seguiti.

	Primo ciclo	Secondo ciclo
<i>Frazione in massa di carica [g]</i>	50,82%	
<i>Entalpia di fusione standard [J/g]</i> (Gogolewski et al., 1980)	209,3	
<i>Entalpia di fusione [J/g]</i>	47,91	13,56
Cristallinità	46,54%	13,17%

Con riferimento alle ultime analisi DSC effettuate sui materiali per SLS, in Figura 4.16 e Figura 4.17 sono riportati i tracciati calorimetrici di ADSint PA12 GB 30.

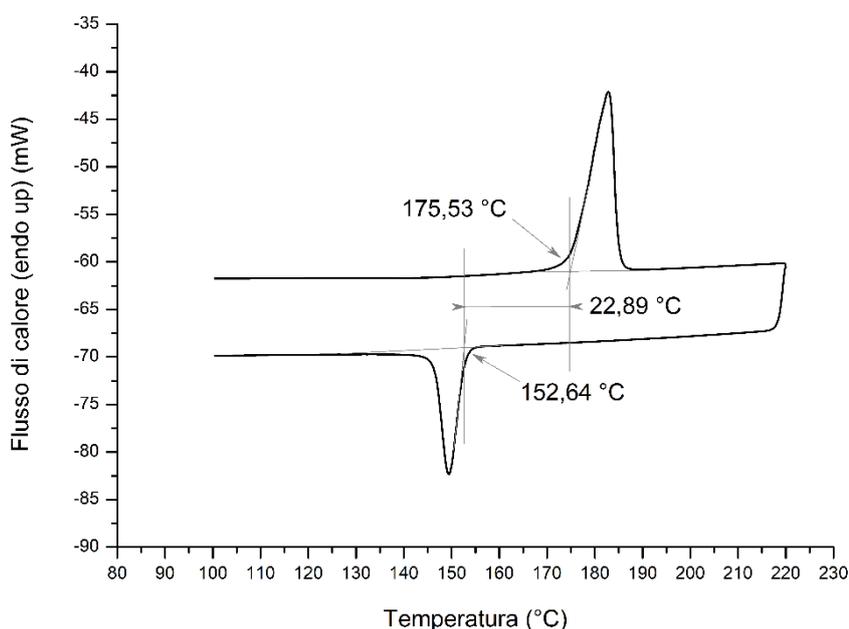


Figura 4.16. Primo tracciato DSC ottenuto dall'analisi di ADSint PA12 GB 30 con riscaldamento e raffreddamento a 10 °C/min.

La temperatura di fusione delle polveri poliammidiche di Advanc3D, misurata in corrispondenza dell'onset del picco, risulta essere pari a 175,53 °C, mentre il massimo flusso di calore esotermico, corrispondente al fenomeno di cristallizzazione, è stato registrato a partire da 152,64 °C. Come nei due casi precedenti e per analoghi motivi, il picco inerente al fenomeno di fusione si presenta come singolo, sebbene le evidenze sperimentali relative alla diffrazione di raggi X suggeriscano la presenza anche della fase α , in aggiunta alla fase γ , alla quale è attribuito il picco. Tuttavia, diversamente da quanto evidenziato relativamente a Duraform GF e PA 3200 GF, i diffrattogrammi delle polveri ADSint PA12 GB 30 indicano una netta preponderanza della fase γ , avvalorando quindi i suddetti risultati, ottenuti tramite DSC.

Il range di temperature selezionabili quali *temperatura di building*, considerando le temperature corrispondenti ai punti di *onset* dei processi di fusione e ricristallizzazione, mostra un'ampiezza di 22,89 °C; si può quindi affermare che la temperatura scelta per il riscaldamento delle polveri risulta adeguata.

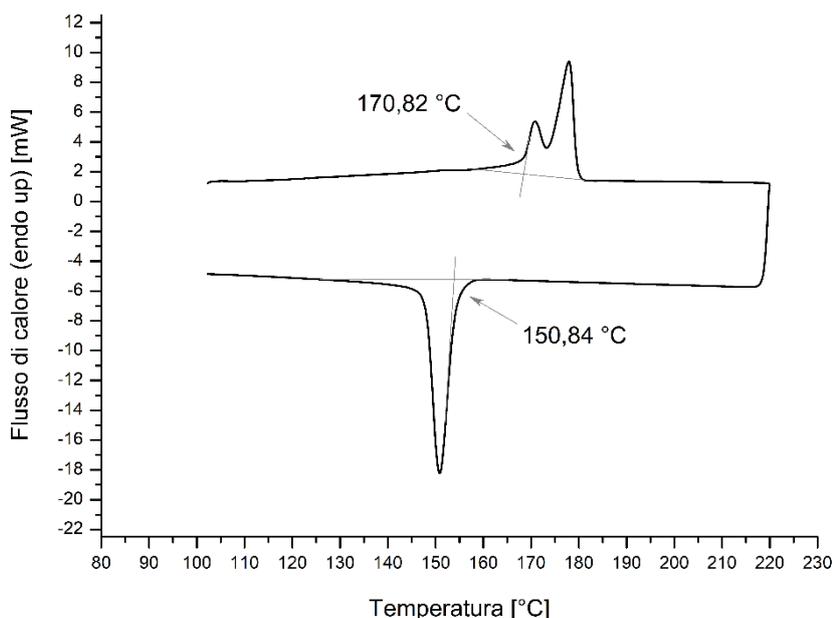


Figura 4.17. Secondo tracciato DSC ottenuto dall'analisi di ADSint PA12 GB 30 con riscaldamento e raffreddamento a 10 °C/min.

Dall'osservazione del tracciato ottenuto durante il secondo ciclo termico, si nota come tale termogramma presenti nuovamente uno sdoppiamento in due picchi distinti. Tali picchi, attribuibili alla fase α precedentemente cristallizzata, si trovano ad una distanza reciproca di circa 7 °C e presentano l'onset ad una temperatura di 170,82 °C.

Dal calcolo della percentuale di cristallinità, eseguito secondo le modalità discusse per gli altri due materiali, sono stati ottenuti i risultati riportati in Tabella 4.12. Analizzando questi risultati si evince che, come per gli altri due materiali, le polveri ADSint PA12 GB 30 presentano una forte diminuzione di cristallinità passando dal primo al secondo ciclo termico. Inoltre, esse presentano un grado di cristallinità comparabile con quella di PA 3200 GF (46,54%) ma ancora inferiore a quella di Duraform GF (53,45%), il quale risulta essere il materiale avente la maggior frazione cristallina.

Tabella 4.12. Dati utilizzati nel calcolo e percentuali di cristallinità relativi ADSint PA12 GB 30 prima e dopo il primo dei due cicli termici seguiti.

	Primo ciclo	Secondo ciclo
<i>Frazione in massa di carica [g]</i>	28,44%	
<i>Entalpia di fusione standard [J/g]</i> (Gogolewski et al., 1980)	209,3	
<i>Entalpia di fusione [J/g]</i>	69,50	24,35
Cristallinità	46,40%	16,26%

In Figura 4.18 è riportato il tracciato DSC relativo al filo per FDM in ABS fornito da Stratasys (ABS M30).

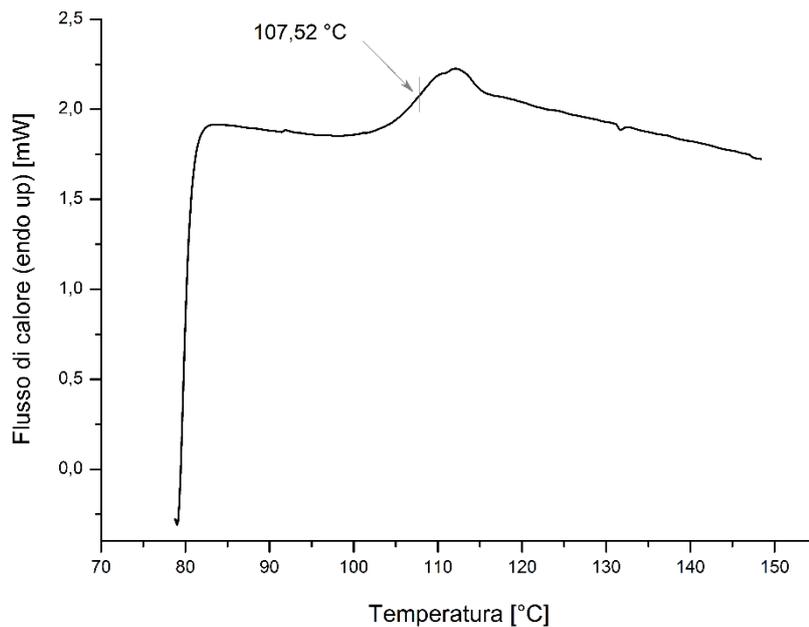


Figura 4.18. Tracciato DSC ottenuto dall'analisi di ABS M30 con riscaldamento a 10 °C/min.

Come rilevabile dal tracciato DSC sopra riportato, il materiale ABS M30 mostra una temperatura di transizione vetrosa pari a 107,52 °C, molto lontana dalla temperatura di processo di fabbricazione dei provini, pari a 240 °C e scelta in modo da avere un comportamento reologico appropriato al consolidamento del materiale depositato.

Il tracciato DSC di Performance ABS, il secondo dei materiali per FDM testati, è riportato in Figura 4.19.

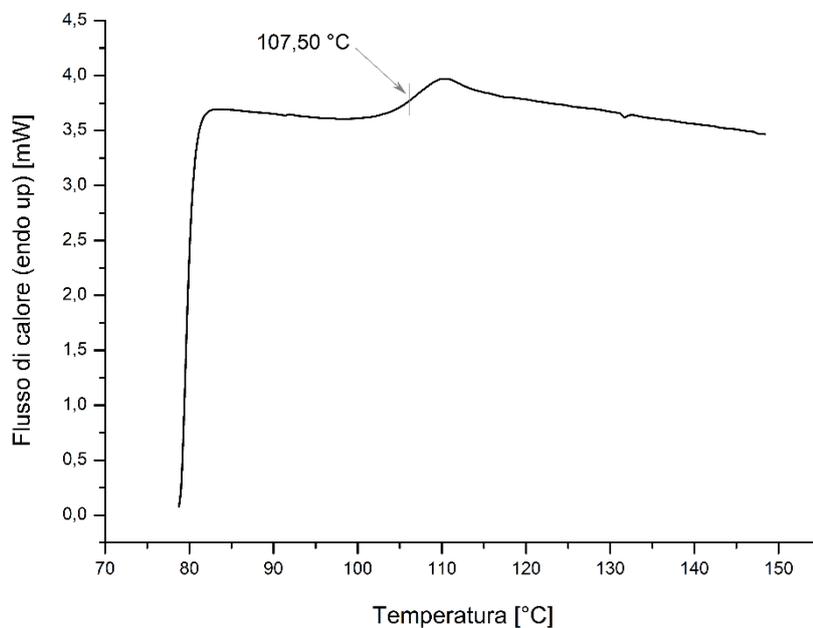


Figura 4.19. Tracciato DSC ottenuto dall'analisi di ABS M30 con riscaldamento a 10 °C/min.

La temperatura di transizione vetrosa registrata per il materiale in filo fornito da TreeD Filaments risulta essere pari a 107,52 °C, analoga a quella registrata per ABS M30. Si possono ribadire le stesse considerazioni fatte per il precedente materiale, poiché la scelta della temperatura di processo non può fare riferimento alla

temperatura di fusione, essendo questi materiali completamente amorfi, e quindi subendo il processo di rammollimento e di fusione in un ampio intervallo di temperatura.

4.1.5.2. Termogravimetria

Mediante l'osservazione dei tracciati ottenuti tramite analisi TGA, condotte unicamente sui materiali in forma di polvere, è possibile estrapolare due risultati di fondamentale importanza: la temperatura di inizio degradazione della matrice poliammidica e la frazione in massa di rinforzante vetroso.

Per quanto riguarda Duraform GF, la curva TGA è riportata in Figura 4.20. Dalla stessa si evince che la temperatura di inizio degradazione in ambiente ossidante, che non deve essere superata durante il processo di stampa, si attesta intorno ad un valore di 346 °C. La frazione di carica rinforzante invece, calcolata come percentuale in peso del residuo solido a degradazione completata rispetto alla massa iniziale del campione testato, risulta essere del 43,20%. Ricordando che la quantità di rinforzante dichiarata dal produttore, in tal caso 3D Systems, è del 30%, la reale percentuale di filler presente nel materiale composito in questione supera quindi quest'ultima di almeno un terzo.

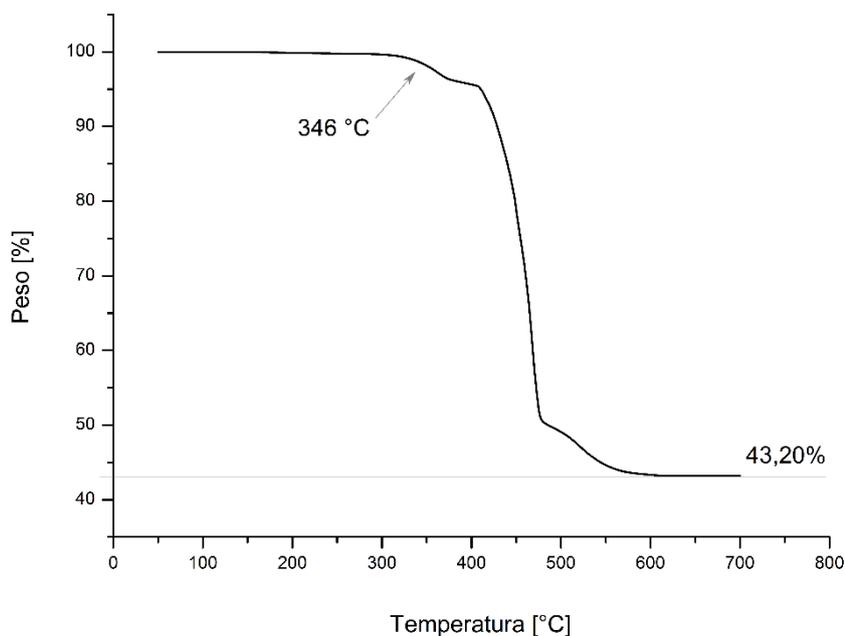


Figura 4.20. Tracciato TGA ottenuto dall'analisi di Duraform GF.

Dall'osservazione della curva in derivata, ovvero del tracciato DTG, è possibile individuare il valore di temperatura a cui la matrice poliammidica presenta la massima velocità di degradazione. Nel caso di Duraform GF, come illustrato in Figura 4.21, tale temperatura è pari a 461 °C.

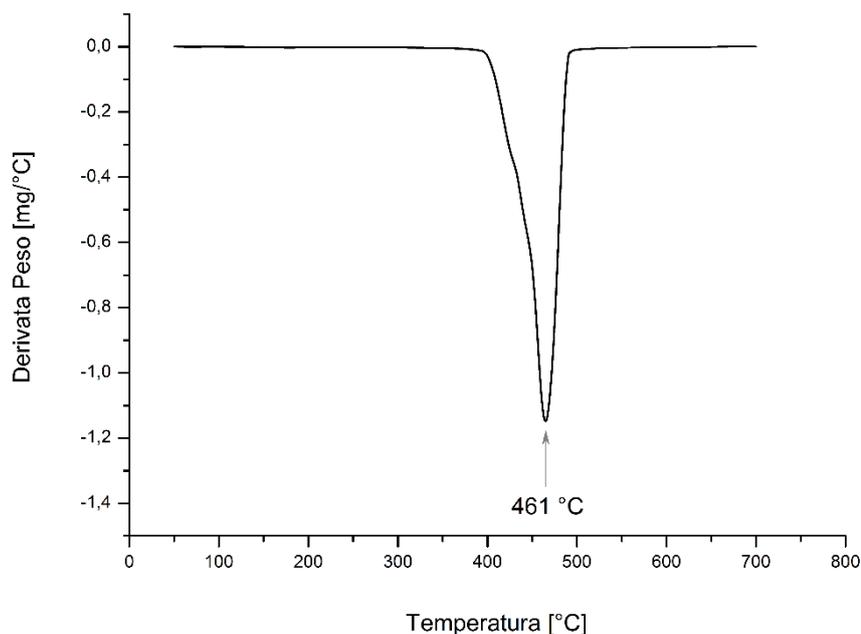


Figura 4.21. Curva DTG ottenuta dall'analisi di Duraform GF.

Dalla curva TGA riportata in Figura 4.22, si rileva che la temperatura alla quale hanno inizio i processi termo-ossidativi della poliammide 12, costituente la matrice polimerica delle polveri di PA 3200 GF, si attesta ad un valore di 341 °C. Contestualmente, si registra una quantità di particelle vetro pari al 50,82%: come nel caso di Duraform GF, la quantità di rinforzante sperimentalmente misurata è fortemente superiore a quella dichiarata da EOS e, in particolare, supera di oltre il 20% il valore indicato nella scheda tecnica dello stesso produttore.

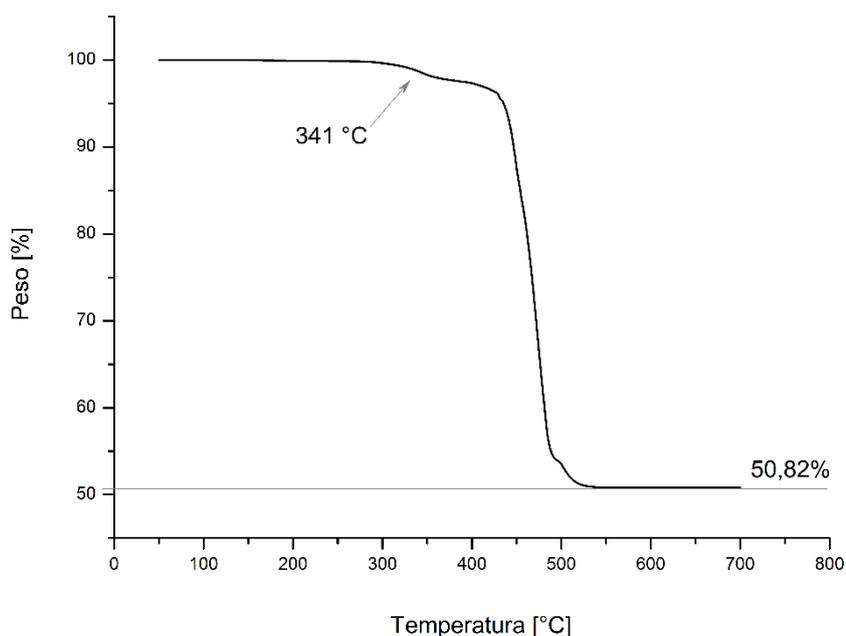


Figura 4.22. Tracciato TGA ottenuto dall'analisi di PA 3200 GF.

La temperatura alla quale la PA 3200 GF presenta massima velocità di degradazione, estrapolata dalla curva DTG di Figura 4.23, è di 473 °C.

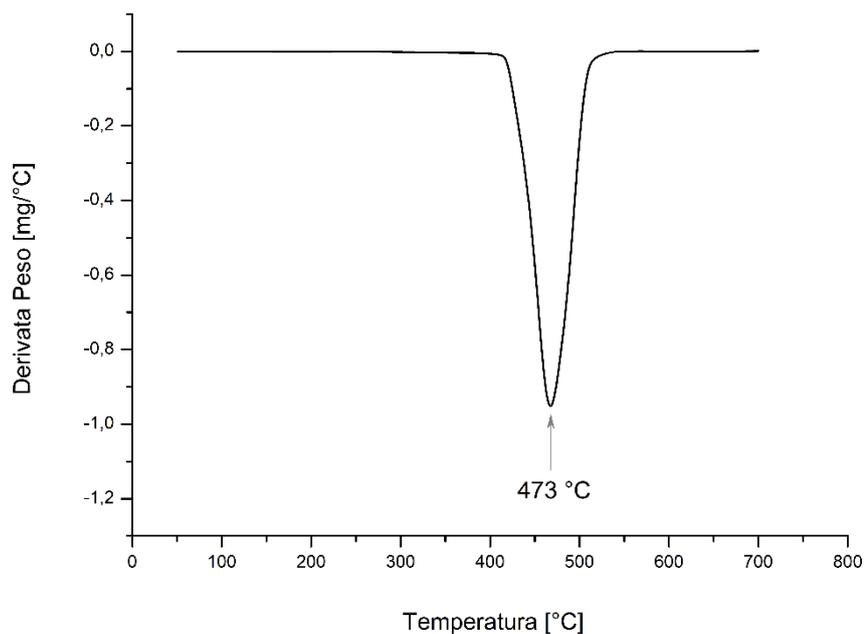


Figura 4.23. Curva DTG ottenuta dall'analisi di PA 3200 GF.

Mediante analisi termogravimetrica del materiale ADSint PA12 GB 30 si è ottenuta la curva TGA riportata in Figura 4.24. Come evidenziato sullo stesso tracciato, la temperatura di inizio degradazione della matrice polimerica è pari a 352 °C, mentre la percentuale di carica vetro è pari al 28,44%. Per quanto riguarda quest'ultimo aspetto, a differenza dei casi precedenti, le polveri di Advanc3D presentano una quantità di rinforzante molto vicino a quanto indicato nella scheda tecnica del fornitore, dove è dichiarata una frazione in peso di rinforzante del 30%.

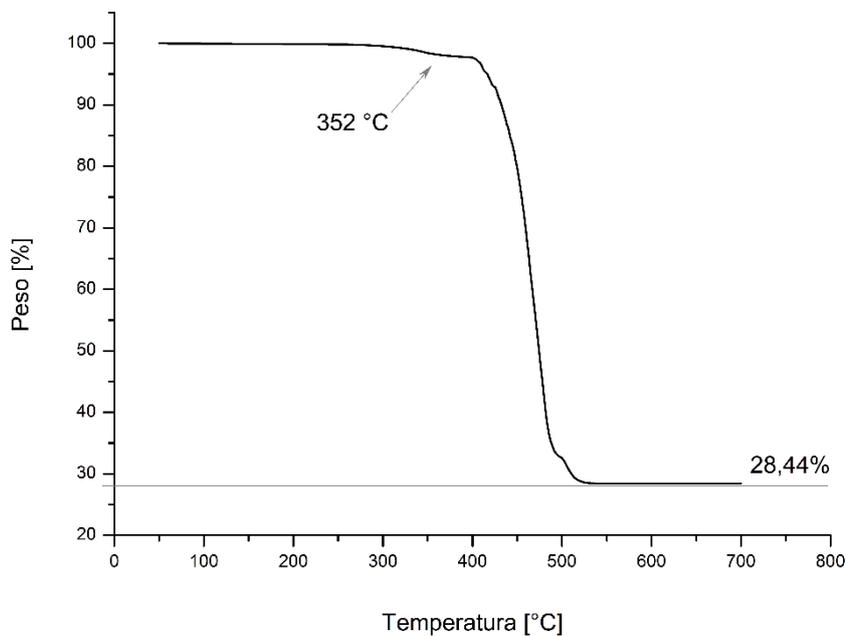


Figura 4.24. Tracciato TGA ottenuto dall'analisi di ADSint PA12 GB 30.

La curva DTG ottenuta dalla termo-ossidazione controllata di ADSint PA12 GB 30, riportata in Figura 4.25, mostra invece che la temperatura alla quale si ha la massima velocità di degradazione è pari a 469 °C.

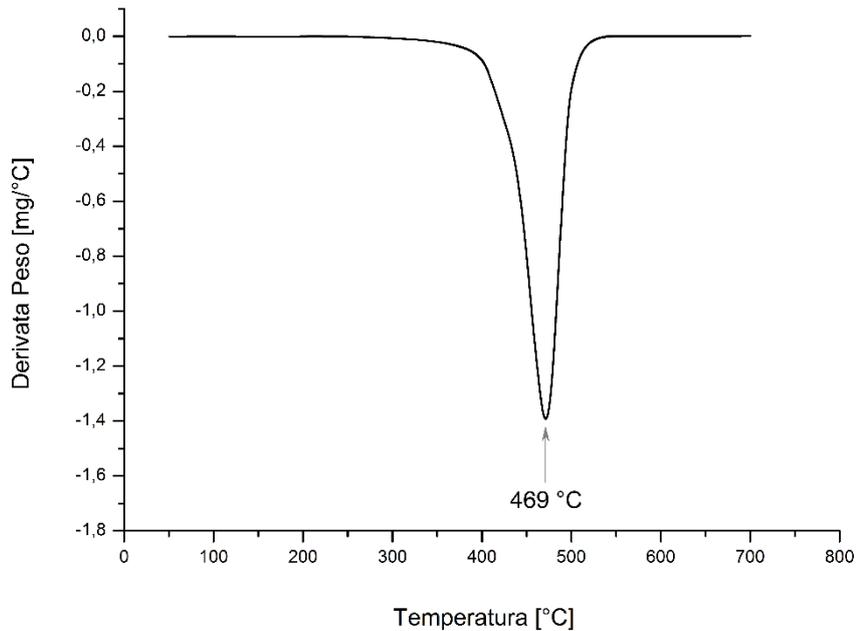


Figura 4.25. Curva DTG ottenuta dall'analisi di ADSint PA12 GB 30.

Nel complesso, le polveri di 3D Systems, EOS e Advanc3D iniziano a degradarsi a temperature tra loro molto simili e comprese tra 341 °C e 352 °C, raggiungendo la massima velocità di degradazione tra 461 °C e 473 °C. La differenza sostanziale tra i tre materiali è rappresentata dalla quantità di carica presente: mentre nel caso di ADSint PA12 GB 30 essa è conforme con quanto dichiarato dal fornitore, nei casi di Duraform GF e PA 3200 GF risulta essere significativamente superiore rispetto quanto indicato nelle rispettive schede tecniche.

È stata condotta un'analisi termogravimetrica anche su ADSint PA12, materiale in polvere commercializzato da Advanc3D e costituito interamente da poliammide 12 non caricata. Dalla curva ottenuta, riportata in Figura 4.26, si evince una temperatura di inizio degradazione pari a 351 °C (molto simile a quella rilevata per ADSint PA12 GB 30) ed un residuo pari al 1,46%, il quale lascia intuire la completa degradabilità del materiale poliammidico in questione.

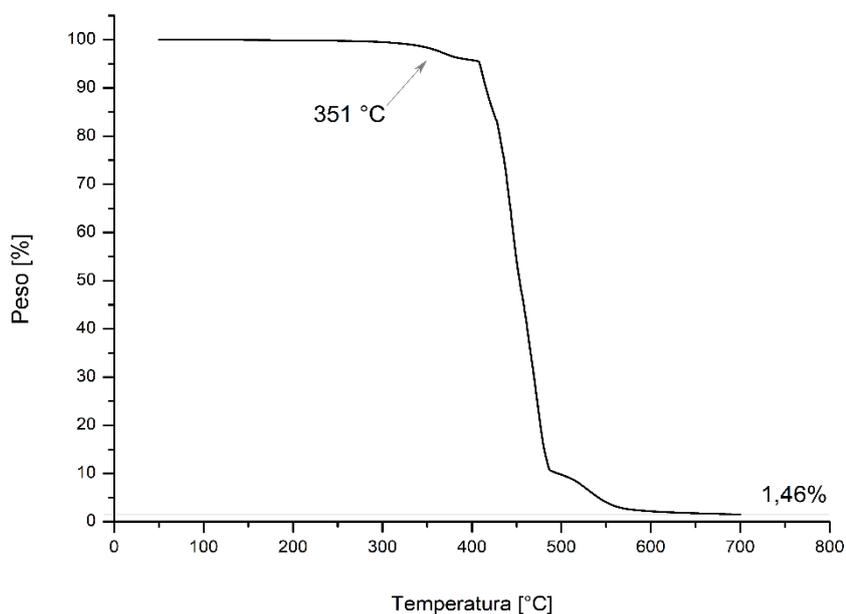


Figura 4.26. Tracciato TGA ottenuto dall'analisi di ADSint PA12.

Per quanto riguarda la curva DTG, riportata in Figura 4.27, si rileva che la temperatura di massima velocità di degradazione, similmente a quanto notato nel caso dei precedenti materiali, ha un valore di 467 °C.

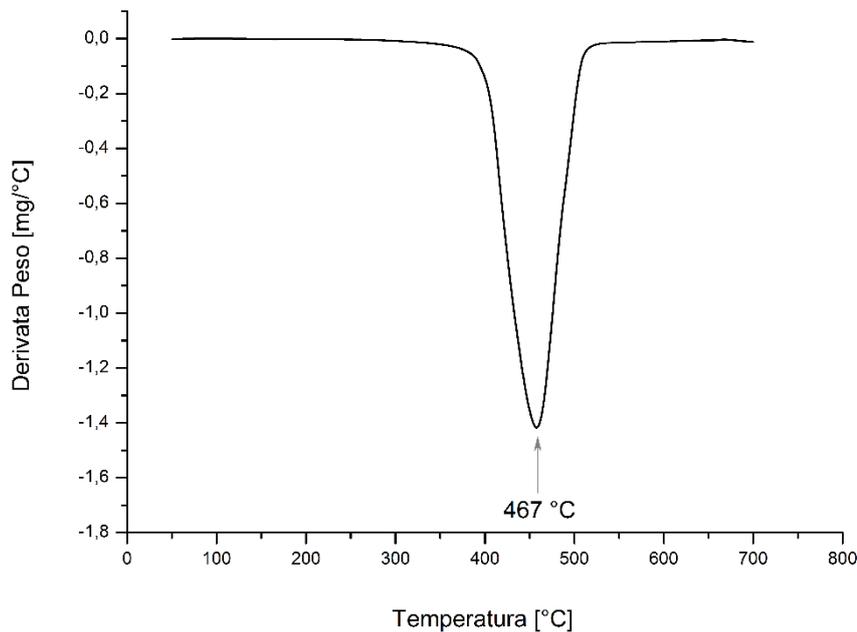


Figura 4.27. Curva DTG ottenuta dall'analisi di ADSint PA12.

4.1.5.3. Reometria

Le analisi reologiche eseguite hanno consentito di studiare come varia la viscosità di ogni materiale in funzione della velocità di deformazione.

In Figura 4.28 sono riportate le curve reologiche ricavate sperimentalmente a partire dai materiali per SLS. Dal confronto di tali curve si evincono importanti differenze viscosimetriche tra i materiali in esame; in particolare, per quanto riguarda la zona a bassa velocità di deformazione, si è registrato uno scostamento di quasi un ordine di grandezza tra i valori di viscosità di 3D Systems ed EOS. Meno marcate risultano essere le differenze di viscosità ottenute al crescere della velocità di applicazione dello sforzo di taglio. Per questo motivo, al fine di ottenere indicazioni di più immediata lettura in merito al comportamento reologico dei materiali testati, si è ritenuto ragionevole procedere con la determinazione del *Melt Flow Index*, i cui risultati sono riportati e discussi nel paragrafo successivo al presente. In aggiunta alle curve reologiche delle polveri rinforzate con particelle di vetro, è stato valutato il comportamento reologico della sola poliammide 12 (ADSint PA12, fornita da Advanc3D) in modo da valutare l'effetto del rinforzante.

Come anticipato, i quattro materiali testati presentano curve con andamenti molto simili all'aumentare della velocità di deformazione, fatta in parte eccezione per PA 3200 GF, il quale manifesta la totale assenza di un plateau newtoniano a basse velocità di deformazione. Tale comportamento si può giustificare considerando l'elevata quantità di carica rinforzante presente (50,82%) nel materiale EOS. Un'abbondanza relativa così elevata può infatti portare alla formazione di un network di particelle in grado di modificare la risposta del materiale composito alla sollecitazione esterna applicata.

Per quanto riguarda le differenze tra i valori assoluti di viscosità dei vari materiali, un confronto può essere fatto tra i risultati ottenuti alla minima velocità di deformazione. Infatti, considerato che nel processo di stampa SLS le polveri non sono soggette ad alcun tipo di sforzo di taglio, ma solo all'interazione con la radiazione laser, i dati più significativi sono proprio quelli relativi alla parte iniziale delle curve, in

corrispondenza di velocità dell'ordine degli 0,1 rad/s. Dalla comparazione di tali valori si appura che si possono elencare in ordine di viscosità decrescente i materiali PA 3200 GF > Duraform GF > ADSint PA12 GB 30 > ADSint PA12. Tale trend può essere spiegato considerando due fattori che hanno un'influenza significativa sulla viscosità: il peso molecolare e la frazione di carica rinforzante. In particolare, l'aumento di tali caratteristiche determina, in ambo i casi, incrementi della viscosità. Non è stato possibile determinare il peso molecolare dei materiali in esame, ma l'analisi termogravimetrica ha reso possibile la determinazione della quantità di rinforzante come precedentemente discusso. Considerando che la viscosità è tanto maggiore quanto maggiore è la frazione in peso di filler presente, si può spiegare come la polvere PA 3200 GF risulti la più viscosa poiché contenente la maggiore quantità di rinforzante. Viscosità progressivamente minori si registrano per le polveri Duraform GF e ADSint PA12 GB 30, contenenti rispettivamente il 43% e 30% in peso di carica vetro. Inoltre, considerata l'entità della differenza tra le varie viscosità a basse velocità, è ipotizzabile che la principale causa di tali discrepanze sia proprio la diversa quantità di carica, piuttosto che diversi pesi molecolari.

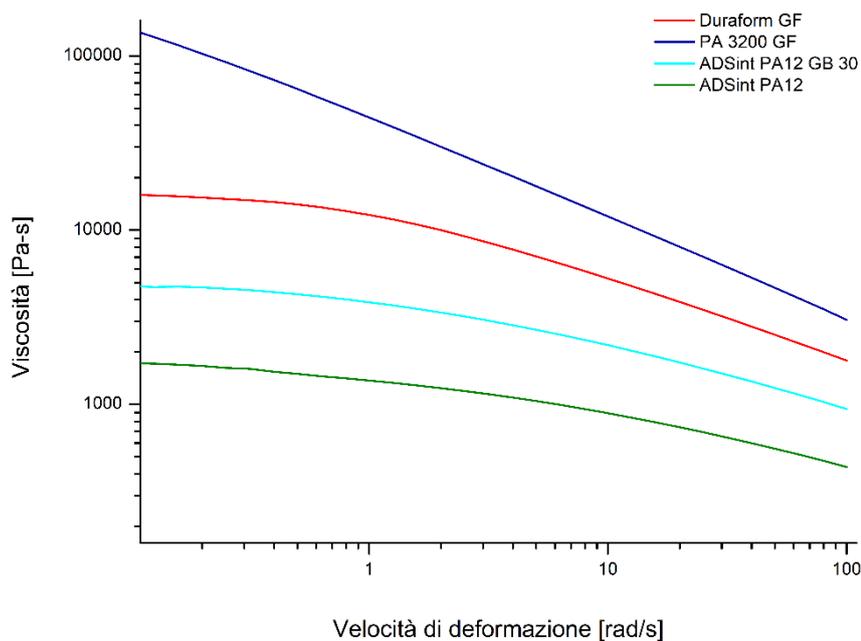


Figura 4.28. Confronto delle curve reologiche registrate sui materiali in polvere per SLS.

Lo studio del comportamento reologico dei materiali per FDM, le cui curve viscosimetriche sono riportate in Figura 4.29, ha mostrato un'importante differenza tra i valori assoluti di viscosità dei due fili investigati. In particolare, si è evinta una capacità di resistenza a taglio decisamente maggiore da parte di Performance ABS rispetto a quella manifestata dal materiale di Stratasys, ABS M30. Come nel caso dei materiali per SLS, visto e considerato l'andamento accoppiato delle viscosità dei materiali studiati in funzione della velocità di deformazione, un test per la determinazione del MFI è stato eseguito al fine di garantire maggior immediatezza nella lettura e nel confronto dei dati.

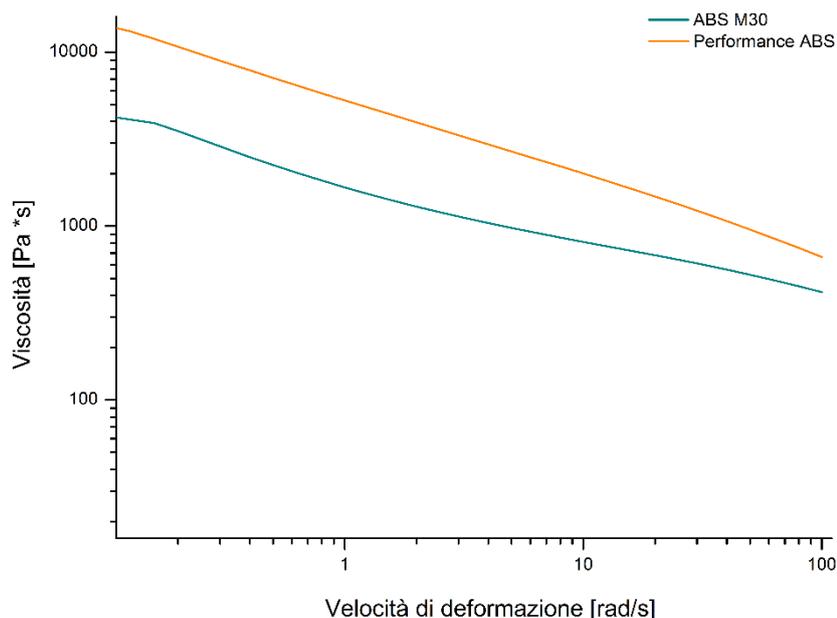


Figura 4.29. Confronto delle curve reologiche registrate sui materiali in filo per FDM.

4.1.5.4. Melt flow index

La determinazione del MFI, eseguita in differenti condizioni sperimentali per i materiali per SLS e per quelli stampabili tramite FDM, è stata svolta come analisi complementare alle prove reologiche pocanzi discusse. I risultati relativi ai materiali in forma di polvere, ottenuti da test condotti ad una temperatura di 230 °C e tramite l'applicazione di un peso pari a 2,16 Kg, sono riportati in Tabella 4.13.

I valori di MFI misurati mostrano come la maggioranza dei materiali presenti indici viscosimetrici in linea con i valori di viscosità ricavati dalle curve reologiche: si possono elencare, in ordine di viscosità decrescente, PA 3200 GF, ADSint PA12 GB 30 e ADSint PA12. Fanno eccezione le polveri di Duraform GF le quali, a differenza di quanto dimostrato tramite reometria, presentano il più alto valore di MFI e, di conseguenza, la minor viscosità tra i quattro materiali considerati. Tale risultato anomalo può essere giustificato considerando che l'elevata viscosità di alcuni materiali ha reso difficoltoso il test. In questi casi, poiché non si sono potute seguire rigorosamente le indicazioni contenute nella norma di riferimento, i valori sperimentali ottenuti sono probabilmente soggetti ad errore non trascurabile.

Tabella 4.13. Valori del MFI delle polveri Duraform GF, PA 3200 GF, ADSint PA12 GB 30 e ADSint PA12, condotti a $T = 230$ °C e con un peso di 2,16 Kg.

	MFI [g/10 min]
Duraform GF	20,40
PA 3200 GF	1,32
ADSint PA12 GB 30	4,30
ADSint PA12	6,20

I valori di MFI riguardanti i materiali in filo, misurati ad una temperatura di 220 °C e con un peso di 10 kg, sono riportati in Tabella 4.14. Dal confronto tra ABS M30 e Performance ABS emerge che, perfettamente in

linea con quanto dedotto tramite le prove reometriche, il materiale di casa TreeD Filaments presenta una viscosità del fuso sensibilmente maggiore rispetto quello fornito da Stratasys. Si ipotizza che tale discrepanza possa essere determinata da due possibili fattori: il peso molecolare e le quantità relative di acrilonitrile-butadiene-stirene costituenti i materiali in questione. Tuttavia, in base a quanto dimostrato dagli spettri Raman riportati in Figura 4.30, i cui picchi caratteristici sono assegnati in Tabella 4.15, non sembrerebbero sussistere differenze evidenti dal punto di vista della composizione. D'altra parte i segnali relativi ai doppi legami C=C presenti nell'unità monomerica del butadiene e nell'anello benzenico dello stirene sono poco intensi e quasi sovrapposti nello spettro IR, il che non consente di evidenziare un possibile differente rapporto butadiene:stirene. Si potrebbe anche ritenere che i differenti comportamenti reologici di ABS M30 e Performance ABS possano essere principalmente legati a diversi gradi di polimerizzazione, maggiore nel caso del materiale di TreeD Filaments e minore per quello fornito da Stratasys.

Tabella 4.14. Valori del MFI dei fili ABS M30 e Performance ABS, condotti a $T = 220$ °C e con un peso di 10 Kg.

	MFI [g/10 min]
ABS M30	29,53
Performance ABS	12,37

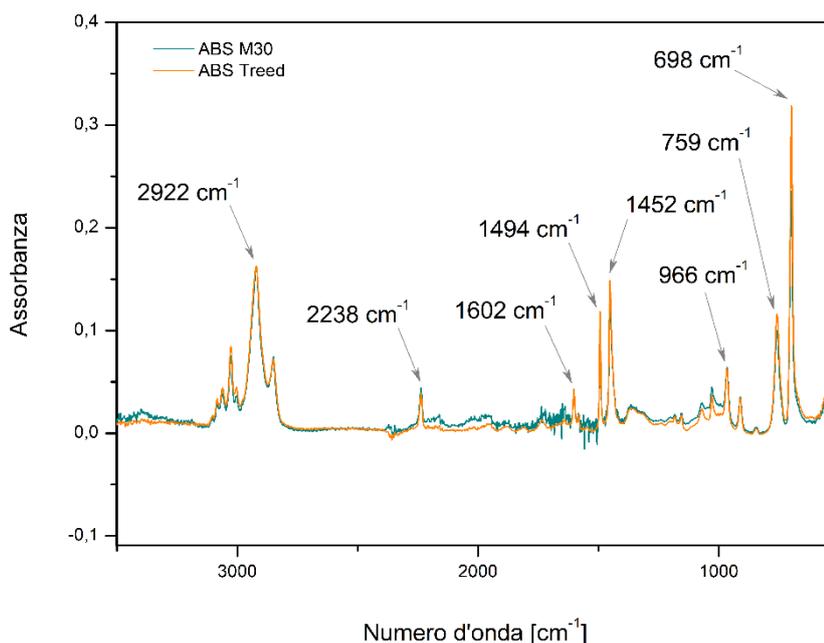


Figura 4.30. Confronto degli spettri Raman registrati su ABS M30 e Performance ABS, normalizzati rispetto il picco relativo lo stretching del legame C-H, ubicato a 2922 cm^{-1} .

Tabella 4.15. *Attribuzione dei picchi corrispondenti ai modi di vibrazione caratteristici dell'ABS (Verleye et al., 2001) (Chakraborty et al., 2007).*

<i>Numero d'onda [cm⁻¹]</i>	<i>Assegnazione</i>
2922	Stretching -C-H
2238	Stretching -C≡N
1602	Stretching anello aromatico
1494	Stretching anello aromatico
1452	Bending -CH ₂
966	Bending =C-H
759	Bending (fuori dal piano) -C-H aromatico, bending =CH
698	Bending (fuori dal piano) -C-H aromatico

4.2. Caratterizzazione meccanica dei manufatti

Dai risultati ottenuti dalle prove meccaniche, di natura statica e dinamica, condotte sui provini stampati tramite le tecnologie SLS e FDM, è stato possibile valutare la dipendenza delle caratteristiche dei materiali stampati dalle proprietà dei materiali vergini impiegati, oltre che dalle differenti direzioni di crescita prese in considerazione.

Nel seguito del paragrafo sono riportate e commentate le curve sforzo-deformazione e le principali proprietà meccaniche dei provini stampati mediante tecnologia SLS e FDM a partire dalle polveri e dai fili caratterizzati nei paragrafi precedenti.

4.2.1. Prove di trazione statiche

Come anticipato, le prove di trazione statiche sono state condotte su 10 provini per ognuna delle direzioni di crescita considerate e per ogni differente materiale: nel seguito sono riportati, nell'ordine, i risultati conseguiti con le prove di trazione condotte sui materiali per SLS e sui materiali per FDM.

Per quanto riguarda Duraform GF, le curve ottenute dai test a trazione statica per ognuna delle direzioni di crescita sono riportate in Figura 4.31.

Dall'analisi delle curve sforzo-deformazione soprariportate, si evince che i valori più elevati in termini di resistenza a trazione sono stati ottenuti per i provini cresciuti secondo la direzione B2, mentre i peggiori risultati sono relativi ai provini cresciuti lungo l'orientazione C1. I più elevati valori di modulo elastico a trazione sono stati ottenuti per i componenti cresciuti con orientazione C1; al contrario si osservano le minori rigidità per i campioni stampati lungo le direzioni B2 e C2. Le modalità B1 e B2, che risultano avere allungamenti a rottura molto simili, rappresentano, insieme ad A1, le migliori orientazioni proprio in termini di allungamento a rottura.

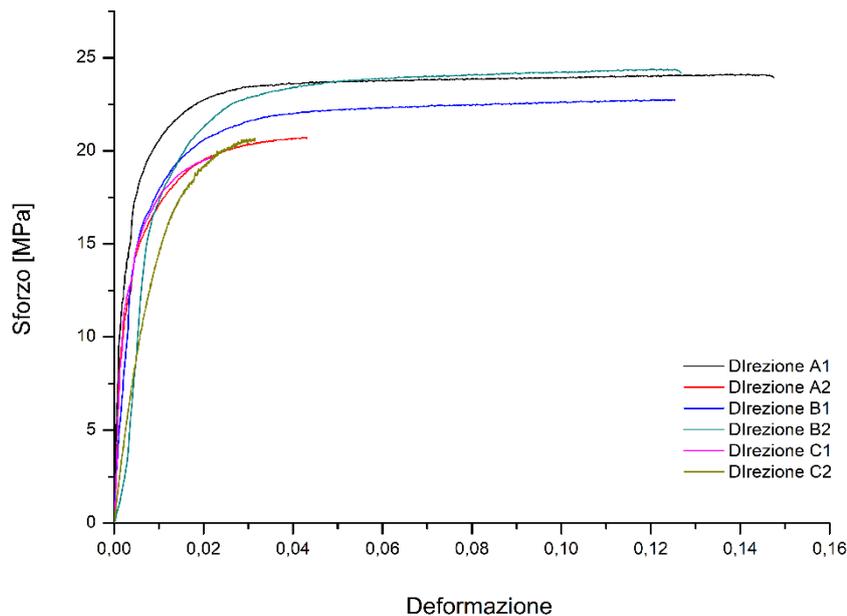


Figura 4.31. Curve sforzo-deformazione di Duraform GF relative alle 6 direzioni di crescita, ottenute da prova di trazione statica.

Dal punto di vista delle proprietà meccaniche nominali, quali modulo elastico, carico di rottura ed allungamento a rottura, sono state osservate alcune differenze tra i valori registrati sperimentalmente e quelli dichiarati da 3D Systems nella scheda tecnica. In particolare, i dati ottenuti sperimentalmente sono riportati in Tabella 4.16, mentre quelli riportati sulla scheda tecnica di Duraform GF sono indicati in Tabella 4.17. Si ricorda che, essendo fornito dal produttore un solo valore per ogni grandezza considerata, tali dati sono stati considerati relativi alla direzione di crescita manifestante le migliori performances.

Dall'analisi dei dati sotto riportati si nota come, in linea con quanto affermato relativamente alle curve sforzo-deformazione di cui sopra, la resistenza a trazione per la direzione B2 (24,40 MPa) superi di quasi venti punti percentuali quella misurata sui provini cresciuti con orientazione C1 (20,66 MPa). La resistenza misurata su tale orientazione, reputata essere la migliore in termini di carico di rottura, risulta essere tuttavia inferiore di quasi il 10% rispetto a quella dichiarata da 3D Systems (27 MPa). Per quanto riguarda il modulo elastico, il valore misurato per la direzione C1 (4537 MPa) supera di quasi il 40% quello ottenuto per l'orientazione B2 (2743 MPa) ed è sensibilmente superiore anche al valore indicato sulla scheda tecnica del materiale (4068 MPa). Infine, si noti come i campioni cresciuti lungo le direzioni A1, B1 e B2 mostrino allungamenti a rottura molto maggiori rispetto a quelli rilevati lungo le altre direzioni di crescita.

Nel complesso, le direzioni di crescita A1, A2, B1 e B2 risultano essere mediamente equivalenti, mentre le direzioni C1 e C2 sono quelle che evidenziano il peggior comportamento meccanico a trazione, fatta eccezione per gli elevati valori di modulo elastico ottenuti in direzione C1.

Tabella 4.16. Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione ottenuti per Duraform GF.

Orientazione di crescita	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a trazione [MPa]	Allungamento a rottura
A1 (XY)	3053	23,47	14,70%
A2 (XZ)	3069	20,65	4,30%
B1 (YX)	3085	22,76	12,00%
B2 (YZ)	2743	24,40	12,70%
C1 (ZY)	4537	19,70	2,20%
C2 (ZX)	2768	20,66	3,20%

Tabella 4.17. Proprietà meccaniche a trazione di Duraform GF misurate da 3D Systems con riferimento alla norma ASTM D638 (scheda tecnica Duraform GF).

Resistenza a trazione [MPa]	27
Modulo elastico a trazione [MPa]	4068
Allungamento a rottura	1,4%

Sottoponendo i provini preparati tramite tecnologia SLS a partire da PA 3200 GF sono state ottenute le curve sforzo-deformazione lungo le 6 direzioni di crescita riportate in Figura 4.32.

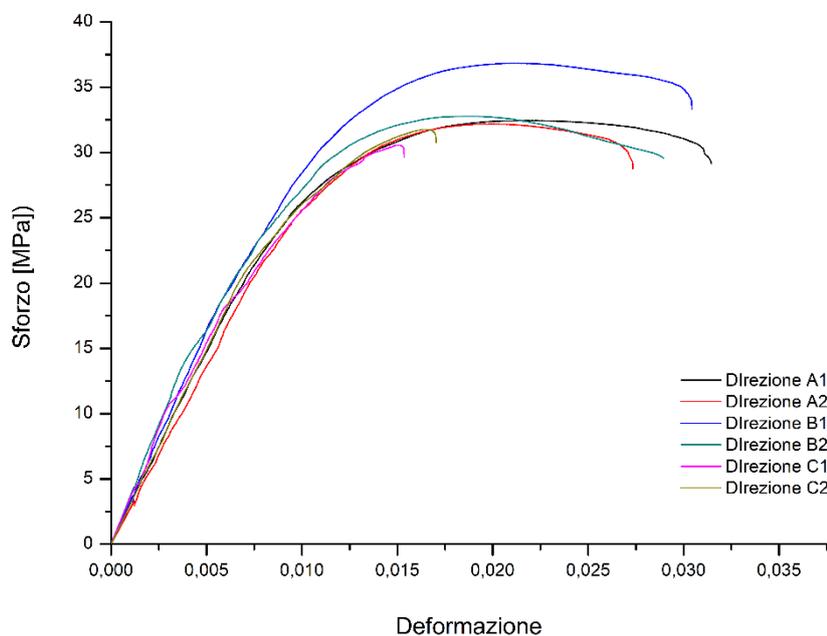


Figura 4.32. Curve sforzo-deformazione di PA 3200 GF relative alle 6 direzioni di crescita, ottenute da prova di trazione statica.

Le curve sforzo-deformazione sopraindicate mostrano chiaramente che i provini cresciuti lungo l'orientazione B1 manifestano il migliore comportamento meccanico. Sebbene il modulo elastico in tale direzione non sia il maggiore tra quelli determinati nelle differenti orientazioni valutate, l'allungamento a

rottura misurato è tra i maggiori e la resistenza a trazione è nettamente superiore rispetto a quelli ottenuti nelle altre direzioni.

Per ciò che concerne i valori medi delle proprietà meccaniche misurate, questi sono riportati in Tabella 4.18, mentre i valori dichiarati dal produttore EOS, relativi alle direzioni di crescita A1 e C2, sono elencati in Tabella 4.19.

Si può osservare la superiorità delle proprietà misurate sulla direzione B1: la resistenza a trazione misurata per i provini cresciuti lungo tale orientazione (36,84 MPa) supera del 17% quella relativa alla direzione C1 (30,57 MPa), ritenuta essere la peggiore in termini di carico di rottura. Per quanto riguarda i valori di resistenza indicati nella scheda tecnica, essi sono relativi a campioni cresciuti in direzioni diverse da quelle sperimentalmente risultanti più prestazionali; tuttavia, dal confronto delle sole direzioni dichiarate, A1 e C2, si evince un'importante differenza tra quanto rilevato dalle prove sperimentali e quanto indicato dal produttore, che dichiara resistenze a trazione maggiori di circa il 35%. I migliori allungamenti sono stati registrati per le orientazioni A1 e B1, mentre le orientazioni B1, B2 e C1 hanno restituito le migliori performances in termini di modulo elastico. Nonostante i moduli elastici misurati siano perfettamente in linea con quanto dichiarato dal fornitore, i valori di allungamento a rottura, per ciò che riguarda le orientazioni A1 e C2, sono fortemente inferiori alle aspettative: essi presentano infatti valori inferiori di quasi il 7% ed il 4% rispetto i corrispondenti valori di riferimento da scheda tecnica.

Complessivamente, sebbene non presenti i migliori valori assoluti in termini di allungamento a rottura e modulo elastico a trazione, la direzione di crescita ritenuta più performante per i provini stampati a partire da polvere EOS è indubbiamente l'orientazione B1.

Tabella 4.18. Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione ottenuti dalla caratterizzazione di provini di PA 3200 GF.

Orientazione di crescita	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a trazione [MPa]	Allungamento a rottura
A1 (XY)	3014	32,45	3,15%
A2 (XZ)	2720	32,18	2,73%
B1 (YX)	3264	36,84	3,05%
B2 (YZ)	3664	32,77	2,89%
C1 (ZY)	3421	30,57	1,54%
C2 (ZX)	3021	31,76	1,70%

Tabella 4.19. Proprietà meccaniche a trazione di PA 3200 GF misurate da EOS con riferimento alla norma ISO 527 e sulle direzioni di crescita A1 e C2 (scheda tecnica PA 3200 GF).

	A1	C2
Resistenza a trazione [MPa]	51	47
Modulo elastico a trazione [MPa]	3200	2500
Allungamento a rottura	9%	5,5%

L'ultimo dei materiali per SLS i cui provini sono stati sottoposti a caratterizzazione meccanica è ADSint PA12 GB 30, per il quale sono stati stampati provini unicamente secondo la migliore orientazione di crescita. Il comportamento meccanico dei provini stampati a partire dalla polvere fornita da Advanc3D, in termini di sforzo-deformazione, è riportato in Figura 4.33.

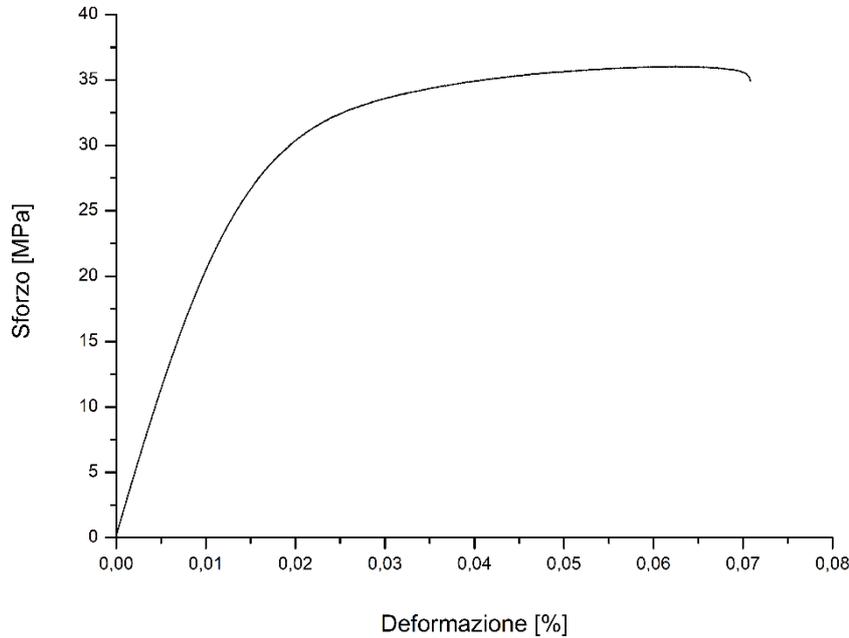


Figura 4.33. Curva sforzo-deformazione di ADSint PA12 GB 30 relativa alla miglior direzione di crescita, ottenuta tramite prova di trazione statica.

Le proprietà meccaniche dei provini ottenuti a partire da polveri ADSint PA12 GB 30 sono stati calcolati come la media dei risultati ottenuti testando 10 provini, ognuno dei quali stampati secondo la stessa orientazione di crescita. I valori di modulo elastico, resistenza a trazione e allungamento a rottura del materiale, sono riportate in Tabella 4.20; contestualmente, le stesse proprietà dichiarate da Advanc3D sono riportate in Tabella 4.21.

Dal confronto delle proprietà sotto riportate, è possibile notare come i valori medi sperimentali relativi all'allungamento a rottura ed al modulo elastico risultino inferiori rispetto a quelli dichiarati dal produttore, mentre il valore di resistenza a trazione risulti addirittura superiore a quello riportato sulla scheda tecnica. In particolare, gli stampati ottenuti a partire da ADSint PA12 GB 30 mostrano una resistenza sperimentalmente misurata maggiore di oltre il 10%, mentre l'allungamento medio dei provini testati si attesta intorno ad un valore inferiore di almeno tre punti percentuali rispetto quanto indicato da Advanc3D.

Tabella 4.20. Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione ottenuti dalla caratterizzazione di provini di ADSint PA12 GB 30.

Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a trazione [MPa]	Allungamento a rottura
2213	36,60	7,8%

Tabella 4.21. Proprietà meccaniche a trazione di ADSint PA12 GB 30 misurate da Advanc3D con riferimento alla norma ISO 527-2 (scheda tecnica ADSint PA12 GB 30).

Resistenza a trazione [MPa]	32
Modulo elastico a trazione [MPa]	3000
Allungamento a rottura	11%

Per quanto riguarda i provini ottenuti tramite tecnologia FDM, il primo dei materiali caratterizzati è ABS M30, il cui comportamento meccanico, in presenza di sollecitazione a trazione statica ed al variare della direzione di crescita considerata, è riportato in Figura 4.34.

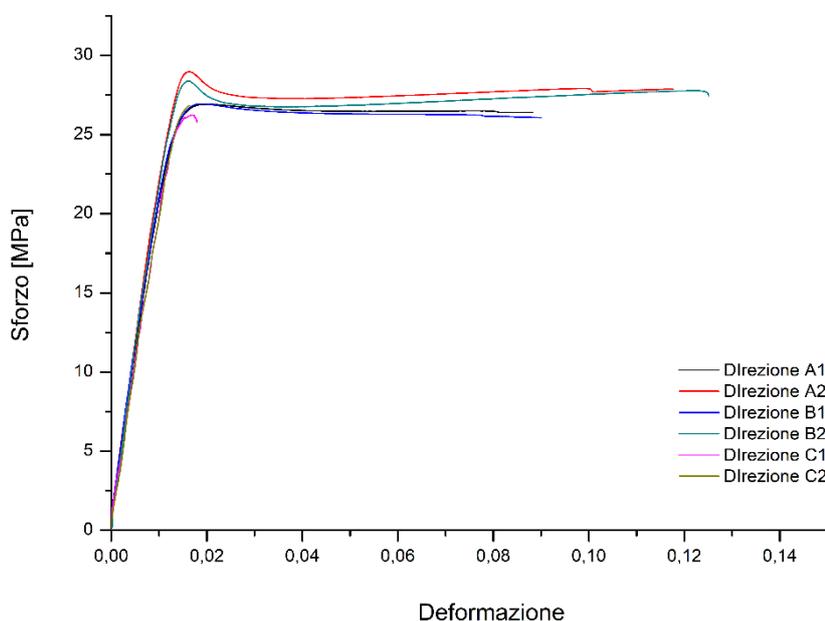


Figura 4.34. Curve sforzo-deformazione di ABS M30 relative alle 6 direzioni di crescita, ottenute da prova di trazione statica.

Dall’osservazione delle curve sforzo-deformazione ottenute sperimentalmente si evince come le orientazioni di crescita che garantiscono le migliori performances meccaniche, in termini di resistenza a rottura, risultino essere A2 e B2. Al contrario, le orientazioni che mostrano le peggiori prestazioni risultano invece essere C1 e C2; i campioni cresciuti lungo le direzioni A1 e B1 presentano proprietà intermedie rispetto ai casi di cui sopra. Tale andamento è giustificato dall’architettura dei provini, strettamente correlata alla direzione di crescita dei componenti stessi. In particolare, per quanto riguarda le direzioni C1 e C2, i *layers* di materiale sono depositati su piani perpendicolari agli assi dei provini: applicando un carico di trazione nella direzione parallela al lato lungo dei provini stessi, la rottura del materiale avviene per decoesione all’interfaccia tra strati successivi, determinando una risposta meccanica inferiore rispetto quella che è la reale resistenza intrinseca del materiale in esame. Per ciò che concerne invece le direzioni A1 e B1, esse mostrano resistenze a rottura leggermente inferiori rispetto alle orientazioni A2 e B2 poiché, considerando nuovamente la struttura dei provini testati, nei primi due casi la maggior parte del materiale costituente i componenti è compreso nel riempimento a $\pm 45^\circ$. Nei provini cresciuti lungo le direzioni A2 e B2, il contorno, che risulta parallelo all’asse dei provini, costituisce invece una frazione importante del componente stampato. Va inoltre specificato che le migliori performances meccaniche manifestate dai provini prodotti seguendo le orientazioni di crescita A1, A2, B1 e B2, sono conseguenza della differente modalità di frattura del materiale

rispetto a quella osservato nel caso dei campioni cresciuti lungo le direzioni C1 e C2: per le orientazioni A1, A2, B1 e B2 il cedimento dei provini avviene per frattura dei fili costituenti i vari *layers*, e non per decoesione del materiale in corrispondenza delle interfacce tra strati, le quali in tali casi risultano di fatto orientate parallelamente alla direzione di applicazione del carico.

Considerazioni simili a quelle fatte relativamente alla resistenza a trazione in funzione delle differenti direzioni di crescita, possono essere considerate valide anche per quanto riguarda il modulo elastico a trazione e l'allungamento a rottura, per i quali le direzioni A2 e B2 restituiscono i migliori valori.

Le performances meccaniche medie di ABS M30 sono elencate in Tabella 4.22; in Tabella 4.23 sono invece indicate le proprietà meccaniche dichiarate da Stratasys, produttore del materiale in esame, relativamente alle direzioni di crescita A2 e C2.

Per quanto riguarda le proprietà medie misurate sperimentalmente, si conferma la validità delle osservazioni precedentemente fatte analizzando le curve sforzo-deformazione: si osserva una differenza di circa otto punti percentuali tra la resistenza a trazione registrata per la direzione A2, considerata la più performante (28,99 MPa), e la resistenza ottenuta per l'orientazione considerata essere la peggiore (C1), pari a 26,09 MPa. Un discorso analogo vale sia per il modulo elastico, per il quale i provini stampati lungo la direzione A2 mostrano valori (2198 MPa) del 20% maggiori rispetto a quelli cresciuti nella direzione C2 (1718 MPa), che per gli allungamenti a rottura, dove tra le direzioni in questione intercorre una differenza superiore a dieci punti percentuali.

Dal confronto con i dati riportati nella scheda tecnica di Stratasys, emerge una differenza del 10% tra la resistenza dichiarata e quella misurata lungo la direzione di crescita migliore: relativamente all'orientazione A2, il dato fornito dal produttore indica una resistenza di 32 MPa, che risulta superiore rispetto al valore ottenuto sperimentalmente (28,99 MPa). Prendendo in considerazione i valori di allungamento a rottura, è invece evidente come i dati ottenuti dalle prove sperimentali siano di entità sensibilmente maggiore rispetto quelli dichiarati dal fornitore del materiale in questione.

Complessivamente, le orientazioni manifestanti le migliori prestazioni meccaniche risultano essere le orientazioni A2 e B2, le peggiori C1 e C2.

Tabella 4.22. Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione ottenuti per ABS M30.

<i>Direzione di crescita</i>	<i>Modulo elastico a trazione [MPa]</i>	<i>Resistenza a trazione [MPa]</i>	<i>Allungamento a rottura</i>
A1 (XY)	2056	26,92	8,83%
A2 (XZ)	2198	28,99	11,77%
B1 (YX)	2130	26,94	9,00%
B2 (YZ)	2157	28,38	12,51%
C1 (ZY)	1873	26,09	1,79%
C2 (ZX)	1718	26,83	1,65%

Tabella 4.23. Proprietà meccaniche a trazione di ABS M30 misurate da Stratasys con riferimento alla norma ASTM D638 e sulle direzioni di crescita XZ e ZX (scheda tecnica ABS M30).

	A2	C2
Resistenza a trazione [MPa]	32	28
Modulo elastico a trazione [MPa]	2230	2180
Allungamento a rottura	7%	2%

Il secondo materiale in filo, Performance ABS, ha restituito un comportamento sforzo-deformazione, relativamente alle 4 direzioni di crescita considerate A1, A2, B1 e B2, come illustrato in Figura 4.35.

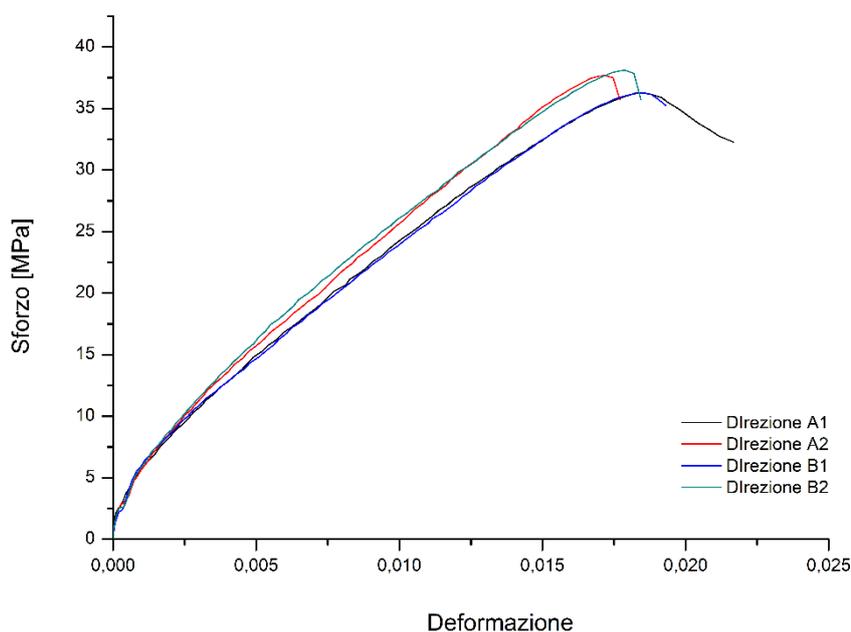


Figura 4.35. Curve sforzo-deformazione di Performance ABS relative alle 4 direzioni di crescita considerate, ottenute da prova di trazione statica.

Le curve registrate per il materiale Performance ABS mostrano che le migliori performances meccaniche sono nuovamente erogate dai provini cresciuti lungo le direzioni A2 e B2. Sebbene anche i pezzi prodotti seguendo le orientazioni A1 e B1 siano caratterizzati da una modalità di frattura che coinvolge ogni singolo filo costituente i vari *layers*, e non da un meccanismo di cedimento decoesivo, essi presentano minor resistenza a trazione per le medesime motivazioni discusse per i provini in ABS M30. Più specificatamente, la differenza tra le orientazioni A2/B2 e A1/B1 è rappresentata dalla proporzione relativa di materiale costituente il contorno ed il riempimento dei provini: nei primi due casi una maggior quantità di materiale costituisce i bordi dei componenti, mentre nei secondi due la frazione maggioritaria è rappresentata dal riempimento. Anche nel caso del modulo elastico le migliori prestazioni sono ottenute per i provini cresciuti lungo le direzioni A2 e B2, mentre per quanto riguarda l’allungamento a rottura il trend è invertito, con i migliori valori di allungamento misurati lungo le orientazioni A1 e B1.

Le proprietà meccaniche medie del materiale di TreeD Filaments sono riportate in Tabella 4.24, mentre i valori dichiarati nella scheda tecnica, relativi alla direzione di crescita presentante le migliori performances, sono elencati in Tabella 4.25.

Dall'osservazione dei valori medi delle proprietà meccaniche nelle diverse direzioni di crescita, si nota come essi siano allineati all'andamento mostrato dalle curve stress-strain, con una differenza del 15% tra il valore di resistenza a trazione registrato per i provini cresciuti lungo la migliore delle orientazioni (B2), pari a 38,11 MPa, ed il valore di carico di rottura misurato relativamente ai provini stampati secondo la direzione di crescita meno performante (A1), pari a 32,27 MPa.

Prendendo in considerazione le schede tecniche di ABS M30 e Performance ABS, si notano sensibili differenze tra i valori delle proprietà meccaniche forniti dai produttori dei materiali stessi, Stratasys e TreeD Filaments. La superiorità delle caratteristiche meccaniche di Performance ABS è indubbiamente confermata dai valori sperimentali ottenuti, anche se il valore di resistenza a trazione misurato nella direzione di crescita più performante risulta essere almeno il 13% inferiore rispetto quando dichiarato da TreeD Filaments (43 MPa). Differente è invece il discorso riguardante il modulo elastico a trazione, che presenta valori sperimentali in linea con quanto dichiarato da TreeD Filaments.

In conclusione, le orientazioni aventi le migliori caratteristiche meccaniche sono, come nel caso di ABS M30, nuovamente le A2 e B2.

Tabella 4.24. Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione ottenuti dalla caratterizzazione dei provini di Performance ABS.

Direzione di crescita	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a trazione [MPa]	Allungamento a rottura
A1 (XY)	2154	32,27	2,17%
A2 (XZ)	2181	37,68	1,77%
B1 (YX)	1929	36,25	1,93%
B2 (YZ)	2171	38,11	1,84%

Tabella 4.25. Proprietà meccaniche a trazione di Performance ABS misurate da TreeD Filaments relativamente alla direzione di crescita presentante le migliori performances e con riferimento alla norma ISO 527 (scheda tecnica Performance ABS).

Resistenza a trazione [MPa]	43
Modulo elastico a trazione [MPa]	2100

4.2.2. Prove di trazione dinamiche

Come anticipato, le prove di trazione dinamiche sono state condotte su 10 provini per ognuna delle orientazioni A1, A2 e C2 e per ogni differente materiale: nel seguito sono riportati, in ordine, i risultati conseguiti con le prove di trazione condotte sui materiali per SLS e sui materiali per FDM. In generale, al di là delle differenti prestazioni rilevate al variare delle orientazioni di crescita, i valori di resistenza a trazione e modulo elastico risultano essere mediamente più alti rispetto quelli ottenuti da prove di trazione statiche e quelli dichiarati da scheda tecnica. Tale comportamento è indubbiamente conseguenza delle diverse velocità di deformazione utilizzate nel corso della prova, oltre che della differente geometria dei provini impiegati.

Per quanto riguarda Duraform GF, le curve sforzo-deformazione ottenute dai test a trazione dinamica per ogni velocità e per ognuna delle orientazioni di crescita considerate sono riportate in Figura 4.36, Figura 4.37 e Figura 4.38.

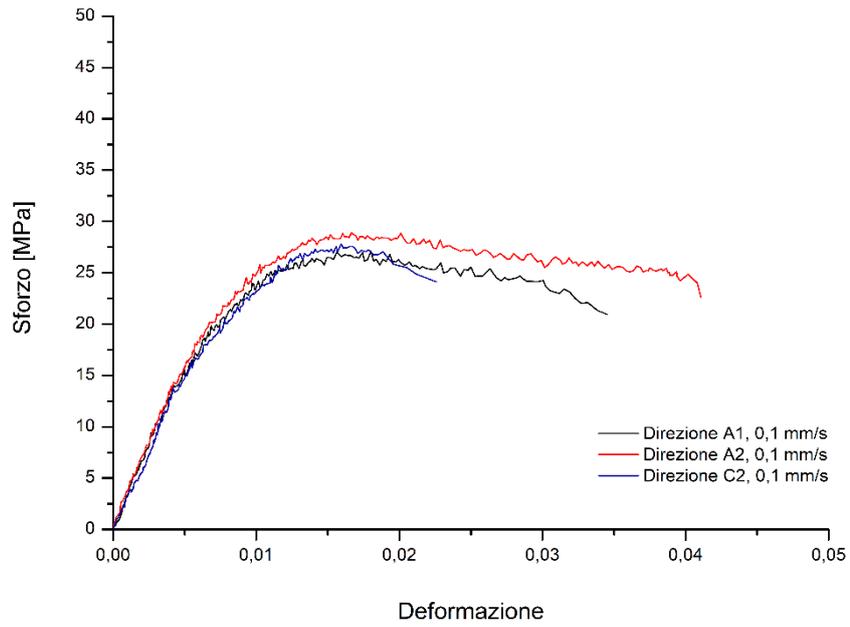


Figura 4.36. Curve sforzo-deformazione di Duraform GF ottenute da prova di trazione dinamica a 0,1 m/s.

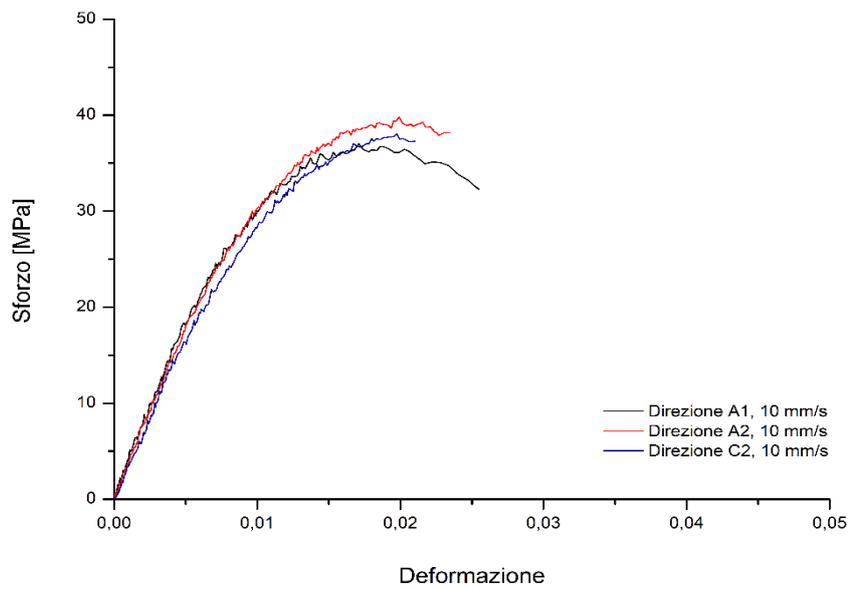


Figura 4.37. Curve sforzo-deformazione di Duraform GF ottenute da prova di trazione dinamica a 10 m/s.

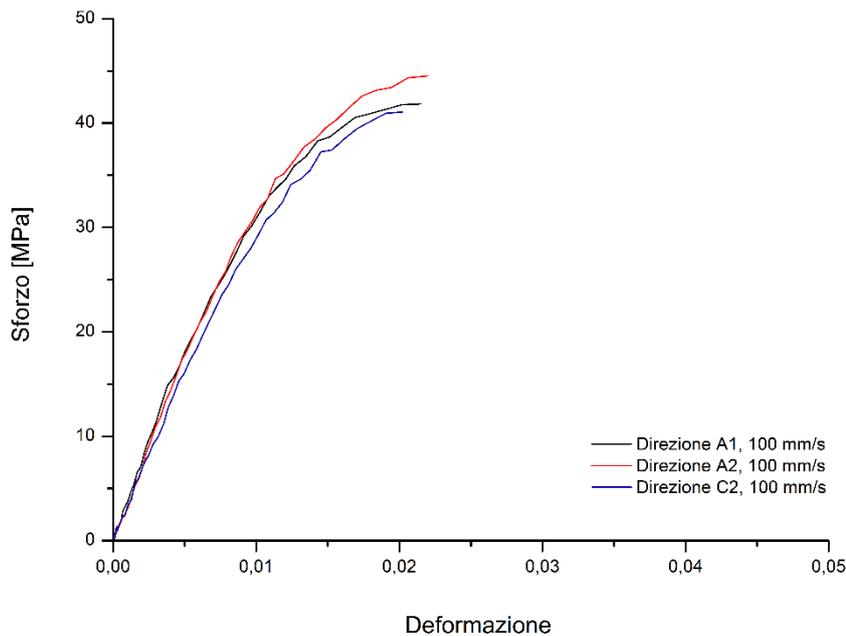


Figura 4.38. Curve sforzo-deformazione di Duraform GF ottenute da prova di trazione dinamica a 100 m/s.

I valori medi relativi le proprietà di modulo elastico, resistenza a trazione e allungamento a rottura sono riportati in Tabella 4.26, Tabella 4.27 e Tabella 4.28; i dati registrati si riferiscono a prove condotte a velocità pari rispettivamente a 0,1 mm/s, 10 mm/s e 100 mm/s.

Come già evidenziato dalle curve sforzo-deformazione, nelle tabelle seguenti è confermato l’andamento tale per cui all’aumentare della velocità di trazione si ha un irrigidimento del materiale ed un aumento della sua resistenza a trazione. In particolare, passando da una velocità di trazione di 0,1 mm/s ad una di 100 mm/s, si nota un sensibile aumento della resistenza a trazione e del modulo elastico ed un importante diminuzione dell’allungamento a rottura dei provini di Duraform GF.

Per quanto riguarda le diverse orientazioni di crescita testate, non si sono rilevate sensibili differenze tra A1, A2 e C2, anche se, mediamente, quest’ultima orientazione presenta performances lievemente inferiori rispetto le altre due.

Tabella 4.26. Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione dinamica con velocità di 0,1 mm/s del materiale Duraform GF.

Direzione di crescita	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a trazione [MPa]	Allungamento a rottura
A1 (XY)	3755	27,11	3,45%
A2 (XZ)	3293	28,91	4,11%
C2 (ZX)	3342	27,80	2,25%

Tabella 4.27. Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione dinamica con velocità di 10 mm/s del materiale Duraform GF.

Direzione di crescita	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a trazione [MPa]	Allungamento a rottura
A1 (XY)	3844	37,01	2,55%
A2 (XZ)	3600	39,80	2,35%
C2 (ZX)	3413	38,04	2,10%

Tabella 4.28. Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione dinamica con velocità di 100 mm/s del materiale Duraform GF.

Direzione di crescita	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a trazione [MPa]	Allungamento a rottura
A1 (XY)	3990	41,83	2,15%
A2 (XZ)	3798	44,52	2,20%
C2 (ZX)	3560	41,05	2,02%

Per ciò che concerne i provini ottenuti a partire da PA 3200 GF, il comportamento meccanico, valutato in presenza di sollecitazione a trazione ad alta velocità ed al variare dell'orientazione di crescita considerata, è riportato in Figura 4.39, Figura 4.40 e Figura 4.41.

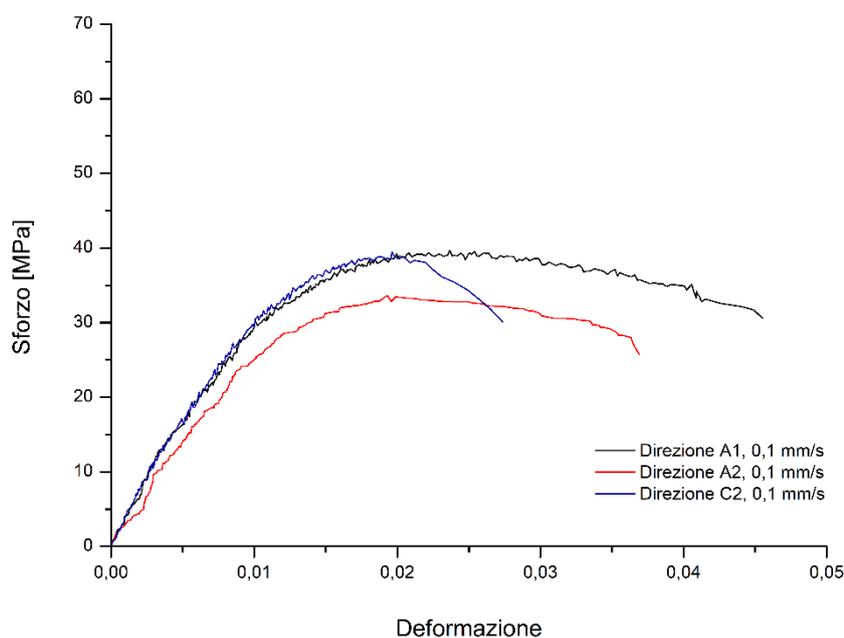


Figura 4.39. Curve sforzo-deformazione di PA 3200 GF ottenute da prova di trazione dinamica a 0,1 m/s.

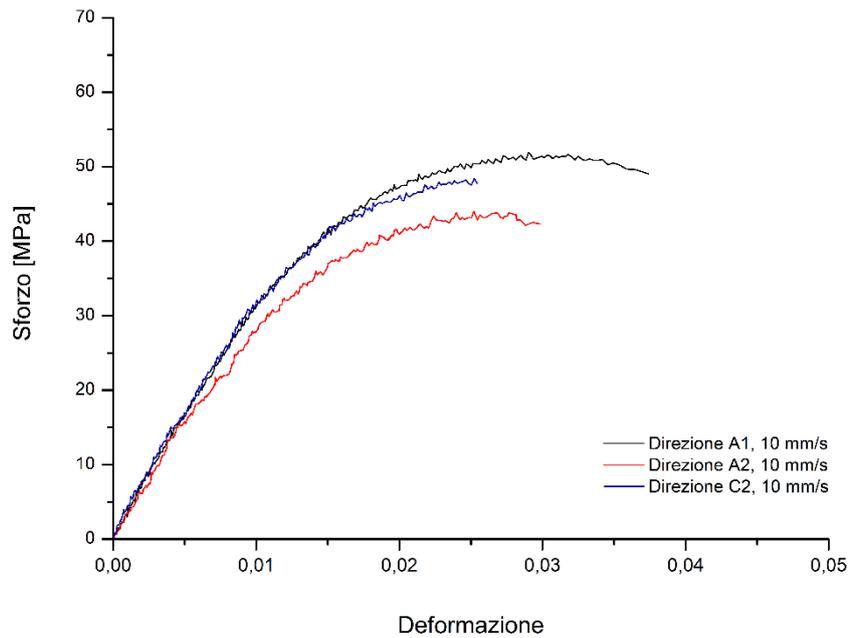


Figura 4.40. Curve sforzo-deformazione di PA 3200 GF ottenute da prova di trazione dinamica a 10 m/s.

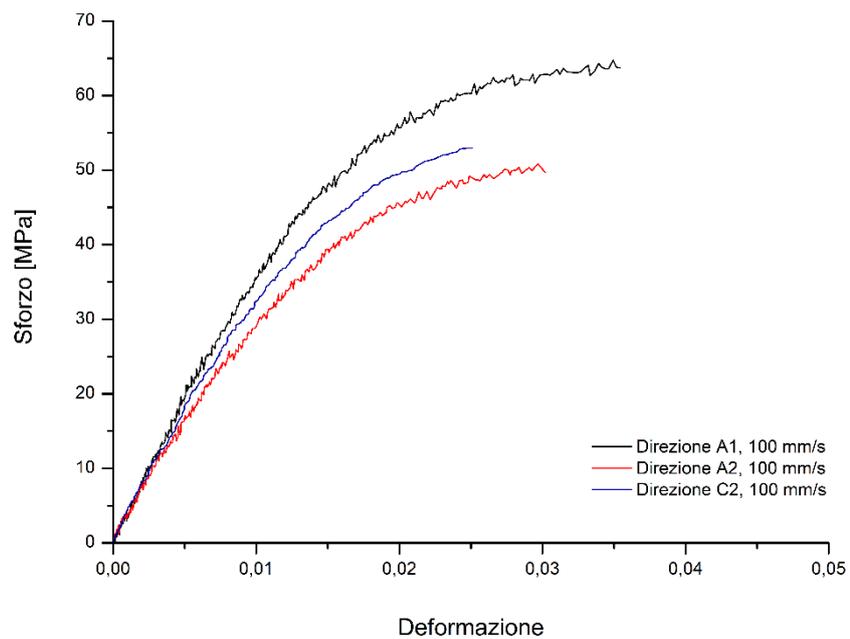


Figura 4.41. Curve sforzo-deformazione di PA 3200 GF ottenute da prova di trazione dinamica a 100 m/s.

Le proprietà meccaniche medie dei provini stampati a partire da polvere PA 3200 GF, lungo diverse orientazioni di crescita e in condizioni di velocità pari a 0,1 mm/s, 10 mm/s e 100 mm/s, sono riportate in Tabella 4.29, Tabella 4.30 e Tabella 4.31.

Come nel caso di Duraform GF, le performances meccaniche di PA 3200 GF mostrano un andamento tale per cui, all'aumentare della velocità di trazione, aumenta fortemente la resistenza a trazione, diminuisce l'allungamento a rottura ed aumenta lievemente il modulo elastico.

Considerando le differenti orientazioni di crescita valutate, è emerso che le migliori proprietà a trazione dinamiche sono state osservate per la direzione di crescita A1, mentre le peggiori proprietà sono state ottenute lungo l'orientazione C2.

Tabella 4.29. Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione dinamica con velocità di 0,1 mm/s del materiale PA 3200 GF.

<i>Direzione di crescita</i>	<i>Modulo elastico a trazione [MPa]</i>	<i>Resistenza a trazione [MPa]</i>	<i>Allungamento a rottura</i>
A1 (XY)	3682	39,68	4,55%
A2 (XZ)	3699	33,58	3,69%
C2 (ZX)	3721	39,47	2,73%

Tabella 4.30. Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione dinamica con velocità di 10 mm/s del materiale PA 3200 GF.

<i>Direzione di crescita</i>	<i>Modulo elastico a trazione [MPa]</i>	<i>Resistenza a trazione [MPa]</i>	<i>Allungamento a rottura</i>
A1 (XY)	3735	51,91	3,74%
A2 (XZ)	3922	43,98	2,99%
C2 (ZX)	4000	48,39	2,54%

Tabella 4.31. Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione dinamica con velocità di 100 mm/s del materiale PA 3200 GF.

<i>Direzione di crescita</i>	<i>Modulo elastico a trazione [MPa]</i>	<i>Resistenza a trazione [MPa]</i>	<i>Allungamento a rottura</i>
A1 (XY)	4081	64,73	3,54%
A2 (XZ)	4230	50,82	3,02%
C2 (ZX)	4295	52,96	2,51%

Per quanto riguarda i materiali in filo, i test ad alta velocità condotti su ABS M30 hanno mostrato un comportamento sforzo-deformazione, in funzione di 3 orientazioni di crescita e di altrettante velocità di trazione adottate, illustrato in Figura 4.42, Figura 4.43 e Figura 4.44.

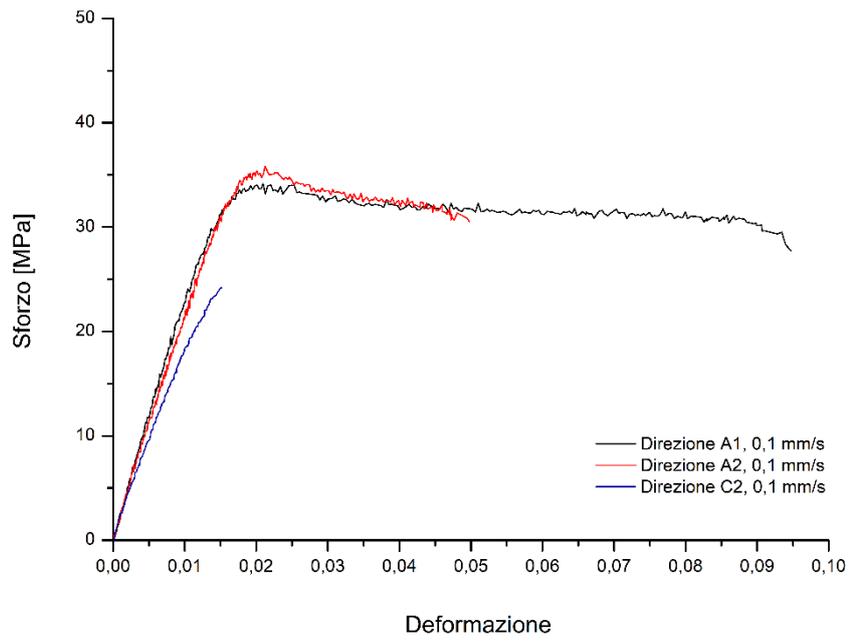


Figura 4.42. Curve sforzo-deformazione di ABS M30 ottenute da prova di trazione dinamica a 0,1 m/s.

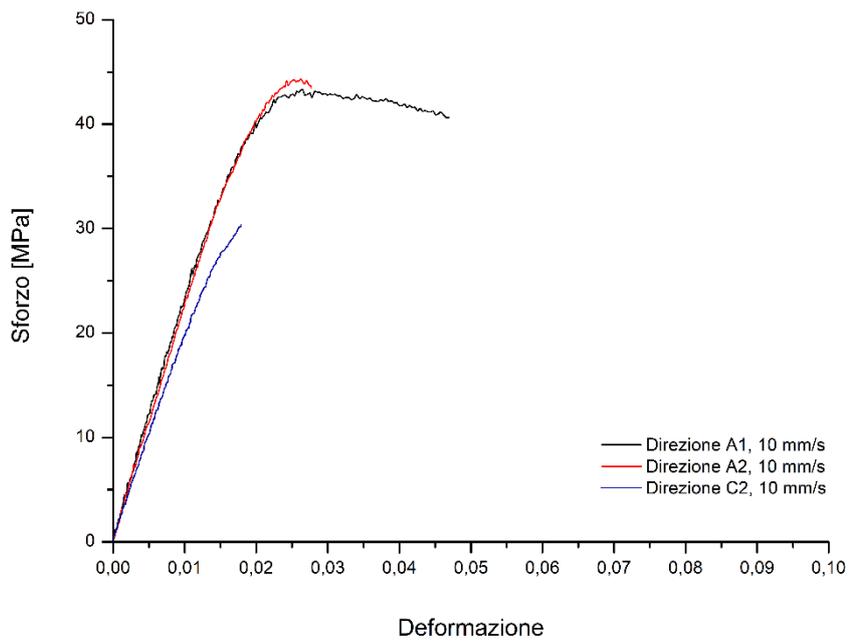


Figura 4.43. Curve sforzo-deformazione di ABS M30 ottenute da prova di trazione dinamica a 10 m/s.

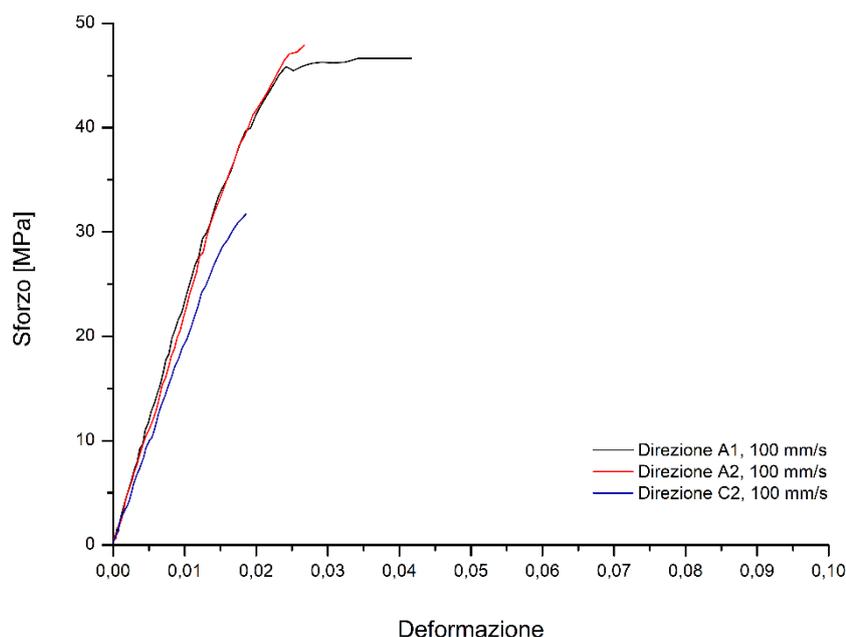


Figura 4.44. Curve sforzo-deformazione di ABS M30 ottenute da prova di trazione dinamica a 100 m/s.

Le caratteristiche meccaniche medie del materiale di Stratasys ottenute durante i test di trazione ad alta velocità sono riportate in Tabella 4.32, Tabella 4.33 e Tabella 4.34.

In linea con quanto illustrato dalle curve sforzo-deformazione sopra riportate, le proprietà meccaniche medie a trazione dinamica di ABS M30 evidenziano nuovamente come, all’aumentare della velocità di deformazione, si osservi un importante aumento della resistenza a trazione ed una sensibile diminuzione dell’allungamento a rottura. Aumenti di minor entità si sono registrati anche relativamente al modulo elastico a trazione.

Anche nel caso di ABS, durante le prove ad alta velocità è stata confermata l’influenza delle direzioni di crescita. Infatti, i risultati ottenuti per la direzione di crescita C2, rispetto alle orientazioni A1 ed A2, mostrano valori assoluti fortemente minori. Quest’ultima evidenza risulta essere giustificabile partendo dal presupposto che, nel caso dell’orientazione in questione, la frattura del materiale procede tramite un meccanismo decoesivo, a differenza delle altre due direzioni per le quali i provini si fratturano per rottura di ognuno dei fili costituenti i diversi *layers* del componente.

Tabella 4.32. Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione dinamica con velocità di 0,1 mm/s del materiale ABS M30.

Direzione di crescita	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a trazione [MPa]	Allungamento a rottura
A1 (XY)	2335	34,17	9,47%
A2 (XZ)	2377	35,28	4,98%
C2 (ZX)	2195	24,17	1,52%

Tabella 4.33. Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione dinamica con velocità di 10 mm/s del materiale ABS M30.

<i>Direzione di crescita</i>	<i>Modulo elastico a trazione [MPa]</i>	<i>Resistenza a trazione [MPa]</i>	<i>Allungamento a rottura</i>
A1 (XY)	2413	43,30	4,70%
A2 (XZ)	2454	44,33	2,77%
C2 (ZX)	2314	30,37	1,79%

Tabella 4.34. Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione dinamica con velocità di 100 mm/s del materiale ABS M30.

<i>Direzione di crescita</i>	<i>Modulo elastico a trazione [MPa]</i>	<i>Resistenza a trazione [MPa]</i>	<i>Allungamento a rottura</i>
A1 (XY)	2489	46,64	3,47%
A2 (XZ)	2543	47,92	2,79%
C2 (ZX)	2410	31,71	1,85%

5. Conclusioni

Nell'ambito del presente lavoro di Tesi sono stati caratterizzati, dal punto di vista morfologico, dimensionale, fisico-meccanico, microstrutturale e termico, polveri dei materiali compositi Duraform GF, PA 3200 GF e ADSint PA12 GB 30 ed i materiali in filo ABS M30 e Performance ABS. A partire dagli stessi materiali, sono inoltre stati stampati dei provini, rispettivamente tramite le tecnologie SLS e FDM, i quali sono stati sottoposti a prove di trazione statica e dinamica al fine di determinare il loro comportamento meccanico.

La caratterizzazione morfologica, condotta unicamente sulle polveri, ha evidenziato alcune differenze sia tra le particelle costituenti la matrice poliammidica, sia tra le particelle di rinforzante. In particolare, per quanto riguarda le particelle polimeriche, sebbene risultino avere tutte la tipica conformazione *potato shaped* propria dei materiali prodotti per precipitazione, si è osservata una sensibile differenza morfologica tra le polveri Duraform GF e PA 3200 GF e le polveri ADSint PA12 GB 30. Infatti, mentre in quest'ultimo caso le particelle presentano evidenti solchi superficiali, nei primi due casi le superfici risultano piuttosto uniformi. Tale evidenza è probabilmente legata al differente ciclaggio termico subito dai materiali, sensibilmente più prolungato nel caso delle polveri fornite da 3D Systems ed EOS (Duraform GF e PA 3200 GF), il quale potrebbe aver determinato l'appianamento delle irregolarità notate per le polveri di Advanc3D. Per ciò che concerne le particelle di vetro, si sono invece osservate superfici molto lisce e regolari per tutti e tre i materiali.

La caratterizzazione dimensionale delle polveri ha permesso di valutare le distribuzioni dimensionali sia delle particelle polimeriche, sia delle particelle di vetro. Le distribuzioni granulometriche delle particelle poliammidiche costituenti le matrici di Duraform GF e di PA 3200 GF mostrano andamenti simili, caratterizzati da gaussiane più allargate rispetto a quella ottenuta per le polveri ADSint PA12 GB 30. Per ciò che riguarda invece le dimensioni medie, l'ordine dimensionale osservato risulta essere Duraform GF >> PA 3200 GF > ADSint PA12 GB 30. Le dimensioni medie delle particelle di vetro mostrano il seguente andamento decrescente: Duraform GF > PA 3200 GF > ADSint PA12 GB 30. Mentre nel caso dei materiali forniti da EOS (PA 3200 GF) e Advanc3D (ADSint PA12 GB 30) le dimensioni medie del rinforzante sono simili, per le polveri di 3D Systems (Duraform GF) le particelle di vetro presentano dimensioni più che doppie rispetto a quelle di PA 3200 GF e ADSint PA12 GB 30.

Dalla caratterizzazione fisico-meccanica dei materiali, effettuata tramite i test di *flowability* e *tap density*, è emerso che l'attitudine delle polveri allo scorrimento è classificabile in tutti i casi come discreto. È inoltre stata dimostrata l'incidenza dell'umidità sulla scorrevolezza: ad eccezione di ADSint PA12 GB 30, i test di *flowability* hanno chiaramente mostrato come l'essiccazione migliori lo scorrimento delle polveri.

Dal punto di vista microstrutturale, in tutti i casi l'analisi XRD delle polveri ha mostrato la presenza di due forme cristalline: la fase γ e la fase α .

La caratterizzazione termica dei materiali ha fornito diverse informazioni in merito alle proprietà termiche, reologiche e composizionali. In particolare, le analisi DSC condotte sulle polveri hanno evidenziato comportamenti differenti tra il primo ed il secondo ciclo termico effettuati su ognuno dei campioni. Mentre nell'ambito del primo ciclo, relativo alle polveri vergini, si sono registrati picchi di fusione preponderantemente riconducibili alla fase cristallina γ , i tracciati relativi al secondo ciclo hanno evidenziato picchi propri della fase cristallina α . Ciò è giustificabile ipotizzando che i lenti raffreddamenti (10 °C/min) effettuati durante il primo ciclo termico abbiano permesso la cristallizzazione del materiale nella fase α . Il materiale avente la più ampia finestra di sinterizzabilità è PA 3200 GF, mentre la minore è stata osservata per ADSint PA12 GB 30; in ogni caso le analisi DSC hanno confermato la correttezza della scelta della *building*

temperature per la stampa dei provini, che risulta sempre compresa all'interno delle diverse finestre di sinterizzabilità. Le analisi DSC condotte sui fili hanno mostrato l'equivalenza dei valori delle temperature di transizione vetrosa proprie dei due materiali studiati.

La caratterizzazione termogravimetrica, condotta sui materiali compositi a matrice poliammidica, ha mostrato che tali polveri iniziano a degradare in ambiente ossidante a temperature tra loro molto simili. La differenza sostanziale tra i tre materiali è rappresentata dalla quantità di carica presente: mentre nel caso di ADSint PA12 GB 30 essa è conforme con quanto dichiarato dal fornitore, nei casi di Duraform GF e PA 3200 GF essa risulta significativamente superiore rispetto quanto indicato nelle rispettive schede tecniche. La maggiore quantità di carica nel materiale Duraform GF non viene invece evidenziata dalle osservazioni microscopiche, probabilmente perché il filler è inglobato nelle particelle polimeriche.

Le prove reologiche eseguite sulle polveri consentono di elencare i materiali in ordine di viscosità decrescente come segue: PA 3200 GF > Duraform GF > ADSint PA12 GB 30 > ADSint PA12. In particolare, tale trend può essere spiegato considerando la quantità di carica rinforzante in ognuno dei materiali: maggiore la frazione di filler vetroso, maggiore la viscosità manifestata dal materiale. Le misure di MFI invece pongono in evidenza l'influenza della dimensione delle particelle di vetro sulla fluidità; infatti il materiale Duraform GF, che contiene particelle di maggiori dimensioni, è risultato più fluido delle polveri di ADSint PA12 GB 30, che presentano un contenuto nettamente inferiore di rinforzante. Per quanto riguarda le caratteristiche reologiche dei fili, le misure viscosimetriche e la determinazione del MFI concorrono ad evidenziare la maggiore viscosità di Performance ABS rispetto a ABS M30. Considerato che non è stato possibile appurare evidenti differenze in merito alle quantità relative di acrilonitrile, butadiene e stirene costituenti i due materiali, si può supporre che le differenze viscosimetriche registrate possano derivare da un differente grado di polimerizzazione delle due resine ABS.

La caratterizzazione meccanica condotta sui provini di Duraform GF, PA 3200 GF e ADSint PA12 GB 30, stampati tramite tecnologia SLS, dimostra che le differenti orientazioni di crescita sono scarsamente influenti sulle caratteristiche meccaniche in generale e sul modulo elastico in particolare. Tale evidenza è giustificata dalle peculiarità del processo di stampa utilizzato, il quale porta all'ottenimento di strutture molto compatte, indipendentemente dall'orientazione adottata per la stampa. Ciò nonostante le caratteristiche di resistenza a trazione e di allungamento dei provini cresciuti verticalmente (orientazioni ZX e ZY) sono peggiori rispetto a quelle ottenute adottando le altre orientazioni di crescita. I materiali che hanno manifestato il miglior comportamento meccanico in termini di resistenza a trazione sono stati PA 3200 GF e ADSint PA12 GB 30, mentre il peggiore da questo punto di vista è Duraform GF. Il materiale PA 3200 GF ha presentato inoltre i valori di modulo elastico più elevati. La rigidità ed in misura minore la resistenza crescono con il contenuto di filler, mentre la dimensione delle particelle di vetro non sembrano influenzare positivamente queste proprietà (infatti il materiale Duraform GF presenta i valori di modulo meno elevati nonostante contenga il 43% di particelle vetrose di maggiori dimensioni). Per quanto riguarda l'allungamento a rottura, i valori maggiori e minori sono stati osservati rispettivamente per Duraform GF e PA 3200 GF. In generale a valori di resistenza e di rigidità inferiori corrisponde un maggiore allungamento a rottura.

I risultati ottenuti dalle prove di trazione effettuate sui provini di ABS M30 e Performance ABS, stampati tramite tecnologia FDM, hanno mostrato l'importanza della modalità di crescita dei provini. In particolare, le migliori orientazioni dal punto di vista del comportamento meccanico sono risultate le XZ e YZ, mentre quelle che hanno fornito i peggiori risultati sono state le ZX e ZY, per le quali si sono registrati i valori minimi in termini di resistenza a trazione, modulo e soprattutto allungamento a rottura. Un comportamento intermedio ai due precedenti è invece manifestato dai provini stampati lungo le direzioni XY e YX. Tali differenze possono essere spiegate considerando le modalità di deposizione del materiale estruso. Nel caso

delle orientazioni XZ e YZ i fili sono disposti parallelamente alla direzione di applicazione del carico, mentre risultano inclinati di 45° nel caso delle orientazioni XY e YX e di 90° per ciò che riguarda le orientazioni ZX e ZY. In particolare, mentre per i provini stampati lungo le direzioni XZ e YZ il cedimento avviene per frattura di ognuno dei fili polimerici costituenti i vari *layers*, per i provini cresciuti lungo ZX e ZY si ha una frattura di tipo decoesivo, dipendente dalla forza dei legami interfacciali tra fili adiacenti. In termini di proprietà meccaniche assolute, considerando le migliori orientazioni di crescita per ognuno dei due materiali, ABS M30 presenta le migliori caratteristiche per quanto riguarda l'allungamento a rottura, mentre Performance ABS mostra i più elevati valori di resistenza a trazione. Inaspettatamente e nonostante l'assenza di cariche vetrose, i provini ottenuti con processo FDM hanno presentato resistenza e rigidezza confrontabili con quelli prodotti mediante SLS.

Le prove di trazione condotte ad elevate velocità di deformazione hanno comportato, per tutti i materiali esaminati, un aumento di rigidità e di resistenza, nonché una diminuzione di deformazione a frattura, indipendentemente dalla presenza o meno di filler e dal processo di fabbricazione (SLS oppure FDM).

Le differenze di dimensione e distribuzione granulometrica delle particelle di matrice non sembrano influenzare le caratteristiche meccaniche finali, probabilmente perché per la realizzazione dei provini sono stati adottati parametri di processo ottimizzati per ciascun tipo di polvere. Anche le caratteristiche di *flowability* e *tap density* non sono correlabili alle proprietà meccaniche dei prodotti stampati, ma assumono rilevanza nella qualificazione delle polveri e nella a punto del processo di fabbricazione. Al contrario, la viscosità in temperatura sembra avere qualche effetto sulle proprietà meccaniche finali; infatti il materiale PA 3200 GF, che presenta il valore di viscosità più elevato, da origine ai provini con maggiore rigidità e resistenza. Anche nel caso dei provini realizzati mediante FDM, i valori di resistenza maggiori si sono riscontrati quando viene utilizzato il filo che presenta la maggiore viscosità, a cui compete probabilmente un grado di polimerizzazione più elevato. Le misure reologiche consentono pertanto di prefigurare il comportamento meccanico del materiale a seguito del processo di stampa; a viscosità più elevate, dovute al maggior quantitativo di filler od al peso molecolare più elevato, corrisponderanno migliori caratteristiche resistenziali.

Indice degli acronimi

Sigla	Significato
3DP	3D Printing
ABS	Acrylonitrile butadiene styrene
AM	Additive Manufacturing
ASA	Acrylonitrile styrene acrylate
ASTM	American Society for Testing Materials
ATR	Attenuated Total Reflectance
CAD	Computer Aided Design
CRF	Centro Ricerche Fiat
DLP	Digital Light Processing
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG	Derivative Thermogravimetric Analysis
FCA	Fiat Chrysler Automobiles
FDM	Fused Deposition Modeling
FE-SEM	Field Emission SEM
GB	Glass beads
GF	Glass filled
HDT	Heat Deflection Temperature
IJP	Ink Jet Printing
IR	Infrared
ISO	International Organization for Standardization
LOM	Laminated Object Manufacturing
LST	Laser Sintering
MFI	Melt Flow Index
PA12	Polyamide 12
PA6	Polyamide 6
PBF	Powder Bed Fusion
PC	Polycarbonate
PEEK	Polyether-ether-ketone
PEI	Polyethylenimine

PEK	Polyetherketone
PLA	Polylactic acid
POM	Polyoxymethylene
PPSU	Polyphenylsulfone
PS	Polystyrene
RP	Rapid Prototyping
SEM	Scanning Electron Microscope
SLA	Stereolithography
SLS	Selective Laser Sintering
SML	Service Modeling Language
STL	Standard Triangulation Language
TGA	Thermogravimetric Analysis
XRD	X-Ray Diffraction

Indice dei simboli

Simbolo	Significato	Unità di misura
f	Frazione in massa di rinforzante	
FR _C	Carney flow rate	g/50 s
FR _H	Hall flow rate	g/50 s
H	Spaziatura di scansione	mm
IC	Indice di compressibilità	%
P	Potenza del laser	W
RH	Rapporto di Hausner	
S	Velocità di scansione	mm/sec
T	Temperatura	°C
T _g	Temperatura di transizione vetrosa	°C
T _m	Temperatura di fusione	°C
ΔH ^o _m	Entalpia di fusione standard	J/g
ΔH _m	Entalpia di fusione	J/g
ρ _b	Bulk density	g/cm ³
ρ _t	Tap density	g/cm ³
χ _c	Frazione cristallina	%

Bibliografia

- Ahn S.H., Montero M., Odell D., Roundy S., Wright P.K., 2002, Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS, *Rapid Prototyping*, **8** (4), 248–257.
- Alscher G., 2000, *Das Verhalten teilkristalliner Thermoplaste beim Lasersintern*, Shaker, Aquisgrana, Germania.
- Athreya S. R., Kalaitzidou K., Das S., 2010, Processing and characterization of a carbon black-filled electrically conductive Nylon-12 nanocomposite produced by selective laser sintering. *Materials Science and Engineering*, **527** (10), 2637-2642.
- Baird D. G., Collias D. I., 2014, *Polymer processing: principles and design*, John Wiley & Sons, Hoboken, USA.
- Battegazzorre D., Sattin A., MasPOCH M. L., Frache A., 2018, Mechanical and Barrier Properties Enhancement in Film Extruded Bio-Polyamides with Modified Nanoclay. *Polymer Composites*.
- Bertoldi M., Yardimci M. A., Pistor C. M., Guceri S. I., Sala, G., 1998, Mechanical characterization of parts processed via fused deposition. *Proceedings of the 1998 Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, USA, pp. 557-565.
- Brock J. M., Montero M., Odell D., Roundy S., 2000, Fused Deposition Modeling (FDM) Material Properties Characterization. *Retrieved from: <http://scholar.google.com.au/scholar>*.
- Cantrell J., Rohde S., Damiani D., Gurnani R., DiSandro L., Anton J., Ifju P., 2017, Experimental Characterization of the Mechanical Properties of 3D Printed ABS and Polycarbonate Parts. *Advancement of Optical Methods in Experimental Mechanics*, **3**, pp. 89-105.
- Chakraborty S., Bandyopadhyay S., Ameta R., Mukhopadhyay R., Deuri A. S., 2007, Application of FTIR in characterization of acrylonitrile-butadiene rubber (nitrile rubber). *Polymer Testing*, **26**, 38-41.
- Cheng J., Lao S., Nguyen K., Ho W., Cummings A., Koo J., 2005, SLS processing studies of nylon 11 nanocomposites. *Proceedings of SFF Symposium*, Austin, USA, pp. 141-149.
- Croccolo D., De Agostinis M., Olmi G., 2013, Experimental characterization and analytical modelling of the mechanical behaviour of fused deposition processed parts made of ABS-M30. *Computational Materials Science*, **79**, 506-518.
- Drummer D., Rietzel D., Kühnlein F., 2010, Development of a characterization approach for the sintering behavior of new thermoplastics for selective laser sintering. *Physics Procedia*, **5**, 533-542.
- Es-Said O. S., Foyos J., Noorani R., Mendelson M., Marloth R., Pregger B. A., 2000, Effect of layer orientation on mechanical properties of rapid prototyped samples. *Materials and Manufacturing Processes*, **15** (1), 107-122.
- Fahraz A., Boppana V. C., Maharaj J., 2014, Influence of Some Process Parameters on Build Time, Material Consumption and Surface Roughness of FDM Processed Parts: Inferences Based on the Taguchi Design of Experiments. *Proceedings of the 2014 IACI/ISAM Joint International Conference*, Orlando, USA.

- Gebhardt, A., 2003, *Rapid prototyping*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co., Monaco di Baviera, Germania.
- Gibson I., Rosen D. W., Stucker B., 2010, *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*, Springer, New York, USA.
- Gogolewski S., Czerniawska K., Gasiorek M., 1980, Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. *Nylon 12 (Polylauro lactam)*, *Colloid & Polymer Science*, **258** (10), 1130–1136.
- Gornet T. J., Davis K. R., Starr T. L., Mulloy K. M., 2002, Characterization of selective laser sintering materials to determine process stability. *Solid Freeform Fabrication Symposium*, pp. 546-553.
- Grenda E., 2006, Worldwide guide to rapid prototyping. Retrived from http://home.att.net/~casteisland_/home.htm.
- Hanzlicek I., Pentek M., 2014, Computational Modeling of Stereolithography. In: *IEEE GSC*.
- Hooreweder B., Moens D., Boonen R., Kruth J., Sas P., 2013, On the difference in material structure and fatigue properties of nylon specimens produced by injection molding and selective laser sintering. *Polymer testing*, **35**, 319-326.
- Klančnik G., Medved J., Mrvar P., 2010, Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation. *RMZ–Materials and Geoenvironment*, **57** (1), 127-142.
- Kruth J. P., Levy G., Klocke F., Childs T. H. C., 2007, Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, **56** (2), 730-759.
- Kruth J. P., Levy G., Schindel R., Craeghs T., Yasa E., 2008, Consolidation of polymer powders by selective laser sintering. *Proceedings of the 3rd International Conference on Polymers and Moulds Innovations*, Ghent, Belgio, pp. 15-30.
- Kruth J. P., Wang X., Laoui T., Froyen L., 2003, Lasers and materials in selective laser sintering. *Assembly Automation*, **23** (4), 357-371.
- Kumar S., 2003, Selective laser sintering: a qualitative and objective approach. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **55** (10), 43-47.
- Levy G. N., 2006, Total quality management for rapid manufacturing. *Proceedings of Euro-u Rapid Frankfurt: A5-1*, Francoforte, Germania.
- Lingon S. C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R., 2017, Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chemical Review*, **117** (15), 10212–10290.
- Majewski C. E., Zarringhalam H., Hopkinson N., 2008, Effects of degree of particle melt and crystallinity in SLS Nylon-12 parts. *Proceedings of the 19th Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, USA.
- Mohamed O. A., Syed H. M., Jahar L. B., 2015, Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. *Advances in Manufacturing*, **3** (1), 42-53.
- Negi S., Dhiman S., Sharma R. K., 2015, Determining the effect of sintering conditions on mechanical properties of laser sintered glass filled polyamide parts using RSM. *Measurement*, **68**, 205-218.

- Pande S., Kumar S., 2008, A generative process planning Systems for parts produced by rapid prototyping. *International Journal of Production Research*, **46** (22), 6431-6460.
- Prajapati D., Swapnil N., and Vibhor A., Fused Deposition Modelling.
- Qureshi A. J., Mahmood S., Wong W. L. E., Talamona D., 2015, Design for Scalability and Strength Optimisation for components created through FDM process. *Proceedings of the 20th International Conference on Engineering Design (ICED15)*, Milano, Italia, Vol. 6.
- Sahebrao Ingole, D., Madhusudan Kuthe, A., Thakare, S. B., Talankar, A. S., 2009, Rapid prototyping – a technology transfer approach for development of rapid tooling. *Rapid Prototyping Journal*, **15** (4), 280-290.
- Schmid M., Amado A., Wegener K., 2015, Polymer powders for selective laser sintering (SLS). *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1664 (1), p. 160009.
- Schmid M., Amado F., & Levy G., 2011, A new polyolefin for additive manufacturing (SLS). *Proceedings of the International Conference on Additive Manufacturing AM 2011*, Leicestershire, UK, Vol. 7.
- Sewell N. T., Felstead M., Sloan M. R., Jenkins M. A., 2008, A study of the degradation of Duraform PA due to cyclic processing, in *Virtual and Rapid Manufacturing: Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping*, (Bartolo P. J. et al.), Taylor & Francis.
- Singh S., Sharma V. S., Sachdeva A., Sinha S. K., 2013, Optimization and analysis of mechanical properties for selective laser sintered polyamide parts. *Materials and Manufacturing Processes*, **28** (2), 163-172.
- Sood A.K., Ohdar R. K., Mahapatra S. S., 2009, Improving Dimensional Accuracy of Fused Deposition Modeling Processed Part Using Grey Taguchi Method. *Materials and Design*, **30**, 4243-4252.
- Sreedhar P., Manikandan C. M., Jothi G., 2012, Experimental Investigation of Surface Roughness for Fused Deposition Modeled Part with Different Angular Orientation. *International Journal of Advanced Design and Manufacturing Technology*, **5** (3), 21-28.
- Sun Q., Rizvi G. M., Bellehumeur C. T., Gu, P., 2008, Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. *Rapid Prototyping Journal*, **14** (2), 72-80.
- Too M. H., Leong K. F., Chua C. K., Du Z. H., Yang S. F., Cheah C. M., Ho S. L., 2002, Investigation of 3D non-random porous structures by fused deposition modelling. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **19** (3), 217-223.
- Van der Schueren B., Kruth J. P., 1995, Powder deposition in selective metal powder sintering. *Rapid Prototyping Journal*, **1** (3), 23-31.
- Verleye G.A., Roeges N.P., De Moor M.O., 2001, *Easy Identification of Plastics and Rubbers*. Rapra Technology Limited, Shropshire, UK.
- Wendel B., Dallner C., & Schmachtenberg E., 2007, New developments in selective laser sintering of polymers. *Proceedings of 5th Laser Assisted Net-shape Engineering Conference*, Erlangen, Germania, pp. 323-331.
- Yan C., Hao L., Xu L., Shi Y., 2011, Preparation, characterisation and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering. *Composites Science and Technology*, **71** (16), 1834-1841.

Zarringhalam H., Hopkinson N., Kamperman N. F., De Vlieger J. J., 2006, Effects of processing on microstructure and properties of SLS Nylon 12. *Materials Science and Engineering*, **435-436**, 172-180.

Ringraziamenti

Sono tante le persone che mi hanno supportato in questo lavoro di Tesi e durante tutto il corso di questo importante percorso quinquennale a cui devo i miei ringraziamenti.

Il ringraziamento più grande va ai miei genitori, senza i quali non sarebbero mai esistiti i presupposti per il raggiungimento di questo prestigioso traguardo e senza i quali non sarei mai diventato la persona che sono fiero di essere. Li ringrazio per avermi sempre supportato in ogni mia scelta, per avermi dato infinita fiducia e per avermi sempre capito in occasione dei ricorrenti momenti di difficoltà. Li ringrazio perché, dimostrandomi quanto sono orgogliosi di me, mi hanno garantito un'inesauribile fonte di stimoli e motivazioni. Insieme a loro voglio ringraziare i miei nonni, che hanno saputo a lungo pazientare e sostenermi aspettando questo giorno.

Un grazie speciale va alla mia compagna Francesca, il mio unico grande amore. La ringrazio per la sua perenne pazienza, per il suo immancabile sostegno e per i suoi sempre utili consigli: è in buona parte anche grazie a lei se oggi posso vantare i risultati che ho ottenuto. La ringrazio perché, senza di lei, mai sarei riuscito a comprendere quelle che per me sono le vere priorità della vita.

Grazie a Martina e a Gianluca, fedeli compagni nelle serate in famiglia ed ineguagliabili complici nella vita. Grazie anche a Francesco, attivamente presente nell'ultimo dei miei progetti accademici e sempre disponibile nella quotidianità.

Un ringraziamento particolare va al prof. Claudio Badini per avermi dato l'opportunità di svolgere questo progetto e per la sua costante gentilezza e disponibilità.

Un sentito grazie va al dott. Vito Lambertini per la disponibilità, gentilezza e simpatia dimostratemi fin dal primo giorno. Lo ringrazio per avermi dato l'opportunità di sviluppare liberamente ed in autonomia il presente progetto e per aver contribuito significativamente alla mia crescita professionale.

Ringrazio Luca, sempre disponibile e mio principale punto di riferimento presso CRF.

Un importante ringraziamento ed un attestato di stima va ad Elisa, mio assiduo mentore accademico nell'ambito di questo lavoro di Tesi. La ringrazio per la pazienza e la disponibilità, oltre che per l'immane gentilezza. Ringrazio anche Mario, di fondamentale supporto nel lavoro svolto presso la sede del Politecnico di Alessandria.

Ringrazio il prof. Alberto Frache, la prof.ssa Rossella Arrigo, la prof.ssa Barbara Bonelli, il prof. Marco Armandi ed il sig. Antonio Favero, il cui lavoro ha rivestito un'importanza fondamentale al fine della realizzazione del presente progetto.

Ringrazio i miei coinquilini, fidati compagni di avventura della maggior parte della mia esperienza universitaria e, prima di tutto, amici.

Un ringraziamento va infine a tutti i miei amici cuneesi e torinesi e a tutte le persone che, ognuna a proprio modo, hanno contribuito a riempire e rallegrare le mie giornate di studio.