

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Comportamento anisotropo di materiali compositi a matrice polimerica realizzati mediante additive manufacturing: effetto dell'orientazione del rinforzante



Relatore

prof. Claudio Francesco Badini

Correlatore

Dott.ssa Elisa Padovano

Dott. Vito Guido Lambertini

Candidato

Rosario De Camillis

Marzo 2019

Sommario

1. Introduzione	1
2. Stato dell'arte	3
2.1 La Rivoluzione 4.0: l'Additive Manufacturing	3
2.2 SLS - Selective Laser Sintering	10
2.2.1 Apparato e funzionamento	11
2.2.2 Proprietà estrinseche ed intrinseche delle polveri.....	13
2.2.2.1 Proprietà estrinseche	14
2.2.2.2 Proprietà intrinseche.....	16
2.2.3 Parametri di processo.....	20
2.2.4 Materiali commercializzati per SLS	26
2.3 Fused Deposition Modeling (FDM).....	27
2.3.1 Apparato e funzionamento	28
2.3.2 Parametri di processo.....	31
2.3.3 Materiali commercializzati per FDM	39
3. Materiali e metodi	42
3.1 Materiali analizzati.....	42
3.1.1 Windform® XT 2.0	42
3.1.2 Windform® SP.....	43
3.1.3 Carbon PA	44
3.1.4 Flex	45
3.2 Provini per la caratterizzazione meccanica	46
3.2.1 Provini SLS	48
3.2.2 Provini FDM	48
3.2.2.1 Effetti dell'orientazione di crescita sull' architettura del provino	49
3.3 Strumenti e metodi di caratterizzazione	51
3.3.1 Caratterizzazione termica	51
3.3.1.1 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)	52
3.3.1.2 Termogravimetria (TGA)	52
3.3.2 Caratterizzazione microstrutturale	53
3.3.2.1 X-Ray Diffraction (XRD).....	53
3.3.2.2 Microscopio ottico e Scanning Electron Microscope (SEM).....	53
3.3.2.2.1 Preparazione delle sezioni.....	54
3.3.3 Caratterizzazione meccanica	55

3.3.3.1 Prove di trazione statiche.....	55
3.3.3.2 Prove di trazione dinamiche	55
4. Analisi e discussione	56
4.1 Caratterizzazione dei materiali fabbricati per SLS	56
4.1.1 Caratterizzazione termica	56
4.1.1.1 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)	56
4.1.1.1.1 Windform [®] XT 2.0	56
4.1.1.1.2 Windform [®] SP.....	57
4.1.1.2 Termogravimetria	58
4.1.1.2.1 Windform [®] XT 2.0	58
4.1.1.2.2 Windform [®] SP.....	60
4.1.2 Caratterizzazione microstrutturale	61
4.1.2.1 Microscopio ottico	61
4.1.2.1.1 Fibre di carbonio in Windform [®] XT 2.0 e Windform [®] SP	61
4.1.2.1.2 Orientazione delle fibre nel Windform [®] XT 2.0 e Windform [®] SP al variare dell'orientazione del provino	63
4.1.2.2 Scanning Electron Microscope (SEM).....	67
4.1.2.2.1 Superfici di frattura del Windform [®] XT 2.0 e del Windform [®] SP	67
4.1.2.3 X-Ray Diffraction (XRD).....	69
4.1.3 Caratterizzazione meccanica	70
4.1.3.1 Prove di trazione statiche.....	70
4.1.3.1.1 Comportamento meccanico in funzione dell'orientazione.....	70
4.1.3.1.1.1 Windform [®] XT 2.0	71
4.1.3.1.1.2 Windform [®] SP.....	75
4.1.3.1.2 Comportamento meccanico in funzione della temperatura	78
4.1.3.1.2.1 Windform [®] XT 2.0	78
4.1.3.1.2.2 Windform [®] SP.....	80
4.1.3.2 Prove di trazione dinamiche	82
4.1.3.2.1 Comportamento meccanico in funzione dell'orientazione rispetto alla direzione di crescita.....	82
4.1.3.2.1.1 Windform [®] XT 2.0	82
4.1.3.2.1.2 Windform [®] SP.....	85
4.1.3.2.2 Comportamento meccanico in funzione della velocità di carico	87
4.1.3.2.2.1 Windform [®] XT 2.0	87
4.1.3.2.2.2 Windform [®] SP.....	90

4.1.3.3 Confronto del comportamento meccanico tra Windform® XT 2.0 e Windform® SP	92
4.2 Caratterizzazione dei materiali fabbricati per FDM	97
4.2.1 Caratterizzazione Termica.....	97
4.2.1.1 Calometria differenziale a scansione	97
4.2.1.1.1 Carbon PA	97
4.2.1.1.2 Flex	98
4.2.1.2 Termogravimetria.....	98
4.2.1.2.1 Carbon PA	98
4.2.1.2.2 Flex	101
4.2.2 Caratterizzazione microstrutturale	102
4.2.2.1 Microscopio ottico	102
4.2.2.1.1 Filamenti di Carbon PA.....	102
4.2.2.1.2 Fibre di carbonio nel Carbon PA	103
4.2.2.1.3 Orientazione delle fibre nel Carbon PA al variare dell'orientazione dei provini	105
4.2.2.2 Scanning Electron Microscope (SEM).....	110
4.2.2.2.1 Superfici di frattura del Carbon PA e del Flex.....	110
4.2.2.3 X-Ray Diffraction (XRD).....	113
4.2.3 Caratterizzazione meccanica	115
4.2.3.1 Comportamento meccanico in funzione dell'orientazione rispetto alla direzione di crescita	115
4.2.3.1.1 Carbon PA	116
4.2.3.1.2 Flex	119
4.2.3.2 Comportamento meccanico in funzione della velocità di carico	122
5. Conclusioni	124
Lista degli acronimi.....	127
Lista dei simboli.....	128
Bibliografia	129
Ringraziamenti.....	133

1. Introduzione

Il seguente lavoro di tesi nasce dalla collaborazione tra il Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT) del Politecnico di Torino e il reparto Polymers & Glass Smart Materials Lab del Centro Ricerche Fiat (CRF), con lo scopo di individuare nuovi materiali per la realizzazione, tramite Additive Manufacturing (AM), di componenti per il settore automotive. Negli ultimi decenni, l'AM è stato al centro dell'interesse non solo della comunità scientifica ma anche di aziende e investitori di tutto il mondo, i quali hanno riconosciuto le potenzialità di questa tecnologia e hanno investito sempre più tempo e risorse per svilupparla e migliorarla. La portata degli effetti che l'integrazione dell'AM nel sistema produttivo porterebbe in termini di costi, consumi energetici, libertà progettuale e performance dei prodotti, è tale che l'AM è oggi considerato, insieme ad una serie di altre tecnologie innovative, un elemento chiave per una imminente quarta rivoluzione industriale. L'avvento dell'AM segna infatti un ulteriore passaggio verso una visione di fabbrica (la *Brilliant factory*) sempre più automatizzata e capace di soddisfare i bisogni dei clienti tramite un'elevata capacità di personalizzare i propri prodotti. Tuttavia, per quanto il mercato dell'additive abbia sperimentato una crescita esponenziale anno dopo anno, tutt'oggi una serie di vincoli tecnologici lo rendono in molti casi meno competitivo rispetto alle tecnologie di produzione convenzionali. L'AM è infatti soggetto a limiti legati alla produttività, all'accuratezza dimensionale, alla ripetibilità del processo, alla finitura superficiale; in aggiunta il numero di materiali disponibili e ottimizzati per questa tecnologia non è ancora confrontabile con quello dei processi convenzionali. Il superamento di questi limiti rappresenta la principale sfida per molti scienziati e ingegneri di tutto il mondo, che grazie anche ad investimenti e progetti mirati (come il piano nazionale Impresa 4.0), mirano a rendere l'AM una tecnologia versatile e competitiva.

In questa panoramica, il seguente lavoro di tesi si è focalizzato sulla caratterizzazione termica, microstrutturale e meccanica di materiali stampati con due tipologie di processo additivo: Selective Laser Sintering (SLS) e Fused Deposition Modeling (FDM). Per quanto riguarda la prima tipologia citata, sono stati studiati due compositi realizzati dall'azienda CRP: il primo è costituito da una matrice in PA11 rinforzata con fibre di carbonio (nome commerciale Windform[®] SP) e il secondo invece da PA12 rinforzato con fibre di carbonio, ma in quantità maggiore (nome commerciale Windform[®] XT 2.0). Per quanto riguarda la seconda tipologia di processo, sono stati studiati due materiali realizzati dall'azienda Roboze: il primo è un composito in PA6 rinforzato con fibre di carbonio denominato Carbon PA, il secondo invece è un polimero termoelastico denominato Flex. Il principale obiettivo di queste caratterizzazioni è stato quello di valutare le performance di tali materiali e studiare, nel caso dei compositi, l'influenza che la quantità e l'orientazione delle fibre di carbonio hanno sulle proprietà del componente. È stato inoltre valutata l'influenza che l'orientazione dell'asse del provino rispetto alla direzione di crescita ha sulle proprietà meccaniche. Sono state infatti effettuate prove di trazione statiche e/o dinamiche su provini fabbricati considerando tre diverse orientazioni, in diverse condizioni di temperatura: nel caso dei provini fabbricati mediante SLS le direzioni di crescita considerate sono state XY, YX e ZX; per quelli fabbricati con tecnologia FDM sono state considerate le direzioni XY, XZ e ZX. È stata inoltre effettuata un'analisi microstrutturale mediante microscopio ottico e

elettronico: con il microscopio ottico sono state osservate le sezioni lucidate dei provini per valutare qualitativamente l'orientazione delle fibre di carbonio; il SEM è stato invece utilizzato per osservare la superficie di frattura dei provini e ottenere informazioni sulla modalità di frattura di questi. In aggiunta l'analisi degli spettri di diffrazione ha permesso di valutare la presenza e identificare le fasi cristalline.

Infine, l'analisi termica è stata effettuata mediante DSC e TGA. La DSC è stata utilizzata per valutare la finestra di sinterizzabilità dei materiali processati per SLS, per ottenere informazioni sulla natura chimica della matrice e per stimare la percentuale di cristallinità della matrice stessa. La TGA invece, è stata effettuata per stimare la quantità reale di fibre presenti all'interno dei materiali caratterizzati.

2. Stato dell'arte

2.1 La Rivoluzione 4.0: l'Additive Manufacturing

Per gran parte del corso della storia, qualunque manufatto con finalità artistiche o funzionali è stata unicamente di tipo artigianale; la qualità del componente era quindi direttamente legata alla bravura e all'esperienza del singolo artigiano ed alla tipologia di attrezzi di cui disponeva. Per lungo tempo quindi, il settore produttivo è stato tecnologicamente incapace di sfruttare alcun tipo di energia se non quella meccanica proveniente da animali o direttamente dall'uomo. Dal XVIII secolo in poi, le tecnologie di produzione sono state protagoniste di uno sviluppo tecnologico straordinario, segnando il passaggio da un'economia di tipo agricolo-artigianale-commerciale ad una industriale. Il rapido e progressivo sviluppo tecnologico che condusse l'artigianato al moderno concetto di produzione di massa fu segnato da tre momenti spartiacque noti come "Rivoluzioni Industriali". La prima è stata segnata dall'avvento del motore a vapore per la meccanizzazione degli impianti industriali avvenuta a partire dalla seconda metà XVIII secolo; la seconda rivoluzione è invece riconducibile all'introduzione della catena di montaggio e all'utilizzo dell'energia elettrica e del petrolio dalla seconda metà del XIX secolo. Infine, dai primi anni 70 in poi, i profondi cambiamenti tecnologici dovuti all'introduzione dell'elettronica, delle telecomunicazioni e della computerizzazione, fecero sì che questo periodo fosse riconosciuto come la terza e ultima rivoluzione industriale (Figura 2.1).^[1]

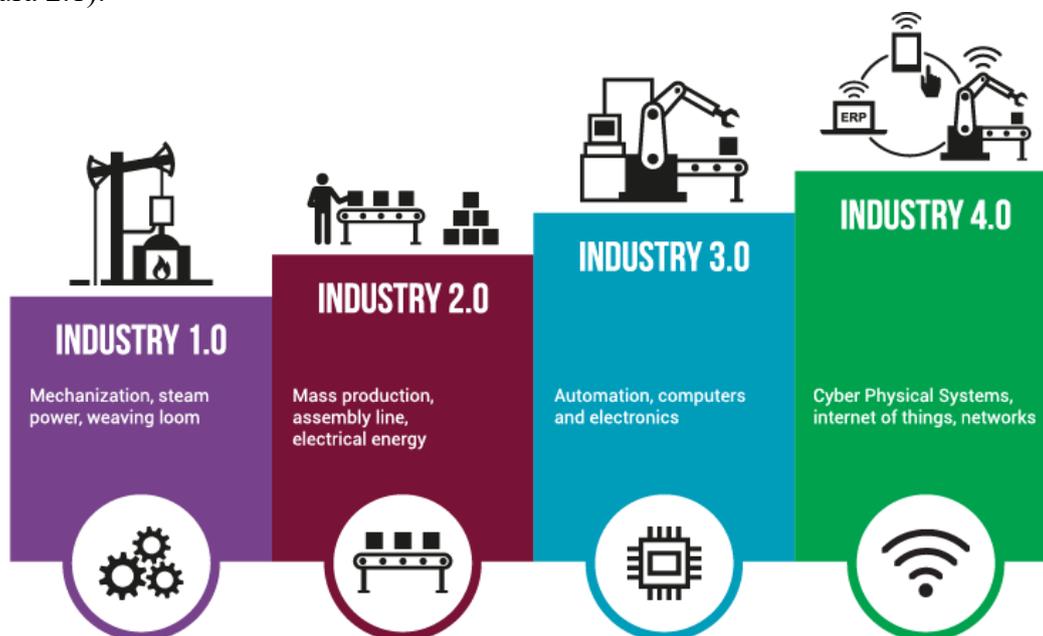


Figura 2.1 Rappresentazione schematica delle 4 rivoluzioni industriali e delle principali innovazioni che ne hanno segnato l'avvento.^[2]

Tutt'oggi possiamo direttamente percepire i massicci effetti che la terza rivoluzione industriale ha avuto sulla tecnologia e sulle nostre vite. L'esponenziale sviluppo dell'elettronica e dell'informatica non si è mai arrestato e ha condotto ad una spinta sempre

maggiore verso la completa automatizzazione dei processi industriali e ad un'interconnessione sempre più intima tra uomo e macchina e soprattutto tra le macchine stesse. Il futuro in cui molti scienziati credono è l'*Industria 4.0* o la cosiddetta *Brilliant factory*, l'alba di una quarta rivoluzione industriale che potrebbe segnare la nascita di un nuovo modo di produrre e organizzare una fabbrica. La fabbrica del futuro disporrà di sistemi produttivi altamente automatizzati e interconnessi dove dispositivi e macchine saranno in grado di elaborare grandi moli di dati e comunicare reciprocamente per gestire e ottimizzare al meglio sia l'intera linea produttiva della fabbrica che il lavoro del personale specializzato. Tutto ciò sarà possibile grazie all'avvento di nuove tecnologie come l'*Internet of Things (IoT)*, *Big Data*, *Cloud Computing* ecc., le quali permetteranno per esempio di raccogliere in tempo reale informazioni da oggetti fisici tramite connessioni wireless e reti di computer.^[3] Un'elevata automatizzazione sarà possibile invece grazie all'introduzione di nuove e innovative tecnologie di produzione che sostituiranno o accompagneranno quelle preesistenti. La più promettente di tutte è certamente l'*Additive Manufacturing (AM)* per il carattere innovativo che contraddistingue il suo funzionamento rispetto alle tecnologie di produzione convenzionali. La principale novità introdotta dall'*Additive Manufacturing* è quella di non essere né una tecnologia di tipo sottrattiva (non c'è rimozione di materiale come nelle lavorazioni meccaniche), né è una tecnologia di forgiatura (non sono applicati sforzi che deformano plasticamente il pezzo). L'*Additive Manufacturing*, come stesso il nome suggerisce, è una tecnologia additiva basata sull'aggiunta progressiva di strati di materiale. Secondo la normativa ASTM F2792 – 12a^[4], l'AM è infatti definito come:

“process of joining materials to make objects from 3D model data, usually layer upon layer, as opposed to subtractive manufacturing methodologies.”

L'*additive manufacturing* nasce nel 1981, quando Hideo Kodama brevettò il primo sistema di prototipazione rapida (l'antenato della odierna tecnologia stereolitografica SLA) e, solamente nel decennio successivo, furono inventate due tra le tecnologie additive oggi più utilizzate, ossia il *Selective Laser Sintering (SLS)* e il *Fused Deposition Modeling (FDM)*. Inizialmente, la tecnologia di *Additive Manufacturing* fu nominata *Rapid Prototyping*, in riferimento alla capacità di realizzare velocemente prototipi 3D. Agli albori dello sviluppo dell'*additive* infatti, questi processi erano caratterizzati da limitazioni tecnologiche tali da indirizzarli ad un utilizzo prettamente limitato alla realizzazione di modelli o prototipi e non per componenti con una specifica applicazione.^[5] In ogni caso, fin da subito le tecnologie di *Rapid Prototyping* suscitavano grande interesse. L'ottenimento del prototipo di un pezzo da realizzare infatti, può essere molto vantaggioso perché fornisce informazioni concrete sull'oggetto finale in termini di maneggevolezza, funzionalità, ingombro e soprattutto sulla sua fattibilità^[6]. Non a caso nel tempo, sono stati sviluppati sempre più programmi per la modellazione virtuale con lo scopo di per aiutare i progettisti a migliorare la visione d'insieme dell'oggetto e rendere conto degli aspetti sopra citati. Tuttavia, il passaggio da un prototipo virtuale ad uno fisico, rappresenta una grande innovazione; il modello reale chiarisce e semplifica ulteriormente qualsiasi operazione di verifica del componente volta a individuare problemi riguardanti il montaggio, il posizionamento del pezzo e tutti quei fattori che possono influenzare negativamente la linea produttiva.^[6] Nei decenni successivi, il

miglioramento e lo sviluppo delle tecnologie additive hanno permesso di realizzare tipologie di prodotti sempre più sofisticati ampliando il campo di applicazioni dei componenti realizzabili ai più svariati settori industriali (Figura 2.2). Oggi, l'additive manufacturing trova impiego in settori quali quello aeronautico (turbine in leghe di Ti o con superleghe di Ni ecc.), automobilistico (paraurti in PC o ABS, coperchio del motore in PA6,6 ecc.), navale, sportivo, energetico, biomedicale e molti altri.

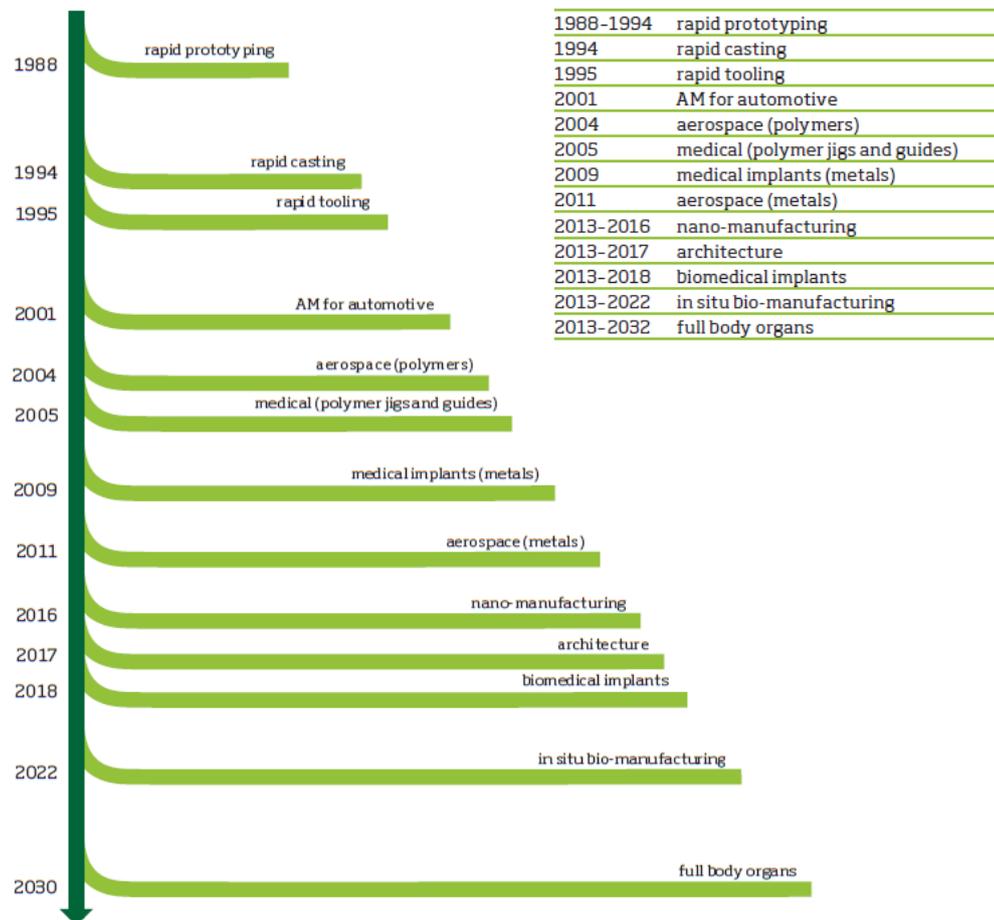


Figura 2.2 Sviluppo delle applicazioni dell'AM nel tempo e applicazioni previste in futuro.^[7]

Il principio alla base dell'Rapid Prototyping è tuttavia rimasto immutato nel tempo e tutt'ora è un elemento centrale dell'Additive Manufacturing. Tale il principio è infatti legato all'utilizzo della progettazione CAD per la realizzazione di un modello virtuale del pezzo finale che viene poi fabbricato. Possiamo individuare una serie di step comuni a tutti i processi additivi e che precedono la fabbricazione vera e propria del pezzo (Figura 2.3) ^[8]:

1. Realizzazione di un modello virtuale del pezzo tramite CAD;
2. Conversione del modello CAD in File STL (Standard Triangulation Language);
3. Preparazione del modello CAD;
4. Machine setup;
5. Fabbricazione additiva.

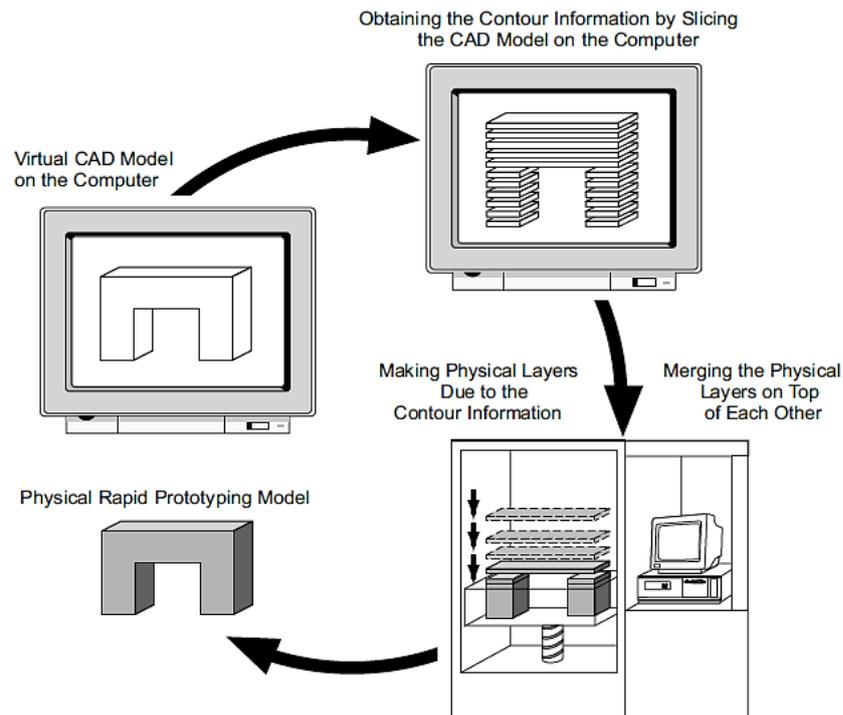


Figura 2.3 Schematizzazione degli step che precedono il processo di fabbricazione vero e proprio.^[9]

Realizzato il modello con CAD, questo viene convertito nel formato STL tramite il processo denominato “*tessellation*” (Figura 2.4). Durante la *tessellation*, il formato STL approssima la superficie del modello tramite il riempimento di tutta la superficie con una o più forme geometriche dette “*facet*” per codificarne le informazioni geometriche. I *facet* sono solitamente piccoli triangoli che riempiono la superficie in modo da non sovrapporsi mai o lasciare degli spazi vuoti. Questa approssimazione non è mai perfetta ed è necessario trovare un compromesso tra la grandezza del file (quindi il numero di *facet*) e la qualità finale dell’approssimazione.^[10] Tipici errori che possono verificarsi sono per esempio la presenza di spazi vuoti tra i *facet* (con conseguente perdita locale d’informazione della geometria) o che la normale di un *facet* punti verso l’interno (in questo caso la superficie ricoperta dal *facet* viene letta dal programma come una parte interna e quindi ignorata).^[8]

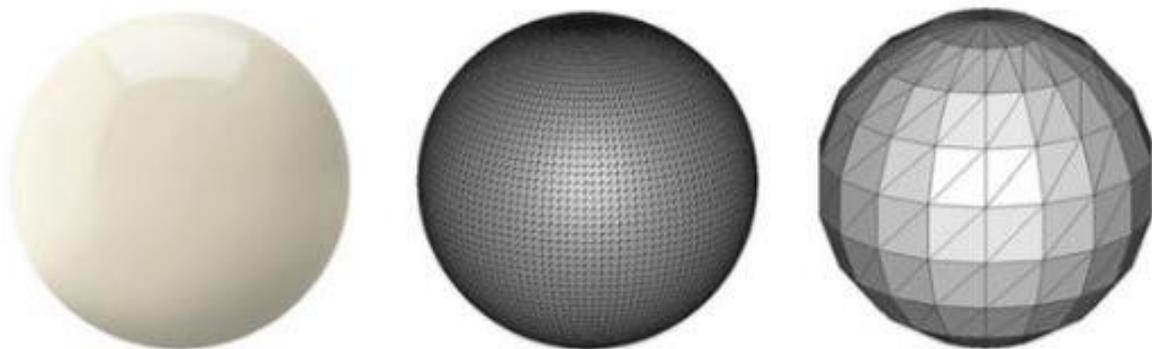


Figura 2.3 Rappresentazione di una sfera con diverso numero di facet. Maggiore è il numero dei facet, più è accurata la riproduzione di una figura geometrica o di un solido.^[10]

Inseguito alla conversione nel formato STL, avviene una fase definita “*CAD model preparation*”, durante il quale si ha la preparazione del file STL (esso viene corretto da tutti i possibili errori o difetti tramite un apposito software), la definizione delle strutture di supporto (esse vengono progettate in maniera tale da minimizzare sia le quantità di materiale che i tempi necessari a realizzarle) e infine la preparazione del cosiddetto *build file*. Per quest'ultimo si intende il processo di “*slicing*”, ossia la suddivisione in sezioni del pezzo che fornirà alla macchina le informazioni necessarie in fase di stampa quali ad esempio il numero di strati necessari per la fabbricazione.^[8] Infine, l'ultima fase che precede la fabbricazione del pezzo è quella di “*machine setup*”, durante il quale vengono definiti i parametri del processo di costruzione in base al materiale utilizzato e al componente da fabbricare.^[8] Oggigiorno, il mondo dell'Additive Manufacturing vanta una vasta gamma di processi tecnologici differenti che possono essere classificati in base allo stato fisico del materiale durante il processo: liquido, semiliquido e polvere. Tutte queste tecnologie condividono il principio di una costruzione additiva del pezzo e gli step preparatori che precedono la fabbricazione; tuttavia il principio fisico alla base del processo, i materiali utilizzabili, la qualità e le caratteristiche finali del pezzo, possono essere molto differenti come mostrato dalla figura 2.5.^[11]

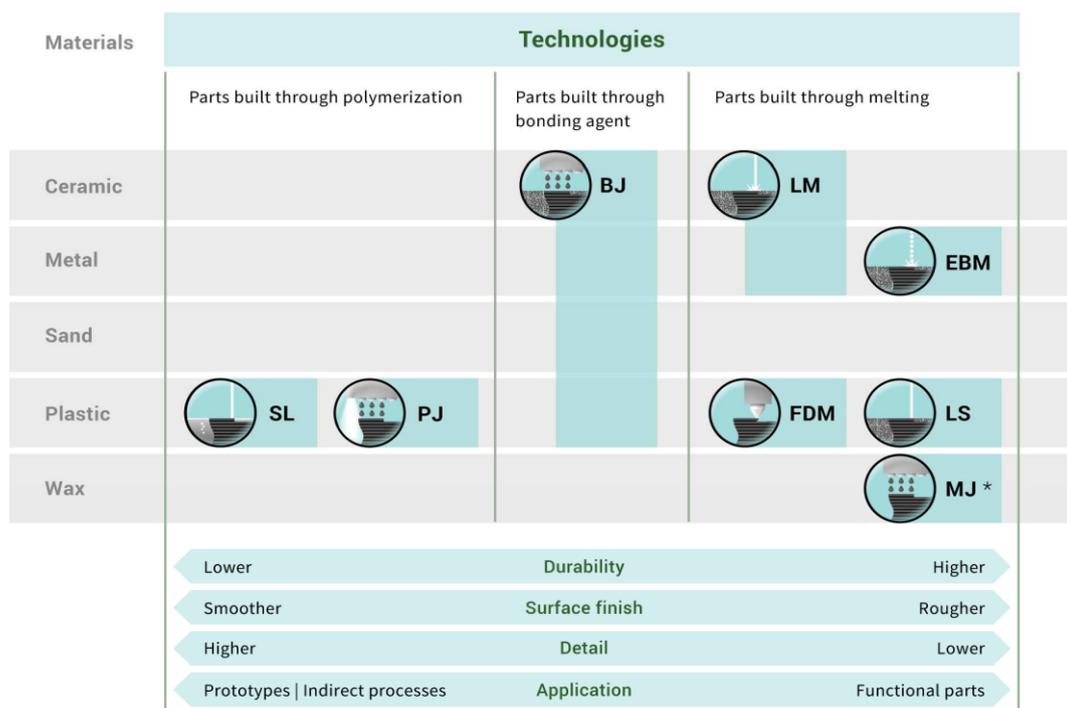


Figura 2.4 Schematizzazione delle principali tecnologie di AM in base alla tipologia di materiali utilizzabili e alle performance del processo.^[11]

Ad ogni modo, se consideriamo la categoria dei processi additive nella sua totalità, è possibile individuare una serie di vantaggi che accomunano tutti i diversi processi e che spiegano il carattere rivoluzionario di tali tecnologie. Primo tra tutti, la *complessità geometrica* ottenibile è elevatissima. La fabbricazione strato per strato permette infatti di realizzare geometrie che sarebbero impossibili o molto costose utilizzando tecnologie tradizionali, in particolare quelle sottrattive che prevedono la rimozione di parte del

materiale per ottenere il componente finito. Come mostrato in figura 2.6, i processi tradizionali sono molto convenienti per geometrie poco complesse; tuttavia, anche piccoli aumenti nella complessità geometrica dei componenti possono aumentare vertiginosamente i costi di produzione. Le tecnologie AM invece, hanno il merito di mantenere costi di processo stabili e competitivi per geometrie molto più complesse. A questo inoltre si aggiunge una grande *flessibilità* del processo, che garantisce alti margini di scelta nella personalizzazione dei singoli prodotti. Tuttavia, uno dei più grandi svantaggi dei processi additive è di natura economica ed è legato soprattutto alla scarsa *produttività* e ai lunghi *tempi di processo*. Questi aspetti attualmente limitano l'applicazione delle tecnologie additive per le produzioni di massicce quantità di pezzi.

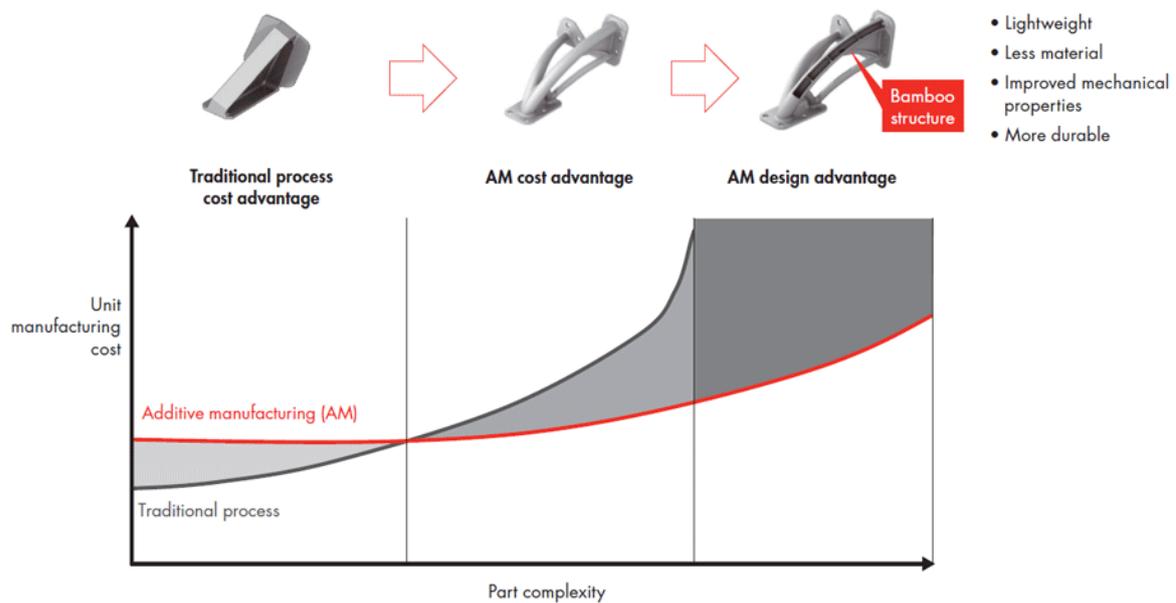


Figura 2.5 Andamento dei costi per unità di pezzo al variare della complessità geometrica nel caso di tecnologie tradizionali e tecnologie AM. ^[12]

Ulteriori inconvenienti da non sottovalutare, sono sicuramente la scarsa *accuratezza dimensionale, ripetibilità del processo e finitura superficiale* a causa dei quali potrebbero essere richiesti fasi aggiuntive di lavorazioni meccaniche. L'aggiunta di step successivi, non solo annullerebbe il grande vantaggio dell'AM di poter fabbricare in un unico step l'intero oggetto, ma aumenterebbe ancora di più i tempi, già di per sé tendenzialmente alti, e i costi. Il superamento di questi limiti è sicuramente il principale ostacolo alla diffusione dell'additive e rappresenta la principale sfida per l'attuale ricerca nel campo dell'additive manufacturing. Oggi, la tecnologia AM si impone nel mercato come una valida alternativa nel caso di produzioni dal basso numeri di componenti, dalla geometria molto complessa e dalla elevata personalizzazione del prodotto acquistato da parte del cliente. Inoltre, nonostante i limiti citati, l'impatto dell'introduzione dell'additive nel mercato è un fenomeno in continua crescita che attira sempre di più l'attenzione di investitori e analisti del mercato. Come riportato da Forbes, secondo il Wohlers Report 2018, nel 2017, il mercato dietro l'Additive Manufacturing è cresciuto del 21%, con un valore stimato a 7,336 miliardi di dollari. La stima totale del settore di 7,336 miliardi di dollari esclude gli investimenti interni di aziende quali Airbus, Adidas, Ford, Toyota, Stryker e centinaia di altre società, sia grandi

che piccole.^[13] Inoltre, secondo il dipartimento dell'energia U.S., dal 2013, in soli 5 anni, il mercato che gira intorno all'additive è quasi triplicato passando da 4,4 a 12 miliardi di dollari e si prevede che entro il 2021 potrebbe addirittura quasi quintuplicarsi e raggiungere i 21 miliardi (Figura 2.7).^[14]

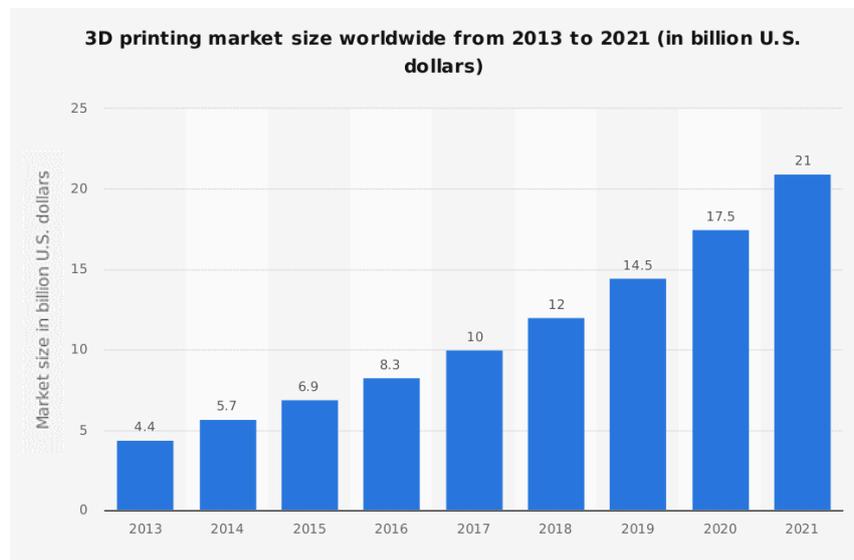


Figura 2.6 Crescita del mercato del AM in miliardi di dollari U.S. dal 2013 al 2018 e previsioni fino al 2021.^[14]

Previsioni così ottimistiche sulla futura crescita delle tecnologie additive nel breve periodo, sono spiegabili tenendo conto del ruolo sempre più cruciale che l'additive sta giocando in molti settori chiave dell'economia mondiale. Il Wohlers Report 2014 riporta quali sono i settori che maggiormente utilizzano la tecnologia AM (Figura 2.8) tra cui spiccano quello dell'elettronica e dei beni di consumo (19%), quello dei veicoli a motore (17%) ecc. Un fenomeno di tale portata quindi influenzerà necessariamente la nostra vita quotidiana e potrebbe avere radicali risvolti per esempio sul mercato del lavoro. Si stima infatti che il fenomeno Industria 4.0 possa portare alla creazione, a livello mondiale, di ben 2.000.000 di posti di lavoro grazie alla nascita di nuove figure professionali; allo stesso tempo però, potrebbe cancellarne 7.000.000 a causa degli effetti dell'automatizzazione.^[15]

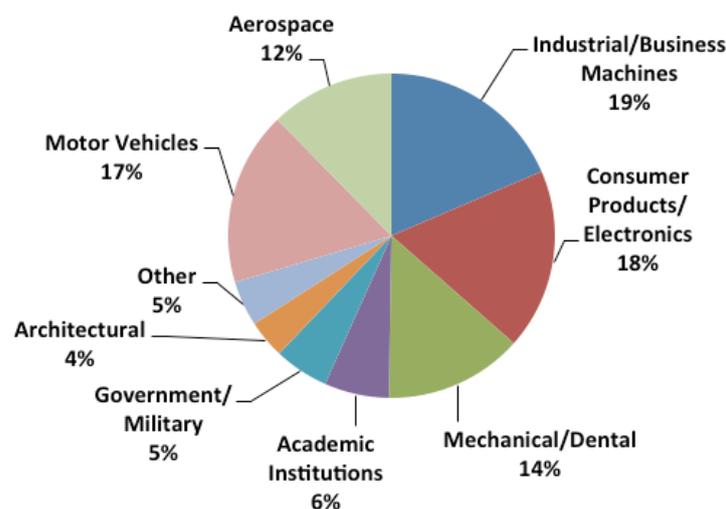


Figura 2.7 Principali settori del mercato che in percentuale usufruiscono maggiormente dell'AM.^[14]

2.2 SLS - Selective Laser Sintering

Il Selective Laser Sintering (SLS) fu sviluppato dal Dr. Carl Deckard e dal Dr. Joe Beaman presso la l'università del Texas a Austin verso la metà degli anni 80.^[16] Oggi, l'SLS viene considerata una tecnologia molto interessante per la fabbricazione di componenti alto prestazionali per applicazioni in diversi settori quali per esempio quello aeronautico, biomedico, automobilistico ecc. I principali vantaggi che caratterizzano questa tecnologia possono essere riassunti nei seguenti punti ^[17]:

1. *Vasta scelta di materiali processabili*: qualunque materiale in forma pulverulenta e con adeguata sinterizzabilità può essere processato.
2. *Nessuna struttura di supporto è necessaria*: gli strati di polvere non sinterizzati agiscono da supporto agli strati superiori sinterizzati.
3. *Non è richiesto un post-curing*: l'interazione del laser è sufficiente per avere una sinterizzazione e quindi un consolidamento delle polveri completo.
4. *Post processing ridotto al minimo*: la finitura finale è sufficientemente fine e richiede operazioni di finitura finali minime.

D'altro canto, non si possono ignorare quelli che sono i principali limiti di questa tecnologia ^[17]:

1. *Il macchinario occupa molto spazio*: L'apparecchiatura e le bombole contenenti il gas inerte per il controllo dell'atmosfera di processo, richiedono larghi spazi.
2. *Alto consumo di energia*.
3. *Bassa qualità superficiale*.

In figura 2.9, l'SLS e i metodi di produzione convenzionali sono confrontati sulla base dei principali fattori che definiscono le performance di una tecnologia di produzione con una valutazione da 0 a 9.

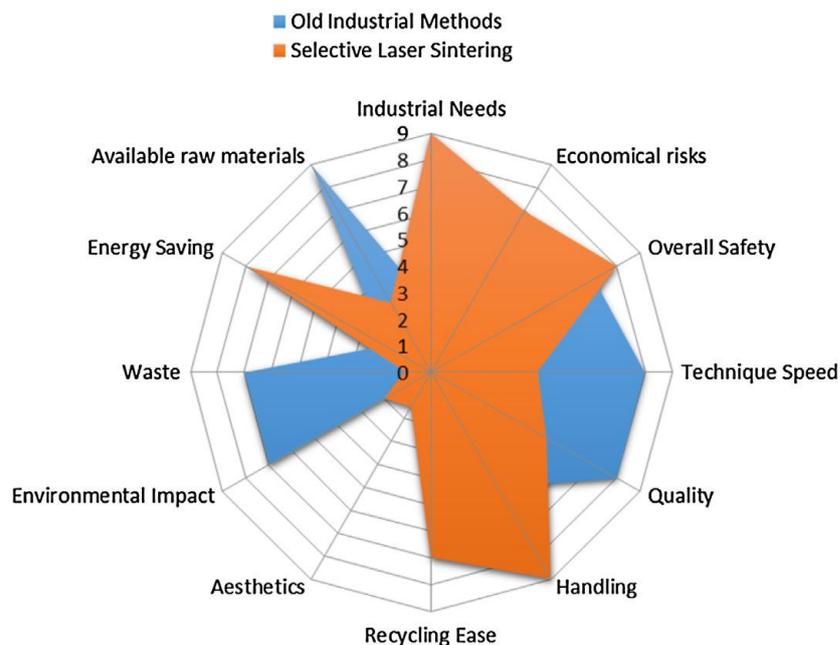


Figura 2.9 Confronto tra i processi convenzionali e l'SLS.^[18]

2.2.1 Apparato e funzionamento

L'SLS è un processo di additive manufacturing che rientra nella categoria delle tecnologie "powder bed". Il principio alla base di un processo SLS è la fabbricazione di un pezzo tramite densificazione e consolidamento progressivo di strati successivi di polveri per sinterizzazione. La sinterizzazione è ottenuta tramite la trasmissione di energia termica per interazione di un laser con il letto di polveri. Durante la fabbricazione del pezzo, non sono necessarie strutture di sostegno perché le parti più sporgenti e delicate del pezzo sono sostenute dagli strati di polveri precedentemente non sinterizzati. L'intero processo si svolge all'interno di una camera sigillata e in atmosfera inerte per evitare contaminazioni o degradazione delle polveri.

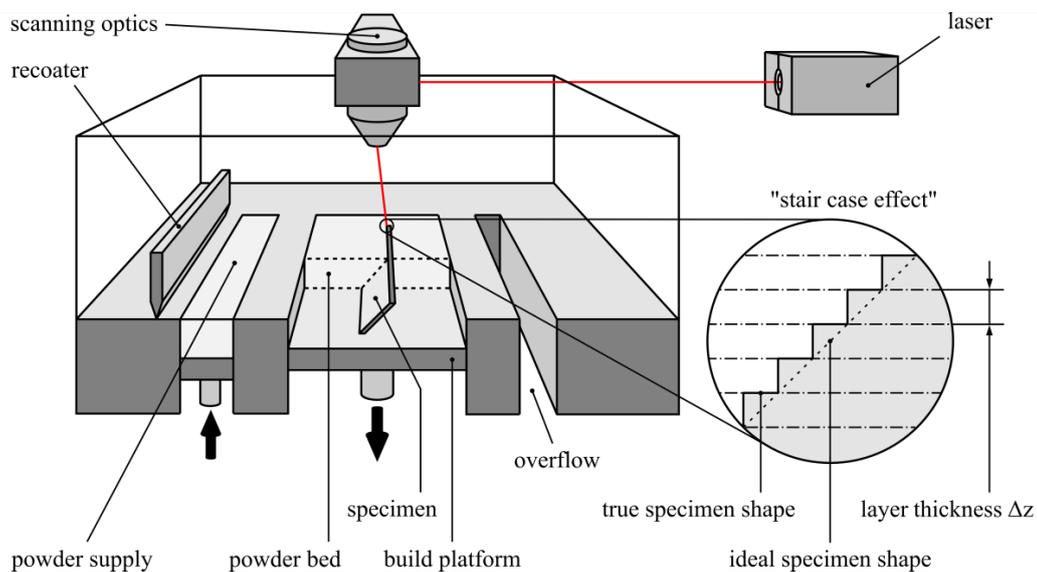


Figura 2.10 Schematizzazione del macchinario SLS.^[19]

Un tipico sistema SLS è costituito principalmente da una sorgente laser e da un apparato meccanico per la movimentazione delle polveri e la costruzione del pezzo (Figura 2.10). Nella zona superiore, un fascio laser CO₂ viene generato e indirizzato verso un sistema di specchi che deflettono e focalizzano il fascio di fotoni sulla *building platform* lungo le direzioni X e Y. Nella zona inferiore si possono invece distinguere diverse parti: nella cavità centrale è presente la *building platform*, montata su un pistone che ne permette la movimentazione meccanica lungo la direzione Z. Nelle zone laterali invece, è presente, da entrambi i lati oppure solamente da una parte, un serbatoio per le polveri che rifornisce, strato dopo strato, la *building platform* durante il processo. Anche il serbatoio è fornito di una piattaforma per la movimentazione delle polveri lungo la direzione Z. Lateralmente sono inoltre presenti delle zone vuote (*overflow*) che fungono da raccoglitori per la polvere in eccesso spostate dal *recoater*. Il *recoater* è una racla che trascina gli strati superiori di polvere del serbatoio verso la piattaforma e poi, nel caso di polvere in eccesso, verso la zona di overflow. Considerando la configurazione di un macchinario progettato con un unico serbatoio (Figura 2.10), il processo di costruzione del pezzo può essere riassunto nei seguenti step (Figura 2.11):

- 1) *Preparazione della building platform e della piattaforma del serbatoio*: la piattaforma del serbatoio viene alzata in modo da far sporgere il volume di polveri necessario a generare il primo strato. La *building platform* invece, viene riscaldata e abbassata in modo da generare una piccola cavità vuota tale da poter contenere il volume di polveri trasportate dal *recoater*.
- 2) *Deposizione dello strato di polvere*: il *recoater* si sposta orizzontalmente verso la *building platform*, trascinando con sé le polveri che sporgono dal serbatoio e stendendole sulla superficie della piattaforma, in modo da generare uno strato omogeneo e sottile (da circa 0,02 a 0,1 mm di spessore).^[11] Il *recoater* prosegue fino alla zona di overflow e ritorna poi alla sua posizione iniziale.
- 3) *Sinterizzazione*: il laser viene attivato e giunge al sistema di specchi, dove viene deflesso e focalizzato lungo le direzioni X e Y della *building platform*. Il laser interagisce con le polveri sinterizzandole, seguendo lo specifico percorso scelto dall'utente e che il software fornisce al macchinario. Prima che il laser venga attivato, le polveri possono essere preriscaldate con riscaldatori ad infrarosso.^{[11][20]}
- 4) *Ripetizione del ciclo*: realizzato il primo strato, il laser viene disattivato e la *building platform* si abbassa mentre la piattaforma del serbatoio si alza. Il processo quindi si ripete ciclicamente strato dopo strato fino a completamento del pezzo.

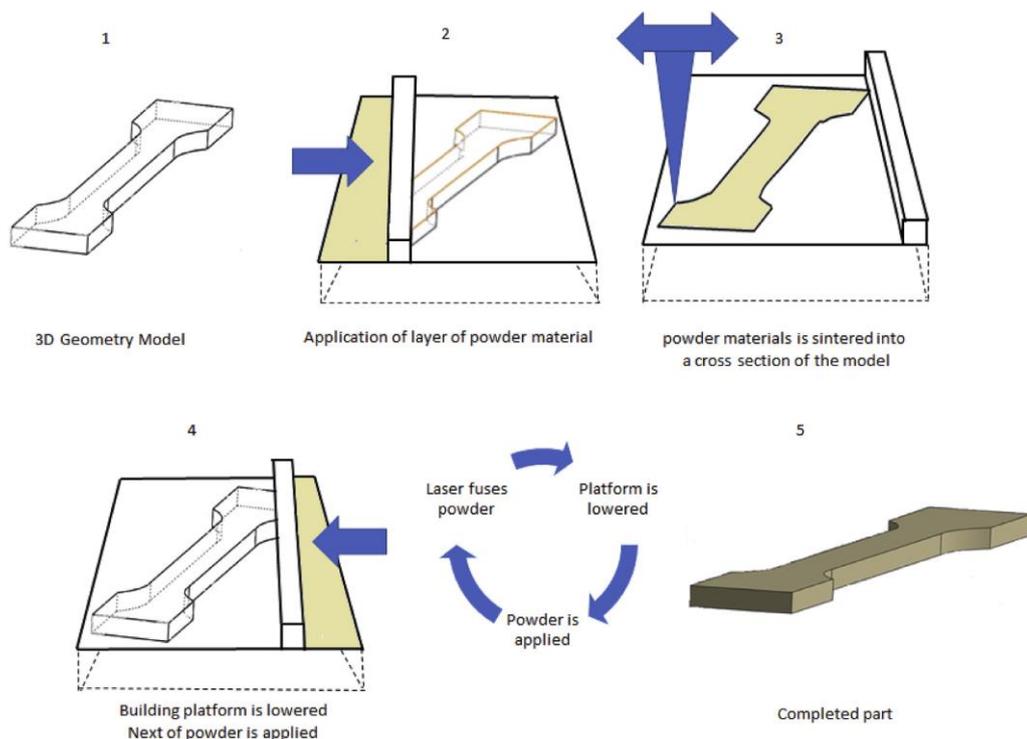


Figura 2.11 Step di processo nel SLS.^[21]

2.2.2 Proprietà intrinseche ed estrinseche delle polveri

In un qualunque processo alimentato da polvere, non si possono ignorare gli effetti che le proprietà di quest'ultime hanno su tutto il processo e sul prodotto finale. Infatti, se le polveri non rispettano gli standard richiesti dallo specifico processo, la qualità del prodotto finale necessariamente ne risentirà e sarà quasi impossibile recuperare la perdita di performance del pezzo con lavorazioni e trattamenti successivi. Per di più, anche se fosse possibile compensare questa perdita di performance, l'aggiunta di successivi step di lavorazione comporterebbe aumenti dei costi e dei tempi di processo inaccettabili. La scelta del materiale da stampare deve essere quindi attentamente fatta in base agli effetti che le proprietà intrinseche ed estrinseche delle polveri hanno su tutto il processo (Figura 2.12). Per proprietà estrinseche di una polvere si intendono tutte quelle caratteristiche indipendenti dal materiale che costituisce la polvere e che dipendono solo da fattori esterni quali la geometria delle particelle, la loro distribuzione ecc. Queste ultime possono essere facilmente controllate tramite il processo di produzione delle polveri. Per intrinseche s'intendono invece tutte quelle proprietà chimico e fisiche caratteristiche del materiale della polvere; nel caso dei polimeri esse dipendono principalmente dalla loro struttura macromolecolare. Nei prossimi paragrafi affronteremo nello specifico come tutte queste proprietà agiscono durante il processo SLS, a quali effetti conducono e come selezionarli per assicurare la buona riuscita del processo.

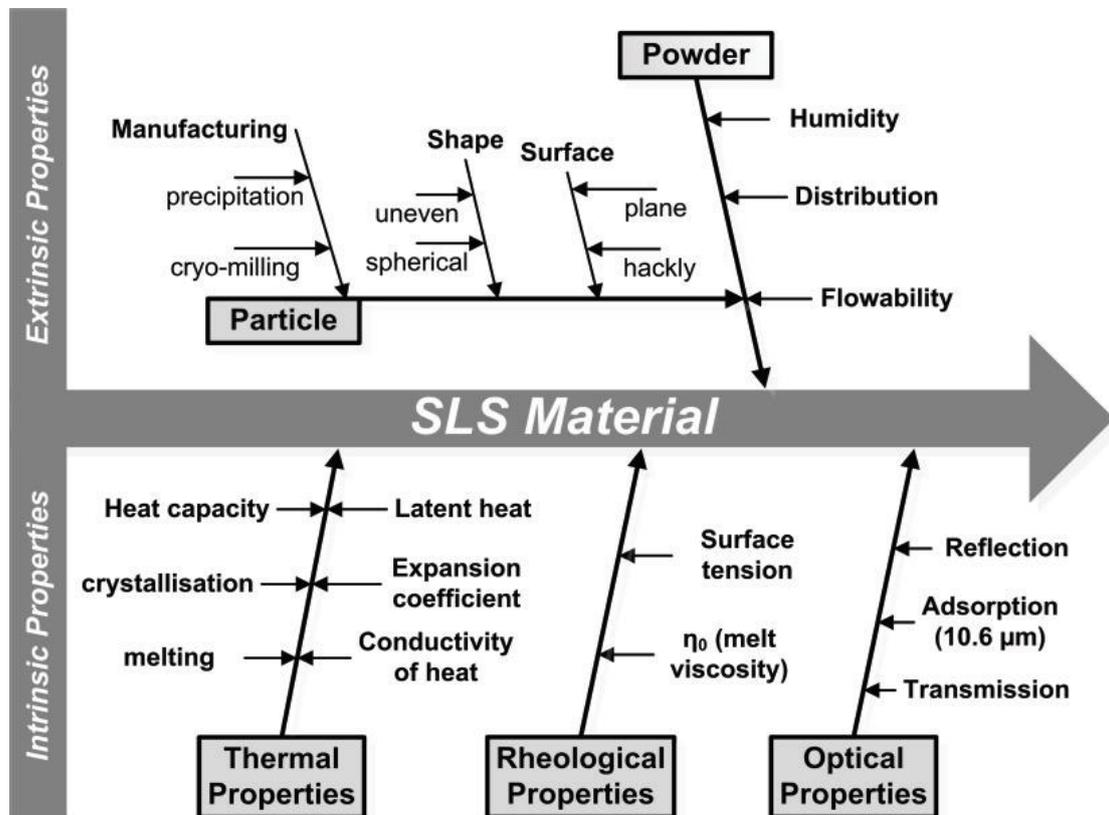


Figura 2.12 Proprietà estrinseche e intrinseche delle polveri.^[22]

2.2.2.1 Proprietà estrinseche

Tra le proprietà estrinseche, una prima caratteristica da valutare è sicuramente la *geometria* delle particelle. Il fattore principale che influenza la geometria è il processo tecnologico scelto per realizzarle, il quale può condurre a differenti forme geometriche. Le tecnologie di produzione delle polveri più comunemente utilizzate conducono a particelle di forma *sferica*, *potato shaped* e *irregolari* (Figura 2.13).

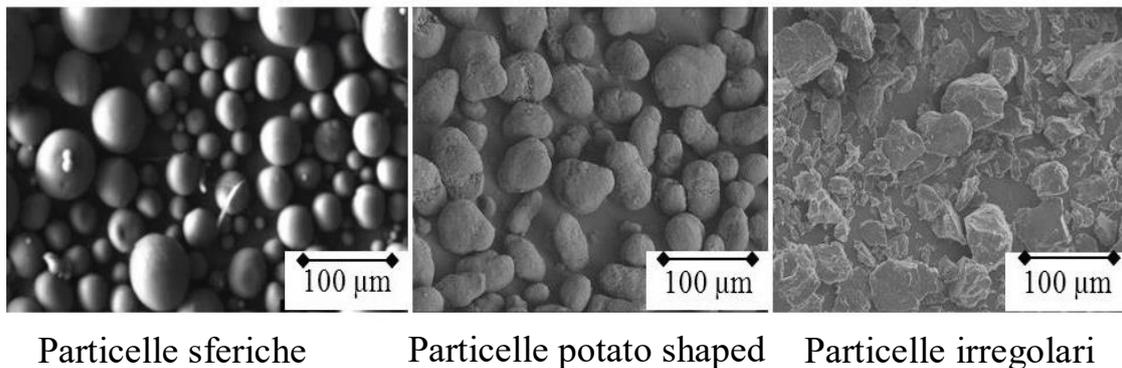


Figura 2.13 Principali tipologie di particelle di polvere.^[22]

La forma sferica è tipica dei processi di co-estrusione di sostanze solubili e non solubili come gocce d'olio in acqua; la forma potato shaped è invece tipica dei processi di precipitazione. Infine le particelle irregolari sono ottenute principalmente per macinazione criogenica.^[22] A seconda del processo e della tecnologia a cui le polveri sono destinate, si preferirà una forma piuttosto che un'altra. Nel caso specifico delle tecnologie di additive manufacturing di tipo powder bed, un fattore cruciale è la *flowability* delle polveri. Nel momento in cui il *recoater* si muove per spostare le polveri dal serbatoio per distenderle sulla *building platform*, è necessario che si generi uno strato di spessore uniforme su tutta la piattaforma. Affinché ciò avvenga, le polveri devono opporsi il meno possibile allo spostamento che subiscono e devono quindi distendersi facilmente per favorire la deposizione di uno strato di spessore più omogeneo possibile. Strati di spessore non omogeneo possono condurre a interazioni differenti con il laser punto per punto, rendendo gli effetti del processo meno prevedibili e controllati. Un tipico esempio è la formazione di porosità dovuto alla presenza di un accumulo puntuale di polveri indesiderato. In questo caso infatti, i parametri di fabbricazione non sono ottimizzati per sinterizzare una zona di questo tipo e inevitabilmente l'effetto del laser sarà meno efficace rispetto alle altre zone.^[11] La forma ideale per massimizzare la *flowability* delle polveri è certamente quella sferica perché minimizza i contatti e l'attrito tra le particelle ed evita la formazione di “*ancoraggi*”. Specialmente nel caso di particelle irregolari, le singole particelle possono infatti parzialmente “*saldarsi*” e aumentare gli attriti incastrandosi con le punte dell'una nelle cavità dell'altra e viceversa. Infine, massimizzare la *flowability* prevede l'uso di particelle con superfici poco rugose. La rugosità conduce infatti ad un fenomeno simile a quello descritto per le particelle irregolari ma nel range dimensionale dei picchi e delle valli caratteristici della rugosità. La geometria sferica inoltre, massimizza il riempimento dello spazio, favorendo così il raggiungimento di un elevato grado d'impacchettamento. Oltre alla *geometria*, per massimizzare il grado

d'impacchettamento, è necessario tener conto anche della *distribuzione dimensionale* delle particelle. Questa infatti influenza sia la sinterizzabilità delle particelle, che il grado di densificazione raggiungibile in seguito a sinterizzazione. L'obiettivo principale della sinterizzazione è infatti quello di ottenere un pezzo quanto più denso e coeso possibile allo scopo di massimizzarne le proprietà meccaniche ed evitare indebolimenti dovuti da vuoti e difetti. Per favorire il processo di sinterizzazione, è di vitale importanza che il letto di polveri sia il più possibile compatto e privo di vuoti già nel momento della deposizione. Il modo più efficace per ottenere una configurazione iniziale ottimale è quello di utilizzare un volume di polveri a granulometria controllata. Un sistema di particelle con dimensioni tutte uguali, a prescindere che esse siano piccole o grandi, è destinato in ogni caso a generare uno strato di polveri con basso grado d'impacchettamento. L'ideale è quindi una configurazione iniziale nella quale siano presenti particelle di diametro differente, in modo che le più piccole riempiano le frazioni di vuoti lasciate dalle più grandi (Figura 2.14).^[23] Un elevato grado d'impacchettamento, insieme all'assenza di porosità intragranulare, sono fattori che influenzano fortemente la sinterizzazione e facilitano il raggiungimento di densità elevate, in quanto riducono il volume di vuoti da riempire durante il processo.

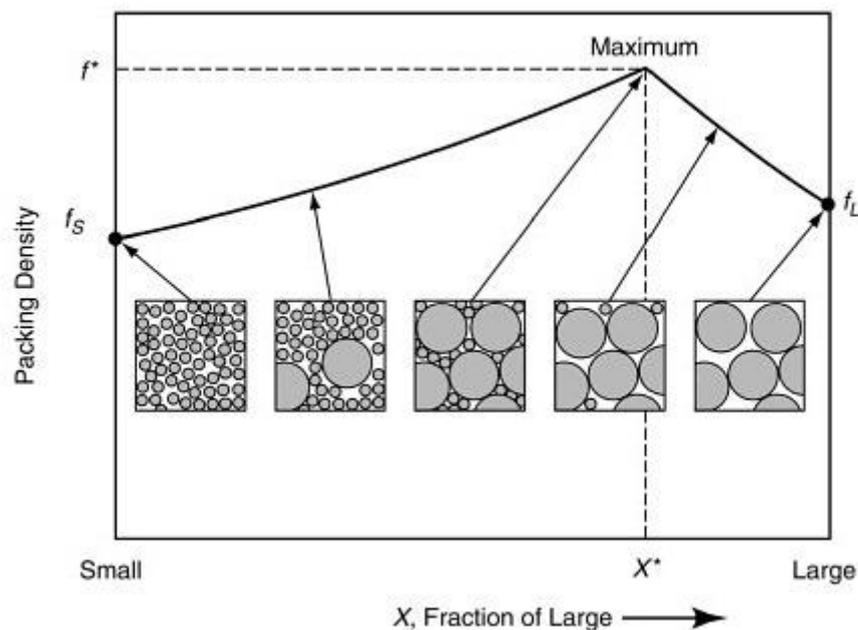


Figura 2.14 Densità d'impacchettamento in funzione della dimensione delle particelle.^[23]

Per accertarsi che un lotto di polvere sia adatto ad un processo SLS, è necessario tener conto sia della *distribuzione volumetrica* che di quella *numerica*. Se consideriamo una polvere 1 e una polvere 2 con stessa distribuzione volumetrica ma diversa distribuzione numerica (Figura 2.15), solamente la polvere 2 darebbe esito negativo durante il processo, a causa dell'eccesso di particelle fini presenti. Un eccesso di particelle fini infatti, potrebbe causare agglomerazioni e riduzione della *flowability*.^[22] Allo stesso tempo però le particelle fini favoriscono una finitura superficiale migliore e, avendo un'elevata superficie specifica, sono molto reattive e favoriscono anche il processo di sinterizzazione. In conclusione, è

necessario tener conto di tutti i fattori sopra citati e trovare un compromesso che ben si adegui alla specifica tecnologia che la polvere dovrà alimentare.

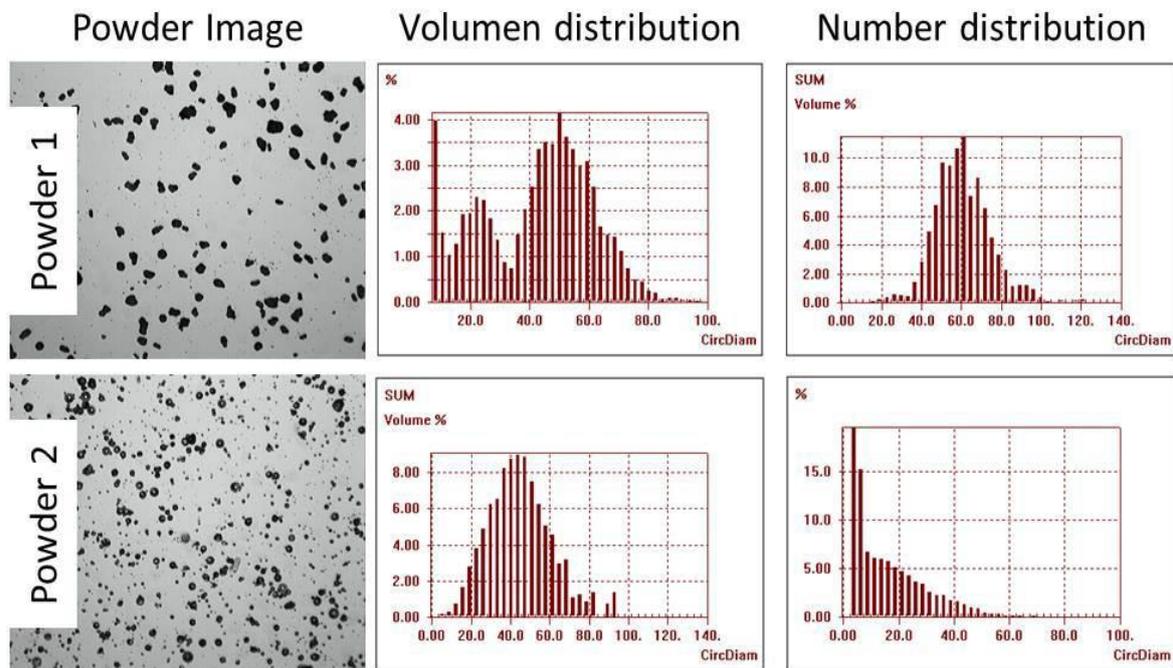


Figura 2.15 Confronto tra due lotti di polvere con stessa distribuzione dimensionale, ma diversa distribuzione numerica.^[22]

2.2.2.2 Proprietà intrinseche

L'insieme delle proprietà intrinseche ha una forte influenza sul processo di sinterizzazione. Come già detto, nell' SLS, la sinterizzazione è il meccanismo principale attraverso cui è possibile ottenere il passaggio da un sistema discreto costituito da polveri ad un componente denso e coerente. Assicurarne il completo svolgimento e la piena efficacia durante il processo di fabbricazione è una condizione imprescindibile per il raggiungimento degli standard meccanici e qualitativi prefissati per il pezzo. Durante l'esposizione al laser, l'energia termica trasmessa alle polveri, può condurre a differenti meccanismi di consolidazione: sinterizzazione solida, sinterizzazione in fase liquida (opportuni additivi o fasi basso fondenti generano un flusso viscoso durante la sinterizzazione), fusione parziale e completa fusione.^[24] L'SLS si distingue principalmente da altri processi simili, come l'SLM (Selective Laser Melting), poiché il laser induce per lo più fenomeni di sinterizzazione piuttosto che fusione. Nel caso dei polimeri, che hanno una temperatura di fusione relativamente bassa, il confine tra sinterizzazione e fusione non è molto definito, tuttavia si è soliti spesso utilizzare il termine SLS quando si utilizzano materiali polimerici.^[24] Data quindi la loro sensibilità al calore, i polimeri vengono sinterizzati in fase solida durante il processo SLS.

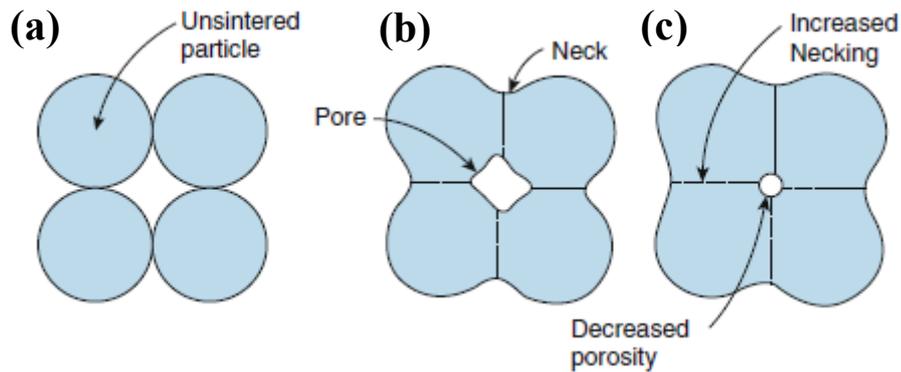


Figura 2.16 Step di sinterizzazione delle polveri: formazione dei colli (a), crescita dei colli e chiusura dei pori aperti (b) e chiusura delle porosità chiuse.^[25]

Durante la sinterizzazione, aspetti termodinamici e cinetici controllano simultaneamente il fenomeno di densificazione. La forza motrice della sinterizzazione è la riduzione di energia libera superficiale del sistema tramite la sostituzione di interfacce solido-gas con interfacce meno energetiche solido-solido e tramite la diminuzione dell'estensione superficiale dovuta ad una crescita media dei grani. Ciò è possibile grazie alla presenza di fenomeni di diffusione di materia allo stato solido, attivati per effetto del calore. La progressiva diffusione di materia conduce a diversi gradi di trasformazione (Figura 2.16): inizialmente, i singoli granuli iniziano a perdere individualità e formano colli o "neck" nei punti di contatto tra le particelle. Man mano che la sinterizzazione procede, iniziano a chiudersi le porosità aperte e interconnesse ed infine, per ultimi, si chiudono le porosità chiuse e isolate.^[23]

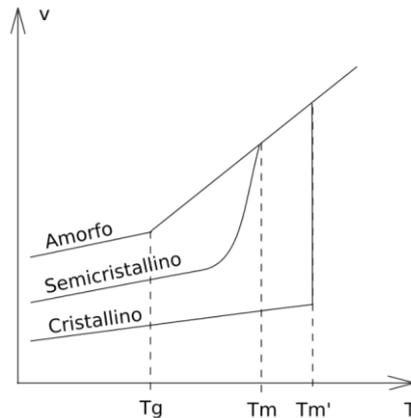


Figura 2.17 Andamento del volume libero al variare della temperatura per materiali amorfi, semicristallini e cristallini.

Per assicurare il processo sopra descritto, è necessario distinguere due casi, a seconda che la sinterizzazione coinvolga polimeri termoplastici semicristallini o amorfi. Il fatto che i primi posseggano una temperatura di fusione (T_m) e una di cristallizzazione (T_c), impone particolare attenzione sulle temperature a cui far avvenire la sinterizzazione.

A temperature vicine a quelle di fusione, i polimeri semicristallini risultano più fluidi di quelli amorfi, e questo favorisce il riempimento dei pori e il consolidamento tra uno strato e l'altro di polimero depositato. Tuttavia, al raffreddamento, i fenomeni di cristallizzazione coincidono con fenomeni di riduzione del volume specifico (Figura 2.17) che possono comportare distorsioni del pezzo e tensioni residue interne a causa di gradienti termici e raffreddamenti non uniformi nel pezzo.^[24] Per questo motivo, i fenomeni di cristallizzazione

dovrebbero essere ritardati il più possibile per il maggior numero di strati sinterizzati. Per assicurare ciò, è necessario che il processo di sinterizzazione avvenga ad una temperatura che sia intermedia tra T_c e T_m , ossia all'interno di una regione metastabile di temperature detta “*sintering window*” (Figura 2.18).^[22]

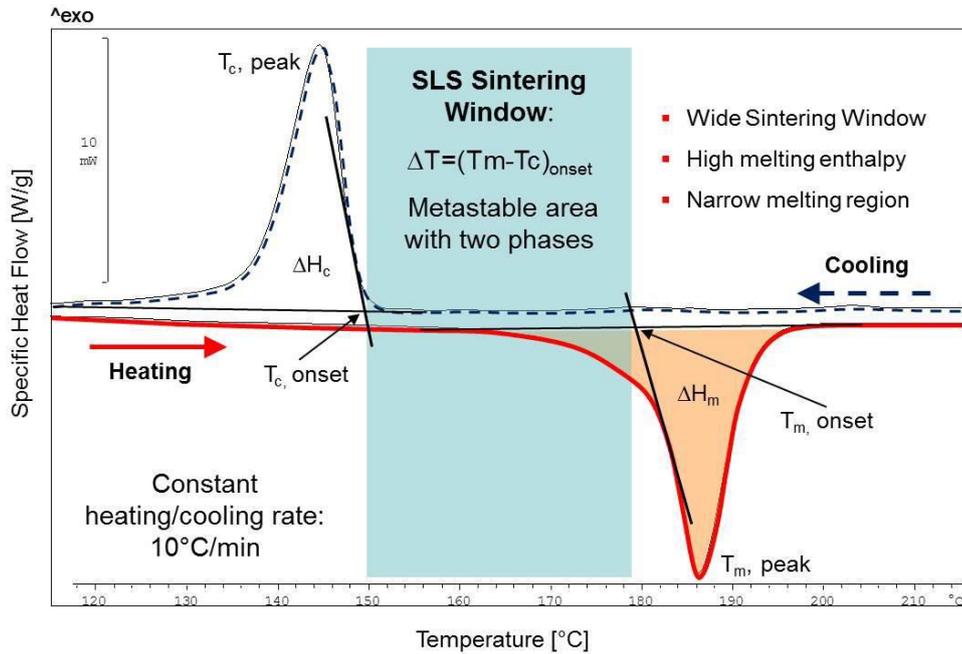


Figura 2.18 Esempio di diagramma DSC e posizione della *sintering window*.^[22]

La condizione più svantaggiosa è il caso di una *sintering window* troppo ristretta (Figura 2.19). In tali casi infatti, se la T_s è troppo vicina a quella di cristallizzazione, il pezzo subirà distorsioni e tutte le conseguenze negative che ne derivano. D'altro canto, è stato osservato anche che per T_s troppo vicine a T_m si verifica una perdita di definizione e di dettagli dell'oggetto. Di conseguenza, in questi casi non è possibile ottenere una sinterizzazione senza anche avere effetti collaterali.^[22]

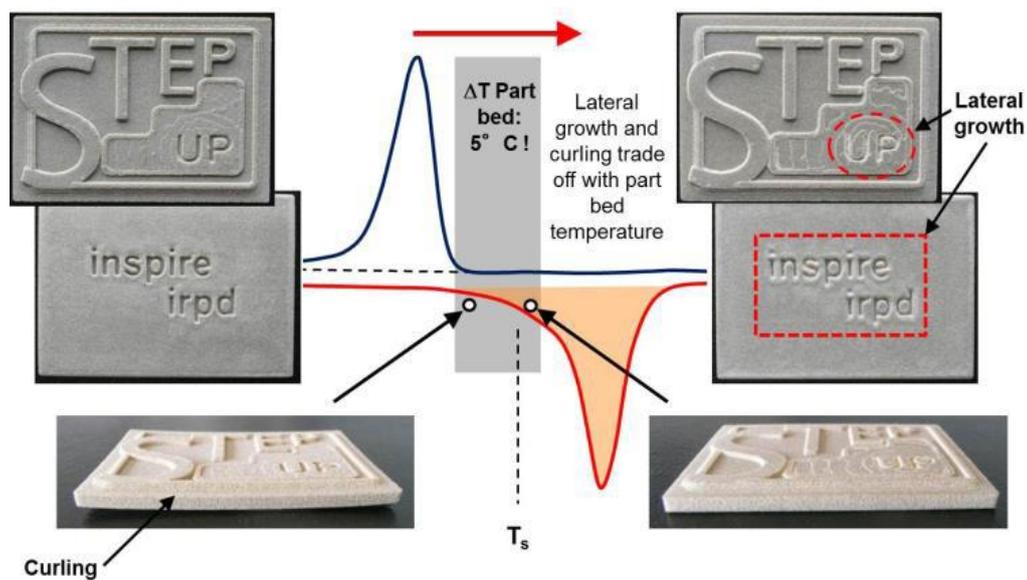


Figura 2.19 Effetti negativi causati da una *sintering window* troppo stretta.^[22]

Un'ampia sintering window, oltre a facilitare l'impostazione di una temperatura di sinterizzazione adeguata e esente da effetti collaterali, permette una maggiore flessibilità delle temperature durante la fabbricazione del pezzo.^[24]

Per minimizzare gli effetti distorcenti causati da un raffreddamento non uniforme, una strategia possibile è quello di effettuare sia prima che dopo la sinterizzazione un trattamento termico delle polveri in modo da eliminare gradienti termici e assicurare una temperatura uniforme.^[24] Il problema delle distorsioni e la perdita di accuratezza dimensionale, non è presente ovviamente nei polimeri amorfi, i quali non hanno né una T_c né una T_m . Per questo motivo, i polimeri come il PC (policarbonato) e il PS (polistirene) vengono utilizzati per la realizzazione di stampi o per esempio di pattern per stampaggio ad iniezione, tutte applicazioni dove è richiesta un'elevata accuratezza dimensionale.^[24]

Oltre a definire la sintering window e la temperatura di sinterizzazione, è necessario tener conto di altre proprietà intrinseche della polvere: la *viscosità*, la *tensione superficiale* e le *proprietà ottiche*. Per raggiungere elevate densità ed evitare la presenza di pori e difetti, sono indispensabili sia bassi valori di viscosità, dipendete dal peso molecolare del polimero, che di tensione superficiale (Figura 2.20). In questo modo si favorisce il fenomeno di coalescenza delle particelle grazie alla diffusione di flussi di materia più fluidi e con bassi stress di taglio. In particolare, la viscosità risulta un fattore decisivo nel determinare una struttura priva di difetti e porosità. Non è un caso che nei polimeri amorfi, si osservino maggiori difficoltà nell'ottenere oggetti densi e compatti; anche riscaldando sopra la T_g , i valori di viscosità non sono efficaci quanto quelli dei semicristallini e non è raro che i pezzi così fabbricati abbiano resistenza meccanica e tenacità inferiori.^[22]

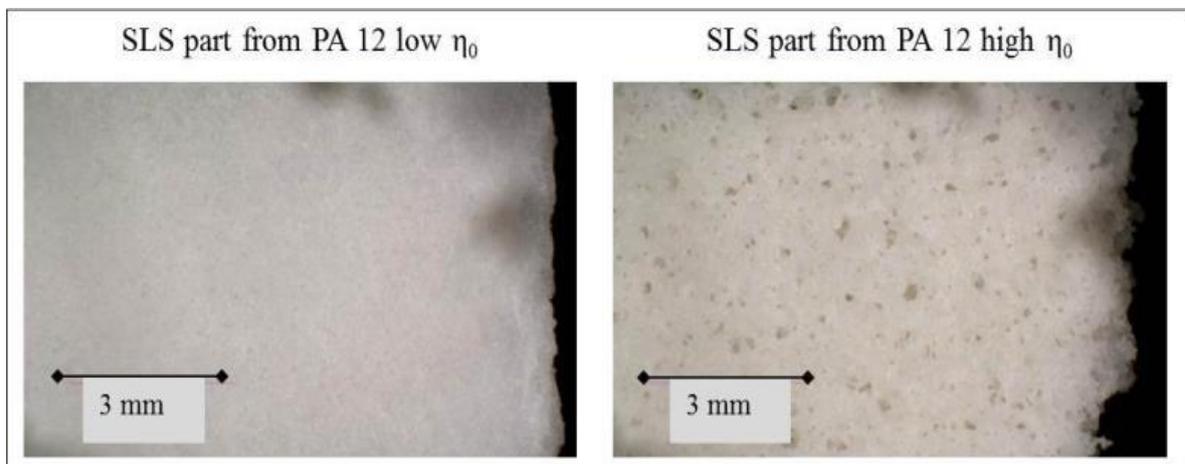


Figura 2.208 Sezioni di parti in PA12 con differente viscosità allo stato fuso. All'aumentare della viscosità, si favoriscono la presenza di pori e difetti.

Per quanto riguarda le proprietà ottiche, nel momento in cui il laser interagisce con le polveri, possono verificarsi 3 differenti situazioni: *riflessione*, *trasmissione* o *assorbimento* (Figura 2.21). Per raggiungere le temperature di sinterizzazione, il materiale deve essere in grado di assorbire una quantità sufficiente di radiazioni dal laser. Affinché ciò sia possibile, è necessaria la presenza di gruppi chimici con lunghezza di legame simile alla lunghezza d'onda della radiazione del laser incidente (un laser CO_2 ha una lunghezza d'onda di circa $10.6 \mu m$); nella maggior parte dei polimeri ciò è assicurato dalla presenza di gruppi C-H.

Nel caso in cui l'assorbimento fosse insufficiente, è possibile aumentare la potenza del laser, a patto che si tenga sempre conto del rischio di degradare il polimero. Riflessione e trasmissione inoltre, possono essere utili ai fini del processo SLS. La porzione di laser trasmessa dal primo strato può essere infatti assorbita dagli strati inferiori e favorire in questo modo una maggiore adesione tra gli strati. La riflessione del laser invece, da parte degli strati inferiori al primo, reindirizza il laser verso gli strati superiori e permette a questi di assorbire energia supplementare.^[22]

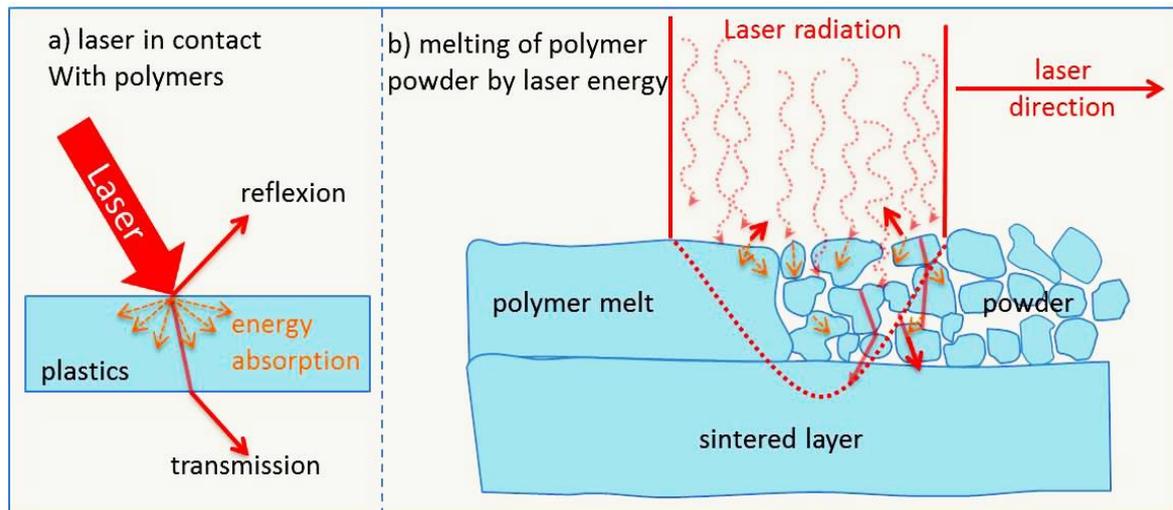


Figura 2.21 Fenomeni fisici causati dall'interazione laser-polveri (a); fusione delle polveri polimeriche inseguito al passaggio del laser (b).^[42]

2.2.3 Parametri di processo

Seppur le proprietà delle polveri giochino un ruolo cruciale nell'assicurare qualità e performance del pezzo stampato, è necessario tener conto e ottimizzare una serie di fattori indipendenti dallo stato delle polveri. La presenza di un laser interagente con le polveri pone una serie di problematiche e richiama l'attenzione su una serie di fattori che devono essere attentamente studiati. Tra i parametri più significativi che controllano il processo sono di rilevare importanza (Figura 2.22 e 2.23) ^{[26][27]}:

- *Potenza del laser*: l'energia nell'unità di tempo trasferita dal laser [W].
- *Scan speed*: la velocità di movimento del laser e quindi il tempo d'interazione laser-polvere in un punto [mm/s].
- *Scan spacing*: la distanza tra due tratti sinterizzati (*scanning line*) paralleli sullo stesso piano [mm].
- *Point Distance*: la distanza tra due spot consecutivi.
- *Hatch Distance*: la distanza tra due *scanning line* consecutivi appartenenti a due differenti sezioni.
- *Spot Diameter*: il diametro del punto dove il laser è focalizzato.
- *Scanning strategy* (o *Hatch pattern*): definisce la modalità di scansione con cui il laser sinterizza lo strato.
- *Layer thickness*: lo spessore dello strato di polveri sinterizzato.

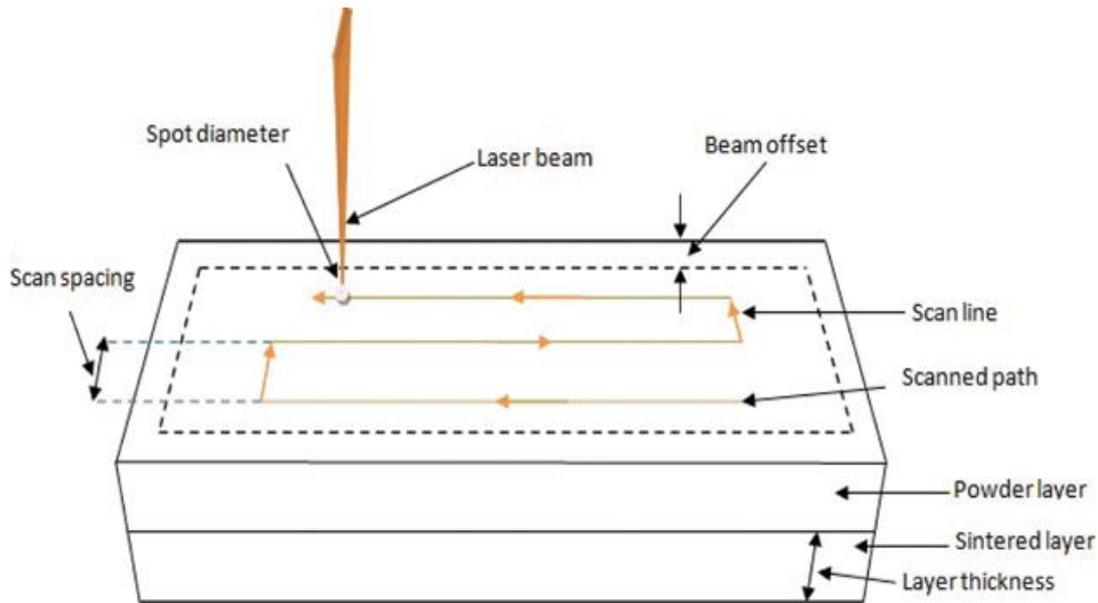


Figura 2.22 Rappresentazione dei principali parametri di processo SLS.^[26]

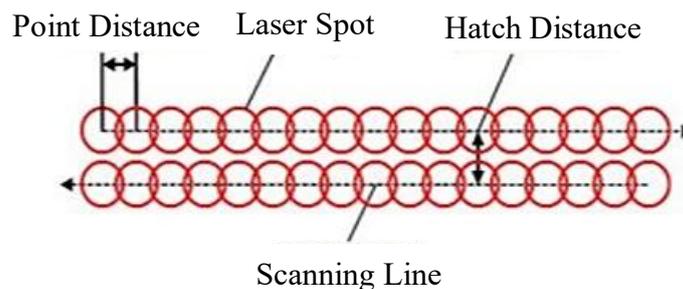


Figura 2.23 Rappresentazione del *point distance*, del *laser spot*, della *scanning line* e del *hatch distance*.^[27]

Primo tra tutti, un fattore molto importante che controlla la sinterizzazione è la densità di energia del fascio laser, il quale tiene conto dell'effetto combinato di 3 parametri: *potenza del laser* (P), *scan speed* (V) e *scan spacing* (S_s), la cui relazione è esplicitata dall'equazione 2.1)^[26]:

$$E_d = \frac{P}{V \cdot S_s}$$

Equazione 2.1 Densità di energia del fascio laser.

La finestra di processo per l'ottenimento di una sinterizzazione efficace è determinata sperimentalmente variando questi 3 parametri e studiando come interagiscono tra loro e come influenzano il processo. I valori di densità di energia ottimali saranno quindi racchiusi all'interno di un intervallo, ai cui estremi potrebbe verificarsi la degradazione del polimero (densità di energia troppo elevate) o una sinterizzazione incompleta (densità di energia insufficienti).^[26] In particolare a seconda della densità di energia possiamo distinguere

quattro possibili casi: *sinterizzazione ottimale* (Figura 2.24-A), *sinterizzazione incompleta* (Figura 2.24-B), *surriscaldamento* (Figura 2.24-C) e *calore insufficiente* (Figura 2.24-D).

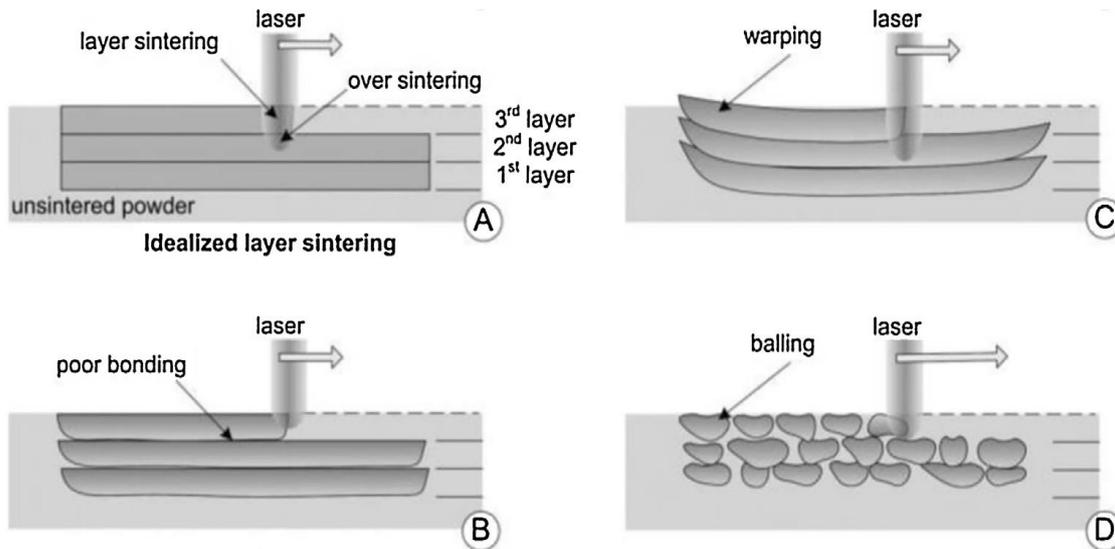


Figura 2.249 Effetti della densità di energia durante il processo di sinterizzazione: sinterizzazione ottimale (A), sinterizzazione incompleta (B), surriscaldamento (C) e calore insufficiente (D).^[28]

Non a caso, i pezzi ottenuti impostando alti valori di densità di energia tendono ad avere duttilità, modulo elastico, resistenza a snervamento e a frattura maggiori rispetto a quelli ottenuti per basse densità di energia.^[29]

Data quindi l'importanza della densità di energia del laser, è opportuno approfondire gli effetti dei tre parametri da cui essa dipende. L'aumento della *potenza* del laser comporta naturalmente un maggior apporto di energia termica. Il calore fornito nel punto d'interazione laser-polvere, si propaga per conduzione anche alle polveri circostanti; una maggiore quantità di calore fornito conduce quindi ad un aumento del volume di polveri circostanti riscaldate. Questo fenomeno favorisce un efficace impacchettamento delle polveri grazie ad una migliore sinterizzazione e quindi a migliori proprietà meccaniche come il modulo elastico e l'allungamento a rottura (Figura 2.25).^[20]

Nel caso invece dello *scan spacing*, all'aumentare del valore di tale parametro, la resistenza a trazione, l'allungamento a rottura e la resistenza a snervamento diminuiscono. Meno scontato è invece l'effetto che lo *scan spacing* ha sul modulo elastico, il quale diminuisce sia per alti che bassi valori dello *scan spacing*, crescendo solo per valori intermedi.^[20]

Un'ipotesi che spieghi questa dipendenza, potrebbe essere la seguente: a bassi valori di *scan spacing* vi è un'eccessiva sovrapposizione di zone già sinterizzate e zone appena sinterizzate; al contrario, impostando alti valori di *scan spacing*, la densificazione nelle zone tra uno scanning line e l'altra è scarsa e quindi si verifica un indebolimento meccanico (Figura 2.25).^[20] Infine, lo *scan speed* influenza direttamente l'efficacia puntuale della sinterizzazione poiché determina il tempo di esposizione al laser del letto di polveri punto per punto. In questo caso, la necessità di regolare lo *scan speed*, sta nel fatto di voler trovare un compromesso tra la velocità di fabbricazione del pezzo e i tempi ottimali richiesti per ottenere una sinterizzazione completa.

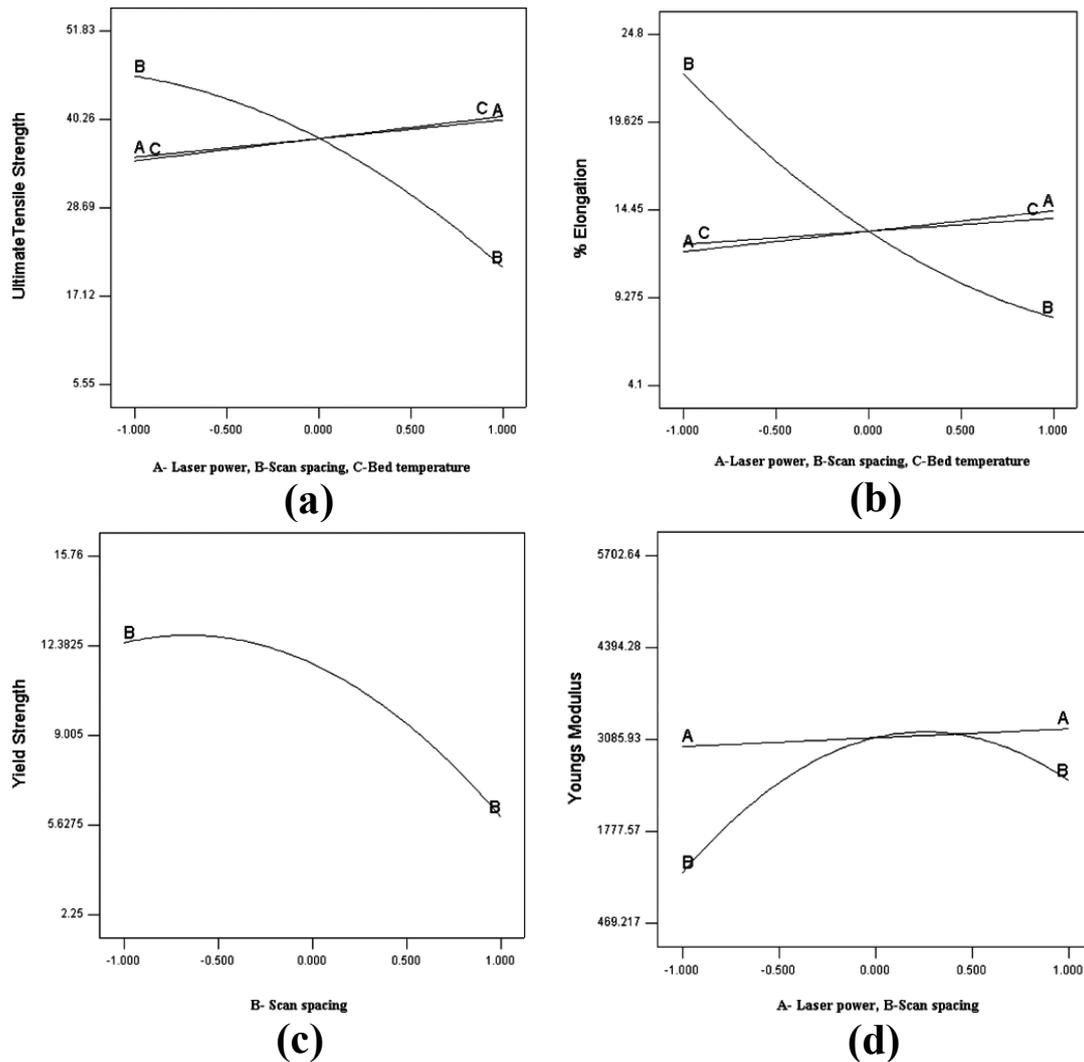


Figura 2.25 Andamento delle proprietà meccaniche al variare dei principali parametri di processo: variazione della resistenza a rottura (a) e dell'allungamento rottura (b) in funzione del *laser power*, dello *scan spacing*, e della *bed temperature*; variazione dello sforzo di snervamento (c) in funzione dello *scan spacing* e variazione del modulo elastico (d) in funzione del *laser power* e *scan spacing*.^[27]

Come in qualunque altro processo che coinvolga riscaldamenti e raffreddamenti delle parti, anche il processo SLS richiede particolare attenzione alle conseguenze causate dalla presenza di tensioni residue nel pezzo. La sinterizzazione successiva di strati di polveri implica che i diversi strati riscaldano e raffreddano in momenti diversi e che il pezzo sia caratterizzato da gradienti termici lungo la direzione Z di costruzione. Considerata inoltre la presenza di rapide variazioni di temperatura durante il processo ed eventuali trasformazioni di fase, l'SLS è una tecnologia che rende i pezzi fabbricati facilmente soggetti all'instaurarsi di tensioni a compressione e trazione. A seconda dell'entità di queste tensioni residue, il pezzo può subire distorsioni geometriche e dimensionali e nei casi peggiori può persino rompersi a causa della formazione e della propagazione di microcricche. La presenza di tensioni residue non controllate quindi, è da considerarsi come un fattore negativo che causa inevitabilmente il peggioramento delle proprietà meccaniche del pezzo. I due meccanismi che conducono all'insorgere di tensioni residue del SLS possono essere individuati in due momenti:

1. Momento in cui la polvere è colpita dal laser
2. Momento immediatamente successivo al passaggio del laser

Quando il laser interagisce con la polvere, il calore fornito dal laser stesso fa sì che la zona interessata sia soggetta ad un'espansione termica e ad elevati gradienti termici. La limitata capacità termica fa sì che il calore non diffonda uniformemente negli strati sottostanti già sinterizzati. I fenomeni di espansione termica delle zone colpite dal laser sono quindi vincolate dagli strati sottostanti, i quali essendo meno riscaldati, si oppongono all'espansione dello strato superficiale. In questo modo si generano tensioni di compressione in superficie e trazione negli strati interni e il pezzo tenderà a flettersi nel verso opposto del fascio energetico (Figura 2.26-a). Nei momenti successivi al passaggio del laser, si verifica un rapido raffreddamento della zona riscaldata e, anche in questo caso, il ritiro volumetrico dello strato superficiale è vincolato dagli strati inferiori. Questa volta, uno stato di trazione si instaura in superficie mentre uno di compressione in quelli sottostanti; il pezzo tende quindi a flettersi dal lato opposto (Figura 2.26-b). Se l'intensità delle tensioni residue supera la resistenza a snervamento o addirittura quella di rottura del materiale, il pezzo si deformerà plasticamente o cederà direttamente. Tra le caratteristiche che influenzano questo fenomeno, di particolare rilievo sono ^[11]:

1. il numero di sezioni sinterizzate
2. le dimensioni della piattaforma d'appoggio
3. le proprietà meccaniche del materiale (modulo elastico e resistenza a snervamento)
4. Conducibilità termica e coefficiente di espansione termica del materiale

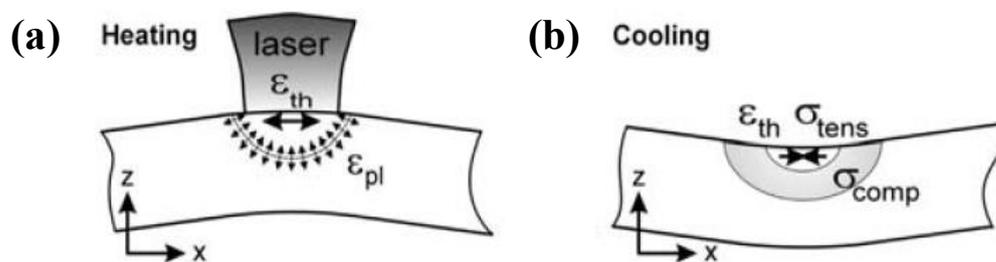


Figura 2.26 Distorsione volumetrica al riscaldamento (a) e al raffreddamento (b).^[11]

Esistono alcune strategie che possono sfavorire l'instaurarsi di tensioni residue nel pezzo. Una prima possibilità è quella di preriscaldare le polveri e/o riscaldare la *building platform*, in modo da mantenere una temperatura più omogenea all'interno del volume di polveri. Un'altra possibilità invece è quella di studiare una *scanning strategy* che riduca le tensioni residue (Figura 2.27). Per *scanning strategy* s'intende lo specifico percorso eseguito dal laser per sinterizzare uno strato di polveri; a seconda della *scanning strategy* definita, si possono accentuare o ridurre la presenza di difetti di sinterizzazione (ad esempio i pori) e i fenomeni di distorsione termica. I difetti di sinterizzazione possono, per esempio, dipendere da quanto si sovrappongono le zone sinterizzate dal laser. Durante il passaggio del laser infatti, la zona coinvolta direttamente dal laser non sarà l'unica a riscaldarsi, ma per conduzione termica, il calore diffonderà anche nelle zone adiacenti, riscaldando quindi anche zone già sinterizzate.

Questo effetto di sovrapposizione favorisce una migliore adesione tra le diverse zone sinterizzate e quindi una minore porosità. D'altro canto, una maggiore sovrapposizione significa effettuare delle linee di scansione più ravvicinate, cosa che implica un aumento del building time, oppure aumentare la potenza del laser con il rischio di degradare la polvere polimerica.^[11] Per quanto riguarda invece l'insorgere di tensioni residue, si consideri che una scansione con percorsi tutti paralleli nella direzione X o Y può causare tensioni residue nella direzione perpendicolare alla sezione considerata. Una possibile soluzione è quella di definire una *scanning strategy* per il quale la superficie viene divisa in un certo numero di settori, i quali vengono poi sinterizzati con linee di scansione parallele alla direzione X o Y. Alternando casualmente la direzione delle linee di scansioni da un settore all'altro, il risultato finale è la riduzione dello stato tensionale all'interno del pezzo tramite una distribuzione più uniforme delle tensioni lungo X e Y, le quali tendono a compensarsi a vicenda (Figura 2.27).^[11]

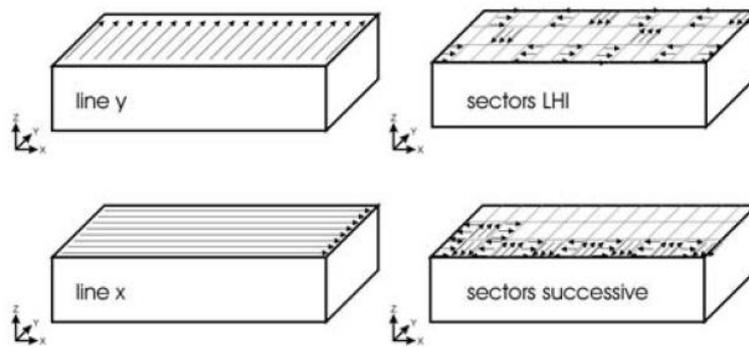


Figura 2.27 Tipologie di scanning strategy.^[11]

Un'altra soluzione è quella di mantenere costante la scanning strategy all'interno di un singolo strato e farla poi variare invece strato dopo strato, in modo da avere una successione di strati con differenti combinazioni di geometrie di scansioni (Figura 2.28).^[30] L'ultima azione consigliata inoltre per evitare tensioni residue, è quella di raffreddare in maniera controllata il pezzo una volta conclusosi il processo di fabbricazione.

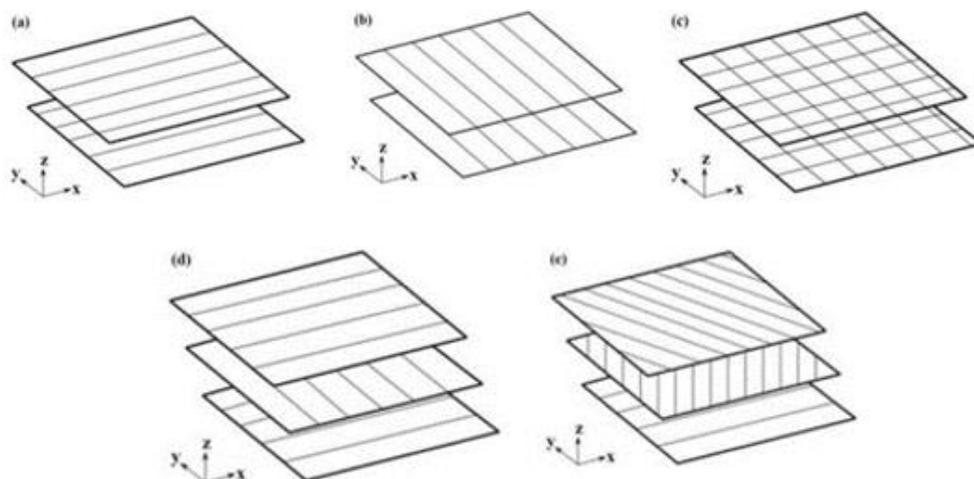


Figura 2.28 Sovrapposizione di strati di polveri sinterizzati con diverse scanning strategy.^[30]

2.2.4 Materiali commercializzati per SLS

I materiali disponibili per SLS non sono limitati solamente ai polimeri, ma vengono utilizzati anche metalli e ceramici. Potenzialmente, qualunque materiale in polvere con una adeguata sinterizzabilità, potrebbe essere processabile per SLS. Nel caso dei materiali metallici, l'SLS si è dimostrato molto efficace per migliorare e superare alcuni limiti delle tecnologie tradizionali. L'utilizzo di un laser permette infatti rapidi raffreddamenti e riscaldamenti che generano microstrutture con grana molto più fine rispetto alle tecnologie di casting o forgiatura. L'SLS consente quindi un netto miglioramento delle proprietà meccaniche; a questo si aggiungono anche una minor predisposizione alla formazione di segregazioni, un maggior controllo della dimensione delle inclusioni e un miglior controllo della composizione chimica. Il principale vantaggio nel caso dei metalli, è soprattutto legato alla fabbricazione di leghe che, con tecnologie tradizionali, sarebbero molto complicate da lavorare. Questo è il caso per esempio delle superleghe di Ni ad alta resistenza, le quali, a causa dell'elevata percentuale di elementi in lega, non sono facilmente forgiabili.^[31] Alcuni esempi di leghe lavorate con tecnologie SLS o SLM sono: le leghe di Al (AlSi10Mg, AlSi12, ecc.), leghe di Fe (Acciaio 4340, acciaio inox 17-4, ecc.), superleghe di Ni (Inconel 625, Hatelloy X, ecc), leghe di Ti (Ti6Al4, ecc), alluminuri di titanio ecc.^[32] L'SLS ha suscitato molto interesse anche per quanto riguarda la categoria dei materiali polimerici. (Figura 2.29).

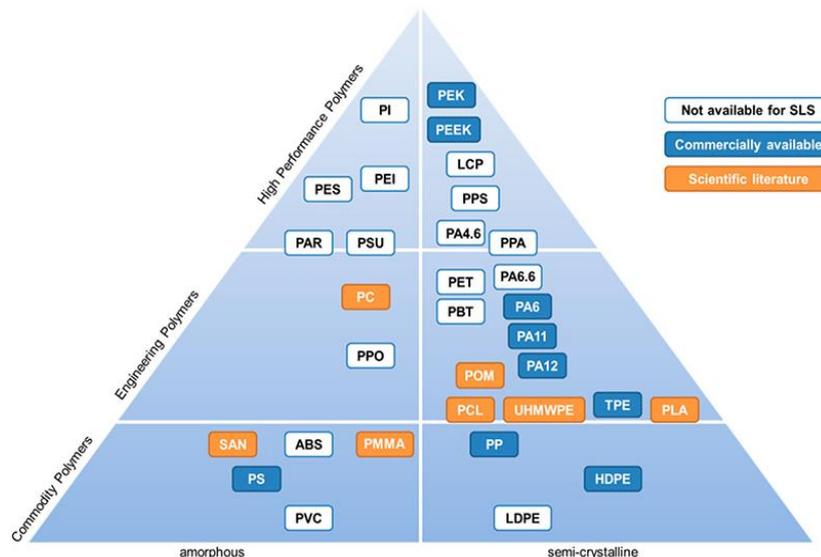


Figura 2.29 Piramide dei polimeri termoplastici. All'interno sono indicati i polimeri commercializzati per SLS, quelli riportati dalla letteratura scientifica e quelli non disponibili per SLS.^[28]

Il 95% del mercato delle polveri polimeriche per additive, è costituito da polimeri policristallini, e in particolare da poliammidi (PA) quali per esempio PA12, PA11 e PA6. La PA12 in particolare, risulta molto sinterizzabile grazie ad una sintering window piuttosto ampia, la quale permette di evitare fenomeni prematuri di cristallizzazione e indesiderati fenomeni di distorsioni e tensioni residue.^[28] Il PA11 risulta avere una resistenza a frattura (circa 50 MPa) superiore a quella del PA12, ma allo stesso tempo tende a degradare e cristallizzare più facilmente.^{[33][28]} Infine il PA6 è commercializzato per la sua deformazione plastica e il recupero elastico ad alte temperature;^[34] tuttavia la maggiore temperatura di

fusione rispetto alla PA12 e PA11 può dare problemi durante la sinterizzazione a causa della viscosità.^{[35][36][28]} Sono utilizzate anche polveri di polimeri amorfi, sebbene in misura molto inferiore. Alcuni esempi sono PC (policarbonato), PS (polistirene), PMMA (polimetilmetacrilato) che vengono utilizzati soprattutto per applicazioni in cui è richiesta una buona accuratezza dimensionale; essendo amorfi non sono infatti soggette al problema della cristallizzazione e delle distorsioni. Tuttavia, una serie di problematiche ha limitato l'utilizzo dei polimeri amorfi. Per esempio, sia il PS che il PC risultano avere una bassa duttilità; a questo si aggiunge la bassa resistenza alla degradazione del primo e la bassa elasticità del secondo.^[28] In questo lavoro di tesi, ci si è soffermati in particolare sulla caratterizzazione termica, microstrutturale e meccanica di due materiali compositi (nomi commerciali Windform[®] XT 2.0 e Windform[®] SP) a matrice poliammidica e rinforzati con fibre di carbonio, entrambi realizzati dall'azienda CRP. In figura 2.30, sono mostrati alcuni esempi di componenti realizzati tramite SLS.

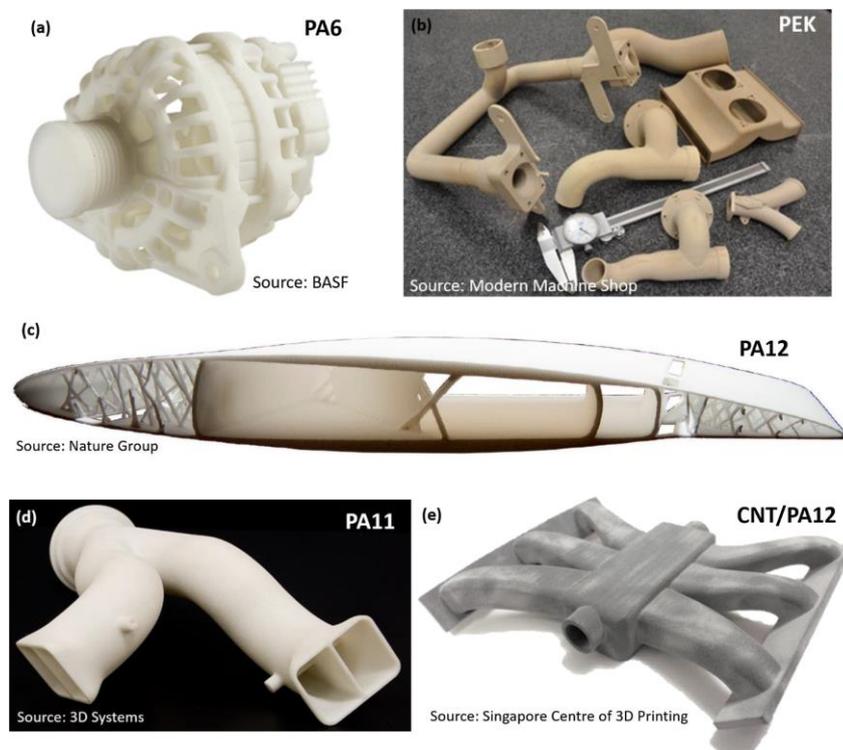


Figura 2.30 Esempi di manufatti realizzati in SLS: componenti automobilistici in PA6 fabbricati dal gruppo BASF (a); componenti PEK sinterizzati al laser tramite tubi dell'aria (b); struttura ottimizzata di un'ala (c); condotto dell'aria in PA11 (d) e il modello di un collettore di ingresso in composito CNT / PA12 per automobili (e).^{[37][38]}

2.3 Fused Deposition Modeling (FDM)

Il Fused Deposition Modeling (FDM) nasce nel 1988 per mano di Scott Crump, fondatore di Stratasys, che concepì e realizzò il primo dispositivo FDM.^[39] Inizialmente macchinari FDM presentavano delle limitazioni tecnologiche importanti (scarse proprietà meccaniche degli oggetti stampati, materiali disponibili per il processo limitati ecc.) ed erano indirizzate per lo più alla realizzazione di modelli concettuali o prototipi. Oggi la tecnologia FDM si è

notevolmente evoluta riuscendo ad imporsi nel mercato come una valida scelta per la realizzazione di pezzi e componenti in diversi settori come quello medico, automobilistico ecc. Un aspetto distintivo della tecnica FDM rispetto ad altre tecnologie di AM è il fatto che la sua diffusione non si è limitata solamente al settore industriale, ma che sia tutt'oggi utilizzata da designer e artisti per i loro lavori e persino da utenti non professionisti che si avvicinano a questa tecnologia per passione. La diffusione e l'interesse per l'FDM possono essere spiegate tenendo conto della serie di vantaggi che principalmente caratterizzano questa tecnologia. Questi ultimi si possono riassumere principalmente in:

1. *Semplicità di funzionamento.*
2. *Minimo spreco di materiale:* la deposizione di materiale in forma semiliquida permette di utilizzare l'esatta quantità di materiale necessaria per fabbricare il pezzo, minimizzando così gli sprechi.^[17]
3. *Dimensione degli oggetti:* rispetto ad altre tecnologie AM, è possibile realizzare oggetti di dimensioni maggiori. Un esempio è il macchinario *Fortus 900mc*, commercializzato da Stratasys, che può realizzare oggetti lungo gli assi X,Y,Z con dimensioni fino a 914 x 610 x 914 mm³.^[17]
4. *Post processing ridotto al minimo:* solitamente non sono necessari trattamenti finali come pulizia o sabbiature se non la rimozione di eventuali strutture di sostegno.
5. *Facile rimozione delle strutture di supporto:* Queste strutture sono molto semplici da rimuovere e non comportano costi o tempi elevati.^[17]

D'altro canto, una serie di fattori ne hanno limitato l'applicabilità e la convenienza rispetto a tecnologie produttive convenzionali e tutt'oggi costituiscono un ostacolo e una sfida da superare. Tra questi fattori, sono certamente da considerare:

1. *Accuratezza dimensionale limitata*
2. *Ritiro dimensionale imprevedibile:* durante la deposizione del materiale da modellazione, sono molto comuni fenomeni di ritiro volumetrico e distorsioni dovuti a raffreddamenti non controllati e non uniformi.
3. *Processo Lento:* la velocità del processo è principalmente limitato dalla velocità di flusso del materiale di modellazione in uscita dalla testa di estrusione. Dato che la viscosità di questi materiali sono relativamente alte, non è semplice velocizzare il processo.^[17]
4. *Materiali e performance:* i materiali da modellazioni usati nell' FDM sono limitati alla categoria dei polimeri termoplastici ed alcuni tecnopolimeri.^[40] Inoltre il processo di fabbricazione del pezzo comporta inevitabilmente performance limitate a causa dalla presenza di difetti (ad esempio vuoti) o legami interfacciali tra uno strato e l'altro non sufficientemente forti.

2.3.1 Apparato e funzionamento

Il principio alla base del funzionamento dell'FDM è il riscaldamento di un materiale polimerico termoplastico allo scopo di rammollirlo sufficientemente da poterlo estrudere. Esso viene poi depositato punto per punto su una piattaforma detta "*building platform*"

tramite un'apposita testa di estrusione o “*extrusion head*” (Figura 2.31). La deposizione sulla piattaforma segue un percorso prestabilito in base al progetto del file STL preparato dall'utente.

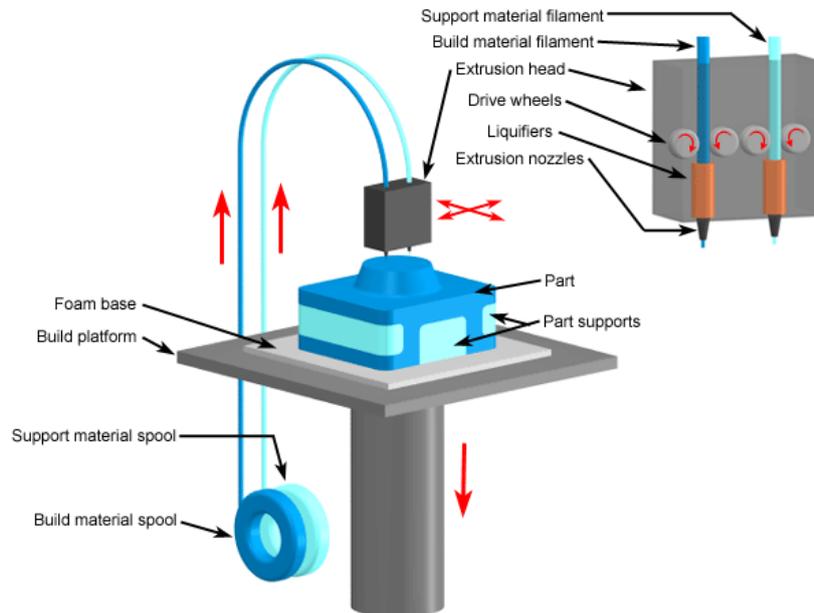


Figura 2.31 Schematizzazione del macchinario FDM.^[41]

Le macchine additive impiegate nel processo FDM possono essere distinte in due tipologie, a seconda che siano progettate per la produzione di oggetti grandi (ingombro maggiore di 2 m³), oppure per oggetti con dimensioni inferiori. La principale differenza tra le due tipologie di macchinario riguarda il sistema di movimentazione che gestisce lo spostamento dell'estrusore durante il processo di stampaggio. Nel primo caso infatti, il sistema di estrusione si muove tramite un braccio robotico a 6 assi che permette di ottenere oggetti di maggiore complessità; nel secondo la movimentazione avviene solamente lungo gli assi X, Y e Z. Soffermandoci sul secondo caso, la testa di estrusione può muoversi solamente lungo le direzioni X e Y mentre la *building platform* può muoversi lungo la direzione Z grazie ad uno specifico pistone montato al di sotto di esso.^[11] Il sistema meccanico utilizzato in un processo FDM è molto semplice. Nella zona superiore della testa di estrusione, è presente un sistema di alimentazione costituito da rulli che accolgono, e allo stesso tempo spingono, il materiale polimerico (in forma di filo e conservato in apposite bobine) all'interno della camera di liquefazione posta immediatamente sotto. La velocità dei rulli determina la velocità di alimentazione del filo mantenendola stabile e controllata. All'interno della camera di liquefazione, il materiale in ingresso viene omogeneamente e gradualmente riscaldato ad una temperatura opportuna grazie ad un sistema di resistenze elettriche che circondano la camera. Infine, il materiale viene estruso in uno stato semi liquido tramite un ugello posto sul fondo della camera di liquefazione. Solitamente i macchinari FDM sono caratterizzati da una tipologia di ugello primario e uno secondario da cui rispettivamente vengono stampati il materiale da costruzione per realizzare l'oggetto e il materiale per realizzare eventuali strutture di sostegno.^[42] Queste ultime sono indispensabili per evitare fenomeni indesiderati di afflosciamento o rottura del componente durante la solidificazione, in particolare nel caso di parti del pezzo sporgenti e spesse. Il tipico materiale utilizzato per

questo scopo è il PVA (polivinilacetale) poiché, essendo facilmente solubile in acqua, è possibile rimuovere le strutture di sostegno semplicemente immergendo il pezzo in acqua, senza che siano necessarie successive lavorazioni di finitura o rimozione meccanica di materiale. Il processo di fabbricazione, prima di essere eseguito dal macchinario, è preceduto da tre fasi preparatorie volte ad assicurare la buona riuscita del processo. La prima fase consiste nell'allineamento piattaforma-ugello, necessario per assicurare una distanza costante tra i punti della piattaforma e l'ugello quando esso si muove lungo le direzioni X e Y. Fissata quindi la coordinata Z, la *bulding platform* viene riscaldata ad una temperatura controllata (solitamente corrispondente a circa la metà della temperatura di fusione del polimero stampato) in modo da evitare fenomeni di distorsione, riduzione volumetrica e tensioni residue e assicurare così una temperatura omogenea nel pezzo. Infine, si procede con la preparazione dell'estrusore, sottoponendolo a pulizia e portandolo alla temperatura desiderata. Il riscaldamento di quest'ultimo dovrà essere effettuato in modo da assicurare una temperatura omogenea in tutta la camera e adeguata al polimero da estrarre.^[11] Uno dei rischi di questa tecnologia è quella infatti di avere fenomeni di degradazione indesiderati dovuti a temperature eccessive della camera e a surriscaldamenti localizzati. I polimeri hanno infatti tendenzialmente un basso coefficiente termico; assicurare l'omogeneità delle temperature all'interno della camera potrebbe quindi risultare più complesso rispetto ad altre tipologie di materiali. Ultimate queste fasi, le teste di estrusione depositano sul piano il polimero semiliquido secondo il percorso fornitogli dal software per realizzare, strato dopo strato, l'oggetto e in contemporanea eventuali strutture di supporto (Figura 2.32).

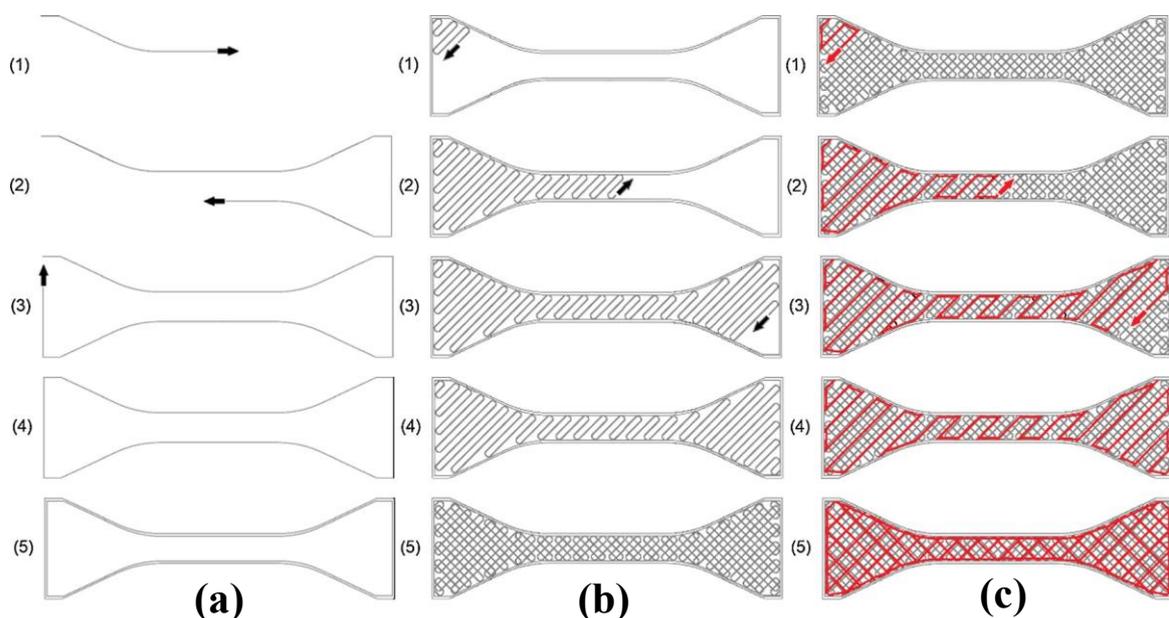


Figura 2.32 Rappresentazione dei passaggi essenziali della deposizione durante il processo FDM: deposizione del contorno (a), riempimento del primo strato (b) e deposizione degli strati successivi (c).^[43]

Le prime zone depositate dal polimero sono quelle che costituiscono il bordo del pezzo nel piano di deposizione, in modo da evitare eventuali fuoriuscite del polimero depositato all'interno. Completato il bordo, si procede con il riempimento della sezione secondo l'architettura definita dall'utente e infine si procede con lo stampaggio dello strato

successivo. Il meccanismo fisico che garantisce, durante il processo, solidità al componente è il fenomeno per il quale i filamenti depositati tendono a legarsi e a compattarsi intimamente l'uno con l'altro per effetto del calore. Si formano dapprima dei colli nei punti di contatto tra i filamenti, dopodiché avvengono fenomeni di diffusione molecolare e randomizzazione delle catene polimeriche dei filamenti (Figura 2.33-a), le quali tendono a formare *entanglements* l'uno con l'altro (Figura 2.33-b). Alla fine, l'interfaccia tende gradualmente a scomparire e i vuoti vengono via via riempiti per effetto della diffusione molecolare (Figura 2.32-c); la struttura del pezzo passerà quindi da una configurazione iniziale discreta e porosa ad una finale continua e omogenea.^[44]

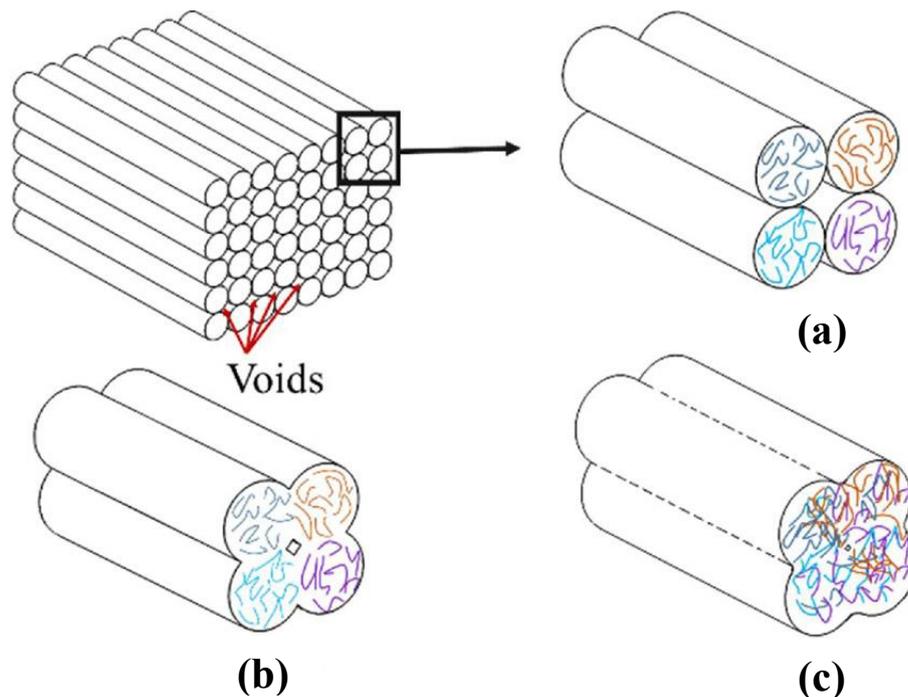


Figura 2.33 Schematizzazione del processo di consolidamento del componente stampato, inseguito alla deposizione del filo: formazione dei primi legami tra i filamenti a contatto (a), formazione e crescita dei colli (b) e diffusione e randomizzazione delle macromolecole (c).^[44]

2.3.2 Parametri di processo

Con un mercato globale in crescita e sempre più competitivo, risulta cruciale sviluppare processi che possano soddisfare in qualità e quantità i bisogni dei clienti e allo stesso tempo assicurare tempi e costi di produzione competitivi. La comprensione di come i parametri di processo interagiscano tra loro e influenzino le caratteristiche del prodotto finale è imprescindibile per ottimizzare il processo FDM e renderlo quindi una tecnologia competitiva e conveniente. Durante il processo, molteplici fattori agiscono sulla costruzione del pezzo influenzandone le caratteristiche meccaniche, la qualità superficiale, l'accuratezza dimensionale ecc. Questi fattori sono principalmente ricondotti al *modello concettuale*, a *fattori ambientali*, alle *proprietà del materiale di base*, alla *Build orientation*, alle *caratteristiche del macchinario* e ai *parametri di fabbricazione* (Figura 2.34).^[45]

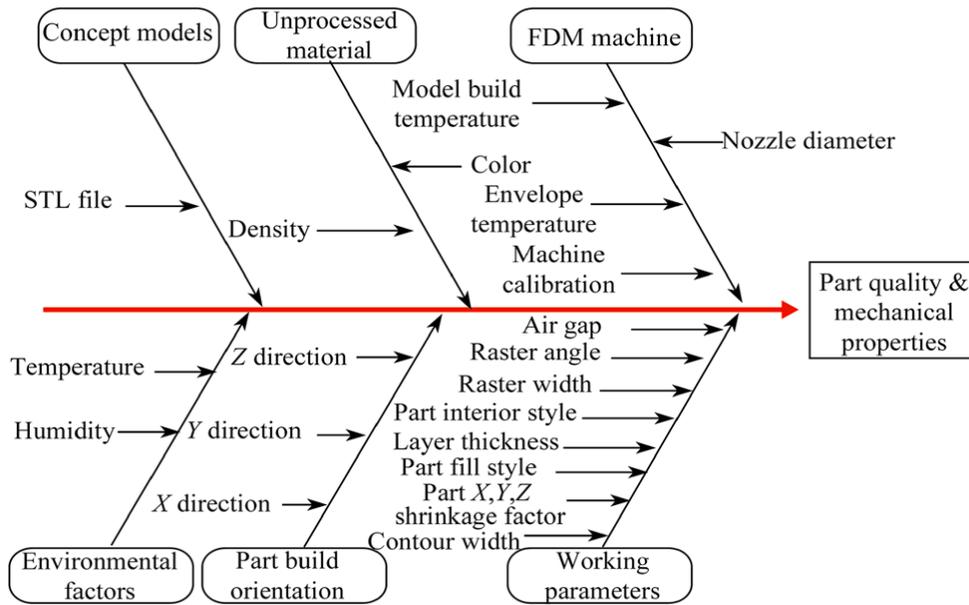


Figura 2.34 Diagramma causa-effetto del processo FDM.^[45]

Tutti questi fattori non sono indipendenti, ma possono agire in concomitanza e influenzarsi a vicenda, rendendo solitamente complicato lo studio e la previsione del comportamento del materiale durante il processo. L'approccio più comune per tenere conto di tutte queste variabili consiste nell'effettuare un numero elevato di prove dove un singolo parametro viene fatto variare prova dopo prova, mentre tutti gli altri parametri sono fissati. In questo modo è possibile raggiungere un giusto compromesso ed ottimizzare quindi il processo. Gli studi sull'ottimizzazione del processo e sulla scelta dei parametri hanno messo in luce che alcuni parametri tendono ad influenzare il processo in maniera significativa rispetto ad altri (Figura 2.35).

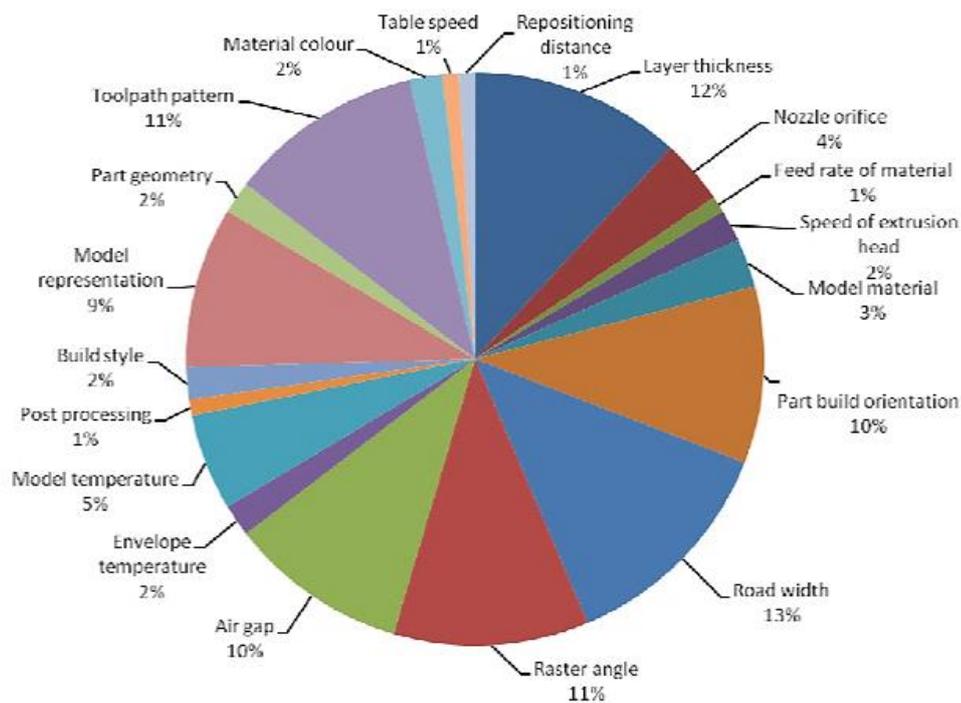


Figura 2.35 Distribuzione dell'influenza dei parametri di processo nel FDM.^[46]

Tra questi, un ruolo importante è sicuramente giocato da i cosiddetti “*working parameter*”; l'utente ha infatti a disposizione molteplici parametri che controllano direttamente la modalità di fabbricazione del pezzo. Tra i *working parameter* di maggiore rilevanza troviamo (Figura 2.36 e 2.37) ^[45]:

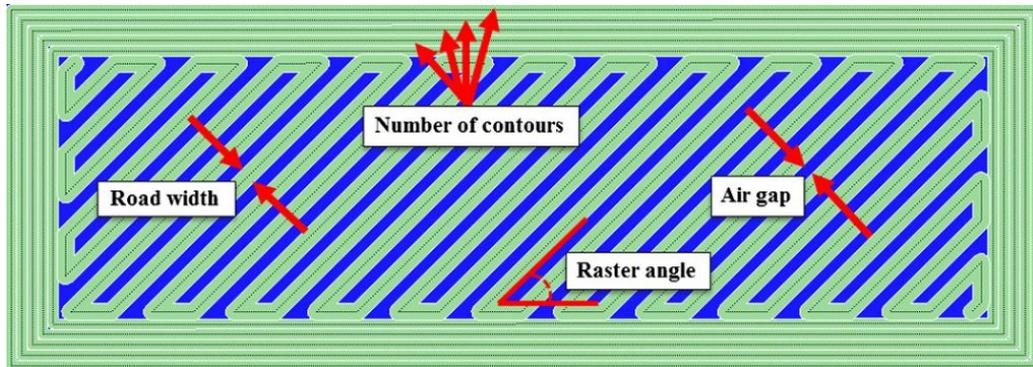


Figura 2.36 Rappresentazione del *road width*, del *number of contours*, dell'*air gap* e dell'*raster angle*.^[45]

1. *Layer thickness*: lo spessore del filo detto anche “*road*” o “*raster*”; esso dipende dalla dimensione dell'ugello e in parte dal materiale;
2. *Raster angle*: l'angolo tra il filo e un'asse di riferimento;
3. *Road o Raster width*: l'ampiezza del filo depositato sul piano; dipende dalla dimensione dell'ugello;
4. *Air gap*: lo spazio vuoto tra una passata e l'altra di filo adiacente. In letteratura si usano talvolta i termini “negativo” per indicare la presenza di un contatto tra i filamenti, altrimenti “positivo” nel caso fossero separati da zone vuote;
5. *Number of contours*: numero di contorni che costituiscono il bordo del singolo strato.

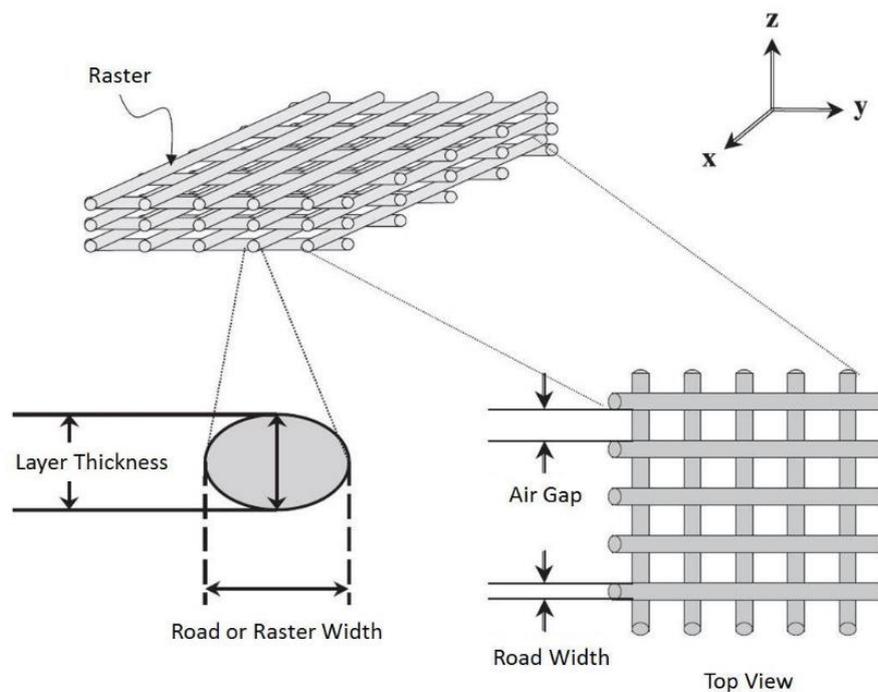


Figura 2.37 Rappresentazione del *layer thickness*, del *road width* e dell'*air gap*.^[47]

Sperimentalmente è stato osservato che la riduzione del *raster width*, dell'*air gap* e del *layer thickness*, causa in tutti i casi un aumento del *building time*, ossia del tempo di fabbricazione del pezzo.^[46] Una riduzione del *road width* comporta riduzioni del *building time* non lineari a causa di cambiamenti di fattori quali l'altezza di estrusione, la velocità di flusso e la velocità della movimentazione della testina di estrusione necessari per modificare il *road width*. Questo rallentamento è causato però soprattutto dall'aumento del numero di passaggi di deposizione: quanto più sono fini i filamenti depositati, maggiore dovrà essere necessariamente il numero di passate per assicurare lo stesso riempimento della sezione.^[46] Anche nel caso dell'*air gap*, quanto più basso è questo parametro, maggiore sarà il *building time* perché, come prima, aumenteranno il numero di filamenti da depositare. *Raster width*, *air gap* e numero di passate influenzano quindi direttamente la densità del pezzo ed è possibile distinguere 3 situazioni a densità crescente che prendono il nome di “*Sparse*”, “*Sparse Double Dense*” e “*Dense*” (Figura 2.38).^[48]

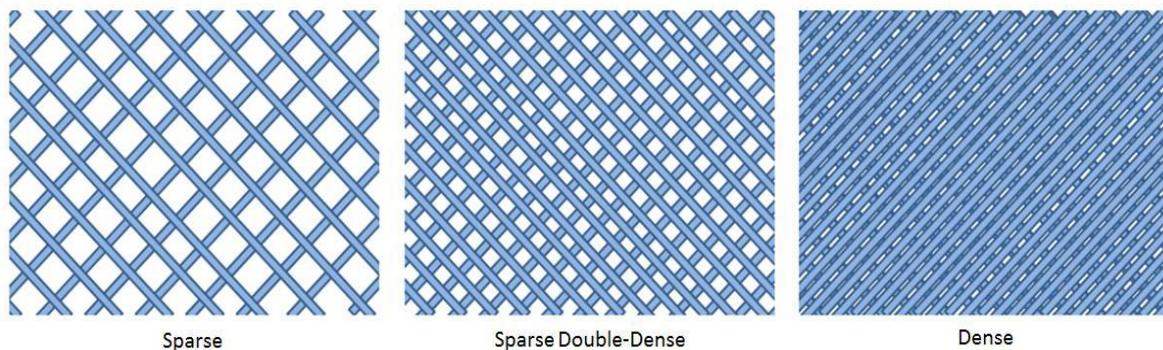


Figura 2.38 Rappresentazione di tre strati a densità crescente.^[48]

Un ultimo fattore ma non meno importante, che influenza il *building time* è il *layer thickness*, la cui riduzione comporta un aumento del *building time*, a causa dell'aumento del numero di strati da depositare (si è osservato che il solo passaggio da uno spessore di 0,254 a 0,178 mm comporta un aumento del *building time* di 12 minuti).^[46]

Il *layer thickness* è un importante parametro per quanto riguarda anche la qualità superficiale e la rugosità. Per ottenere superfici lisce e forme che rispettino quelle del progetto iniziale, sono necessari un numero minimo di strati e quindi un *layer thickness* appropriato. Non ottimizzare il *layer thickness* e il *building time* può quindi condurre ad un difetto tipico delle tecniche di additive noto come “*staircase*”: la superficie descritta dal modello CAD viene riprodotta non efficacemente tramite una serie di scalini, ottenendo quindi una scarsa qualità superficiale (Figura 2.39-a). Ne consegue l'impossibilità di riprodurre superfici complesse quali ad esempio quelle curve (Figura 2.39-b). Nel caso di geometrie più complesse di quelle planari, un giusto compromesso per evitare questi difetti e avere *building time* accettabili, è un approccio definito come “*Adaptive slicing*”. Esso consiste nell'utilizzo di *layer thickness* variabili con la curvatura (di solito si utilizzano strati più sottili nelle zone più curve e viceversa più spesse per quelle più planari).^[49] Il caso appena descritto è quindi un tipico esempio di come l'ottimizzazione dei parametri di processo necessiti di un giusto compromesso delle variabili in gioco, in questo caso tra *building time* e qualità del pezzo.

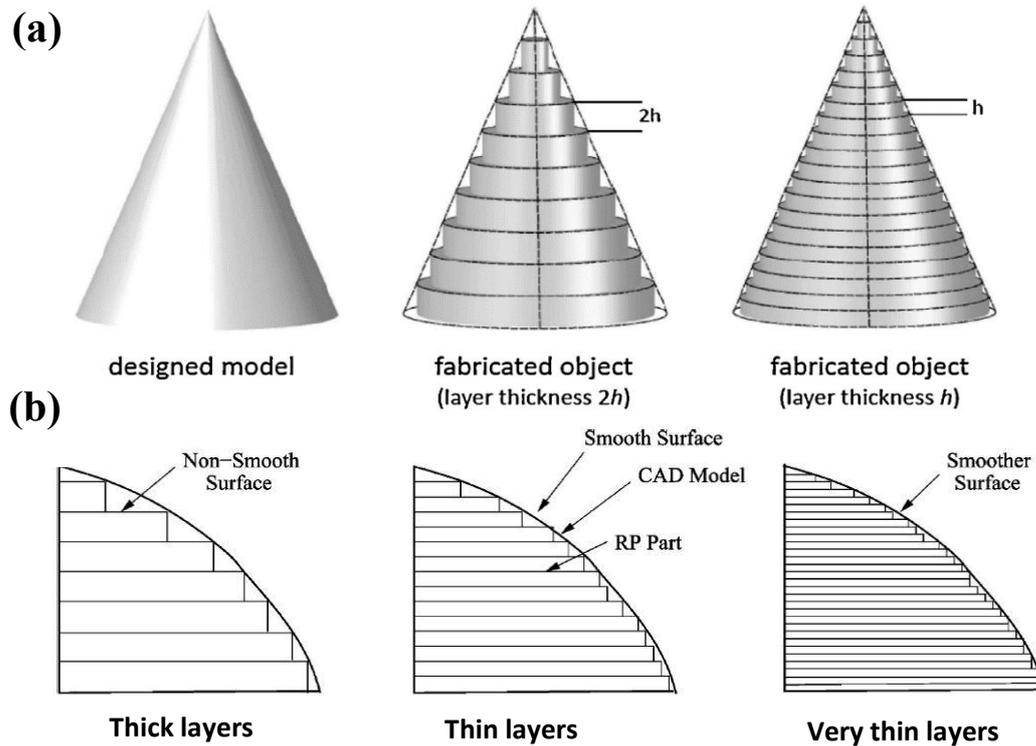


Figura 2.39 Effetto del numero di strati depositati e del *layer thickness* sulla riproducibilità di superfici piane (b) e curve (a).^{[50][49]}

L'effetto di *staircase* può essere tuttavia causato anche dal processo di conversione del file CAD in STL e quindi dalla *tessellation*. L'approssimazione del modello CAD durante la *tessellation* può condurre ad allontanamenti di forma dal modello originale e all'effetto *staircase*, il quale può essere compensato solo correggendo il *layer thickness* e orientando l'oggetto in maniera ottimale durante la fabbricazione.^[51] Si ricorda infine che l'effetto *staircase* può condurre sia ad un eccesso che ad una quantità in difetto rispetto al pezzo progettato in origine (Figura 2.40). Questi difetti non sono sempre risolvibili e quindi talvolta potrebbero essere necessarie operazioni di post-processing.^[52]

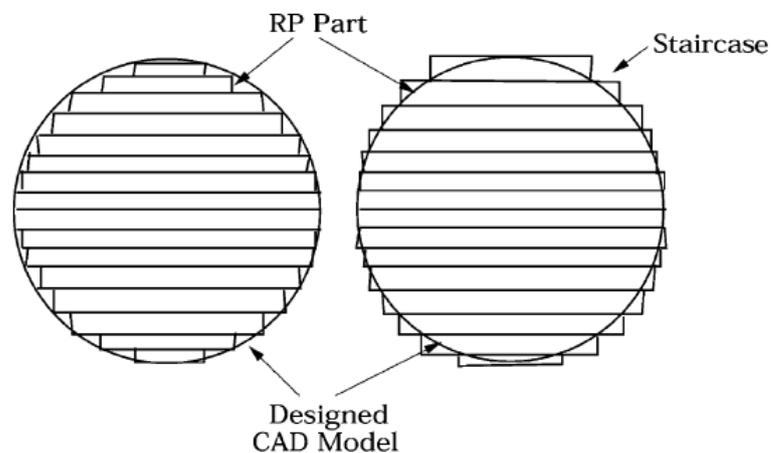


Figura 2.40 Rappresentazione dello *Staircase effect*.^[49]

Oltre ai motivi estetici, qualità superficiale e rugosità influenzano direttamente le proprietà ad usura dell'oggetto. L'aumentare del *layer thickness* riduce inevitabilmente la resistenza ad usura, non solo perché si osserva un aumento della rugosità, ma anche perché un minor numero di strati comporta un numero inferiore di step di rifusione. Nel momento in cui uno strato è depositato, si verifica infatti una rifusione locale dello strato inferiore che favorisce un'unione più solida e intima tra gli strati. L'aumento del numero degli strati comporta la formazione, lungo la direzione di crescita del pezzo, di un maggior numero di solidi legami interfacciali e favorisce la riduzione dei vuoti tra uno strato e l'altro, permettendo di ottenere un pezzo denso e coeso. Il risultato è un prodotto con migliori proprietà meccaniche e un'interfaccia più dura e resistente all'usura. All'aumentare dello spessore degli strati invece, si vanno ad accentuare maggiormente i fenomeni di distorsione termica a discapito dei fenomeni sopra descritti, con una tendenza maggiore alla presenza di vuoti, a legami interfacciali deboli e quindi ad una minor resistenza all'usura.^[53] Anche l'*air gap* e il *raster angle* influenzano la resistenza ad usura. Nel primo caso, tassi di usura minimi possono essere raggiunti all'aumentare dell'*air gap*. Ciò si può spiegare perché la maggiore distanza tra i filamenti comporta una rimozione di materiale inferiore inseguito a sfregamento (Figura 2.41). Se accompagnato da uno *layer thickness* sufficientemente sottile, l'utilizzo di *air gap* elevati non comporta problemi come vuoti o peggioramento delle proprietà meccaniche perché il materiale fuso depositato può fluire e riempire gli spazi vuoti tra un filamento e quello dello strato inferiore.^[53]

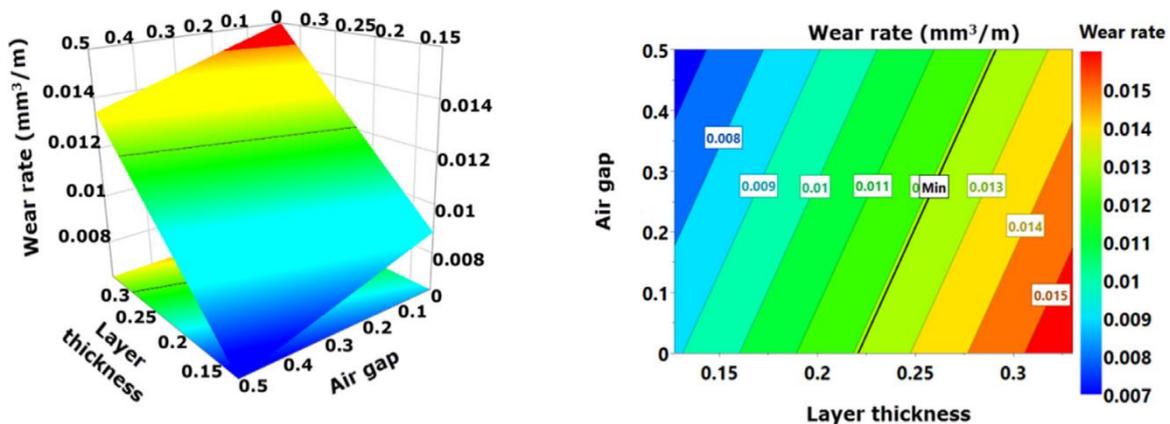


Figura 2.41 Dipendenza della velocità di usura dal *layer thickness* e dall'*air gap*.^[53]

Per quanto riguarda invece il *raster angle*, per valori vicini a 90° la resistenza ad usura è migliore rispetto al caso di valori vicini a 0° . Questo si spiega perché, per *raster angle* di 90° , la lunghezza dei tratti di filamento soggetti all'azione di usura sono più corti e sono paralleli alla superficie di abrasione. Nell'altro caso invece, i filamenti e le catene molecolari al suo interno, sono orientate a 0° rispetto alla superficie di abrasione e, diversamente dal primo caso, inseguito ad un'azione abrasiva esterna possono verificarsi scorrimenti o rottura delle catene (Figura 2.42). Questi fenomeni causano per effetto dell'attrito tra le catene, riscaldamenti locali e innalzamento delle temperature superficiali che inevitabilmente riducono la resistenza a usura.^[53]

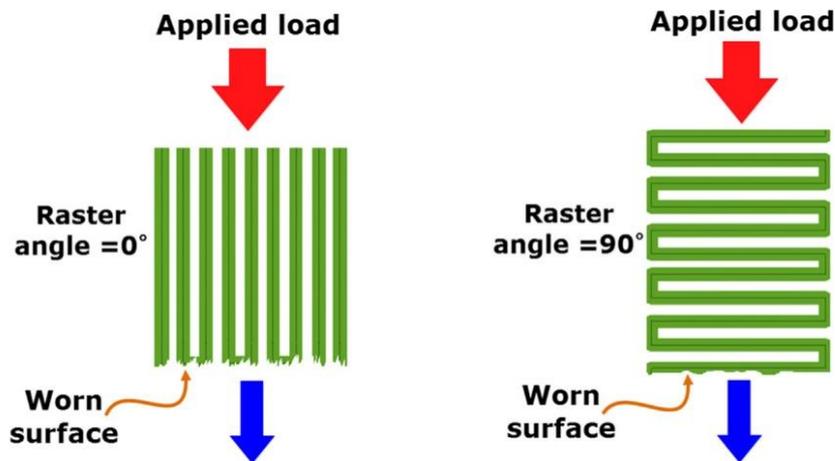


Figura 2.42 Effetto del *raster angle* sulla resistenza ad usura.^[53]

In una tecnologia come l'FDM che realizza pezzi tramite la deposizione di fili, le modalità con cui è possibile costruire lo stesso pezzo sono molteplici, quindi il risultato finale in termini di performance meccaniche, qualità superficiale e altre caratteristiche possono essere molto differenti. È importante quindi tener presente il ruolo di grande rilevanza che il *raster angle* e la *building orientation* ricoprono contemporaneamente per il raggiungimento degli standard meccanici e qualitativi prefissati. Per *building orientation* si intende come il pezzo è posizionato sulla piattaforma durante il processo e quindi la modalità con cui viene costruito in riferimento ai tre assi X, Y, Z (Figura 2.43). Solitamente, per distinguere le diverse combinazioni con le quali uno stesso pezzo può essere costruito, si utilizza una coppia di lettere tra X, Y, Z. Rifacendoci al riferimento mostrato in figura 2.43 per la fabbricazione di provini per test di trazione, la prima lettera identifica la direzione parallela all'asse del provino. Al secondo posto si pone l'asse del riferimento cartesiano che insieme al primo formano il piano in cui è contenuto il provino.

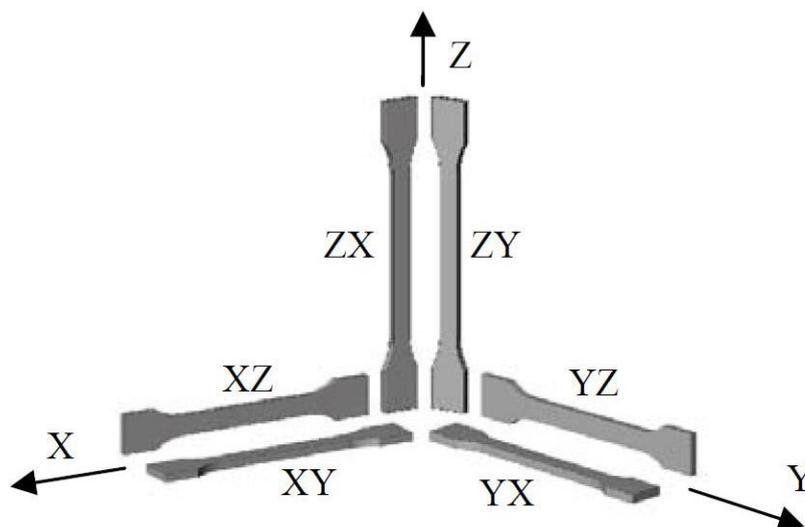


Figura 2.43 Disposizione dei provini nello spazio in funzione dell'orientazione dell'asse del provino rispetto alla direzione di crescita

Insieme al *raster angle* (Figura 2.44), che di fatto definisce l'architettura di riempimento dei pezzi, è possibile ottenere componenti che possono differire molto sia nel comportamento

(anisotropia, isotropia, modalità di frattura ecc.) che nelle proprietà meccaniche (modulo elastico, allungamento a frattura, sforzo di rottura ecc.).

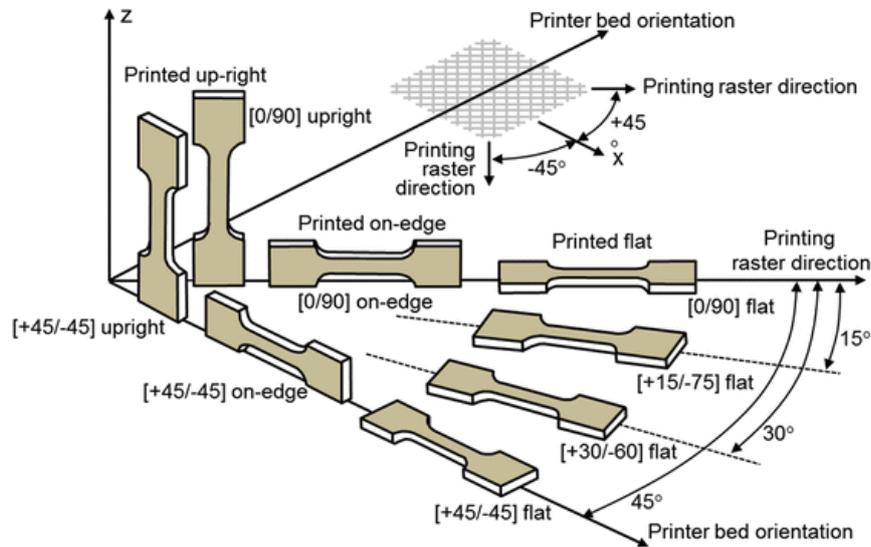


Figura 2.44 Rappresentazione delle orientazioni di crescita (flat, on edge, up-right).^[54]

Per quanto riguarda l'architettura di riempimento del pezzo, il progettista può scegliere sezione per sezione come far variare il *raster angle* per valori tra 0 e 90° (Figura 2.45). Una scelta comune è quella per esempio di alternare delle sezioni con valori del *raster angle* di +45° e -45° per impartire un comportamento anisotropo nel pezzo.^[48] Per dare un'idea dei possibili effetti della variazione del *raster angle* per una fissata *build orientation*, si pensi ad un provino XY con un *raster angle* di 0° e 90°. Questo risulterà più performante durante una prova di trazione rispetto allo stesso provino XY costruito con un *raster angle* di +45° e -45°; nel primo caso infatti i filamenti sono paralleli alla direzione dello sforzo di trazione e hanno maggiore capacità di allungarsi prima della rottura.

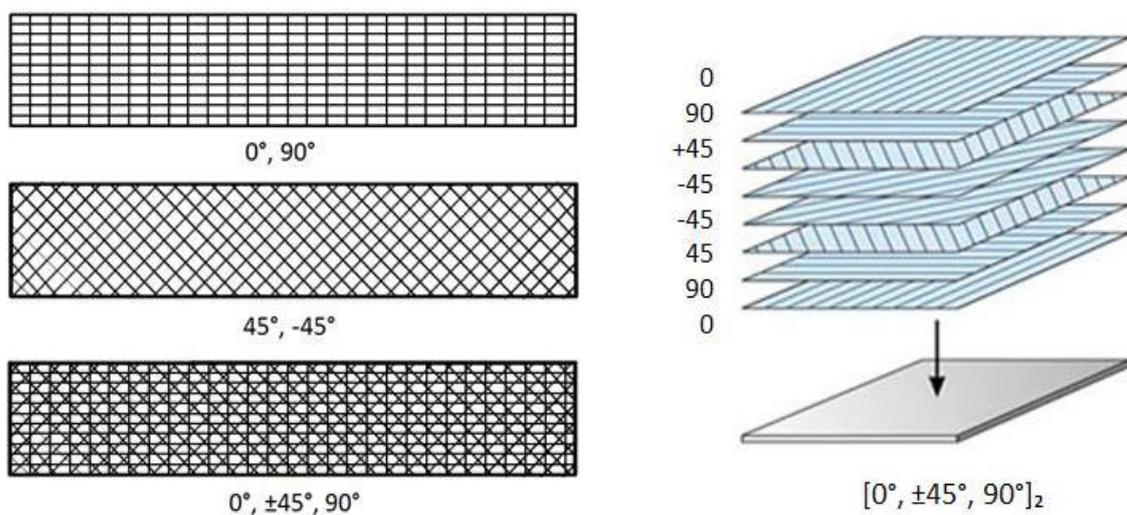


Figura 2.45 Rappresentazione di diverse architetture di riempimento alternando strati con diverso valore di raster angle.^[48]

Il *raster angle* infine, influenza la tipologia della superficie di frattura del componente, la quale avverrà lungo l'interfaccia tra una sezione e l'altra del pezzo o per rottura dei filamenti stessi (tipico caso di un *raster angle* uguale a 0° rispetto alla direzione dello sforzo applicato) (Figura 2.46).^[42]

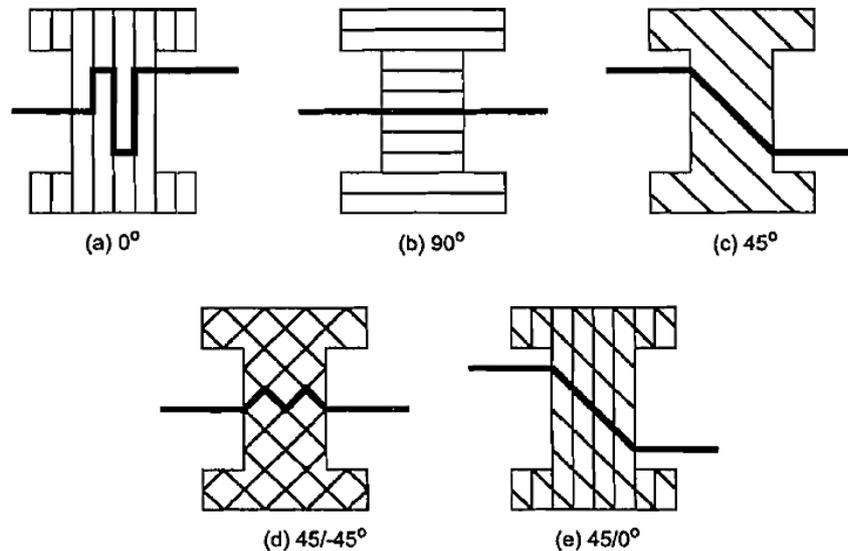


Figura 2.46 Tipologie di frattura in base all'architettura di riempimento e ai valore di *raster angle*.^[42]

2.3.3 Materiali commercializzati per FDM

Come già precedentemente accennato, i materiali processati per FDM sono sotto forma di filo e conservati all'interno di apposite bobine. Gli unici materiali processabili tramite FDM inoltre, sono solo i polimeri termoplastici. L'ABS, il PLA e le poliammidi sono tra i materiali standard più diffusi, ma l'ABS ricopre sicuramente un posto di rilievo. Esso è un copolimero a blocchi costituito da stirene, acrilonitrile e butadiene. Variando le quantità relative dei suoi componenti è possibile modificare le proprietà del pezzo: è possibile infatti aumentare la lavorabilità agendo sulla quantità di stirene, intervenire sulla resistenza termica e chimica tramite l'acrilonitrile e modificare la tenacità e la resilienza (anche a basse T) variando la quantità di butadiene. L'ABS (Figura 2.49-a) spicca per avere una buona velocità di solidificazione (molto utile per il processo FDM), durabilità, buona finitura superficiale ed è adatto per creare oggetti leggeri e rigidi. Esso però non è biodegradabile e degrada alla luce solare emettendo gas tossici.^[27] Stratasy, leader mondiale nel settore delle stampanti 3D, commercializza diverse tipologie di ABS:

1. *ABS-M30*: più resistente del 25-75% rispetto all'ABS standard, è anche più durevole e garantisce finiture superficiali migliori. Visivamente è opaco ed è disponibile in diverse varianti di colore (Figura 2.47-a);^[55]
2. *ABS-M30i*: concepito per fabbricare oggetti che possono andare a contatto con la pelle, alimenti e attrezzature mediche. I principali vantaggi sono la resistenza meccanica e la facilità di sterilizzazione (Figura 2.47-b);^[56]

3. *ABSi*: ottime proprietà di traslucenza unite ad una buona resistenza meccanica. Per lo più utilizzato per i fanali delle automobili (Figura 2.47-c).^[56]

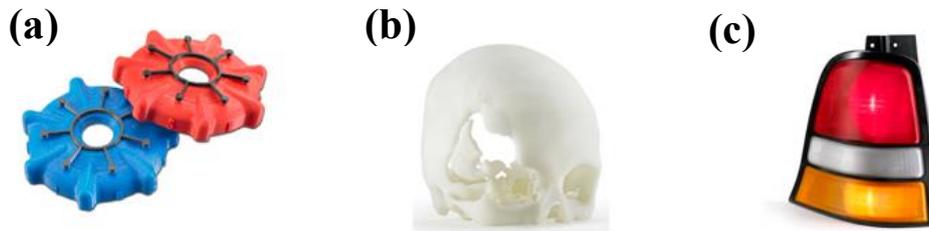


Figura 2.47 Esempi di applicazioni dell'ABS-M30 (a), ABS-M30i (b) e ABSi (c).^[56]

Altri materiali interessanti, commercializzati da Stratasys e stampati per FDM, sono il PC (policarbonato) (Figura 2.49-b) e l'ULTEM (nome commerciale della polietereimide):

1. *PC*: mostra eccellenti proprietà meccaniche e resistenza al calore. Si distingue inoltre per buona durabilità e accuratezza dimensionale;^[56]
2. *PC-ISO*: Materiale biocompatibile adatto per applicazioni mediche, farmaceutiche e packaging di alimenti, inoltre è facilmente sterilizzabile. Rispetto all' ABS-M30i, dimostra valori maggiori di resistenza a trazione, flessione e resistenza termica maggiori per valori che oscillano tra il 33 a il 59 % (Figura 2.48-a);^[56]
3. *PC-ABS*: L'unione di PC e ABS conduce ad un materiale con le proprietà meccaniche a rottura e impatto e proprietà termiche superiori del PC unite alla resistenza a flessione e la definizione dei dettagli dell'ABS (Figura 2.48-b).^[56]
4. *ULTEM* 9085*: Caratterizzato da elevata resistenza alla deformazione e al calore grazie alla stabilità dei suoi legami imidici. Inoltre è un buon isolante elettrico (Figura 2.48-c).^[56]



Figura 2.48 Esempi di applicazioni del PC-ISO (a), PC-ABS (b), ULTEM* 9085 (c).^[56]

Anche gli elastomeri termoplastici (TPE) (Figura 2.49-c) disponibili e vengono utilizzati per applicazioni funzionali quali la produzione di attrezzature sportive, plantari ortopedici, ecc. Essi sono copolimeri a blocchi con minimo due tipologie di blocchi che possono favorire la resistenza meccanica (ad esempio, PA) e la flessibilità dell'elastomero (ad es. Polietere). Variando il numero di blocchi, si può prediligere un comportamento meccanico piuttosto che un altro.^[28] L'ultima categoria, ma non meno importante, tra i materiali

commercializzabili per FDM sono quelli compositi. Molti studi infatti si sono concentrati sullo sviluppo di materiali in matrice termoplastica rinforzata con particelle, fibre corte o riempitivi di vetro (*Glass*)^[57], carbonio (*Windform, Carbon PA*), legno (*Laywood*)^[57], sabbia (*Laybrick Sandstone*)^[57] e altri. In questo lavoro di tesi, ci si è soffermati sulla caratterizzazione termica, microstrutturale e meccanica, di due tipologie di campioni, entrambi ottenuti per FDM: il primo costituito da una matrice poliammidica rinforzata con fibre di carbonio (nome commerciale *Carbon PA*) e l'altro composto da un elastomero termoelastico (nome commerciale *Flex*), entrambi fabbricati dall'azienda Roboze.



Figura 2.49 Schede riassuntive riguardo le prestazioni, i pro e i contro del ABS (a), del PC (b) e dei TPE (b).^[58]

3. Materiali e metodi

3.1 Materiali analizzati

Nel presente lavoro di tesi, sono stati studiati diversi materiali ottenuti mediante SLS o FDM, al fine di analizzare e confrontare il loro comportamento meccanico, microstrutturale e termico. Nell'ambito della tecnologia SLS, sono stati caratterizzati due materiali compositi (Windform[®] XT 2.0 e il Windform[®] SP), entrambi costituiti da poliammidi e rinforzati con fibre di carbonio in diversa percentuale. Nell'ambito della tecnologia FDM, sono stati studiati invece un composito costituito da una matrice poliammidica rinforzata con fibre di carbonio (nome commerciale, Carbon PA) e un polimero termoelastico (nome commerciale, Flex).

3.1.1 Windform[®] XT 2.0

Il Windform[®] XT 2.0 è un materiale composito (PA12 caricato con fibre di carbonio) realizzato dall'azienda CRP tramite SLS. Oltre alla natura della matrice poliammidica, il Windform[®] XT 2.0 si distingue dal Windform[®] SP per una percentuale maggiore di fibre di carbonio. L'azienda CRP, presenta il Windform[®] XT 2.0 come un materiale adatto per l'ottenimento di prototipi accurati, affidabili e durevoli ma anche per applicazioni funzionali in diversi settori quali motorsport (particolari aerodinamici per F1 e IndyCar, coperchi degli alternatori e parti posteriori come il musetto mostrato in figura 3.1), automotive (condotti di raffreddamento, specchietti, cover per fanali) e aerospaziale (strutture UAV, piccoli satelliti e componenti per veicoli spaziali). In tabella 3.1, sono riportate le principali proprietà del Windform[®] XT 2.0 indicate dalla scheda tecnica. Quest'ultima tuttavia, non riporta quale sia la direzione di crescita di riferimento utilizzata per calcolare sperimentalmente le proprietà meccaniche. Si presuppone quindi che i valori sperimentali riportati si riferiscano all'orientazione più performante.



Figura 3.1 Musetto di Energica Eva realizzato in 3D printing utilizzato per la pre-serie.

Tabella 3.1 Caratteristiche del Windform® XT 2.0 riportate dalla scheda tecnica.

Windform® XT 2.0	
<i>Proprietà meccaniche</i>	UNI EN ISO 527-1
Resistenza a trazione	83,84 MPa
Modulo elastico a trazione	8928,20 MPa
Allungamento a rottura	3,8 %
<i>Proprietà termiche</i>	ISO 11357-2
Temperatura di fusione	179,30 °C
<i>Proprietà generali</i>	
Densità (20°C)	1,097 g/cc
Colore	Nero

3.1.2 Windform® SP

Il Windform® SP è un materiale composito (PA11 caricato con fibre di carbonio) realizzato dall'azienda CRP tramite SLS. Come riportato dalla scheda tecnica, il Windform® SP si distingue per la sua buona resistenza al danneggiamento, agli urti, alle vibrazioni e per la sua deformazione a rottura. A questi si aggiungono inoltre una buona resistenza all'assorbimento di liquidi ed umidità, elevati valori di allungamento a rottura e di resilienza ed elevate proprietà termiche e resistenza alle alte temperature. Anche in questo caso, il materiale trova applicazioni nella realizzazione di prototipi o può essere utilizzato per applicazioni funzionali principalmente nei settori motorsport, aereo spaziale per componentistiche UAV e UAS e automotive per componenti sotto cofano, collettori d'aspirazione (Figura 3.2) ecc. In tabella 3.2, sono indicate le principali proprietà del Windform® SP riportate dalla scheda tecnica. Come nel caso del Windform® XT 2.0, anche qui non è nota l'orientazione di riferimento e per questo si presuppone si riferiscano all'orientazione più performante.

**Figura 3.2** Prototipo funzionale di collettore d'aspirazione bicilindrico per automotive.

Tabella 3.2 Caratteristiche del Windform® SP riportate dalla scheda tecnica.

Windform® SP	
<i>Proprietà meccaniche</i>	UNI EN ISO 527-1
Resistenza a trazione	76,10 MPa
Modulo elastico a trazione	6219,60 MPa
Allungamento a rottura	11,38 %
<i>Proprietà termiche</i>	ISO 11357-2
Temperatura di fusione	193,30 °C
<i>Proprietà generali</i>	
Densità (20°C)	1,106 g/cc
Colore	Nero

3.1.3 Carbon PA

Il Carbon PA è un materiale composito costituito da una matrice poliammidica rinforzata con fibre di carbonio, fornito dall'azienda Roboze. La scheda tecnica riporta che il contenuto di fibre di carbonio è pari al 20% e descrive il Carbon PA come un materiale antifiama, durevole, caratterizzato da un'alta resistenza e alto modulo elastico. Roboze promuove l'utilizzo di questo materiale come una scelta ecosostenibile, grazie alla possibilità di ridurre i pesi e i consumi di carburante dei mezzi di trasporto, tramite la sostituzione delle parti in metallo con il Carbon PA. Le possibili applicazioni del Carbon PA sono molto numerose e spaziano dai settori automobilistico (componenti sottocofano, collettori di aspirazione d'aria, componenti strutturali, parti di motori elettrici come mostrato in figura 3.3 ecc), industriale, aerospaziale fino al settore dei beni di consumo e a quello sportivo. In tabella 3.3, sono riportate le principali proprietà del Carbon PA, indicate dalla scheda tecnica, considerando le orientazioni XZ e XY.

**Figura 3.3** Parte di un motore elettrico.

Tabella 3.3 Caratteristiche del Carbon PA riportate dalla scheda tecnica.

Carbon PA		
<i>Proprietà meccaniche</i>	ASTM D638	
Orientazione	XZ	XY
Resistenza a trazione	98 MPa	94 MPa
Modulo elastico a trazione	7,85 GPa	6,4 GPa
Allungamento a rottura	/	/
Infill density	75%	75%
<i>Proprietà termiche</i>	ASTM D648	
Heat deflection temperature	120° C	
<i>Proprietà generali</i>		
Densità	1,07 g/cm ³	
Colore	Nero	

3.1.4 Flex

Il Flex è un elastomero termoplastico (TPE), completamente amorfo, che unisce ai vantaggi dei termoplastici la caratteristica elasticità delle gomme. Il suo utilizzo è indicato soprattutto in quelle circostanze in cui le proprietà degli elastomeri convenzionali non sono sufficienti per soddisfare le performance richieste dalla specifica applicazione. La scheda tecnica descrive il Flex come un materiale dall'elevata resistenza all'abrasione, all'usura, alla lacerazione ed in possesso di buone capacità di tenuta ad alti carichi di pressione. A questi si aggiungono una resistenza meccanica maggiore rispetto ai classici elastomeri, riciclabilità e un'ottima combinazione di proprietà chimico-fisiche. Il Flex può essere infatti utilizzato per applicazioni che prevedono il contatto diretto del componente con diverse sostanze chimiche (grassi ed oli minerali, oli idraulici, oli e grassi siliconici, fluidi idraulici non infiammabili e idrocarburi alifatici) senza che esso subisca danneggiamenti. Da un punto di vista delle proprietà termiche invece, il Flex può essere utilizzato in intervalli di temperatura compresi tra -40°C e 100°C. Questo materiale è tipicamente utilizzato nel settore delle tenute e per applicazioni oleodinamiche quali guarnizioni per pistone o per stelo (Figura 3.4), raschiatori ecc.^[60] In tabella 3.4, sono riportate le principali proprietà del Flex, indicate dalla scheda tecnica, considerando le orientazioni XZ e XY.



Figura 3.1 Guarnizione in Flex.

Tabella 3.4 Caratteristiche del Flex riportate dalla scheda tecnica.

Flex		
<i>Proprietà meccaniche</i>	ASTM D638	
Orientazione	XZ	XY
Resistenza a trazione	40 MPa	37 MPa
Modulo elastico a trazione	25 MPa	23 MPa
Allungamento a rottura	720%	720%
Infill density	100%	100%
<i>Proprietà termiche</i>	ISO 11357-2, ASTM D648	
Temperatura di transizione vetrosa	-25 °C	
Heat Deflection Temperature	49° C	
<i>Proprietà generali</i>		
Densità	1,22 g/cm ³	
Colore	Bianco	

3.2 Provini per la caratterizzazione meccanica

I materiali che sono stati oggetto di studio in questo lavoro di tesi, sono stati caratterizzati meccanicamente tramite prove di trazione statiche e di trazione ad alta velocità. Sono stati stampati provini ad osso di cane di diverse dimensioni: per le prove di trazione statiche sono state seguite le indicazioni riportate nella norma ISO 527/1A, mentre per le prove ad alta velocità sono stati stampati provini secondo una norma interna FCA. Nelle figure 3.5 e 3.6 e nelle tabelle 3.5 e 3.6 sono riportate le caratteristiche geometriche dei provini, previsti dalle norme.

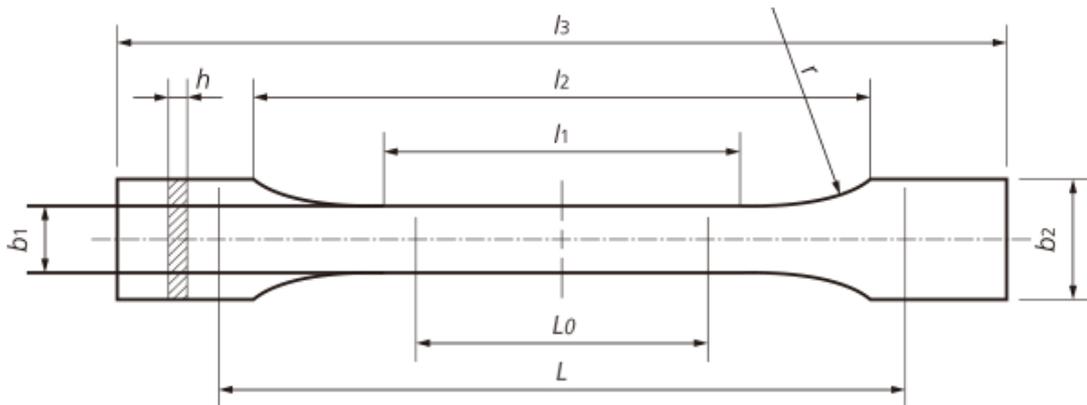


Figura 3.2 Provino ISO 527/1A.

Tabella 3.5 Dimensioni provino ISO 52/1A per prove di trazione statiche.

<i>ISO 527/1A Specimen type (dimension in mm)</i>		
t ₃	Overall length	170
t ₁	Length of narrow parallel-sided portions	80±2
r	Radius	24±1
t ₂	Distance between broad parallel-sided portions	109,3±3,2
b ₂	Width at ends	20,0±0,2
b ₁	Width at narrow portion	10,0±0,2
l ₁	Preferred thickness	4,0±0,2
L ₀	Gauge length (preferred)	75,0±0,5
	Gauge length	50,0±0,5
L	Initial distance between grips	115±1

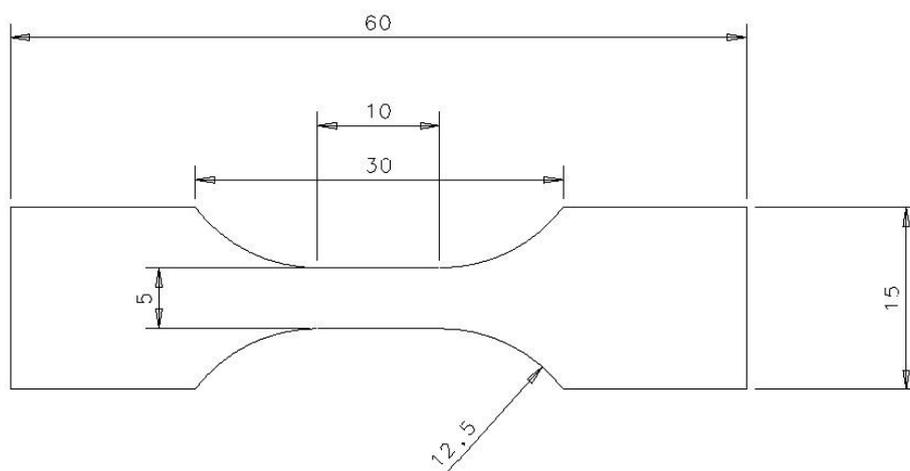


Figura 3.3 Provino per prove di trazione ad alta velocità.

Tabella 3.6 Dimensioni provino per prove di trazione ad alta velocità.

<i>Specimen type (dimension in mm)</i>		
t ₃	Overall length	60
t ₁	Length of narrow parallel-sided portions	10
r	Radius	12.5
t ₂	Distance between broad parallel-sided portions	30
b ₂	Width at ends	15
b ₁	Width at narrow portion	5
l ₁	Preferred thickness	3

3.2.1 Provini SLS

Nel presente lavoro di tesi sono stati caratterizzati due materiali fabbricati per SLS: Windform® XT 2.0 e Windform® SP; entrambi sono stati stampati dall'azienda CRP secondo diverse orientazioni del provino (XY, YX e ZX). I provini XY sono stati realizzati trattando con il laser strati di polvere giacenti sul piano XY e ottenendo provini con l'asse orientato parallelamente alla direzione X; gli strati successivi sono sovrapposti nella direzione Z. I provini YX presentano gli strati nel piano YX, l'asse parallelo alla direzione Y e gli strati successivi sono sovrapposti nella direzione Z. I provini ZX presentano gli strati nel piano XY, l'asse parallelo alla direzione Z che è anche la direzione di accrescimento (perpendicolare alla successione di strati di polvere).

3.2.2 Provini FDM

I parametri di processo utilizzati per la fabbricazione mediante tecnologia FDM dei provini in Carbon PA e Flex, sono stati forniti dall'azienda Roboze e riportati rispettivamente nelle tabelle 3.7 e 3.8. In entrambi i casi, si può osservare che l'architettura di riempimento dei provini è stata 45°/-45° e che lo spessore dello strato di polvere è il medesimo per entrambi i materiali. A distinguere i due processi sono principalmente la temperatura e la velocità di stampa.

Tabella 3.7 Parametri di stampa provini Carbon PA.

<i>Parametri di stampa del Carbon PA</i>	
Temperatura di estrusione	300 °C
Temperatura piatto	45 °C
Velocità stampa	3000 mm/min
Spessore dello strato	0.200 mm
Infill	45°/-45°

Tabella 3.8 Parametri di stampa provini Flex.

<i>Parametri di stampa del Flex</i>	
Temperatura di estrusione	235 °C
Temperatura piatto	25 °C
Velocità stampa	2100 mm/min
Spessore dello strato	0.200 mm
Infill	+45/-45

3.2.1.1 Effetti dell'orientazione di crescita sull'architettura del provino

Roboze ha realizzato diversi provini in Carbon PA e Flex mediante tecnologia FDM: sono state selezionate tre differenti orientazioni, rispettivamente XY, XZ e ZX, come riportato in figura 3.7; in tutti i casi, l'architettura di riempimento è stata +45°/-45°. Nel presente lavoro di tesi, è stato studiato l'effetto dell'orientazione delle fibre sulle proprietà meccaniche dei provini realizzati in Carbon PA. Tale valutazione è stata condotta a partire dalla sezione di un provino con geometria ad osso di cane facendo diverse considerazioni e ipotesi sulla possibile distribuzione delle fibre rispetto al piano considerato. L'orientazione di tali fibre è una diretta conseguenza sia dell'orientazione del componente rispetto alla direzione di crescita che dell'architettura di riempimento. Per questo motivo risulta importante soffermarsi su come l'orientazione del provino influenzi sull'architettura interna del provino stesso durante il processo di fabbricazione.

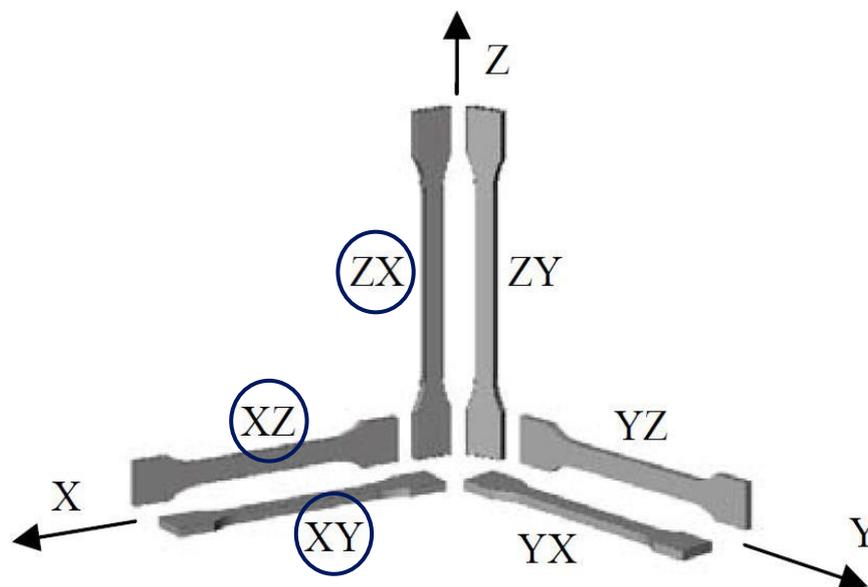


Figura 3.4 Disposizione dei provini nello spazio in funzione dell'orientazione dell'asse del provino rispetto alla direzione di crescita. In blu, sono cerchiati le orientazioni considerate per la stampa dei provini realizzati tramite FDM.

La stampa dei provini FDM prevede che in tutte e tre le direzioni di crescita, l'estrusore depositi uno strato di materiale definendo dapprima il contorno (rappresentato in giallo)

procedendo poi al suo riempimento secondo l'architettura di riempimento predefinita (rappresentato in viola). Tale procedura è indipendente dell'orientazione dei campioni. L'orientazione tuttavia, influenza direttamente il rapporto tra l'estensione della zona del contorno e quella del riempimento. Lo stampaggio nell'orientazione XY per esempio implica il più basso rapporto contorno/riempimento tra le direzioni di crescita considerate. In questa direzione infatti, il bordo risiede solo nelle zone laterali del provino, come è possibile osservare nelle figure 3.8 e 3.9.

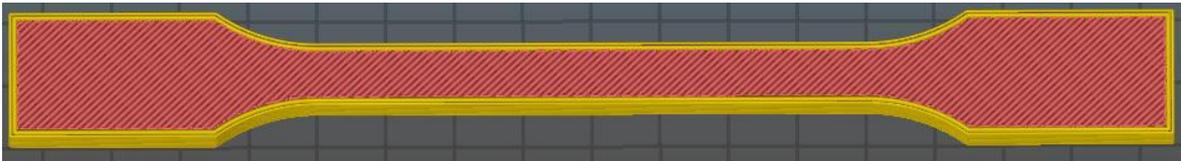


Figura 3.5 Vista frontale del provino XY.^[59]



Figura 3.6 Vista laterale del provino XY.^[59]

Nella direzione XZ, il rapporto è decisamente più elevato; il processo di stampaggio in questa orientazione implica che la zona del contorno sia estesa a tutto il provino tranne nelle zone laterali (Figura 3.10 e 3.11), ad eccezione della zona di raccordo tra la testa e il tratto utile. Infine, nella direzione ZX, si osserva il maggior valore di tale rapporto, in quanto la zona di contorno è estesa a tutto il provino (Figura 3.12-a e 3.12-b), tranne sui lati perpendicolari all'asse Z delle due teste del provino. È da notare infine che tanto più è grande tale rapporto, maggiore è il numero di strati da depositare e minore è la lunghezza dei filamenti nella zona di riempimento.

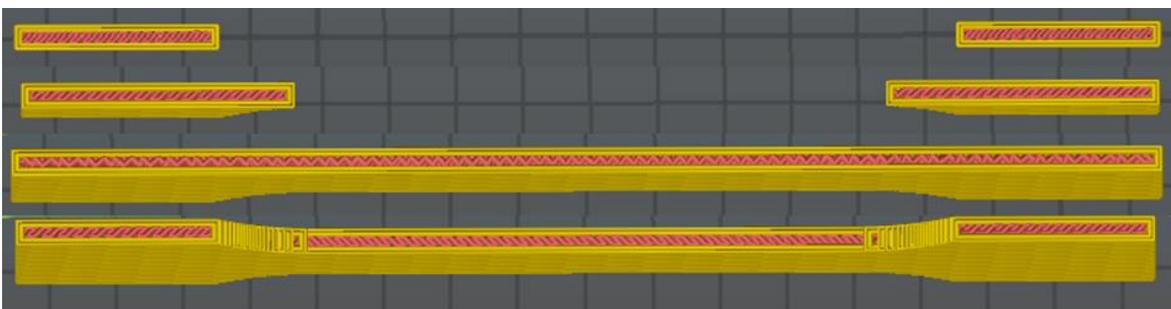


Figura 3.7 Vista frontale di diverse sezioni del provino XZ.^[59]

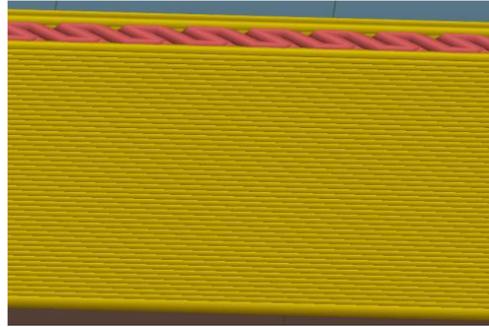


Figura 3.8 Vista laterale del provino XZ.^[59]

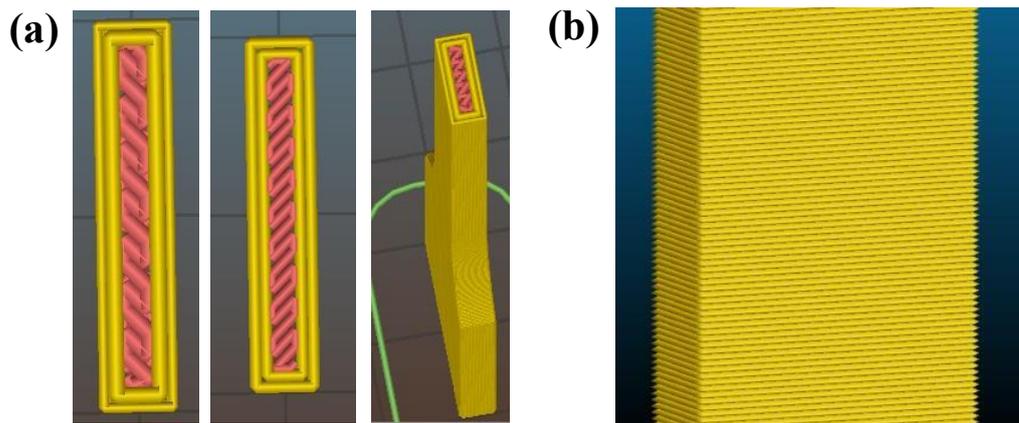


Figura 3.9 Vista frontale di diverse sezioni (a) e vista laterale del provino ZX (b).^[59]

3.3 Strumenti e metodi di caratterizzazione

La caratterizzazione dei provini realizzati mediante SLS e FDM, è stata eseguita tramite 3 tipologie di analisi: *termica*, *microstrutturale* e *meccanica*. L'analisi termica è stata condotta tramite prove di calorimetria differenziale a scansione (DSC) per identificare cambiamenti di stato durante il riscaldamento e raffreddamento e tramite prove di termogravimetria (TGA) per identificare la variazione di peso del materiale in funzione della temperatura. Analisi microstrutturali sono state effettuate invece tramite microscopio ottico, stereoscopio e SEM per analizzare le fibre, i difetti (quali porosità presenti nel materiale) e sezioni di frattura. Infine, l'analisi meccanica è stata condotta tramite prove di trazione statiche a diverse temperature e prove di trazione dinamiche. Dall'analisi delle curve sforzo-deformazione, si sono ottenute informazioni relative alla *resistenza a rottura*, al *modulo elastico* e all'*allungamento a rottura* dei provini sottoposti a diverse condizioni di sollecitazione.

3.3.1 Caratterizzazione termica

Prove di termogravimetria (TGA) e Calometria differenziale a scansione (DSC), sono state eseguite su tutte le tipologie di campioni. La TGA è stata effettuata per ottenere informazioni sulle quantità percentuali di materiale residuo in seguito a degradazione termica e/o ossidativa; i test DSC hanno consentito di ottenere informazioni chimiche sulla natura

chimica della matrice poliammidica o elastomerica dei campioni. Nel caso specifico dei campioni fabbricati per SLS, la DSC è stata utilizzata per ottenere informazioni anche sulla finestra di sinterizzabilità dei due materiali caratterizzati

3.3.1.1 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

L'analisi calorimetrica è stata eseguita con un calorimetro *Pyris 1* della Perkin Elmer interfacciato con il software di analisi e elaborazione dei tracciati *Pyris Manager*. Durante un'analisi di questo tipo, un riferimento e il campione, vengono riscaldati in due celle distinte, all'interno di crogioli di alluminio. Mentre il riferimento è un materiale termicamente inerte, il campione può subire trasformazioni di fase di natura endotermica o esotermica, al riscaldamento o al raffreddamento, che il macchinario registra. Il circuito rileva le variazioni di temperatura tra il riferimento e il campione e compensa questa differenza aumentando o diminuendo la potenza fornita alla cella del campione, in modo che la temperatura del riferimento e del campione rimangano uguale. Prima di eseguire l'analisi, è stata condotta una misura del "bianco", effettuando un'analisi DSC senza il campione. L'analisi DSC è stata effettuata in flusso di argon (30 mL/min), con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min e fino a temperature massime di circa 250 °C, in modo da evitare la degradazione del materiale in esame. Per ogni campione, l'analisi è stata effettuata due volte, in modo che il primo riscaldamento elimini la presenza di eventuali tensioni residue nel campione. Inoltre, nel caso dei materiali stampati mediante SLS, è stato registrato il ciclo di raffreddamento, in quanto necessario per valutare la finestra di sinterizzabilità e quindi l'ampiezza dell'intervallo tra le temperature di onset di fusione e di cristallizzazione. Infine, l'analisi DSC è stata utilizzata anche per stimare la percentuale di fase cristallina presente nel materiale tramite il calcolo dell'area del picco di fusione, che corrisponde all'entalpia di fusione ΔH_m , e utilizzando l'equazione 3.1.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f^0 \times (1-f)} \times 100$$

Equazione 3.1

Dove: χ_c è la frazione cristallina percentuale all'interno della matrice polimerica

ΔH^0 è l'entalpia di fusione per un polimero ideale 100% cristallino

ΔH_m è l'entalpia di fusione misurata sperimentalmente

f è la frazione in massa di carica all'interno della matrice.

3.3.1.2 Termogravimetria (TGA)

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite mediante un analizzatore *TGA/SDTA851 Mettler Toledo* interfacciato con il software *METTLER Star*. Per tutti i campioni, le prove sono state condotte in flusso di argon (50 mL/min) e/o di aria (50 mL/min) impostando una velocità di riscaldamento di 10 °C/min e una rampa di temperatura da 25 °C a 800 °C. Per tutti i campioni è stato utilizzato un crogiolo in allumina da 150 μ L. L'ottenimento delle

curve termogravimetriche finali prevede: la sottrazione della curva del cosiddetto bianco (il crogiolo viene sottoposto a una rampa di riscaldamento uguale a quella del campione) e la normalizzazione del termogramma rispetto al peso iniziale del campione. L'elaborazione delle curve TG così ottenute prevede anche il calcolo della derivata prima.

3.3.2 Caratterizzazione microstrutturale

Analisi microstrutturali sono state eseguite con l'utilizzo di microscopio ottico, di microscopio elettronico a scansione (SEM) e tramite analisi XRD. Il microscopio ottico è stato utilizzato per osservare e calcolare la distribuzione dimensionale delle fibre rinforzanti di carbonio presenti nel Windform[®] SP, Windform[®] XT 2.0 e Carbon PA nonché per osservare le sezioni di questi materiali. Il SEM è stato utilizzato per osservare le superfici di frattura di tutti i materiali, mentre l'analisi XRD è stata effettuata per investigare sulla tipologia delle fasi cristalline presenti.

3.3.2.1 X-Ray Diffraction (XRD)

L'analisi XRD è stata effettuata su tutti i materiali caratterizzati e, nel caso specifico del Carbon PA, è stata eseguita anche un'analisi XRD sul residuo ottenuto dopo aver degradato la matrice e le fibre di carbonio. È stato utilizzato un diffrattometro *Panalytical X'PERT PRO PW3040/60*, con un anodo sorgente in Cu, mentre la registrazione degli spettri di diffrazione è stata eseguita usando il software *High Score Plus*.

Tabella 3.7 Parametri di misura utilizzati durante l'analisi XRD.

<i>Condizioni di misura XRD</i>	
Start Position (2 θ)	10°
End Position (2 θ)	90°
Step Size (2 θ)	0.0130°
Scan Step Time	29.07 s
Scan Type	Continuous
Anode Material	Cu
K-Alpha 1	1.54060 Å
Generator Settings	40 mA, 40 kV

3.3.2.2 Microscopio ottico e Scanning Electron Microscope (SEM)

Il microscopio ottico *Leica DMI 5000M* della Leica Microsystem e il software *LAS* sono stati utilizzati per ottenere informazioni riguardanti la geometria e la distribuzione dimensionale delle fibre di carbonio e per studiare l'orientazione nello spazio di queste tramite l'osservazione della sezione dei provini. Per valutare la geometria e la distribuzione dimensionale delle fibre, si è osservato il residuo del campione ottenuto degradando la matrice in ambiente inerte, all'interno di un forno tubolare con temperature di circa 800 °C.

Il SEM 81M000609 della ZEISS e il software Aztec, sono stati invece utilizzati per osservare le superfici di frattura.

3.3.2.2.1 Preparazione delle sezioni

Al fine di valutare l'orientazione delle fibre nei provini realizzati mediante SLS o FDM, sono state preparate delle sezioni per ciascuna orientazione, in modo da poterle osservare al microscopio ottico. Per tutti i provini è stata tagliata una sezione in modo che la superficie da osservare fosse sempre perpendicolare all'asse del provino, come riportato nelle figure 3.13-a, 3.13-b, 3.13-c 3.13-d. Le sezioni così ottenute sono state inglobate all'interno di stampini utilizzando la resina a due componenti (una liquida e l'altra in polvere) DEMOTEC 15plus costituita da metilmetacrilato e resina poliestere modificata. Completata la polimerizzazione dei due componenti, per eliminare la resina in eccesso e lucidare la superficie del campione, è stato eseguito un taglio con una microtrancatrice *IsoMet 4000* della Buehler. Il campione è stato infine lucidato con diverse carte abrasive a granulometria progressivamente più fine (800, 1200, 2100 e 4000).

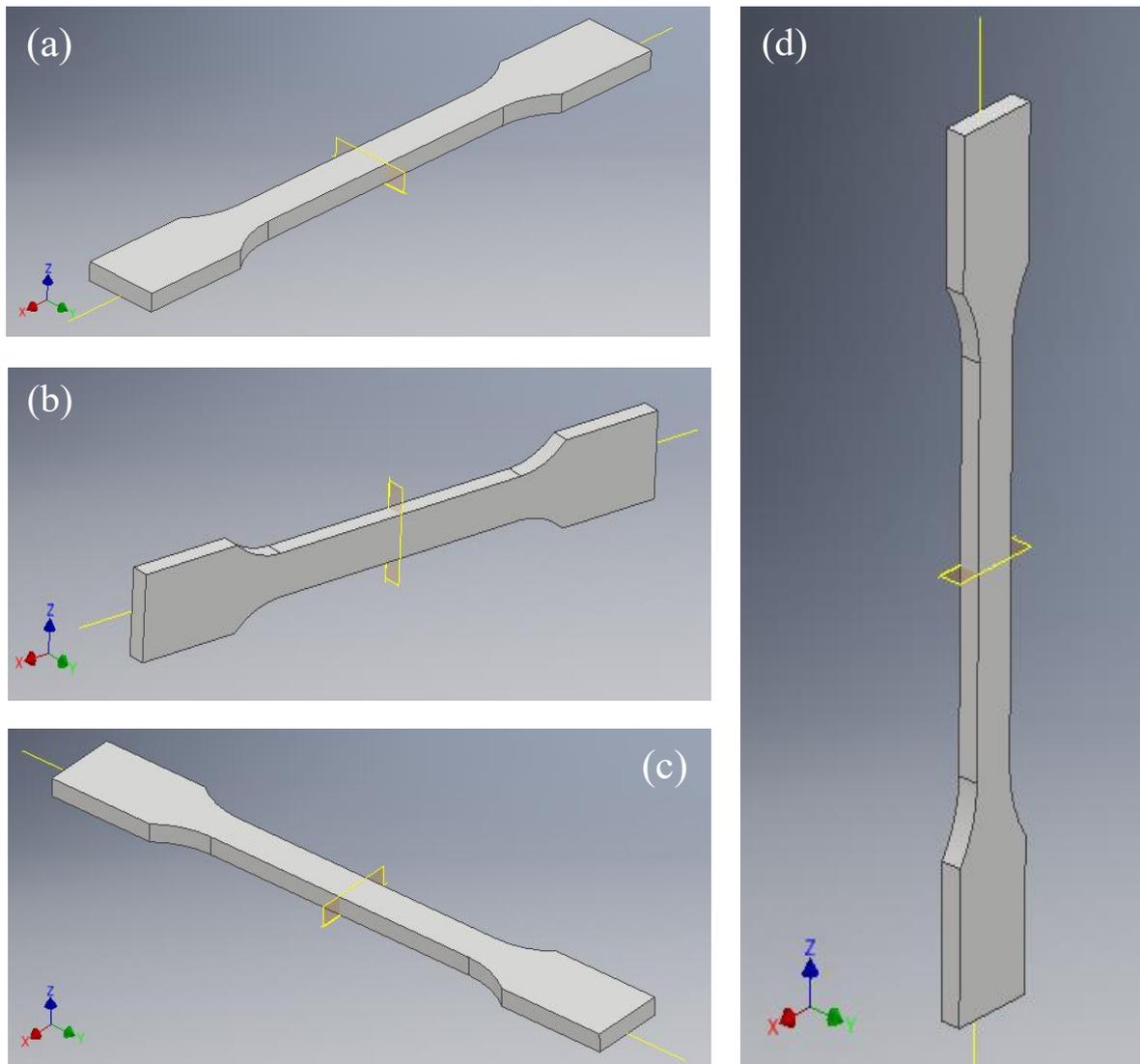


Figura 3.10 Rappresentazione della sezione di taglio (colorata in giallo) considerata per l'osservazione al microscopio e allo stereomicroscopio: provino XY (a), provino XZ (b), provino YX (c) e provino ZX (d).

3.3.3 Caratterizzazione meccanica

3.3.3.1 Prove di trazione statiche

Prove di trazione statiche sono state eseguite su provini ISO 527/1A per ciascuna orientazione considerata e a tre diverse temperature (rispettivamente -30 °C, 25 °C, 80 °C). In particolare, tra tutti i materiali considerati in questo lavoro di tesi, solamente sul gruppo di materiali fabbricati per SLS (Windform® SP e Windform® XT 2.0) sono state condotte prove di trazione statiche alle tre differenti temperature. Il dinamometro utilizzato per queste prove è dotato di una cella di carico da 10 kN, un video-estensimetro e una cella climatica per l'esecuzione delle prove a temperature diverse da quella ambiente (-30°C e 80°C). I grafici sforzo deformazione così ottenuti hanno permesso di valutare il comportamento elastico, plastico e a rottura del materiale alle diverse condizioni di temperatura per ciascuna orientazione.

3.3.3.2 Prove di trazione dinamiche

Prove di trazione dinamiche sono state condotte sia sul gruppo di provini FDM che SLS, variando la velocità di deformazione allo scopo di simulare l'impatto di un componente a diverse velocità. In particolare, sono state eseguite prove a tre differenti velocità: 0,1 mm/sec che corrisponde ad una prova statica e simula la rottura del componente sottoposto ad un peso, 10 mm/sec che corrisponde ad un urto di bassa entità come un urto in retromarcia o un urto causato dall'apertura degli sportelli. La velocità maggiore impostata, pari a 100 mm/sec, simula invece un urto di media/alta entità. In particolare, quest'ultima modalità simula l'impatto tra la testa del passeggero e il copri-montante ad una velocità di circa 30 km/h. I provini ad osso di cane testati non seguono la norma ISO 527/1A, ma una norma interna FCA e per questo motivo sono di dimensioni ridotte. Questi inoltre sono stati verniciati nel tratto utile con una vernice spray bianca in modo da ricoprire tale tratto con un pattern di puntini bianchi (nel caso di provini di color bianco, come il Flex, sono prima stati verniciati di nero e poi ricoperti dal pattern di puntini bianchi, in modo da ottenere il contrasto necessario). Questo pattern è necessario perché la telecamera e il corrispondente software suddividono il tratto utile in tanti piccoli quadranti detti "FACETS" e tramite una funzione di autocorrelazione, gli allungamenti durante tutta la prova sono registrati calcolando lo spostamento tra i vari FACETS al variare del carico. L'apparecchiatura utilizzata è costituita da una cella di carico piezoelettrica da 200 kN e una fotocamera ad alto frame-rate per monitorare gli allungamenti.

4. Analisi e discussione

4.1 Caratterizzazione dei materiali fabbricati per SLS

Nel presente lavoro di tesi sono stati caratterizzati due materiali fabbricati per SLS: Windform[®] XT 2.0 e Windform[®] SP; entrambi sono stati stampati dall'azienda CRP considerando come direzioni di crescita XY, YX e ZX (Figura 4.1).

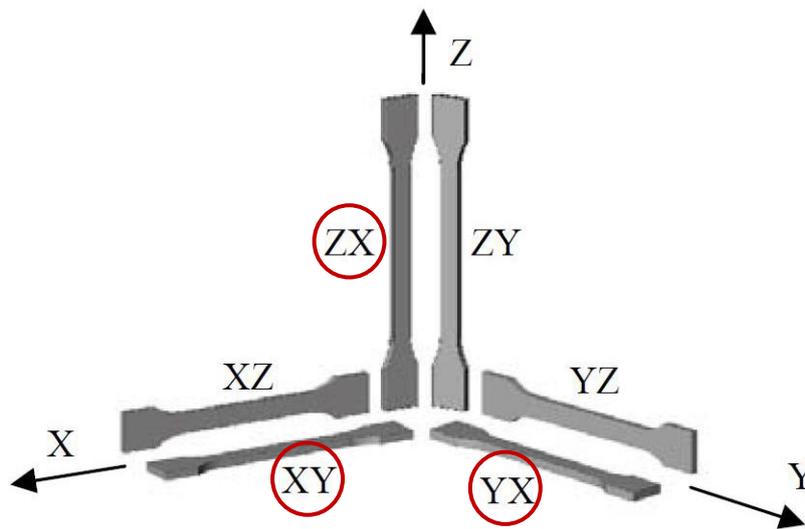


Figura 4.1 Disposizione dei provini nello spazio in funzione dell'orientazione dell'asse del provino rispetto alla direzione di crescita. In rosso, sono cerchiare le orientazioni considerate per la stampa dei provini realizzati tramite SLS.

4.1.1 Caratterizzazione termica

La caratterizzazione termica è stata condotta su entrambi i materiali Windform, tramite prove di calorimetria differenziale a scansione (DSC) e analisi termogravimetria (TGA). L'analisi DSC è stata effettuata per verificare che la matrice poliammidica di Windform[®] XT 2.0 e di Windform[®] SP fosse costituita rispettivamente da PA12 e da PA11, come riportato sulla scheda tecnica dei due materiali. Inoltre, è stata determinata la finestra di sinterizzabilità dei due materiali e la frazione cristallina in essi presente tramite l'equazione 3.1.

4.1.1.1 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

4.1.1.1.1 Windform[®] XT 2.0

I risultati dell'analisi DSC non hanno mostrato rilevanti differenze tra il primo e il secondo ciclo termico in termini di temperature di fusione (T_m) e di cristallizzazione (T_c). Nel Secondo ciclo termico sono state registrate una $T_{m,onset}$ di 171,78 °C, una $T_{m,peak}$ di 177,58 °C, una $T_{c,onset}$ di 151,51 °C e una $T_{c,peak}$ di 147,75 °C (Figura 4.2). Questi valori sono compatibili con la temperatura di fusione della PA12 che in letteratura è riportata pari a 178°C.^[60] Sulla base della temperatura di fusione e di cristallizzazione sopra riportate la

finestra di sinterizzabilità risulta essere ampia 20,3 °C. È quindi presumibile che sia stata utilizzata una temperatura di sinterizzazione compresa tra 151,51 °C e 171,78 °C.

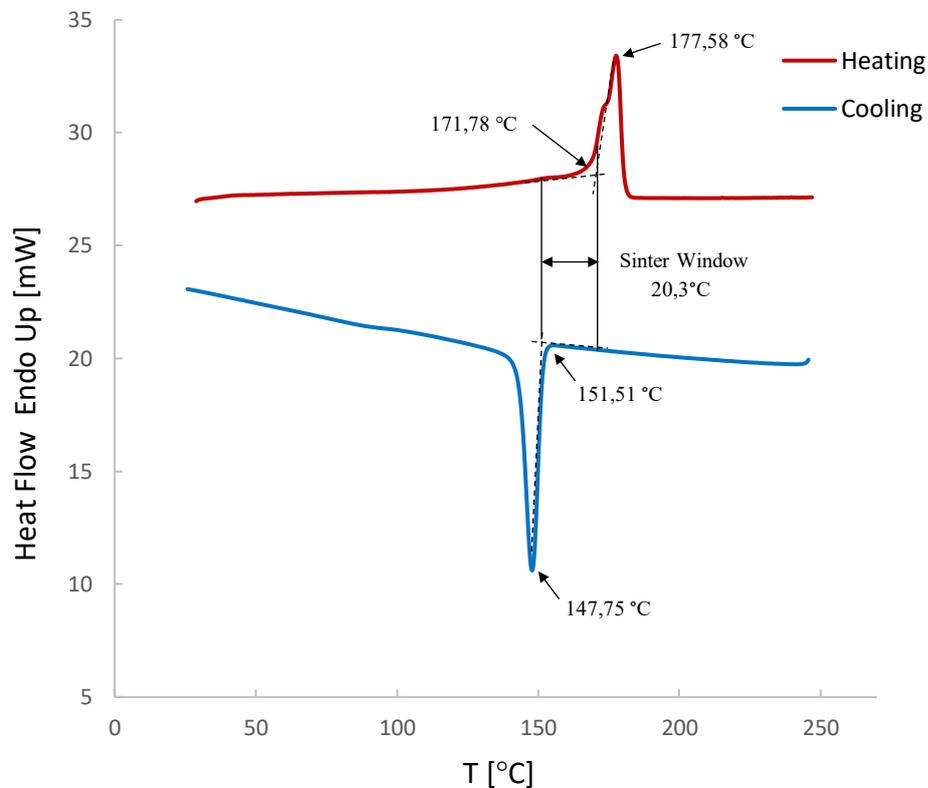


Figura 4.2 DSC Windform® XT 2.0, secondo ciclo.

Dal calcolo dell'integrale del picco di fusione relativo al secondo ciclo termico, si è stimata un'entalpia di fusione (ΔH_m) pari a 22,6 J/g. Noto dalla letteratura ^[61] che $\Delta H^0 = 209,3$ J/g e che la frazione in massa di rinforzante è pari a 28,3% (dato sperimentale ottenuto dalla TGA), si è stimato che la frazione cristallina sia pari circa al 15%.

4.1.1.1.2 Windform® SP

Anche nel Windform® SP, non si sono osservate importanti differenze tra il primo e il secondo ciclo termico. Nel Secondo ciclo termico sono state registrate una $T_{m.onset}$ di 178,52 °C, una $T_{m.peak}$ di 188,74 °C, una $T_{c.onset}$ di 167,45 °C ed una $T_{c.peak}$ di 163,89 °C (Figura 4.3). tenendo conto della $T_{m.peak}$ del secondo ciclo, si può confermare che la matrice sia una PA11, in quanto la T_m della PA11 riportata in letteratura è di circa 189.^[60] Per quanto riguarda l'ampiezza della finestra di sinterizzabilità, essa è pari a circa 11 °C; si può presumere che la temperatura di sinterizzazione è compresa quindi tra 167,45 °C e 178,52 °C.

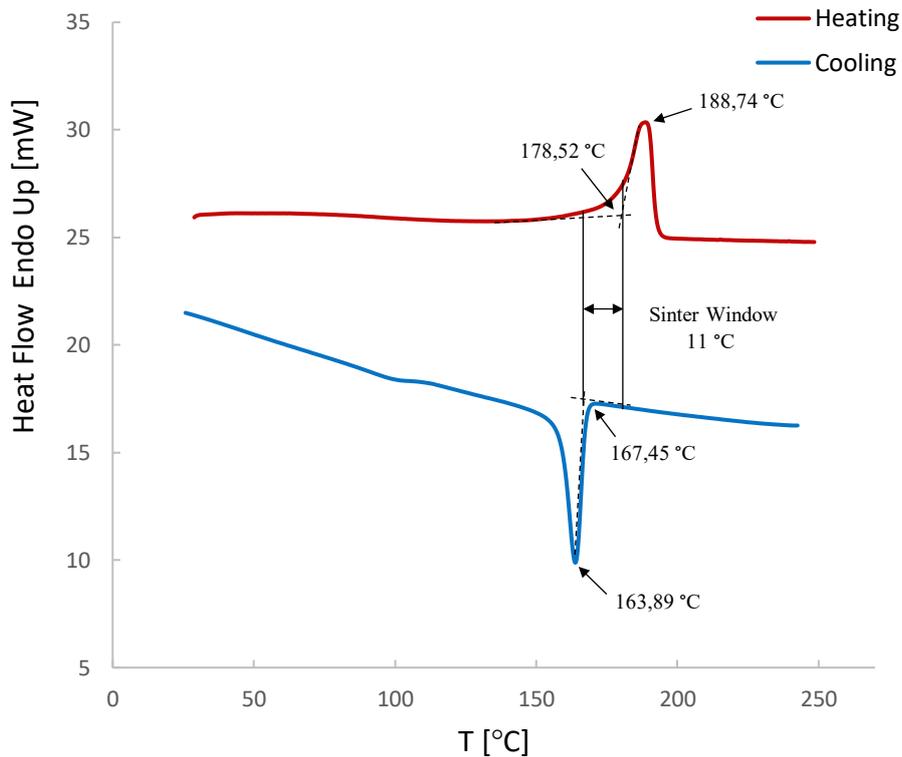


Figura 4.3 DSC Windform® SP, secondo ciclo.

Per il Windform® SP si è calcolato un ΔH_m di circa 38,08 J/g e dalla TGA una frazione in massa di rinforzante pari al 18,9%; tenendo conto quindi che la PA11 ha un valore $\Delta H^0 = 189 \text{ J/g}$ [62], si è stimato che la frazione cristallina fosse del 25% circa. Il Windform® SP risulta quindi essere più cristallino del Windform® XT 2.0.

4.1.1.2 Termogravimetria

4.1.1.2.1 Windform® XT 2.0

LA TGA (Figura 4.4) mostra che la degradazione del Windform® XT 2.0 si verifica anch'essa in un unico step e che il fenomeno ha inizio intorno a 360 °C. Il processo di degradazione termina a circa 490 °C, temperatura alla quale è stato registrato un residuo pari a circa 28,3% assimilabile al contenuto di fibre. Dalla curva DTG (Figura 4.5) si osserva che la massima velocità di perdita di massa si ha a 450°C.

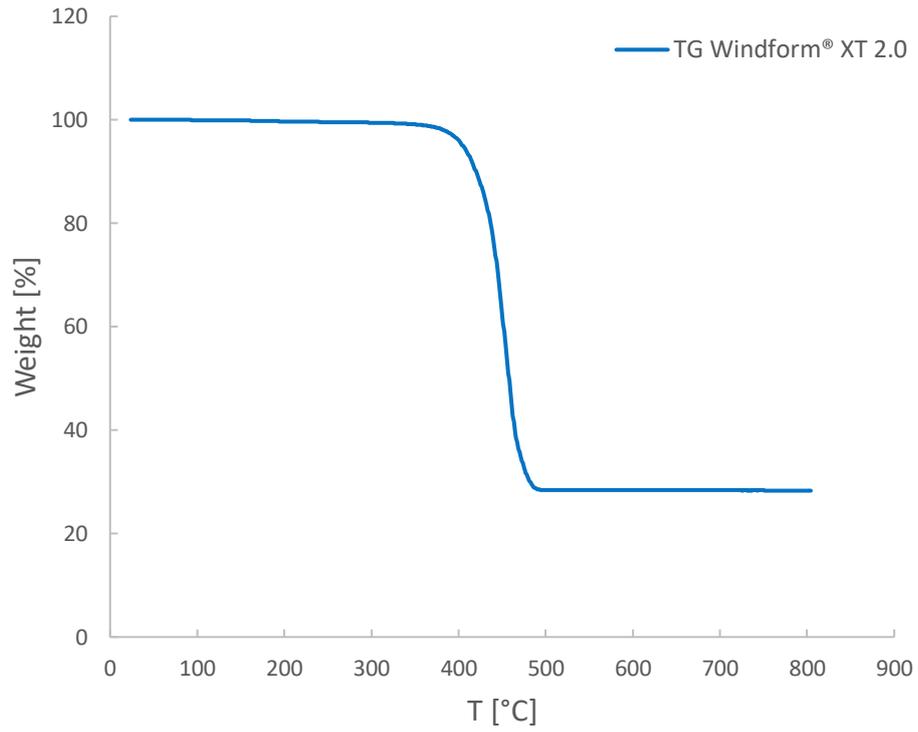


Figura 4.4 Curva TGA Windform® XT 2.0.

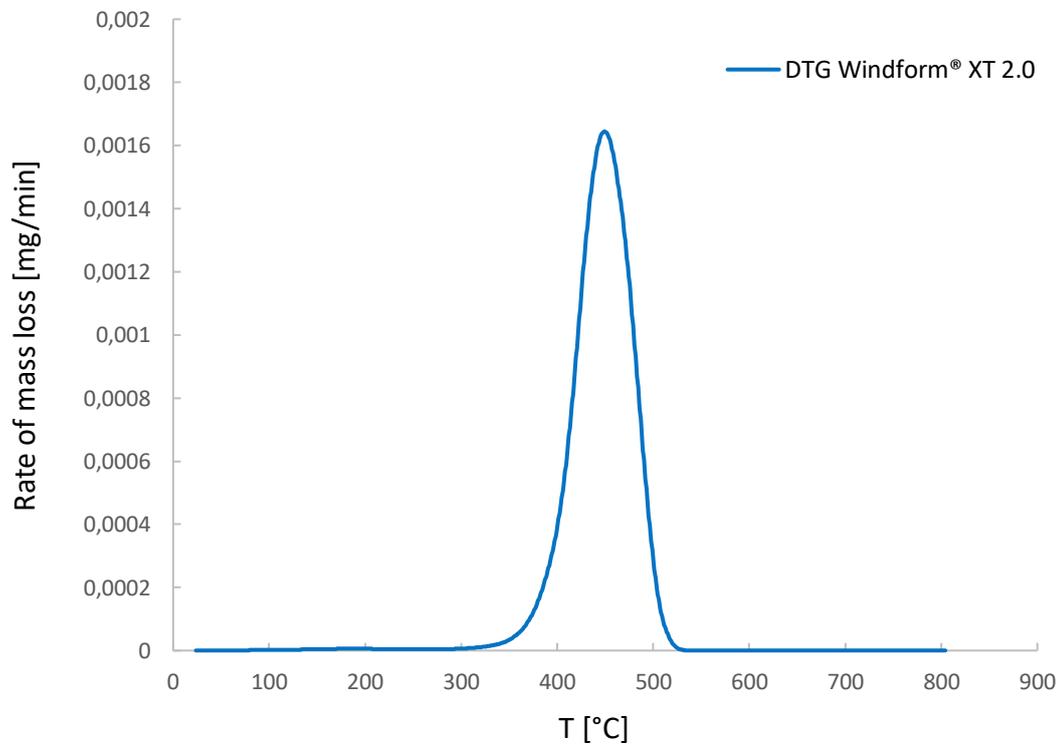


Figura 4.5 Curva DTG Windform® XT 2.0.

4.1.1.2.2 Windform® SP

LA TGA (Figura 4.6) mostra che la degradazione del Windform® SP si verifica anch'esso in un unico step e inizia circa a 355 °C, terminando a circa 490 °C, temperatura al di sopra della quale non si osserva ulteriore perdita di peso. Al termine della prova, è stato registrato un residuo di fibre di circa 18,9%. Il Windform® SP risulta quindi possedere quantità del 9,4% di fibre inferiore al Windform® XT 2.0. Dalla curva DTG (Figura 4.7) si osserva che, analogamente a quanto precedentemente riportato per il Windform® XT 2.0, la massima velocità di perdita di massa si verifica a 450 °C.

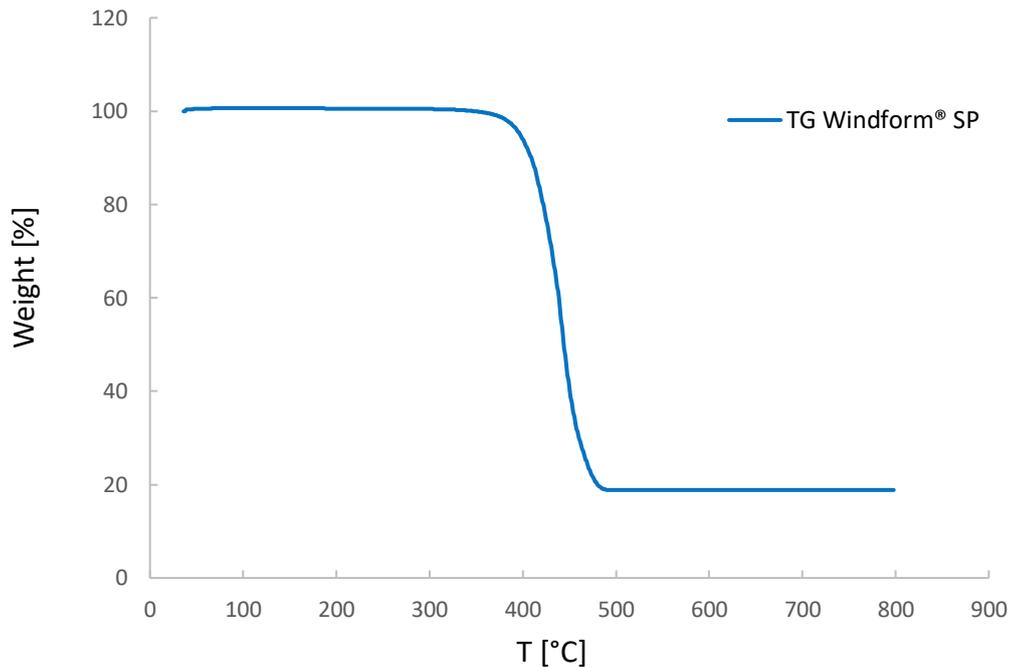


Figura 4.6 Curva TGA Windform SP.

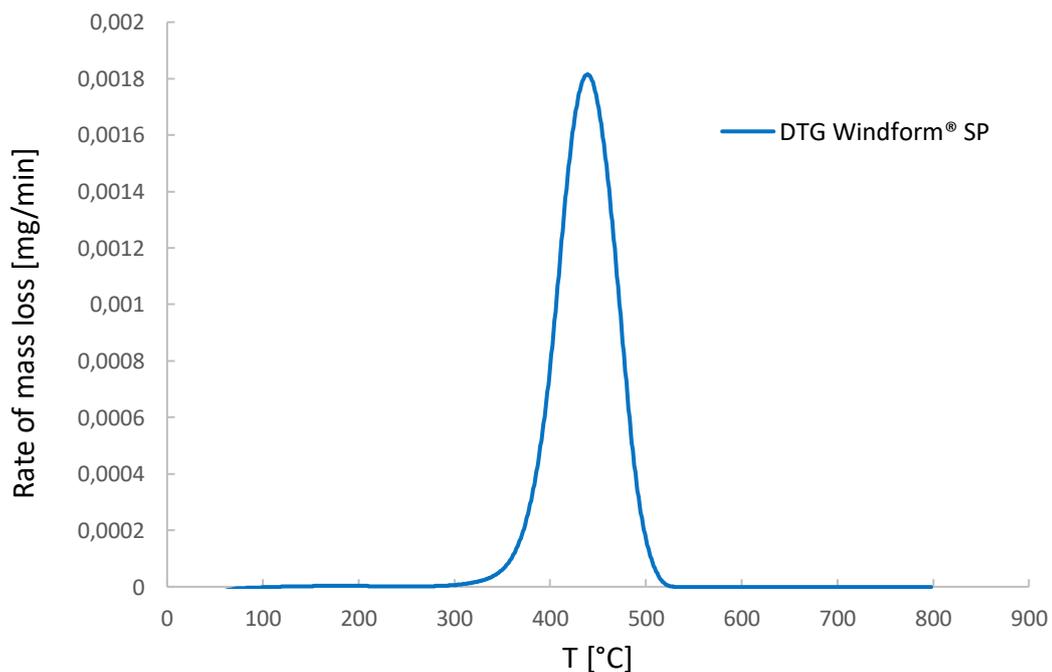


Figura 4.7 Curva DTG Windform SP.

4.1.2 Caratterizzazione microstrutturale

Entrambi i materiali Windform[®] XT 2.0 e Windform[®] SP, sono stati analizzati al microscopio ottico allo scopo di osservare le fibre di carbonio e valutarne la distribuzione dimensionale. In aggiunta sono state analizzate le sezioni lucidate dei provini per determinare l'influenza della *building orientation* sull'orientazione finale delle fibre. Misure XRD sono state invece effettuate per determinare la tipologia di fasi cristalline presenti.

4.1.2.1 Microscopio ottico

4.1.2.1.1 Fibre di carbonio in Windform[®] XT 2.0 e Windform[®] SP

Le fibre di carbonio presenti nel Windform[®] XT 2.0 e nel Windform[®] SP, sono state osservate con il microscopio ottico ad ingrandimenti di 100x. Tali fibre sono state recuperate dopo aver degradato la matrice poliammidica in ambiente inerte in un forno tubolare; le fibre sono state quindi poste su un vetrino e sono state fissate ad esso con uno strato di nastro adesivo per essere osservate.

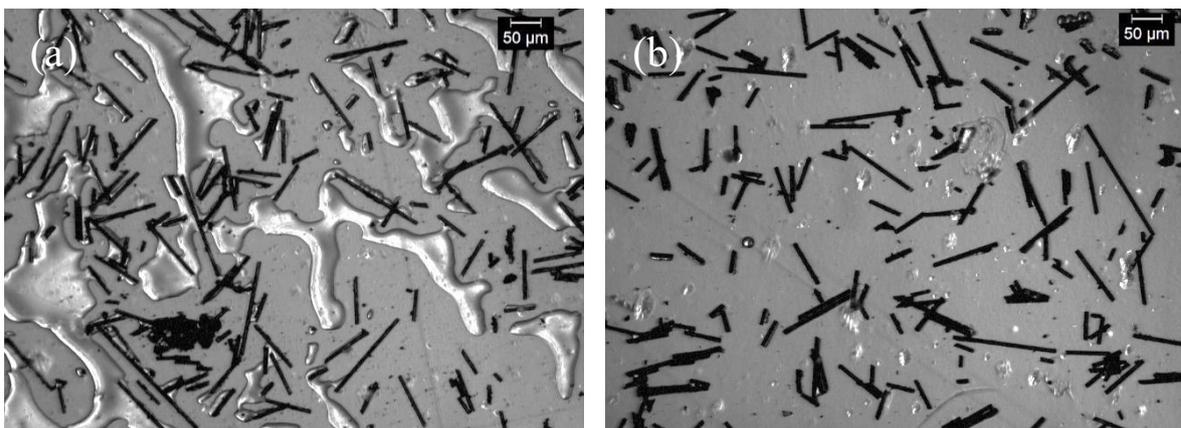


Figura 4.8 Ingrandimento 100x delle fibre di carbonio rimosse dal Windform[®] XT 2.0 (a) e dal Windform[®] SP (b).

L'osservazione al microscopio ha confermato che la fase rinforzante è effettivamente costituita da "fibre" e non da fasi particellari o irregolari (Figura 4.8). È stata inoltre determinata per entrambi i materiali, la distribuzione dimensionale della fase rinforzante basandosi su una popolazione di circa 200 fibre. È stata evidenziata una distribuzione dimensionale e una lunghezza media delle fibre molto simili (Figura 4.9 e 4.10). Nello specifico, nel caso dei Windform[®] XT 2.0, la lunghezza media delle fibre corrisponde a 82,9 µm mentre per il Windform[®] SP è di circa 78,3 µm. Considerando che i due materiali hanno fibre di dimensioni molto simili, la diversa quantità di rinforzante può essere considerato un fattore importante nel confronto del comportamento meccanico dei due materiali.

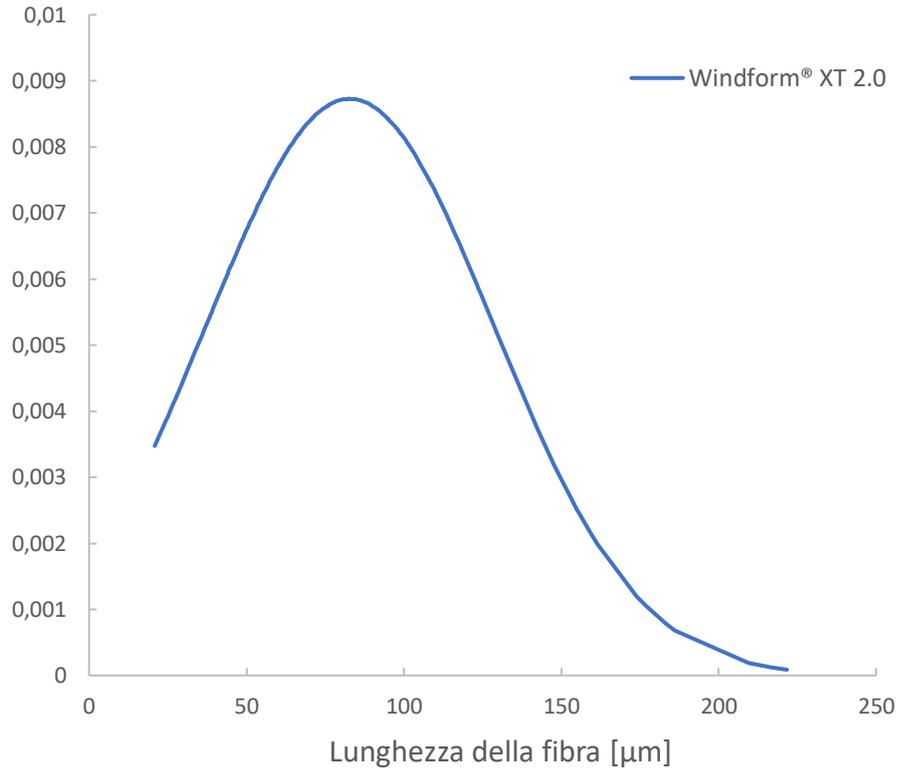


Figura 4.9 Distribuzione della lunghezza delle fibre di carbonio nel Windform® XT 2.0.

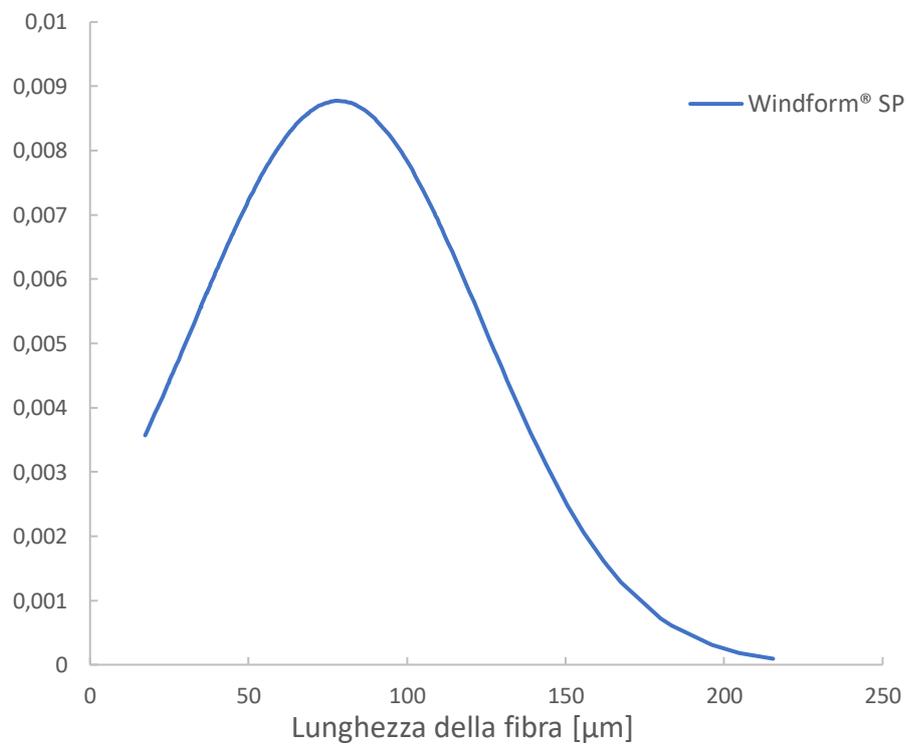


Figura 4.10 Distribuzione della lunghezza delle fibre di carbonio nel Windform® SP.

4.1.2.1.2 Orientazione delle fibre nel Windform® XT 2.0 e Windform® SP al variare dell'orientazione del provino

Durante il processo SLS, il recoater distende, strato dopo strato, le polveri sulla *building platform*. Durante la stesura degli strati le fibre disperse all'interno del letto di polveri tendono ad orientarsi lungo la direzione di movimento del recoater. Per questo motivo, a seconda della disposizione dell'asse del provino rispetto al piano di lavoro e rispetto alla direzione di crescita (direzione lungo la quale si succedono gli strati che progressivamente subiscono il trattamento laser), le fibre risultano orientate in modo diverso rispetto all'asse del provino. Sia nei provini XY che in quelli YX, il recoater si muove lungo lo stesso piano che contiene l'asse del provino; tuttavia l'orientazione delle fibre risulta differente a causa della differente direzione di movimento del recoater. Supponendo che il recoater si muova parallelamente all'asse X, nei provini XY, l'asse del provino è disposto parallelamente alla direzione di movimento del recoater, quindi le fibre sono orientate in direzione parallela all'asse del provino (Figura 4.11-a). Al contrario, nei provini YX, l'asse del provino è disposto perpendicolarmente alla direzione di movimento del recoater, quindi le fibre sono orientate perpendicolarmente all'asse (Figura 4.12-a). Nei campioni ZX invece, il recoater non stende gli strati di polvere nello stesso piano che contiene l'asse del provino, ma bensì sul piano perpendicolare all'asse del provino. Di conseguenza, le fibre avranno lungo il piano orientazione preferenziale nella direzione in cui si muove il recoater (Figura 4.13), mentre rispetto all'asse del provino saranno sempre perpendicolari. La principale differenza che distingue i provini YX da quelli ZX, è data dal fatto che in YX la maggior parte delle fibre tendono ad essere orientate perpendicolarmente all'asse del provino, ma questo è contenuto nel piano su cui si muove il recoater. Nei campioni ZX invece, tutte le fibre sono orientate sul piano di deposizione su cui si muove il recoater, ma tale piano è sempre perpendicolare a quello dell'asse del provino.

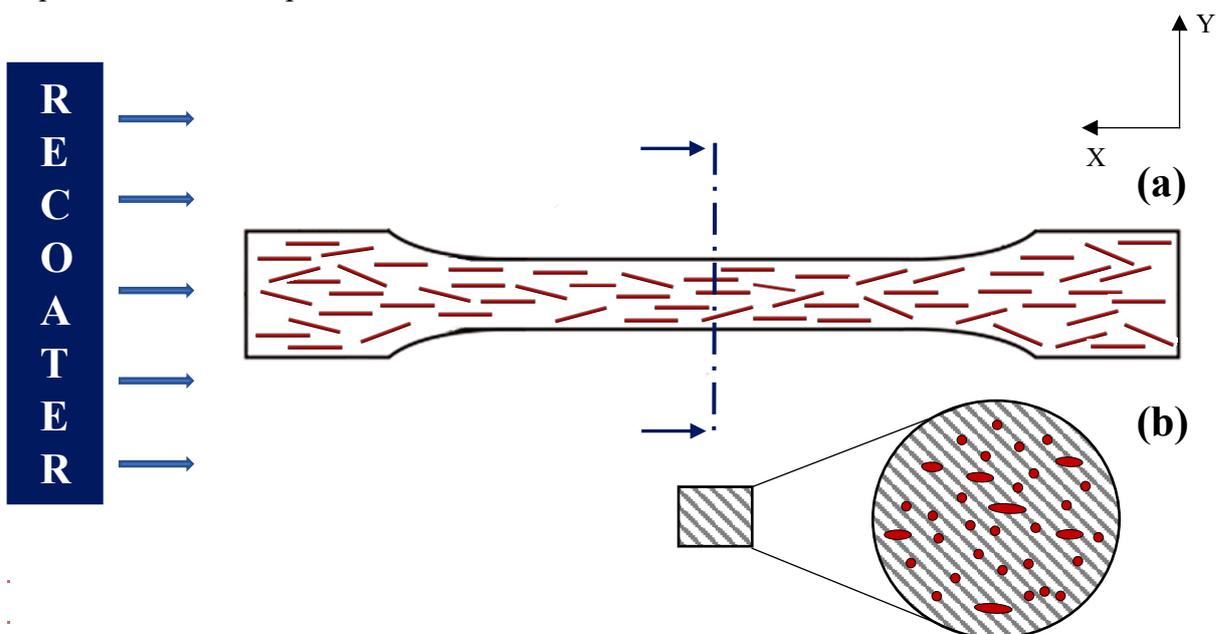


Figura 4.11 Visione frontale di un provino con orientazione XY e dell'orientazione delle fibre inseguito all'effetto di deposizione del recoater (a). Sezione del provino con rispettivo ingrandimento per mostrare la geometria delle sezioni delle fibre (b).

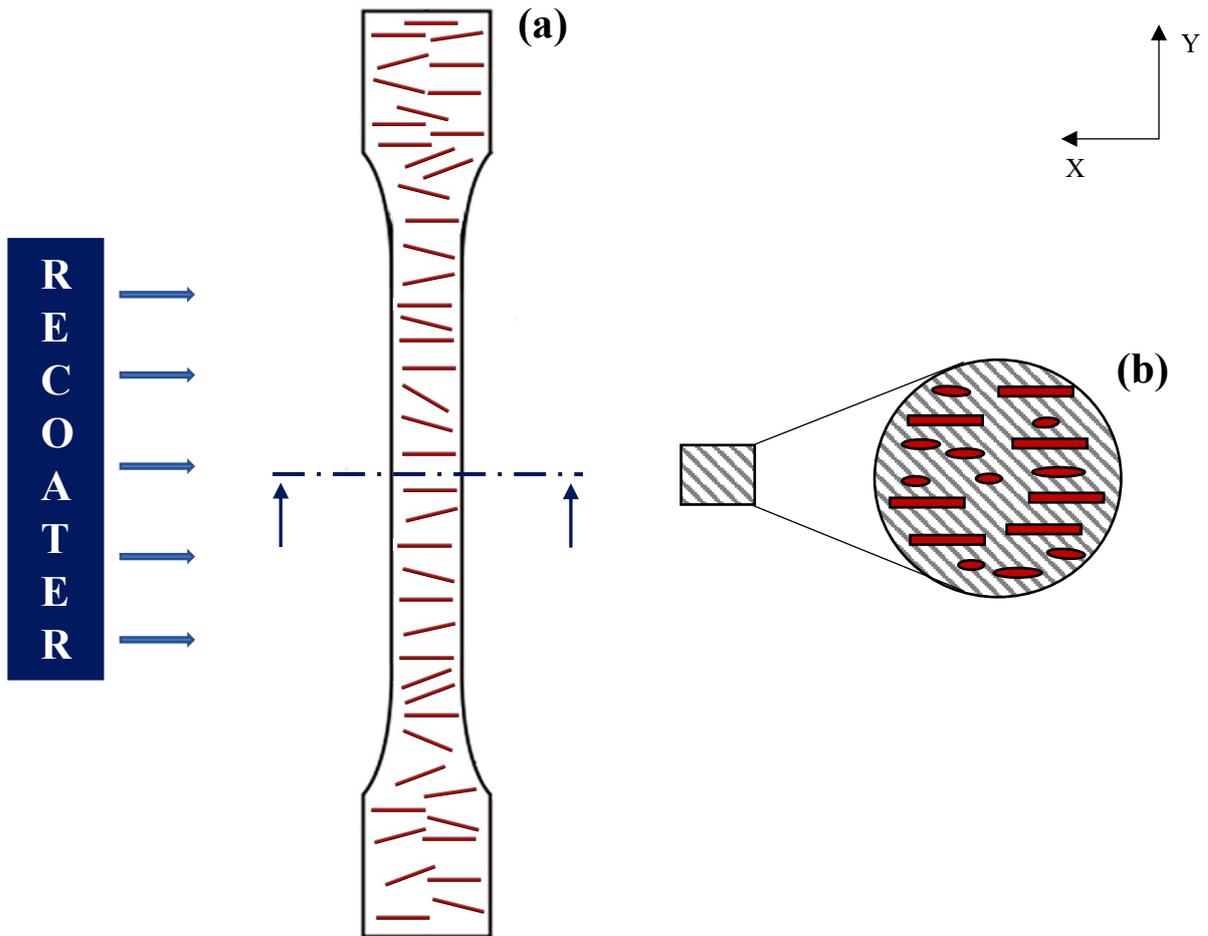


Figura 4.12 Visione frontale di un provino con orientazione YX e dell'orientazione delle fibre inseguito all'effetto di deposizione del recoater (a). Sezione del provino con rispettivo ingrandimento per mostrare la geometria delle sezioni delle fibre (b).

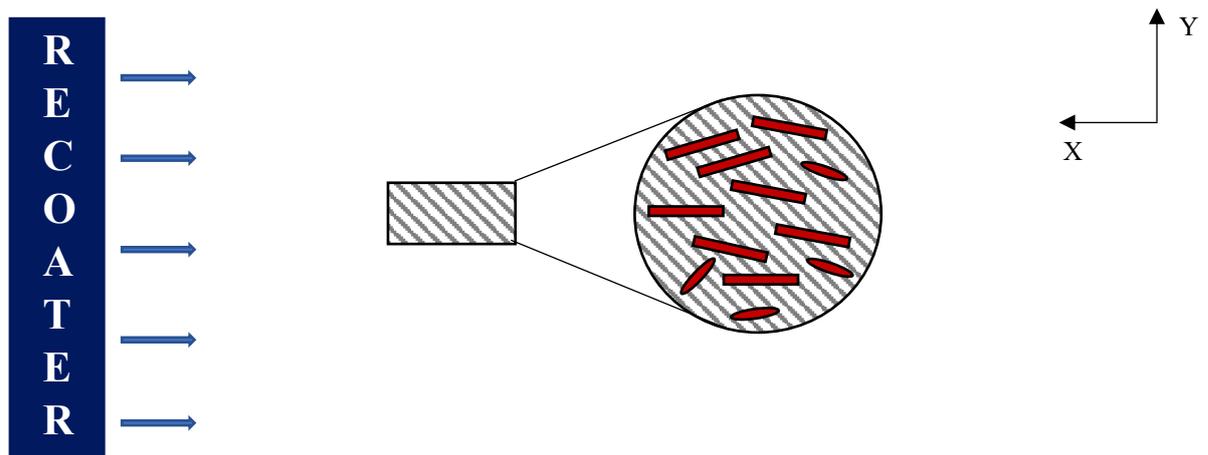


Figura 4.13 Sezione frontale del provino con orientazione ZX (l'asse maggiore del provino è parallela all'asse Z. L'ingrandimento della sezione mostra la geometria della sezione delle fibre.

L'analisi della sezione dei provini cresciuti nelle tre direzioni considerate, si è soffermata principalmente sull'osservazione di due fattori: *geometria della sezione delle fibre* e *allineamento delle fibre lungo la sezione*. Dalla geometria della sezione delle fibre, è stato

valutato l'entità dell'effetto di orientazione che le fibre subiscono durante il processo di fabbricazione. Sezionando un provino nella modalità descritta nel paragrafo 3.3.2.2.1, a seconda dell'orientazione delle fibre nello spazio, la fibra è tagliata con angolazioni differenti generando quindi una sezione geometricamente diversa a seconda dell'angolo di taglio. Considerato l'angolo di taglio come l'angolo tra il piano di taglio e l'asse della fibra, quanto più l'angolo di taglio è prossimo a 90° , più la sezione della fibra è di geometria circolare (Figura 4.14-a). Per angoli sempre più bassi, la geometria della sezione evolve progressivamente prima in un'ellisse (Figura 4.14-b e 4.14-c) e poi in un rettangolo per angoli tendenti a 0° (Figura 4.14-d).

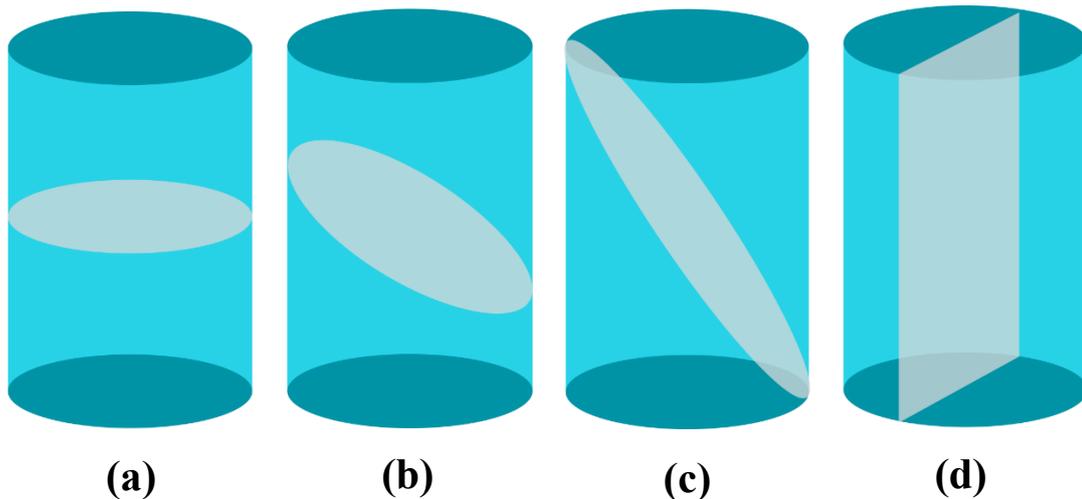


Figura 4.14 Geometria della sezione delle fibre al variare dell'angolo tra la sezione di taglio e la fibra stessa. La sezione della fibra di geometria circolare corrisponde ad un angolo di 90° (a), la sezione rettangolare per angoli di 0° (d) e l'ellissi per tutti gli angoli tra 90° e 0° (b, c). Nell'atto pratico, la sezione di taglio è effettuata allo stesso modo per tutti i provini, a cambiare sarà l'orientazione delle fibre nello spazio, la quale determinerà l'angolo tra la fibra e il piano di sezione e quindi la geometria della sezione della fibra.

In figura 4.15, sono mostrate le sezioni del Windform[®] XT 2.0 e Windform[®] SP per ciascuna orientazione. In entrambi i materiali, è chiaramente visibile l'evoluzione della geometria delle sezioni delle fibre al variare dell'orientazione. Nei campioni XY, la maggior parte delle fibre presenta una sezione circolare, indicando un'orientazione preferenziale perpendicolare rispetto alla direzione di taglio. Nei provini YX invece, la maggior parte delle fibre possiede una sezione ellittica o rettangolare: le fibre sono quindi orientate con angoli piccoli e sempre inferiori a 90° rispetto alla direzione di taglio. Infine, per i campioni ZX, si osserva che la maggior parte delle fibre possiede una sezione rettangolare. Per quanto riguarda invece l'allineamento, esso è una diretta conseguenza di come gli strati depositati sono tagliati dal piano di sezione. Per le orientazioni XY e YX, il piano di sezione taglia perpendicolarmente gli strati depositati. Quindi, osservare la sezione dei provini con queste orientazioni significa osservare la sezione di una pila di strati depositati l'uno sopra l'altro. Le sezioni delle fibre sono quindi allineate parallelamente alla sezione del singolo strato che le contiene (Figura 4.11-b, 4.12-b e 4.15). Nel caso ZX, il taglio è effettuato parallelamente ai piani di deposizione. Di conseguenza, l'orientazione della sezione delle fibre corrisponde, in questo

caso, all'orientazione che il recoater impartisce alle fibre lungo il piano di deposizione (Figura 4.13 e 4.15).

Windform[®] XT 2.0

Windform[®] SP

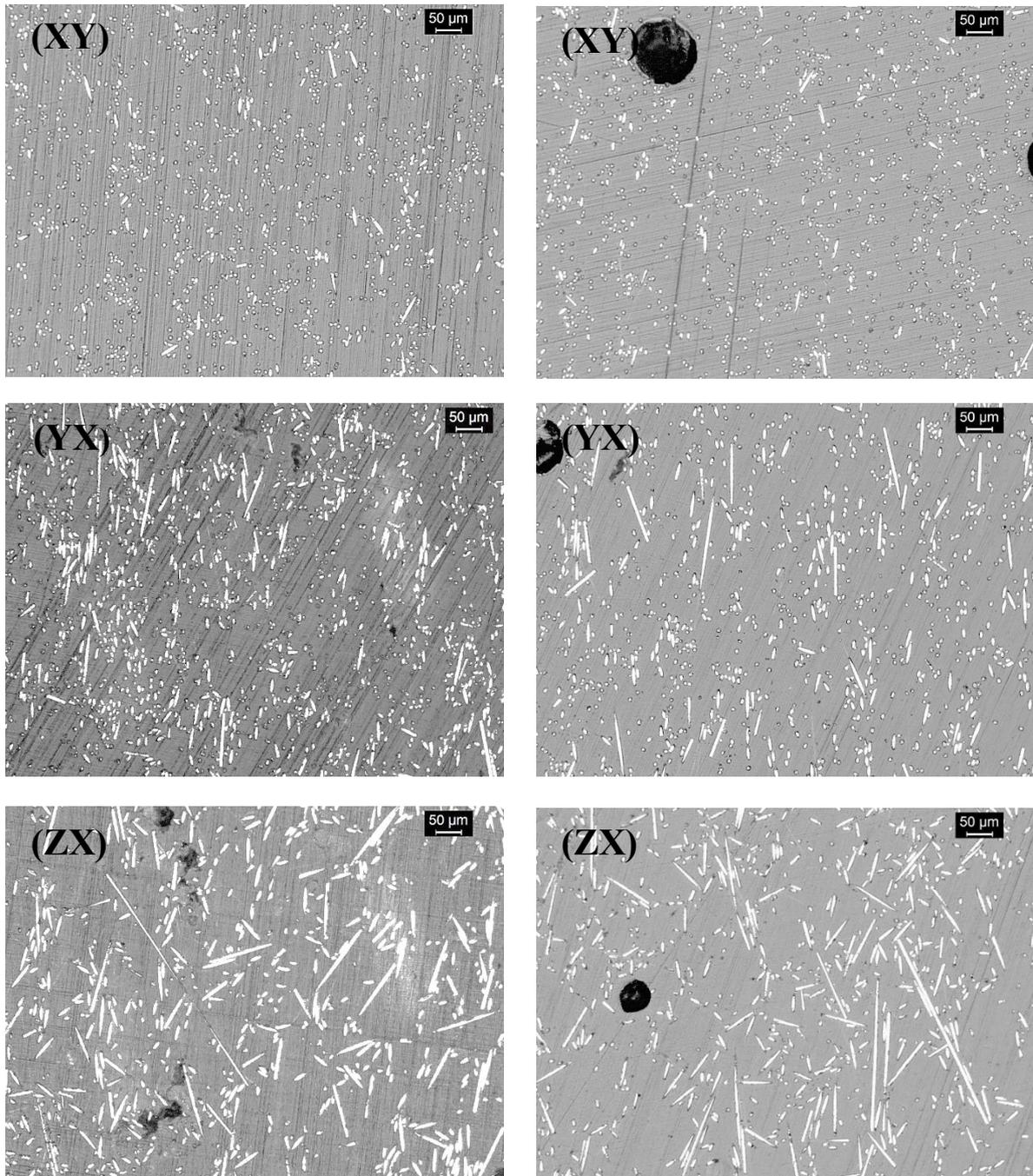


Figura 4.15 Ingrandimento 100x delle sezioni del Windform[®] XT 2.0 e Windform[®] SP per ciascuna orientazione considerata (XY, YX e ZX). Le macchie nere circolari presenti nelle foto sono dei difetti di sinterizzazione ossia pori.

4.1.2.2 Scanning Electron Microscope (SEM)

4.1.2.2.1 Superfici di frattura del Windform® XT 2.0 e del Windform® SP

Nel seguente paragrafo sono riportate le immagini, ottenute al SEM, delle superfici di frattura del Windform® XT 2.0 (Figura 4.16) e del Windform® SP (Figura 4.17) per ciascuna orientazione.

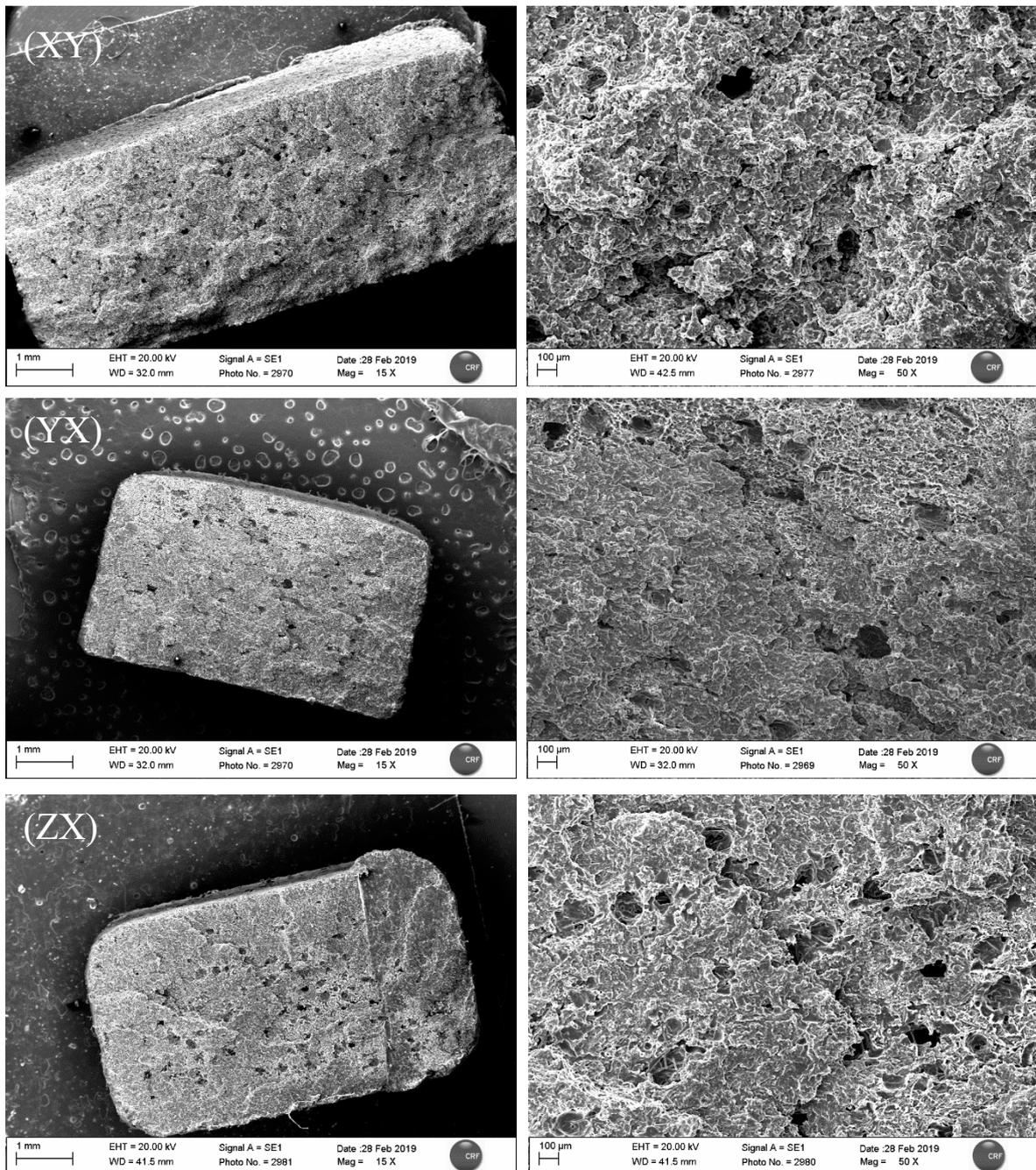


Figura 4.16 Superfici di frattura del Windform® XT 2.0. Ogni riga corrisponde ad una orientazione (XY, YX e ZX); la colonna di sinistra mostra le superfici di frattura ad ingrandimenti 15x mentre quella di destra ad ingrandimenti 50x.

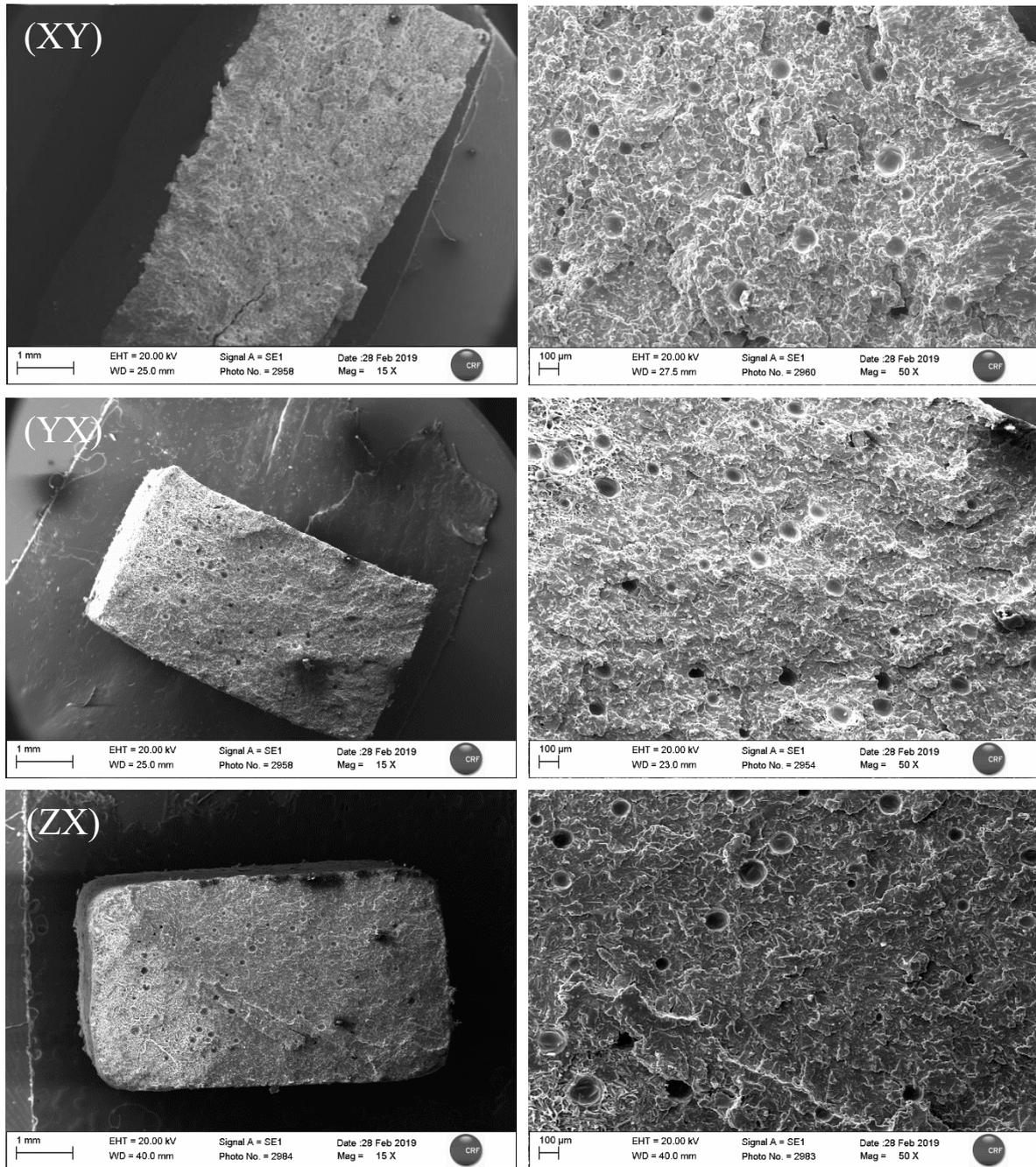


Figura 4.17 Superfici di frattura del Windform® SP. Ogni riga corrisponde ad una orientazione (XY, YX e ZX); la colonna di sinistra mostra le superfici di frattura ad ingrandimenti 15x mentre quella di destra ad ingrandimenti 50x.

Se si confrontano le superfici di frattura tra i due materiali e tra le diverse direzioni di crescita, non si notano differenze rilevanti. Ciò è dovuto al fatto che il processo di sinterizzazione implica che la struttura interna del manufatto sia molto omogenea, indipendentemente dall'orientazione del provino. Tutte le superfici di frattura osservate sono per lo più piatte, con qualche leggera increspatura e caratterizzate dalla presenza di difetti di sinterizzazione (pori). L'unica differenza riscontrata per entrambi i materiali tra le diverse direzioni di crescita è stata la presenza di fibre di carbonio sporgenti dalla superficie di

frattura nel caso dell'orientazione XY. Tali fibre sporgenti sono un chiaro segno della presenza di fenomeni di *Pull-out* verificatisi durante la frattura del provino (Figura 4.18).

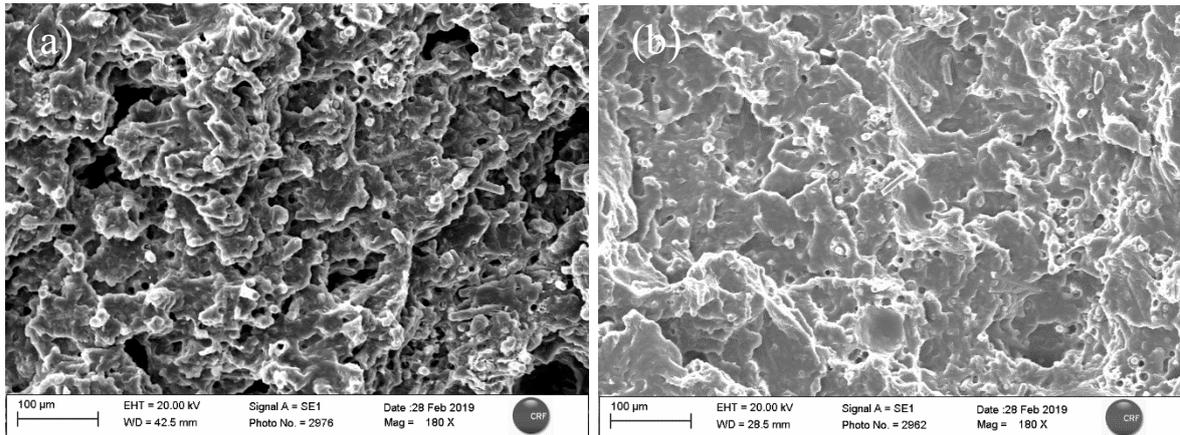


Figura 4.18 Superfici di frattura del Windform® XT 2.0 (a) e del Windform® SP ad ingrandimento 180x.

4.1.2.3 X-Ray Diffraction (XRD)

Le analisi XRD hanno permesso di verificare quali fasi cristalline sono presenti nei materiali oggetto di studio. All'interno delle poliammidi, è molto comune la presenza di due fasi cristalline: la fase alpha (α) con struttura reticolare monoclinica o triclina e la fase gamma (γ) di struttura pseudo-esagonale. Tendenzialmente tutte le PA con atomi di C pari e con oltre 7 atomi di C, cristallizzano prima nella fase γ . Quest'ultima è solitamente osservata nella PA12, tuttavia può essere presente anche una certa percentuale di fase α se si opera poco sotto la temperatura di fusione per stiramento o per cristallizzazione sotto pressione.^[60]

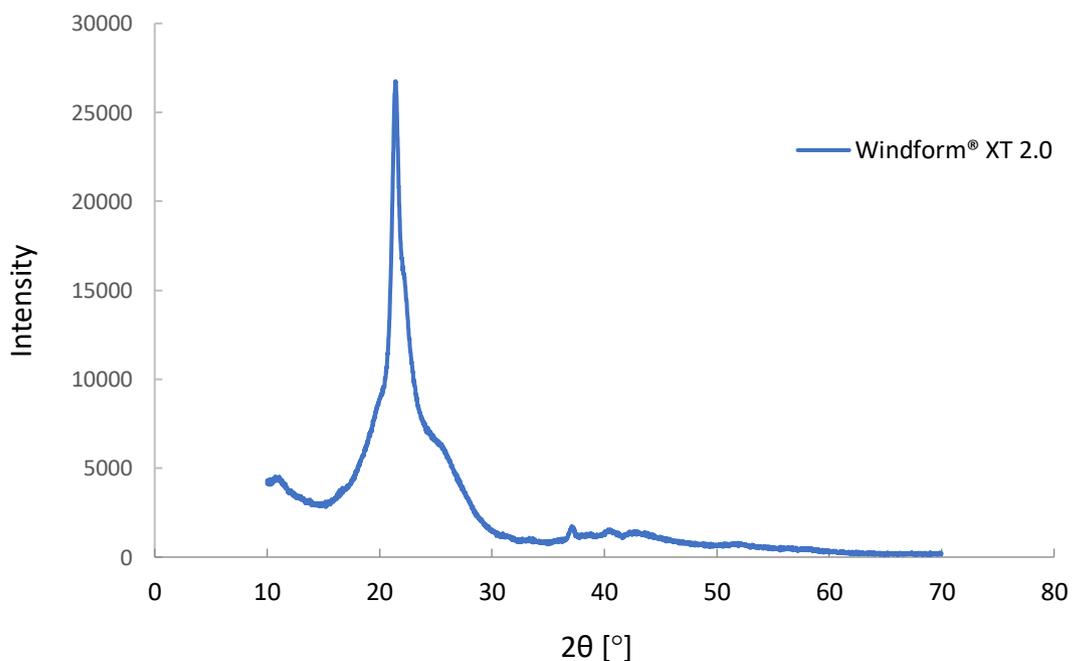


Figura 4.19 Diffratogramma del Windform® XT 2.0.

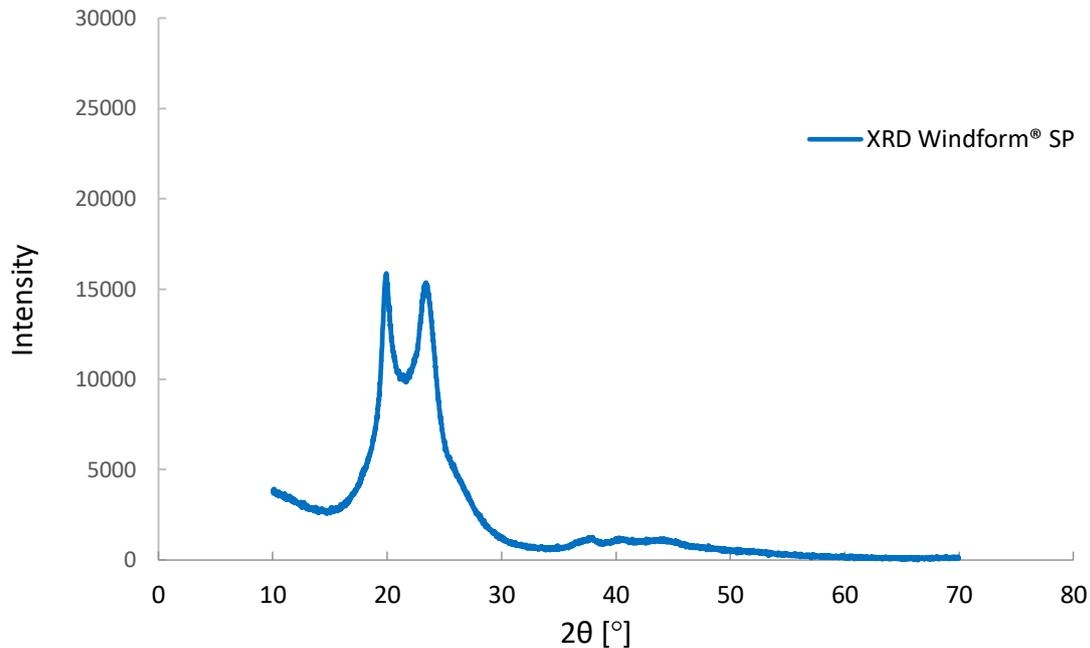


Figura 4.20 Diffrattogramma del Windform® SP.

Le analisi XRD hanno mostrato diffrattogrammi diversi nel caso dei due materiali. In particolare, nel caso del Windform® XT 2.0, si è osservato un unico picco di elevata intensità a valori $2\theta = 21,5^\circ$, associabile alla presenza della fase cristallina γ (Figura 4.19).^[60] Nel Windform® SP, si sono osservati invece due picchi di intensità minore a circa $2\theta = 20^\circ$ e $23,5^\circ$, associabili alla presenza di fase α (Figura 4.20).^[60]

4.1.3 Caratterizzazione meccanica

La caratterizzazione meccanica dei provini Windform® XT 2.0 e Windform® SP è stata eseguita tramite prove di trazione statiche e dinamiche. Per quanto riguarda le prove di trazione statiche, sono stati testati campioni cresciuti nelle 3 direzioni di crescita e, per ciascuna di esse, sono state effettuate delle prove a tre temperature diverse (-30°C , 25°C , 80°C), per un totale quindi di 63 prove per materiale. Nel caso invece delle prove di trazione dinamiche, sono state eseguite 5 prove per ciascuna direzione e per tre velocità ($0,1\text{ mm/sec}$, 10 mm/sec , 100 mm/sec), per un totale di 45 prove per materiale.

4.1.3.1 Prove di trazione statiche

4.1.3.1.1 Comportamento meccanico in funzione dell'orientazione rispetto alla direzione di crescita

Nelle tecnologie SLS, l'utilizzo di un'alimentazione in polvere priva di fibre rinforzanti, porta alla fabbricazione di componenti dalle proprietà tendenzialmente isotrope. Se si suppone un processo di sinterizzazione completo e privo di difetti, la struttura interna dei componenti fabbricati è identica a prescindere dell'orientazione. Di conseguenza, in linea teorica, i componenti fabbricati mediante SLS non dovrebbero mostrare significative variazioni delle proprietà meccaniche al variare dell'orientazione. Tuttavia, in alcuni studi è

stato evidenziato un comportamento anisotropo di provini in matrice poliammidica. In particolare, le interfacce tra strati successivamente consolidati possono rappresentare superfici su cui le cricche di frattura si propagano con maggiore facilità.

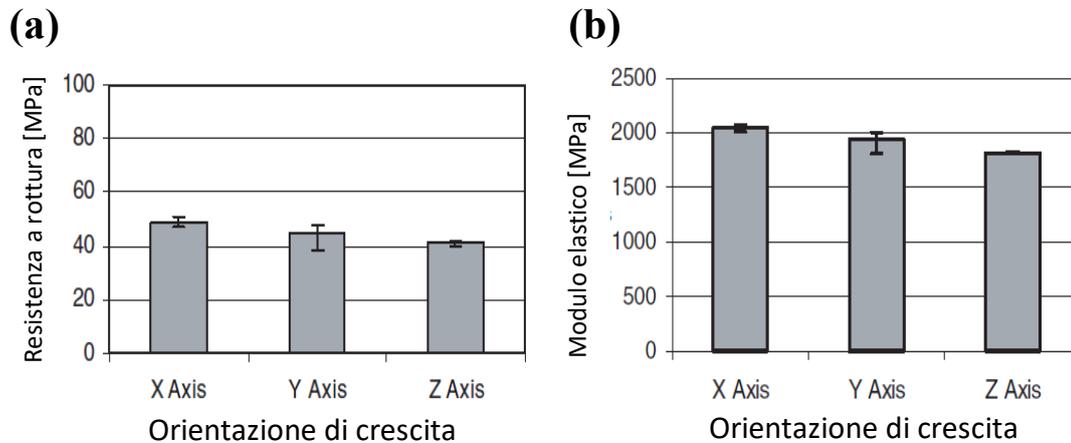


Figura 4.21 Valori medi di resistenza a rottura (a) e valori medi dei moduli elastici (b) di provini in PA12 non rinforzati fabbricati con SLS, al variare dell'orientazione dell'asse dei provini di trazione rispetto alla direzione di crescita (direzione Z).^[63]

Ajoku et al (2006) hanno investigato le proprietà meccaniche della PA12 stampata per SLS al variare dell'orientazione del provino.^[63] È stato osservato che sia la resistenza a rottura che il modulo elastico risultano maggiori per i provini con asse disposto lungo X e progressivamente decrescenti per i provini costruiti lungo le direzioni Y e Z (4.21-a e 4.21-b). La massima differenza registrata tra un'orientazione e l'altra è stata del 16 % per la resistenza a rottura e del 11,2% per il modulo elastico.^[63] Queste differenze nel comportamento meccanico possono essere spiegate considerando gli effetti della presenza di un'interfaccia tra uno strato e l'altro. Anche se il passaggio del laser riscalda gli strati inferiori già sinterizzati e favorisce l'adesione tra questi, la solidità meccanica della zona interfacciale non è equivalente a quella all'interno di un singolo strato.^[63] La dipendenza del comportamento meccanico dell'orientazione viene esaltata nel momento in cui sono presenti fibre rinforzanti, come nel caso della fabbricazione di oggetti in materiale composito. Come mostrato nell'analisi microstrutturale di entrambi i Windform (Figura 4.15), l'orientazione dell'asse del provino rispetto alla direzione di crescita influenza l'orientazione delle fibre nel piano di deposizione e quindi la loro orientazione rispetto alla direzione del carico applicato. Sulla base delle osservazioni fatte fino ad ora, nei paragrafi seguenti, sono stati analizzati gli effetti che l'orientazione dei provini e quindi l'orientazione delle fibre rispetto alla direzione di crescita del multistrato hanno sul comportamento meccanico del materiale in diverse condizioni di temperatura.

4.1.3.1.1.1 *Windform*[®] XT 2.0

Nel seguente paragrafo sono riportati i risultati delle prove di trazione statiche eseguite sul materiale *Windform*[®] XT 2.0. In tabella 4.1 sono mostrati i valori di resistenza a rottura, modulo elastico a trazione e allungamento a rottura riportati nella scheda tecnica. Quest'ultima non specifica per quale orientazione rispetto alla direzione di crescita siano

riferiti i valori riportati, si presuppone tuttavia che essi si riferiscano alla orientazione più performante (tipicamente XY) per test effettuati a temperatura ambiente. Nelle tabelle 4.2, 4.3 e 4.4, sono riportati i valori medi e le rispettive deviazioni standard per ogni orientazione considerata, ottenuti sperimentalmente dalle prove a trazione eseguite per diverse temperature eseguite.

Tabella 4.1 Caratteristiche del Windform® XT 2.0 riportate dalla scheda tecnica.

Windform® XT 2.0, UNI EN ISO 527-1	
Resistenza a rottura	83,84 MPa
Modulo elastico a trazione	8928,2 MPa
Allungamento a rottura	3,8 %

Tabella 4.2 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform® XT 2.0, ottenuti dalle prove di trazione statiche a 25 °C.

Windform® XT 2.0, T = 25 °C, v = 5 mm/min			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	8518 ± 463	77,26 ± 0,56	5,06 ± 0,22
YX	2916 ± 150	56,15 ± 0,33	7,88 ± 0,46
ZX	2376 ± 131	43,35 ± 0,38	5,10 ± 0,6

Tabella 4.3 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform® XT 2.0, ottenuti dalle prove di trazione statiche a -30 °C.

Windform® XT 2.0, T = -30 °C, v = 5 mm/min			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	/	101, 4 ± 0,56	3,54 ± 0,33
YX	2932 ± 194	75,3 ± 0,33	4,88 ± 0,99
ZX	2527 ± 248	56,6 ± 0,38	3,38 ± 0,66

Tabella 4.4 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform® XT 2.0, ottenuti dalle prove di trazione statiche a 80 °C.

Windform® XT 2.0, T = 80 °C, v = 5 mm/min			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	2341 ± 212	55,01 ± 0,64	8,26 ± 0,6
YX	1402 ± 299	38,13 ± 0,20	14,18 ± 0,37
ZX	899 ± 51	29,56 ± 0,28	9,62 ± 0,64

I grafici 4.22, 4.23 e 4.24 evidenziano che, indipendentemente dalla temperatura, l'orientazione rispetto all'orientazione XY risulta sempre la più performante mostrando valori di modulo elastico e resistenza a rottura sempre maggiori rispetto ai provini cresciuti su YX e ZX. Questo è giustificabile considerando l'orientazione delle fibre nei provini: quanto più esse sono allineate alla direzione di carico, migliori sono le performance meccaniche. Nei campioni XY la maggior parte delle fibre sono orientate nella direzione di applicazione del carico; in questa condizione le fibre possono manifestare con la massima efficacia la loro azione di rinforzo. Quindi, al ridursi di tale allineamento, i valori di modulo elastico e resistenza a rottura diminuiscono. Nei provini YX e ZX invece, come spiegato nel paragrafo 4.2.1.2, la maggior parte delle fibre è orientata perpendicolarmente alla direzione di applicazione del carico, tuttavia i comportamenti meccanici osservati per le due direzioni sono differenti: l'orientazione ZX mostra il comportamento meccanico peggiore mentre l'orientazione YX un comportamento intermedio tra quello osservato per XY e ZX. Il differente comportamento meccanico tra XY e ZX può essere spiegato tenendo conto dell'orientazione delle interfacce rispetto alla direzione di applicazione del carico. Nelle orientazioni XY e YX, le interfacce tra gli strati sono parallele rispetto alla direzione di applicazione del carico, quindi la frattura si propaga perpendicolarmente alle interfacce tra gli strati. Nei campioni ZX invece le interfacce tra gli strati risultano perpendicolari rispetto alla direzione di applicazione del carico. Nel momento in cui le interfacce, che ricordiamo essere delle zone di debolezza strutturale, sono poste perpendicolarmente rispetto al carico, si favorisce la loro separazione e quindi la rottura del provino per decoesione all'interfaccia tra strati adiacenti. È interessante inoltre notare che la direzione YX registra sempre allungamenti a rottura maggiori rispetto a quelli osservati nelle altre direzioni; ciò può essere spiegato tenendo conto in tale direzione l'orientazione delle interfacce esplica un effetto rinforzante, mentre l'orientazione delle fibre in direzione perpendicolare irrigidiscono meno il materiale e permette di ottenere maggiori allungamenti a rottura. Per dare un'idea dell'entità del comportamento anisotropo osservato al variare dell'orientazione, si consideri che a temperatura ambiente, l'orientazione XY registra un modulo elastico di 8518 MPa, simile a quello riportata dalla scheda tecnica (8928,2 MPa), e resistenza a rottura di 77,26 MPa, poco più basso a quello della scheda tecnica (83,84 MPa). I campioni XY mostrano quindi un modulo elastico e un carico a rottura maggiori del 66% e del 19% rispetto a YX, mentre rispetto a ZX risultano rispettivamente maggiori del 72% e del 60%.

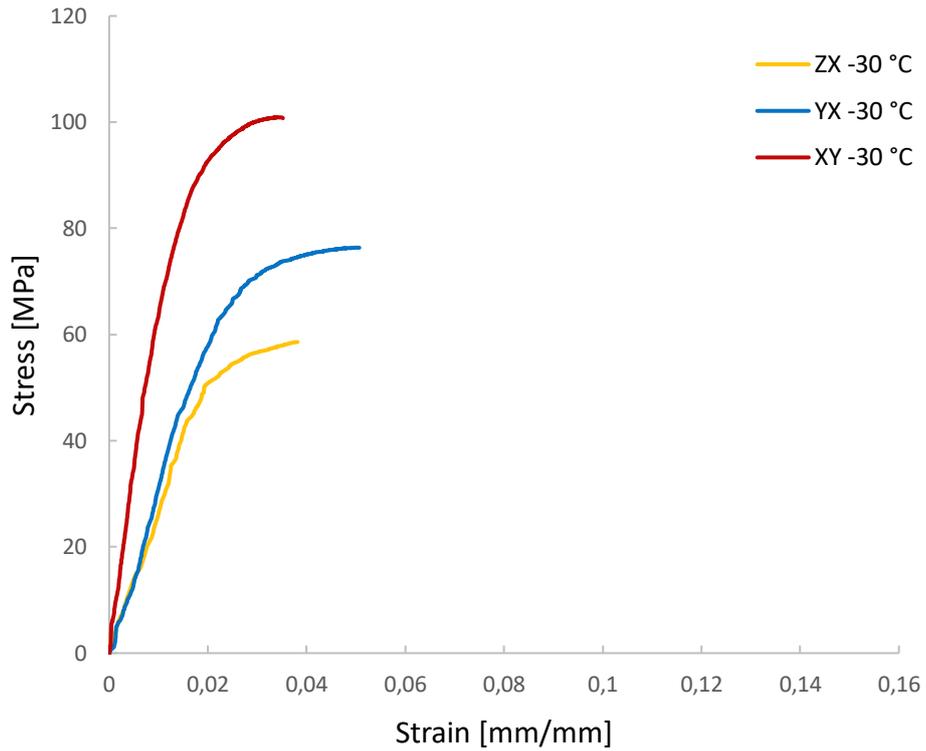


Figura 4.22 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle orientazioni XY, YX e ZX A -30°C.

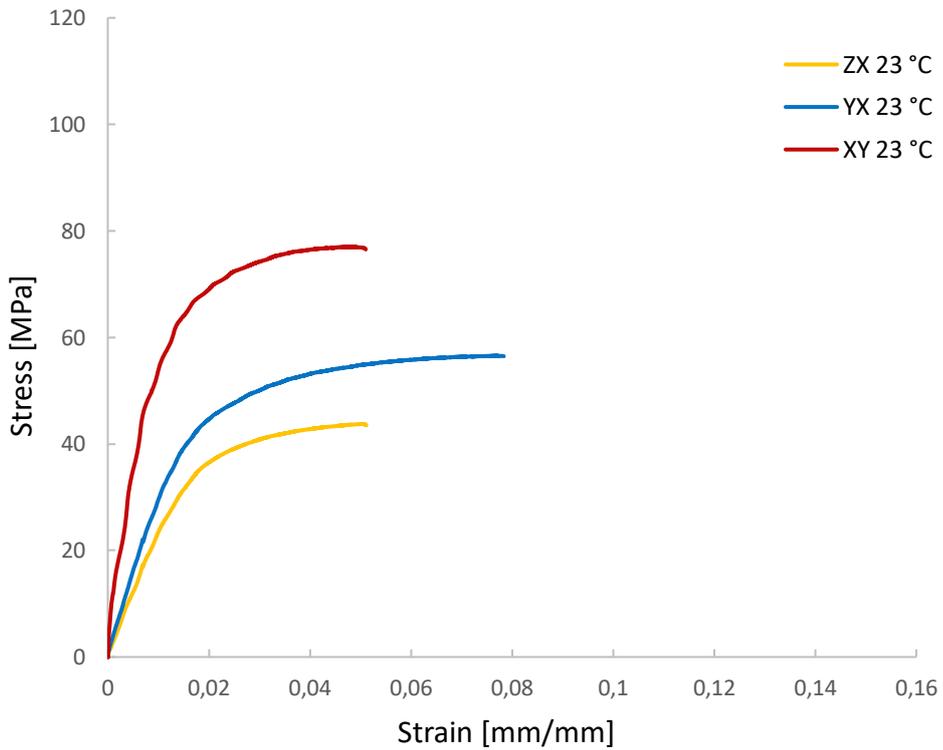


Figura 4.23 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle orientazioni XY, YX e ZX A 25°C.

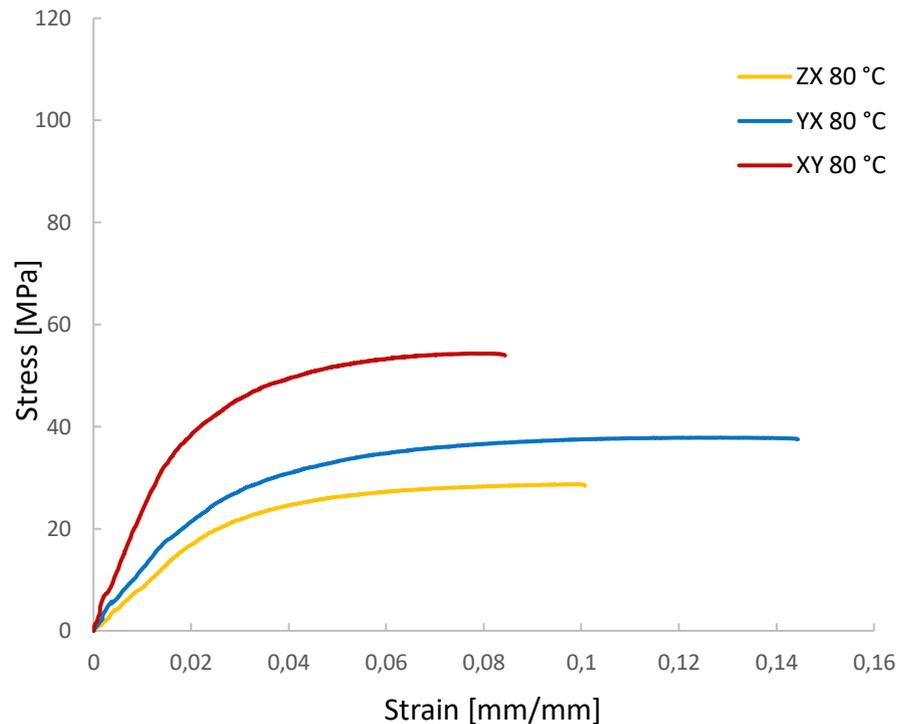


Figura 4.24 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle orientazioni XY, YX e ZX A 80°C.

4.1.3.1.1.2 Windform® SP

In questo paragrafo sono riportati i risultati ottenuti dalle prove di trazione statiche eseguite per Windform® SP. In tabella 4.5 sono mostrati i valori di resistenza a rottura, modulo elastico a trazione e allungamento a rottura riportati dalla scheda tecnica, mentre nelle tabelle 4.6, 4.7 e 4.8, sono riportati i valori medi e le rispettive deviazioni standard, ottenuti dalle prove a trazione eseguite a diverse temperature.

Tabella 4.5 Caratteristiche del Windform® SP riportate dalla scheda tecnica.

Windform® SP, UNI EN ISO 527-1	
Resistenza a rottura	76,1 MPa
Modulo elastico a trazione	6219,6 MPa
Allungamento a rottura	11,4 %

Tabella 4.6 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform® SP, ottenuti dalle prove di trazione statiche a 25 °C.

Windform® SP, T = 25 °C, v = 5 mm/min			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	3772 ± 114	65,56 ± 0,23	17,3 ± 1,02
YX	2520 ± 146	55,29 ± 0,47	28,4 ± 1,37
ZX	2209 ± 112	46,99 ± 0,49	10,5 ± 0,8

Tabella 4.7 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform® SP, ottenuti dalle prove di trazione statiche a -30 °C

Windform® SP, T = -30 °C, v = 5 mm/min			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	4056 ± 63	86,69 ± 0,78	8,51 ± 1,72
YX	2681 ± 120	76,56 ± 0,62	14,3 ± 1,52
ZX	2503 ± 108	62,80 ± 1,24	3,6 ± 1,01

Tabella 4.8 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform® SP, ottenuti dalle prove di trazione statiche a 80 °C

Windform® SP, T = 80 °C, v = 5 mm/min			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	973,7 ± 97,6	41,46 ± 0,13	28 ± 0,92
YX	635,1 ± 76,9	32,93 ± 0,30	52,3 ± 3,78
ZX	525,8 ± 77,4	28,91 ± 0,25	23,2 ± 0,74

Come già osservato per i Windform® XT 2.0, nei provini XY il contributo favorevole dato sia dall'orientazione delle fibre che dalla disposizione delle interfacce, rendono tale direzione la più performante mentre l'orientazione ZX risulta la peggiore (Figura 4.25, 4.26, 4.27). È interessante notare che la differenza tra queste due orientazioni è meno evidente nel caso del Winform SP (circa 12,56 MPa a 80 °C e 24,09 MPa a -30 °C per la resistenza a rottura, mentre 448 MPa a 80 °C e 1553 MPa a -30 °C per il modulo elastico). Anche il comportamento meccanico nelle orientazioni YX e XY risulta molto più simile (per tutte le temperature i moduli elastici differiscono di poche centinaia di MPa e la resistenza a rottura solo di una decina di MPa). Tale comportamento è riconducibile alla minor quantità di fibre presenti nel Windform® SP (circa 10% in meno rispetto al Windform® XT 2.0), che limita l'influenza dell'orientazione sulle proprietà meccaniche. A temperatura ambiente, l'orientazione XY registra un modulo elastico di 3772 MPa e una resistenza a rottura di 65,6 MPa, entrambi più bassi rispetto ai valori riportati dalla scheda tecnica (6219,6 MPa per il modulo elastico e 76,1 MPa per la resistenza a rottura). Rispetto invece alle altre direzioni, sempre a temperatura ambiente, XY possiede un modulo elastico e una resistenza a rottura maggiori del 33% e del 16% rispetto a YX, mentre rispetto a ZX risultano rispettivamente maggiori del 41% e del 28%.

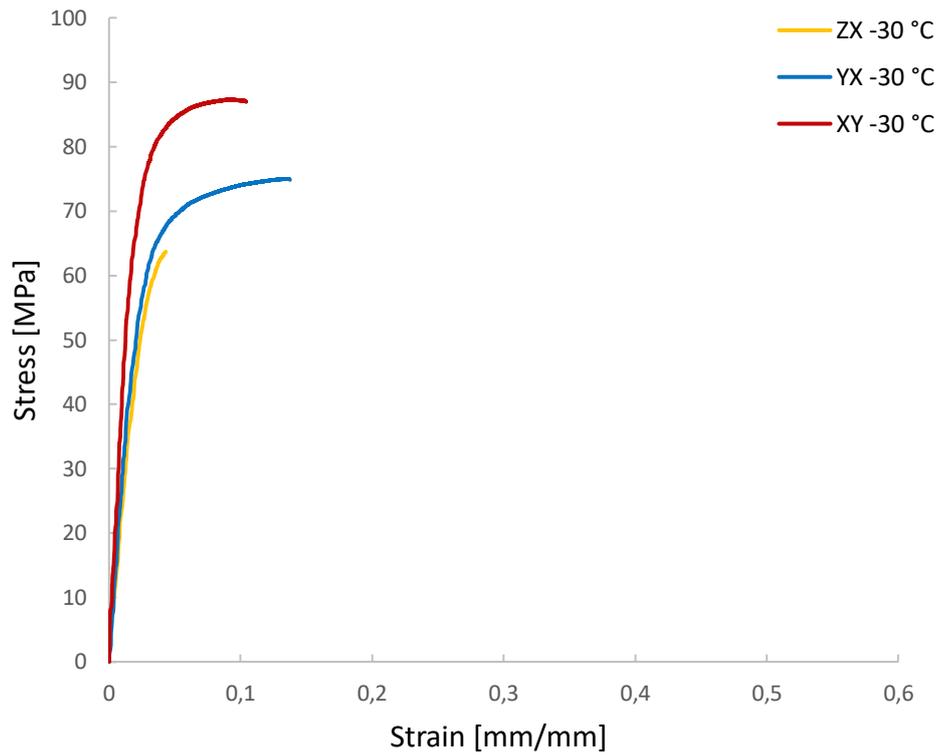


Figura 4.25 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle orientazioni XY, YX e ZX A -30°C.

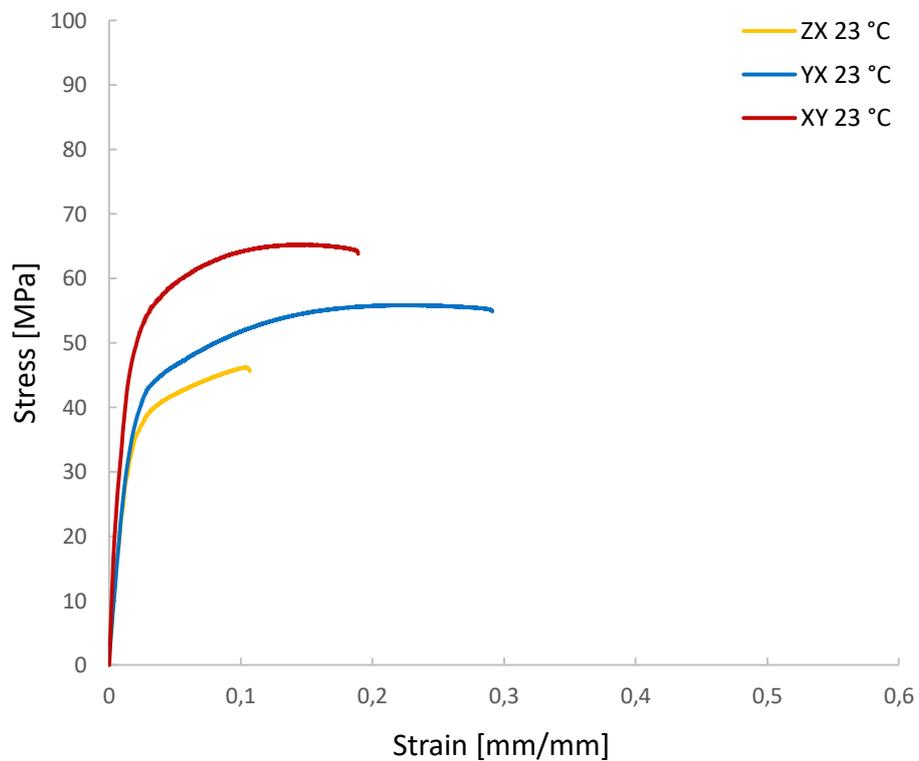


Figura 4.26 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle orientazioni XY, YX e ZX A 25°C.

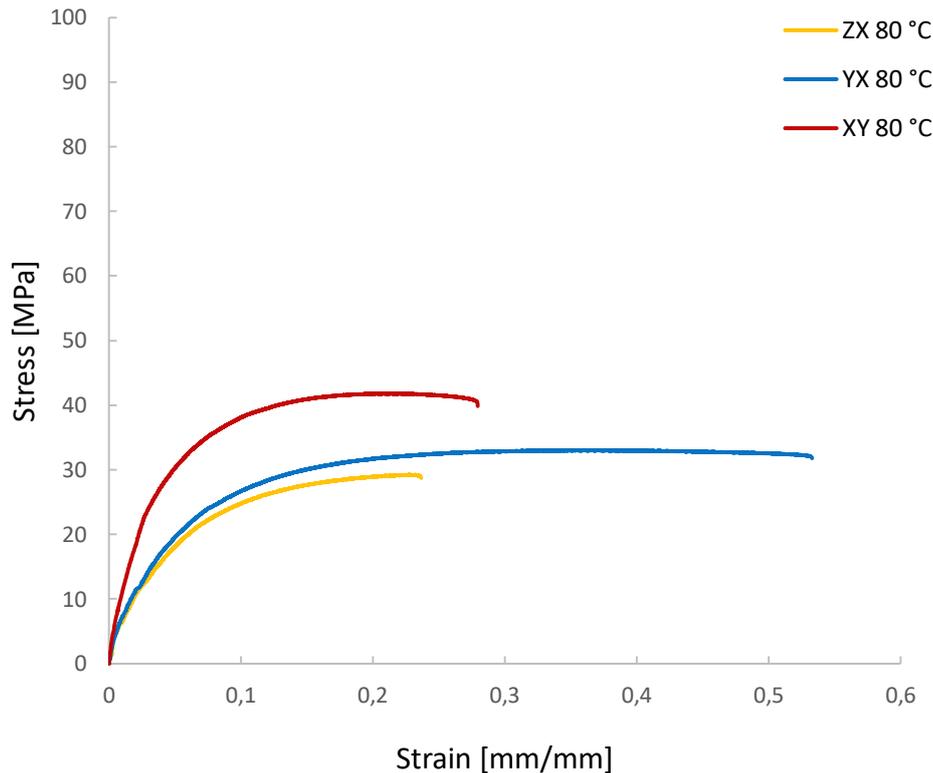


Figura 4.27 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle orientazioni XY, YX e ZX A 80°C.

4.1.3.1.2 Comportamento meccanico in funzione della temperatura

Nei seguenti paragrafi è stato approfondito l'effetto della temperatura sul comportamento meccanico per una data orientazione. La temperatura influenza direttamente il comportamento della matrice polimerica del composito: quanto più bassa è la temperatura, più la matrice avrà un comportamento vetroso (il composito sarà più rigido e meno propenso ad allungarsi prima della rottura) a causa della capacità inferiore delle catene di scorrere l'una con l'altra. Al contrario, per alte temperature, la matrice polimerica avrà un comportamento più plastico e meno rigido.

4.1.3.1.2.1 Windform® XT 2.0

In questo paragrafo sono riportati i risultati delle prove di trazione statiche eseguite per i Windform® XT 2.0 soffermandosi sull'effetto delle temperature. Come mostrano i grafici 4.28, 4.29 e 4.30, all'aumentare della temperatura rispetto a quella ambiente, dalle curve sforzo deformazione è evidente una diminuzione del carico a rottura e del modulo elastico e un aumento dell'allungamento a rottura; questi comportamenti sono tipici di un materiale con maggiore predisposizione alla deformazione plastica. L'andamento sopra descritto risulta essere lo stesso in tutte le tre orientazioni; il passaggio da -30 °C a 80 °C causa una riduzione della resistenza a rottura del 46% per l'orientazione XY, del 50% per YX e del 48% per ZX.

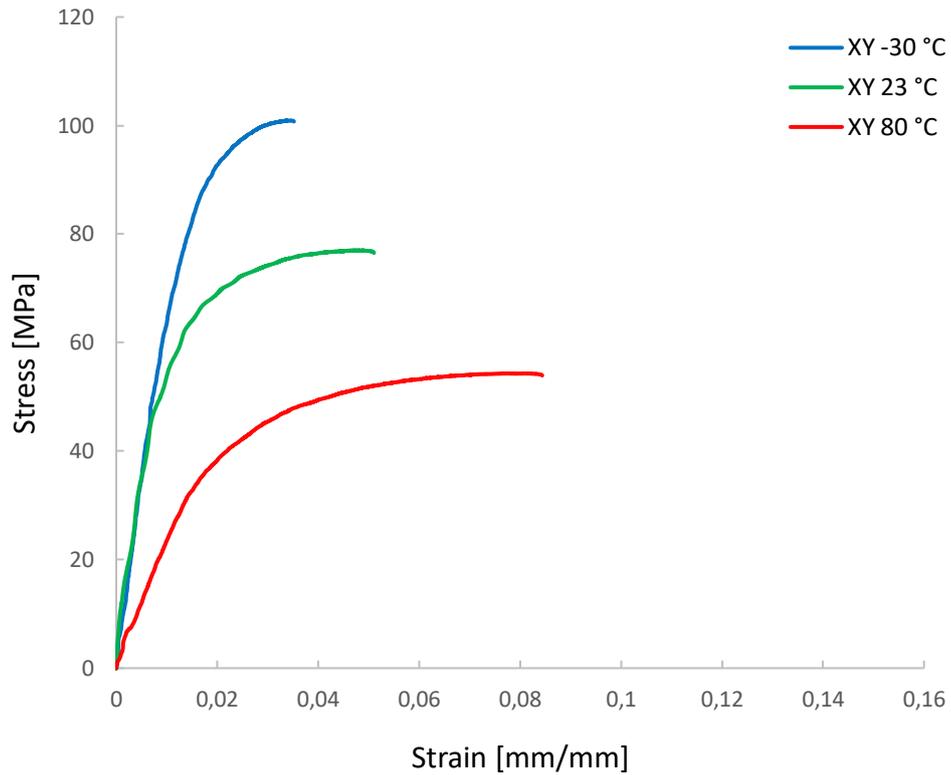


Figura 4.28 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nell'orientazione XY a -30°C, 25°C e 80°C.

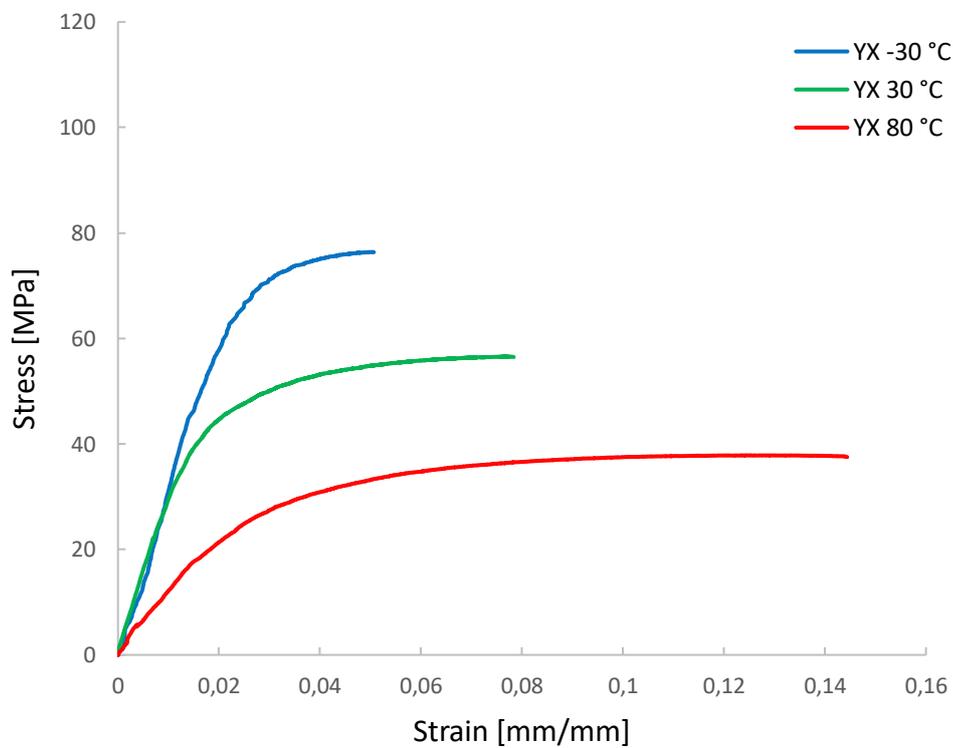


Figura 4.29 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nell'orientazione YX a -30°C, 25°C e 80°C.

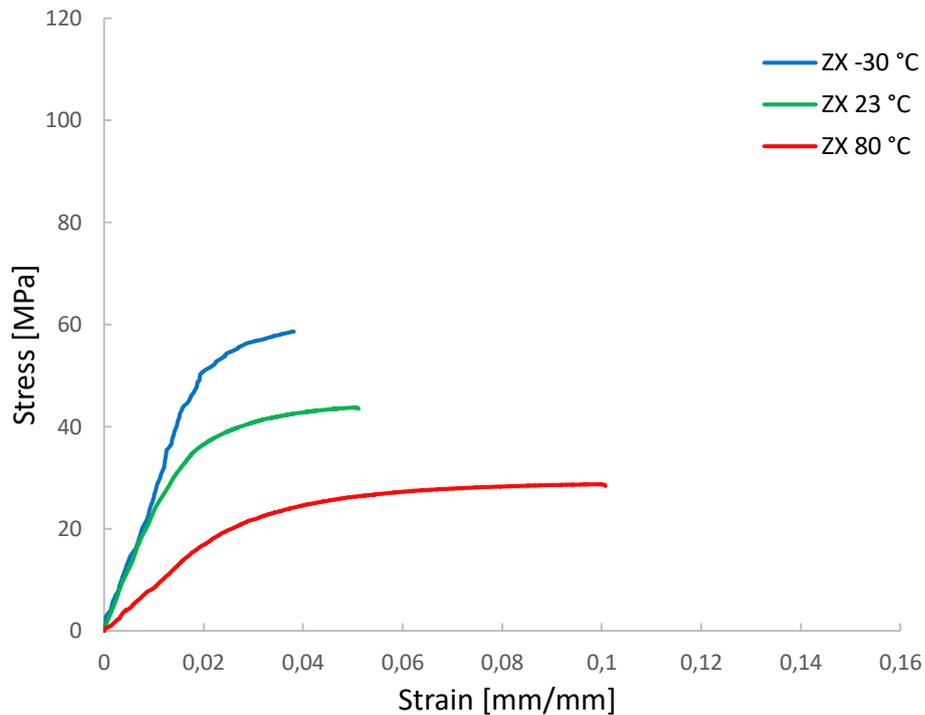


Figura 4.30 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nell'orientazione ZX a -30°C, 25°C e 80°C.

4.1.3.1.2.2 *Windform[®] SP*

In questo paragrafo sono riportati i risultati delle prove di trazione statiche eseguite per i *Windform[®] SP*, soffermandosi sull'effetto delle temperature su una data orientazione. Come evidente dai grafici 4.31, 4.32 e 4.33, si possono fare commenti analoghi rispetto a quelli fatti per il *Windform[®] XT 2.0*. In questo caso, si è osservato da -30 °C a 80 °C una riduzione della resistenza a rottura del 52% per la direzione XY, 57% per YX e 54% per ZX.

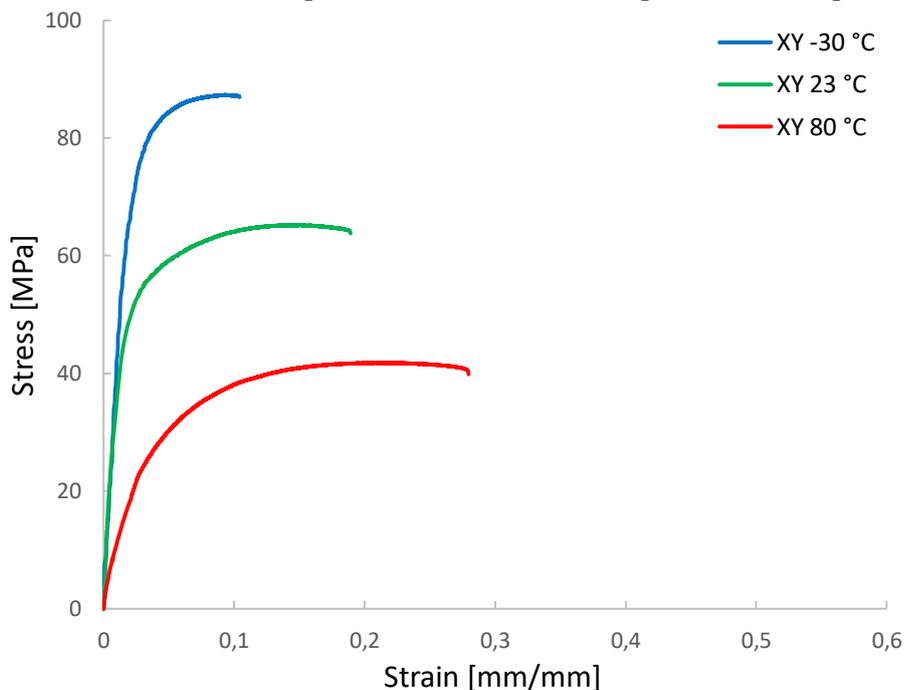


Figura 4.31 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nell'orientazione XY a -30°C, 25°C e 80°C.

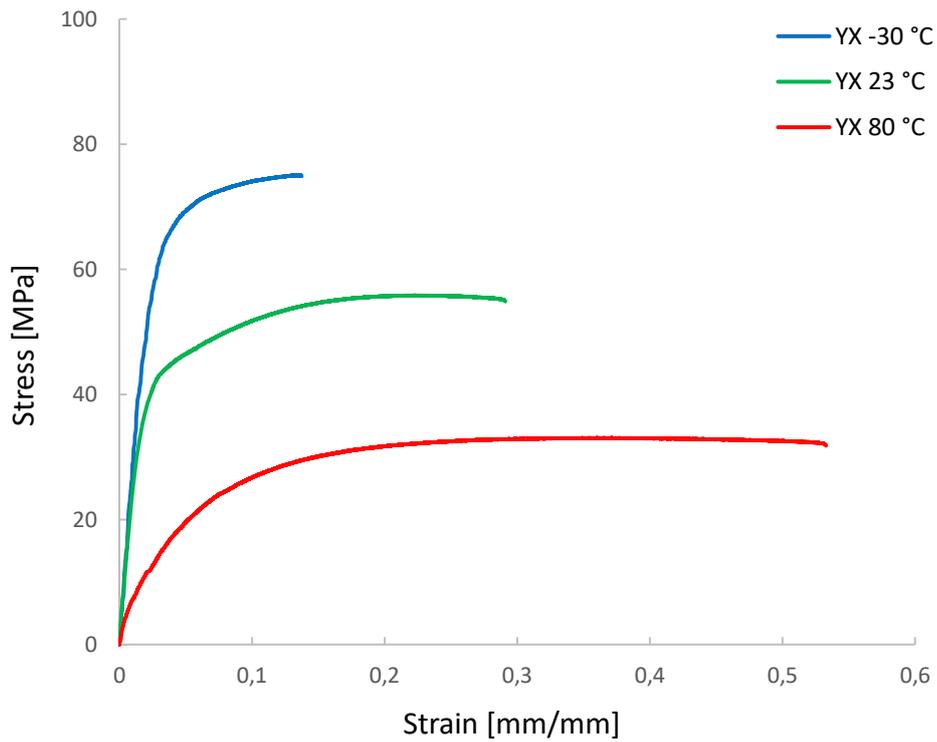


Figura 4.32 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nell'orientazione YX a -30°C, 25°C e 80 °C.

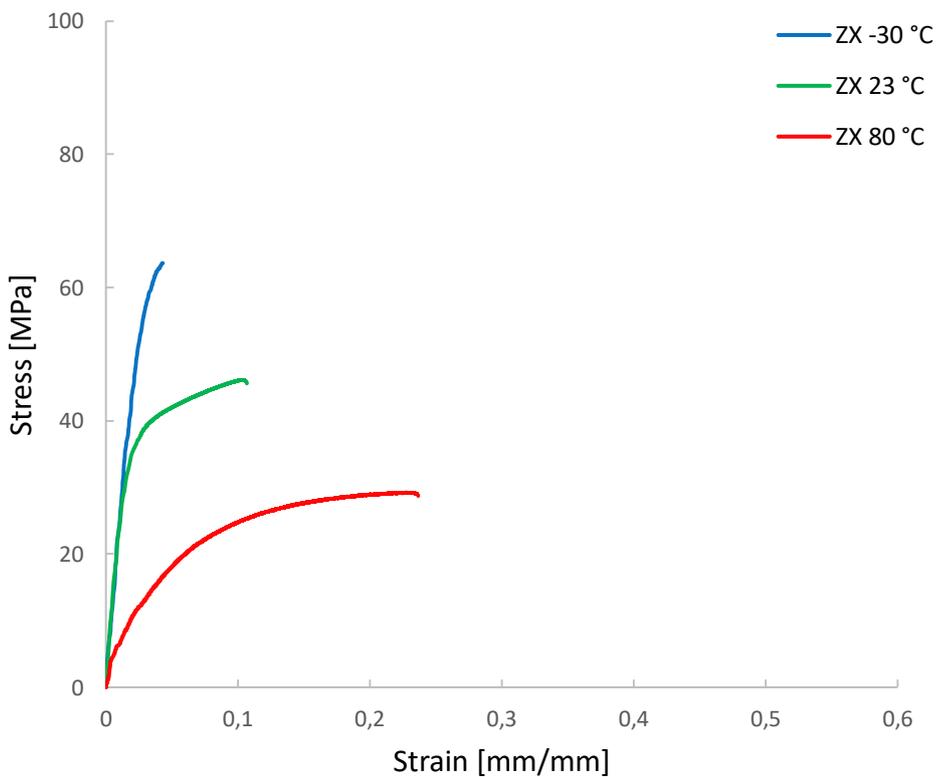


Figura 4.33 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nell'orientazione ZX a -30°C, 25°C e 80°C.

4.1.3.2 Prove di trazione dinamiche

4.1.3.2.1 Comportamento meccanico in funzione dell'orientazione rispetto alla direzione di crescita

Lo studio e il confronto degli effetti che l'orientazione del provino e l'orientazione delle fibre hanno sulle proprietà meccaniche a trazione, è stato ampliato variando la velocità di applicazione del carico. Nei paragrafi seguenti, si è confrontato il comportamento meccanico delle tre orientazioni considerate per una definita velocità di carico.

4.1.3.2.1.1 Windform® XT 2.0

In questo paragrafo sono riportati i risultati delle prove di trazione dinamiche eseguite per Windform® XT 2.0. Nelle tabelle 4.9, 4.10 e 4.11, sono riportati i valori medi di resistenza a rottura, modulo elastico e allungamento percentuale e le rispettive deviazioni standard, per ogni orientazione, e variando la velocità di carico. Come già osservato dalle prove statiche l'effetto dovuto all'orientazione delle fibre e all'orientazione delle interfacce influenzano le prestazioni meccaniche del materiale. Infatti, per tutte le velocità di carico, l'orientazione XY rimane quella nettamente migliore, mentre la ZX la peggiore. Soffermandoci sul confronto delle proprietà meccaniche nelle tre orientazioni, l'aumento della velocità da 0,1 mm/sec a 10 mm/sec e poi a 100 mm/sec comporta un progressivo aumento della resistenza a rottura. A 0,1 mm/sec, la resistenza nell'orientazione XY è 82,56 MPa (pressoché identica a quella riportato dalla scheda tecnica in tabella 4.1) ed è maggiore del 29% rispetto a YX (58,55 MPa) e del 44% rispetto a ZX (46,29 MPa) (Figura 4.34). Aumentando la velocità a 10 mm/sec, la resistenza dei provini XY (90,92 MPa) non si distacca maggiormente dai valori di resistenza delle altre direzioni e risulta essere maggiore rispetto a YX e ZX rispettivamente del 25% e del 41% (Figura 4.35). Infine, anche per velocità 100 mm/s, la resistenza dei provini XY (105,5 MPa) risulta diminuire del 29% per l'orientazione YX e del 46% per i provini ZX, trend simile quindi alle altre velocità considerate (Figura 4.36). Per quanto riguarda il modulo elastico, per tutte e tre le velocità, XY risulta avere valori nettamente superiori, in particolare rispetto all'orientazione meno performante ZX è maggiore del 56% a 0,1 mm/sec, del 57% e del 60% a 100 mm/sec.

Tabella 4.9 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform® XT 2.0, ottenuti dalle prove di trazione dinamiche a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec.

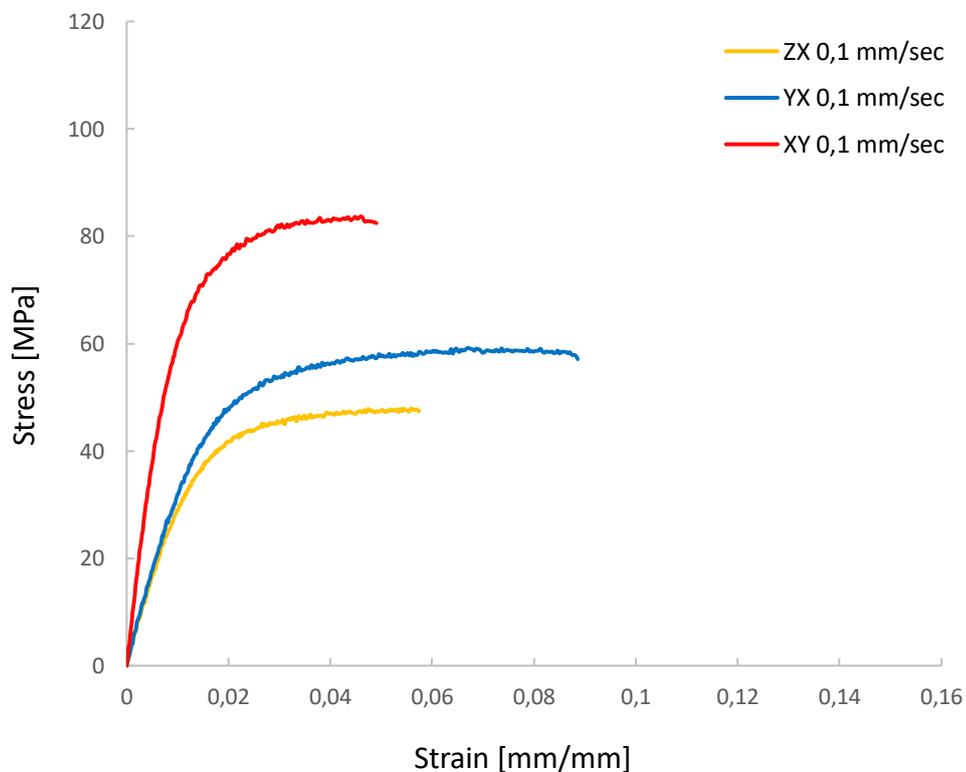
Windform® XT 2.0, T = 25 °C, v = 0,1 mm/sec			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	7377 ± 155	82,56 ± 1,58	4,91 ± 0,60
YX	3226 ± 149	58,55 ± 0,53	8,62 ± 0,62
ZX	3232 ± 62	46,29 ± 3,01	5,70 ± 0,65

Tabella 4.10 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform® XT 2.0, ottenuti dalle prove di trazione dinamiche a 25 °C per velocità di carico di 10 mm/sec.

Windform® XT 2.0, T = 25 °C, v = 10 mm/sec			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	7406 ± 136	90,92 ± 3,94	4,05 ± 0,31
YX	4282 ± 132	67,77 ± 1,47	7,28 ± 0,68
ZX	3236 ± 166	53,79 ± 0,95	4,7 ± 0,21

Tabella 4.11 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform® XT 2.0, ottenuti dalle prove di trazione dinamiche a 25 °C per velocità di carico di 100 mm/sec.

Windform® XT 2.0, T = 25 °C, v = 100 mm/sec			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	7817 ± 227	105,5 ± 1,44	4,1 ± 0,20
YX	4005 ± 98	74,56 ± 0,54	6,0 ± 0,27
ZX	3073 ± 129	56,94 ± 0,60	4,0 ± 0,39

**Figura 4.34** Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle orientazioni XY, YX e ZX a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec.

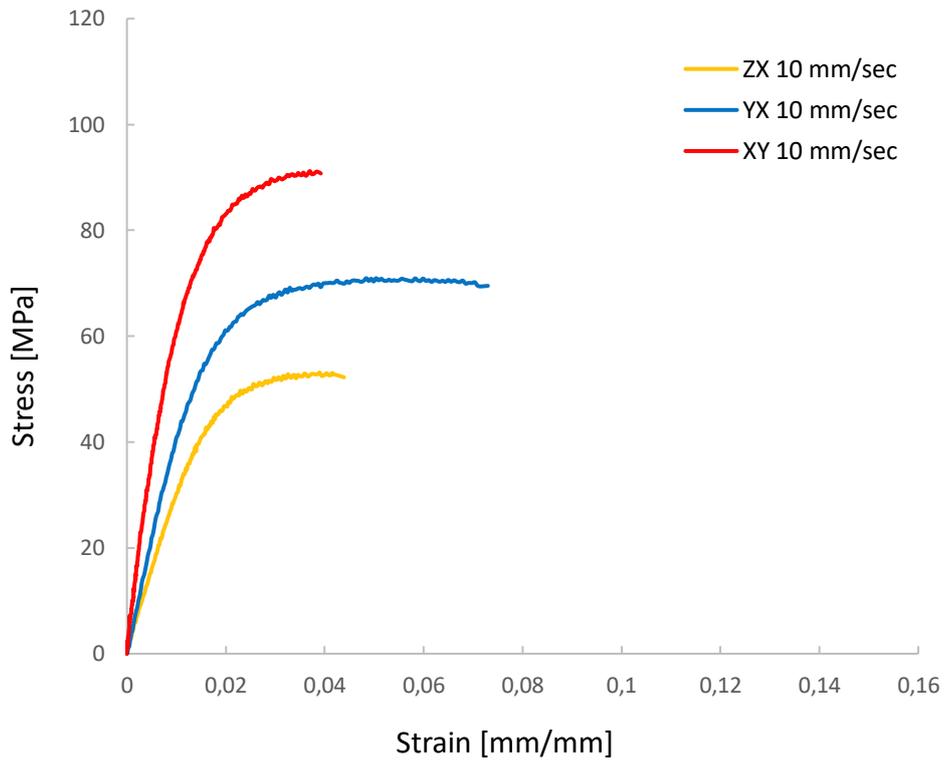


Figura 4.35 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle orientazioni XY, YX e ZX a 25 °C per velocità di carico di 10 mm/sec.

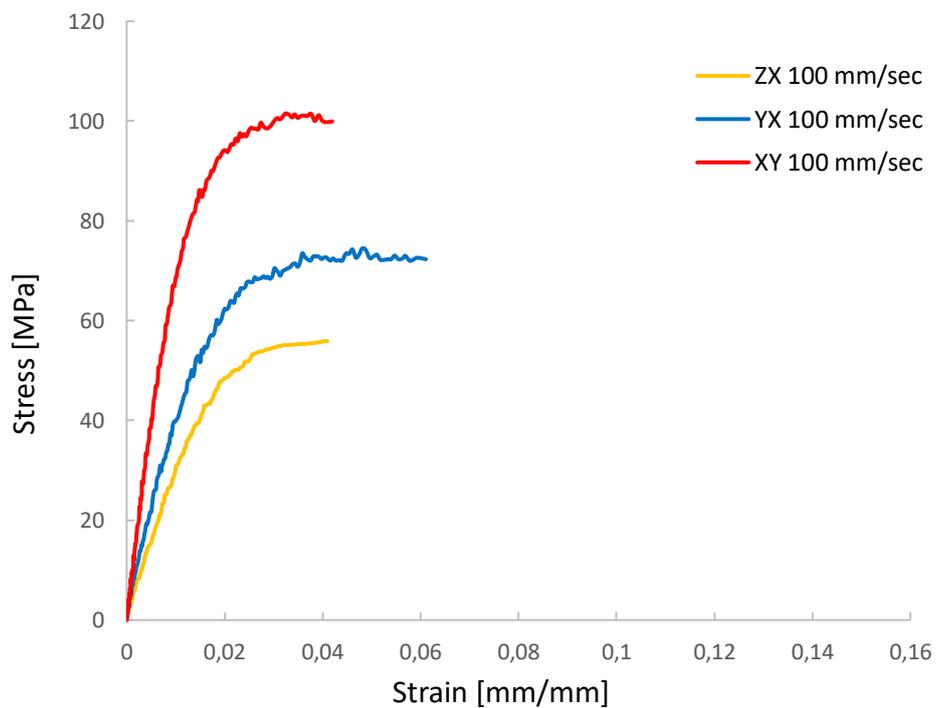


Figura 4.36 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle orientazioni XY, YX e ZX a 25 °C per velocità di carico di 100 mm/sec.

4.1.3.2.1.2 Windform® SP

In questo paragrafo sono riportati i risultati delle prove di trazione dinamiche eseguite per il Windform® SP. Nelle tabelle 4.12, 4.13 e 4.14, sono riportati i valori medi del modulo elastico, resistenza e allungamento percentuale e le rispettive deviazioni standard, per ogni orientazione al variare della velocità di carico.

Tabella 4.12 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform® SP, ottenuti dalle prove di trazione dinamiche a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec.

Windform® SP, T = 25 °C, v = 0,1 mm/sec			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	4483 ± 221	65,59 ± 0,47	19,4 ± 0,69
YX	2975 ± 128	55,04 ± 0,63	28,73 ± 2,64
ZX	2335 ± 147	45,58 ± 0,58	11,76 ± 1,84

Tabella 4.13 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform® SP, ottenuti dalle prove di trazione dinamiche a 25 °C per velocità di carico di 10 mm/sec.

Windform® SP, T = 25 °C, v = 10 mm/sec			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	4818 ± 324	72,57 ± 1,03	16,5 ± 1,95
YX	3002 ± 197	59,62 ± 1,54	27,6 ± 0,78
ZX	2715 ± 61	54,27 ± 0,59	9,91 ± 1,73

Tabella 4.14 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform® SP, ottenuti dalle prove di trazione dinamiche a 25 °C per velocità di carico di 100 mm/sec.

Windform® SP, T = 25 °C, v = 100 mm/sec			
Oreintazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	4499 ± 154	76,31 ± 2,16	16,28 ± 1,43
YX	3200 ± 123	69,9 ± 1,28	21,27 ± 1,59
ZX	2902 ± 66	66,19 ± 0,58	5,54 ± 0,54

Come per il Windform® XT 2.0, anche per il Windform® SP è chiaro che l'orientazione XY risulta la più performante indipendentemente dalla velocità di carico considerata (Figura 4.37, 4.38 e 4.39): a 10 mm/sec, l'orientazione XY possiede un modulo elastico e una resistenza maggiori rispettivamente del 38% e del 21% rispetto ai provini YX; per l'orientazione ZX, tali proprietà sono maggiori del 44% e del 28%. A 100 mm/sec, si osservano valori di modulo elastico e resistenza, rispettivamente maggiori del 29% e del 8%

rispetto a YX, mentre rispetto a ZX, sono maggiori del 35% e del 13%. Come già visto nel paragrafo 4.3.1.1.2, è quindi chiaro che una minor quantità di fibre di carbonio uniforma i comportamenti meccanici nelle tre orientazioni; la superiorità dell'orientazione XY è quindi meno evidente

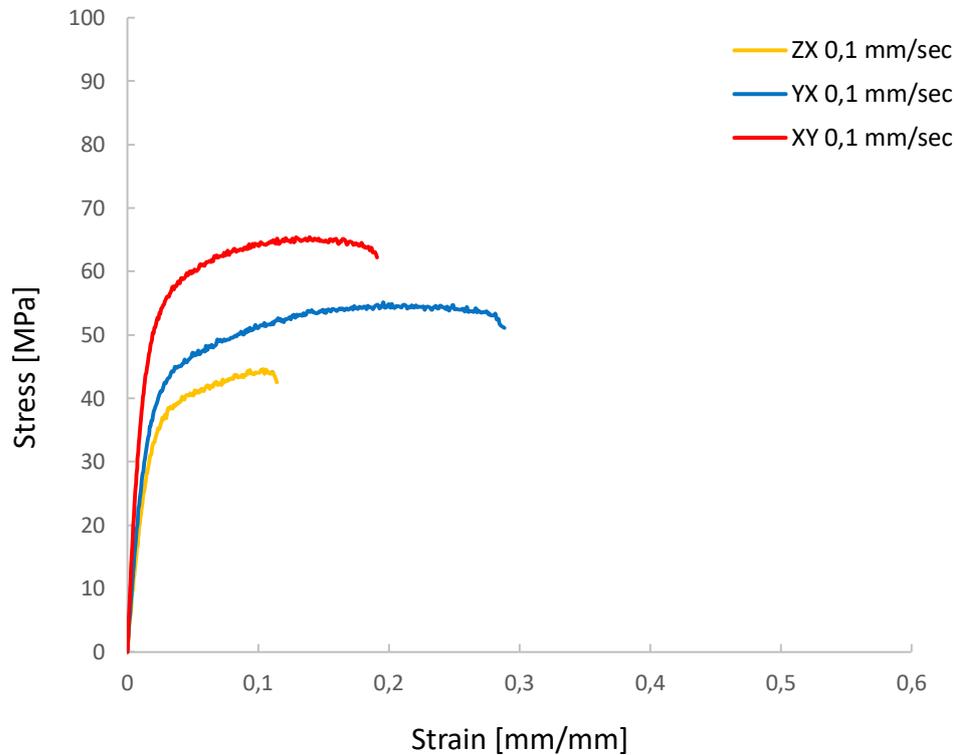


Figura 4.37 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle orientazioni XY, YX e ZX a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec.

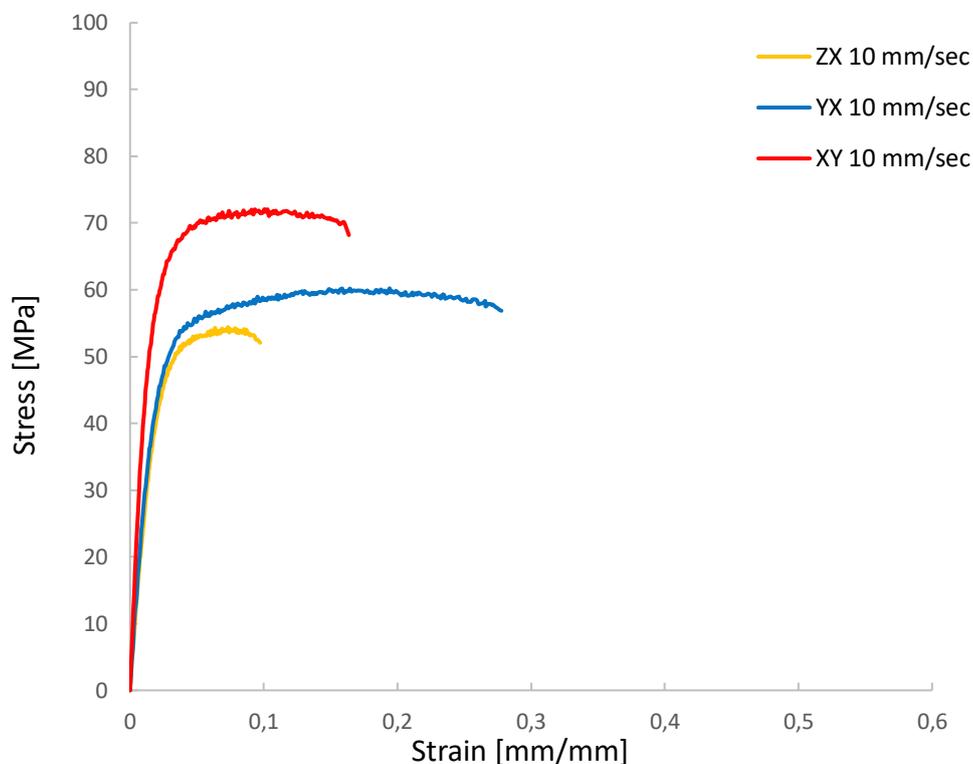


Figura 4.38 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle orientazioni XY, YX e ZX a 25 °C per velocità di carico di 10 mm/sec.

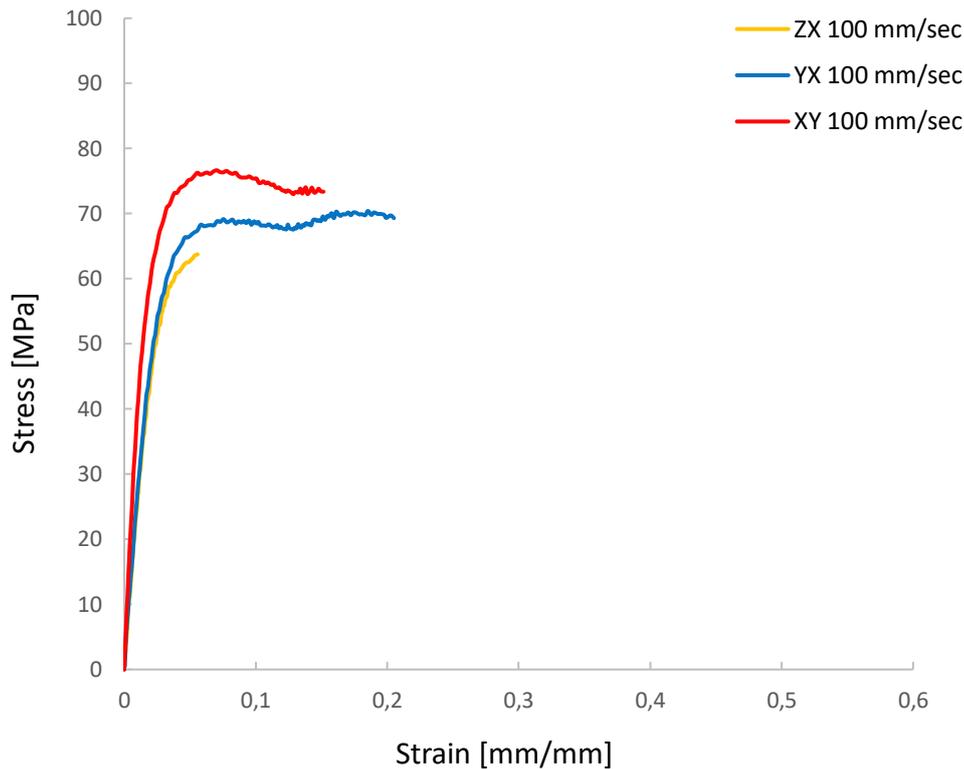


Figura 4.39 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle orientazioni XY, YX e ZX a 25 °C per velocità di carico di 100 mm/sec.

4.1.3.2.2 Comportamento meccanico in funzione della velocità di carico

Analizzando gli effetti della variazione della velocità di deformazione rispetto a una specifica orientazione è chiaro che, per il principio di equivalenza tempo-temperatura che caratterizza il comportamento meccanico dei polimeri, l'aumento della velocità di carico induce comportamenti meccanici simili a quelli osservati per prove di trazione statiche a bassa temperatura. Indipendentemente dall'orientazione, all'aumentare della velocità di carico, la matrice poliammidica risponde mostrando un comportamento meno plastico, e quindi raggiungendo carichi massimi a rottura maggiori e allungamenti a rottura inferiori.

4.1.3.2.2.1 Windform® XT 2.0

In questo paragrafo sono riportati i risultati delle prove di trazione dinamiche eseguite per Windform® XT 2.0 soffermandosi sull'effetto della velocità di carico (Figura 4.40, 4.41 e 4.42). A velocità di carico di 100 mm/sec si sono osservati, per tutte e tre le orientazioni, resistenze a rottura pressoché identiche a quelle osservate nelle prove a trazione statiche a -30 °C, mentre i moduli elastici risultano più bassi (Tabella 4.15 e 4.16). Si è osservato infine che, sia per i provini YX che ZX, il passaggio da una velocità di carico di 10 mm/sec a 100 mm/sec non ha comportato cambiamenti rilevanti nelle proprietà meccaniche.

Tabella 4.15 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform[®] XT 2.0, ottenuti dalle prove di trazione dinamiche a 25 °C per velocità di carico di 100 mm/sec.

Windform [®] XT 2.0, T = 25 °C, v = 100 mm/sec		
Orientazioni	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]
XY	7817 ± 227	105,5 ± 1,44
YX	4005 ± 98	74,56 ± 0,54
ZX	3073 ± 129	56,94 ± 0,60

Tabella 4.16 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform[®] XT 2.0, ottenuti dalle prove di trazione statiche a -30 °C.

Windform [®] XT 2.0, T = -30 °C, v = 5 mm/min		
Orientazioni	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]
XY	/	101,4 ± 0,56
YX	2932 ± 194	75,3 ± 0,33
ZX	2527 ± 248	56,6 ± 0,38

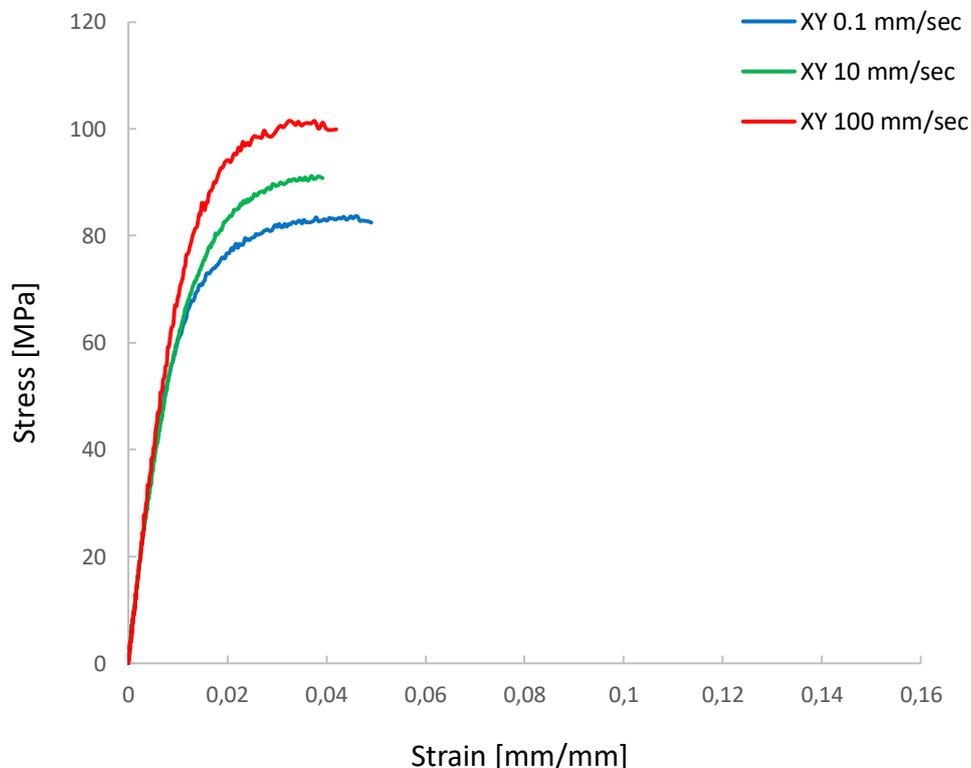


Figura 4.40 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nell'orientazione XY a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec, 10 mm/sec e 100 mm/sec.

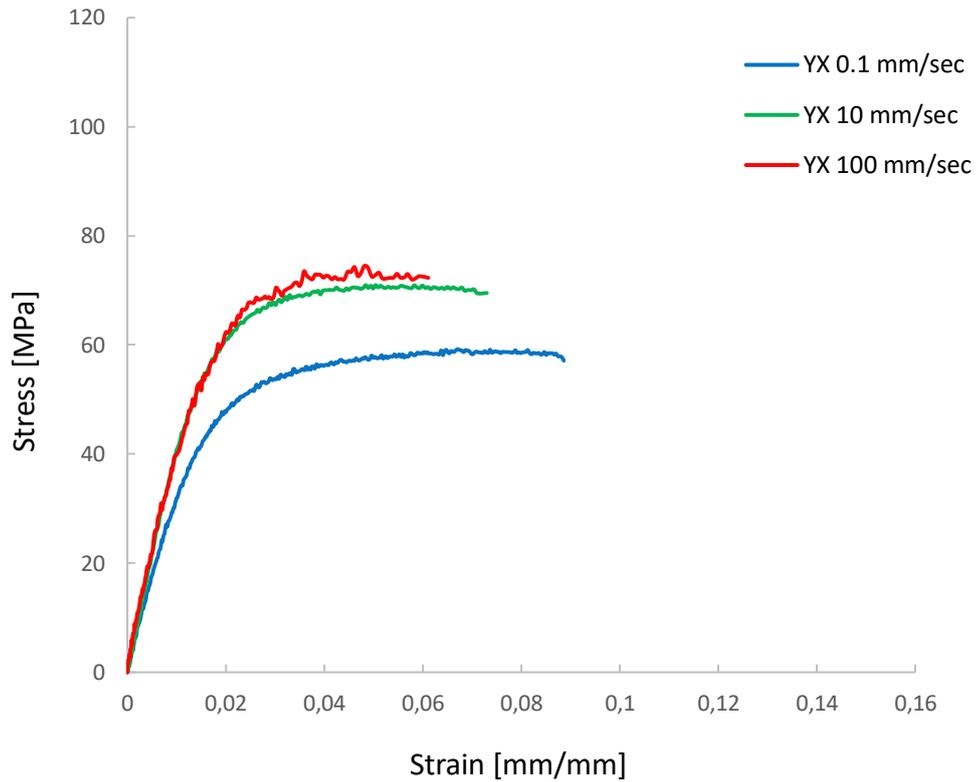


Figura 4.41 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nell'orientazione YX a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec, 10 mm/sec e 100 mm/sec.

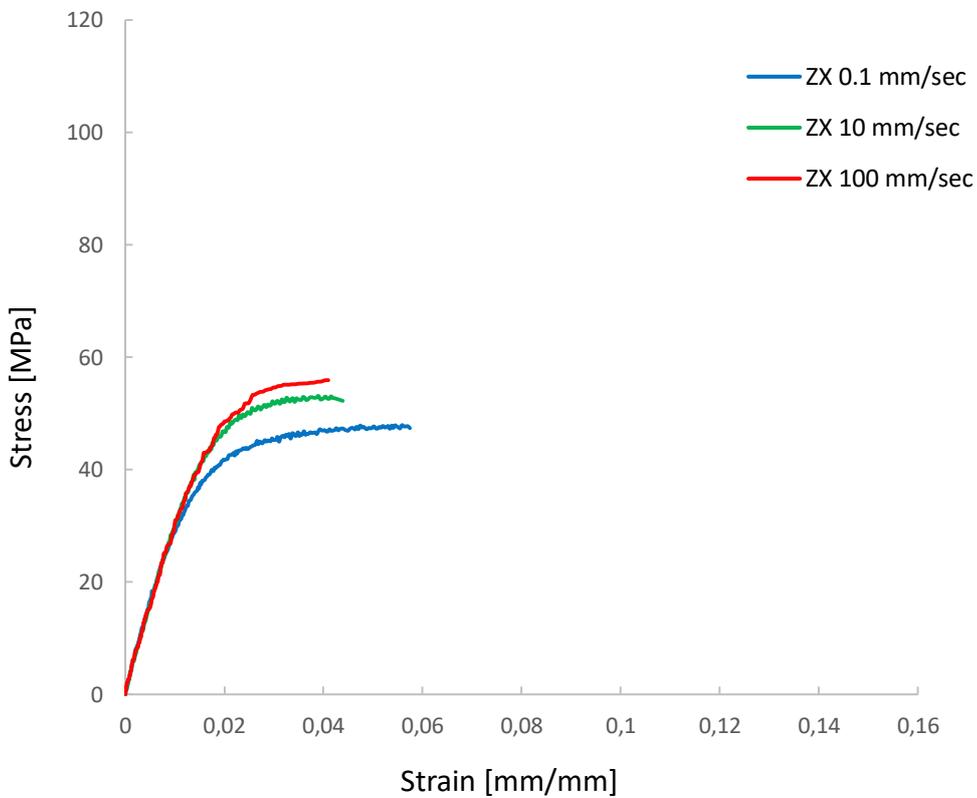


Figura 4.42 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nell'orientazione ZX a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec, 10 mm/sec e 100 mm/sec.

4.1.3.2.2 Windform® SP

In questo paragrafo sono riportati i risultati delle prove di trazione dinamiche eseguite per i Windform® SP soffermandosi sull'effetto della velocità di carico (Figura 4.43, 4.44 e 4.45). Anche in questo caso, il passaggio da una velocità di 0,1 mm/sec a 100 mm/sec comporta variazioni delle proprietà meccaniche molto simili a quelle viste nelle prove di trazione statiche a -30°, sia per quanto concerne il modulo elastico che per la resistenza a rottura. (Tabella 4.17 e 4.18).

Tabella 4.17 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform® SP, ottenuti dalle prove di trazione dinamiche a 25 °C per velocità di carico di 100 mm/sec.

Windform® SP, T = 25 °C, v = 100 mm/sec		
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]
XY	4499 ± 154	76,31 ± 2,16
YX	3200 ± 123	69,9 ± 1,28
ZX	2902 ± 66	66,19 ± 0,58

Tabella 4.18 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Windform® SP, ottenuti dalle prove di trazione statiche a -30 °C

Windform® SP, T = -30 °C, v = 5 mm/min		
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]
XY	4056 ± 63	86,69 ± 0,78
YX	2681 ± 120	76,56 ± 0,62
ZX	2503 ± 108	62,80 ± 1,24

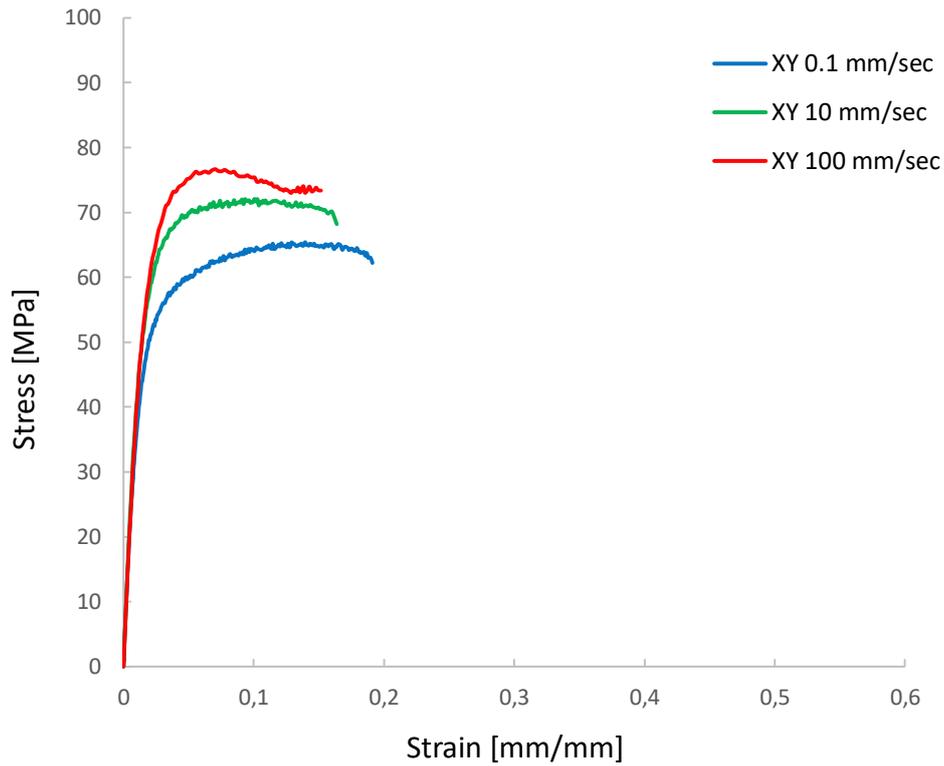


Figura 4.43 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nell'orientazione XY a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec, 10 mm/sec e 100 mm/sec.

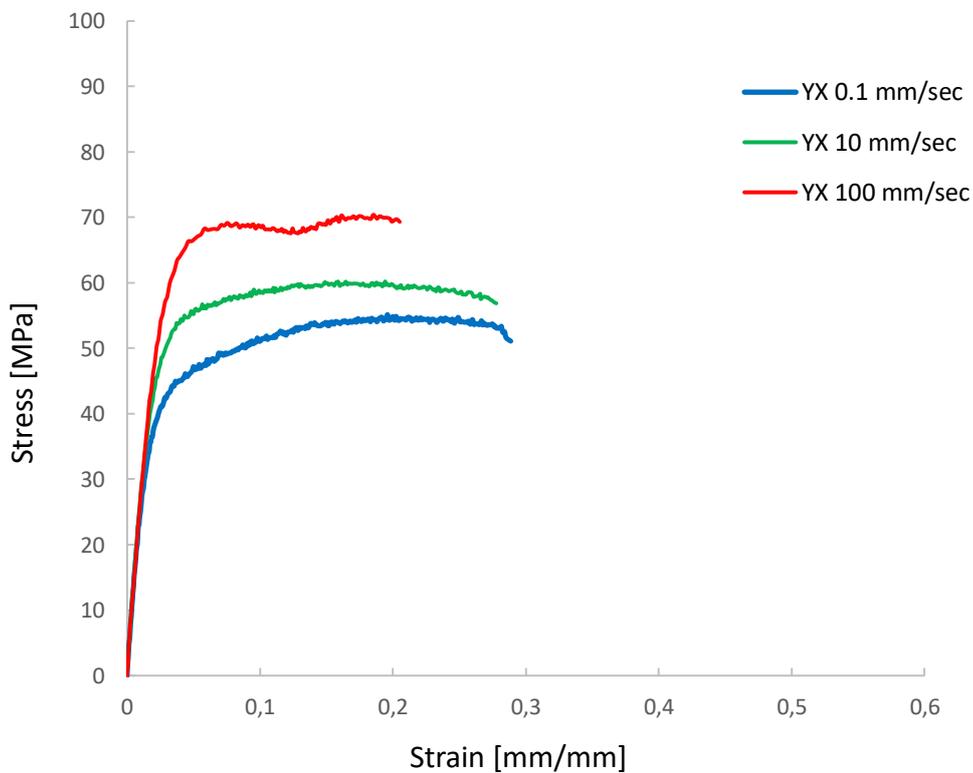


Figura 4.44 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nell'orientazione YX a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec, 10 mm/sec e 100 mm/sec.

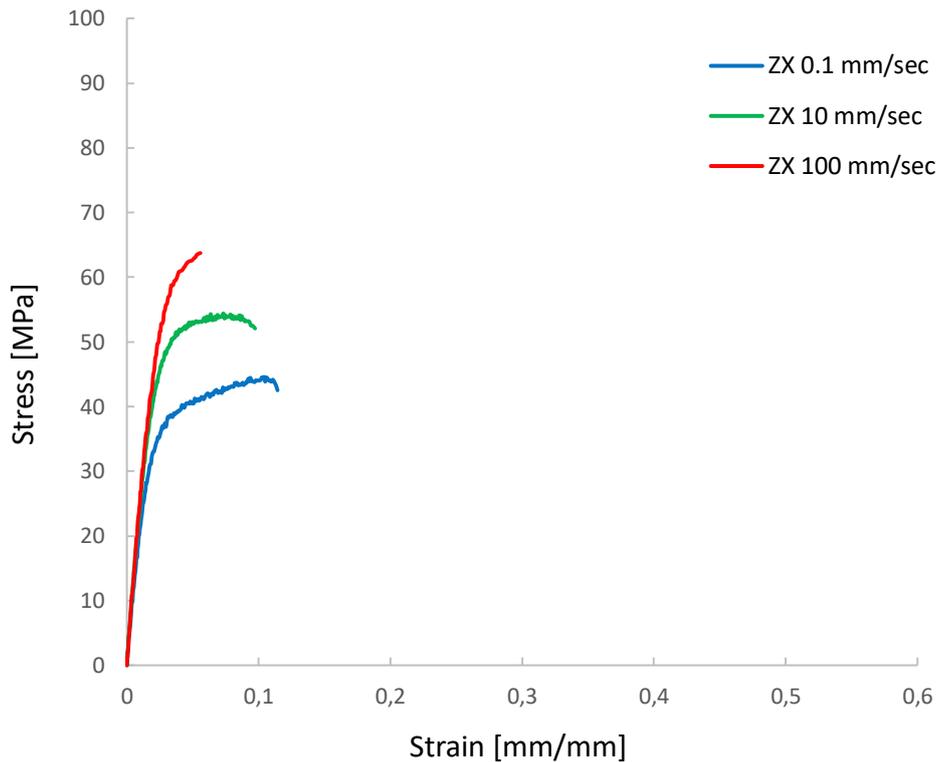


Figura 4.45 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nell'orientazione ZX a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec, 10 mm/sec e 100 mm/sec.

4.1.3.3 Confronto del comportamento meccanico tra Windform® XT 2.0 e Windform® SP

Come confermato dalle analisi DSC e TGA, le principali differenze tra Windform® XT 2.0 e Windform® SP sono: la percentuale di fibre di carbonio presenti (28,3% nel primo caso e 18,9% nel secondo), la tipologia di poliammide che costituisce la matrice (PA12 per Windform® XT 2.0 e PA11 per Windform® SP), la tipologia di fasi cristalline presenti nella matrice (fase γ nel primo caso e fase α nel secondo) e infine la percentuale di cristallinità (rispettivamente del 15% e del 25%).

Un primo confronto tra i due materiali può essere effettuato sulla base dei risultati ottenuti dalle prove di trazione statiche (Figura 4.46, 4.47 e 4.48). Se si confrontano le curve sforzo deformazioni registrate per i provini con orientazione XY e per una data temperatura di prova, il Windform® XT 2.0 risulta essere sempre nettamente migliore del Windform® SP, sia nella resistenza a rottura che nel modulo elastico. I valori maggiori di resistenza a rottura e di modulo elastico nel Windform® XT 2.0 sono dovuti alla superiore quantità fibre di carbonio presenti al suo interno, la quale spiega anche la minor tendenza ad allungarsi prima della rottura rispetto al Windform® SP. Si noti inoltre, che la maggior differenza nel comportamento dei due materiali, si riscontra proprio per l'orientazione dei provini XY, la quale è l'orientazione il cui comportamento è influenzato maggiormente dalla quantità di fibre, a causa dell'orientazione favorevole di queste rispetto alla direzione di applicazione del carico. Si consideri che i provini Windform® XT 2.0 con orientazione XY, mostrano valori di modulo elastico e resistenza a rottura rispettivamente di 8518 MPa e 77,26 MPa a

25 °C; questi sono superiori del 55,7% e del 15% rispetto ai valori ottenuti per Windform® SP alla stessa temperatura. Tale differenza nel comportamento meccanico si riduce quasi completamente per l'orientazione YX, mentre nell'orientazione ZX si registrano valori della resistenza a rottura e del modulo elastico del Windform® SP lievemente maggiori rispetto a quelli osservati per il Windform® XT 2.0. In entrambi i casi, questo comportamento è dovuto all'effetto meno rilevante che hanno le fibre sul rafforzamento complessivo del materiale a causa della loro orientazione perpendicolare rispetto alla direzione di carico. Al diminuire dell'effetto rinforzante delle fibre, è sempre più la natura della matrice poliammidica a controllare il comportamento meccanico. Nel caso specifico dell'orientazione ZX, le fibre sono completamente orientate perpendicolarmente alla direzione di carico, ed i valori leggermente più alti del carico rottura nel Windform® SP potrebbero essere spiegati tenendo conto che tale materiale possiede sia una temperatura di fusione che un grado di cristallinità maggiore. Un'ultima differenza osservata è la predisposizione del Windform® SP ad allungarsi di più rispetto al Windform® XT 2.0, differenza riscontrata per tutte le orientazioni dei provini e accentuata ad alte temperature. Tale differenza di allungamento a rottura, è anch'esso probabilmente dovuto alla presenza di una quantità inferiore di fibre nel Windform® SP.

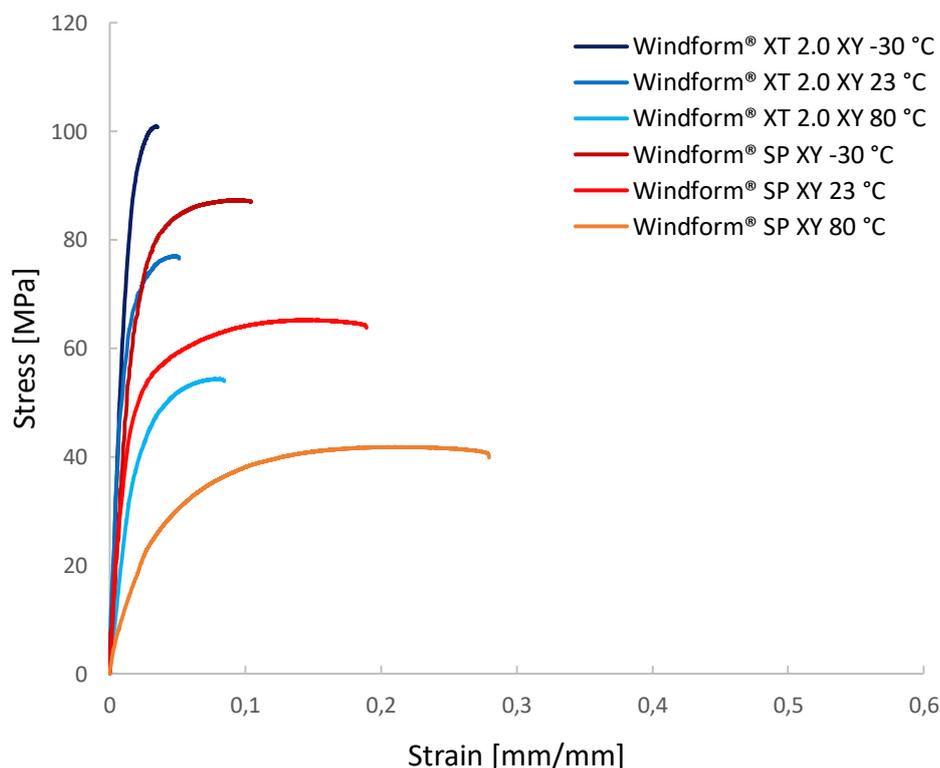


Figura 4.46 Confronto tra le curve sforzo-deformazione del Windform® XT 2.0 e Windform® SP nell'orientazione XY a -30 °C, 25 °C e 80 °C per velocità di carico di 5 mm/min.

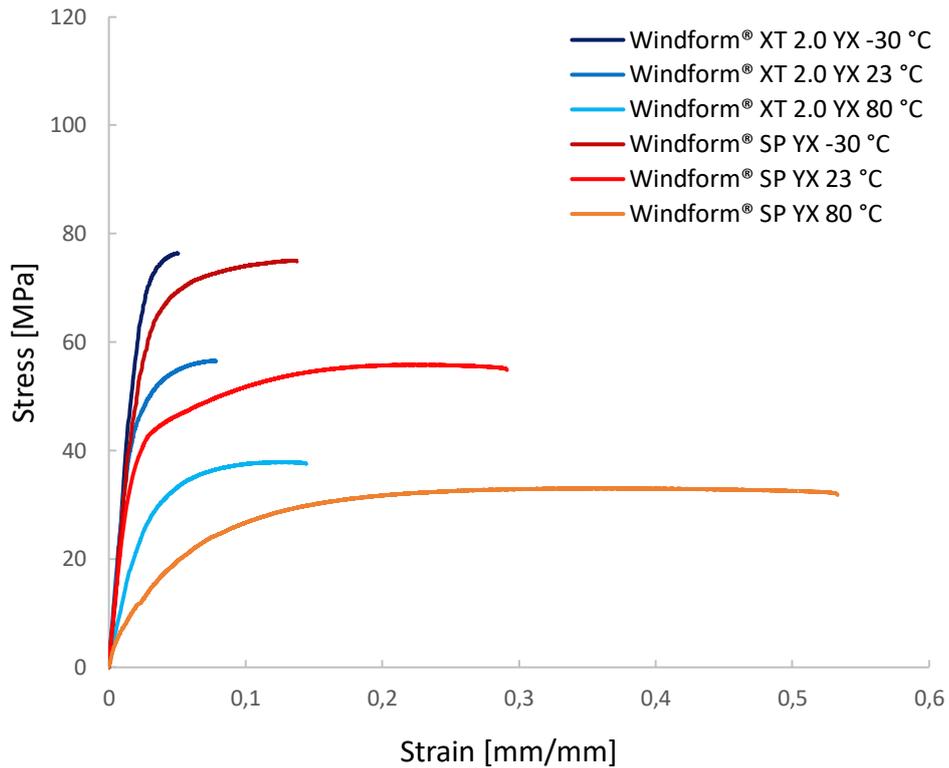


Figura 4.47 Confronto tra le curve sforzo-deformazione del Windform® XT 2.0 e Windform® SP nell'orientazione YX a -30 °C, 25 °C e 80 °C per velocità di carico di 5 mm/min.

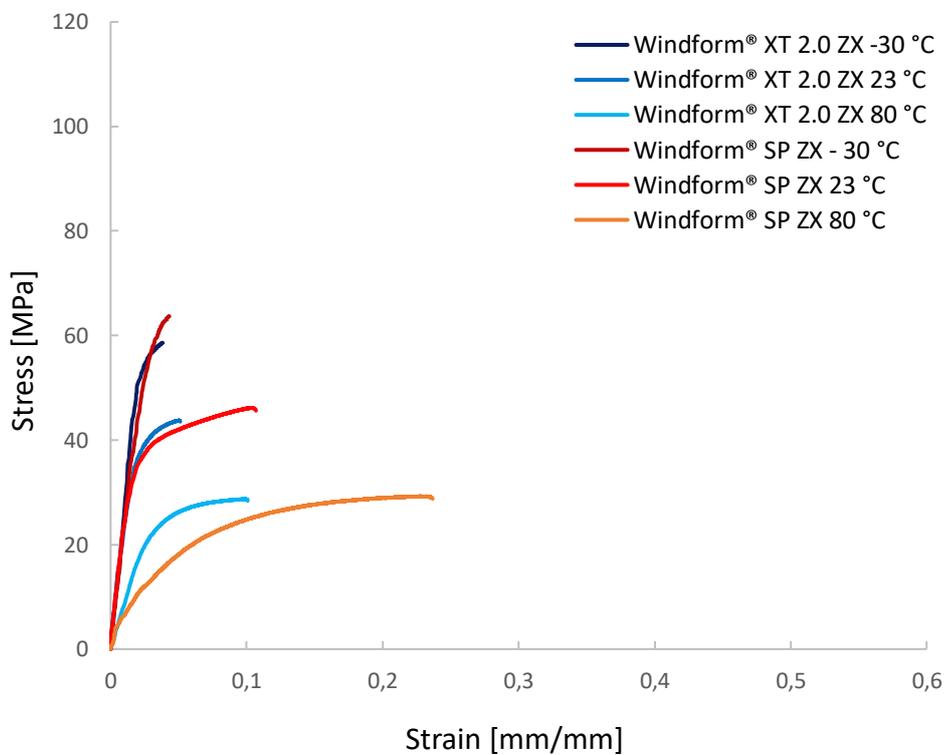


Figura 4.48 Confronto tra le curve sforzo-deformazione del Windform® XT 2.0 e Windform® SP nell'orientazione ZX a -30 °C, 25 °C e 80 °C per velocità di carico di 5 mm/min.

Confrontando i due materiali sulla base dei risultati delle prove di trazione dinamiche (Figura 4.49, 4.50 e 4.51), solamente nell'orientazione XY può essere osservata un'importante differenza tra i due materiali in termini di resistenza a rottura e modulo elastico. Per tale orientazione, a prescindere dalla velocità di carico considerata, le curve sforzo deformazione dei provini in Windform[®] XT 2.0 mostrano carichi a rottura sempre maggiori rispetto a quelli costituiti da Windform[®] SP. Infatti, il Windform[®] XT 2.0 testato a 0,1 mm/sec risulta avere una resistenza a rottura (82,56 MPa) maggiore rispetto ad Windform[®] SP trazonato a 100 mm/sec (76,31 MPa), velocità alla quale si registrano, per tutti i provini, i più alti valori di resistenza a rottura. Questa differenza è da ricondurre ancora una volta alla maggiore quantità di fibre di carbonio presenti nel Windform[®] XT 2.0. Infine, anche per le prove di trazione dinamiche, per le orientazioni YX e ZX, si è osservata una riduzione della differenza di resistenza a rottura e del modulo elastico tra i due Windform.

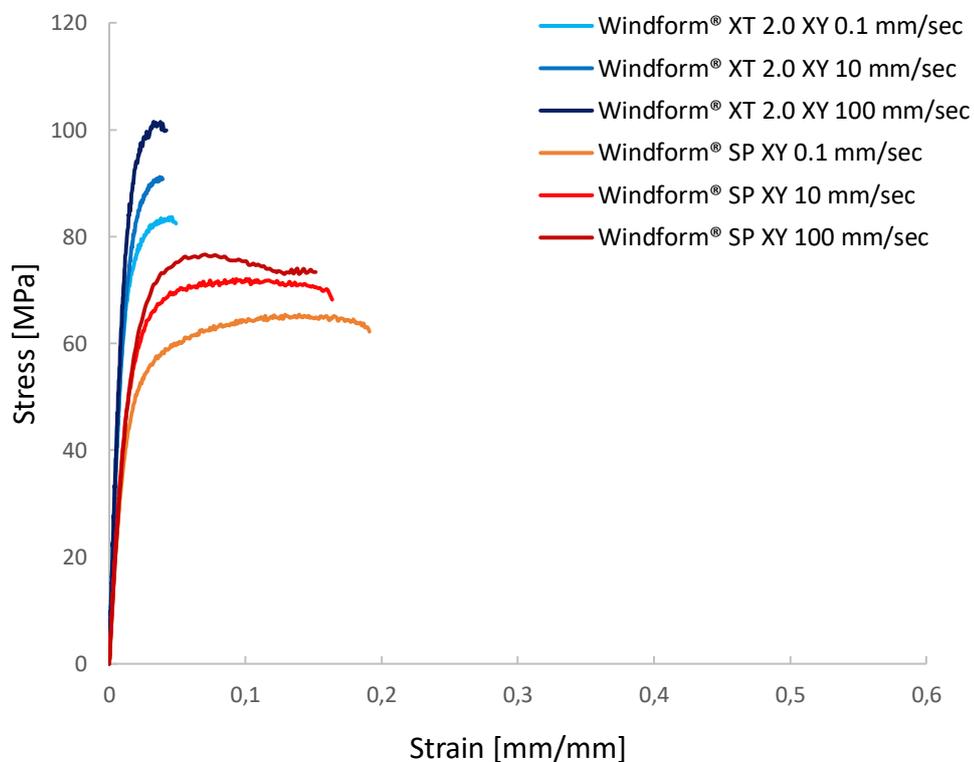


Figura 4.49 Confronto tra le curve sforzo-deformazione del Windform[®] XT 2.0 e Windform[®] SP nell'orientazione XY a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec, 10 mm/sec e 100 mm/sec

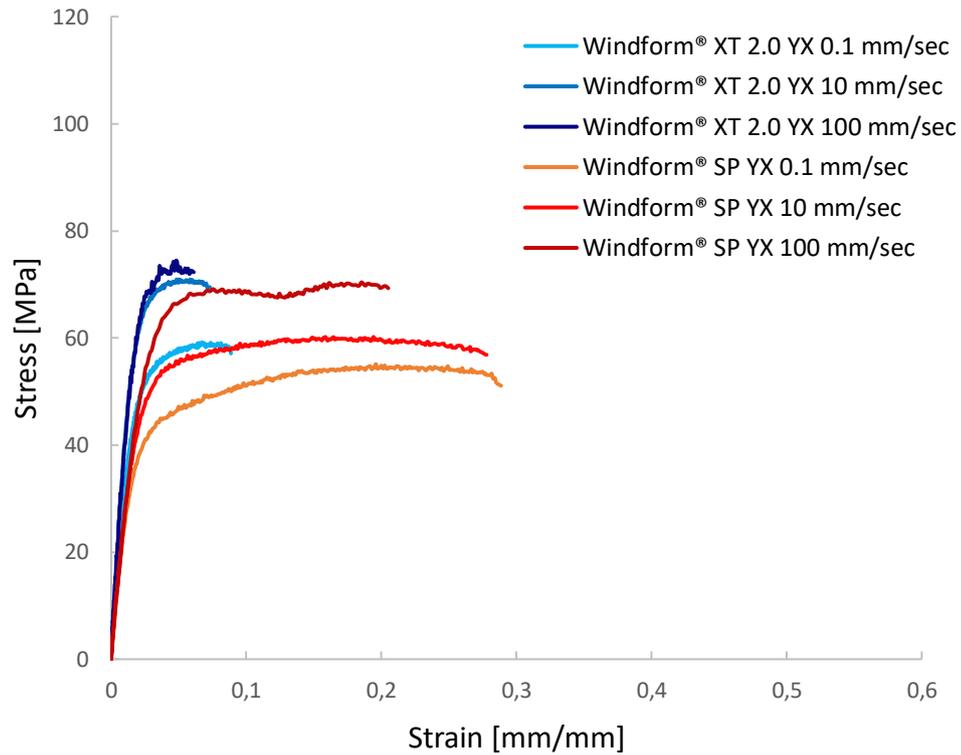


Figura 4.50 Confronto tra le curve sforzo-deformazione del Windform® XT 2.0 e Windform® SP nell'orientazione YX a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec, 10 mm/sec e 100 mm/sec

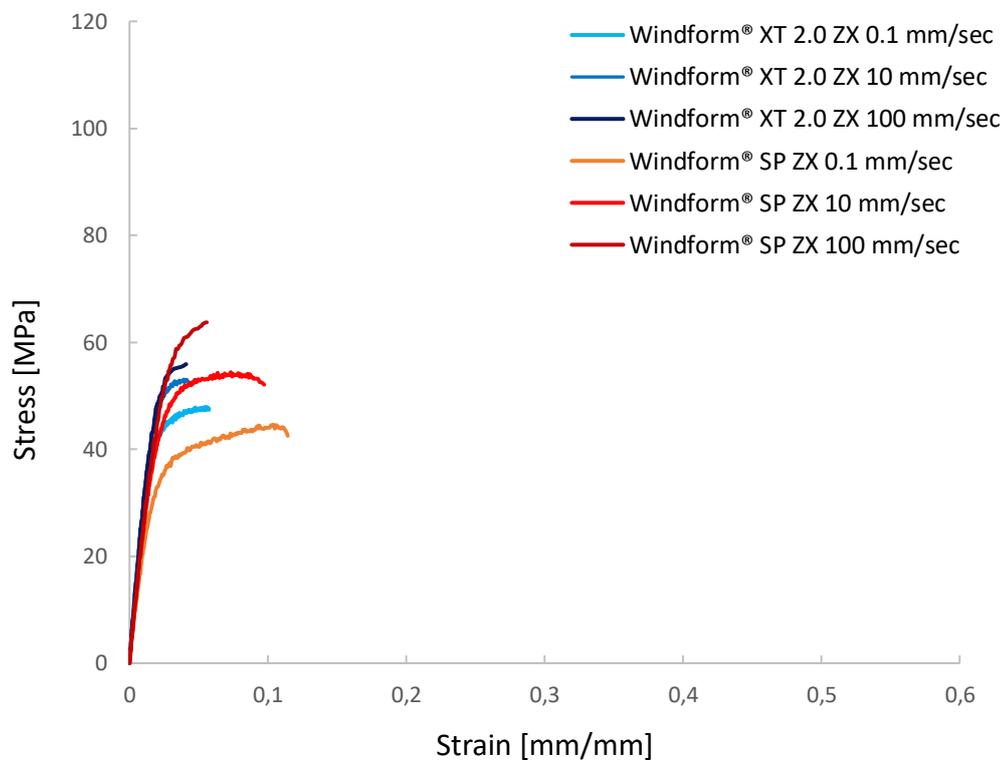


Figura 4.51 Confronto tra le curve sforzo-deformazione del Windform® XT 2.0 e Windform® SP nell'orientazione a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec, 10 mm/sec e 100 mm/sec

4.2 Caratterizzazione dei materiali fabbricati per FDM

Nel presente lavoro di tesi sono stati caratterizzati due materiali fabbricati per FDM: Carbon PA e Flex; entrambi sono stati stampati dall'azienda Roboze considerando come orientazioni di crescita XY, XZ e ZX (Figura 4.52).

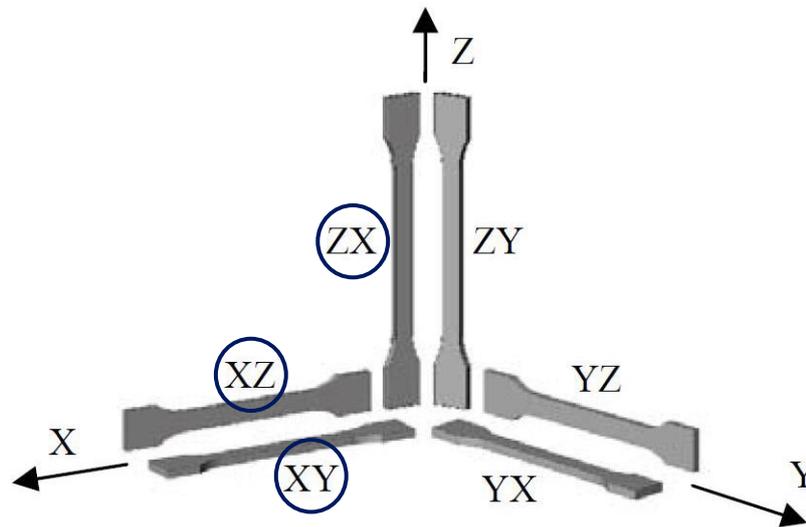


Figura 4.52 Disposizione dei provini nello spazio in funzione dell'orientazione dell'asse del provino rispetto alla direzione di crescita. In blu, sono cerchiare le direzioni di crescita considerate per la stampa dei provini di Carbon PA e Flex.

4.2.1 Caratterizzazione Termica

La caratterizzazione termica dei materiali Carbon PA e Flex è stata effettuata mediante prove di calorimetria a scansione differenziale (DSC) e analisi termogravimetria (TGA). L'analisi DSC è stata effettuata per ottenere informazioni sulla natura della matrice poliammidica costituente il Carbon PA e il Flex, ma anche per valutare la percentuale di cristallinità presente (Equazione 3.1). La TG invece, è stata effettuata per stimare la percentuale di fibre realmente contenuta nel Carbon PA o la stabilità termica del Flex.

4.2.1.1 Calometria differenziale a scansione

4.2.1.1.1 Carbon PA

I risultati dell'analisi DSC non hanno mostrato rilevanti differenze tra il primo e il secondo ciclo termico. Facendo riferimento al secondo ciclo termico sono state registrate una $T_{m.onset}$ di 220,1 °C e una $T_{m.peak}$ di 231,71 °C (Figura 4.53). Questi valori sono compatibili con la temperatura di fusione della PA6 che in letteratura è riportata pari a 220°C.^[60] Per il Carbon PA è stata calcolata una ΔH_m di circa 25,87 J/g; noto dalla letteratura ^{[64][65]} che ΔH^0 corrisponde a 189 J/g e che la frazione in massa di rinforzante è pari a 22,7% (dato sperimentale ottenuto dalla TGA), si è stimato che la frazione cristallina sia pari al 17,7% circa.

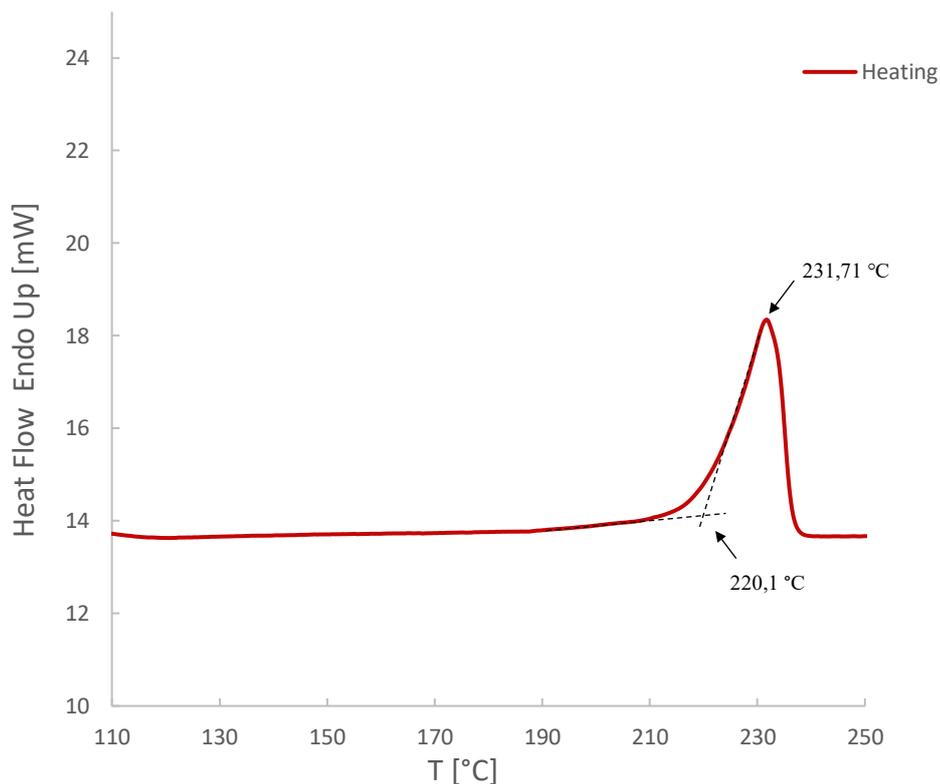


Figura 4.53 DSC del Carbon PA, secondo ciclo.

4.2.1.1.2 Flex

L'analisi DSC del Flex non ha rilevato la presenza di picchi di fusione. Si è supposto quindi che il Flex non contenga alcuna fase cristallina.

4.2.1.2 Termogravimetria

4.2.1.2.1 Carbon PA

La TGA in argon (Figura 4.54) mostra come la degradazione del Carbon PA si verifica in un unico step e che il fenomeno ha inizio intorno a 355 °C. Il processo di degradazione termina a circa 500 °C, temperatura alla quale è stato registrato un residuo pari a 27,1%. Poiché la scheda tecnica riporta una quantità di fibre pari al 20%, per controllare l'effettiva quantità di fibre presenti e giustificare la discrepanza tra dato sperimentale e scheda tecnica, è stata effettuata anche una TGA in aria (Figura 4.55), allo scopo di degradare anche le fibre di carbonio. Il risultante termogramma mostra un processo degradativo che si sviluppa in tre differenti step, i primi due dei quali corrispondono alla decomposizione della matrice.^[66] In presenza di aria infatti, la PA6 tende a perdere circa l'80% del suo peso durante il primo step di degradazione^[66], il quale si sviluppa tra 300 °C e 550 °C. Riscaldando ulteriormente, si genera una fase carboniosa stabile che degrada completamente attorno ai 600° tramite un secondo step di degradazione.^[66] Infine, sopra i 600 °C degradano le fibre di carbonio; l'ultimo step di degradazione termina sopra gli 800 °C con un residuo finale del 4,4%.

Si è assunto quindi che il reale contenuto di fibre sia circa del 22,7%, valore di poco superiore a quello riportato nella scheda tecnica. Tuttavia, la quantità di residuo ottenuto è superiore a quanto previsto; generalmente la degradazione ossidativa di un materiale costituito da PA6 si aggira intorno al 1% circa.^[66] Tale residuo è stato quindi oggetto di studio al fine di investigare la sua natura e provenienza. Dalla curva DTG risulta che in argon la massima velocità di degradazione della matrice si manifesta a 450 °C (Figura 4.55), mentre in aria a 420°C (Figura 4.57).

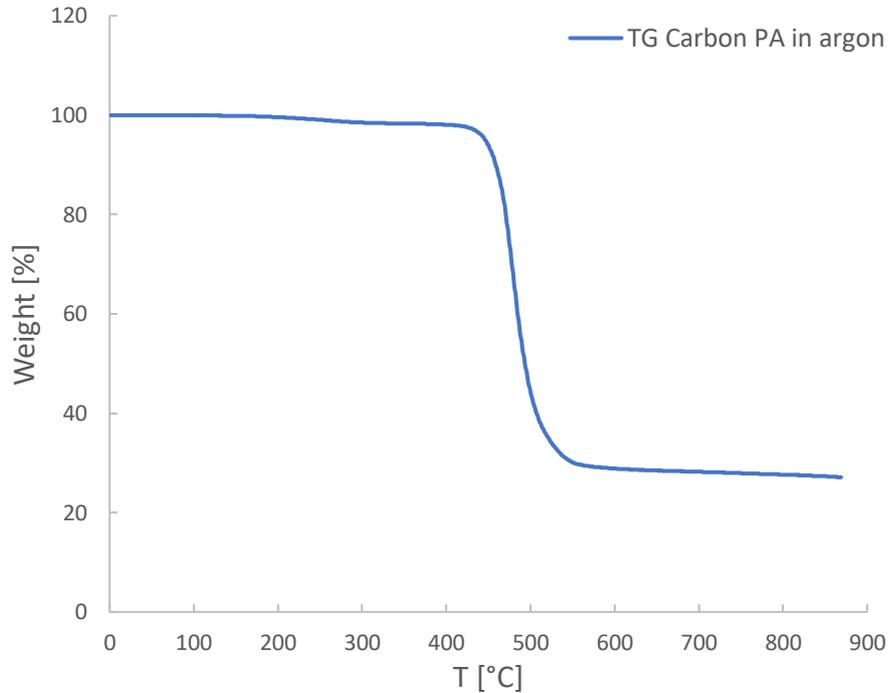


Figura 4.54 Curva TG in argon del Carbon PA.

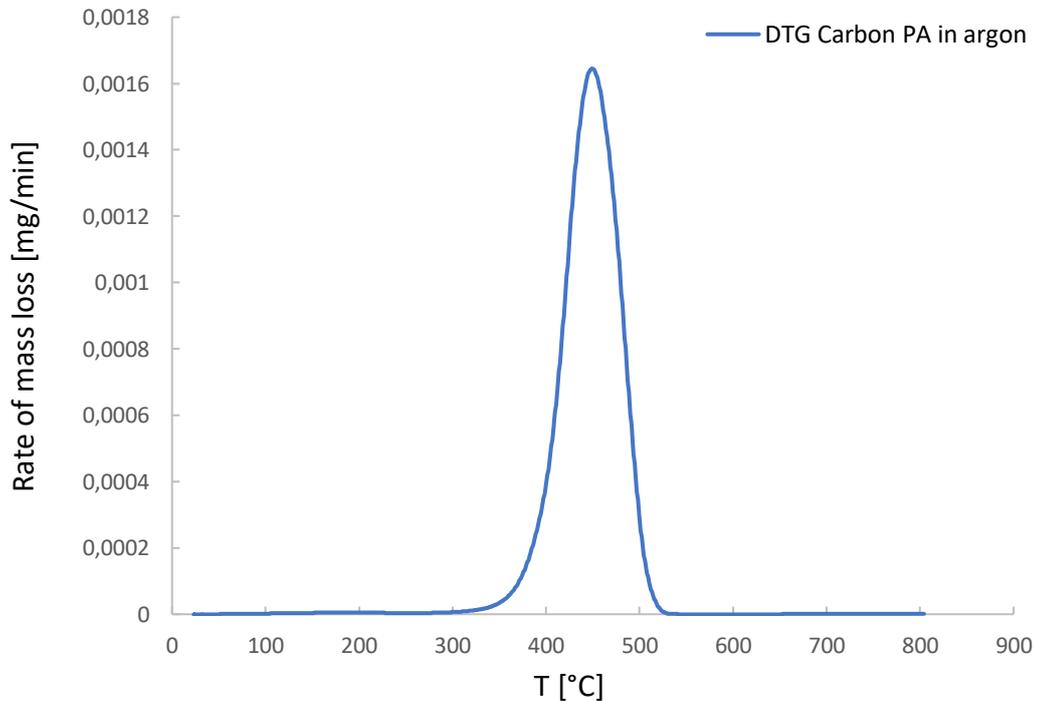


Figura 4.55 Curva DTG in argon del Carbon PA.

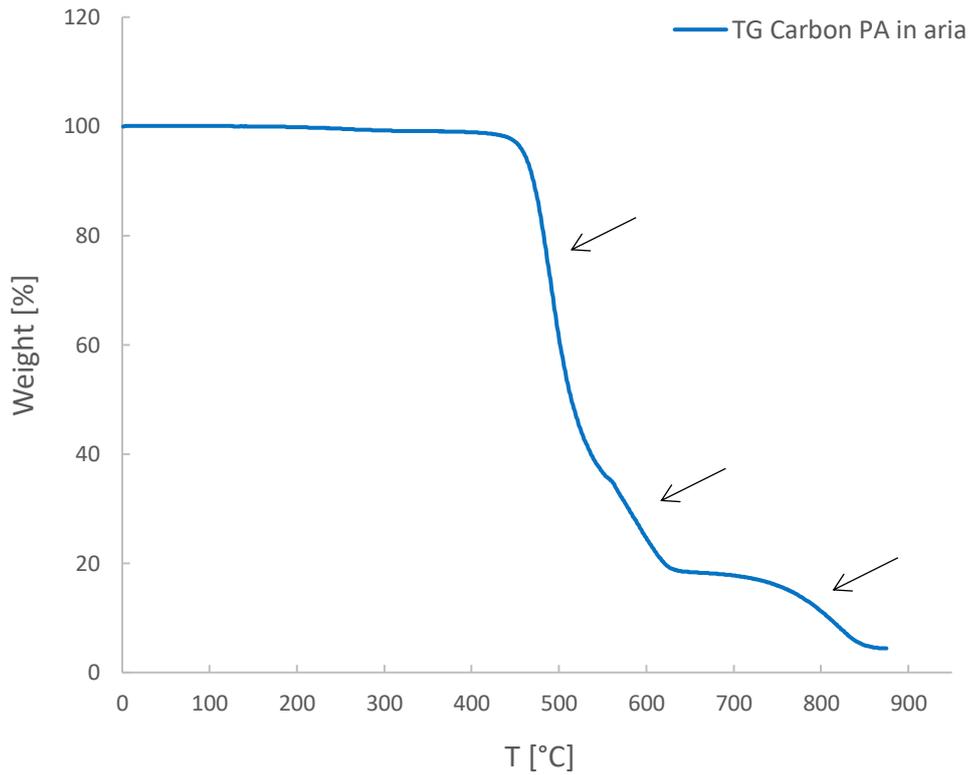


Figura 4.56 Curva TG in aria del Carbon PA. Le frecce indicano la posizione dei tre step di degradazione.

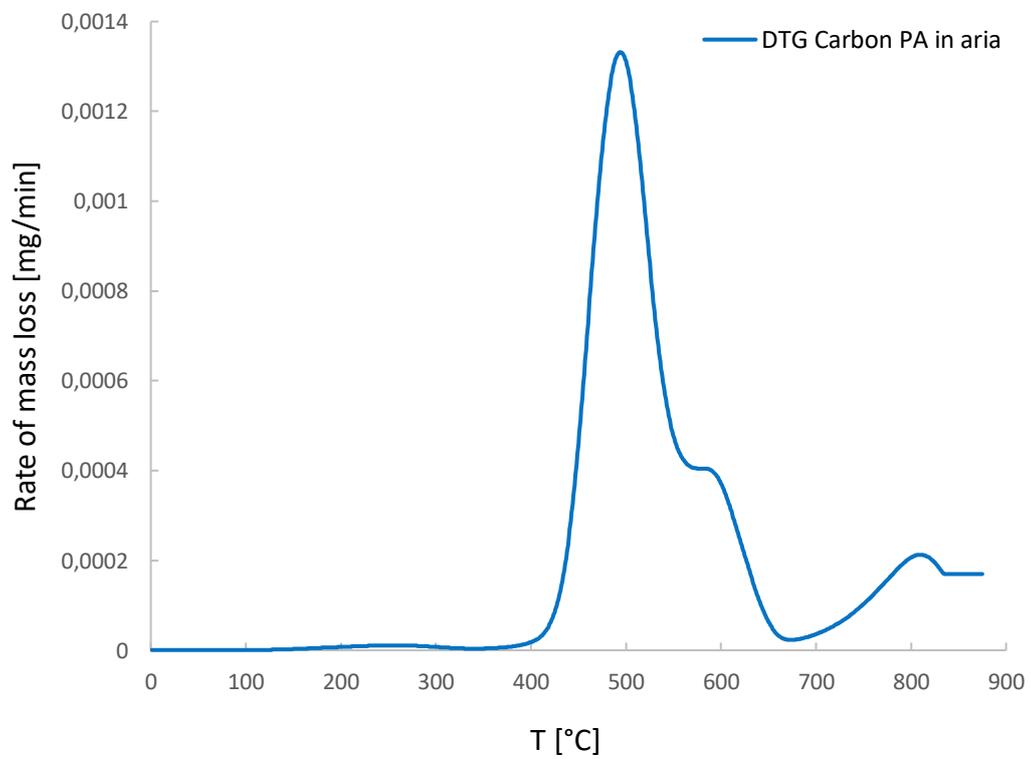


Figura 4.57 Curva DTG in aria del Carbon PA.

4.2.1.2.2 Flex

La TG in argon (Figura 4.58) mostra che la degradazione del Flex si verifica in due differenti step: il primo step inizia a circa 287,7 °C, il secondo invece a circa 386 °C. Il processo di degradazione termina a circa 515 °C, temperatura alla quale è stato registrato un residuo del 4%. Dalla curva DTG (Figura 4.59) si osserva che la massima velocità di perdita di massa si manifesta a 505°C.

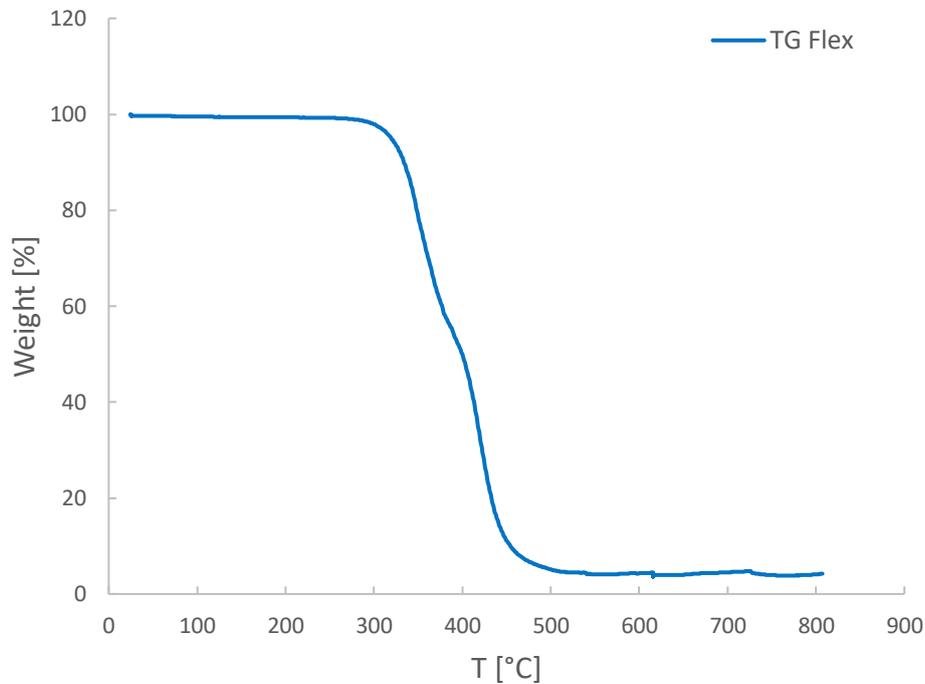


Figura 4.58 Curva TG del Flex.

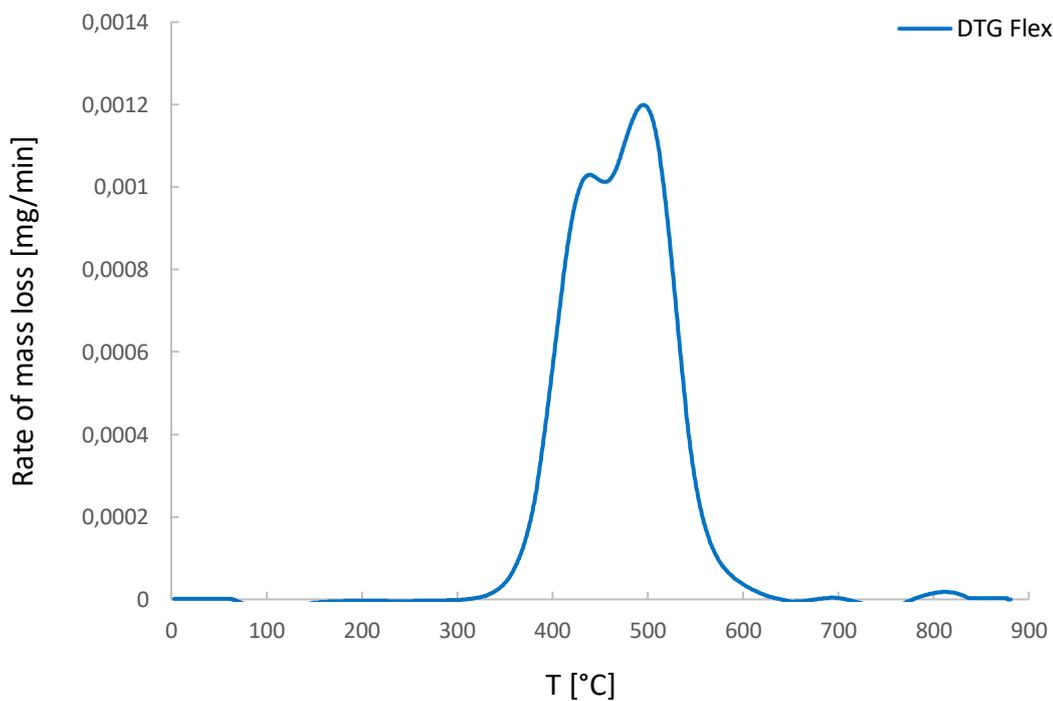


Figura 4.59 Curva DTG del Flex.

4.2.2 Caratterizzazione microstrutturale

La caratterizzazione microstrutturale del Carbon PA è stata effettuata tramite osservazioni al microscopio ottico delle fibre di carbonio al fine valutarne la distribuzione dimensionale. Sono state in aggiunta analizzate le sezioni lucidate dei campioni per determinare come varia l'orientazione delle fibre nei provini diversamente orientati rispetto alla direzione di crescita del campione (asse Z). Oltre alle osservazioni effettuate al microscopio ottico, le superfici di frattura sono state analizzate al SEM allo scopo d'indagare e confrontare le modalità di rottura dei campioni. Infine, analisi XRD sono state effettuate per determinare la tipologia di fasi cristalline presenti.

4.2.2.1 Microscopio ottico

4.2.2.1.1 Filamenti di Carbon PA

I filamenti di Carbon PA, utilizzati durante il processo FDM, sono stati sezionati, lucidati e osservati al microscopio ottico a diversi ingrandimenti. In tutte le sezioni osservate, è stata notata la presenza di porosità con dimensioni variabili fino a $30\ \mu\text{m}$ localizzate sempre nella zona centrale del filamento (Figura 4.60 e 4.61). Osservando le micrografie è inoltre possibile osservare che le sezioni delle fibre di carbonio, presenti all'interno del filamento, sono di geometria circolare (Figura 4.61). Le fibre sono quindi allineate parallelamente alla lunghezza del filo; tale orientazione preferenziale è giustificabile considerando che il filamento viene prodotto mediante processo di estrusione.

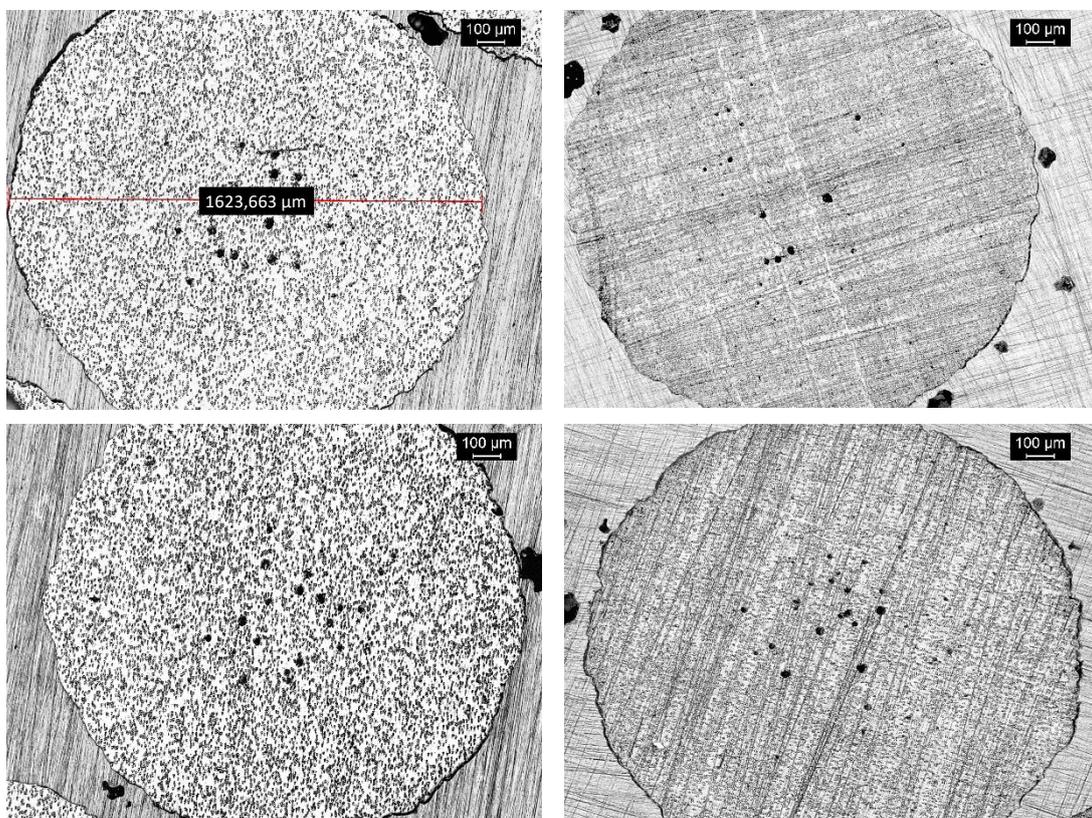


Figura 4.60 Ingrandimento 100x delle sezioni dei filamenti di Carbon PA utilizzati per alimentare il processo FDM.

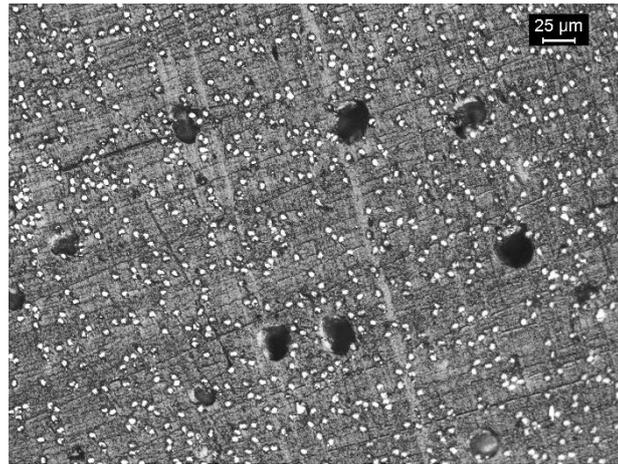


Figura 4.61 Ingrandimento 200x della sezione di un filamento: misura delle porosità presenti.

4.2.2.1.2 *Fibre di carbonio nel Carbon PA*

Le fibre di carbonio presenti nel Carbon PA sono state osservate ad ingrandimenti di 100x con il microscopio ottico. Tali fibre sono state recuperate dopo aver degradato termicamente la matrice poliammidica in ambiente inerte; la figura 4.62 mostra come appare il residuo una volta depositato su un vetrino da laboratorio.

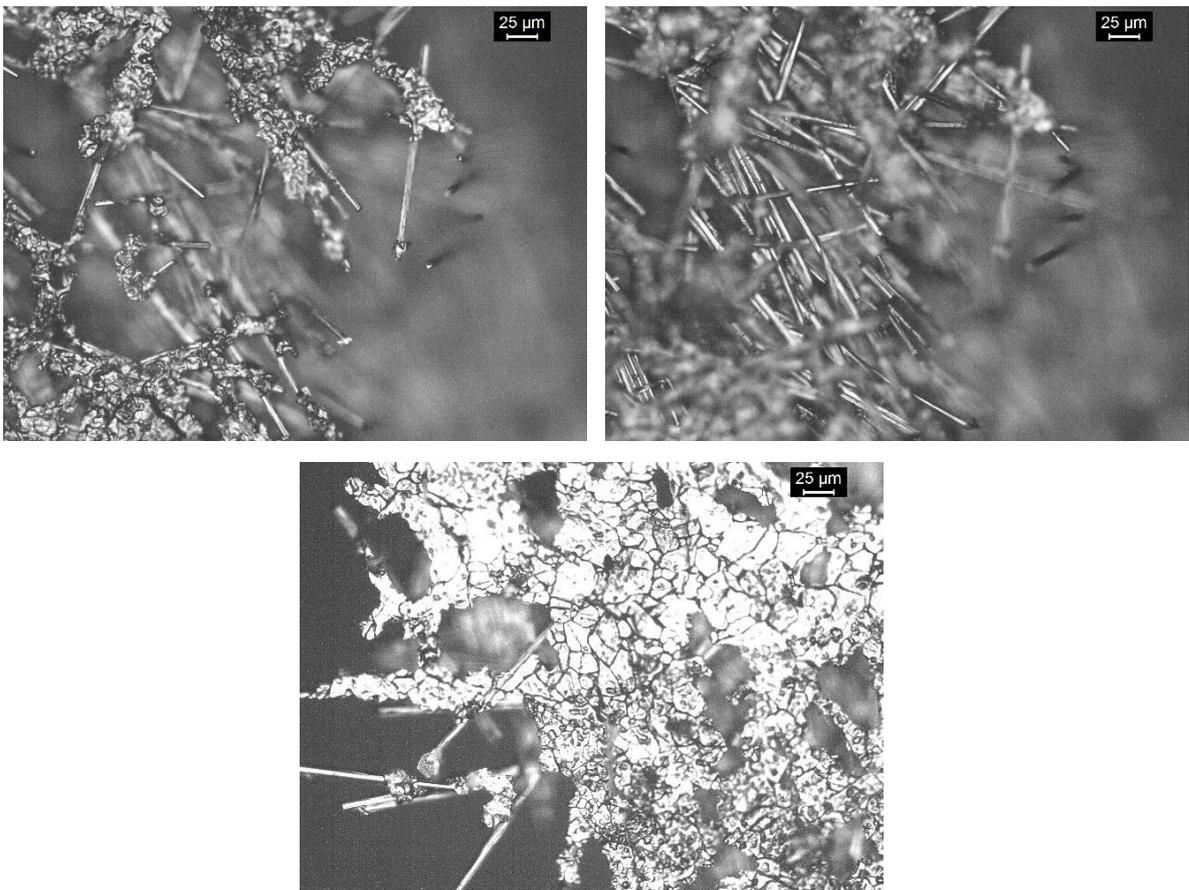


Figura 4.62 Ingrandimento 200x del residuo dopo aver degradato la matrice. Si può osservare la presenza di una fase (in base all'analisi XRD associata alla magnetite) che avvolge le fibre di carbonio.

Questo risulta costituito dalle fibre di carbonio utilizzate come rinforzante della matrice poliammidica e da un'ulteriore fase presumibilmente corrispondente al residuo del 4,4% osservato nell'analisi TGA condotta in aria. Al fine di disporre il residuo sul piano focale del microscopio, questo è stato fissato sulla superficie del vetrino da laboratorio mediante del nastro adesivo. Come si può osservare in Figura 4.63 la fase rinforzante è effettivamente costituita da "fibre" e non da fasi particellari o irregolari. Inoltre, è stata stimata la distribuzione dimensionale delle fibre mostrata in figura 4.64; la lunghezza media delle fibre è 81,6 μm .



Figura 4.63 Ingrandimento 100x delle fibre di carbonio presenti nel Carbon PA.

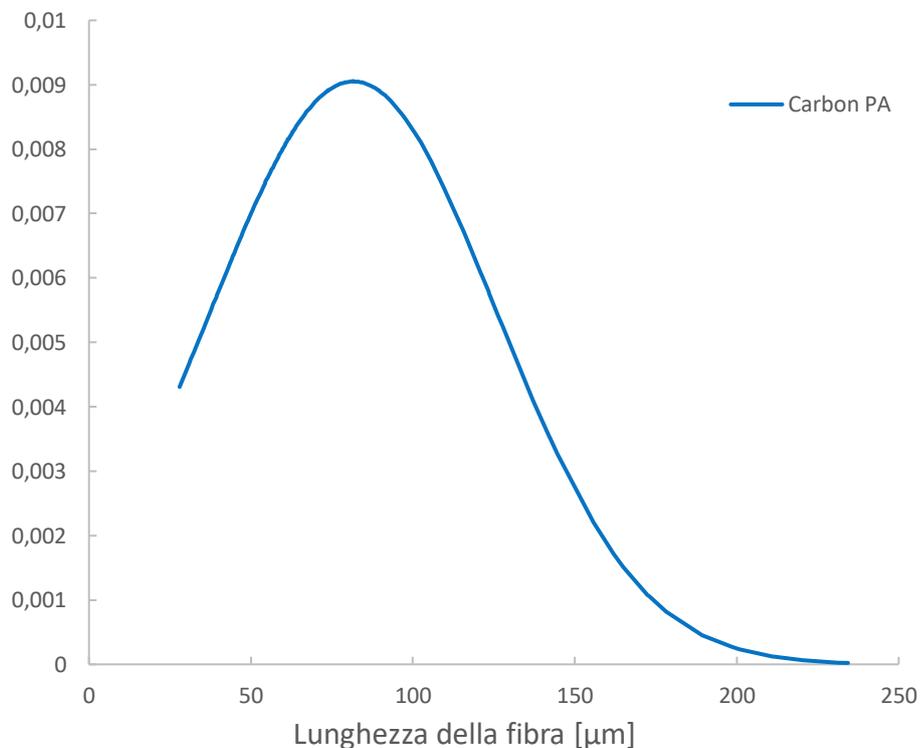


Figura 4.64 Distribuzione della lunghezza delle fibre di carbonio nel Carbon PA.

4.2.2.1.3 Orientazione delle fibre nel Carbon PA al variare dell'orientazione dei provini

Nella tecnologia FDM, il filamento polimerico che alimenta il processo viene rammollito nella camera di liquefazione, estruso e depositato in forma semi-liquida. L'estrusione del filamento causa l'orientazione delle fibre di carbonio lungo la direzione di deposizione del filamento stesso come mostrato in Figura 4.65).^[50]

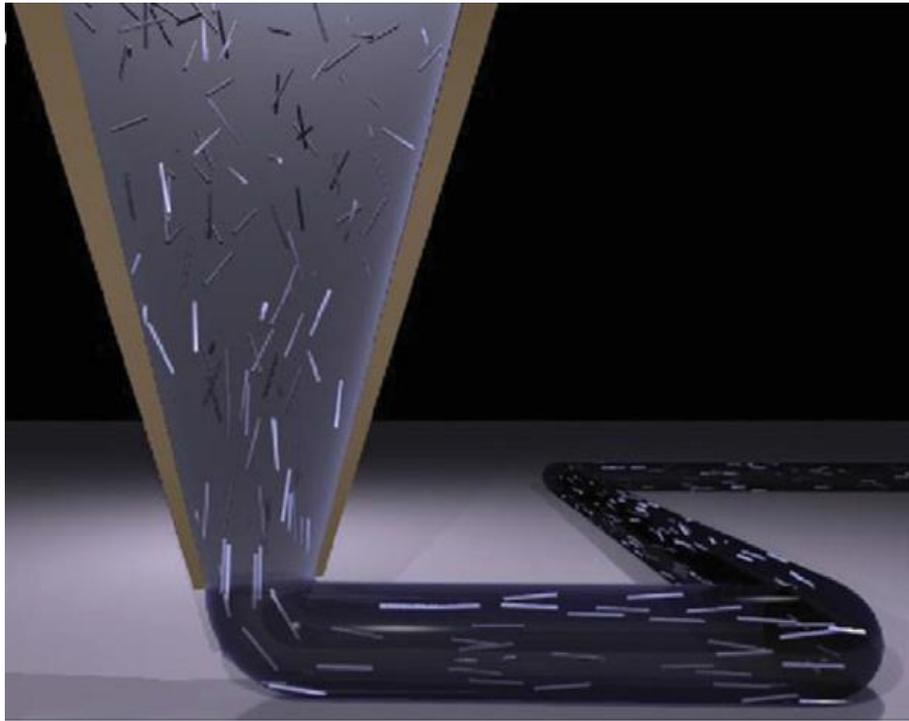


Figura 4.65 Rappresentazione dell'allineamento delle fibre di carbonio in seguito all'estrusione del filo.^[50]

Per valutare l'orientazione delle fibre di carbonio all'interno dei provini, similmente a quanto fatto per i campioni ottenuti mediante SLS, sono state osservate al microscopio ottico le sezioni trasversali rispetto all'asse del provino lucidate (ottenute con la modalità descritta nel paragrafo 3.3.2.1.1), corrispondenti a ciascuna orientazione considerata. Per ogni sezione è stata discussa la variazione dell'orientazione delle fibre nella zona centrale di riempimento rispetto al perimetro della sezione stessa. Nei provini in Carbon PA caratterizzati nel presente lavoro di tesi, l'architettura di riempimento utilizzata è $+45^\circ$ e -45° . Nel caso dei provini con orientazione XY o XZ, sezionare significa tagliare una pila di piani dove si alternano strati con *raster angle* di $+45^\circ$ e -45° (Figura 4.66-a e 4.66-c). Per questo motivo, se le fibre sono allineate nella direzione del filamento che le contiene, queste risultano tagliate con un angolo di $+45^\circ$ o -45° , a seconda del piano considerato, e la loro sezione presenta geometria ellittica. Nelle zone del contorno invece, sia per XY che per XZ, il *raster angle* del filo depositato è di 0° , quindi la sezione delle fibre ha geometria circolare (Figura 4.66-b e 4.66-d).

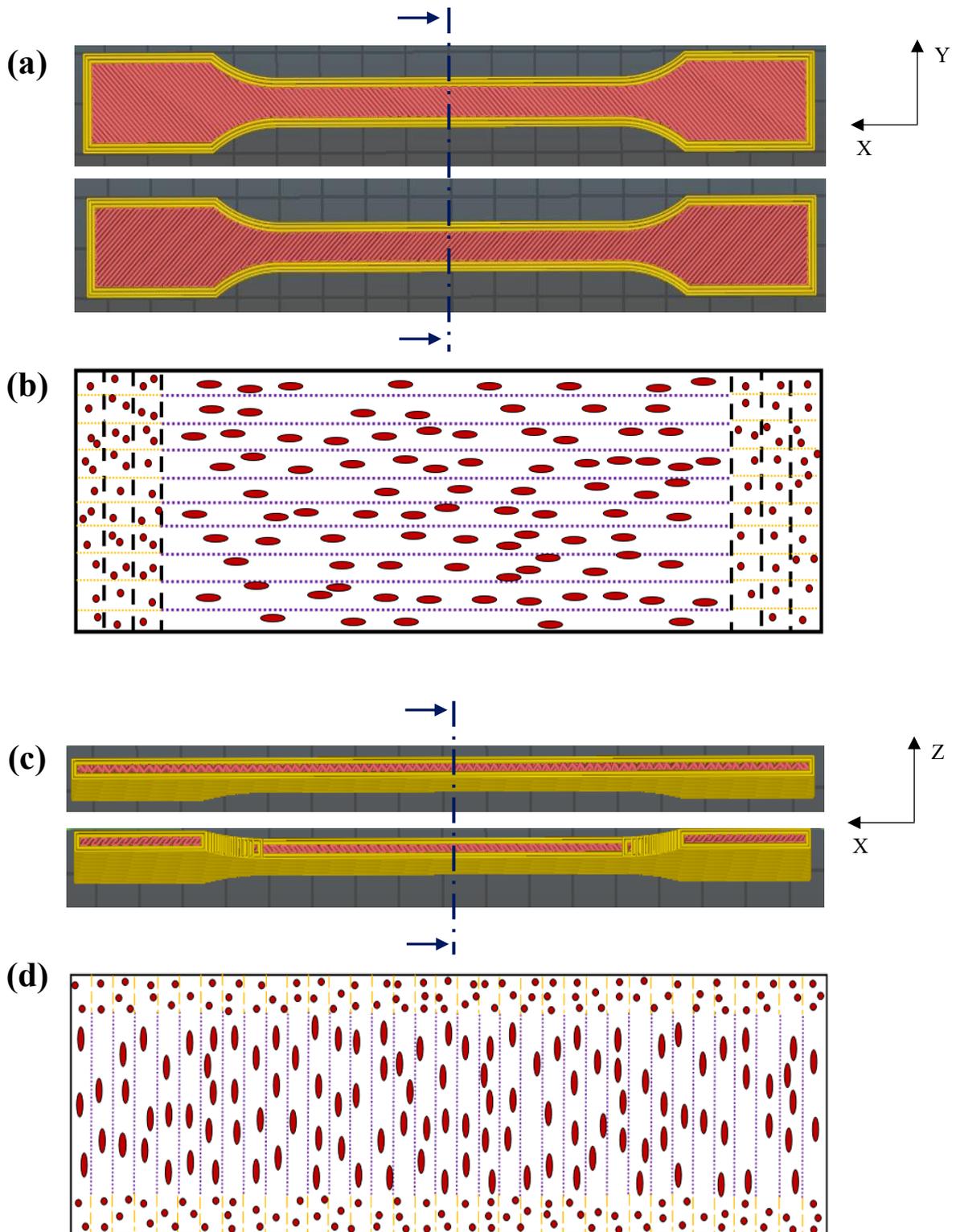


Figura 4.66 In (a) e in (c) è rappresentata la vista frontale degli strati successivamente depositati di un provino con orientazione rispettivamente XY e XZ. Negli strati si può osservare un riempimento con *raster angle* $+45^\circ$ o -45° . In (b) e in (d) è rappresentata rispettivamente la sezione di un provino con orientazione rispettivamente XY e XZ (il giallo indica il contorno e il viola il singolo strato).

Ad ingrandimenti di 50x, sia per l'orientazione XY che per la XZ, è stato possibile distinguere gli strati depositati l'uno dall'altro. Infatti, allineate lungo la direzione delle

interfacce, sono concentrate sequenze di pori, generati da un non perfetto consolidamento tra uno strato e l'altro durante la deposizione (Figura 4.67-a e 4.67-b).

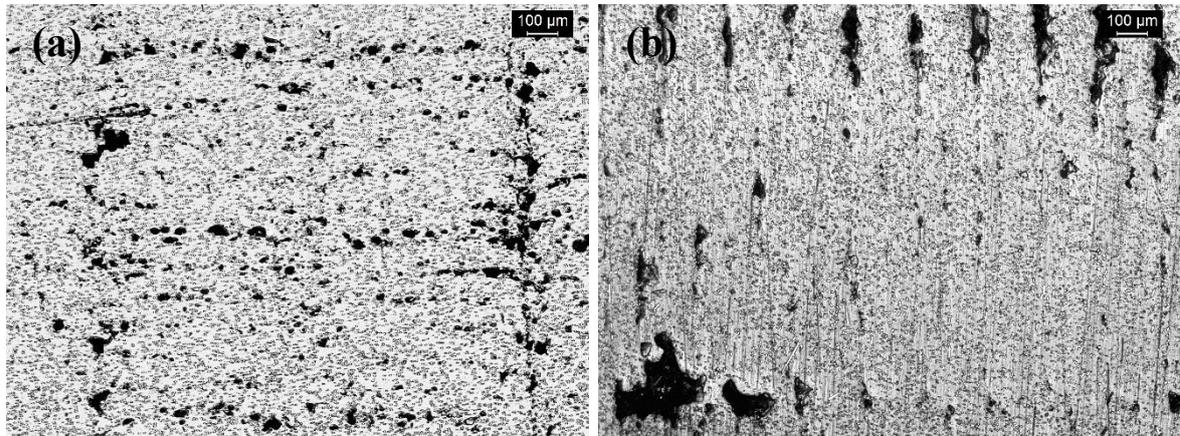


Figura 4.67 Sezione dei provini con orientazione XY (a) e XZ (b) ad ingrandimenti 50x. In entrambe le immagini è possibile osservare gli strati depositati delimitati dalle porosità alle interfacce.

Osservando le micrografie delle sezioni dei provini con direzioni di crescita XY e XZ (Figura 4.68-a.1, 4.68-a.2, 4.68-b.1 e 4.68-b.2) è difficile individuare chiaramente la differenza nell'orientazione delle fibre situate al contorno rispetto a quelle situate nella zona di riempimento. Se si confrontano le zone di contorno con quelle centrali, risulta infatti difficile individuare una differenza significativa in termini di forma e dimensione delle ellissi.

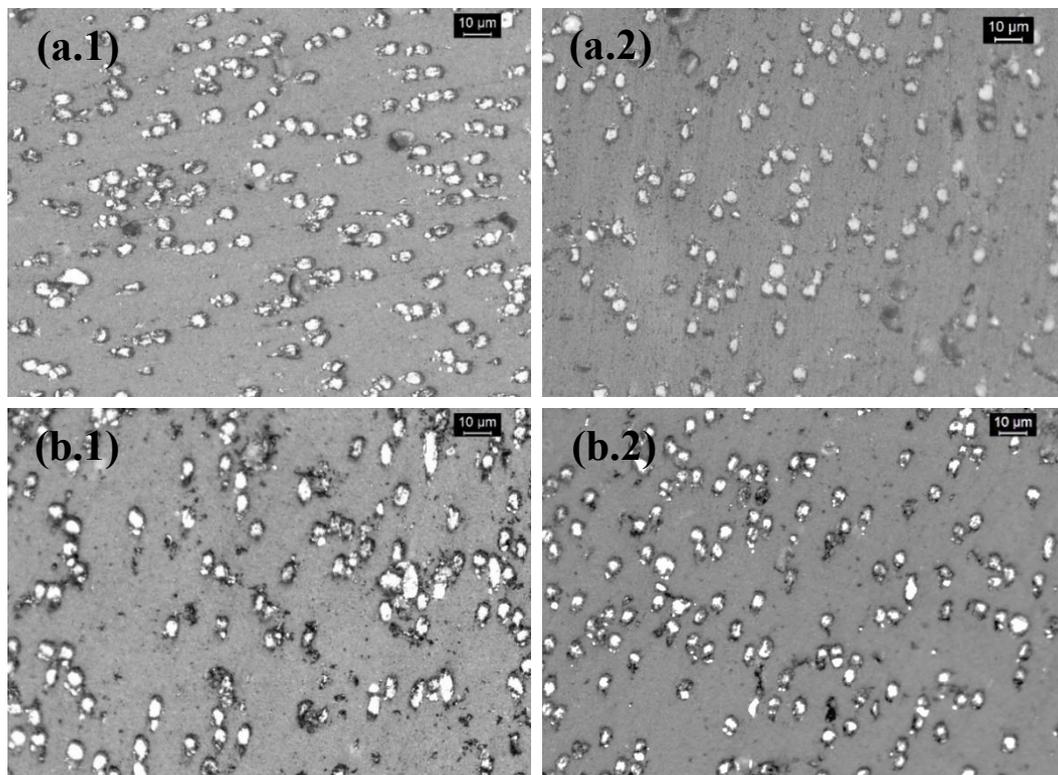


Figura 4.68 Ad ingrandimenti 500x, nella riga (a) è mostrata la sezione di un provino con orientazione XY, mentre in (b) quella di un provino con orientazione XZ. Nella colonna 1 si possono osservare le sezioni delle fibre situate nella zona di riempimento della sezione, mentre nella colonna 2 sono mostrate le sezioni delle fibre situate nella zona del contorno.

Ciò potrebbe essere spiegato tenendo conto di quanto l'asse maggiore della sezione ellittica cresce con l'angolo di taglio. Supponendo che il diametro di una fibra di carbonio sia circa di $5,5 \mu\text{m}$, se la fibra viene tagliata dal piano di sezione con un angolo di 45° , noto il seno dell'angolo e il diametro della fibra (Figura 4.69), risulta che l'asse maggiore dell'ellisse corrisponde a $7,8 \mu\text{m}$, solo $2,3 \mu\text{m}$ più grande del diametro della fibra stessa. Come mostrato in tabella 4.19, solamente al di sotto di certi valori dell'angolo di taglio l'asse maggiore della sezione ellittica della fibra inizia a crescere rapidamente e a distinguersi chiaramente dalle sezioni circolari: il passaggio da 90° a 60° , comporta un aumento poco inferiore ad $1 \mu\text{m}$, da 60° a 30° l'ampiezza raddoppia arrivando a $11 \mu\text{m}$ e infine per gradi vicino allo 0° si arriva ad ampiezze anche di $315 \mu\text{m}$.

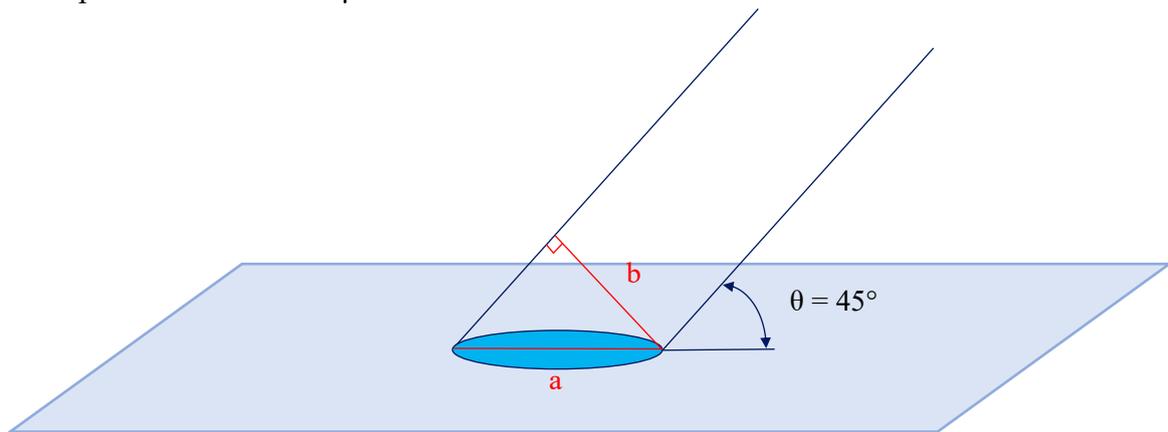


Figura 4.69 Sezione ellittica della fibra che si genera per angoli di taglio $\theta = 45^\circ$. L'asse maggiore dell'ellisse è dato da $a = b \sin\theta$.

Tabella 4.19 Variazione dell'ampiezza della sezione della fibra al variare dell'angolo di taglio

θ	Ampiezza [μm]						
90	5,50000	66	6,022066	42	8,223015	18	17,8071
89	5,500915	65	6,070207	41	8,386893	17	18,82093
88	5,503504	64	6,121002	40	8,560092	16	19,96361
87	5,507772	63	6,174549	39	8,743313	15	21,2609
86	5,513725	62	6,230954	38	8,937328	14	22,74591
85	5,521374	61	6,29033	37	9,142993	13	24,46195
84	5,530729	60	6,352801	36	9,361264	12	26,46676
83	5,541805	59	6,418498	35	9,593201	11	28,83908
82	5,55462	58	6,487562	34	9,839993	10	31,68914
81	5,569192	57	6,560148	33	10,10297	9	35,17618
80	5,585545	56	6,636418	32	10,38364	8	39,53905
79	5,603705	55	6,71655	31	10,6837	7	45,15308
78	5,6237	54	6,800735	30	11,00506	6	52,64384
77	5,645562	53	6,889181	29	11,34991	5	63,13735
76	5,669327	52	6,982111	28	11,72076	4	78,88566
75	5,695033	51	7,079765	27	12,12047	3	105,1435
74	5,722723	50	7,182407	26	12,55237	2	157,6753
73	5,752442	49	7,29032	25	13,02029	1	315,3026
72	5,784241	48	7,403812	24	13,52872	0	/
71	5,818173	47	7,523219	23	14,08293		
70	5,854299	46	7,648907	22	14,68915		
69	5,89268	45	7,781273	21	15,35479		
68	5,933385	44	7,920755	20	16,08875		
67	5,976487	43	8,067828	19	16,9018		

Un ulteriore fattore che potrebbe spiegare l'assenza di differenze significative nella geometria della sezione delle fibre tra la zona di contorno e la zona di riempimento, è la deformazione plastica che i filamenti del provino subiscono durante una prova a trazione. Tale deformazione plastica, allunga i filamenti verso la direzione di applicazione del carico e quindi allinea le fibre in tale direzione.

Considerando i campioni cresciuti su ZX invece, la situazione è molto diversa rispetto a quella descritta per XY e XZ. Poiché la sezione di taglio è parallela agli strati depositati, tutte le sezioni delle fibre risultano avere geometria rettangolare.

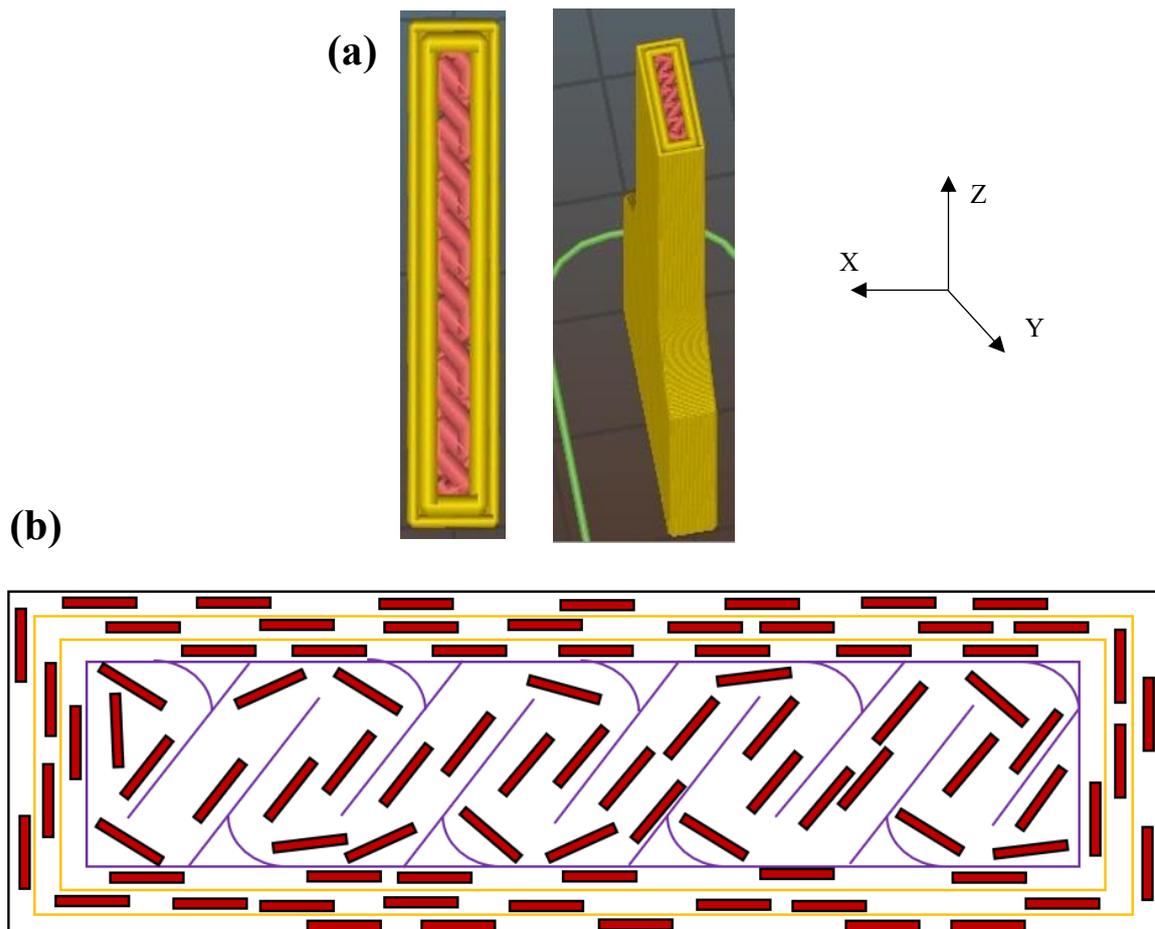


Figura 4.70 In (a) è rappresentata la vista frontale di un provino con orientazione ZX. Si può osservare un riempimento a $+45^\circ$ e -45° . In (b) è rappresentata la Sezione di un provino con orientazione ZX (il giallo indica il contorno e il viola il singolo strato). In questa sezione, tutte le sezioni delle fibre hanno geometria rettangolare, poiché il piano di sezione, è parallelo ai singoli strati depositati, sui cui sono adagiate le fibre.

Come mostrato in figura 4.70-b, nella zona centrale le fibre hanno sezioni rettangolari con orientazione a $+45^\circ$ o -45° , a seconda del tratto di filo considerato. Lungo i bordi invece le sezioni delle fibre risultano avere forma rettangolare e sono orientate a 90° o a 0° , a seconda che si trovino in prossimità del lato corto o del lato lungo della sezione. Un elemento che deve essere tenuto in considerazione è il fatto che per l'orientazione ZX una parte significativa della sezione è composta dalla zona d'inversione della direzione di deposizione del filo (Figura 4.71-a), nella quale le fibre sono orientate seguendo il profilo curvo di tale

zona. Nei provini del tipo ZX, la differenza di orientazione delle fibre tra la zona centrale e quelle del contorno emerge con evidenza. Nelle figure 4.71-b e 4.71-c, sono mostrate le sezioni rettangolari delle fibre allineate rispettivamente lungo il lato lungo (nella prima immagine) e lungo il lato corto (nella seconda immagine). Invece, nella figura 4.71-a, è possibile osservare le sezioni delle fibre, sempre rettangolari, orientate secondo il percorso di deposizione del filo lungo piano.

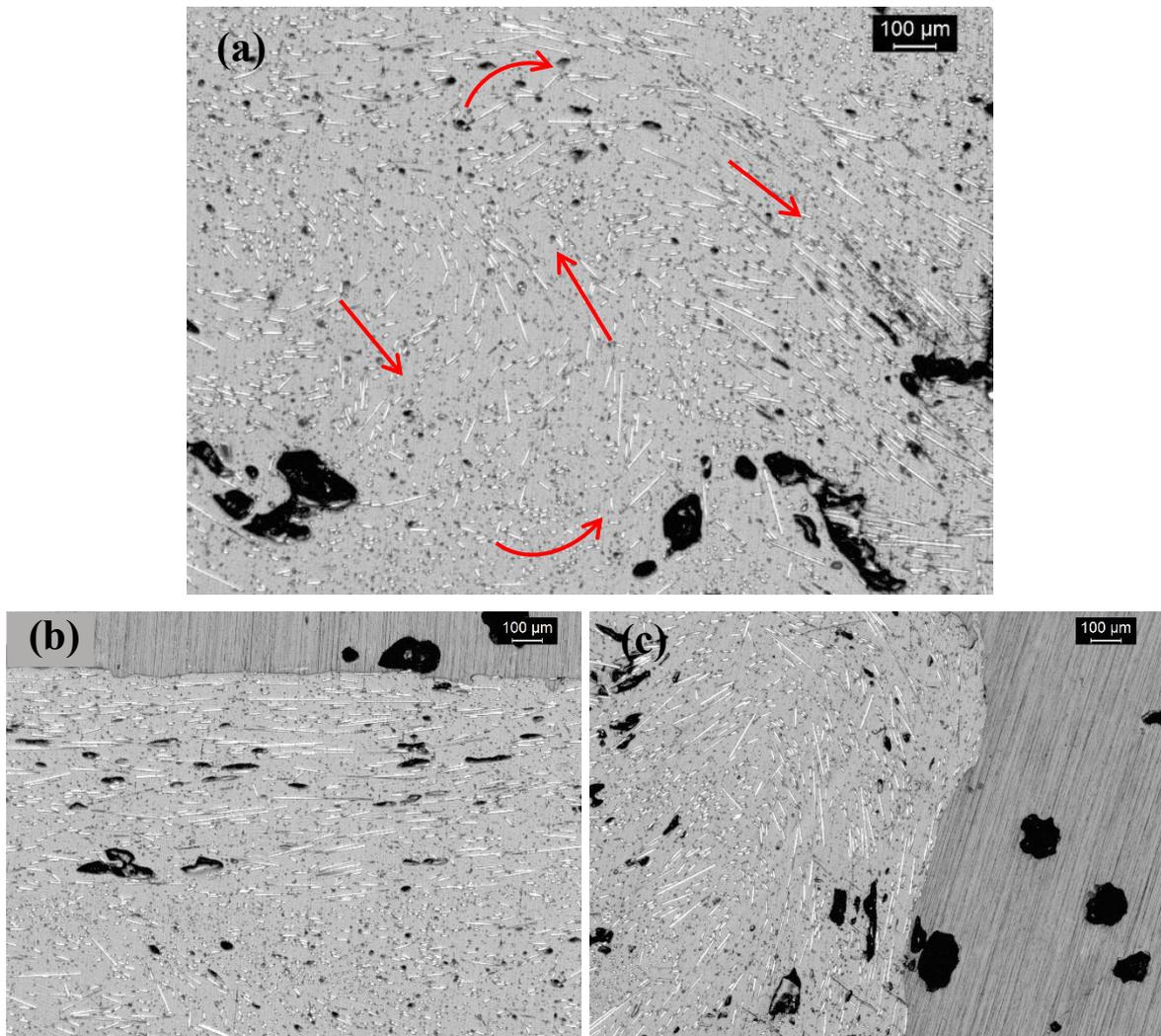


Figura 4.71 Sezione del provino con orientazione XZ. In (a) è possibile osservare le fibre orientate secondo il profilo di deposizione del filo, in particolare le due zone d'inversione e le due zone rettilinee adiacenti (ingrandimento 50x). In (b) sono mostrate le sezioni delle fibre situate nella zona del contorno adiacente al lato lungo della sezione (ingrandimento 50x), mentre in (c) quelle situate nella zona del contorno adiacente al lato corto (ingrandimento 50x).

4.2.2.2 Scanning Electron Microscope (SEM)

4.2.2.2.1 Superfici di frattura del Carbon PA e del Flex

Nel seguente paragrafo sono riportate le immagini, ottenute al SEM, delle superfici di frattura del Carbon PA per ciascuna orientazione (Figura 4.72) e del Flex per l'orientazione ZX (solamente in questa direzione i provini si sono rotti a trazione). Confrontando la morfologia delle superfici di frattura è chiaro che, a seconda dell'orientazione considerata, i

provini si rompono con una modalità di frattura differente. A seconda dell'orientazione dei filamenti rispetto alla direzione di applicazione del carico, si possono infatti distinguere due modalità di frattura: la frattura per rottura dei filamenti e la frattura per decoesione. Il primo caso è quello che si osserva quando i filamenti risultano depositati nella stessa direzione del carico applicato (Figura 4.72-a). Nel secondo caso invece, la dinamica di frattura è molto diversa: i filamenti sono tutti orientati perpendicolarmente rispetto alla direzione di applicazione del carico e la rottura avviene quindi per decoesione all'interfaccia tra un filamento e l'altro, quindi tra uno strato e l'altro (Figura 4.72-c). Nel Carbon PA i filamenti sono stati depositati con un'architettura di riempimento del tipo $+45^\circ$ e -45° ; nel caso dei provini con orientazione XY e XZ, la frattura propaga seguendo il pattern di riempimento dei filamenti ($+45$ e -45) e spezzando allo stesso tempo i filamenti (Figura 4.72-b). Il risultato finale è una superficie di frattura irregolare (Figura 4.73), in quanto le due parti del provino sono strappate l'una dall'altra durante la rottura (Figura 4.74). Considerando sempre le orientazioni XY e XZ, ad ingrandimenti di 180x è possibile inoltre osservare le fibre di carbonio emergere dalla superficie di frattura; questo indica che si sono verificati fenomeni di *Pull-out* (Figura 4.74). Nella direzione ZX invece, la frattura avviene per decoesione e ciò è coerente con il fatto che la superficie di frattura non presenta le irregolarità osservate per le altre orientazioni XY e XZ (Figura 4.74).

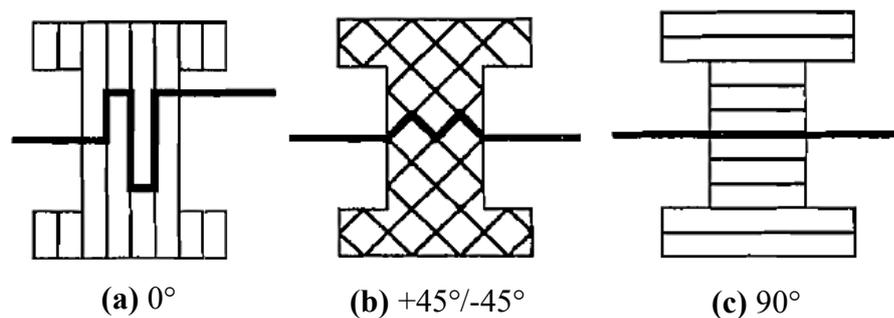


Figura 4.72 Modalità di frattura al variare dell'orientazione dei filamenti rispetto alla direzione di carico.^[42]

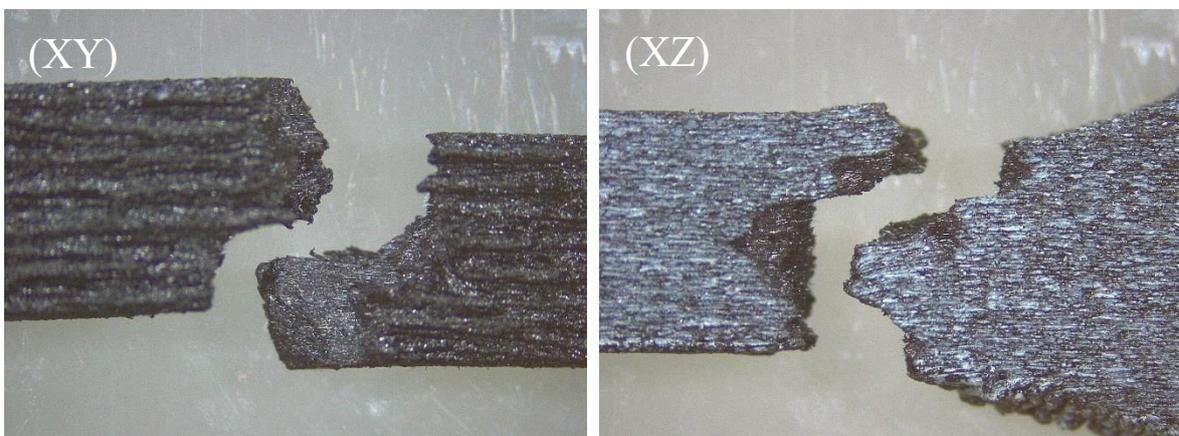


Figura 4.73 Immagini ottenute allo stereoscopio della zona di frattura di provini con orientazione XY e XZ.

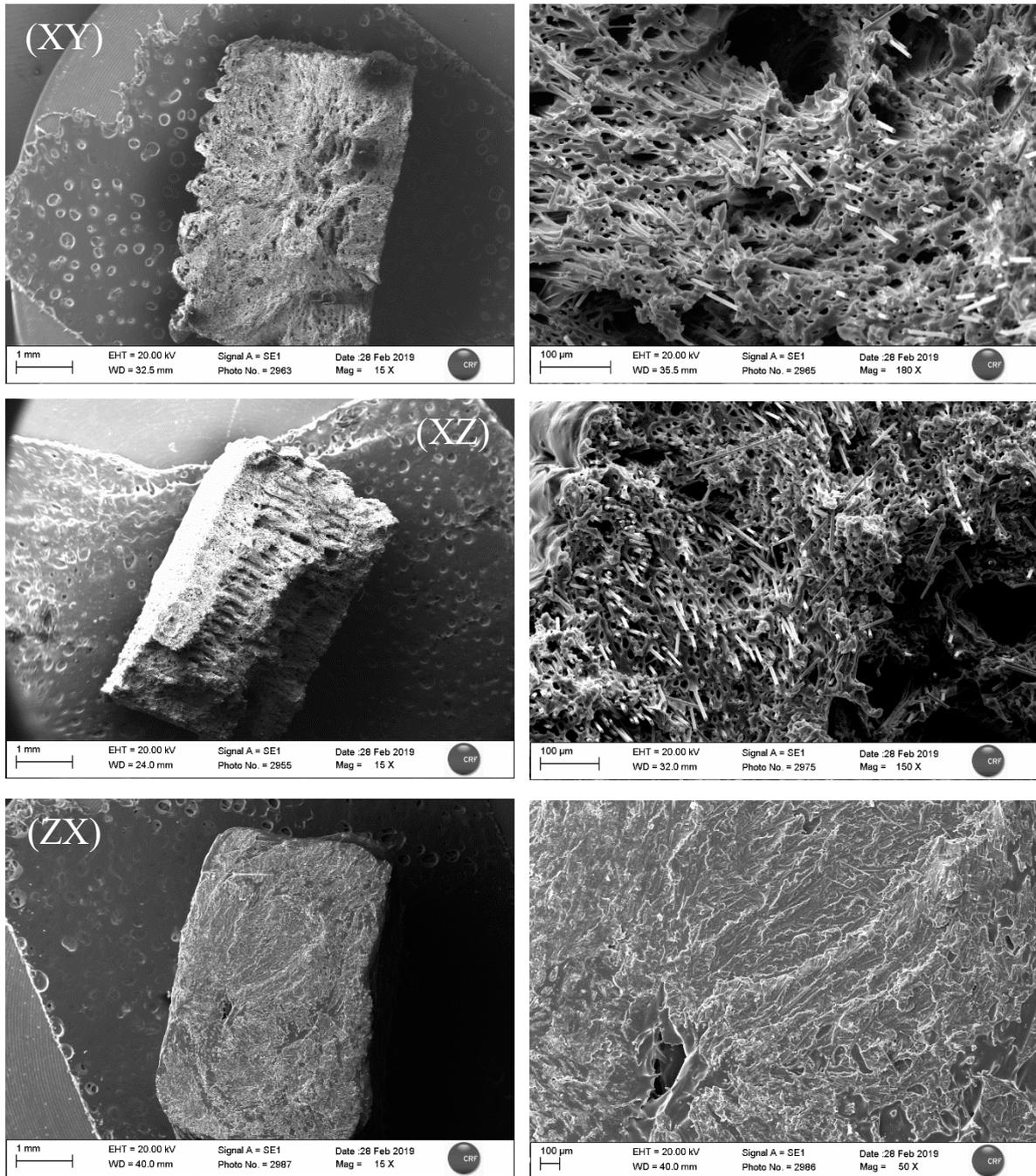


Figura 4.74 Immagini al SEM delle superfici di frattura del Carbon PA. Per ogni riga è mostrata la superficie di frattura di un provino con specifica orientazione. Nella colonna di sinistra è mostrata la superficie di frattura ad ingrandimenti di 15x, a destra invece ad ingrandimenti 180x.

Per quanto riguarda il Flex, la superficie di frattura del provino con orientazione ZX, mostra chiaramente segni di una rottura per decoesione in quanto la superficie è piuttosto planare (Figura 4.75). Inoltre, nella figura 4.75 è possibile distinguere chiaramente la zona del contorno da quella di riempimento.

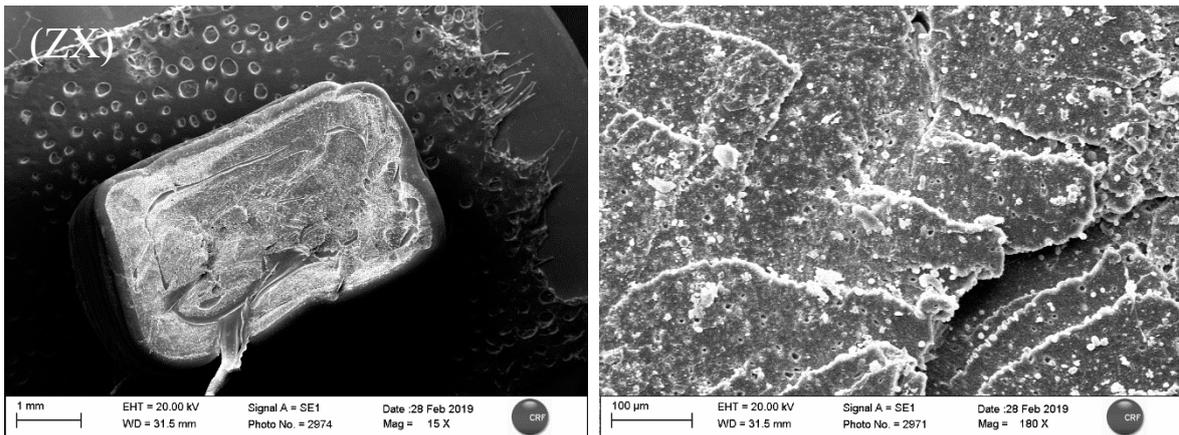


Figura 4.74 Immagini al SEM della superficie di frattura di un provino Flex con orientazione ZX ad ingrandimenti 15x (sinistra) e 180x (destra).

4.2.2.3 X-Ray Diffraction (XRD)

Nel seguente paragrafo sono riportati i diffrattogrammi ottenuti dall'analisi XRD del Carbon PA e del Flex. L'analisi del Carbon PA (Figura 4.76) rivela la presenza di due fasi cristalline (α e γ) tipiche delle poliammidi; in aggiunta si evidenzia la presenza di una terza fase cristallina associabile alla magnetite (Fe_3O_4).

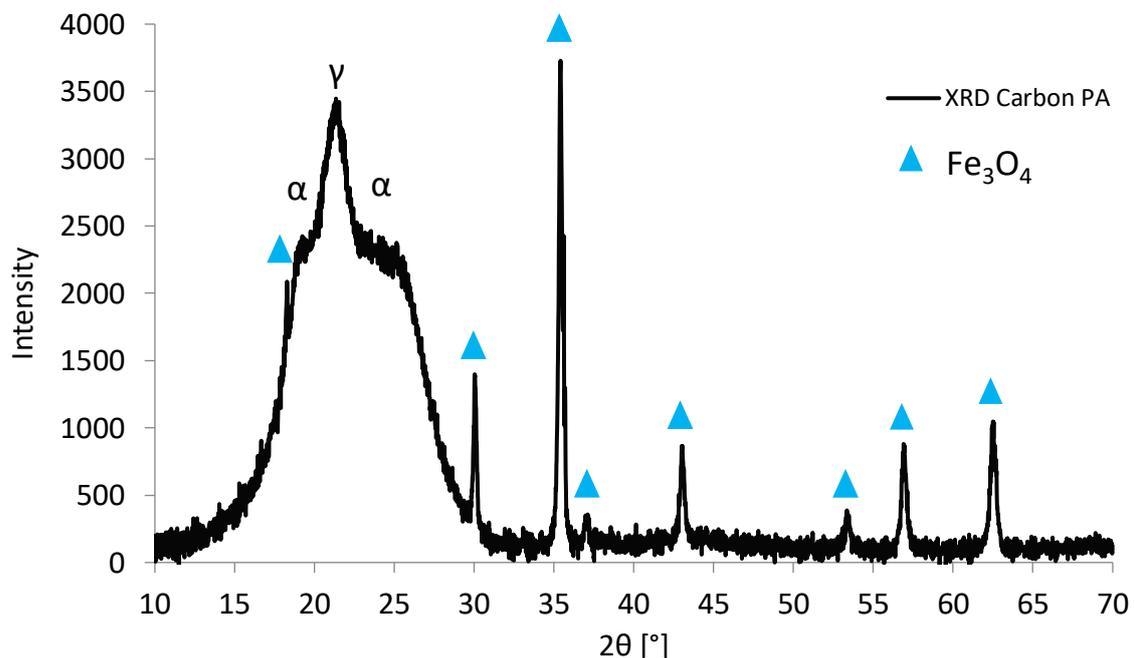


Figura 4.76 Diffrattogramma del Carbon PA.

Per confermare la presenza di tale fase è stata effettuata un'ulteriore analisi sul residuo di Carbon PA, ottenuto facendo degradare una porzione di materiale in presenza di ossigeno (allo scopo di bruciare sia la matrice PA che le fibre di carbonio). Il diffrattogramma ottenuto dall'analisi del residuo conferma la presenza di picchi corrispondenti alla magnetite o al Fe; si può inoltre osservare un picco piuttosto ampio con il massimo a 2θ pari a circa 26° associabile alla presenza di materiale poco cristallino in forma di carbonio amorfo. Questo

probabilmente deriva dalla degradazione incompleta della matrice poliammidica e delle fibre di carbonio. (Figura 4.77).

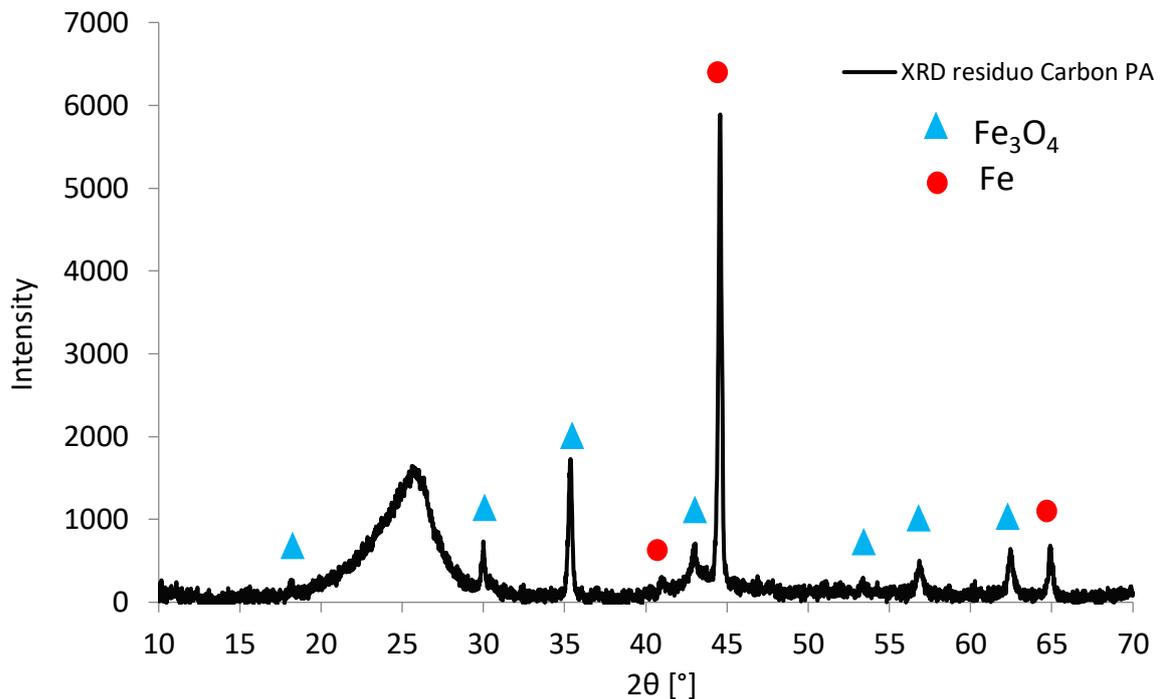


Figura 4.77 Diffattogramma del residuo di Carbon PA.

Lo spettro XRD del Flex (Figura 4.78) mostra invece la presenza di un alone per valori 2θ compresi tra 15° e 30° , associabile ad un residuo carbonioso completamente amorfo. Lo spettro XRD è coerente quindi con i risultati ottenuti dall'analisi DSC, la quale non ha identificato la presenza di picchi di fusione di fasi cristalline.

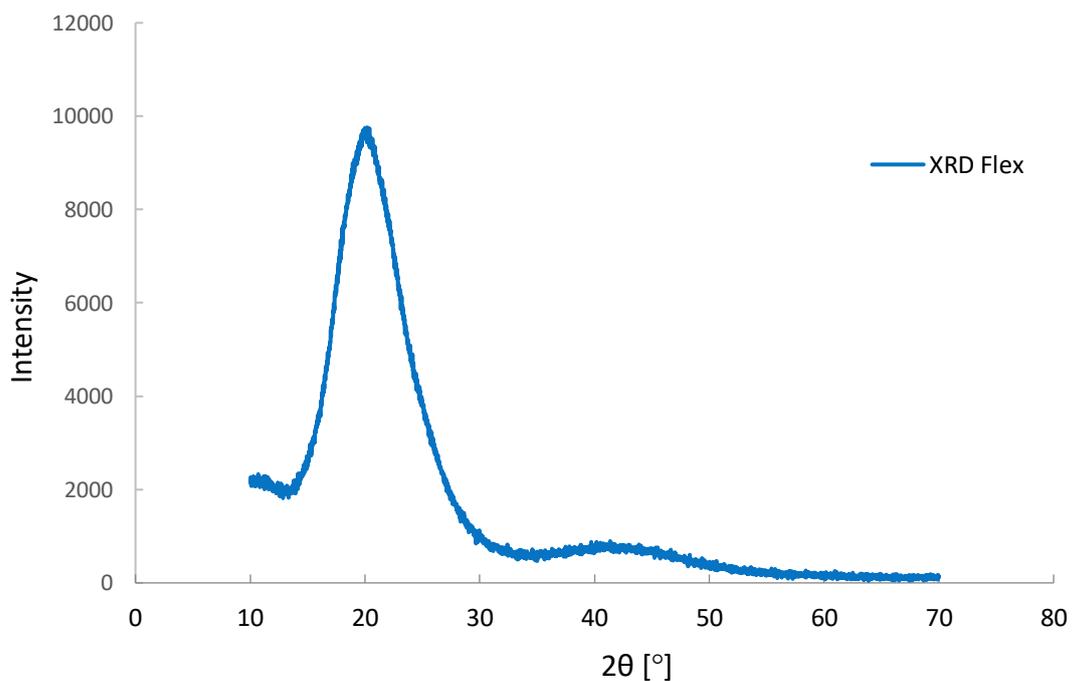


Figura 4.78 Diffattogramma del Flex.

4.2.3 Caratterizzazione meccanica

La caratterizzazione meccanica del Carbon PA e del Flex è stata eseguita tramite prove di trazione dinamiche su provini stampati secondo una norma interna FCA. Complessivamente, sono state eseguite 5 prove per ciascuna delle 3 orientazioni considerate (XY, XZ e ZX) e per tre velocità differenti (0,1 mm/sec, 10 mm/sec, 100 mm/sec), per un totale quindi di 45 prove per materiale

4.2.3.1 Comportamento meccanico in funzione dell'orientazione rispetto alla direzione di crescita

Nei componenti realizzati per FDM, l'orientazione dei filamenti rispetto alla direzione di applicazione del carico ha un ruolo fondamentale nel definire il comportamento meccanico e la modalità di rottura dei provini. Infatti, una caratteristica che accomuna tutti i componenti stampati per FDM è la forte anisotropia delle proprietà meccaniche. Nel caso in cui un componente tenda a rompersi in seguito a rottura dei filamenti, la risultante resistenza meccanica risulta essere elevata: i filamenti infatti tendono ad allungarsi il più possibile prima di rompersi e causare quindi il cedimento strutturale del componente (Figura 4.79-a). Nella rottura per decoesione invece, l'effetto di allungamento dei singoli filamenti si perde totalmente inoltre, poiché l'interfaccia è una zona caratterizzata da legami deboli e da porosità, il componente tende a rompersi per carichi inferiori rispetto a quelli che causano la prima tipologia di rottura (Figura 4.79-b). È chiaro quindi che, quanto più i filamenti sono disallineati rispetto alla direzione di applicazione del carico, tanto più è favorita la rottura per decoesione e minore la risultante resistenza meccanica. Per rendere il comportamento meccanico di un componente meno anisotropo, una strategia comunemente adottata è quella di depositare i filamenti alternandoli con angoli pari a $+45^\circ$ e -45° . Questa architettura di riempimento è stata adottata sia per il Carbon PA che per il Flex. Nei paragrafi seguenti, sono riportati i risultati delle prove meccaniche eseguite sui due materiali, confrontando il comportamento meccanico nelle tre orientazioni considerate per una certa velocità di carico.

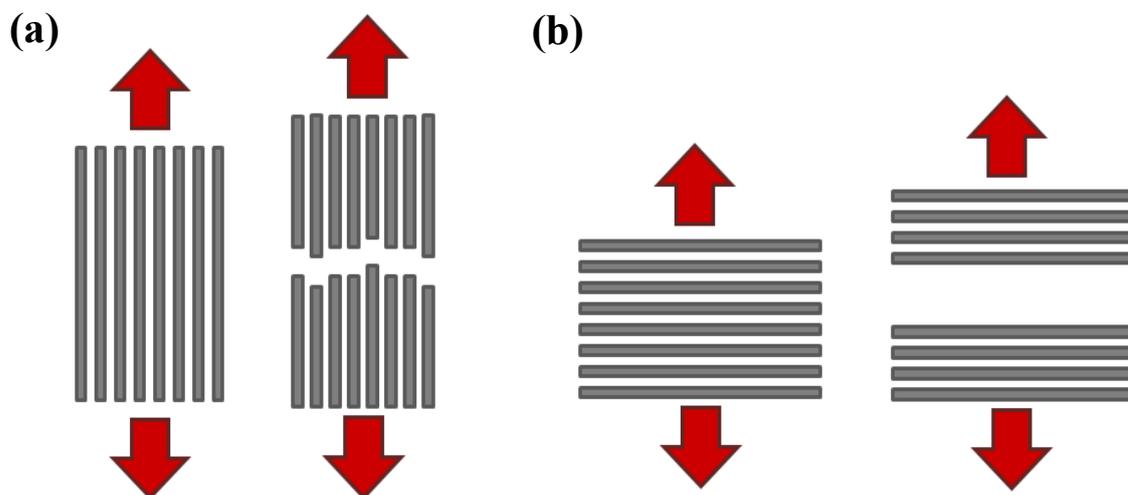


Figura 4.78 Rappresentazione delle due principali modalità di frattura nei componenti FDM: frattura per rottura dei filamenti (a) e frattura per decoesione (b).^[67]

4.2.3.1.1 Carbon PA

In questo paragrafo sono riportati i risultati delle prove di trazione dinamiche eseguite sui provini di Carbon PA. In tabella 4.20 sono mostrati i valori di resistenza, modulo elastico a trazione e allungamento a rottura riportati dalla scheda tecnica per le orientazioni XZ e XY. Nelle tabelle 4.21, 4.22 e 4.23, sono riportati i valori medi e le rispettive deviazioni standard ottenuti dalle prove a trazione eseguite per ogni orientazione variando le velocità di carico. Le figure 4.80, 4.81 e 4.82 riportano le curve sforzo-deformazione per le diverse prove effettuate.

Tabella 4.20 Caratteristiche del Carbon PA riportate dalla scheda tecnica.

Carbon PA, ASTM D638		
Direzione	XZ	XY
Resistenza a trazione	98 MPa	94 MPa
Modulo elastico a trazione	7,85 GPa	6,4 GPa
Allungamento a rottura	/	/
Infill density	75%	75%

Tabella 4.21 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Carbon PA, ottenuti dalle prove di trazione dinamiche a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec.

Carbon PA, T = 25 °C, v = 0,1 mm/sec			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	9906 ± 617	97,7 ± 5,14	2,79 ± 0,96
XZ	9360 ± 939	81,1 ± 5,21	1,7 ± 0,25
ZX	3367 ± 305	39,3 ± 3,1	1,9 ± 0,34

Tabella 4.22 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Carbon PA, ottenuti dalle prove di trazione dinamiche a 25 °C per velocità di carico di 10 mm/sec.

Carbon PA, T = 25 °C, v = 10 mm/sec			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	13336 ± 1428	139 ± 6,2	1,55 ± 0,18
XZ	12161 ± 882	116 ± 5,1	1,34 ± 0,13
ZX	3797 ± 151	42,8 ± 5,1	1,28 ± 0,17

Tabella 4.23 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Carbon PA, ottenuti dalle prove di trazione dinamiche a 25 °C per velocità di carico di 100 mm/sec.

Carbon PA, T = 25 °C, v = 100 mm/sec			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	14251 ± 653	160 ± 2,16	1,5 ± 0,1
XZ	12247 ± 299	131 ± 1,28	1,2 ± 0,09
ZX	/	/	/

Si può notare che, indipendentemente dalla velocità di carico, le proprietà meccaniche dei provini XY e XZ risultano molto simili; tuttavia i valori di modulo elastico e resistenza risultano sempre lievemente superiori nel caso dei campioni XY. L'anisotropia delle proprietà meccaniche in funzione dell'orientazione è invece evidente se si confrontano queste due orientazioni con l'orientazione ZX. Questa differenza è giustificabile considerando la diversa modalità di rottura che si manifesta nei provini XY e XZ rispetto a quelli ZX. Nel caso delle prime due orientazioni citate, i filamenti sono orientati con angoli di +45° e -45° rispetto alla direzione di applicazione del carico; di conseguenza, la cricca che innesca la frattura si propaga seguendo il pattern di riempimento dei filamenti. Nel caso dell'orientazione ZX, la direzione di applicazione del carico è perpendicolare agli strati depositati e la rottura avviene per decoesione. L'impatto che quest'ultima tipologia di rottura ha sul comportamento del materiale è significativo: per prove di trazione condotte alla velocità di 0,1 mm/sec, i valori di resistenza e modulo elastico dei provini ZX diminuiscono di rispettivamente del 60% e del 66% rispetto a quelli ottenuti per l'orientazione XY. Queste differenze tra le due orientazioni risultano ancora più marcate per prove condotte a velocità di applicazione del carico crescenti. In aggiunta alla diversa modalità di frattura sopra discussa, un altro motivo che può spiegare una così marcata differenza delle proprietà meccaniche, è il fatto che nel caso dell'orientazione ZX, l'effetto rinforzante dato dalle fibre di carbonio è minimizzato, essendo queste orientate perpendicolarmente rispetto alla direzione di applicazione del carico. Nel caso delle direzioni XY e XZ invece la differenza in termini di proprietà meccaniche è molto minore: i valori di resistenza e modulo elastico dei provini XZ risultano inferiori del 17% e del 6% rispetto a quelli cresciuti in direzione XY (test condotti con velocità di deformazione di 0.1 mm/sec).

È da notare che, secondo i valori riportati dalla scheda tecnica, (Tabella 4.20) l'orientazione più performante dovrebbe essere XZ, mentre nei risultati ottenuti i provini con orientazione XY si sono dimostrati, seppur di poco, migliori di quelli XZ. In teoria ci si sarebbe aspettato un comportamento meccanico migliore per l'orientazione XZ poiché il rapporto tra l'area del contorno e quella di riempimento è maggiore rispetto a quello osservato per le altre due orientazioni. Il contorno è da considerarsi come un elemento rinforzante, in quanto gran parte di esso è costituito da filamenti orientati parallelamente alla direzione di applicazione del carico. Per questo motivo, maggiore è il valore del rapporto contorno/zona di riempimento, maggiore dovrebbe essere la resistenza meccanica del provino. Tuttavia, i risultati ottenuti

delle prove di trazione, mostrano invece che l'orientazione XY ha comportamenti meccanici più prestazionali dell'orientazione XZ per tutte le velocità di carico.

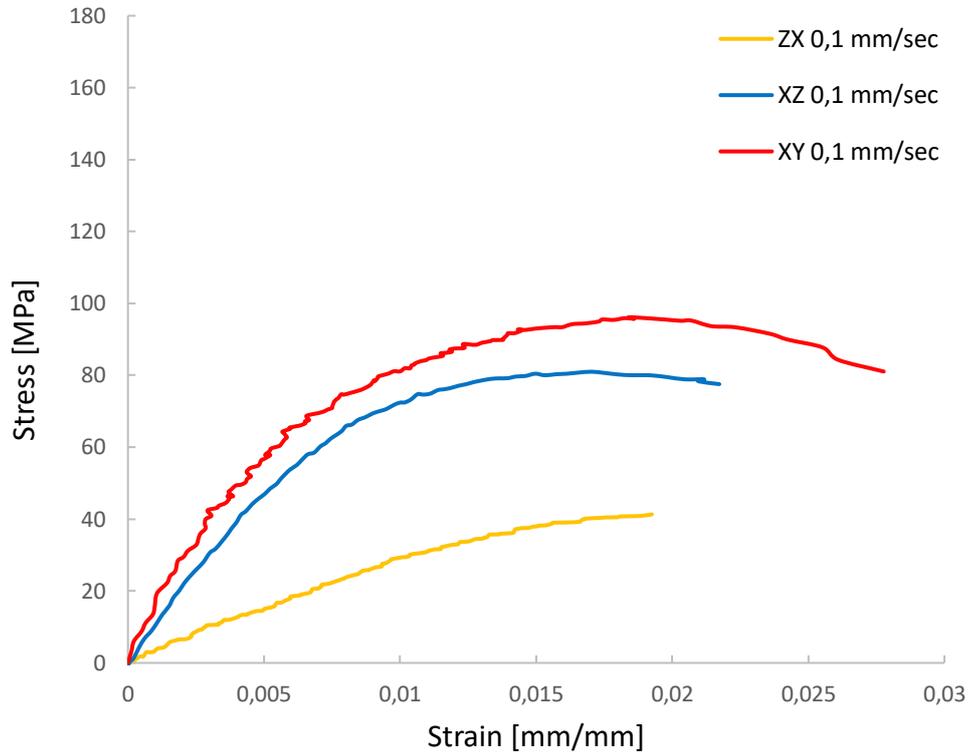


Figura 4.80 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle direzioni di crescita XY, XZ e ZX a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec.

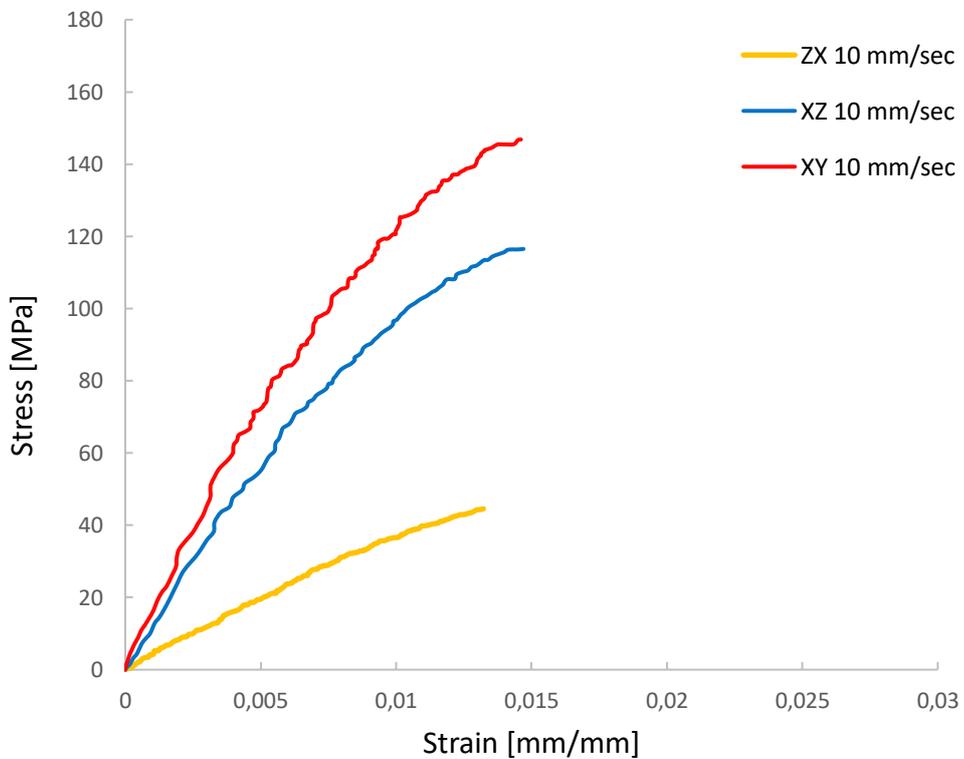


Figura 4.81 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle direzioni di crescita XY, XZ e ZX a 25 °C per velocità di carico di 10 mm/sec.

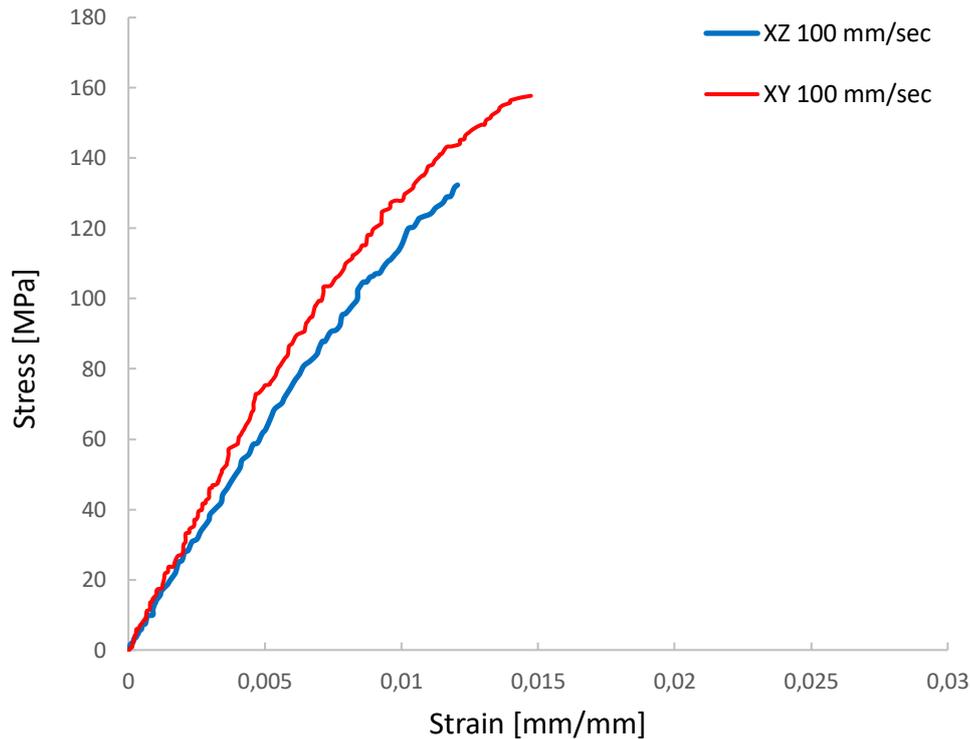


Figura 4.82 Confronto tra le curve sforzo-deformazione nelle direzioni di crescita XY, YX e ZX a 25 °C per velocità di carico di 100 mm/sec.

4.2.3.1.2 Flex

In questo paragrafo sono riportati i risultati delle prove di trazione dinamiche eseguite sui provini di Flex. In tabella 4.24 sono mostrati i valori di resistenza, modulo elastico a trazione e allungamento a rottura riportati dalla scheda tecnica per le orientazioni XZ e XY. Nelle prove eseguite per il Flex, i dati della curva sforzo deformazioni non sono stati registrati fino alla rottura del provino. Infatti, come riportato dalla scheda tecnica, il Flex tende a rompersi per allungamenti del 720% per le orientazioni XY e XZ. Tali allungamenti superano di gran lunga il campo visivo della telecamera, necessario per registrare le deformazioni del provino. Per questo motivo, per le orientazioni XY e XZ, i valori medi e le rispettive deviazioni standard ottenuti sperimentalmente (Tabella 4.25, 4.26 e 4.27) si riferiscono ad un allungamento di riferimento corrispondente a 150%. Invece, nel caso ZX, poiché in tale orientazione è favorito il meccanismo di rottura per decoesione, alcuni provini si sono rotti all'interno del campo visivo della telecamera (2 provini su 5 per i test condotti a 0,1 mm/sec e a 10 mm/sec e 5 provini su 5 per le prove effettuate a 100 mm/sec). Quindi, solamente per questa direzione, nella tabella 4.28, sono riportati i valori medi e le rispettive deviazioni standard registrati alla rottura dei provini.

Tabella 4.24 Caratteristiche del Flex riportate dalla scheda tecnica.

Flex, ASTM D638		
Orientazione	XZ	XY
Resistenza a trazione	40 MPa	37 MPa
Modulo elastico a trazione	25 MPa	23 MPa
Allungamento a rottura	720%	720%
Infill density	100%	100%

Tabella 4.25 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Flex per le orientazioni XY e XZ. Essi sono stati ottenuti da prove di trazione dinamiche a 25 °C per velocità di carico di 0,01 mm/sec. I valori riportati dalla tabella si riferiscono ai valori registrati per un allungamento di riferimento corrispondente all'150%.

Flex, T = 25 °C, v = 0,1 mm/sec			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	25,21 ± 3,19	7,27 ± 0,33	/
XZ	39,1 ± 0,95	7,17 ± 0,14	/

Tabella 4.26 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Flex per le orientazioni XY e XZ. Essi sono stati ottenuti da prove di trazione dinamiche a 25 °C per velocità di carico di 10 mm/sec. I valori riportati dalla tabella si riferiscono ai valori registrati per un allungamento di riferimento corrispondente all'150%.

Flex, T = 25 °C, v = 10 mm/sec			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	31,38 ± 1,01	10,06 ± 0,27	/
XZ	46,37 ± 4,9	10,26 ± 0,14	/

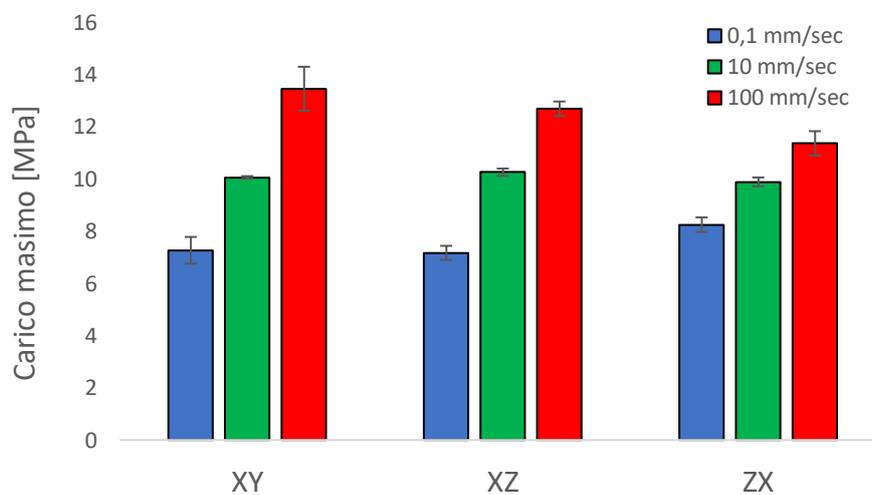
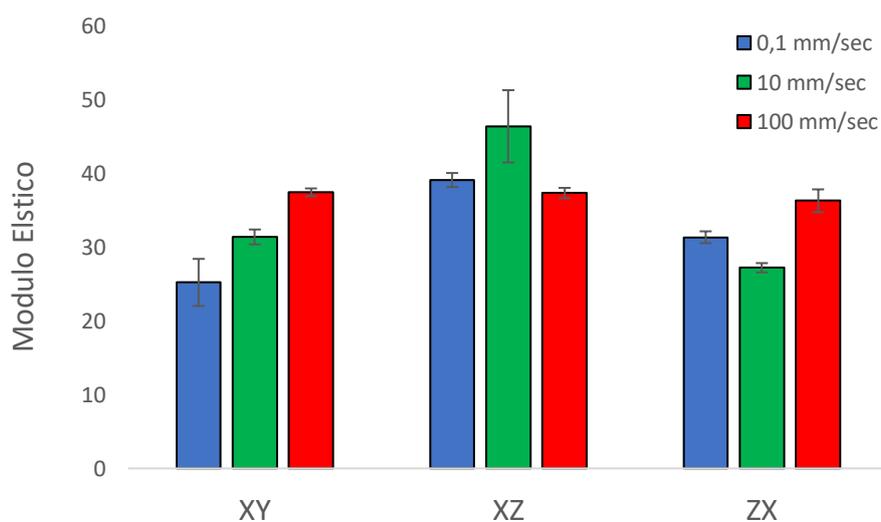
Tabella 4.27 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Flex per le orientazioni XY e XZ. Essi sono stati ottenuti da prove di trazione dinamiche a 25 °C per velocità di carico di 100 mm/sec. I valori riportati dalla tabella si riferiscono ai valori registrati per un allungamento di riferimento corrispondente all'150%.

Flex, T = 25 °C, v = 100 mm/sec			
Orientazione	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	37,42 ± 0,81	13,46 ± 0,28	/
XZ	37,33 ± 1,8	12,69 ± 0,17	/

Tabella 4.28 Valori medi e deviazioni standard delle proprietà meccaniche del Flex per l'orientazione ZX e per tre diverse velocità di carico.

Flex, T = 25 °C, direzione ZX			
Velocità di carico	Modulo elastico a trazione [MPa]	Resistenza a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]
0,1 mm/sec	31,34 ± 0,8	8,25	210%
10 mm/sec	27,20 ± 0,63	9,89	298%
100 mm/sec	36,28 ± 1,55	11,36	159%

In figura 4.83 e 4.84, sono comparati i valori di resistenza e modulo elastico registrati per le diverse orientazioni e per le tre condizioni sperimentali di velocità di carico.

**Figura 4.83** Valori della resistenza a rottura in funzione della velocità di carico e dell'orientazione.**Figura 4.84** Valori del modulo elastico in funzione della velocità di carico e dell'orientazione.

4.2.3.2 Comportamento meccanico in funzione della velocità di carico

Come già detto in precedenza, anche nel caso dei campioni realizzati mediante tecnologia FDM, l'aumento della velocità ha un effetto sulla matrice polimerica simile a quello che avrebbe un abbassamento di temperatura. Nelle figure 4.85, 4.86 e 4.87 è infatti chiaro che, indipendentemente dall'orientazione del provino, all'aumentare delle velocità di carico, si osservano maggiori resistenze e minori allungamenti a rottura.

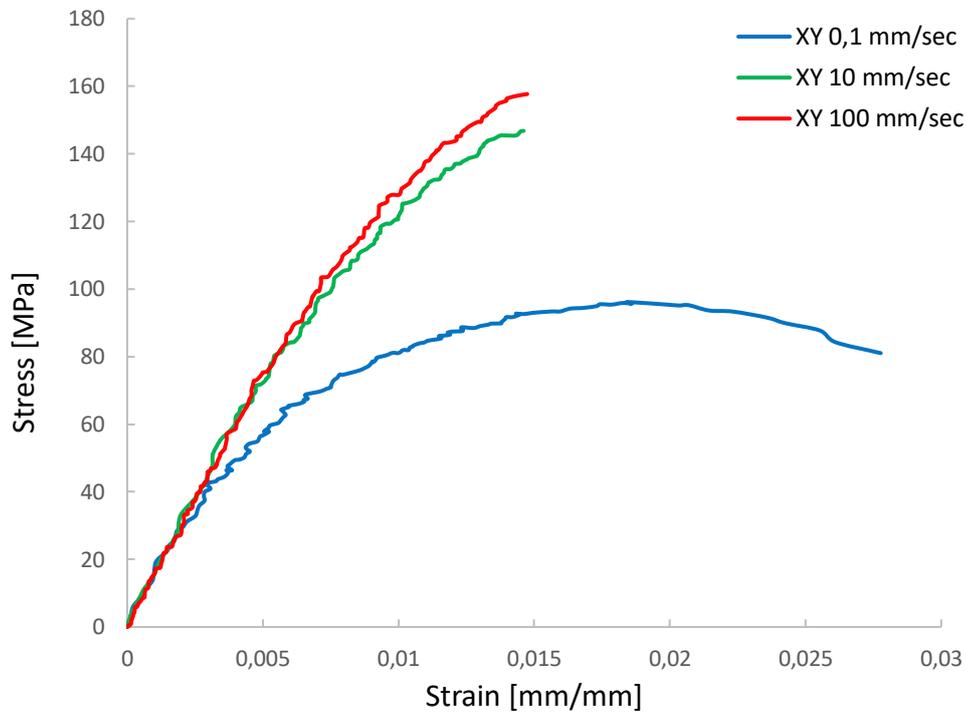


Figura 4.85 Confronto tra le curve sforzo-deformazione per l'orientazione XY a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec, 10 mm/sec e 100 mm/sec.

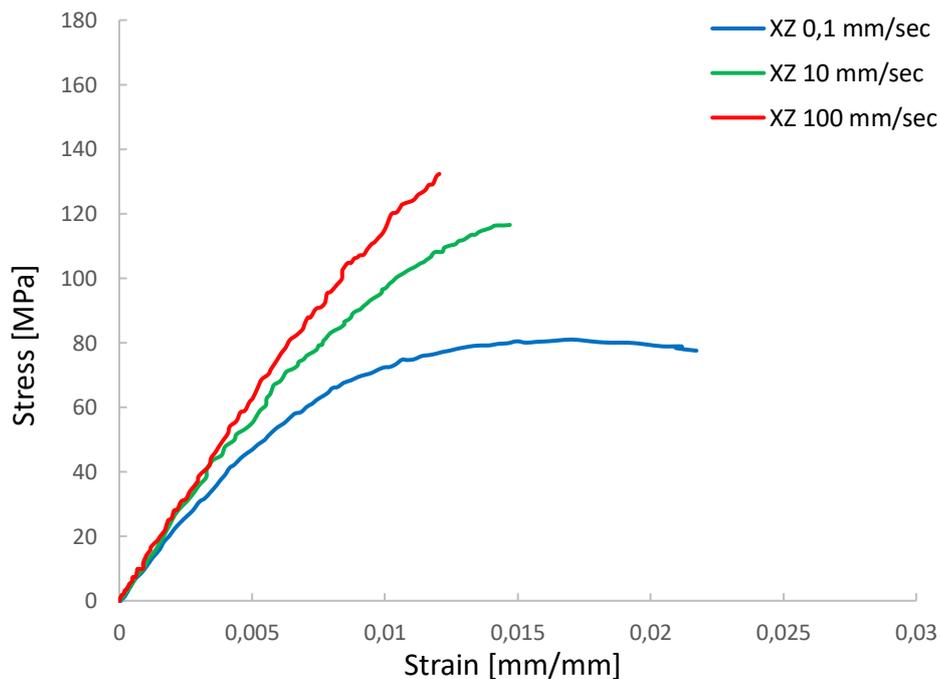


Figura 4.86 Confronto tra le curve sforzo-deformazione per l'orientazione XZ a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec, 10 mm/sec e 100 mm/sec.

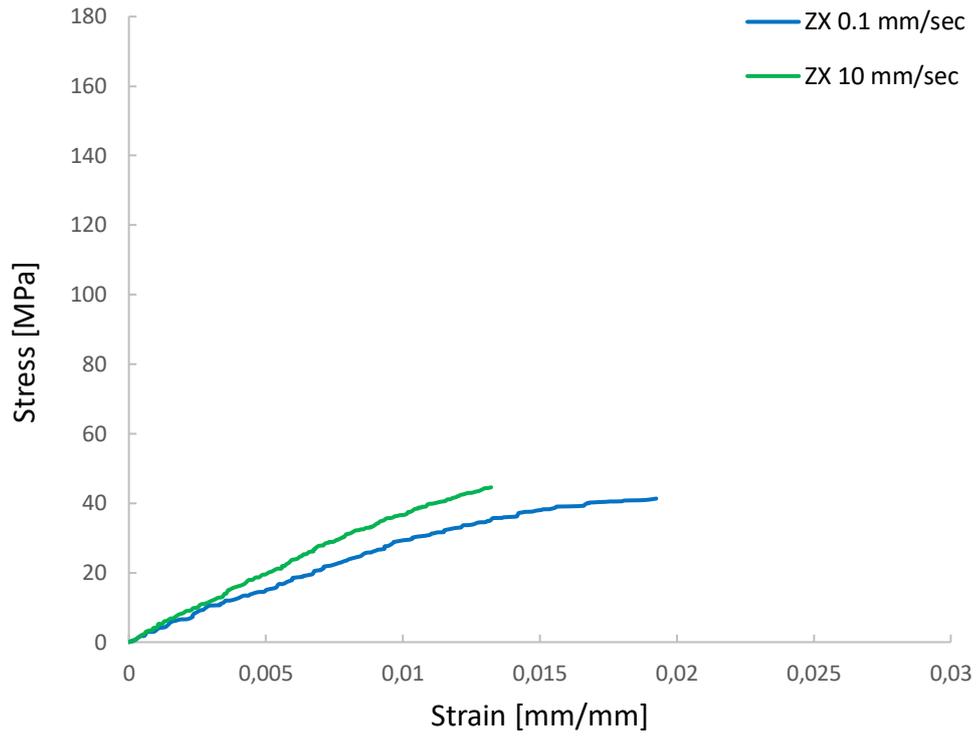


Figura 4.87 Confronto tra le curve sforzo-deformazione per l'orientazione ZX a 25 °C per velocità di carico di 0,1 mm/sec, 10 mm/sec e 100 mm/sec.

5. Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi, sono stati caratterizzati due gruppi di materiali fabbricati rispettivamente per SLS (Windform[®] SP e Windform[®] XT 2.0) e per FDM (Carbon PA e Flex). Entrambi i gruppi di materiali sono stati sottoposti a caratterizzazione termica (DSC e TGA), microstrutturale (XRD, microscopio ottico e elettronico) e meccanica (prove a trazione statiche e/o dinamiche). Tali caratterizzazioni sono state condotte allo scopo di studiare l'influenza che le fibre di carbonio, in termini di quantità e orientazione, esercitano sulle proprietà meccaniche dei materiali compositi analizzati.

I materiali realizzati tramite SLS, sono stati studiati caratterizzando gruppi di provini stampati secondo tre diverse orientazioni: XY, YX e ZX. I principali fattori che influenzano l'orientazione delle fibre nei componenti fabbricati per SLS sono l'orientazione del componente rispetto alla direzione di crescita e la direzione di movimento del recoater, il quale allinea le fibre lungo la propria direzione di movimento. Dall'osservazione al microscopio ottico delle sezioni lucidate di tali provini, è stato possibile valutare l'orientazione delle fibre al variare dell'orientazione del provino rispetto alla direzione di crescita, in base alla geometria della sezione delle fibre. Infatti, in dipendenza dall'angolo tra la fibra e il piano di sezione, la sezione della fibra assume una forma geometrica diversa: circolare quando è tagliata a 90°, ellittica per angoli al di sotto di 90° e rettangolare per angoli tendenti a 0°. A causa del movimento del recoater parallelo all'asse X durante la stesura degli strati di polvere, nei provini con orientazione XY le fibre presentano orientazione preferenziale parallela all'asse maggiore del provino mentre in quelli con orientazione YX una orientazione perpendicolare allo stesso asse. Nel caso dell'orientazione ZX, le fibre sono completamente orientate perpendicolarmente rispetto all'asse del provino, in quanto gli strati di polveri sono depositati perpendicolarmente a tale asse.

Le fibre, dopo separazione dalla matrice polimerica, sono state osservate al microscopio ed è stata stimata una lunghezza media di 82,86 μm nel caso di Windform[®] XT 2.0 e 78,3 μm nel caso del Windform[®] SP, mentre tramite la TGA, si è stimato una percentuale di fibre rispettivamente del 28,3% e 18,9%.

La caratterizzazione meccanica dei materiali Windform è stata condotta sia tramite prove di trazione statiche per diverse condizioni di temperatura che mediante prove di trazione dinamiche. Per tutte le condizioni di temperatura e di velocità di applicazione del carico adottate, è emerso chiaramente che per entrambe le tipologie di Windform l'orientazione più performante è quella XY. Per tale orientazione infatti, le fibre di carbonio sono allineate alla direzione di applicazione del carico e quindi rafforzano il provino con la massima efficacia. Meno performanti, le orientazioni YX e ZX presentano un comportamento più simile tra loro, in quanto per entrambe le tipologie le fibre sono orientate perpendicolarmente alla direzione di applicazione del carico. Le prove di trazione statiche condotte a temperatura ambiente hanno evidenziato che per l'orientazione XY i valori del modulo elastico e della resistenza sono rispettivamente maggiori del 66% e del 27% rispetto all'orientazione YX, mentre rispetto a ZX essi sono risultati maggiori rispettivamente del 72% e del 44%.

Anche se entrambi i provini con orientazione YX e ZX hanno fibre orientate perpendicolarmente alla direzione di applicazione del carico, l'orientazione ZX risulta essere meno performante rispetto all'orientazione YX. Tale differenza è dovuta alla diversa

orientazione delle interfacce rispetto alla direzione di applicazione del carico. In ZX, le interfacce sono orientate perpendicolarmente all'asse maggiore del provino, di conseguenza in tale configurazione è favorita la rottura del provino per decoesione tra uno strato e l'altro. Sulla base dei valori di modulo elastico e resistenza sopra citati, è chiaro che l'orientazione delle fibre ha un effetto predominante nel determinare le prestazioni meccaniche finali di un componente. Anche l'orientazione delle interfacce tra gli strati rispetto alla direzione di applicazione del carico gioca un ruolo sulle caratteristiche meccaniche e sulle modalità di frattura, ma nel caso dei compositi esso appare meno rilevante rispetto a quello dovuto all'orientazione delle fibre.

Confrontando i risultati ottenuti a seguito delle prove a trazione statiche e dinamiche dei due materiali Windform, se consideriamo per entrambi l'orientazione più performante (XY), è chiaro che il Windform[®] XT 2.0 è nettamente migliore del Windform[®] SP grazie alla maggiore quantità di fibre. Le prove di trazione statiche a temperatura ambiente condotte per l'orientazione XY hanno evidenziato che il Windform[®] XT 2.0 possiede un modulo elastico e una resistenza a rottura rispettivamente maggiori del 55,7% e del 15% rispetto a quelli registrati per il Windform SP. Nelle altre due orientazioni, entrambi i materiali hanno presentato valori simili di modulo elastico e resistenza in quanto l'effetto rinforzante delle fibre è meno rilevante a causa della loro orientazione perpendicolare alla direzione di applicazione del carico. Di conseguenza, nel caso delle orientazioni YX e ZX, la differente quantità di fibre presente nei due materiali non comporta importanti differenze di comportamento meccanico.

Per quanto riguarda i materiali realizzati tramite FDM, sono stati caratterizzati provini stampati con un'architettura di riempimento di $+45^\circ/-45^\circ$ e con le seguenti orientazioni rispetto alla direzione di crescita: XY, XZ e ZX. Le fibre sono allineate all'asse del filamento e si dispongono nelle direzioni in cui il filamento è depositato. Quindi i principali fattori che determinano l'orientazione delle fibre nei componenti fabbricati per FDM sono l'orientazione del componente rispetto alla direzione di crescita e l'architettura di riempimento. Allo stesso modo dei materiali Windform, sono state osservate al microscopio ottico le sezioni lucidate dei provini. Per le orientazioni XY e XZ, non è stata osservata nella zona di riempimento la presenza di sezioni di fibre con forma ellittica che potesse essere associata ad una orientazione $+45^\circ/-45^\circ$, mentre sono state osservate prevalentemente sezioni circolari. Ciò può essere spiegato tenendo conto che, durante la prova a trazione, la deformazione plastica orienta i filamenti e le fibre in essi contenuti nella direzione del carico applicato. Nel caso dell'orientazione ZX invece, le sezioni delle fibre sono apparse di forma rettangolare, coerentemente con il fatto che le fibre sono orientate perpendicolarmente all'asse del provino.

Anche le fibre contenute in questo materiale sono state osservate al microscopio ed è stata stimata una lunghezza media di 81,6 μm , mentre, tramite la TGA, si è stimato una quantità di fibre del 22,7% e la presenza del 4,4% di altro filler, che l'analisi XRD ha identificato come magnetite.

Lo studio del comportamento meccanico del Carbon Pa è stato condotto solamente tramite prove di trazione dinamiche. L'analisi delle curve sforzo deformazione ha mostrato chiaramente che, indipendentemente dalle velocità di carico, i provini con orientazioni XY e XZ hanno un comportamento meccanico (modulo elastico, resistenza e allungamento a

rottura) molto simile. L'orientazione ZX invece, risulta ancora una volta l'orientazione meno performante. La differenza nel comportamento meccanico è dovuta principalmente all'orientazione delle fibre e all'orientazione delle interfacce. Nei provini ZX tutti i filamenti depositati, anche quelli della zona di contorno, sono perpendicolari alla direzione di applicazione del carico e di conseguenza anche le fibre al loro interno lo sono; l'effetto rinforzante delle fibre è quindi minimizzato. Anche le interfacce sono orientate perpendicolarmente alla direzione di applicazione del carico e la frattura del provino avviene per decoesione. Tale orientazione, impedisce ai singoli filamenti di allungarsi prima della rottura, favorendo invece una frattura per propagazione di cricche nella zona d'interfaccia, strutturalmente più debole anche per la presenza di porosità. Se si considerano i risultati ottenuti dalle prove a trazione per velocità di carico di 0,1 mm/sec, il risultato della concomitanza di questi due effetti è una riduzione del modulo elastico e della resistenza nell'orientazione ZX rispettivamente del 66% e del 59% rispetto all'orientazione XY.

L'osservazione delle superfici di frattura effettuate al microscopio elettronico, conferma la diversa modalità di frattura in funzione dell'orientazione del provino rispetto alla direzione di crescita. Nel caso delle orientazioni XY e XZ, la superficie di frattura mostra segni di deformazione dei filamenti e di *pull-out* delle fibre di carbonio, mentre nel caso dell'orientazione ZX la superficie è piatta, indicando quindi chiaramente una rottura per decoesione.

In conclusione, la caratterizzazione dei materiali Windform e Carbon PA, ha chiaramente evidenziato che in presenza di fibre rinforzanti, l'orientazione di queste ha un effetto cruciale nel determinare il comportamento finale di un componente, indipendentemente dalla tecnologia di stampa utilizzata (SLS o FDM).

Lista degli acronimi

Sigla	Significato
ABS	Acrilonitrile Butadiene Stirene
AM	Additive Manufacturing
ASTM	American Society for Testing Materials
CAD	Computer Aided Design
CRF	Centro Ricerche Fiat
DISAT	Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia
DSC	Calorimetria differenziale a scansione
DTG	Analisi termo gravimetrica derivata
FCA	Fiat Chrysler Automobiles
FDM	Fused Deposition Modeling
ISO	International Organization for Standardization
PA6	Poliammide 6
PA12	Poliammide 12
PC	Policarbonato
PEEK	Polietero-etero-chetone
PS	Polistirene
SLA	Stereolitografia
SLM	Selective Laser Melting
SLS	Selective Laser Sintering
STL	Stereolithography format
TGA	Analisi termogravimetrica
XRD	X-Ray Diffraction

Lista dei simboli

Simbolo	Grandezza	Unità di misura
λ	Lunghezza d'onda	nm
T_g	Temperatura di transizione vetrosa	°C
T_m	Temperatura di fusione	°C
P	Potenza del laser	W
V	Scan speed	mm/sec
S_s	Scan spacing	mm
E_d	Densità di energia	J/M
T	Temperatura	°C
χ_c	Frazione cristallina	%
ΔH_m	Entalpia di fusione	J/g
ΔH_m	Entalpia di fusione per un polimero 100% cristallino	J/g
f	Frazione di fibre	%
Δ	Entalpia di fusione	J/g

Bibliografia

1. Le tre rivoluzioni industriali. *www.doccity.com* Available at: <https://www.doccity.com/it/le-tre-rivoluzioni-industriali/2451295/>. (Accessed: 2nd February 2019)
2. Competenze Industry 4.0, così le pmi le adeguano al mercato. *www.gmformazione.it*
3. Dilberoglu, U. M., Gharehpapagh, B., Yaman, U. & Dolen, M. The Role of Additive Manufacturing in the Era of Industry 4.0. *Procedia Manuf.* 11, 545–554 (2017).
4. Gibson, I., Rosen, D. & Stucker, B. Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies. *Rapid Manuf. Assoc.* 10–12 (2013). doi:10.1520/F2792-12A.2
5. Lonjon, C. *www.sculpteo.com* (2017). Available at: <https://www.sculpteo.com/blog/2017/03/01/whos-behind-the-three-main-3d-printing-technologies/>.
6. Grotto, M. Prototipazione Rapida Lom Helisys 1015. (UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA, 2013).
7. John Wiley & Sons. *Developments in rapid casting (Vol. 2)*. (2003).
8. Yang, L. *et al.* *Additive Manufacturing of Metals: The Technology, Materials, Design and Production*. (2017). doi:10.1007/978-3-319-55128-9
9. Gebhardt. *Rapid prototyping*. (2003).
10. Ramkumar, J. *Additive Manufacturing*. (2017).
11. Materiali innovativi nella stampa 3D. *Progett. Nanocoat*
12. Serlenga, P. & Montaville, F. Five Questions to Shape a Winning 3-D Printing Strategy. *www.bain.com* (2015). Available at: <https://www.bain.com/insights/five-questions-to-shape-a-winning-3d-printing-strategy/>. (Accessed: 2nd February 2019)
13. McCue, T. Wohlers Report 2018: 3D Printer Industry Tops \$7 Billion. *www.forbes.com* (2018).
14. U.S. Department of Energy. Quadrennial Technology Review 2015: Technology Assessment on Additive Manufacturing. *Quadrenn. Technol. Rev.* 36 (2015).
15. Industry 4.0. *www.rematarlazzi.it* Available at: <https://www.rematarlazzi.it/index.php/industry-4-0-lera-della-4-rivoluzione-industriale/>.
16. Chee, K. C., Matham, M. V. & Kim, Y.-J. *Lasers in 3D printing and manufacturing*. (World Scientific, 2017).
17. Chua, C. K. & Leong, kah fai. *3d printing an additive manufacturing, principles and applications*. (New Jersey: World Scientific, 2015).
18. Tofail, S. A. M. *et al.* Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. *Mater. Today* 21, 22–37 (2018).
19. Huelsbusch, D., Haack, M., Solbach, A., Emmelmann, C. & Walther, F. Influence of

- Pin Size on Tensile and Fatigue Behavior of Ti-Cfrp Hybrid Structures Produced By Laser Additive Manufacturing. 19–24 (2015).
20. Singh, S., Sharma, V. S., Sachdeva, A. & Sinha, S. K. Optimization and analysis of mechanical properties for selective laser sintered polyamide parts. *Mater. Manuf. Process.* 28, 163–172 (2013).
 21. Hoskins, T. J., Dearn, K. D. & Kukureka, S. N. Mechanical performance of PEEK produced by additive manufacturing. *Polym. Test.* 70, 511–519 (2018).
 22. Schmid, M. & Wegener, K. Additive Manufacturing: Polymers applicable for laser sintering (LS). *Procedia Eng.* 149, 457–464 (2016).
 23. Montanaro, L. *Scienza e tecnologia dei materiali ceramici.* (2017).
 24. Kruth, J., Levy, G., Schindel, R., Craeghs, T. & Yasa, E. Consolidation of Polymer Powders by Selective Laser Sintering. *Int. Conf. Polym. Mould. Innov.* 15–30 (2008). doi:10.4037/ajcc2011142
 25. Gibson, I., Rosen, D. & Stucker, B. *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing.* (New York etc. : Springer, 2015).
 26. Negi, S., Sharma, R. K. & Dhiman, S. Experimental investigation of sls process for flexural strength improvement of PA-3200GF parts. *Mater. Manuf. Process.* 30, 644–653 (2015).
 27. Fino, P. *Materiali per la fabbricazione additiva.* (2018).
 28. Yuan, S., Shen, F., Chua, C. K. & Zhou, K. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications. *Prog. Polym. Sci.* (2018). doi:10.1016/j.progpolymsci.2018.11.001
 29. Jain, P. K., Pandey, P. M. & Row, P. V. M. Effect of delay time on part strength in selective laser sintering. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* (2009).
 30. Jeanmonod, D. J., Rebecca & Suzuki, K. et al. We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 % Control of a Proportional Hydraulic System. *Intech open* 2, 64 (2018).
 31. Actis Grande, M. *Metal forming.* (2018).
 32. Rosso, M. *Ingegneria delle leghe ad elevate prestazioni.* (2018).
 33. Evans, R., Bourell, D., Beaman, J. & Campbell, M. SLS materials development method for rapid manufacturing. 16th Annu Int Solid Freeform Fabr Symp Proc.
 34. Salmoria, G., Leite, J. & Paggi, R. The microstructural characterization of PA6/PA12 blend specimens fabricated by selective laser sintering.
 35. Murthy, N. Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides.
 36. Udipi, K., Davé, R., Kruse, R. & Stebbins, L. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 1. Chemistry and some recent findings. (1997).
 37. Yuan, S., Zhen, Y., Chua, C., Yan, Q. & Zhou, K. Electrical and thermal conductivities of MWCNT/polymer composites fabricated by selective laser

- sintering.
38. Castilho, M. *et al.* Direct 3D powder printing of biphasic calcium phosphate scaffolds for substitution of complex bone defects.
 39. Matias, E. & Rao, B. 3D printing: On its historical evolution and the implications for business. *Portl. Int. Conf. Manag. Eng. Technol.* 2015–Septe, 551–558 (2015).
 40. Tekinalp, H. L. *et al.* Highly Oriented Carbon Fiber in Polymer Composite Structures via Additive Manufacturing.
 41. Fused Deposition Modeling (FDM). *www.custompartnet.com* Available at: <https://www.custompartnet.com/wu/fused-deposition-modeling>.
 42. Luis Fernando Villalpando Rosas. Characterization of Parametric Internal Structures for Components Built by Fused Deposition Modeling. (2013).
 43. Webbe Kerekes, T., Lim, H., Joe, W. Y. & Yun, G. J. Characterization of process–deformation/damage property relationship of fused deposition modeling (FDM) 3D-printed specimens. *Addit. Manuf.* 25, 532–544 (2019).
 44. Kumar, N., Jain, P. K., Tandon, P. & Pandey, P. M. The effect of process parameters on tensile behavior of 3D printed flexible parts of ethylene vinyl acetate (EVA). *J. Manuf. Process.* 35, 317–326 (2018).
 45. Mohamed, O. A., Masood, S. H. & Bhowmik, J. L. Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. *Adv. Manuf.* 3, 42–53 (2015).
 46. Ali, F. & Maharaj, J. 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. *Proc. 2014 IAJC/ISAM Jt. Int. Conf.* (2014).
 47. Mohamed, O. A., Masood, S. H. & Bhowmik, J. L. Optimization of fused deposition modeling process parameters for dimensional accuracy using I-optimality criterion. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 81, 174–196 (2016).
 48. DeCicco, A. & Jessica, F. EFFECTS OF BUILD PARAMETERS ON ADDITIVE MATERIALS. (2013). doi:10.1095/biolreprod.115.129965
 49. Pandey, P. M., Reddy, N. V. & Dhande, S. G. Real time adaptive slicing for fused deposition modelling. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 43, 61–71 (2003).
 50. Quan, Z. *et al.* Additive manufacturing of multi-directional preforms for composites: Opportunities and challenges. *Mater. Today* 18, 503–512 (2015).
 51. Garg, A. A Fuzzy-Taguchi Approach for Improving Dimensional Accuracy of Fused Deposition Modelling (FDM) Built Parts. (2010).
 52. Prajapati, D., Nandwana, S., Under, K., Sinha, N. & Kumar, A. F used D eposition M odelling.
 53. Mohamed, O. A., Masood, S. H., Bhowmik, J. L. & Somers, A. E. Investigation on the tribological behavior and wear mechanism of parts processed by fused deposition additive manufacturing process. *J. Manuf. Process.* 29, 149–159 (2017).
 54. Cantrell, J. *et al.* *Experimental Characterization of the Mechanical Properties of 3D*

- Printed ABS and Polycarbonate Parts.* (Springer International Publishing., 2017).
55. ABS-M30. www.materialise.com Available at: <https://www.materialise.com/it/manufacturing/materiale/abs-m30>.
 56. Fischer, F. White Paper Thermoplastics: The best Choice for 3D printing, Why ABS is a Good Choice for 3D Printing and When to use another Thermoplastic. *Strat. Inc.* 1–5 (2011). doi:10.1039/9781847553201-00001
 57. Materiali polimerici per la stampa 3D con tecnologia FDM. www.fabbricafuturo.it Available at: <https://www.fabbricafuturo.it/nateriali-polimerici-la-stampa-3d-tecnologia-fdm/>.
 58. Guida alla scelta dei materiali. www.easymake3d.it Available at: <https://www.easymake3d.it/filamenti/>.
 59. Geramo, M. Caratteristiche termo-meccaniche e micro-strutturali di materiali polimerici realizzati mediante Additive Manufacturing. (Politecnico di Torino, 2017).
 60. Ciaperoni, A. & Mula, A. *Chimica e tecnologia delle poliammidi*.
 61. Gogolewski, S., Czerniawska, K. & Gasiorek, M. Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 12 (polylauro lactam). *Colloid Polym. Sci.* (1980).
 62. Frübing, P., Kremmer, A. & Gerhard-mulhaupt, R. Relaxation processes at the glass transition in polyamide 11: From rigidity to viscoelasticity. 1–8 (2006). doi:10.1063/1.2360266
 63. Ajoku, U., Saleh, N., Hopkinson, N., Hague, R. & Erasenthiran, P. Investigating mechanical anisotropy and end-of-vector effect in laser-sintered nylon parts. 220, 1077–1086 (2015).
 64. Millot, C., Fillot, L.-A., Lame, O., Sotta, P. & Seguela, R. Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC: Temperature dependence of the melting enthalpy. *J. Therm. Anal. Calorim.* 122(1) (2015).
 65. Wunderlich, B. *Macromolecular physics*. 3,
 66. Delobel, Â., Bras, M. Le, Dabrowski, F. & Bourbigot, S. Kinetic modelling of the thermal degradation of polyamide-6 nanocomposite. 36, 273–284 (2000).
 67. Paper, F., Bagsik, A., Bagsik, A. & Klemp, E. FDM Part Quality Manufactured with Ultem * 9085. (2010).

Ringraziamenti