

POLITECNICO DI TORINO
Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Componenti polimerici di autoveicoli
realizzati mediante additive manufacturing:
prestazioni, stabilità termossidativa e
all'invecchiamento**



Relatore

prof. Claudio Francesco Badini

Dott. Elisa Padovano

Dott. Mario Pietroluongo

Ing. Gianluigi Quercia

Sig. Paolo Concialdi

Candidato
Marco Galfione

Ottobre 2019

Sommario

| | |
|--|----|
| Prefazione..... | 5 |
| 1. Industrializzazione 4.0: l'additive manufacturing | 9 |
| 2. Stampa per Fused Deposition Modelling..... | 15 |
| 2.1 Stampante..... | 16 |
| 2.2 Funzionamento | 18 |
| 2.3 Parametri di processo..... | 20 |
| 2.4 Materiali commercializzati | 23 |
| 2.5 Caratteristiche del prodotto..... | 25 |
| 3. Materiali e metodi | 27 |
| 3.1 . Materiali..... | 27 |
| 3.1.1 ASA | 28 |
| 3.1.2. Ultem 9085..... | 29 |
| 3.1.3 Nylon 12 (Poliammide 12) | 31 |
| 3.1.4 Nylon 12 con fibre di carbonio (PA12CF) | 32 |
| 3.2 Fabbricazione dei provini | 34 |
| 3.3 Metodi di misura dimensionale | 36 |
| 3.4 Densità | 37 |
| 3.5 Conducibilità | 38 |
| 3.6 Microscopia..... | 39 |
| 3.7 Prove meccaniche..... | 40 |
| 3.7.1 Test di Trazione | 40 |
| 3.7.2 Flessione..... | 43 |
| 3.7.3 Izod | 44 |
| 3.8 Analisi Termiche | 45 |
| 3.8.1 TGA | 45 |
| 3.9 Comportamento alla fiamma | 47 |
| 3.9.1 UL-94 (HB) | 48 |
| 3.9.2 Cono calorimetro | 49 |
| 3.10 Test invecchiamento termico | 51 |
| 4. Analisi e discussione dei risultati..... | 55 |
| 4.1 Misure e caratteristiche dimensionali..... | 55 |
| 4.1.1 Dimensione prototipi..... | 57 |
| 4.2 Densità..... | 62 |
| 4.3 Conducibilità | 63 |

| | | |
|------------|---|-----|
| 4.4 | Microscopia | 64 |
| 4.4.1 | Microstrutture | 64 |
| 4.4.2 | Lunghezza fibre | 68 |
| 4.5 | Analisi termiche | 69 |
| 4.5.1 | TGA | 69 |
| 4.6 | Prove meccaniche | 73 |
| 4.6.1 | Trazione | 73 |
| 4.6.2 | Analisi variazione architettura del riempimento | 79 |
| 4.6.3 | Flessione | 82 |
| 4.6.4 | Izod | 87 |
| 4.7 | Comportamento alla fiamma | 87 |
| 4.7.1 | UL-94 | 87 |
| 4.7.2 | Cono calorimetro | 89 |
| 4.8 | Test invecchiamento | 93 |
| 4.8.1 | Geometrie | 93 |
| 4.8.2 | Test a flessione | 99 |
| 5. | Conclusioni | 105 |
| | Simboli | 108 |
| | Acronimi | 109 |
| | Bibliografia | 110 |
| | Ringraziamenti | 117 |

Prefazione

Le attività di tesi sono state svolte in collaborazione tra il Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia e Pininfarina S.p.a., con la quale il politecnico ha una collaborazione instaurata da molti anni. Nello specifico, all'interno dell'università sono state svolte la maggior parte le prove meccaniche, termiche e fisiche su provini prodotti con le stampanti presenti in azienda.

L'obiettivo della tesi è stabilire se componenti automotive semi-strutturali utilizzati all'interno dell'abitacolo possano essere prodotti tramite la tecnica di additive manufacturing "Fused Deposition Modeling" (FDM). L'utilizzo di tale tecnica produttiva in sostituzione di processi tradizionali comporterebbe una riduzione dei costi del prodotto finito e del tempo complessivo di produzione, facilitando di molto la gestione di serie limitate e permettendo maggiori possibilità di personalizzazione. Inoltre, una volta terminata la fase di produzione, non sarebbe più necessario tenere a disposizione stampi e pezzi di ricambio per molti anni, con relativa riduzione delle spese di magazzino.

I materiali utilizzati per questa specifica applicazione devono soddisfare alcuni requisiti in termini di caratteristiche meccaniche, termiche e di resistenza alla fiamma; in aggiunta, il mantenimento di tali proprietà deve essere garantito anche dopo un tempo prolungato d'impiego dei polimeri. Per stabilire se i vincoli sopra elencati siano soddisfatti e quindi se l'intento sia raggiungibile, è necessario effettuare una caratterizzazione preliminare dei materiali polimerici e compositi a matrice polimerica processati tramite stampante 3D secondo gli standard attualmente ritenuti più idonei per il processo in analisi. Sono state determinate le proprietà meccaniche dei provini prodotti per FDM valutandone la variazione in funzione delle diverse orientazioni di crescita. Inoltre, sono stati realizzati provini variando l'orientazione del filamento negli strati depositati allo scopo di ottenere un materiale isotropico.

I materiali studiati coprono un ampio range in termini di proprietà meccaniche e fisiche di componenti destinati ad applicazioni automotive. Particolare rilievo è stato dato al comportamento alla fiamma, al mantenimento delle caratteristiche geometriche, dimensionali e meccaniche dopo invecchiamento termico dei suddetti materiali.

Dopo un'attenta analisi delle schede tecniche di ciascun materiale messo in commercio da Stratasys, in base ai vincoli descritti, sono risultati più idonei: l'Ultem 9085 (PEI+PC), ASA, PA12 e PA12 caricato con fibre corte di carbonio. I provini stampati con diverse orientazioni di crescita sono stati sottoposti a test di trazione e flessione quasi-statici, previo condizionamento; in seguito sono state osservate le superfici di frattura attraverso microscopia ottica. In aggiunta alla caratterizzazione meccanica di base è stato valutato il comportamento dei diversi materiali in seguito a impatto. Questo parametro è da tenere in considerazione per le applicazioni automotive a causa delle normative riguardanti gli impatti testa: impatti che possono verificarsi in caso d'incidente tra la testa del conducente, o passeggero, e una qualsiasi zona che costituisce la sezione superiore d'interno abitacolo come ad esempio parti del cruscotto o copri-montanti. Per la verifica di questi requisiti la procedura aziendale prevede di iniziare con test meccanici di base del materiale per poi effettuare test specifici che valutino il comportamento del materiale stesso ad impatto. Si ottengono così dati

utili da inserire nelle simulazioni non lineari condotte mediante software dedicati e si conclude con un crash test validativo in scala 1 a 1 effettuato prima dell'inizio della produzione dell'auto.

I medesimi materiali sono stati sottoposti a prove di combustione, per verificarne il comportamento al fuoco, analizzare il calore prodotto e le caratteristiche dei fumi della combustione. La verifica del comportamento alla fiamma consiste nella verifica che le velocità di combustione siano efficacemente basse da permettere l'uscita dall'abitacolo del conducente e dei passeggeri. Una delle analisi scientificamente più complete riguardanti il comportamento alla fiamma di un materiale è il cono calorimetro, il quale è in grado di fornire informazioni sulla quantità di CO e CO₂ prodotte dalla combustione e sul calore che si sviluppa in seguito all'innesco della fiamma. Sicuramente evitare di generare fumi tossici all'interno dell'abitacolo dovuti alla degradazione termica del materiale utilizzato costituisce un punto a favore nella scelta del materiale. DSC, TGA, misura di resistività volumetrica e calcolo della densità sono state eseguite per avere un quadro completo delle proprietà fisiche del materiale.

Vista l'applicazione in ambito automotive sono state necessarie delle verifiche di durabilità del materiale in seguito a ciclaggio termico e in ambiente con differenti percentuali di umidità. Lo scopo di questo test è verificare che il particolare sia ancora in grado di rispettare le caratteristiche richieste all'inizio del suo impiego anche dopo diversi anni di messa in opera. Sono stati quindi analizzati i cambiamenti geometrici e di proprietà meccaniche dopo processo di invecchiamento accelerato in cella climatica.

Altri requisiti secondari concernono la facilità di giunzione, la finitura superficiale e l'applicazione di fondi o vernicianti; tali aspetti non sono da sottovalutare perché potrebbero modificare notevolmente le caratteristiche di resistenza meccanica, chimica e di durata del prodotto finito rispetto a quelle ottenute successivamente alla stampa. Questi verranno presi in considerazione solamente come un possibile valore aggiunto dello stesso materiale.

Al fine di garantire la scelta del miglior materiale possibile tra quelli oggetto di analisi sono state effettuate le seguenti prove sperimentali: trazione, flessione, densità, tolleranze dimensionali, analisi al microscopio ottico, flessione dopo invecchiamento, mantenimento della geometria dopo invecchiamento, cono calorimetro, UL-94, TGA, DSC.

Le analisi elencate sono state scelte in base ai requisiti che il componente finale dovrà rispettare e con lo scopo di avere un quadro più completo possibile delle proprietà fisiche e chimiche dei materiali in analisi. I risultati sperimentali ottenuti saranno inseriti all'interno di un software CAE di modellazione al fine di avere l'accuratezza più elevata possibile delle simulazioni necessarie allo sviluppo del componente finale. Una simulazione che emuli al meglio il comportamento dei componenti permette di ridurre il numero di test di omologazione del prodotto e di facilitare la progettazione e produzione. Il percorso cronologico che è stato seguito è quello riportato in figura p.1.

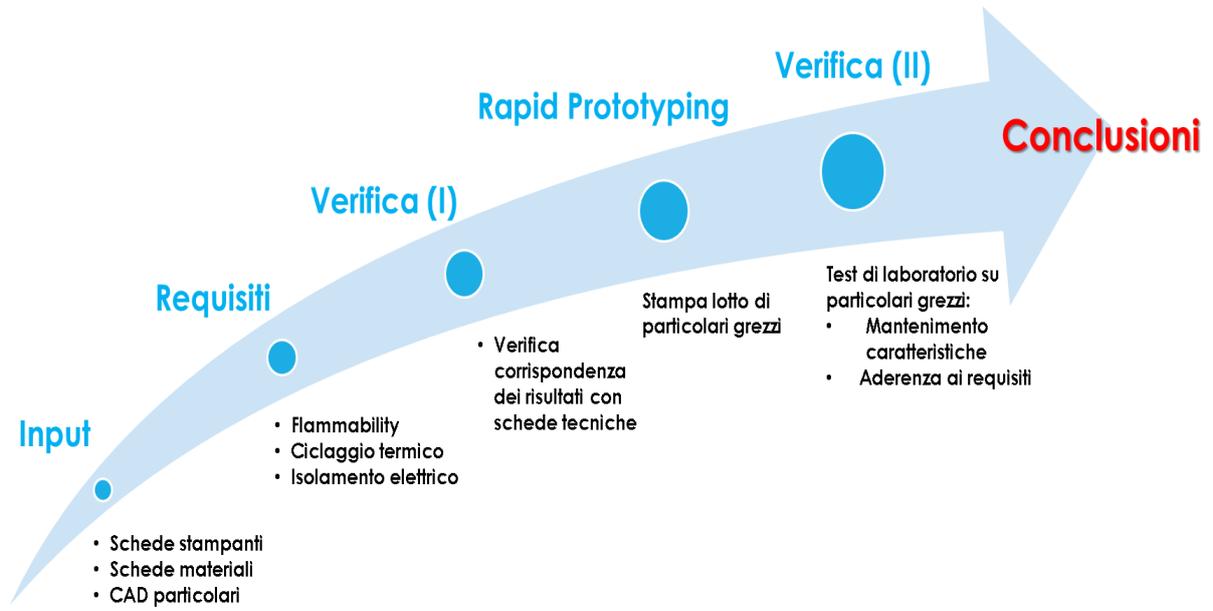


Figura p.1: Roadmap.

1. Industrializzazione 4.0: l'additive manufacturing

Sempre più spesso si sente parlare di *Industria 4.0* in quanto negli ultimi anni sta passando da essere oggetto di studio delle università e centri di ricerca ad essere impiegata per la produzione di oggetti di uso comune.

Il nome deriva dallo sviluppo storico industriale: la prima rivoluzione fu quella che avvenne attraverso l'impiego delle macchine a vapore e meccanizzazione dei sistemi industriali, seguita dalla seconda che ebbe come maggiore innovazione l'utilizzo della corrente elettrica per alimentare le macchine produttive e durante la quale si assistette all'inizio della produzione di massa. La terza rivoluzione impiegò computer e infrastrutture informatiche all'interno delle aziende per aumentarne i volumi produttivi. L'industrializzazione 4.0, o quarta rivoluzione industriale, ha invece la peculiarità di coinvolgere più aree e discipline. Principalmente si tratta dell'introduzione di una connessione internet tra le diverse apparecchiature produttive rendendole così autonome e dialoganti nello svolgimento di azioni piuttosto complesse. Spesse volte questo scambio di dati avviene attraverso il cloud computing, computer remoti in grado di immagazzinare dati e farne un'elaborazione statistica, rientrando così nella gestione dei big data, ovvero grandi quantità di dati [1].

La stampa 3D rientra in questa fase di industrializzazione e deve il suo sviluppo alla multidisciplinarietà: coinvolge infatti lo studio dei materiali, dei processi e della progettazione. Oltre a questo aspetto infatti viene introdotta a fini produttivi nel più avanzato sistema industriale descritto in figura 1.1. Dall'immagine citata infatti, si evince come il funzionamento dell'intera industria associata alla produzione tramite generiche tecnologie di additive manufacturing sia piuttosto complesso. Ad oggi la fabbricazione additiva non è in grado di produrre grandi volumi di oggetti ma il suo impiego è ristretto a produzioni temporanee, di serie limitate o con elevatissimi livelli di customizzazione come avviene nel settore biomedico.

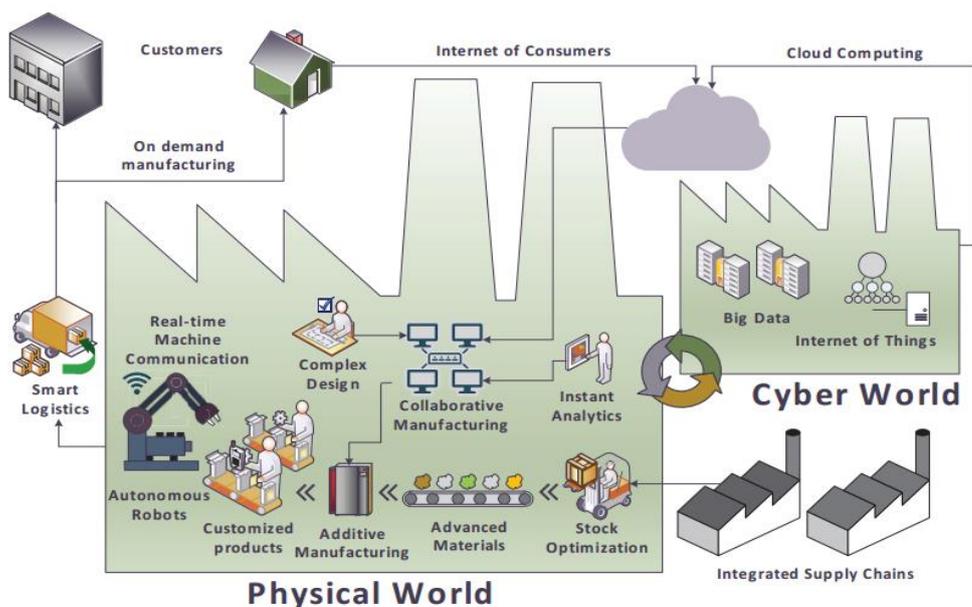


Figura 1.1: Schema di gestione di una industria intelligente.

La motivazione di questa limitazione è il costo per particolare molto elevato visti i tempi di produzione per singolo componente.

La produzione della materia prima per la stampa resta sempre necessaria e varia a seconda della tecnologia utilizzata per la produzione. Il vero cambiamento è la gestione della produzione dei beni che avviene tramite cloud, in grado di elaborare grandi quantità di dati (Big Data). Questo permette una produzione mirata dei componenti necessari in base alle mancanze in magazzino e alle richieste dei clienti. La variazione correlata a questo tipo di produzione riguarda la gestione dei beni in magazzino la quale risulta essere ottimizzata in quanto risparmia materiale e risulta di facile gestione attraverso il cambio di materiali utilizzati da una stampa a quella successiva.

Al di là dell'inquadramento industriale, la definizione normata di questa tecnologia produttiva è presente nella norma ASTM F2792 [2]:

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

Da tale definizione si comprende che l'additive manufacturing costituisce un'importante parte di questa rivoluzione industriale poiché permette di creare manufatti con una tecnologia e un approccio concettuale completamente differenti rispetto ai metodi produttivi tradizionali. Come suggerisce lo stesso nome, la fabbricazione additiva produce componenti grazie all'aggiunta di materiale, polimerico, metallico, ceramico o composito, presente sul mercato in feedstock differenti (filamento, polvere o resina) in base alla tecnologia sfruttata dalla stampante.

Sollecitando la materia prima attraverso differenti stimoli fisici come radiazioni a differente lunghezza d'onda, si riesce a formare uno strato consistente di materiale in grado di autosostenersi. Successivamente si sovrappone al piano appena formato un altro spessore di materiale e si procede ripetendo queste azioni sino al completamento del processo di stampa.

Ad oggi le tecnologie presenti sul mercato che sfruttano tecnologie additive sono numerose, ma una delle prime ad essere stata commercializzata e brevettata è stata la tecnica “Fused Deposition Modeling” (FDM). Tale tecnologia deposita delle “roads” di filamento che, essendo affiancate le une alle altre, costituiscono superficie e riempimento dell'oggetto in stampa. La tecnica FDM è stata utilizzata per la stampa di tutti i campioni caratterizzati in questa tesi. La tecnica “Stereo-litography” (SLA) è stata la prima ad essere inventata e sfrutta la fotopolimerizzazione della resina liquida, strato dopo strato, sino al completamento del processo. Un'altra tipologia di stampanti piuttosto diffusa sfrutta la tecnica “Selective Laser Sintering” (SLS): il materiale di partenza in forma di polvere viene omogeneamente disteso da un rullo ed in seguito un laser ne provoca il riscaldamento sino a permettere la fusione delle particelle. Tale tecnica risulta essere del tutto simile a quella delle stampanti metalliche Power Bed Fusion, che utilizzando polveri metalliche. Per il processamento di tale tipologia di polveri esiste un'ulteriore metodo di stampa definito “Direct Energy Deposition”, in cui il materiale viene depositato solamente dove è richiesto dalla geometria. Un ultimo sistema sfrutta una tecnica mista che utilizza, in aggiunta alla polvere metallica, una resina polimerica che ha il compito di fare da collante tra i granuli di polvere. A processo completo, l'oggetto ottenuto è sottoposto ad un processo di sinterizzazione che ha lo scopo di eliminare il legante e di

permettere la coesione del metallo in modo da ottenere un componente finito. Uno schema riassuntivo delle tecniche sopra descritte è riportato in figura 1.2 [3].

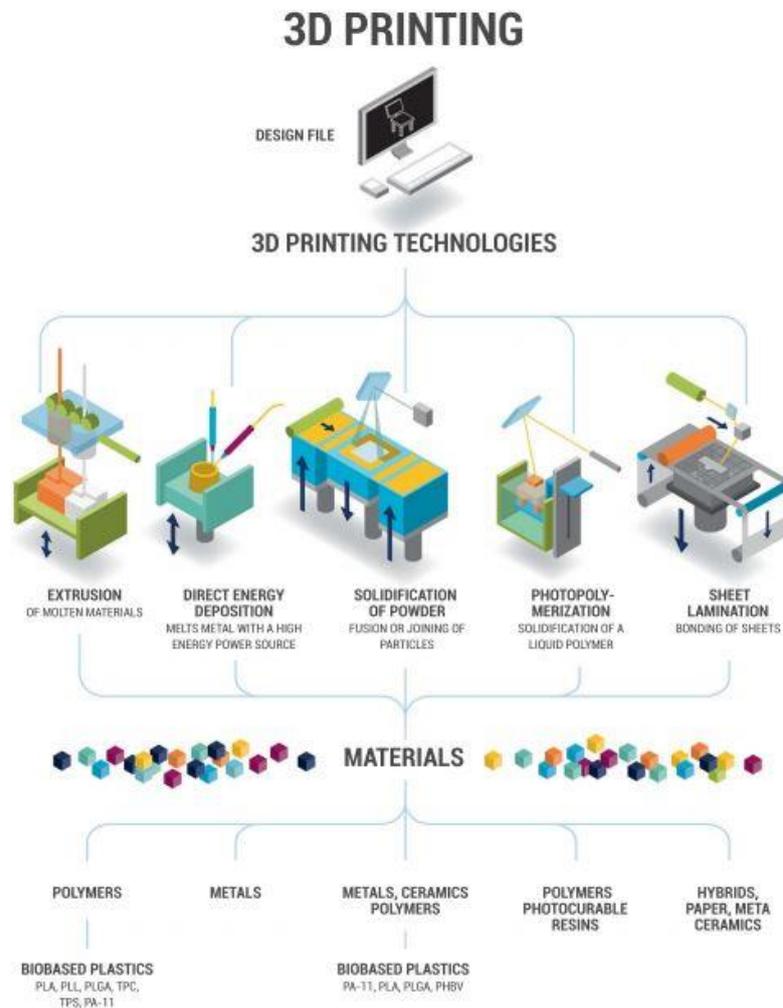


Figura 1.2: Schema riassuntivo delle principali tecniche di Fabbricazione Additiva (FA).

Dallo schema riportato si comprende che la fabbricazione additiva è suddivisibile in diverse tecnologie di stampa. Questo aspetto rafforza maggiormente il suo ruolo all'interno della quarta rivoluzione industriale non trattandosi di una singola tecnologia di fabbricazione.

Per qualsiasi tipologia di stampante, il più grande pregio è la flessibilità produttiva di design, che permette l'unione di più componenti in un unico oggetto semplificando la catena produttiva. Un altro effetto positivo dell'utilizzo di questa tecnologia è da ricercarsi nella funzionalizzazione del componente, ovvero nella produzione di particolari con caratteristiche meccaniche ottimizzate localmente per le sollecitazioni a cui verrà sottoposto. In entrambi i casi descritti si assiste ad un aumento della complessità del componente, il che è positivo come testimoniato dal grafico riportato in figura 1.3, in quanto non costituisce una complicazione della produzione del particolare e permette di ottenere oggetti con rapporti proprietà meccanica/densità elevati.

Un crescente numero di casi studio è oggi disponibile, alcuni dei quali riportati sul sito di Stratasys, come ad esempio la testimonianza dell'azienda Penske [4]: essa descrive la creazione di appositi utensili studiati per facilitare le azioni di rifornimento o di stampi per laminazione di tessuti in carbonio.

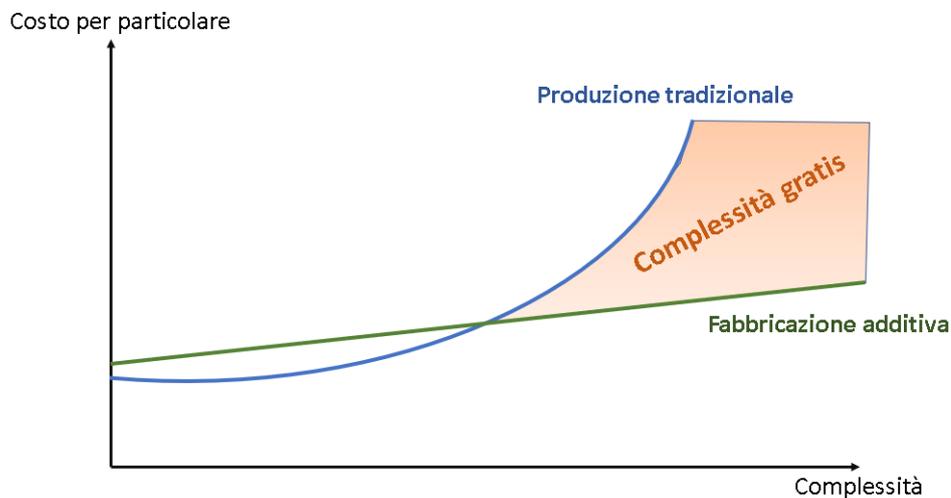


Figura 1.3: Grafico rappresentante la convenienza della produzione attraverso tecnologia additiva.

Inizialmente la stampa 3D è stata utilizzata generalmente per la prototipazione rapida, creando oggetti privi di caratteristiche meccaniche o funzionali di particolare interesse, in quanto lo scopo principale era limitato a ricreare il design dell'oggetto in fase di progettazione, al fine di poter correggere senza particolari costi aggiuntivi il prototipo. A partire dagli anni 2000 si sta assistendo ad un incremento nell'uso di tali tecnologie per la produzione di particolari funzionanti (prototipazione funzionale e tecnica), sino a giungere in alcuni casi alla creazione di particolari preserie, a partire dai quali può essere propriamente definita additive manufacturing. I particolari così prodotti hanno caratteristiche prestazionali sempre più elevate in grado, una volta messi in opera, di sostenere le reali sollecitazioni. Questo aspetto è assecondato dalla sempre maggiore presenza sul mercato di polimeri alto-prestazionali o compositi come Polietereimmidi (PEI) o Poliammidi (PA) caricata fibre di carbonio [5].

Rivolgendo lo sguardo al futuro, dal punto di vista delle ricerche attualmente in corso, risulta sempre maggiore il numero di studi riguardanti strutture multifunzionali: componenti che, grazie alla complessità del loro design, riescono a soddisfare molteplici richieste meccaniche grazie all'elevata complessità, riducendo così il numero di assemblaggi ed eliminando come conseguenza tempi e tolleranze di montaggio. La medesima personalizzazione ottenibile nel design è formulabile nelle caratteristiche fisiche del materiale. Questa qualità è riscontrabile tramite la combinazione di materiali differenti ottenendo compositi e nuove tipologie di leghe metalliche. Ovviamente, per un controllo ottimale, a queste ultime sarà richiesto uno studio ed una verifica dell'evoluzione microstrutturale adeguati. Di minore importanza invece è la riparazione di oggetti tramite tecniche additive; sono infatti rintracciabili un minor numero di articoli a riguardo. Le ragioni principali risiedono nel fatto che particolari danneggiati devono avere un costo particolarmente elevato per giustificare tale azione di riparazione e la microstruttura del componente ottenuto, in particolar modo nella zona di riparazione, deve essere affidabile e il più possibile priva di difetti [6].

Uno dei maggiori vantaggi dell'utilizzo di tecniche di fabbricazione additiva risiede nella flessibilità di forme producibili. Al fine di sfruttare questa qualità le forme devono essere modellate in modo da utilizzare materiale solamente dove richiesto senza comprometterne le proprietà finali dell'oggetto. Questo comporta la produzione di oggetti particolarmente complessi. Inoltre, l'utilizzo del materiale solamente nelle zone necessarie provoca un notevole risparmio della materia prima e del costo energetico complessivo. Questa riduzione di utilizzo di materia polimerica è realizzabile tramite dei software di ottimizzazione della geometria CAD come ad esempio Inspire, Slic3r, Rhinoceros e Solidworks. Tutti questi programmi sono in grado di migliorare la struttura del componente ottimizzando topologicamente l'oggetto a seconda del parametro fisico di maggiore importanza. Proprio per queste ragioni alcuni esperti di questa tecnologia ipotizzano che la fabbricazione additiva in campo edile sia di vitale importanza nel caso di colonizzazione di altri pianeti in quanto necessiterebbe di un numero inferiore di materiali utilizzati e quindi un minore sforzo nel loro trasporto [7, 8].

L'additive manufacturing è una delle tecnologie ad oggi più promettenti sul mercato in quanto permetterebbe, oltre alla semplificazione della produzione descritta, di delocalizzare le produzioni in più aree ed avere spostamenti logistici meno onerosi, sia a livello di costo che d'impatto ambientale. In generale la stampa 3D non richiede spazi produttivi particolarmente grandi ma, al fine di creare una produzione di qualità elevate, un accurato controllo delle condizioni dell'aria, della temperatura e dell'umidità dei locali di stampa e di stoccaggio di materiali è necessario. I passaggi produttivi per ottenere un componente finito sarebbero meno numerosi in confronto a quelli previsti per i tradizionali processi produttivi e utilizzerebbero meno energia, permettendo di ottenere un risparmio energetico fino al 30% per la sola attività produttiva [3].

Una eventuale nota negativa consiste nell'uso di materiale di supporto, non necessario per tutte le tecnologie di stampa 3D, il quale ha una funzione di sostegno della struttura in costruzione che, eventualmente, costituisce la percentuale maggiore di scarto di una catena produttiva che utilizza delle stampanti FDM. In generale si può ipotizzare che: più la complessità del particolare è elevata, maggiore sarà l'utilizzo di materiale di supporto. Com'è possibile notare nel grafico in figura 2.3 che riporta il costo del componente in funzione della sua complessità, il trend osservato per la tecnologia additive mostra una lieve crescita del costo del pezzo in funzione dell'aumento della complessità dei particolari prodotti. Questo aspetto è proprio dovuto all'utilizzo di materiale di supporto il quale, non solo costituisce percentuale di scarto, ma consuma anche tempo durante la deposizione aumentando la durata del processo di stampa per ciascun pezzo.

Un'ulteriore possibile limitazione dell'additive manufacturing è il tempo di produzione del singolo componente, molto variabile a seconda della tecnologia e del modello di stampante in uso, in aggiunta alla qualità, dimensione e riempimento del particolare. Tuttavia, queste affermazioni non tengono in considerazione che, per ottenere il medesimo componente mediante stampaggio a iniezione, si necessita di uno stampo che deve essere progettato e prodotto. In aggiunta allo stampo, devono essere ottimizzati i parametri di iniezione della pressa variabili a seconda del polimero utilizzato; tali operazioni arrivano a richiedere sino a molti mesi se si tratta di produrre componenti di elevata complessità. Risultano comunque numerosi gli sforzi per accorciare i tempi di stampa del singolo particolare. Infatti, il limite della stampa 3D è legato alle produzioni di media e grande entità. Un grande vantaggio è

quindi da ricercarsi nelle produzioni di volumi ridotti con un elevato valore del singolo oggetto in modo da giustificare gli elevati costi produttivi [9].

Quindi, a partire dalle motivazioni precedentemente elencate, si può affermare che le tecniche di additive stiano avendo un forte crescita a livello di produzione industriale e di volumi. Il medesimo sguardo al futuro viene fatto da Stratasys, una delle aziende leader del settore, la quale afferma che nel 2020 il mercato della stampa 3D arriverà ad avere un valore mondiale di 21 bilioni di dollari [10,11]. La crescita nel prossimo futuro viene confermata anche dallo studio condotto da R. Jiang [12], il quale ipotizza, tramite un'analisi di tipo Delphi, differenti sviluppi della tecnologia additiva sino al 2030, che possono essere riassunte in: maggiore richiesta di una produzione personalizzata, maggiore produzione di parti di ricambio, creazione di standard riguardanti le verifiche qualitative di prodotti creati tramite stampa 3D. Inoltre, la diffusione della tecnologia AM comporterà un cambio di pensiero della logica di produzione e sarà necessaria una legislazione dedicata con lo scopo di garantire la proprietà intellettuale di questi file. Un'ulteriore analisi condotta da González-henríquez e al. afferma che per il 2030 le stampanti saranno in grado di produrre organi da impiantare in esseri viventi [13].

2. Stampa per Fused Deposition Modelling

Come anticipato nell'introduzione, all'interno di questa trattazione, i materiali in analisi sono stati processati tramite delle stampanti che sfruttano la deposizione di un filamento per ottenere il particolare desiderato.

L'acronimo FDM significa Fused Deposition Modelling, nome che permette di comprendere che la modalità di stampa avviene per deposizione di filamento "fuso". Il materiale di apporto proviene da delle bobine sigillate, chiamate cartucce, che contengono il filo arrotolato. Questo, dopo essere stato riscaldato al fine di ottenere le appropriate caratteristiche reologiche, viene estruso e depositato in posizioni opportune a seconda del design in costruzione, strato dopo strato.

Il processo di stampa è divisibile in 4 step consecutivi:

- 1) Creazione del modello CAD (Computer Aided Design).
- 2) Conversione dello stesso in formato STL (Standard Triangulation Language).
- 3) Orientazione del particolare all'interno della camera.
- 4) Avvio del processo di stampa.

A processo terminato, occorrerà rimuovere il materiale di supporto e, a seconda dell'impiego, saranno eventualmente effettuate le opportune operazioni di finitura superficiale.

Le stampanti utilizzate in questo lavoro di tesi sono progettate e commercializzate da Stratasys; come già anticipato nell'introduzione, si tratta di macchine che sfruttano la tecnologia FDM per riprodurre i file creati tramite programmi CAD. Nello specifico, i modelli che sono stati utilizzati sono la Fortus 450 [14] e la Fortus 900 [15], entrambe progettate e raggruppate tra le stampanti destinate alla produzione industriale dalla stessa casa produttrice (la seconda sarà utilizzata solo per la produzione dei prototipi da sottoporre al test d'invecchiamento). La tecnologia di stampa FDM è stata brevettata nel 1986 dal fondatore di Stratasys; in figura 2.1 è riportato lo schema di funzionamento della stampante presente nello stesso brevetto [16]. La descrizione dei macchinari è svolta genericamente visto che le due stampanti posseggono gli stessi apparati e differiscono solamente per la dimensione massima degli oggetti che sono in grado di ricreare.

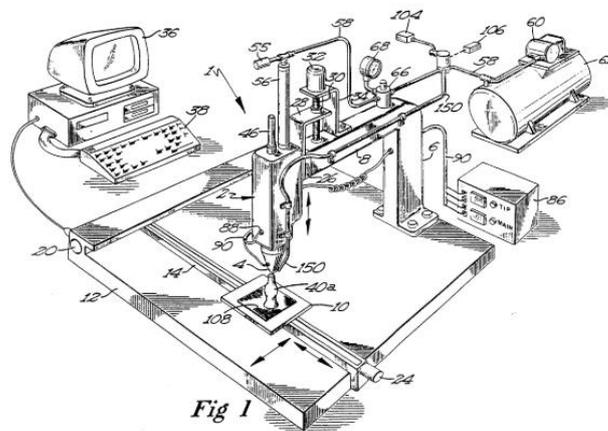


Figura 2.1: Schema di funzionamento di una stampante FDM tratto dal brevetto Stratasys.

2.1 Stampante

La stampante 3D è composta da più elementi, descritti nei prossimi paragrafi, che lavorano in sintonia al fine di ottenere il migliore risultato possibile. La parte fondamentale di qualsiasi stampante è la camera di stampa all'interno della quale viene prodotto l'oggetto. È costituita da un piano in grado di muoversi solamente in direzione verticale, perpendicolarmente al piano stesso. Il medesimo elemento è riscaldato ad una temperatura opportuna al fine di ridurre il più possibile gli stress residui dovuti al rapido raffreddamento del layer in fase di produzione e ottenere la massima precisione dimensionale possibile dei particolari in stampa. Sullo stesso piano, chiamato comunemente vassoio, sono presenti dei fori connessi ad una pompa a vuoto che permettono l'adesione del foglio su cui viene estruso il materiale polimerico. L'utilizzo di questo escamotage previene il danneggiamento del vassoio e del sistema a vuoto nel momento della rimozione del prodotto e velocizza l'inizio della successiva stampa. Questo elemento è posto all'interno di una camera chiusa, accessibile tramite un'apertura dotata di un vetro che permette la visione delle operazioni che avvengono al suo interno.

I movimenti della testa di estrusione nel piano XY sono possibili grazie a due motori elettrici passo-passo che movimentano la testa nei punti che sono necessari in accordo con la geometria del file CAD. Questo sistema di movimentazione è posto sulla sommità della camera di stampa; ciò comporta che l'inizio del processo avvenga sempre con il piano di deposizione alla massima altezza e che esso termini, una volta che l'ultimo layer è stato depositato, con il piano di deposizione più in basso. L'altezza finale è funzione dell'oggetto in stampa. L'estrusore movimentato nel piano XY è composto da due ugelli affiancati. Uno deposita il materiale costituente l'oggetto e l'altro invece estrude il materiale di supporto, che ha lo scopo di sostenere i layer che verranno depositati successivamente. Uno schema generico di questo elemento è riportato in figura 2.2 [17]. Nella medesima figura è possibile

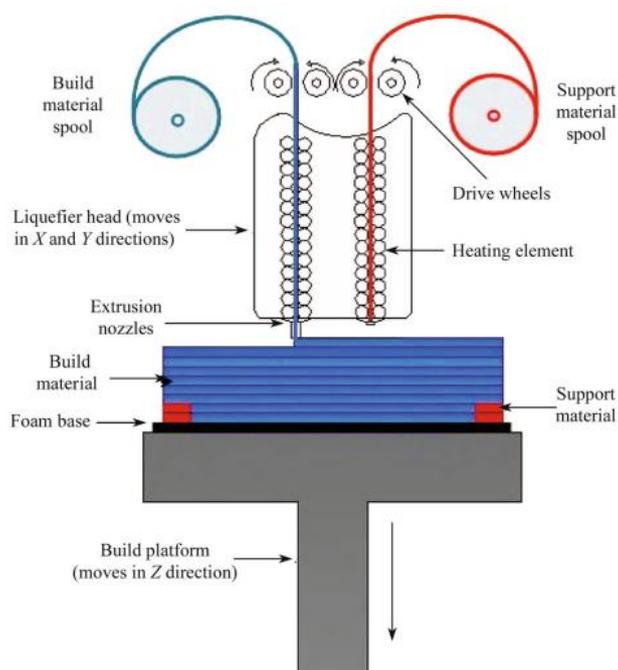


Figura 2.2: Schema estrusore e della sua movimentazione.

vedere due ingranaggi posti al di sopra dell'estrusore che forzano l'ingresso del filo all'interno del canale, il quale è riscaldato ad una temperatura adeguata al polimero che è caricato in macchina. La temperatura viene innalzata tramite una resistenza che è posta attorno al canale di estrusione, e controllata tramite una termocoppia che ne verifica la temperatura. Al termine di ciascun estrusore è posto un disco di materiale ceramico in grado di schermare, grazie alle sue qualità isolanti, gli scambi termici tra ambiente e resistenza riscaldante con lo scopo di mantenere condizioni costanti. Gli estrusori sono intercambiabili e, per il medesimo materiale, sono disponibili misure differenti di diametro di uscita. Gli ugelli sono fortemente soggetti ad usura e per questa ragione devono essere utilizzati al di sotto di un limite di lunghezza di polimero estruso. Questo valore è consigliato da Stratasys ed è monitorabile dall'operatore.

Tutta la camera è mantenuta alla medesima condizione termica tramite un sistema di riscaldamento per convezione che immette aria calda dalla sommità della camera stessa; il principale scopo è quello di mantenere le medesime condizioni termiche per ciascun layer che è in formazione.

Il sistema descritto è molto preciso nel mantenimento delle temperature e nella movimentazione. Uno dei maggiori pregi delle stampanti Stratasys sono le sue cartucce di materiale, visibili nell'immagine 2.3 [18]. Questi contenitori sono dotati di chip presenti all'uscita del filamento che permettono il loro riconoscimento e la trasmissione dei dati alla stampante. In questo modo la macchina è in grado di fare autonomamente un controllo prima di iniziare il processo di stampa, riducendo al minimo gli errori di set-up. Sia la Fortus 900 che la Fortus 450 hanno la possibilità di montare 2 cartucce di materiale principale e 2 di materiale di supporto. Questo accorgimento consente di portare a termine la stampa anche nel caso in cui una delle cartucce primarie giunga al termine in quanto la stampante, in completa autonomia, è in grado di proseguire la produzione con il filamento presente nelle bobine secondarie [17].



Figura 2.3: Cartucce di materiale Stratasys. Sullo sfondo si intravede una Fortus 450 come quella utilizzata.

Dalle cartucce il filamento viene fatto passare attraverso un essiccatore che ne inizia il riscaldamento ed elimina l'eventuale umidità presente sulla superficie del filo stesso, con lo scopo di evitare lo sviluppo di porosità dovute alla formazione di vapore a seguito dell'aumento di temperatura del polimero negli oggetti che si intendono stampare. Successivamente una serie di ingranaggi forza il polimero a proseguire sino all'imbocco dell'estrusore precedentemente descritto. L'eventuale percentuale di acqua presente sulla superficie del filamento sarà comunque minima visto che l'uscita del filamento è chiusa quando la bobina non è in uso.

L'operatore può verificare che tutto il macchinario sia settato in modo opportuno tramite un monitor integrato nella scocca della stampante. I principali controlli che possono essere svolti sono: la verifica di filo presente nelle cartucce, in modo che sia sufficiente a terminare il job

che si intende stampare, se gli ugelli di estrusione abbiano ancora le qualità adatte alla produzione in base ai metri di filo estrusi o più semplicemente in quanto tempo verrà terminata la stampa in corso.

2.2 Funzionamento

Per prima cosa occorre eseguire la calibrazione della stampante, la quale permette di settare i movimenti della testa di estrusione nel piano XY con una precisione pari al millesimo di millimetro. L'altro parametro che viene controllato è lo spessore di una singola road. Quest'ultima misurazione viene effettuata dall'operatore per mezzo di un calibro che consente di raggiungere una precisione sino al centesimo di millimetro. Questo dato risulta essere di particolare importanza poiché un errore valutativo in questa fase conduce ad errori nel processo di stampa per le dimensioni degli oggetti in produzione. Visto la loro importanza queste operazioni vengono eseguite una volta al giorno o in ogni occasione del cambio materiale.

Il processo di stampa inizia dalle matematiche CAD che possono essere ricevute in differenti formati. Qualsiasi essi siano, l'oggetto CAD deve essere convertito in STL, il quale è una semplificazione delle superfici attraverso la costruzione di un reticolo di triangoli. Questa prima conversione può comportare una riduzione della qualità del file finale; nel caso in cui questo si verificasse, la qualità della finitura superficiale risulterebbe scarsa.

La prima operazione consiste nell'orientamento, nello slicing delle matematiche e nella scelta delle impostazioni geometriche della deposizione. L'orientamento è importante in quanto il prodotto finale non avrà caratteristiche meccaniche isotrope; è quindi opportuno orientare nella maniera più conveniente il componente, in modo da posizionare la parte con proprietà meccaniche inferiori dove effettivamente le sollecitazioni saranno minori. Lo slicing è un'operazione matematica svolta da appositi programmi, che permettono la suddivisione del file CAD in molteplici sezioni di costruzione in direzione parallela al piano di deposizione; un semplice esempio è riportato in figura 2.4. Queste porzioni non sono nient'altro che i vari layer che verranno ad essere creati durante il processo di stampa e infatti avranno altezza costante e pari ad un singolo layer. Le linee verticali di ciascuno strato rappresentano fino a dove il materiale viene estruso. L'approssimazione che viene fatta è sempre in eccesso in modo che, se la superficie dovesse essere rifinita meccanicamente, le dimensioni dell'oggetto rimarrebbero comunque simili a quelle del file CAD. Questo comporta, nel caso in cui l'altezza del campione non sia divisibile un numero finito di volte rispetto allo spessore di un singolo strato, che avvenga un arrotondamento per eccesso da parte del software adibito all'operazione di slicing.

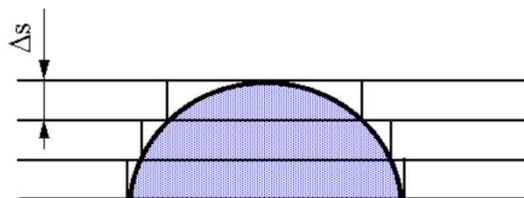


Figura 2.4: Esempio di slicing, divisione delle sezioni di stampa.

Le impostazioni geometriche riguardanti la microstruttura che verrà ricreata, verranno descritte con maggiore dettaglio nel capitolo successivo inerente ai parametri di stampa. Automaticamente, in base alla geometria che si intende stampare, il software consiglia alcune impostazioni come ad esempio la modalità Thin-wall, utilizzata per la produzione dei campioni

testati, la quale permette di avere una struttura più solida in fase di produzione tale che pareti di spessore ridotto siano in grado di mantenere precisamente la geometria richiesta. Questo risultato è ottenuto attraverso la riduzione della temperatura a cui il polimero è sottoposto. In funzioni di queste scelte verranno influenzate le caratteristiche meccaniche, il tempo e conseguentemente il costo di stampa del particolare.

Queste operazioni sono svolte attraverso l'utilizzo di Insight o grabCAD, software forniti e sviluppati appositamente per le stampanti che sono state descritte. Questi programmi permettono di modificare i parametri geometrici sopra citati al fine di ottenere le migliori qualità desiderate dell'oggetto finale. Numerose ricerche sono in corso con lo scopo di basare la scelta dell'orientazione del particolare nella stampante secondo specifiche prerogative, come ad esempio la diminuzione delle inomogeneità di riempimento. Questa scelta ad oggi è principalmente basata sull'esperienza dell'operatore che imposta le operazioni di stampa [19].

Una volta creato lo slicing, il software "Contro Center", che collega il pc da cui sono state svolte le operazioni descritte e la stampante, permette di inviare il job alla macchina. L'operatore, una volta settata la stampante con l'opportuno materiale ed ugello, deve avviare il processo tramite il monitor descritto nel capitolo precedente, il quale permette di scegliere la collocazione dell'oggetto da stampare sul piano di deposizione e avviare la stampa. Nel caso in cui le dimensioni degli oggetti che si desidera produrre siano sufficientemente piccole, è possibile collocare sul piano XY altri oggetti, processati in maniera individuale tramite il programma di slicing, sino a che il medesimo piano non risulti completo.

L'ultima azione prima dell'avvio definitivo del processo è la collocazione del foglio di stampa che riduce eventuali difficoltà di rimozione del particolare dal piano di deposizione. Questo foglio viene fatto aderire al piano tramite un sistema di pompe a vuoto, come descritto nel capitolo precedente, e ne impedisce qualsiasi movimento una volta che la stampa verrà avviata, in modo da garantire una precisione maggiore delle dimensioni dell'oggetto finito. Gli spostamenti potrebbero essere causati dall'adesione della road che viene stirata dalla testa di estrusione.

All'avvio delle operazioni, la testa di estrusione deposita un primo layer di fondo leggermente più grande rispetto alla base dell'oggetto che è in stampa, segue un layer di materiale di supporto ed in seguito inizia l'estrusione del materiale dell'oggetto vero e proprio.

La stampa si svolge per layer paralleli al piano $Z = 0$ e, una volta che il piano è completato, si passa al layer successivo tramite il movimento del piano di stampa sino al termine dell'ultimo strato dell'oggetto. La temperatura della camera di stampa è sempre inferiore a quella a cui viene estruso il materiale in modo tale che il polimero possa saldarsi con lo strato sottostante e, diminuendo la sua temperatura, raggiunga viscosità superiori, tali da permettere il sostegno dei layer prodotti in seguito.

Ad inizio di ogni strato viene fatta una pulizia del materiale che verrà estruso (sia materiale principale che di supporto) poiché la permanenza del polimero ad elevate temperature potrebbe comportare la degradazione termica delle macromolecole con conseguenze sulle proprietà strutturali e funzionali del polimero. Questa azione viene chiamata "purge" poiché consiste in uno spurgo del canale di estrusione. Il materiale viene estruso in un apposito scomparto al fine di ottenere le migliori qualità possibili evitando l'utilizzo di polimero che è rimasto più a lungo all'interno del canale di estrusione.

Una volta che il processo di stampa è terminato, viene effettuato un lento raffreddamento che ha lo scopo di ridurre gli stress residui e le deformazioni geometriche che si verrebbero a formare in seguito a raffreddamenti troppo repentini. In tutti i casi la camera viene portata dal sistema alla temperatura di Standby di 95 °C, pronta ad essere nuovamente portata alle condizioni termiche ottimali per la stampa successiva.

Qualsiasi oggetto ottenuto dopo il processo di stampa deve subire la rimozione del materiale di supporto poiché, come descritto nel paragrafo inerente al processo, anche per geometrie semplici uno strato di materiale di supporto viene sempre depositato in modo da facilitarne il distacco dal piano di deposizione a stampa completata. Questa azione può essere effettuata meccanicamente, supporto del tipo Break-away, o per dissoluzione in apposito solvente. Nel primo caso il rischio di introdurre difetti sulla superficie è elevato e per di più richiede manodopera per essere eseguito.

L'ambiente lavorativo in cui sono collocate le stampanti è strutturato in modo che la temperatura e l'umidità siano controllate; questo ha l'intento di garantire la massima ripetibilità possibile degli oggetti stampati, sia in termini di qualità estetiche che prestazionali. Queste precauzioni devono essere attuate soprattutto nelle aree in cui il feedstock e i fogli di stampa vengono immagazzinati in modo da mantenerne le caratteristiche inalterate nel tempo.

2.3 Parametri di processo

I parametri di processo delle stampanti FDM sono numerosi e variano a seconda del materiale utilizzato e della qualità finale desiderata. Tutti i settaggi di stampa elencati in seguito sono controllabili dall'operatore o dall'assistenza della casa produttrice e, una volta impostati correttamente, dovranno permettere la produzione di particolari con prestazioni strutturali o funzionali costanti anche dopo elevati volumi di stampa. Tuttavia, non tutti i parametri sono modificabili da parte dell'operatore; un vantaggio dell'utilizzo della tecnologia di Stratasys consiste nel fatto che l'azienda non fornisce solo i macchinari e i materiali, ma anche i parametri già ottimizzati per la stampa dei componenti. Questo permette di risparmiare molto tempo nella scelta di impostazioni macchina come ad esempio la temperatura della camera e dell'estrusore, e la velocità di movimento della testa di estrusione.

Tuttavia, numerose condizioni geometriche possono influenzare, positivamente o negativamente, il risultato finale. L'orientazione del file CAD, da eseguire prima di effettuare lo slicing, è la scelta più delicata in quanto causa gradienti delle proprietà dell'oggetto. Le resistenze meccaniche potranno avere delle variazioni eccessivamente brusche tali da portare alla rottura, una volta messo in opera, del componente. L'orientazione del particolare è un parametro macroscopico, ma non è l'unico: anche la scelta di utilizzare e come utilizzare il materiale di supporto è a discapito dell'operatore. I software di slicing contengono al loro interno degli algoritmi che ne consigliano l'utilizzo a seconda del design in stampa [20].

Risulta utile introdurre una nomenclatura con lo scopo di definire in maniera univoca la terminologia correlata all'additive manufacturing e denominare diversi parametri geometrici. Anche in questo caso questi settaggi sono modificabili dall'operatore in fase di impostazione del processo produttivo, e sono riassunti in figura 2.5 [21]. Nel seguito verranno mantenute le definizioni qui riportate in modo da non creare confusione dovuta alla traduzione italiana.

Innanzitutto, la *Road* o *Raster width* è l'ampiezza del filo depositato sul piano. La larghezza delle road è funzione del diametro dell'estrusore e della velocità di movimento della testa di

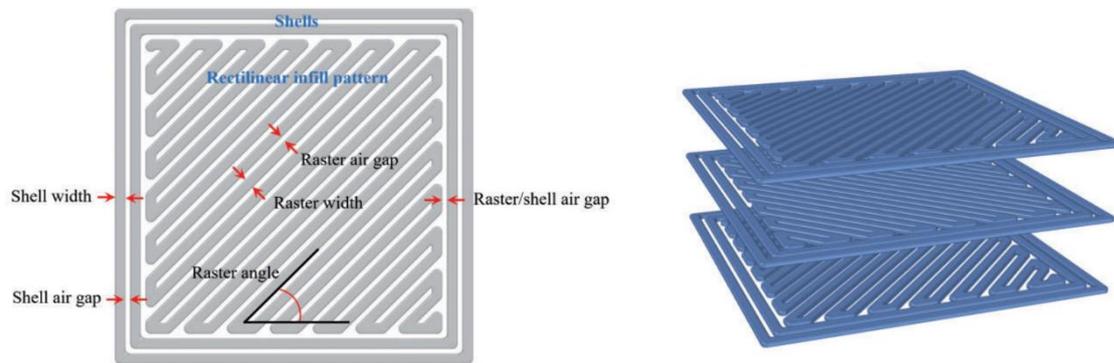


Figura 2.5: Parametri geometrici del piano di deposizione ed esplosione di tre strati di stampa con direzione $\pm 45^\circ$ alternata come per nel caso dei campioni testati nella maggior parte delle analisi.

estrusione; l'operatore non imposta la rapidità di spostamento ma la larghezza della singola road. Lo strato di deposizione viene suddiviso in *shell* (o *contour*) e *infill*, rispettivamente il guscio e il riempimento interno. Il filo depositato crea la *road* e per *air gap* si intende lo spazio tra due road successive. Lo *Shell Width* o *Contour Width* è la larghezza della road che costituisce il perimetro del layer in fase di deposizione. Possono essere depositati più *contour* e lo spazio tra loro può essere settato anche a valori negativi in modo che vi sia una maggiore area di contatto tra loro, con l'intento di ottenere una densità finale maggiore. Nel bulk invece vi è il riempimento vero e proprio che è definito come il valore percentuale dell'*infill*, dove per 100% si intende che il layer, delimitato dal *contour*, è completamente pieno (una percentuale di porosità sarà sempre presente come descritto nei paragrafi inerenti alla microstruttura e alla densità). L'*infill*, nel caso in cui sia inferiore al 100%, può mostrare un diverso aspetto a seconda delle caratteristiche di maggiore rilevanza ricercate, come mostrato in figura 2.6. L'orientazione delle *road* o *raster* di riempimento è impostabile tramite il *raster angle*, ovvero l'angolo che si forma tra l'asse del raster e del *contour*. Analogamente al *contour*, le road che compongono il riempimento possono essere leggermente sovrapposte vicendevolmente o con il *contour*, con i medesimi intenti di aumento della densità finale.

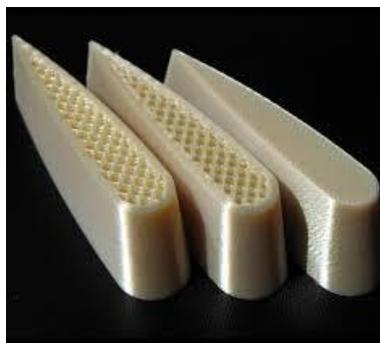


Figura 2.6: Il medesimo componente stampato con differenti infill.

A partire dalla testa di estrusione è di facile intuizione che la temperatura raggiunta dall'ugello è uno dei parametri di fondamentale importanza in quanto aumentando la temperatura la viscosità diminuisce portando ad una caduta di pressioni inferiore lungo l'asse del filo che si sta estrudendo. D'altro canto, se la temperatura fosse troppo elevata si rischierebbe di ottenere un polimero con caratteristiche reologiche non sufficientemente elevate per l'auto-sostegno oppure, nel peggiore dei casi, degradato. Il range di temperature entro il quale il materiale deve essere portato è quello indicato all'interno del grafico riportato in figura 2.7, in cui: T_{env} è la temperatura della camera, T_g è la temperatura di transizione vetrosa, T_d è la temperatura di estrusione e $T_{5\%}$ è la temperatura a cui inizia il processo degradativo del polimero.

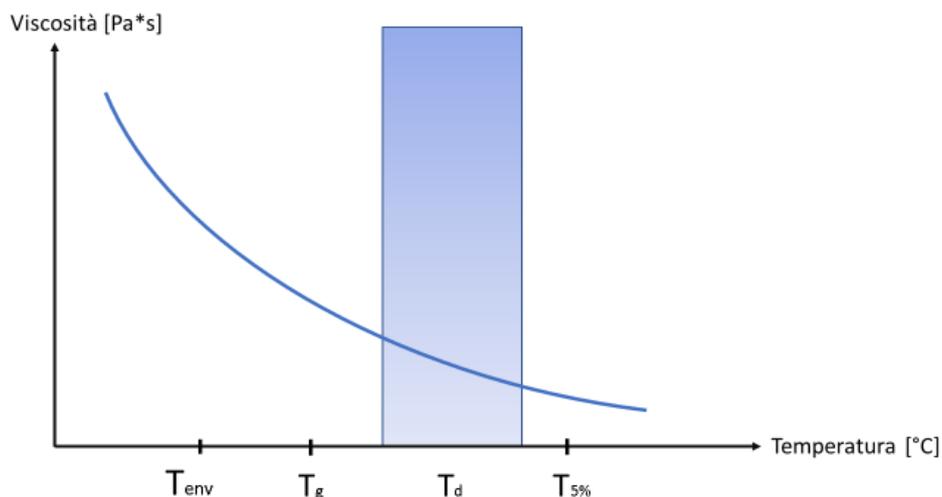


Figura 2.7: Grafico riassuntivo delle principali temperature del processo di stampa in funzione della viscosità del materiale depositato.

L'altra temperatura che deve essere impostata in maniera corretta, soprattutto durante la fase di raffreddamento (a stampa conclusa), è quella della camera; gradienti eccessivamente elevati conducono a stress residui elevati all'interno dell'oggetto che portano ad una riduzione delle caratteristiche meccaniche dell'oggetto stesso. Anche le giunzioni tra gli strati successivi sono funzione della temperatura, la quale non sarà sicuramente costante durante la stampa poiché, con l'aumentare del numero di layer tenderà a portarsi in equilibrio con la temperatura della camera, creando così gradienti termici nel particolare incentivati dalla natura isolante del polimero. Tuttavia, tutte le temperature citate sono fissate dal produttore e non modificabili [22].

In base alle considerazioni appena fatte, è fondamentale la decisione di altri parametri macchina in fase di messa a punto del sistema di stampa (eseguita in fase sperimentale delle stampanti e non modificabile) come la velocità dei motori passo-passo che forzano l'ingresso del filamento all'interno dell'estrusore. Altri settaggi rimarranno fissi come la variazione di diametro dell'ugello di estrusione che ha un diametro di ingresso leggermente maggiore di quello del filamento e viene rimpicciolito con andamento lineare sino al termine del canale. Il diametro di uscita del filamento è importante dal punto di vista delle caratteristiche di deposizione in quanto, a seguito di effetti di "die Swelling", la dimensione della road depositata può variare in funzione dei parametri sopra descritti e alla velocità della testa di estrusione [17]. Generalmente, indipendentemente dalle dimensioni dell'estrusore, l'altezza di ciascuno strato è la metà della larghezza di una road.

Come anticipato nella descrizione della figura 1.3, maggiore sarà la complessità dell'oggetto, maggiore sarà il ritorno economico, anche se contemporaneamente si avrà un aumento dei tempi di stampa dovuti all'utilizzo di percentuali maggiori di materiali di supporto. Tempo di stampa e altezza dei layer hanno andamento inversamente proporzionale, mentre maggiore sarà il riempimento e la sovrapposizione, maggiore sarà il tempo necessario per la stampa e il materiale utilizzato. In modo predefinito il raster angle è impostato con angolo di $+45^\circ$ e -45° tra layer consecutivi ma può essere variato a proprio piacimento senza influenzare il tempo complessivo di stampa.

Tuttavia, comprendere le relazioni che intercorrono tra i parametri di processo e le proprietà meccaniche che ne conseguono è un aspetto altrettanto importante; ciò permette infatti non solo di migliorare le caratteristiche meccaniche ma anche di ottenere il giusto compromesso con le relative qualità estetiche. A testimonianza di questo aspetto sono rintracciabili numerosi articoli in letteratura che spiegano quali siano le relazioni tra proprietà meccaniche e parametri stampa [23,24].

In conclusione, tutti i settaggi che sono stati fatti dal produttore della stampante sono perfettamente bilanciati tra loro ed una eventuale loro modifica, seppur non possibile, ne causerebbe degli effetti su altri, con la conseguenza finale che il risultato del processo di stampa non sarebbe più quello ottimale.

2.4 Materiali commercializzati

Qualsiasi materiale processabile tramite una stampante FDM è un polimero termoplastico, al quale viene data la forma di filamento dopo una fase denominata compounding. Questa operazione consiste nella fluidificazione del polimero tramite aumento di temperatura e sforzi di taglio. Il processo citato ha inizio con il polimero in forma di granuli che viene introdotto con uno specifico flusso all'interno di una tramoggia che conduce in una camera con forma cilindrica in cui è collocata una vite senza fine. Una volta che il polimero ha raggiunto le caratteristiche reologiche ottimali vengono introdotti additivi di differente natura e con intenti specifici come: agenti anti-invecchiamento, coloranti, pigmenti, additivi di processo o agenti antifiamma. Dall'estremità opposta della tramoggia è collocata una matrice a forma circolare che forma la sezione circolare del filamento. Il polimero così processato viene arrotolato e rinchiuso all'interno della cartuccia pronta ad essere caricata nella stampante.

Lo stesso processo è valido anche per materiali composti o di supporto alla fabbricazione additiva. Per la fabbricazione di polimeri contenenti cariche solide risulta ancora più importante il controllo del comportamento reologico del polimero al fine di ottenere la maggiore omogeneità possibile. Nel caso in cui la fase rinforzante sia costituita da fibre, esse dovranno essere immesse all'interno della matrice polimerica il più tardi possibile in modo tale che la riduzione della loro lunghezza, e quindi la riduzione del loro effetto finale, sia la minore possibile. I materiali di supporto costituiscono il vero know-how della ditta che li produce in quanto hanno denominazioni alfanumeriche che non permettono di comprendere di quale polimero si tratti ed essi sono specifici per ciascun materiale principale di stampa.

I comuni filamenti per FDM, non avendo un impiego definito a causa dell'elevata flessibilità d'uso, non hanno richieste funzionali specifiche e spesso risultano essere composti semplicemente da polimero, coloranti e agenti di processo. Questo ne limita i potenziali utilizzi come descritto precedentemente.

I materiali ad oggi messi in commercio da Stratasys sono i seguenti [25]:

- ABS digital plus
- ABS-EDS7
- ABSi
- ABS-M30
- ABS-M30i
- ABS Plus
- Antero 800NA
- ASA
- Nylon 6
- Nylon 12
- TPU 92°
- Nylon 12 Carbon Fiber
- PC
- PC-ABS
- PC-ISO
- PLA
- PPSF
- ST-130
- Ultem 1010
- Ultem 9085

I materiali introdotti negli ultimi anni sono quelli che posseggono le proprietà meccaniche più elevate e il loro utilizzo è destinato alla stampa di componenti sollecitati maggiormente, in condizioni fisiche e ambientali severe (ad eccezione del PLA). Si può notare come l'ABS sia customizzato a seconda delle necessità specifiche: trasparenza (ABSi), dissipazione delle cariche elettrostatiche (ABS-ESD7), colorazioni particolarmente accese (ABS plus) o biocompatibilità (ABS-M30i). Stratasys sta dunque cercando di sopperire ad alcune problematiche riguardanti i materiali processabili attraverso tecniche additive [5].

I polimeri ad oggi commercializzati da Stratasys sono numerosi, ma tuttavia restano limitati all'elenco riportato; un aspetto quindi da migliorare è la personalizzazione della composizione del polimero in base alla specifica applicazione. Se per esempio si necessitasse dell'ABS con particolari caratteristiche antifiama, ad oggi non sarebbe presente tra i materiali forniti da Stratasys e la scelta ricadrebbe quasi obbligatoriamente su polimeri con costi e caratteristiche superiori. Il medesimo ragionamento risulta valido per tutte le caratteristiche secondarie che possono essere introdotte tramite il compounding del polimero con appositi additivi in grado di conferirne caratteristiche funzionali all'oggetto finito. Questa problematica è evidenziata in un articolo reperibile nella pagina web di Stratasys inoltre, per applicazioni che richiedono il superamento di parametri specifici, come componenti aerospace, è richiesta una caratterizzazione completa del materiale secondo specifiche norme che risulta essere molto costosa [26]. Non essendovi un database condiviso dei risultati, queste prove vengono effettuate più volte da ciascuna azienda che vuole farne utilizzo in ambito produttivo. A questi problemi va aggiunto che il livello di prestazioni meccaniche ottenibile tramite stampa FDM, a parità di materiale, è inferiore in una percentuale variabile tra il 20 e il 35% rispetto alla tecniche tradizionali. Le strade che potranno essere percorse da aziende che producono le stampanti ed i materiali processabili tramite FDM sono due: il miglioramento delle

caratteristiche dei prodotti di stampa tramite un'ottimizzazione dei parametri di processo in modo da diminuire il divario tra le caratteristiche meccaniche ottenute tramite additive manufacturing e le tecnologie produttive canoniche. Oppure, lo sviluppo di materiali più prestazionali dal punto di vista delle caratteristiche meccaniche in modo da permettere l'utilizzo di questa tecnologia produttiva anche nei casi in cui gli sforzi applicati ai prodotti di stampa siano maggiori [10].

In aggiunta a questo aspetto, da sottolineare le ricerche condotte dalla PolyOne corporation che si concentrano nella ricerca di copolimeri con monomeri termoindurenti, poiché generalmente posseggono caratteristiche di maggior rilievo rispetto alle macromolecole termoplastiche. Pertanto, una volta trovata la corretta composizione, questi potrebbero essere utilizzati in un maggior numero di impieghi [9].

2.5 Caratteristiche del prodotto

La finitura superficiale è la caratteristica che rischia di limitare maggiormente l'impiego della stampa per Fused Deposition Modeling in quanto ha influenza sul comportamento a fatica del componente. Il miglioramento della finitura superficiale comporta lavorazioni meccaniche non sempre possibili vista la complessità di alcune geometrie. Ad oggi la tecnica di finitura superficiale più comune consiste nell'utilizzo di carte abrasive le quali non sempre permettono la finitura dei dettagli di dimensioni minori [27].

La rugosità, come è stato più volte descritto, è dovuta alla sovrapposizione di layer i quali devono creare una giunzione tale che il componente sia fisicamente coerente. Questa giunzione è influenzata dai parametri termici di stampa e dalla dimensione dell'estrusore utilizzato, ma in ogni caso limita le caratteristiche meccaniche del prodotto, come verrà descritto della trattazione dei risultati delle prove meccaniche. Al contrario, le proprietà di maggiore rilievo si riescono ad ottenere aumentando al massimo la densità, attraverso la modifica di alcuni parametri di stampa come la riduzione dell'air gap, o direzionando longitudinalmente le road allo sforzo principale a cui l'oggetto finito dovrà sottostare durante l'impiego. La combinazione di queste caratteristiche non è sempre di facile individuazione in quanto le geometrie possono raggiungere livelli di complessità molto elevati e di conseguenza dei compromessi dovranno essere scelti [28].

3. Materiali e metodi

Con l'obiettivo di rendere scientificamente riproducibili le attività sperimentali è opportuno descrivere i materiali utilizzati per la stampa dei provini e le tecniche usate per la loro caratterizzazione. Sia i polimeri da deposizione che di supporto impiegati in questo lavoro di tesi sono messi in commercio da Stratasys e utilizzati secondo gli avvisi di stoccaggio e impiego dati dalla medesima azienda.

Le bobine sono conservate alle stesse condizioni operative delle macchine, in un ambiente con temperatura e umidità controllate. Al termine di ogni uso vengono sigillate con le apposite chiusure della confezione.

I fogli su cui viene depositato il materiale sono nuovi per ogni utilizzo, in modo che l'adesione tra materiale e il foglio stesso sia ottimale e prevenga qualsiasi spostamento.

Il reagente chimico, prevalentemente di carbonato di sodio (Na_2CO_3), è usato per la rimozione dei supporti solubili e proviene dalla stessa ditta che fabbrica e vende le bobine. Per facilitare la rimozione del supporto in questa soluzione acquosa, Stratasys consiglia di utilizzare l'ausilio di calore ed ultrasuoni. La temperatura a cui viene portata la miscela è di 95 gradi Celsius e i particolari vengono mantenuti in immersione per un'ora. Nylon 12, caricato e non, fanno uso di supporti solubili e il materiale di sostegno verrà rimosso quindi tramite la tecnica descritta. Tuttavia, non tutti i materiali di supporto possono essere rimossi tramite dissoluzione come nel caso di ASA e Ultem, i quali sono associati ad un supporto del tipo break-away, rimovibile tramite azione meccanica per mezzo un paio di pinze o una spatola.

Al fine di ottenere risultati statisticamente rilevanti le prove sono state ripetute su campioni differenti ma provenienti dallo stesso lotto produttivo. Ciò significa che sono stati tutti stampati durante il medesimo processo, nei volumi specificati dalle normative di riferimento per ciascuna prova. Tuttavia, nel caso di analisi di prototipi pre-serie, come ad esempio l'invecchiamento in celle climatiche, occorre fare utilizzare standard di prodotto, appartenenti al *know-how* dell'azienda. Per questa ragione, nel caso citato, la prova sarà svolta sulla base delle esperienze e non rispetto alle comuni norme certificative pubbliche.

3.1. Materiali

I materiali utilizzabili dalle stampanti FDM sono messi in commercio dallo stesso produttore delle macchine, che li fornisce con parametri già ottimizzati per la stampa e sono utilizzati senza alcun trattamento aggiuntivo. Le stesse considerazioni sono valide per ciascun materiale di supporto.

La selezione dei materiali utilizzati tra quelli disponibili in commercio è stata fatta sulla base delle richieste dell'azienda che necessitava di materiali con medio-elevate prestazioni meccaniche e di proprietà di resistenza ad impatto e alla fiamma. Dopo un'attenta analisi delle proprietà dei materiali dichiarate sulle schede tecniche fornite da Stratasys, sono stati selezionati: l'ASA, l'Ultem 9085, il Nylon 12, il Nylon 12 caricato con fibre di carbonio. Questi materiali sono stati caratterizzati con lo scopo di definire se almeno uno tra questi sia in grado

di soddisfare tutti i vincoli progettuali richiesti per un componente semi-strutturale d'interno abitacolo.

3.1.1 ASA

L'ASA è una variante dell'ABS che presenta caratteristiche leggermente migliori di quest'ultimo; è un copolimero formato da Acrilonitrile, Stirene e gomma acrilica, come riportato in figura 3.1. Ciascuno dei monomeri elencati ha una specifica funzione che ne determina le proprietà finali: l'acrilonitrile aumenta la tenacità, la resistenza termica e chimica, lo stirene facilita il processo e migliora la qualità superficiale e la gomma acrilica aumenta le caratteristiche di resistenza agli UV e all'urto. La somiglianza all'ABS permette di ottenere una migliore finitura superficiale e precisione dimensionale in quanto le conoscenze tecniche dell'ABS sono applicate a questo polimero.

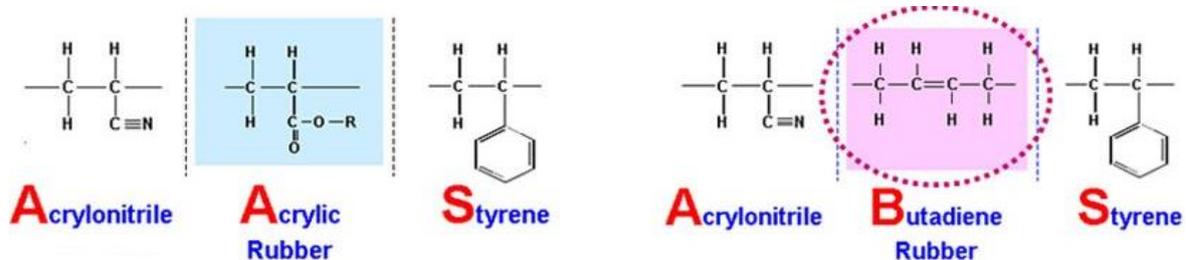


Figura 3.1: Confronto tra ASA e ABS in cui sono evidenziati i monomeri differenti tra le due macromolecole.

La motivazione di utilizzo di questo materiale è la maggiore resistenza all'invecchiamento rispetto all'ABS, dovuta all'eliminazione dalla catena macromolecolare del Butadiene. Quest'ultimo infatti tende più facilmente a degradare se sottoposto a fenomeni termo-ossidativi e foto-ossidativi infragilendo il materiale poiché immette nella catena principale dei doppi legami [29]. Questa qualità è d'interesse in quanto i componenti dell'auto devono mantenere la propria forma e aspetto per almeno 10 anni dalla messa in commercio dell'automobile.

Ad oggi l'ASA è comunemente impiegato nel settore automotive per la realizzazione di particolari sia interni che di esterni, per le produzioni che richiedono elevati volumi. Molti oggetti destinati a rimanere all'aperto per lunghi periodi come sedie o tavoli da giardino sono generalmente realizzati in ASA, a testimonianza dell'ampio impiego e del mantenimento delle caratteristiche meccaniche di questo polimero. Le prestazioni meccaniche dichiarate da Stratasys sono riportate in tabella 3.1 e 3.2 [30].

Una particolarità di questo polimero è la sua facilità di incollaggio a parti costituite nello stesso materiale o su uno contenente acrilonitrile e stirene (ABS) attraverso la deposizione di un sottile strato di MEK (Metiletilchetone), come riportato in uno studio di Galantucci et al. [31]. L'applicazione di questo solvente permette, non solo di giuntare due o più superfici, ma tramite la sua azione unisce maggiormente i filamenti dei diversi layer diminuendo la porosità e aumentando così la densità dei particolari con un conseguente aumento delle proprietà meccaniche. Questa caratteristica risulta essere di particolare pregio nelle azioni di assemblaggio per particolari che non siano convenienti da produrre per intero tramite fabbricazione additiva.

Tabella 3.1: Risultati delle prove a trazione presenti nelle schede tecniche.

| ASA ASTM D 638 V = 5 mm/min T = 25 °C | | | |
|---------------------------------------|----|----------|----------|
| Direzione | XY | XZ | ZX |
| Resistenza a trazione massima | / | 33 MPa | 30 MPa |
| Modulo elastico | / | 2010 MPa | 1950 MPa |
| Allungamento a rottura | / | 9 % | 3 % |

Tabella 3.2: Risultati delle prove a flessione presenti nelle schede tecniche.

| ASA ASTM D 790 V = 1 mm/min T = 25 °C | | | |
|---------------------------------------|----|------------|----------|
| Direzione | XY | XZ | ZX |
| Resistenza a flessione massima | / | 60 MPa | 48 MPa |
| Modulo elastico | / | 1870 MPa | 1630 MPa |
| flessione a rottura | / | No rottura | 4 % |

3.1.2. Ultem 9085

L'Ultem è un materiale pensato appositamente per il settore dei trasporti, che trova applicazioni in ambito aerospaziale, automotive e militare. La motivazione del suo impiego in questi ambiti è l'elevato rapporto sforzo a snervamento - densità e le valutazioni da lui ottenute nei test di comportamento alla fiamma, composizione e tossicità dei fumi [32].

L'Ultem 9085 è un polimero a base di PEI (Polieterimmide) reso applicabile persino in ambito aeronautico come testimoniato dalla stessa Boeing [26] che produce dei particolari presenti nelle zone passeggeri prodotte con le stampati Stratasys. Le polieterimmidi rientrano all'interno di una categoria di materiali polimerici categorizzati come "specialty polymers" in quanto posseggono caratteristiche fisiche e chimiche superiori ai tecno-polimeri. Infatti, pur essendo dei polimeri termoplastici, le loro temperature di transizione vetrosa si attestano al di sopra dei 150 °C, riuscendo così a sostituire metalli o compositi in impieghi altoprestazionali, riducendo di molto il peso.

Il primo Ultem ad essere commercializzato è stato l'Ultem 1010 il quale ha caratteristiche di resistenza alla fiamma ottime a discapito delle caratteristiche meccaniche. L'Ultem 9085 è stato messo in commercio per avere un migliore compromesso delle proprietà sopra citate.

Esistono 4 famiglie di Polieterimmidi, differenti per la loro architettura molecolare che ha quindi effetti sulle caratteristiche fisiche dello stesso polimero. Trattandosi di polimeri particolarmente complessi da sintetizzare, il che motiva il costo maggiore rispetto agli altri materiali, le diverse conformazioni provengono da altrettanti differenti processi chimici per la produzione [33].

In figura 3.2 è riportata la struttura molecolare del Policarbonato e dell'Ultem [13]. Quest'ultima motiva le elevate prestazioni meccaniche e l'elevata resistenza termica di questo polimero. Tali Qualità, se da un lato rappresentano un pregio per i possibili numerosi impieghi, dall'altro sono una problematica per la produzione in quanto il materiale necessita di avere la camera di deposizione ad una temperatura di 190 °C. Ciò comporta un maggiore tempo per

raggiungere questa temperatura, raffreddare sino alle condizioni di standby e allo stesso modo uno sforzo maggiore dell'impianto di aerazione nei locali di stampa per mantenere valori di temperatura e umidità ottimali.

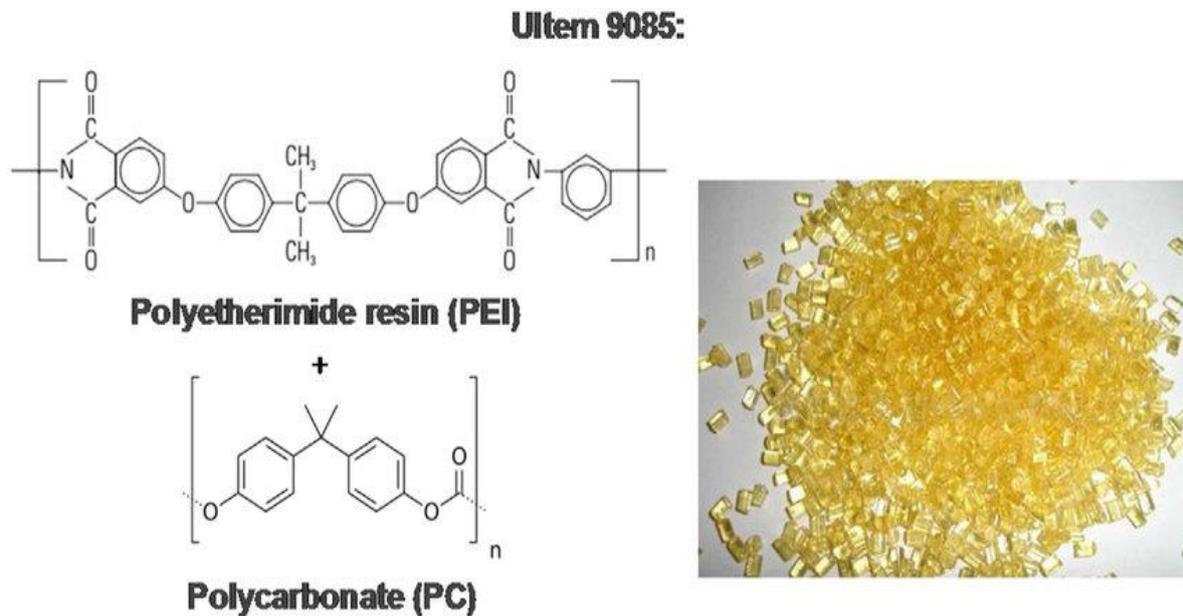


Figura 3.2: Formule chimiche dell'Ultem e del Policarbonato. Alato è riportato il materiale di partenza per il compounding dell'Ultem 9085.

Secondo una ricerca condotta da diversi ricercatori di NASA, Ohio Aerospace Institute e Rapid Prototype Plus Manufacturing il polimero in analisi è un blend polimerico composto da PEI e policarbonato (PC). Questa affermazione troverà conferma nei risultati delle analisi termodegradative descritti nel capitolo 6.3.1 [32].

La sintesi dell'Ultem ha come scopo primario l'aumento delle proprietà di resistenza ad impatto. Questo ha come effetto la diretta riduzione della resistenza ad agenti chimici e pertanto è opportuno prestare attenzione alle soluzioni che ne vengono a contatto. Ciò implica una maggiore prudenza durante le fasi di verniciatura o di incollaggio in quanto potrebbero sorgere dei danneggiamenti o peggioramenti delle performance del polimero. Le proprietà meccaniche dichiarate da Stratasy sono riportate in tabella 3.3 e 3.4 [33].

Tabella 3.3: Risultati delle prove a trazione presenti nelle schede tecniche.

| Ultem 9085 ASTM D 638 V = 5 mm/min T = 25 °C | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Direzione | XY | XZ | ZX |
| Resistenza a trazione massima | / | 69 MPa | 42 MPa |
| Modulo elastico | / | 2150 MPa | 2270 MPa |
| Allungamento a rottura | / | 5.8 % | 2.2 % |

Tabella 3.4: Risultati delle prove a flessione presenti nelle schede tecniche.

| Utem 9085 ASTM D 790 V = 1 mm/min T = 25 °C | | | |
|---|----|------------|----------|
| Direzione | XY | XZ | ZX |
| Resistenza a flessione massima | / | 112 MPa | 68 MPa |
| Modulo elastico | / | 2300 MPa | 2050 MPa |
| Flessione a rottura | / | No rottura | 3.7 % |

3.1.3 Nylon 12 (Poliammide 12)

Nylon 12 è il nome commerciale del materiale oggetto di studio; la nomenclatura polimerica lo denomina come Poliammide 12, cioè il polimero composto da numerosi monomeri ammidici formati da 12 atomi di carbonio concatenati tra loro a formare una macromolecola. La struttura chimica è quella riportata in figura 3.3.

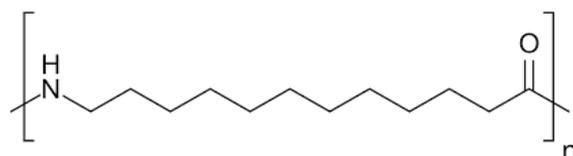


Figura 3.3: Formula di struttura del Nylon 12.

La sintesi di questo polimero è una delle più semplici tra quelle impiegate per i materiali oggetto di studio, ed anche una delle prime sintesi scoperte. Per ottenere la molecola rappresentata nella figura 3.3 è possibile partire da un precursore, come ad esempio l'acido ϵ -amminododecanoico. La caratteristica fisica che lo distingue dagli altri polimeri analizzati è la presenza di domini cristallini grazie alla formazione di legami a idrogeno e alla sua elevata simmetria [34].

I vantaggi d'impiego di questo polimero sono la facilità di verniciatura e le elevate resistenze a sollecitazioni cicliche. Questo materiale risulta essere sensibile a temperature superiori a 100 gradi Celsius e a fenomeni foto-degradativi, se non opportunamente additivato. Tuttavia, è un polimero che viene comunemente impiegato all'interno del settore dei trasporti, viste le sue elevate caratteristiche di resistenza ad impatto e inerzia chimica. Infatti, un utilizzo comune è per la costruzione di ingranaggi non lubrificati, componenti sottoposti a fatica oppure a condizioni di particolare stress chimico [35]. Le prestazioni meccaniche dichiarate da Stratasys sono riportate in tabella 3.5 e 3.6 [36].

La Poliammide in analisi, in questo caso non caricata, è stata scelta per permettere un confronto con il medesimo polimero caricato con fibre di carbonio; lo scopo è infatti quello di verificare l'effetto del rinforzante e quantificare il miglioramento delle proprietà meccaniche.

Tabella 3.5: Risultati delle prove a trazione presenti nelle schede tecniche.

| Nylon 12 ASTM D 638 V = 5 mm/min T = 25 °C | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Direzione | XY | XZ | ZX |
| Resistenza a trazione massima | / | 46 MPa | 38.5 MPa |
| Modulo elastico | / | 1282 MPa | 1138 MPa |
| Allungamento a rottura | / | 30 % | 5.4% |

Tabella 3.6: Risultati delle prove a flessione presenti nelle schede tecniche.

| Nylon 12 ASTM D 790 V = 1 mm/min T = 25 °C | | | |
|---|-----------|------------|-----------|
| Direzione | XY | XZ | ZX |
| Resistenza a flessione massima | / | 67 MPa | 61 MPa |
| Modulo elastico | / | 1276 MPa | 1180 MPa |
| flessione a rottura | / | No rottura | >10 % |

3.1.4 Nylon 12 con fibre di carbonio (PA12CF)

La poliammide 12 caricata con fibre corte di carbonio utilizzata in questo lavoro di tesi è uno degli ultimi materiali che sono stati introdotti da Stratasys e permette, secondo la scheda tecnica del materiale, di raggiungere caratteristiche meccaniche molto elevate, fino ad un ordine di grandezza maggiore rispetto alla maggior parte dei polimeri oggi in commercio. Tali prestazioni sono da riferire solamente ai campioni stampati nella stessa direzione in cui sono allineate i filamenti estrusi (e quindi anche le fibre). Ovviamente, trattandosi del medesimo polimero descritto nel paragrafo precedente utilizzato come matrice, la struttura chimica risulta essere la medesima.

Il filamento è composto da fibre e polimero; si tratta quindi di un materiale composito in quanto formato da una fase rinforzante, le fibre corte di carbonio, ed una matrice, la poliammide, che ha la funzione di proteggere le fibre da eventuali agenti che ne possano causare il danneggiamento. Le interfacce tra la matrice e il rinforzante svolgono la funzione di trasferire gli sforzi dalla matrice al rinforzante, essendo la sede delle interazioni tra i due componenti. Se il legame interfacciale risulta forte, i carichi a cui è sottoposto il componente sono efficacemente trasferiti e il composito mostra una maggiore resistenza e rigidità, beneficiando completamente del contributo rinforzante del filler aggiunto. La superficie di contatto tra fibre e matrice dev'essere quindi migliorata tramite trattamenti chimici, mentre la giunzione tra due road o layer consecutivi resta influenzata dai soli parametri fisici del processo di stampa. Non risulta semplice garantire una buona adesione all'interfaccia tra polimero e fibre in quanto la PA12 in questione ha natura polare mentre le fibre sono apolari. Per rendere compatibili le macromolecole e il filler, risulta necessario un trattamento superficiale di quest'ultimo, come trattamenti all'ozono o impregnazione in opportuni agenti chimici in grado di svolgere un'azione collante tra le fasi [37].

Nella scheda tecnica è dichiarato che la percentuale di rinforzante è pari al 35%, ma non sono date informazioni in merito alla tipologia di fibre presenti nel filamento, tanto meno sulla loro

lunghezza; al fine di ottenere tali informazioni è stato effettuato un trattamento ad elevate temperature che ha portato alla degradazione della matrice mantenendo inalterate le fibre. Questo è possibile grazie all'uso di forni mantenuti in atmosfera inerte che impedisce la degradazione delle fibre stesse. Una volta terminato il passaggio in fase gas della poliammide sono state prelevate le fibre residue potendole così osservare al microscopio ottico.

Come anticipato nel paragrafo riguardante i materiali utilizzati per stampa FDM, a causa del compounding, si ha una diminuzione della lunghezza media delle fibre che si intendono introdurre all'interno del filamento; ciò avviene principalmente a causa dagli sforzi di taglio che si instaurano tra fibre, vite e cilindro del compounder. Nelle schede tecniche fornite da Stratasys non sono riportate informazioni circa la resistenza alla fiamma, il che non permette di valutare se il materiale in questione sia in grado di superare i test di flammability. All'interno del medesimo documento tecnico vengono invece riportati i dati di conducibilità dei prodotti stampati con questo materiale; si nota come l'introduzione delle fibre di carbonio nella matrice poliammidica ne migliori la conducibilità elettrica, sia volumica che superficiale [38].

I vantaggi portati dall'utilizzo di questo filamento sono: migliori caratteristiche meccaniche rispetto al semplice polimero, (in particolar modo lungo la direzione di allineamento delle fibre), conducibilità termica ed elettrica superiori rispetto a qualsiasi polimero non caricato ed infine la maggiore facilità di riciclo rispetto ad altri compositi costituiti da matrice termoindurente [37]. I vantaggi a livello di processo sono una migliore qualità superficiale e un minore ritiro termico in fase di raffreddamento causato dalla percentuale di fibre che costituisce il filamento [39]. Le prestazioni meccaniche dichiarate da Stratasys sono riportate in tabella 3.7 e 3.8 [38].

Come anticipato nel capitolo introduttivo relativo all'additive manufacturing, i materiali compositi a matrice polimerica, sono i più promettenti dal punto di vista prestazionale. Il loro utilizzo comporta però alcune problematiche relative al processo come ad esempio: la qualità finale del componente e le possibili separazioni di fase tra matrice e rafforzante durante il riscaldamento del filamento. Inoltre, trattandosi di un materiale composito, è necessario fare un confronto con i tempi previsti per il loro processamento mediante le tecnologie tradizionali. In questa logica la fabbricazione additiva risulta competitiva poiché non prevede l'utilizzo di stampi o ausili appositamente costruiti e permette anche la fabbricazione di oggetti cavi con forme particolarmente complesse [40].

L'accentuata anisotropia causata dalla fase rinforzante richiede una maggiore attenzione verso l'orientazione di stampa e di conseguenza non risulta più sufficiente la semplice esperienza dell'operatore ma è necessario utilizzare appositi software di calcolo che simulano, partendo dagli sforzi che il componente dovrà sopportare in uso, quali siano le aree maggiormente sottoposte a sforzo e di conseguenza in quale direzione siano di maggiore aiuto le fibre. Solamente al termine di questa computazione si saprà quale sia l'orientazione più conveniente dal punto di vista strutturale. Un programma in grado di svolgere questi calcoli è descritto nell'articolo di D. Jing et al. [39].

Tabella 3.7: Risultati delle prove a trazione presenti nelle schede tecniche

| PA12CF ASTM D 638 V = 5 mm/min T = 25 °C | | | |
|--|----|----------|----------|
| Direzione | XY | XZ | ZX |
| Resistenza a trazione massima | / | 76 MPa | 34 MPa |
| Modulo elastico | / | 7600 MPa | 2300 MPa |
| Allungamento a rottura | / | 1.9 % | 1.2 % |

Tabella 3.8: Risultati delle prove a flessione presenti nelle schede tecniche.

| PA12CF ASTM D 790 V = 1 mm/min T = 25 °C | | | |
|--|----|-----------|----------|
| Direzione | XY | XZ | ZX |
| Resistenza a flessione massima | / | 142 MPa | 58 MPa |
| Modulo elastico | / | 10300 MPa | 2070 MPa |
| Flessione a rottura | / | 3 % | 3% |

3.2 Fabbricazione dei provini

I provini sono stati fabbricati secondo normative di riferimento specificate nella descrizione di ciascuna analisi. Purtroppo, essendo la tecnologia additive di recente introduzione non dispone ancora di norme a lei dedicate. Per far fronte a questa problematica sono stati scelti standard comunemente accettati e presenti nelle schede tecniche dei materiali in modo da permetterne un confronto.

Prima dell'inizio della produzione di ciascun lotto di campioni è stata eseguita la procedura di calibrazione della macchina e il successivo processo di stampa ha seguito sempre i medesimi passaggi esecutivi qui riportati:

- 1) produzione del file CAD tramite il Software Solidworks in formato STL.
- 2) Orientazione e Slicing tramite GrabCAD.
- 3) Impostazione del numero di Contour e raster angle.
- 4) Collocamento del job creato in macchina e avviamento del processo di stampa.

Il file CAD è stato creato a partire dalle dimensioni specifiche descritte delle normative, le orientazioni testate in ciascun test meccanico sono state 3, ad eccezione del test IZOD in quanto due direzioni di crescita conducevano al medesimo risultato. Le orientazioni di stampa sono riportate in figura 3.4 e la nomenclatura data segue la seguente convenzione: la prima

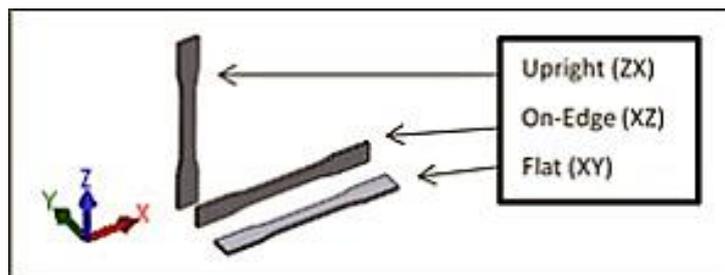


Figura 3.4: Orientazione e nomenclatura dei Provini.

lettera indica la direzione dell'asse principale del provino in camera di deposizione e la seconda, assieme alla prima, il piano su cui giace la superficie maggiore del campione [30].

La produzione di ciascun campione, per ogni materiale testato, è stata sempre la medesima. Partendo dai settaggi macchina l'ugello utilizzato permette, con parametri preimpostati, di depositare delle road di larghezza pari a 0.508 mm e altezza 0.254 mm. Ogni estrusore utilizzato è specifico del singolo materiale ed è nelle condizioni consigliate di stampa, ovvero il suo utilizzo non eccede la metratura massima d'uso.

Il percorso effettuato dall'estrusore inizia depositando il contour proseguendo poi con il suo riempimento secondo il raster angle impostato come mostrato nella figura 3.5. L'immagine mostra che inizialmente viene formato un layer di materiale di supporto, in verde nella figura, per poi passare alla stampa dell'oggetto vero e proprio, in cui le linee gialle sono della shell mentre l'infill di riempimento è rappresentato con il colore rosso. Essendo campioni prodotti con i parametri consigliati dal software GrabCAD, l'angolazione di deposizione del riempimento è a strati alternati di $+45^\circ$ e -45° . Durante lo studio dell'isotropia invece verranno analizzati campioni con differenti raster angle in modo da osservare la variazione delle caratteristiche meccaniche in funzione di quest'ultimo [41].

Le rampe di raffreddamento termico impostate sono consigliate da Stratasys per ciascun materiale, anche nel caso in cui la differenza della temperatura di standby della camera e quella in fase di produzione siano molto vicine, con l'intento di ridurre al minimo gli stress residui causati dal repentino cambiamento di temperatura tra camera di deposizione e ambiente esterno. Successivamente è stato rimosso il polimero di supporto secondo le metodologie specifiche per ciascun materiale.

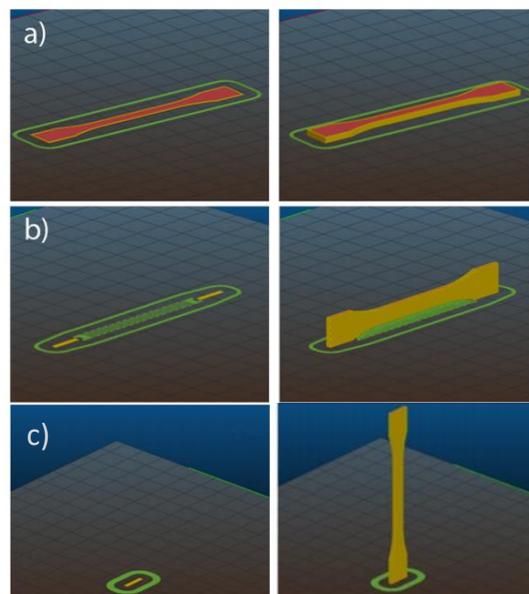


Figura 3.5: Processi di stampa per ciascuna direzione in analisi: a) XY, b) XZ e c) ZX.

I campioni così prodotti sono stati condizionati per 12 ore a una temperatura di 87 gradi in stufa prima di essere sottoposti a qualsiasi analisi. Questa azione ha la funzione di eliminare umidità presente all'interno e sulla superficie dei campioni e eseguire tutti i test alle medesime condizioni. I provini che hanno subito i test di flammability sono stati condizionati secondo la norma ASTM D618 che prevede una permanenza a 23 °C con 50% di umidità relativa per 48

ore. Questa categoria di analisi è stata svolta presso la sede del politecnico di Torino di Alessandria e le strumentazioni di condizionamento termico sono differenti. Per entrambe le metodologie, i campioni sono stati disposti tutti con la stessa orientazione nella camera riscaldata e adagiati su una griglia in modo da favorire maggiormente l'eliminazione dell'umidità anche dalla superficie dei provini rivolta verso il basso [42].

Le condizioni ambientali purtroppo non sono state le medesime per tutti i test, a causa della stagione e della differente collocazione delle macchine di analisi. I test meccanici svolti al politecnico di Torino sono stati effettuati a condizioni atmosferiche pari a 25 ± 2 °C con umidità relativa attorno al 40%. I test di invecchiamento accelerato invece, non sono soggetti a cambiamenti in quanto ermeticamente sigillati nelle celle climatiche.

Fatte queste considerazioni preliminari si passerà ora a descrivere le metodologie adottate per ciascun test effettuato.

3.3 Metodi di misura dimensionale

La misurazione dei campioni con geometrie semplici o riconducibili a forme elementari è stata svolta attraverso l'utilizzo di un calibro digitale Mitutoyo. Invece, per i particolari che hanno subito il processo di invecchiamento accelerato in cella climatica la misurazione è stata svolta attraverso uno scanner 3D prodotto dalla GOM. La sensibilità minima del nonio è di 0.01mm, mentre quella dello scanner 3D è di 0.001mm [43].

Lo scanner utilizzato (Figura 3.6) è il modello ATOS compact cam 2M prodotto da GOM, azienda leader nel settore della metrologia . Questa tecnica di misurazione appartiene al settore "reverse engineering" e permette di evitare lo step di progettazione e ingegnerizzazione CAD, ottenendo comunque un file analogo (purché si disponga del particolare d'interesse).



Figura 3.6: Scanner 3D ATOS compact cam 2M prodotto da GOM.

L'apparecchiatura consente la ricostruzione delle geometrie fotografate sino ad avere un'unica superficie dell'intero particolare che può essere convertita nei comuni formati CAD. Questo strumento è composto da una luce centrale e due telecamere laterali. Per ottenere il risultato finale devono essere presi numerosi fotogrammi da diverse angolazioni in modo che il software sia in grado di fare più sovrapposizioni delle immagini prese, motivo per cui è montata su un cavalletto che ne semplifica la movimentazione e il fissaggio.

Al fine di facilitare lo svolgimento del *matching* delle immagini sono applicati sulla superficie dell'oggetto degli adesivi di forma circolare con diametro 5 mm, di colore bianco con un

cerchio nero al centro. Questi punti vengono riconosciuti automaticamente dallo strumento e agevolano l'interpretazione della profondità di campo ottenendo così le dimensioni dei particolari.

Prima di effettuare la campagna di misure, è stata svolta la calibrazione dello strumento in modo da essere certi della ripetibilità e dell'esattezza delle misure ottenute. Questa operazione è stata eseguita tramite un apposito reticolo fornito con l'apparecchiatura.

La misurazione dei pezzi in scala 1:1 ha permesso di comprendere quale materiale, in relazione al processo produttivo utilizzato, fosse in grado di creare oggetti più simili alle dimensioni del file origine. Questo è stato possibile tramite il software della medesima casa produttrice dello scanner, che permette la sovrapposizione della matematica CAD e quella misurata dopo il processo di stampa. Una volta effettuato questo passaggio il programma restituisce un'immagine che permette di comprendere, tramite la variazione di colori, quali siano le zone in cui si verifica il maggiore scostamento dimensionale. La stessa operazione verrà effettuata dopo ogni singolo step d'invecchiamento in cella climatica confrontando la geometria del pezzo con quella del file CAD d'origine dopo ciascuna fase di ciclaggio termico.

Purtroppo, questa tecnica metrologica ha difficoltà di misura quando scatta fotogrammi a particolari con superfici lucide. La causa di tale difficoltà è la riflessione di parte della radiazione luminosa emessa dalla macchina negli obiettivi delle 2 fotocamere. Per fare fronte a questo problema la superficie di tutti i particolari è stata opacizzata tramite uno spray sviluppatore bianco a polvere, rimosso prima dell'introduzione dei particolari in cella climatica.

L'intento di queste misurazioni è verificare la precisione del processo produttivo delle stampanti, sia per geometrie semplici che complesse. Inoltre, è stato anche possibile comprendere che alcune orientazioni in macchina risultano essere più precise di altre. Il risultato dichiarerà se è possibile l'assemblaggio di particolari prodotti tramite questa tecnologia all'interno dell'autovettura.

Il ragionamento è differente nel caso delle misure dopo invecchiamento: il particolare in condizione reale sarebbe fissato nell'abitacolo dell'auto e la sua deformazione sarebbe vincolata agli elementi fissanti. Per sapere se il materiale sia in grado di resistere alla deformazione dovuta ad una eventuale degradazione termica occorre verificare che le deformazioni subite non eccedano i limiti plastici ottenuti dai test meccanici.

3.4 Densità

Lo studio della densità è stato effettuato utilizzando il sistema riportato in figura 3.7 e l'equazione (3.1) di Archimede. Il test è stato effettuato sia su filamento non processato che su una porzione di materiale stampato.

$$\rho = \frac{m * \rho(fl)}{m - m(fl)} \quad (3.1)$$

ρ è la densità del campione stampato tramite fabbricazione additiva [g/cm^3], ρ_{fl} è la densità del fluido a temperatura ambiente [g/cm^3], m è la media della massa del campione calcolata su 5 pesate [g] e m_{fl} è la media di 5 pesate della massa ottenuta immergendo il campione nel fluido [g]. Quest'ultima misurazione è resa possibile dalla struttura metallica che sostiene, senza fare gravare sul piatto della bilancia, il becher contenente il fluido. Questo risultato è ottenibile grazie alla speciale conformazione del sistema utilizzato.



Figura 3.7: Bilancia di Archimede utilizzata per la valutazione della densità.

La procedura svolta è stata la medesima sia per il campione stampato a forma di parallelepipedo che per la porzione di filamento non processato dalla stampante. Per prima cosa la massa è stata misurata per 5 volte utilizzando una bilancia con sensibilità minima di $1 \cdot 10^{-5}$ g e facendone la media aritmetica. In seguito, sono state ripetute le medesime operazioni ma misurando la massa dell' campione immerso in metanolo. La scelta di questo liquido è dovuta alla densità dell'ASA che, essendo pari a quella dell'acqua, aveva tendenza a galleggiare. Tale caratteristica rende impossibile la determinazione corretta del peso del campione immerso nel liquido. Essendo a conoscenza del peso specifico di quest'ultimo è stato possibile calcolare la densità ottenuta tramite stampa 3D dei 4 materiali in analisi e delle 3 direzioni di interesse e dei rispettivi filamenti.

3.5 Conducibilità

La misura della conducibilità dei campioni è stata fatta a causa del costante aumento d'impiego di batterie all'interno di mezzi di trasporto. Nel caso in cui sia necessario impiegare particolari stampati a contatto con le batterie del mezzo occorre verificare che cortocircuiti, dovuti a danneggiamenti da usura o incidenti, non causino passaggio di corrente per contatto ohmico. L'eventuale conseguenza di queste rotture è che possano arrecare danno a conducente o passeggeri del veicolo. Il pericolo maggiore è rappresentato dalla poliammide caricata fibre di carbonio in quanto queste ultime hanno ottime caratteristiche conduttive. Esse potrebbero rendere il materiale meno isolante vista l'elevata percentuale di carica presente nel filamento. Gli altri materiali in osservazione, essendo dei polimeri privi di filler, sono isolanti elettrici per loro natura.

In questo caso l'analisi ha seguito solamente in parte la normativa di riferimento. Infatti, quest'ultima richiede campioni di modeste dimensioni e particolari vernici conduttive per la misurazione.

Tuttavia, per tutte le direzioni e tutti i materiali, è stata svolta la medesima procedura. Prese delle porzioni di un campione stampato a forma di parallelepipedo è stato applicato un mezzo liquido conduttivo che una volta asciugato forma un elettrodo superficiale. I campioni testati sono 3 per ciascun materiale e le misurazioni sono state ripetute 3 volte in punti differenti all'interno delle aree degli elettrodi prodotti.

Lo strumento utilizzato per la misura della resistenza elettrica è il multimetro 34450A prodotto dalla Keysight, riportato in figura 3.8 il quale ha una sensibilità massima di $10^8 \Omega$ al di al di sopra della quale è possibile definire isolante il materiale testato. Mettendo a contatto i sensori dello strumento con gli elettrodi del campione si otterrà la resistenza elettrica $[\Omega]$ [44].



Figura 3.8: Multimetro per la misurazione della resistenza.

La formula utilizzata per il calcolo della conducibilità volumica del materiale è riportata nell'equazione (3.2) ed è la medesima della normativa ASTM D257 a cui fanno riferimento anche le schede tecniche di alcuni dei materiali in analisi [45].

$$C = \frac{d}{R \cdot A} \quad (3.2)$$

C è la conducibilità del materiale $[\text{cm}/\Omega]$, d è la distanza tra gli elettrodi $[\text{cm}]$, R è la esistenza del campione $[\Omega]$ e A è l'area di ciascuno degli elettrodi $[\text{cm}^2]$.

3.6 Microscopia

Le osservazioni delle caratteristiche microstrutturali sono state svolte attraverso l'uso di un microscopio ottico e uno stereo microscopio come quelli riportati in figura 3.9. Entrambi sono prodotti da Leica; in particolare i modelli utilizzati sono un microscopio Leica DMI 5000M e uno stereomicroscopio Leica TL3000 Ergo, ambedue connessi ad un PC tramite il software LAS [46, 47].

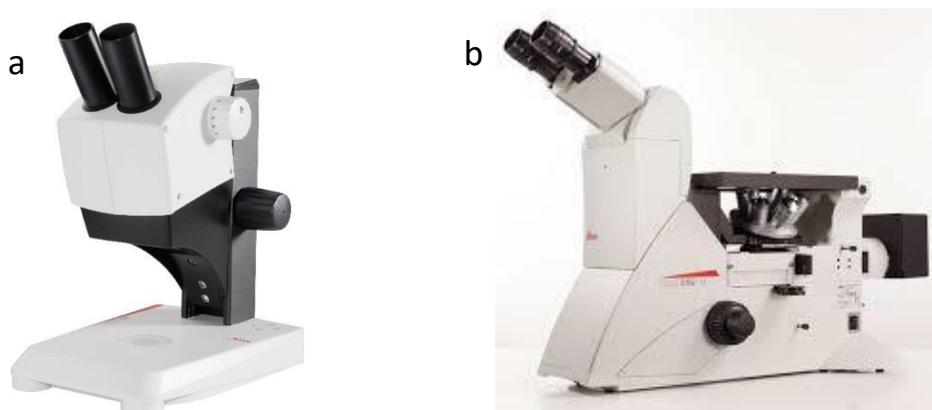


Figura 3.9: a) Stereomicroscopio Leica, b) Microscopio inverso Leica.

Lo stereo microscopio permette di analizzare superfici di frattura grazie alla maggiore profondità di campo che consente di osservare i piani in osservazione posti a differente

distanza. Lo svantaggio nell'utilizzo di questa tipologia di microscopi è che risulta impossibile la visione di dettagli micrometrici, come invece avviene nel caso del comune microscopio ottico.

Lo strumento in descrizione è composto da due oculari che permettono all'utilizzatore di osservare l'oggetto in modalità analogica e una serie di lenti che a seconda dell'ingrandimento permettendo visioni più globali o più ristrette. Una volta determinato l'ingrandimento, la messa a fuoco avviene avvicinando o allontanando il sistema di lenti dall'oggetto sino a raggiungere le condizioni visive ottimali. Essendo anche possibile visionare la superficie tramite computer, quest'ultimo permette di acquisire delle immagini.

Il microscopio ottico invece è uno strumento più complesso che raggiunge ingrandimenti massimi di 500x. Lo svantaggio è l'annullamento della profondità di campo che obbliga l'utilizzatore a osservare superfici perfettamente piane. Per ottenere delle aree con questa caratteristica occorre inglobare il particolare d'interesse all'interno di apposite resine per poterlo maneggiare più agevolmente durante le operazioni di lucidatura. La resina utilizzata per inglobare i campioni osservati è una resina bicomponente composta da un reagente in polvere ed una resina liquida, la cui denominazione commerciale è Domotec 33.

La fase di lappatura consiste nel mantenere il campione inglobato perfettamente pianeggiante al fine di creare una superficie perpendicolare all'asse del provino. Questa operazione ha inizio con l'utilizzo delle carte più grossolane sino ad arrivare a quelle più fini o, in alcuni casi, ai panni imbevuti di soluzioni abrasive di particelle con dimensione micrometrica. Al fine di rimuovere dalla superficie in lavorazione i graffi che si vengono a formare, ad ogni cambio di carta abrasiva si ruota il campione di 90 gradi.

A lucidatura completata le caratteristiche osservabili tramite microscopio ottico sono molteplici, prima tra tutte l'architettura di deposizione o la disposizione delle fibre all'interno del filamento. Essendo anche questo microscopio collegato ad un computer, è possibile fare misurazioni dei dettagli, scattare e comporre immagini di più fotogrammi. Quest'ultima funzione limita lo svantaggio della piccola area in osservazione.

3.7 Prove meccaniche

Le prove meccaniche sono test in cui si sottopone un provino a delle sollecitazioni strutturali sino a portarlo a completa rottura. Le dimensioni e le geometrie di afferraggi o appoggi dei campioni sono specificate nelle normative. Le prove di resilienza, sebbene rientranti in questa categoria, differiscono nei metodi in quanto prevedono l'applicazione di uno sforzo d'impatto tramite una mazza che colpisce il provino.

3.7.1 Test di Trazione

La prova a trazione è una delle analisi fondamentali a cui si sottopongono i materiali poiché permette di ottenere numerose informazioni sulle loro prestazioni meccaniche. Questo test viene fatto attraverso l'uso di un architrave in grado di deformare il campione e misurare lo sforzo applicato per ottenere lo spostamento della traversa. Le prove sono state svolte in accordo con la procedura descritta nella normativa di riferimento ASTM D638 [48]. La misurazione della sollecitazione [N] avviene tramite una cella di carico. Invece la variazione dimensionale [mm] viene misurata attraverso un estensimetro di 25 mm.

Lo strumento utilizzato per quest'analisi, e anche per la prova a flessione, è il dinamometro MTS Cerion 43 illustrato in figura 3.10, il quale è collegato ad un PC che permette di elaborare i dati registrati e ottenere il grafico sforzo - deformazione del materiale testato [49]. Il parametro fondamentale per l'esecuzione di quest'analisi è la velocità di spostamento della traversa, pari a 5 mm/min per la norma ASTM D638-14. L'aumento o la diminuzione di quest'ultimo potrebbe causare una variazione del comportamento meccanico del materiale a causa di fenomeni viscoelastici tipici dei materiali polimerici [50].



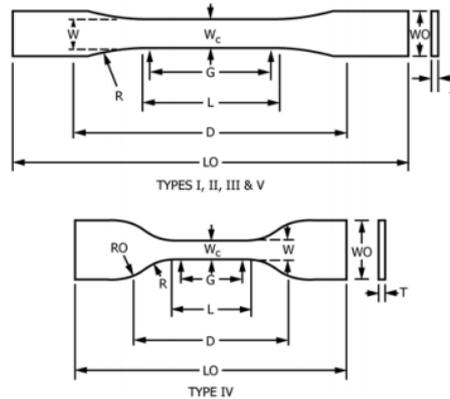
Figura 3.10: Sistema di test per materiali MTS Cerion 43.

Di fondamentale importanza risulta essere la geometria del provino, la quale deve rientrare entro una tolleranza di ± 0.2 mm per ogni sua dimensione, rispetto alle dimensioni riportate nella norma di riferimento. Questo intervallo crea una prima problematica in quanto l'altezza del campione, rispetto al piano di deposizione, è risultato della moltiplicazione dello spessore del singolo layer. Il che comporta che possa avvenire un'approssimazione (al di sotto della massima tolleranza consentita dalla normativa) da parte del software adibito all'operazione di slicing. Questo arrotondamento avviene nel caso in cui l'altezza del campione non sia divisibile un numero finito di volte per lo spessore di un singolo strato.

I campioni prodotti per questa prova sono stati 5 per direzione di crescita per ciascun materiale. La geometria utilizzata è quella riportata in figura 3.11, denominata dalla stessa normativa "tipologia I" [48]. Il campione ha questa conformazione perché permette di essere sicuri che la rottura avvenga nel così detto tratto utile. Gli afferraggi vengono serrati alle estremità del provino, dove si nota l'allargamento della sezione. Anche nel caso in cui quest'ultimi venissero stretti in maniera eccessiva la rottura si verificherebbe comunque nella porzione centrale del campione. In quanto la sezione minore sarà quella con proprietà meccaniche inferiori.

I risultati che si ottengono da quest'analisi sono molteplici e complessivamente permettono una preliminare comprensione del comportamento sotto sforzo del materiale. Nella normativa sono presenti le definizioni analitiche delle caratteristiche meccaniche a trazione

ottenibili tramite tale prova. Le descrizioni riassunte nei paragrafi a seguire saranno utilizzate per l'ottenimento di tali valori partendo dai dati dei test svolti.



Specimen Dimensions for Thickness, T , mm (in.)^A

| Dimensions (see drawings) | 7 (0.28) or under | | Over 7 to 14 (0.28 to 0.55), incl | | 4 (0.16) or under | | Tolerances |
|--|-------------------|-----------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|--|-----------------------------|
| | Type I | Type II | Type III | Type IV ^B | Type V ^{C,D} | | |
| W—Width of narrow section ^{E,F} | 13 (0.50) | 6 (0.25) | 19 (0.75) | 6 (0.25) | 3.18 (0.125) | | ±0.5 (±0.02) ^{R,C} |
| L—Length of narrow section | 57 (2.25) | 57 (2.25) | 57 (2.25) | 33 (1.30) | 9.53 (0.375) | | ±0.5 (±0.02) ^C |
| WO—Width overall, min ^G | 19 (0.75) | 19 (0.75) | 29 (1.13) | 19 (0.75) | ... | | + 6.4 (+ 0.25) |
| WO—Width overall, min ^G | ... | ... | ... | ... | 9.53 (0.375) | | + 3.18 (+ 0.125) |
| LO—Length overall, min ^H | 165 (6.5) | 183 (7.2) | 246 (9.7) | 115 (4.5) | 63.5 (2.5) | | no max (no max) |
| G—Gage length ^I | 50 (2.00) | 50 (2.00) | 50 (2.00) | ... | 7.62 (0.300) | | ±0.25 (±0.010) ^C |
| G—Gage length ^I | ... | ... | ... | 25 (1.00) | ... | | ±0.13 (±0.005) |
| D—Distance between grips | 115 (4.5) | 135 (5.3) | 115 (4.5) | 65 (2.5) ^J | 25.4 (1.0) | | ±5 (±0.2) |
| R—Radius of fillet | 76 (3.00) | 76 (3.00) | 76 (3.00) | 14 (0.56) | 12.7 (0.5) | | ±1 (±0.04) ^C |
| RO—Outer radius (Type IV) | ... | ... | ... | 25 (1.00) | ... | | ±1 (±0.04) |

Figura 3.11: Geometrie e dimensioni del provino testato a trazione, come riportato nella norma ASTM D638.

I valori che si ottengono una volta che il test è terminato sono lo spostamento della traversa e la forza per ottenere lo spostamento associato. Occorre quindi utilizzarli all'interno di formule per ottenere le deformazioni percentuali (3.3) e gli sforzi (3.4):

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta l}{l(0)} * 100 = \frac{l-l(0)}{l(0)} * 100 \quad (3.3)$$

Δl è la differenza tra l e $l(0)$ rispettivamente la lunghezza del campione sottoposto ad una generica forza F e la lunghezza originale del campione [mm].

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.4)$$

in cui σ è lo sforzo [MPa], F forza a cui è soggetto il provino e A è l'area della sezione perpendicolare all'asse del campione [mm²].

Inserendo i dati così ottenuti all'interno di un grafico avente come asse delle ascisse la deformazione percentuale e asse delle ordinate lo sforzo [MPa] si otterrà il diagramma desiderato. Le operazioni di calcolo e di creazione dei diagrammi sono state fatte attraverso l'uso di OriginLab, un software che grafica e permette di manipolare analiticamente i dati. Proprio attraverso queste funzioni è stato possibile calcolare il modulo elastico (o di Young), il limite a snervamento e il limite a rottura i quali sono i principali valori d'interesse in questa trattazione.

Il modulo elastico è la pendenza del grafico tracciato per i primi punti percentuali della deformazione ottenuta. La normativa ASTM D638 non definisce dei valori precisi entro i quali calcolare il coefficiente angolare della retta tangente che meglio approssima il grafico. Il range

utilizzato in questa trattazione è tra lo 0 e l'1,5% della deformazione per ciascuna analisi in modo che tutti i dati potessero essere confrontabili.

Il limite a snervamento è definito dalle coordinate oltre le quali si instaurano meccanismi di deformazione plastica del campione. Tale valore coincide con l'inizio della deformazione irreversibile del materiale. Anche in questo caso la norma riporta la definizione di questa caratteristica. Tipicamente questo risultato viene collocato con uno spostamento di +0.2% di deformazione della retta tangente (calcolata precedentemente) e viene quindi identificato dall'intersezione tra retta e curva $\sigma - \epsilon$. Le coordinate geometriche di questo punto corrispondono ai valori di limite di deformazione elastica e limite di sforzo elastico. Per maggiore chiarezza in figura 3.12 è riportato un esempio di tale misurazione tratto dalla stessa normativa.

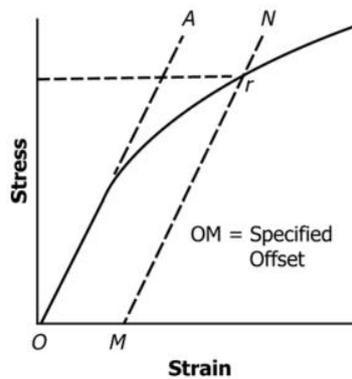


Figura 3.12: Determinazione del valore di limite elastico.

In fine, deformazione e sforzo a rottura sono gli ultimi valori misurati dalla cella di carico prima che lo sforzo crolli a picco a causa della rottura del provino. Il quale, essendo separato in due porzioni, non sarà più in grado di sostenere alcuno sforzo di trazione parallelamente al suo asse principale.

3.7.2 Flessione

Il test a flessione utilizza la stessa strumentazione, con differenti afferraggi rispetto a quelli del test a trazione. Anche in questo caso è stata seguita la normativa ASTM D790-17 di riferimento per test a flessione di materiali polimerici [51].

La geometria per questa prova è la seguente: 127 mm x 12.7 mm x 3.2 mm. I provini prodotti sono nel medesimo numero e suddivisione di quelli testati a trazione: 15 campioni per materiale divisi in 3 gruppi. Ogni gruppo racchiude una delle 3 orientazioni di stampa.

Gli appoggi sono stati distanziati in funzione della lunghezza come specificato dalla stessa norma attraverso la formula (3.5), ottenendo così uno span di 50 mm tra gli appoggi cilindrici sottostanti, al centro del quale un terzo tastatore, con la medesima geometria degli altri, applica il carico sul campione in analisi.

$$L = \sqrt[2]{\frac{6 \cdot d \cdot v}{0.01}} \quad (3.5)$$

L è la dimensione dello span [mm], d è lo spessore del provino [mm] e v è la velocità di movimento della traversa [mm/min].

Come nel caso precedente lo strumento applica un carico e viene misurato contemporaneamente lo spostamento della traversa. Trattandosi di materiali plastici non si è giunti sempre a rottura, la deformazione massima imposta è stata di 12 mm di spostamento dell'appoggio superiore, raggiunta con una velocità di spostamento della traversa di 1 mm/min.

I dati grezzi ottenuti al termine dei test sono analoghi a quelli della prova descritta in precedenza, la differenza è il calcolo per l'ottenimento della deformazione e dello sforzo che seguono le formule riportate:

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot D \cdot d}{L^2} \quad (3.6)$$

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (3.7)$$

in cui si aggiungono alla simbologia fino ad ora adottata le lettere: D per lo spostamento della traversa [mm], P per la forza applicata al centro del provino [N] e b per la larghezza del provino [mm].

Applicando queste formule ai dati grezzi sono state calcolate le curve sforzo – deformazione sulle quali sono state svolte le medesime operazioni descritte nel paragrafo inerente alle prove a trazione. È stato così possibile l'ottenimento dei medesimi parametri meccanici ma ottenuti sottoponendo il materiale ad uno sforzo di flessione.

3.7.3 Izod

Il test IZOD è una prova ad urto che consente di calcolare l'energia di impatto di un materiale e correlarla alla sua tenacità. Questa caratterizzazione consiste nel collocare il provino, con geometria 12.7 mm x 12.7 mm x 64 mm, in posizione verticale come nell'immagine 3.13 con l'utilizzo dello strumento DTS Faar. Al fine di avere un risultato statisticamente affidabile, sono stati testati 5 campioni per materiale per ciascuna delle 2 direzioni di stampa prodotte. Dalla stessa figura si comprende che il campione viene colpito da una mazza lasciata libera di impattare il materiale da una specifica altezza. Quest'ultimo dato è molto importante poiché, a seguito della rottura del provino, la mazza proseguirà la sua corsa fino ad una certa altezza.

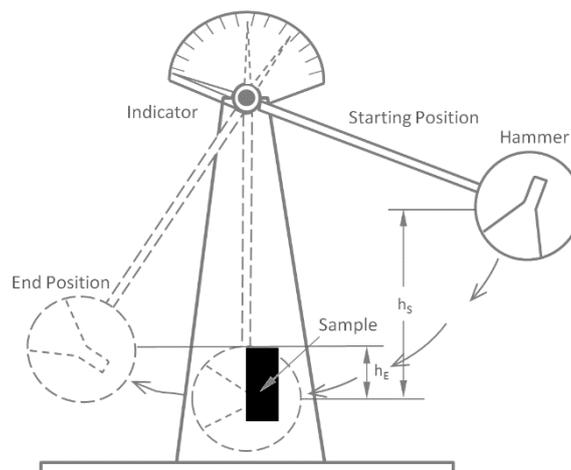


Figura 3.13: Schema funzionamento impatto Izod.

La differenza tra l'altezza iniziale e quella finale viene utilizzata per calcolare l'energia necessaria per rompere il provino.

La differenza di altezza permette infatti di fare delle considerazioni sulle qualità di assorbimento di energia. Un materiale duttile sarà capace di assorbirne una quantità più grande e franare in maggiormente la corsa della mazza facendola arrestare ad un'altezza inferiore. Lo strumento dà come risultato l'energia necessaria alla rottura del provino [J], la quale verrà divisa per lo spessore del campione.

Sulla mazza sono montabili differenti pesi che permettono di raggiungere energie d'impatto maggiori e rompere quindi materiali con prestazioni meccaniche più elevate. La normativa di riferimento per la modalità di esecuzione di questa prova è stata la ASTM D256. Nella pratica il peso della mazza viene scelto in base alle caratteristiche di assorbimento del materiale. Dato che la prova è stata fatta anche con uno scopo di confronto tra i materiali il pendolo utilizzato è stato sempre il medesimo in modo da ridurre al minimo le variabili tra i test. Per l'esecuzione di questo test è stata utilizzata una mazza di 25 J per ciascun tipo di materiale, tale valore è l'energia massima raggiungibile da questo strumento.

Come si può intuire dalla geometria del campione la stampa di due direzioni è la medesima poiché ha sezione quadrata. Pertanto, le sezioni testate sono state solamente due. Questa scelta è anche motivata dalla pubblicazione di Patterson et al. che mostra i risultati della medesima analisi su materiali stampati con la stessa tecnologia. Questo articolo evidenzia che non vi siano differenze rilevanti dei risultati della prova Izod tra i due lati del campione nel caso in cui il riempimento sia $\pm 45^\circ$ [52].

Questa caratteristica del materiale attraverso uno studio riguardante le forze d'impatto è il tipico esempio di ottimizzazione topologica di un componente tramite software. Il risultato è ottenibile ottimizzando le geometrie di riempimento con lo scopo di massimizzare la resistenza ad impatto. Un caso studio che testimonia le affermazioni fatte riguarda la produzione di paraurti di una moto pubblicato da Skorpion engineering [53].

3.8 Analisi Termiche

Le analisi termiche sono delle prove che monitorano dei parametri fisici del materiale all'aumentare della temperatura. La rampa di riscaldamento utilizzata è influente sul risultato dei test; questa deve quindi essere impostata nella maniera più opportuna. Al contrario, la stabilità termo-ossidativa del materiale non è influenzata dalla direzione di stampa dei provini; per tale motivo le misure sono state condotte considerando una sola direzione di crescita. In aggiunta al componente stampato sono state analizzate anche alcune porzioni di filamento vergine. La motivazione è verificare possibili discrepanze tra le curve del materiale originale e stampato dovute fenomeni di degradazione termica avvenuti durante il processo di stampa.

3.8.1 TGA

TGA è l'acronimo di analisi termo-gravimetrica. Come intuibile dal nome, si tratta di un test che studia fenomeni termo-degradativi. Il dispositivo utilizzato per questa analisi è un analizzatore termico TGA/SDTA851 della Mettler Toledo associato al software METTLER Star [54, 55].

La prima azione da svolgere è la tara della bilancia, la quale ha sensibilità sino alla terza cifra decimale dei milligrammi. Successivamente è necessario porre una piccola quantità di polimero nella camera dello strumento. Il materiale da analizzare è messo in un crogiolo in allumina, con capienza 150 μ L, che è collocato sul piatto della bilancia. Una volta che il peso

rilevato è stabile viene avviato un flusso costante di 50 mL/min di gas protettivo per evitare contaminazioni e danneggiamenti dello strumento. Un ulteriore flusso di pari portata di aria o di Argon permette di svolgere l'analisi nelle condizioni desiderate.

Una volta che la camera di analisi è sigillata si procede con la definizione del ciclo termico da effettuare: nel caso delle prove eseguite, la velocità scelta è stata di 10 °C/min in un intervallo di temperatura che parte dalle condizioni ambiente (25°C) sino a 800 °C. Tutte le operazioni descritte sono espresse nella relativa norma ASTM E1131^[56].

Nel corso dell'aumento di temperatura il peso del campione viene misurato costantemente e se ne verifica una diminuzione con il passare del tempo sino a giungere alla temperatura massima. Nel caso in cui avvenga la completa degradazione del materiale il peso coincide con la tara dello strumento, ovvero una massa misurata è pari a zero. La diminuzione di peso è dovuta alla rottura dei legami chimici delle macromolecole. Quando la temperatura è sufficiente a fare avvenire la perdita delle unioni atomiche la massa molecolare diminuisce sino poiché alcune molecole con basso peso molecolare passano in fase gassosa.

Il test permette di valutare la variazione della massa del campione in funzione dell'aumento della temperatura. I risultati grezzi sono poi normalizzati rispetto al peso del campione.

Un esempio di queste due curve è riportato in figura 3.14. Dal grafico si ricavano la temperatura di inizio degradazione del materiale, corrispondente per convenzione ad una perdita in peso del 5%. Questa percentuale è dovuta all'evaporazione di umidità presente nel campione. Il secondo dato d'interesse è la percentuale residua di peso al raggiungimento della temperatura massima. Inoltre attraverso la derivata del medesimo grafico si ottiene la temperatura a cui la velocità di perdita di peso assume il valore massimo, coincidente con il picco della derivata ^[57].

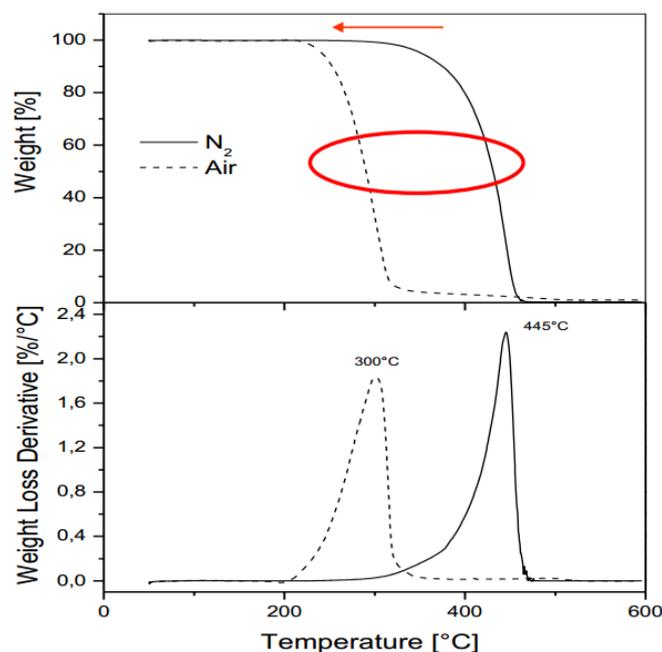


Figura 3.14: Diagrammi rappresentanti i risultati di TGA e DTGA.

3.9 Comportamento alla fiamma

Il primo aspetto da comprendere quando si svolgono delle analisi appartenenti a questa categoria sono le condizioni che devono essere presenti affinché si sviluppi una fiamma. Esse sono la contemporanea presenza di combustibile, comburente e calore. Con la mancanza anche di uno solo dei tre elementi la combustione non può verificarsi a causa della mancanza delle condizioni chimiche o fisiche necessarie [61].

Prima di iniziare la descrizione di ciascuna delle due prove è opportuno fare un'introduzione sulle tipologie di test di flammability. Queste analisi vengono divise in tre categorie:

- Combustione non forzata: una fiamma libera viene posta a contatto con il campione per un lasso di tempo e si osservano le conseguenze.
- Combustione forzata: la superficie del campione viene riscaldata con una determinata quantità di energia sino a provocarne la degradazione e quindi l'emissione di sostanze volatili. Queste ultime vengono innescate da una scintilla, la quale permetterà l'inizio della combustione di tutti il provino.
- Degradazione forzata senza combustione: mediante l'aumento di temperatura il polimero degrada e i gas vengono analizzati per comprenderne la composizione chimica.

Tipicamente, a seconda dell'applicazione del componente, vengono valutate quali siano le conseguenze peggiori nel caso si verificasse un incendio. Solitamente per componenti di piccola dimensione è bene aumentare il più possibile i tempi di innesco mentre, per oggetti di volumi maggiori, si propende per un minor sviluppo di calore in modo che svolgano un ruolo peggiore come combustibili. Questi risultati sono raggiungibili attraverso l'impiego di opportuni additivi antifiamma. A seconda dell'oggetto, saranno svolte le analisi più opportune assieme a quelle omologative. Questo corrisponde ad eseguire il test più opportuno a seconda dell'ambito dell'applicazione finale.

Le analisi del comportamento alla fiamma sono state fatte perché costituiscono uno dei parametri di sbarramento per l'applicazione di questi polimeri in ambito automotive. La normativa a cui si è soliti fare riferimento in questo caso è la FMVSS 302, facente parte degli standard americani specifici per automobili. Questa scelta è dovuta alla maggiore restrittività rispetto a regolamenti analoghi, il che permette, attraverso un unico test validativo di omologare il materiale per qualsiasi continente [62].

Purtroppo, non avendo a disposizione i supporti adatti allo svolgimento di questa prova non è stata possibile la sua esecuzione. Si è optato quindi per l'esecuzione dell'UL-94, che per le sue condizioni di svolgimento risulta essere ancora più restrittiva dello standard americano (ma non specifico del settore automotive). In aggiunta a questo test è stata svolta anche la prova del cono calorimetro che permette di comprendere meglio il comportamento al fuoco dei materiali e la composizione dei fumi prodotti dando risultati scientifici più completi.

Per questi esperimenti è stata testata la direzione XY, poiché la combustione è una caratteristica tipica del materiale. La fiamma si sviluppa in seguito alla formazione di composti volatili dovuti a termossidazione, ne consegue che le velocità di avanzamento della fiamma, il calore sviluppato o la composizione dei fumi prodotti sarebbero state sempre le medesime per qualsiasi orientazione.

3.9.1 UL-94 (HB)

La normativa UL-94, ASTM D635, comprende una serie di test di flammability, tutti appartenenti alla categoria di test di combustione non forzata. Non sono stati svolti tutti in quanto alcuni di essi non pertinenti allo studio in corso [63].

Le dimensioni del campione testato sono di 127 mm x 13 mm x 3.2 mm, per un totale di 3 campioni per materiale prodotti con orientazione XY. La fonte di calore utilizzata per forzare l'innesco proviene da un becco Bunsen alimentato a propano che forma una fiamma con un'altezza di 2 cm. Sul campione vengono tracciate due linee, rispettivamente a 25 mm e 100 mm da un'estremità del provino. La prova eseguita, facente parte di questa raccolta, è l'Horizontal Burning. Questo test consiste nel collocamento del campione all'interno di un supporto come quello riportato in figura 3.15. Il provino viene mantenuto orizzontale e inclinato di 45° per facilitare la determinazione dell'avanzamento della fiamma durante la combustione. Il sistema descritto è a sua volta chiuso in una camera con condizioni di areazione standard e sicure per la salute degli operatori, riportata in figura 3.16. Questa cella ha infatti un collettore per i fumi prodotti che vengono purificati da appositi filtri prima di essere immessi nell'atmosfera [64].

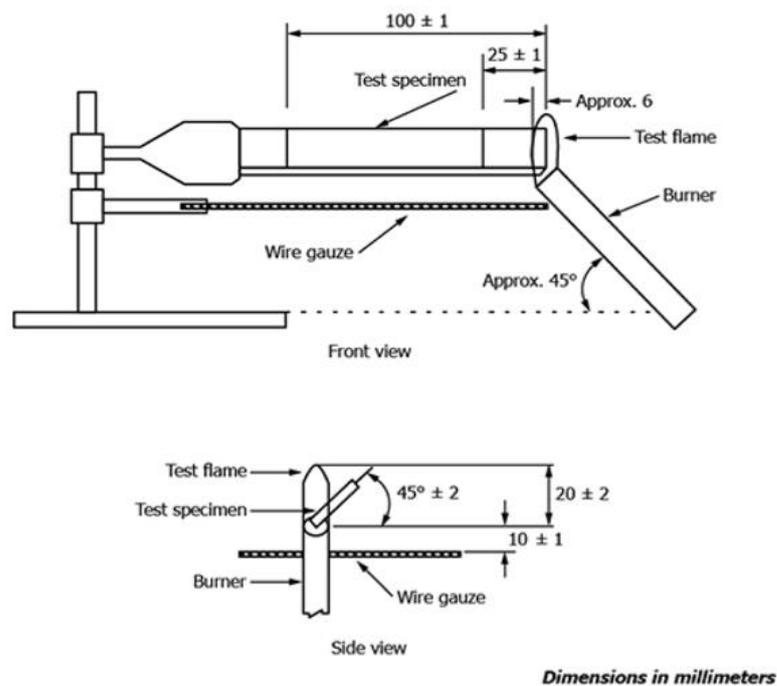


Figura 3.15: Schema del collocamento del campione durante la prova di Horizontal Burning.

L'esecuzione del test inizia con l'applicazione della fiamma all'estremità libera del provino per 30 secondi con lo scopo di causarne l'innesco. Allo scadere del tempo si rimuove la fiamma e si osserva il suo avanzamento sul campione. Si fa partire il cronometro quando il fuoco supera la prima linea e lo si arresta nel caso in cui la fiamma si spenga in modo autonomo o raggiunga la seconda linea.

Il tempo così ottenuto si introduce nella formula (3.8) per calcolare la velocità di combustione del materiale.

$$v = \frac{60 * L}{t} \quad (3.8)$$

in cui v è la velocità di avanzamento [mm/min], L è la lunghezza del tratto utile di combustione [mm] e t è il tempo espresso in secondi.

Se il risultato eccede i 40 mm/min il materiale ha fallito la prova. Se invece la velocità ottenuta è inferiore la prova è passata. Deve inoltre essere specificato nel report del test se la fiamma si arresta in maniera automatica. I risultati ottenuti sono semplicemente confrontabili tra loro e la normativa non dà specifiche indicazioni nel caso in cui la combustione del polimero causi il distacco di parti infuocate del campione. Questo fatto è importante in una ipotetica applicazione reali poiché queste porzioni infuocate potrebbero innescare l'incendio di materiali sottostanti.



Figura 3.16: Camera standard all'interno della quale sono state svolte le prove UL-94.

3.9.2 Cono calorimetro

L'analisi del cono calorimetro prende il nome dalla forma della resistenza che riscalda il campione. In questo caso i campioni testati sono stati 3 per ciascun materiale come specificato dalla norma ASTM 5660, le cui dimensioni sono 100 mm x 100 mm x 3.2 mm sempre in direzione XY [65, 66]. Lo spessore di 3.2 mm è stato scelto, in quanto consentito dallo standard. Questo parametro è stato determinato in base all'applicazione finale in modo da consentire una simulazione più vicina possibile alla realtà.

Il campione viene pesato e successivamente posizionato su un foglio di alluminio e adagiato su un supporto refrattario, in modo che l'esecuzione della prova non costituisca alcun pericolo. Il calore radiante sulla superficie superiore ha una potenza pari a 35 KW / m² ed è generato dalla resistenza tronco conica. Una volta che il riscaldamento per effetto joule viene attuato si accende lo scintillatore, componente che forma un arco elettrico continuo nello spazio tra il cono e il campione. Il riscaldamento per irradiazione viene mantenuto sino a che, a seguito della degradazione del polimero, i gas prodotti non hanno la composizione chimica tale da permettere l'inizio della combustione innescata dallo scintillatore. L'intero strumento è visibile in figura 3.17.

Una volta che la fiamma si sviluppa l'innescò viene rimosso ma la resistenza continua comunque a riscaldare il campione. Il test termina quando non è più presente il combustibile,

cioè quando il polimero non ha più costituenti che possano alimentare la fiamma. Il campione è successivamente fatto raffreddare in modo da poterne misurare il peso senza alcun rischio. Da questo dato è possibile calcolare la percentuale di materiale residuo dopo la combustione.

Una parte fondamentale dello strumento sono i sensori che misurano la presenza di CO e CO₂ durante la combustione. Infatti, in relazione alla composizione dell'aria dell'ambiente in cui vengono svolte le analisi, essi sono in grado di fornire indicazioni sul calore sviluppato dalla fiamma che sta consumando il materiale.



Figura 3.17: Cono calorimetro usato per l'esecuzione dei test.

I dati ottenibili da questa prova sono molteplici, quelli di maggiore rilevanza vengono riassunti nell'elenco seguente [67]:

- HRR (Heat Release Rate): è la velocità di rilascio del calore da quando avviene l'innesco. La curva del calore misurato in funzione del tempo, dopo aver superato il massimo (pkHRR, massimo matematico) diminuirà sino allo spegnimento.
- THR (Total Heat Release): è il calore totale rilasciato durante la combustione rispetto al tempo in cui viene misurato. Segue tipicamente un andamento sigmoidale partendo da calore nullo. A livello analitico questo dato è ottenuto dall'integrazione del grafico dell'HRR.
- TSR (Total Smoke Release): è il quantitativo totale di fumi rilasciato durante la combustione.
- SEA (Specific Extinction Area): è il rapporto tra i fumi prodotti e la massa del campione, dato che risulta particolarmente importante nel caso in cui la visibilità debba rimanere

elevata. Durante un incendio infatti, può essere utile per la fuga o il salvataggio di vite umane mantenere un ridotto valore di questo parametro.

- CO e CO₂ dati che permettono di comprendere lo sviluppo di queste due molecole durante la combustione. La loro quantità può essere inserita in un grafico come funzione del tempo oppure può essere fornito solamente il loro quantitativo totale.
- m (massa residua): è il peso del campione che resta una volta che la combustione giunge spontaneamente a estinzione.

Come si evince dall'elenco, le informazioni date da questa prova sono molteplici e permettono di comprendere il comportamento alla fiamma del materiale da diversi punti di vista. I dati ottenuti dalla prova al cono colorimetrico sono stati incrociati con quelli dell'horizontal burning in modo da effettuare delle osservazioni globali sul comportamento alla fiamma dei materiali.

3.10 Test invecchiamento termico

Le analisi di invecchiamento termico sono state condotte all'interno di celle climatiche. Queste camere hanno dimensioni tali da contenere una vettura intera e sono in grado di far variare la temperatura da un minimo di -40 °C sino ad un massimo di 120 °C. Il loro scopo è quello di verificare il comportamento dell'intero veicolo, componenti interni ed esterni sottoponendoli a temperature estreme o a cambiamenti ciclici di condizioni termiche con differente velocità.

Le modalità delle analisi effettuate non hanno seguito specifiche normative, ma è stato creato un apposito test per verificare il mantenimento delle dimensioni geometriche e delle caratteristiche meccaniche dei componenti. La conservazione del design deve essere infatti rispettata affinché i particolari montati all'interno della vettura non subiscano deformazioni tali da condurli a rottura. Invece, il mantenimento delle proprietà meccaniche serve a verificare che non si instaurino degradazioni termiche nelle strutture dei polimeri, in modo tale da garantire sempre le medesime caratteristiche meccaniche. Questa seconda analisi è importante in quanto è necessaria ad assicurare che il comportamento del componente, in caso di impatto, sia sempre lo stesso.

La prova, il cui risultato è vincolante per la determinazione del materiale da impiegare in produzione, è stata condotta su componenti con geometrie differenti. Tale scelta è dovuta agli ottimi risultati riscontrati testando l'Ultem e il nylon 12 caricato con fibre di carbonio. Attraverso questi materiali sono stati prodotti i particolari interi con l'intento di verificare che questi ultimi fossero in grado di mantenere le loro proprietà.

I modelli in scala per ciascun materiale sono 3, stampati sempre in base al tempo minimo necessario alla loro produzione. Ciascun prototipo è stato scansionato per ottenerne le misure. Successivamente sono stati introdotti tutti nella cella climatica per l'inizio del ciclo e al termine di ciascuna fase un modello è stato rimosso per essere misurato. Lo scopo di tale analisi è la verifica di eventuali cambiamenti geometrici dovuti alla fase subita.

I campioni da sottoporre a test a flessione invece sono stati 16 per ciascun materiale, tutti prodotti in direzione YZ, in quanto è quella che possiede le prestazioni più elevate. Le geometrie con cui sono stati prodotti sono le medesime specificate nella normativa ASTM D790 relativa ai test a flessione. Come riportato in tabella 3.9, 4 campioni hanno subito l'intero ciclo, 4 il primo step, 4 il secondo e i 4 rimanenti solamente l'ultima fase. La scelta di questa suddivisione permette la determinazione, e il seguente confronto, dell'impatto che ciascuno

stadio di invecchiamento ha sulle proprietà del materiale in aggiunta all'analisi dell'effetto complessivo della prova. In ogni caso, prima di essere sottoposti al test a flessione tutti i campioni sono stati condizionati per 12 ore a 80 gradi Celsius in assenza di umidità relativa, come fatto per le altre prove meccaniche.

Tabella 3.9: Tabella riepilogativa della suddivisione dei campioni sottoposti a test di flessione.

| | | |
|------------------------------|----------|----------|
| Warm storage | A | B |
| Cyclic climate change | A | C |
| Cataplasma | A | D |

I particolari stampati sono stati introdotti all'interno della cella climatica egualmente distanziati e appoggiati al piano del carrello nelle medesime condizioni come raffigurato nelle immagini riportate in figura 3.18.



Figura 3.18: Collocamento dei particolari all'interno della cella climatica.

Il ciclo a cui sono stati sottoposti i particolari è stato il seguente:

1. *“Warm storage”*: consiste nel mantenimento dei campioni ad una temperatura di 100 °C e assenza di umidità relativa per 7 giorni (168 ore). Lo scopo di questa prima fase è la verifica di mantenimento delle geometrie e delle performance dopo un lungo periodo ad elevate temperature.
2. *“Cyclic climate change”*: i particolari vengono mantenuti all'interno della cella climatica con la temperatura in costante oscillazione periodica tra -40 °C e +90 °C, con una velocità di cambiamento di temperatura pari a 1 °C/min come mostrato nel grafico riportato in figura 3.19. una volta raggiunto il massimo o il minimo, la temperatura viene mantenuta per 4 ore. Per questa fase anche l'umidità viene controllata e raggiunge l'85% alla temperatura massima. L'intera fase ha una durata complessiva di 10 cicli corrispondenti a 120 ore. Lo scopo di questo step è quello di verificare che i materiali in osservazione resistano a queste condizioni senza innescare degradazioni idrolitiche o arrivino a rottura a causa di infiltrazioni e successivi congelamenti di acqua nei campioni.

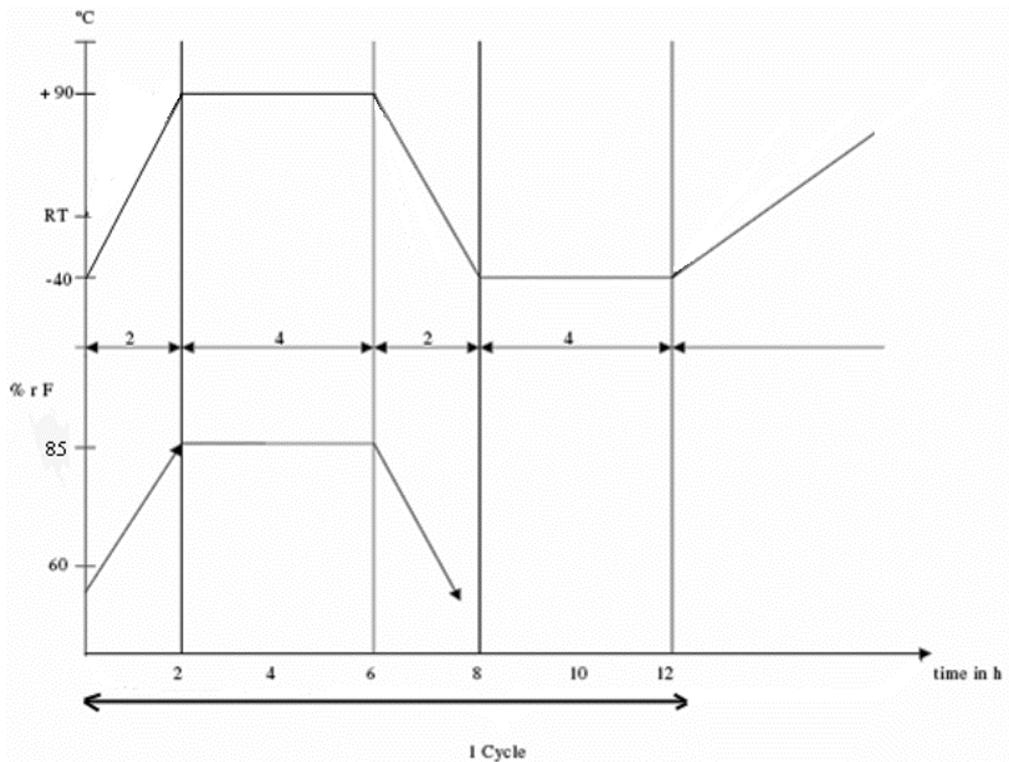


Figura 3.19: Grafico di variazione di temperatura e umidità relativa in funzione del tempo all'interno della cella climatica.

3. "Cataplasma": I campioni sono sottoposti a $+70 \pm 2^\circ\text{C}$ con 0% di Umidità relativa per 7 giorni e successivamente, attraverso un repentino cambio di camera, sono soggetti ad una temperatura di $-20 \pm 2^\circ\text{C}$ per 24 ore in modo che il materiale raggiunga l'equilibrio termico con la camera. Questa fase ha la funzione di verificare che i materiali siano in grado di sopportare elevati shock termici senza subire danneggiamenti.

Tutte queste fasi sono state progettate in modo che i componenti in un ipotetico impiego reale riescano a resistere anche a condizioni estreme. Questa scelta è stata fatta poiché le vetture progettate dall'azienda possono essere modelli destinati all'uso competitivo, macchine di lusso o fuoristrada con impiego nelle zone più impervie del mondo.

4 Analisi e discussione dei risultati

4.1 Misure e caratteristiche dimensionali

Le misure dimensionali sono state eseguite su tutti i provini prodotti per le analisi meccaniche. I risultati ottenuti sui campioni destinati a essere sottoposti a prove a flessione sono riportati in figura 4.1, mentre le dimensioni impostate in fase di progettazione del campione stesso sono mostrate nell'immagine 4.2. Nella 4.1 si nota come nella direzione perpendicolare al piano di crescita si osservino i maggiori discostamenti dimensionali. La causa di tali misure è

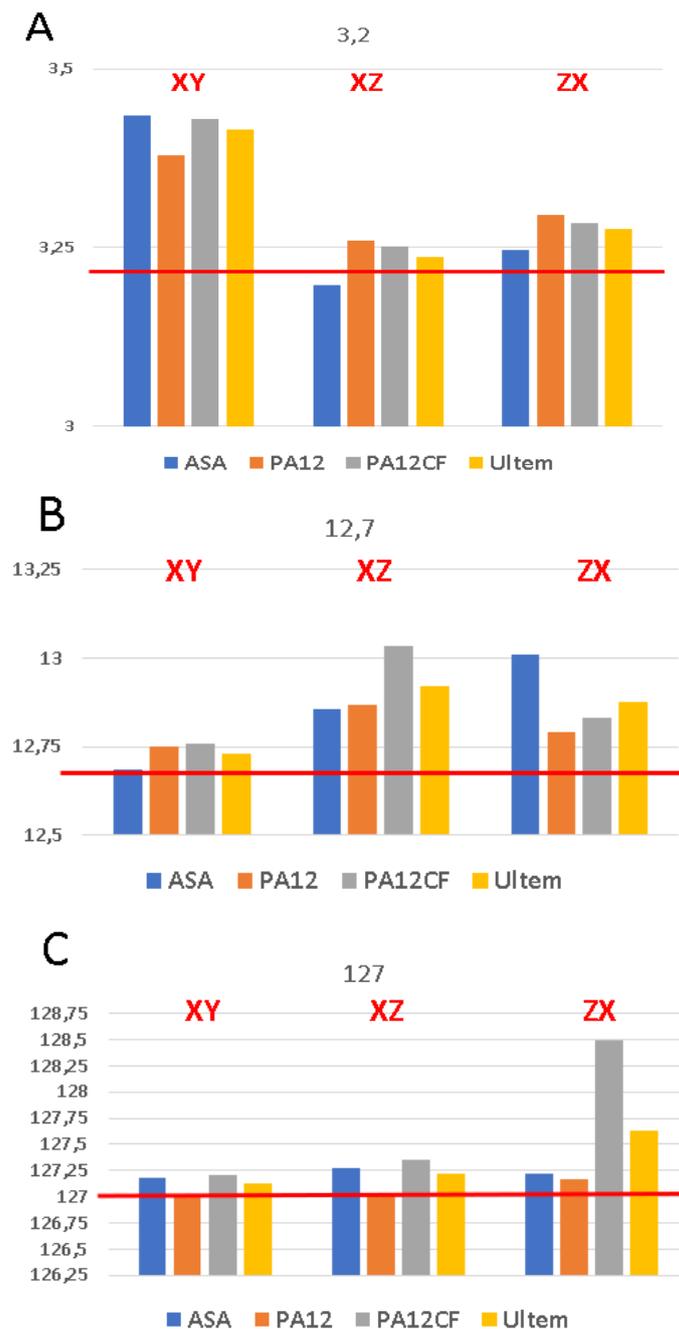


Figura 4.1: Grafici a colonne raffiguranti il confronto dimensionale tra i materiali utilizzati.

dovuta all'arrotondamento per eccesso svolto dal software di slicing. Infatti, le dimensioni non eccedono, nella maggioranza dei casi, l'altezza di un singolo spessore. Si può osservare che, con l'aumentare delle dimensioni parallele all'asse Z gli errori crescano. Infatti, i campioni ZX di PA12CF lungo il loro asse principale hanno dimensioni che eccedono quelle teoriche di circa 1 millimetro: una possibile causa potrebbe essere riconducibile a un'impresione di pochi millesimi nella valutazione del layer nella fase di settaggio che, moltiplicata per il numero di spessori necessari alla realizzazione del componente, conduce necessariamente ad una dimensione misurata molto più grande, specialmente nei casi in cui il numero di layers è elevato. Basti pensare che sono necessari 500 layer da 254 μm ciascuno per ottenere 127 mm per la realizzazione di campioni con orientazione ZX. Un errore di +0.003 mm per singolo strato conduce ad un eccesso di 1.5 mm. Tale misurazione è stata ottenuta sperimentalmente e verrà descritta nel capitolo inerente alle misurazioni con microscopio ottico. In applicazioni reali, tali dimensioni nel piano perpendicolare a quello di stampa sono raggiunte raramente.

Il filamento che stampa particolari producendo errori maggiori è il PA12 caricato con fibre di carbonio. Essendo un materiale composito introduce delle ulteriori difficoltà nel calcolo del ritiro volumetrico in seguito all'abbassamento della temperatura e del settaggio dei parametri di funzionamento. Questa potrebbe essere un'altra causa della dimensione maggiore di 1.5 mm rispetto al file CAD. Tuttavia, dal grafico C (figura 4.1), si nota come ZX sia la direzione in cui gli errori hanno entità maggiore.

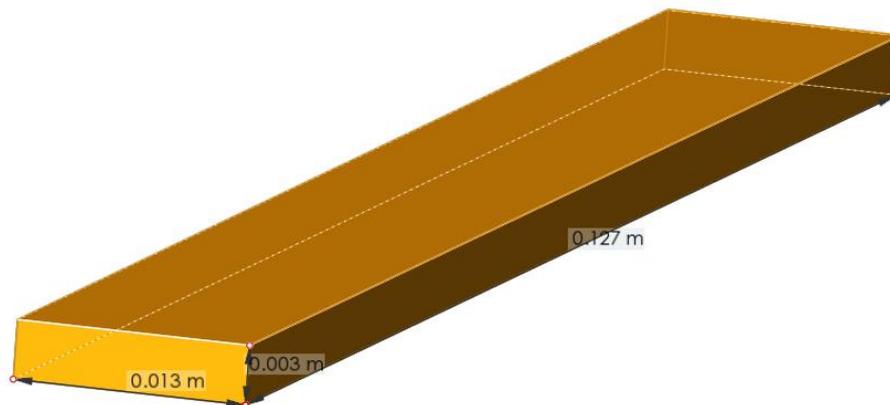


Figura 4.2: Dimensioni campione per prova a flessione.

Come evidenziato dai diagrammi (Figura 4.1) la maggior parte delle misurazioni rientra all'interno delle tolleranze dichiarate delle schede tecniche di ciascuna macchina, che sono pari a 0.254 mm perpendicolarmente al piano di deposizione (spessore del singolo layer) e di 0.09 mm nelle altre dimensioni [15]. Fa eccezione il diagramma B in cui si nota la colonna ZX dell'ASA particolarmente più alta delle altre. Di elevata qualità risultano essere i campioni di PA12, che non presenta dimensioni fuori quota indipendentemente dalla direzione di stampa considerata.

Sono stati ottenuti risultati molto simili dalla misura dei campioni da sottoporre a trazione. Il totale dei campioni misurati è dunque di 120, con deviazioni standard delle misure inferiori a 0.2; questo permette di affermare che i dati sono consistenti, riproducibili e rientranti nelle

quote dichiarate dal produttore della stampante. Inoltre, il medesimo studio con risultati complessivamente analoghi è descritto nell'articolo di Tanoto et al. nel quale, pur essendo utilizzata una differente stampante, sono riportati risultati comparabili a quelli osservati sperimentalmente in questo lavoro di tesi [68].

4.1.1 Dimensione prototipi

Le misure su pezzi con matematiche simili a particolari che dovrebbero essere montati in vettura sono state effettuate attraverso l'uso di uno scanner 3D. Tre campioni per ciascun materiale, unici campioni prodotti tramite la Fortus 900, sono stati misurati in modo che si potessero verificare eventuali errori ripetuti a seguito della loro produzione. Come già anticipato, l'Ultem è stato usato per produrre 3 prototipi differenti dato che i risultati ottenuti con questo polimero sono stati particolarmente positivi; si è quindi voluto effettuare un test su componenti il più possibile simili a quelli previsti per un'applicazione reale. Con ASA, PA12 e PA12CF sono stati stampati particolari, o parte di essi, con dimensioni analoghe, ma ridotte rispetto a quelli prodotti usando l'Ultem, per permetterne il confronto e allo stesso modo risparmiare materiale e tempo.

Le immagini riportate in seguito sono ottenute dal confronto tra le dimensioni del file CAD e quelle ottenute dal processo di stampa con i materiali in studio. L'orientazione di produzione è stata scelta in base al minor tempo impiegato dalla macchina per ottenere il pezzo. Questo vincolo corrisponde con l'orientazione di crescita dei particolari con le superfici, che dovrebbero essere a vista una volta assemblate, rivolte verso il piano XY. Di conseguenza durante la loro produzione tali superfici risultano a contatto con il materiale di supporto.

Le immagini che verranno riportate provengono direttamente dai report di confronto tra le misure dei file CAD e quelle dei pezzi reali. Pertanto, dalla loro differenza, si otterranno misure positive, ove vi sia materiale in eccesso nel particolare, e negative, dove invece vi è una mancanza di materiale. Nelle figure riportate alcuni bordi risulteranno essere frastagliati a causa delle approssimazioni di matching eseguite dal software; queste avranno comunque una tolleranza di misura nell'ordine di grandezza del centesimo di millimetro.

In figura 4.3 sono riportati i risultati ottenuti per i 3 campioni stampati in ASA. Si nota che la minima variazione di misura è omogenea sulla superficie e rientra nelle tolleranze dimensionali dichiarate. Gli oggetti stampati risultano essere molto precisi in ripetibilità ed è possibile notare come le analisi descritte nel capitolo precedente trovino conferma, infatti tali misure coincidono con quelle del file di partenza.

In questo caso le tolleranze dichiarate nella scheda tecnica della stampante risultano essere soddisfatte. Tali valori infatti sono inferiori al decimo di millimetro e solamente due indici mostrano valori superiori. Paradossalmente per queste stampanti pare essere più ostica la produzione di geometrie semplici che complesse. Ancora una volta si evidenzia come la complessità di design sia la caratteristica che deve essere maggiormente sfruttata da questa tecnologia produttiva. Infatti, anche nel caso dell'Ultem 9085 riportati in immagine 4.4, sebbene abbiano le geometrie più complesse in analisi, non mostrano alcun difetto dimensionale di particolare rilevanza.

Tuttavia, dalle scansioni dell'Ultem, si nota che i prodotti di stampa hanno una precisione dimensionale leggermente inferiore rispetto a quella osservata nel caso di campioni prodotti

con l'ASA. Poiché le misure sono, in un numero cospicuo di casi, maggiori a quelle riscontrate nelle scansioni del polimero precedente.

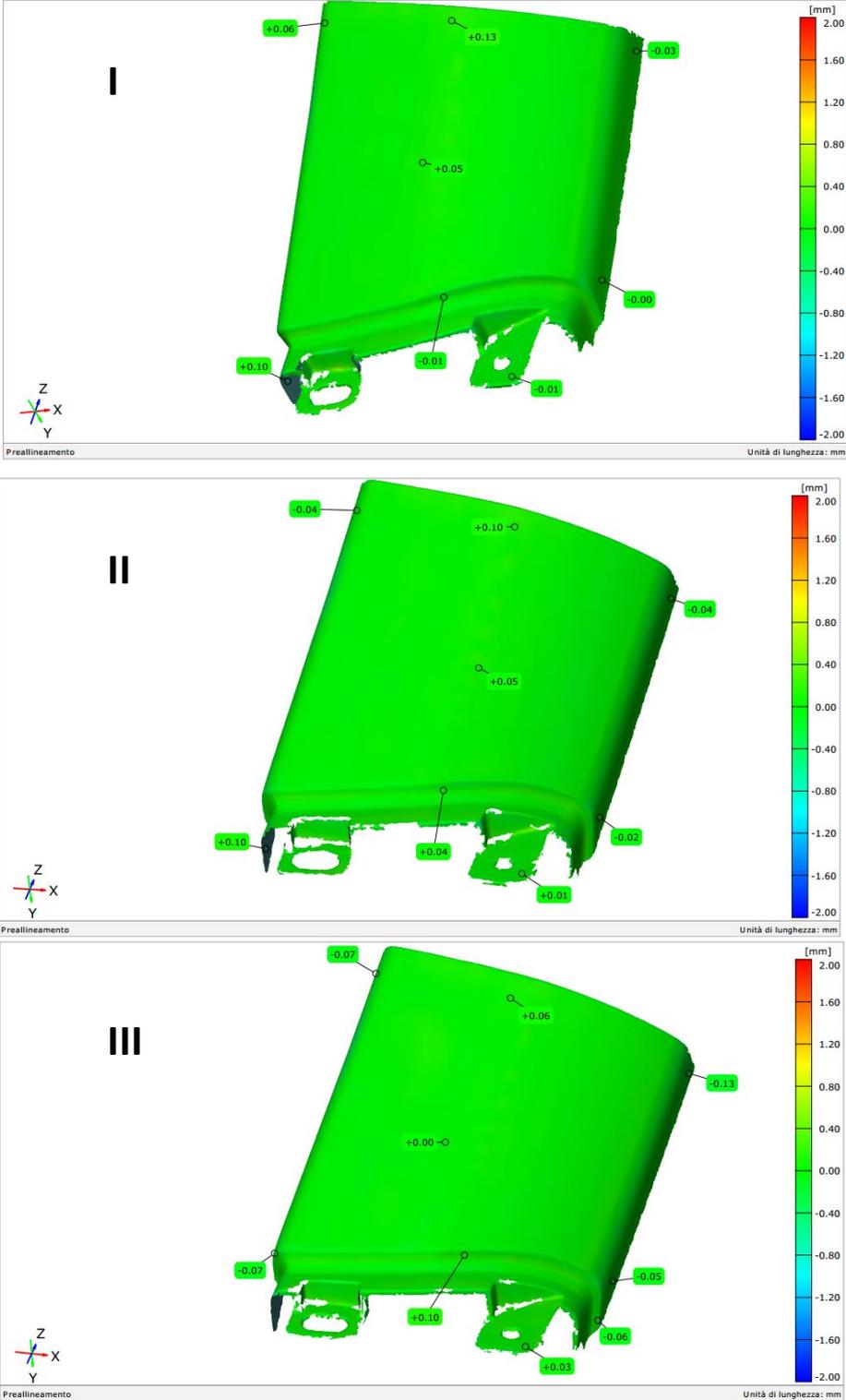


Figura 4.3: Particolari stampati in ASA, porzioni di compri-montante B.

La figura 4.4 mostra le misurazioni eseguite sui particolari in Ultem 9085; tutti i particolari hanno dimensioni rientranti nelle tolleranze dichiarate con l'eccezione di pochi punti. Nel

primo riquadro è riportato un tunnel centrale, nel II un compri-montante A e nel III un compri-montante B. Nell'immagine 4.4 I si ha l'eccesso massimo di materiale riscontrato, pari a 0.51 mm. A differenza del materiale precedente in cui si notava una sola colorazione priva di sfumature, in questo caso si iniziano ad intravedere delle variazioni di colore tendenti al giallo

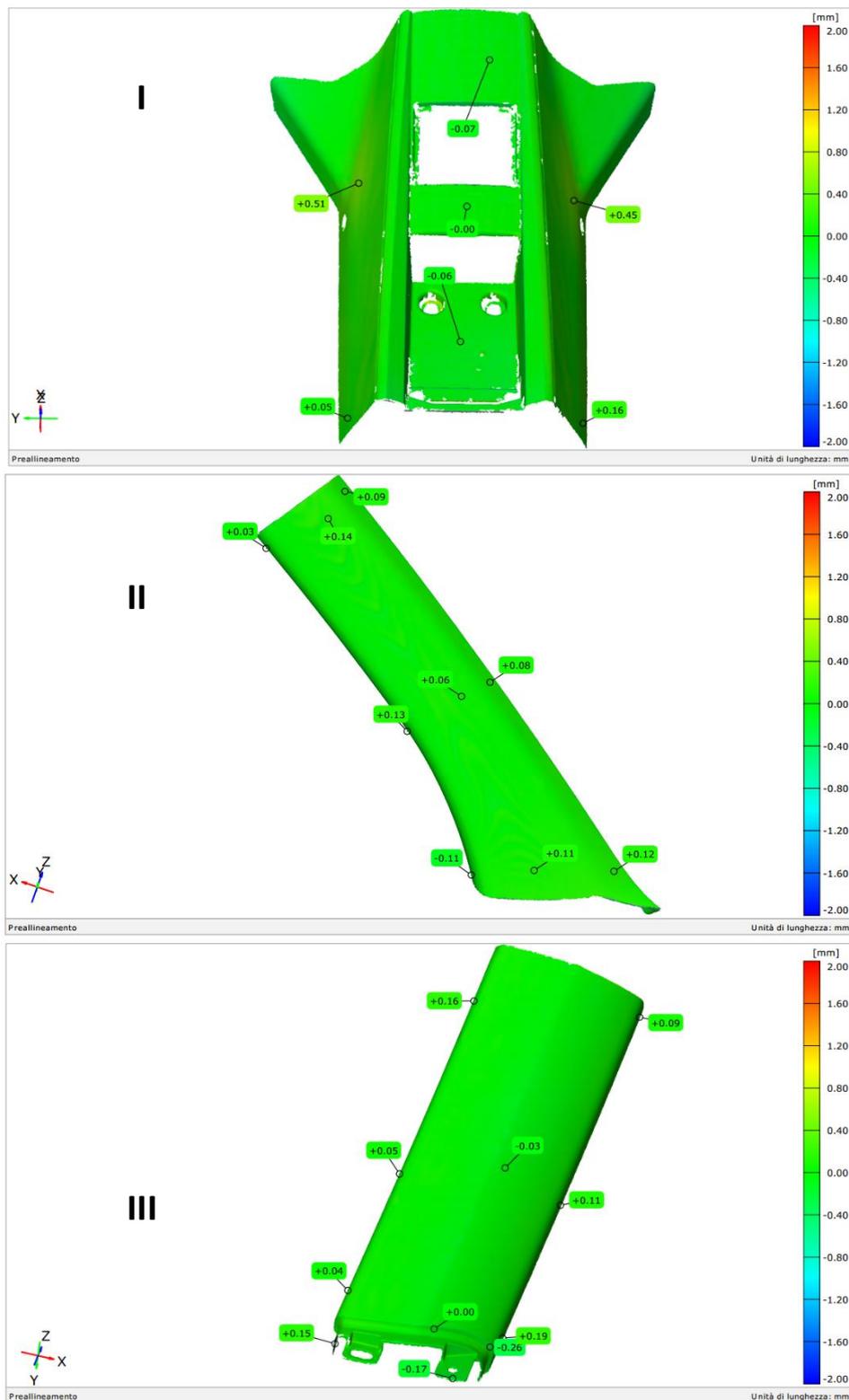


Figura 4.4: Particolari stampati in Ultem: I) tunnel centrale, II) copri-montante A, III) copri-montante B.

nelle zone citate. Dall'immagine 4.4 III si nota maggiormente come gli afferraggi mostrino un maggiore scostamento dimensionale se confrontati con quelli riportati nella figura precedente.

La poliammide 12 mostra invece un particolare difettoso, riportato in immagine 4.5 II; fortunatamente l'entità di tale imperfezione non arriva a coinvolgere i fori di montaggio o le

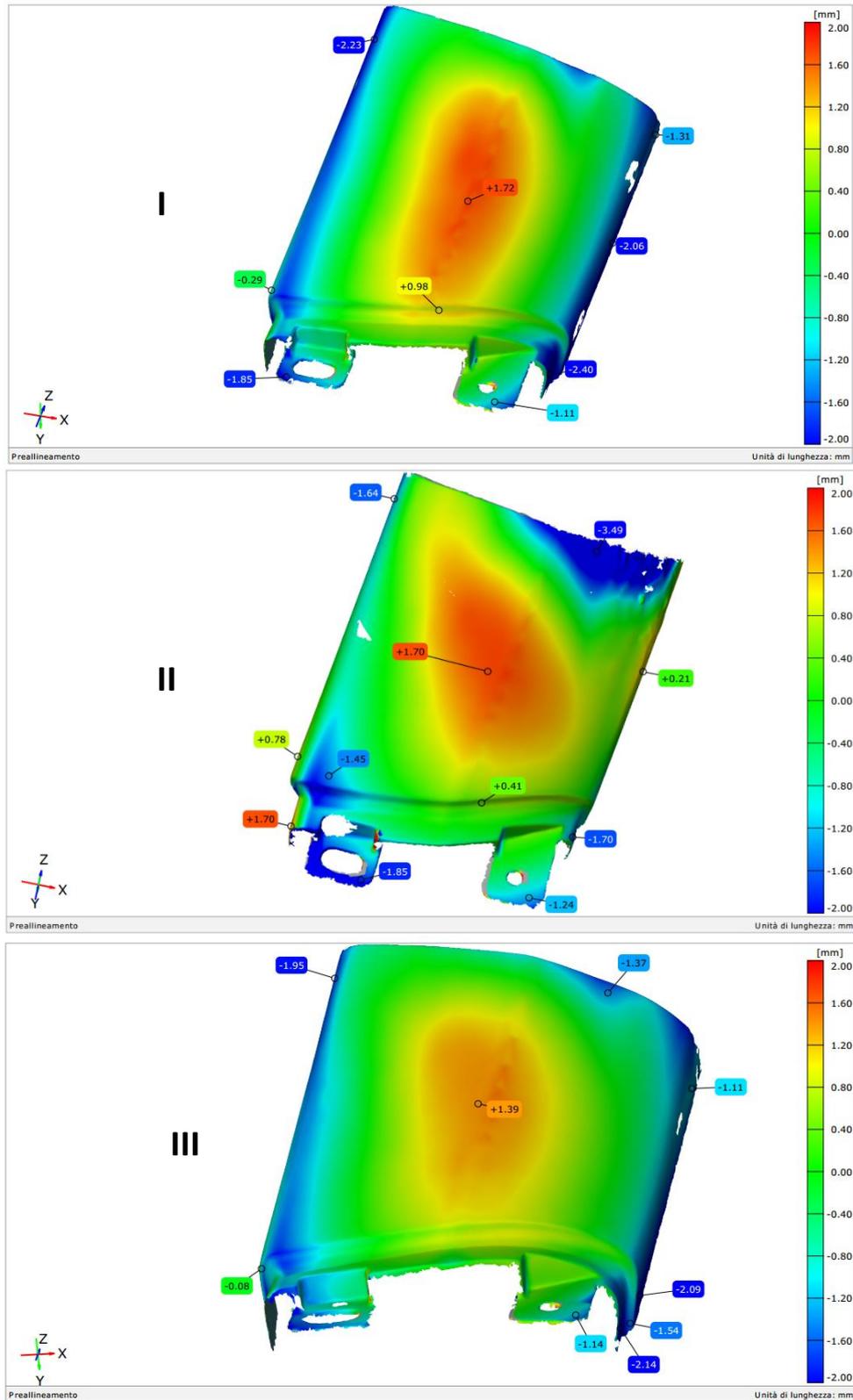


Figura 4.5: Particolari stampati in PA12, porzioni di compri-montante B.

aree laterali, motivo per cui si è deciso di sottoporlo comunque ad invecchiamento. Si può notare che la difettosità sia presente con valori ed area molto inferiori anche negli altri 2 campioni (Figura 4,5 I e III).

Complessivamente la variazione dimensionale osservata è graduale: essa infatti passa da un lieve eccesso di materiale al centro ad una mancanza nelle zone laterali. Questa caratteristica

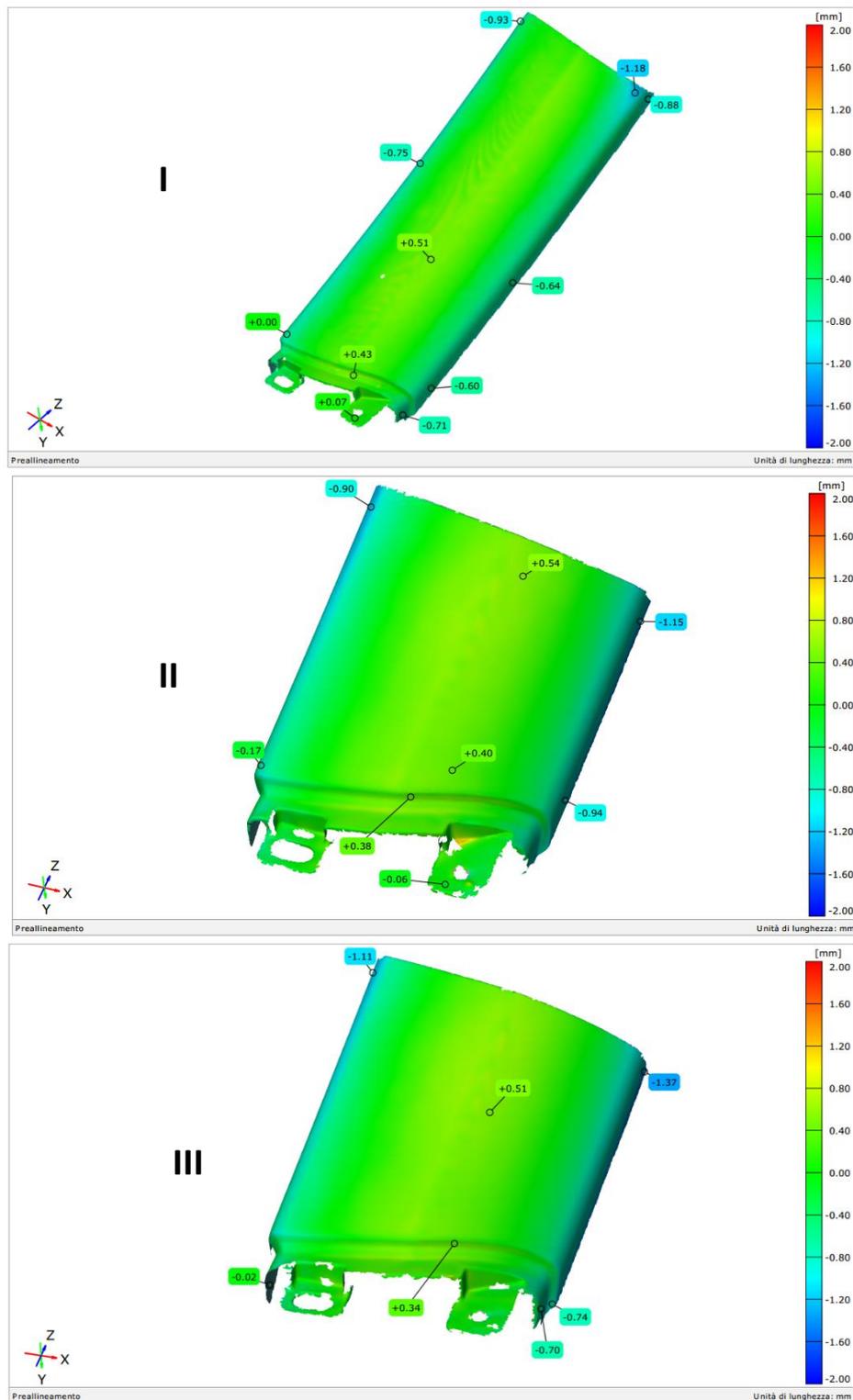


Figura 4.6: Particolari stampati in PA12CF, compri-montante B (A) e sue porzioni (B e C).

permettere di ipotizzare che all'interno dei campioni vi possano essere degli stress residui che forzano, considerata l'orientazione in macchina, l'acquisizione di una geometria "chiusa". In seguito di queste osservazioni si comprende facilmente che i prototipi stampati con Nylon 12 siano i peggiori prodotti, con errori dimensionali che superano i 2 mm e quindi superiori ai limiti dichiarati da Stratasys.

L'errore di deposizione nella parte superiore del particolare non è più presente nei campioni prodotti con PA12 caricato fibre di carbonio riportati in figura 4.6. In quest'ultimo caso la variazione dimensionale è sempre graduale e riproducibile rispetto all'asse di simmetria del particolare. Permane comunque la mancanza di materiale nelle aree laterali rispetto alla zona centrale del copri-montante. È interessante notare come nelle zone di accoppiamento entrambe le sporgenze sono totalmente in misura per tutti i particolari investigati.

In tutti e tre i prototipi si notano le medesime dimensioni, simbolo di ripetibilità. Si nota infatti che le aree azzurre sono posizionate nelle stesse zone laterali riscontrate nei campioni stampati in PA12.

Complessivamente le dimensioni descritte rientrano all'interno dei range di tolleranza dichiarati dal produttore fatta eccezione per la poliammide priva di rinforzante. Paradossalmente i risultati migliori sono ottenuti per le geometrie più complesse se messi in relazione a quelli misurati con il calibro (eccezione fatta per il PA12). Le misure risultano essere inferiori agli errori massimi consentiti per particolari analoghi che vengono comunemente assemblati all'interno della vettura. In aggiunta a questi rilevamenti devono essere considerate le operazioni di finitura superficiali che possono ridurre o aumentare le dimensioni a seconda della specifica finitura effettuata.

4.2 Densità

Le densità ottenute tramite gli strumenti e le metodologie descritte nel capitolo 5.3 sono state eseguite su porzioni di provini stampati e sui filamenti nelle condizioni originali.

Attraverso il peso specifico dei polimeri, noto tramite le schede tecniche di ciascun materiale messe a disposizione della stessa casa produttrice, è stato possibile calcolare la percentuale di porosità dei materiali stampati. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 4.1 e la densità nella 4.2.

Tabella 4.1: Riassunto delle percentuali di porosità presenti all'interno dei campioni stampati.

| Porosità % | Ultem | PA12CF | PA12 | ASA |
|------------|-------|--------|------|------|
| XY | 3,96 | 3,03 | 2,90 | 5,30 |
| XZ | 2,69 | 3,49 | 2,57 | 3,13 |
| ZX | 2,04 | 4,45 | 2,53 | 3,13 |

Tabella 4.2: Densità dei filamenti.

| Densità [g/cm ³] | Ultem | PA12CF | PA12 | ASA |
|------------------------------|-------|--------|------|------|
| filamento | 1,29 | 1,19 | 1,01 | 1,08 |

Dai risultati della tabella 4.1 si può concludere che i polimeri prodotti con stampanti Stratasys hanno porosità con valori decrescenti nelle direzioni XY, XZ e ZX. Relazionando questi risultati con le aree sul piano XY coinvolte nella realizzazione dei diversi strati dei componenti, si comprende che: l'area sul piano di deposizione e la porosità sono proporzionali. Infatti, quanto maggiore è l'area sul piano di deposizione, tanto maggiore sarà la porosità del manufatto prodotto. Questo ha come conseguenza l'abbassamento delle proprietà meccaniche finali del materiale. Attraverso questa osservazione sarà possibile comprendere maggiormente le caratteristiche meccaniche ottenute [69]. I dati ottenuti sperimentalmente sono comparabili con quelli ottenuti da Wang et al. [70].

Il nylon 12 caricato fibre di carbonio fa eccezione; infatti la porosità mostra un andamento decrescente per campioni con orientazione ZX, XZ e XY, che risulta inverso al precedente. In questo caso non vale la relazione sopra descritta a causa della delle fibre di carbonio: queste permettono di ottenere delle qualità di finitura superficiale maggiore, ma introducono nel filamento una maggiore percentuale di pori, motivo per cui la densità finale è equiparabile a quella degli altri polimeri studiati [71]. La migliore qualità superficiale, a parità di parametri di processo, è osservabile anche in seguito ad analisi visiva dei campioni: la figura 4.7 evidenzia chiaramente che la PA12 caricata fibre di carbonio appare più denso rispetto al provino realizzando con il medesimo polimero non caricato; le medesime osservazioni sono possibili dal confronto con gli altri polimeri oggetto di studio [72].



Figura 4.7: Direzioni misura resistenza.

Le analisi sui filamenti non processati, in tabella 4.2, permettono di confermare le densità riportate nelle rispettive schede tecniche. Inoltre, i risultati riportati nelle tabelle 4.1 e 4.2 inerenti all'Ultem sono compatibili con quelli riportati da Chuang et al. [73] il quale determina la densità, oltre che dei filamenti vergini, di parti di filo estruso. Quest'ultima analisi permette di confermare che il processo estrusivo conduce l'Ultem a modificare il suo peso specifico aumentandolo sino a 1.46 g/cm^3 .

4.3 Conducibilità

La conducibilità è stata misurata lungo due direzioni differenti per ciascuna orientazione di stampa e per ciascun materiale, come mostrano le frecce denominate a e b in figura 4.8. Come ipotizzabile, i polimeri privi di una fase rafforzante hanno mostrato una resistenza maggiore alla massima soglia misurabile dallo strumento ($10^8 \Omega$) in entrambe le direzioni, il che conferma la loro natura isolante.

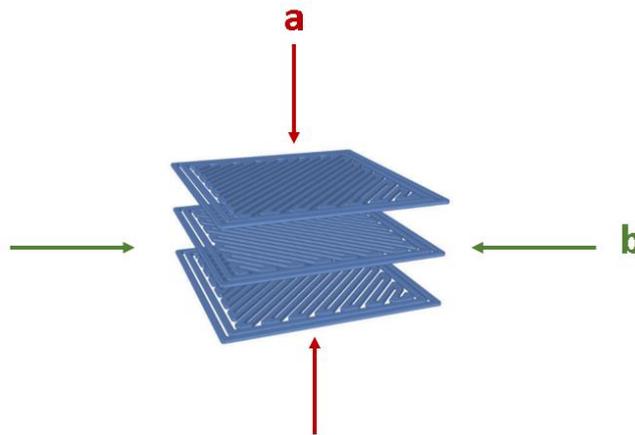


Figura 4.8: Direzioni misura resistenza.

Invece, nel caso della poliammide caricata con fibre di carbonio, sono state ottenute delle resistività dell'ordine di $10^2 \Omega$ per entrambe le direzioni di misura, sia per i campioni condizionati in stufa che per quelli mantenuti per almeno 24 ore alle condizioni ambientali. Lo scopo principale del condizionamento dei polimeri è l'eliminazione dell'umidità relativa presente sulle superfici e all'interno delle porosità. Da questa considerazione, essendo l'umidità conduttiva poiché composta da acqua contenente ioni, ci si aspettava di ottenere risultati di resistività inferiori a quelli dei campioni condizionati. L'esito ottenuto dimostra che l'eventuale percentuale di acqua presente all'interno dei campioni è di volume ridotto, tanto da non influenzare il risultato della prova.

L'unica differenza tra i risultati riguarda il campione ZX nella direzione b, in cui la resistività ottenuta ha un ordine di grandezza maggiore rispetto agli altri risultati. Tuttavia, osservando le schede tecniche, si nota come per questo genere di misure la resistività riscontrata possa oscillare di diversi ordini di grandezza.

4.4 Microscopia

4.4.1 Microstrutture

La microscopia è stata utilizzata prevalentemente per avere maggiori informazioni sulla precisione delle microstrutture ricreate durante il processo di stampa. Quest'analisi infatti, permette di ottenere le dimensioni dei particolari sotto osservazione come mostrato nelle immagini 4.9, 4.10 e 4.11, le quali raffigurano rispettivamente le microstrutture XY, XZ e ZX di campioni stampati in PA12CF.

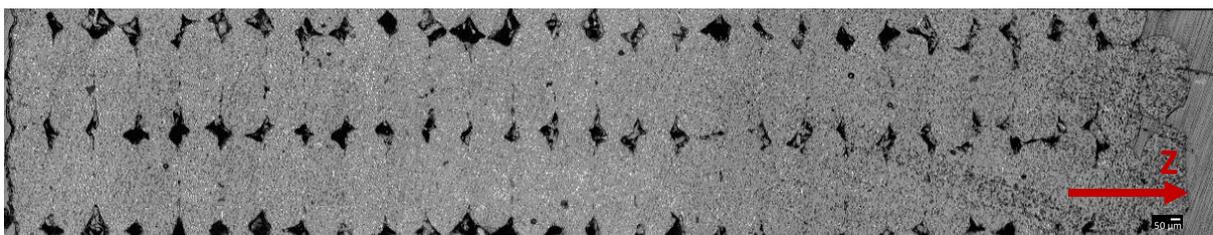


Figura 4.9: Sezione di un provino XY stampato con PA12CF.

La figura 4.9 è ottenuta al microscopio ottico tramite la composizione di molteplici immagini a ingrandimento 50x. Grazie a questa funzione si può osservare la ripetitività della deposizione sia per il collocamento che per la costanza dimensionale della sezione del filamento. La freccia rossa in figura indica il verso di deposizione, lungo l'asse Z.

Le porosità tra le road hanno area di circa $250 \mu\text{m}^2$ e si vede come la ripetitività diminuisca lentamente negli strati a destra dell'immagine. Questa osservazione motiverebbe gli errori dei provini con misura di altezza dal piano di deposizione XY maggiore infatti la maggiore precisione è ottenuta nei primi layers.

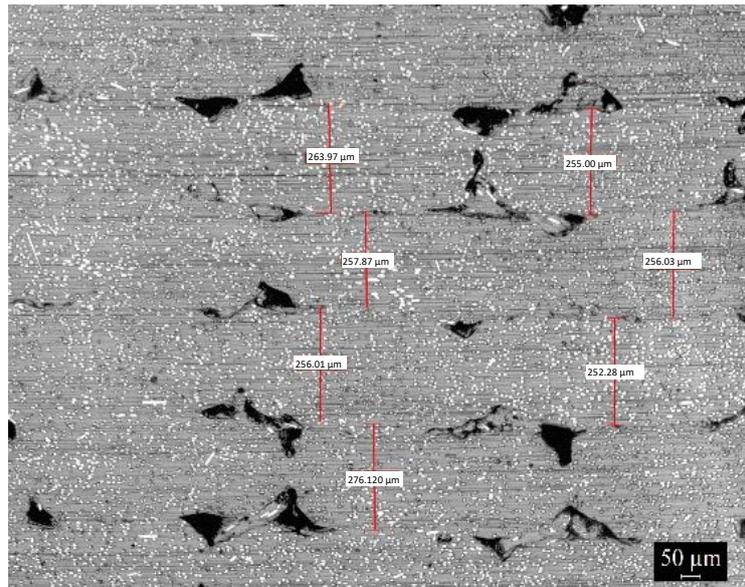


Figura 4.10 Sezione di un provino XZ in PA12CF in cui sono mostrate le misure degli spessori dei layers.

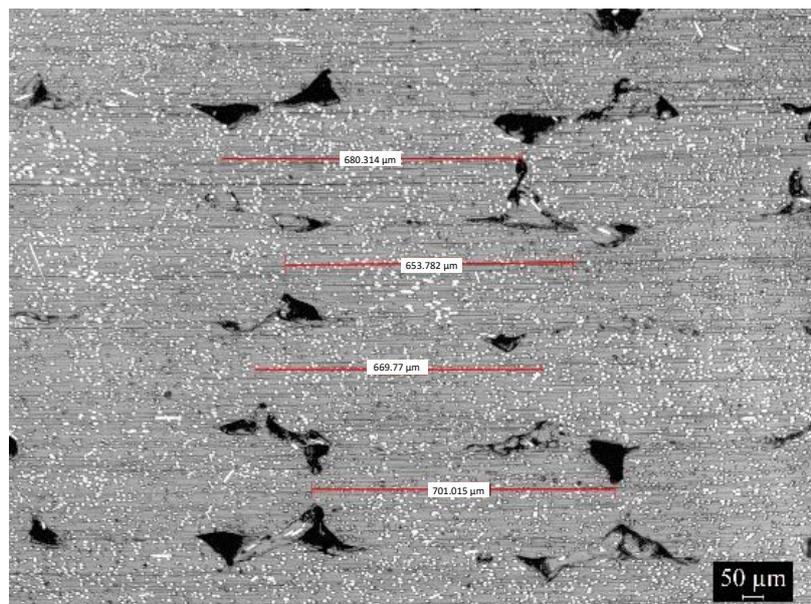


Figura 4.11: Sezione di un provino XZ stampato con PA12CF in cui sono mostrate le misure delle larghezze dei layers.

La sezione ottenibile dall'orientazione XZ è analoga a quelle dell'immagine appena descritta. Pertanto, in figura 4.10 e 4.11 si è preferito mostrare la verifica delle dimensioni delle road depositate per l'orientazione XZ. Tali misurazioni risultano essere comunque corrette anche nelle altre direzioni di stampa. Dalla media di tutte le misure delle orientazioni XY e XZ è stato ottenuto che una singola road ha altezza di 251 μm , 257 μm e spessore di 700 μm e 680 μm rispettivamente per i campioni XY e XZ. Nell'altezza si nota comunque un errore di 0.003 mm che potrebbe condurre ad errori dimensionali come osservato nel primo paragrafo inerente alla misurazione dei campioni. La larghezza invece deve essere calcolata tenendo in considerazione che il raster angle del riempimento è di 45°, applicando la formula 4.1. Considerato questo aspetto si può osservare che la sezione interseca la road formando un triangolo isoscele (avendo gli angoli di base uguali) i cui cateti corrispondono alla larghezza del filamento come dimostrato nello schema sottostante (figura 4.12).

$$r = \frac{d}{\sqrt{2}} \quad (4.1)$$

dove r è la larghezza ortogonale alla road e d è la larghezza misurata a microscopio.

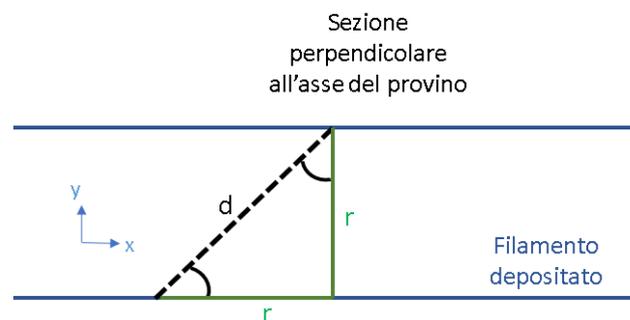


Figura 4.12: Sezione di un provino XZ stampato con PA12CF in cui sono mostrate le misure delle larghezze dei layers.

Sostituendo i dati nelle formule si ottiene 0.494 μm e 0.480 μm che sono risultati paragonabili al 0.508 μm impostato da operatore visto che l'errore percentuale è inferiore al 5%, probabilmente introdotto da un taglio non perfettamente perpendicolare all'asse del campione.

L'immagine 4.13 riporta la sezione di un campione prodotto con orientazione ZX confrontata con lo schema di deposizione del filamento. Si può osservare il percorso effettuato dalla testa di estrusione e l'orientazione delle fibre, le quali si dispongono parallelamente rispetto all'asse del filamento depositato mantenendo questa caratteristica anche nelle zone in cui la direzione cambia per depositare la road successiva.

La figura mostra tutta la sezione del campione, metà osservata a microscopio e la rimanente porzione schematizzata in modo da permettere di comprendere i movimenti della testa di estrusione. In basso a sinistra si vede che le fibre hanno prevalentemente orientamento verticale poiché in quella posizione l'estrusore completa il riempimento. Successivamente il piano di deposizione viene abbassato e dunque le fibre assumono orientazione parallela all'asse Z.

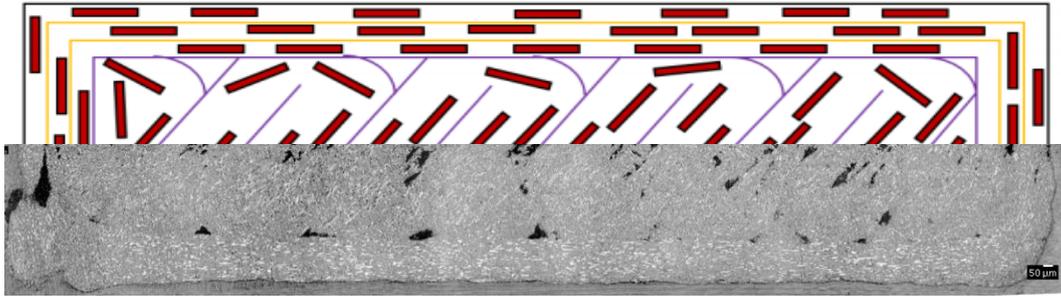


Figura 4.13: Schema della sezione perpendicolare di un provino ZX stampato con PA12CF.

Sono anche osservabili le porosità che si formano in seguito alla deposizione delle roads. Infatti, quasi nessuno dei pori delle immagini precedenti è completamente libero di frammenti di materiale. Questa caratteristica ha origine precedente al taglio infatti se così non fosse durante le fasi di lucidatura e asciugatura dei provini questi detriti verrebbero eliminati. A conferma di ciò sono stati osservati i singoli filamenti e non sono state rilevate porzioni di materiale distaccate dalla sezione del filo da deposizione. Erroneamente si potrebbe anche pensare che le porosità siano continue lungo tutto l'infill: se tale considerazione fosse corretta la porosità sarebbe superiore a quella rilevata. Probabilmente la causa di tale conformazione è da ricercarsi nel processo di raffreddamento durante la stampa.

Come appena affermato, oltre alle microstrutture sono state osservate le sezioni dei singoli filamenti di materiale polimerico con l'obiettivo di investigarne le dimensioni e verificare la presenza di difettosità. Le informazioni relative a ciascun filamento sono riportate in tabella 4.3. Sono state osservate e misurate 5 sezioni per ciascun polimero e i relativi diametri medi sono riportati nella medesima tabella. La deviazione standard maggiore è stata riscontrata per il PA12CF. confrontando questo dato con gli errori dimensionali riportati nel capitolo 4.1 si può concludere che le imprecisioni potrebbero essere dovute anche a questo aspetto. Sicuramente il comportamento reologico di un polimero e di un composito è differente e deve essere tenuto in considerazione sia in fase di compounding che in fase produttiva per il settaggio del processo di stampa. Infatti, evidenti variazioni dimensionali di filamento caricato potrebbero condurre all'otturazione dell'ugello con conseguenti fermi macchina o cattive qualità di stampa.

Tabella 4.3: Riassunto dei diametri medi dei singoli filamenti

| Diametri filamenti | ASA | Ultem | PA12 | PA12CF |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| Media (µm) | 1713,6 | 1770,5 | 1791,8 | 1763,5 |
| Deviazione Standard | 18,3 | 16,0 | 28,6 | 34,2 |

La figura 4.14 mostra la superficie del filamento dell'ASA sul quale sono presenti numerose porosità di diametro 10 µm circa. Infatti, dai dati di densità ottenuti risultava una maggiore porosità per i provini in ASA. Tuttavia, se la densità del filamento aumenta (come testimoniato dall'articolo citato in precedenza scritto da Chuang) si può ipotizzare per analogia che i difetti si riducano dopo il processo. La diminuzione dei pori è causata dall'aumento della temperatura

e dalla conformazione dell'estrusore la cui sezione diminuisce linearmente lungo il suo asse forzando maggiormente l'ingresso del materiale [73].

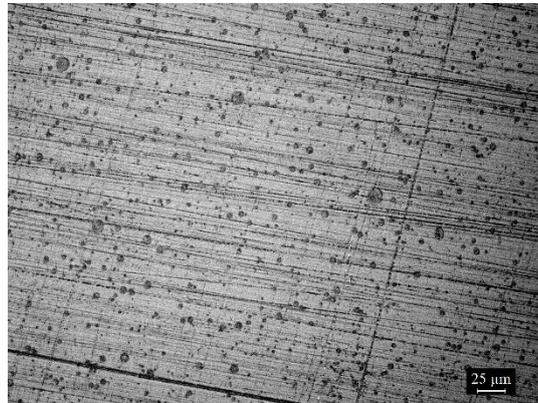


Figura 4.14: Porosità nel filamento di ASA (200x).

4.4.2 Lunghezza fibre

Per analizzare la lunghezza delle fibre è stato degradato parte di un campione ottenuto tramite fabbricazione additiva. La degradazione è avvenuta in un forno in atmosfera inerte in modo da prevenire il deterioramento delle fibre di carbonio. È stata misurata la massa prima e dopo la degradazione in modo da calcolare la frazione in peso delle fibre, che si è rivelata essere uguale al valore di 35% dichiarato nella scheda tecnica. Lo stesso risultato è stato ottenuto al termine della TGA il che conferma l'omogenea dispersione di carica all'interno del filamento come osservato dalle immagini del capitolo.

Attraverso l'utilizzo del microscopio ottico e di un vetrino da laboratorio su cui porre le fibre è stato possibile misurare la loro lunghezza. La distribuzione dimensionale ottenuta a seguito di una campionatura di poco più di 200 misure è quella riportata nel grafico dell'immagine 4.15. Sull'asse delle ordinate è riportata la quantità di fibre presenti all'interno del singolo intervallo di misura invece gli intervalli dimensionali sono posti sull'asse delle ascisse. La frequenza maggiore è collocabile tra dimensioni superiori a 50 μm ed inferiori a 110 μm. L'andamento della distribuzione, rappresentato dalla curva d'interpolazione in rosso, è calcolato con approssimazione polinomiale di nono grado e permette di individuare chiaramente la lunghezza più ricorrente.

Durante le operazioni di spostamento delle fibre e nella stessa fase di separazione su di un vetrino da laboratorio alcune fibre potrebbero essersi spezzate, il che conduce a uno spostamento verso valori di lunghezza inferiori. Sono state anche osservate fibre con lunghezza cinque volte maggiore rispetto alla moda, queste dimensioni potrebbero essere quelle di partenza prima della miscelazione con il polimero. Durante questa fase la lunghezza media viene fortemente ridotta a causa di sforzi di taglio presenti tra la vite, il polimero e le pareti del cilindro in cui è svolta l'operazione.

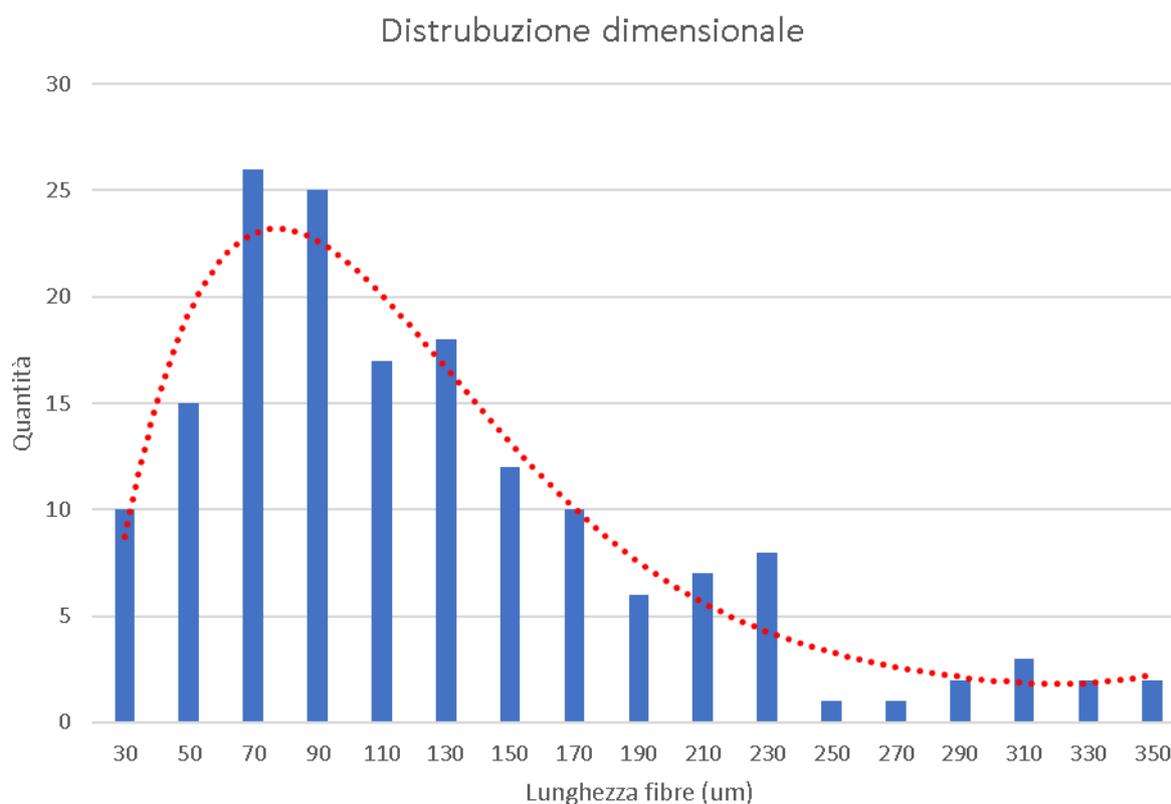


Figura 4.15: Distribuzione dimensionale della lunghezza delle fibre.

4.5 Analisi termiche

4.5.1 TGA

Le analisi termo-degradative sono state svolte sul filamento vergine per tutti i polimeri. Nel caso del PA12CF anche su porzioni di materiale processato. Tutti i test sono stati condotti sia in ambiente inerte che in aria. I risultati sono riportati nei grafici in immagine 4.16 e 4.17 che confrontano le curve TGA e DTGA di tutti i materiali.

L'ASA, la cui analisi è riportata nel primo grafico in alto a sinistra, mostra un ginocchio della curva nelle fasi finali della degradazione in aria. La variazione della pendenza della curva degradativa indica che all'interno della camera dello strumento sta avvenendo una degradazione che coinvolge differenti molecole chimiche. Questa seconda reazione ha bisogno di ossigeno e di una temperatura maggiore alla prima per verificarsi. Il termine di questa reazione si ha con la completa volatilizzazione del polimero. Nel caso dell'analisi svolta in argon resta una percentuale residua di materiale ad 800 °C. Da queste caratteristiche si può concludere che si verifichi la formazione di eterocicli aromatici i quali sono in grado di resistere a temperature elevate grazie alle loro caratteristiche di stabilità in ambiente inerte.

La percentuale residua a 800 °C dell'Ultem in argon è del 44%, dato di particolare curiosità trattandosi di un polimero non caricato. Sul residuo ottenuto è stata eseguita un'analisi XRD (X-Ray Diffraction) ottenendone uno spettro con elevata rumorosità e privo di picchi ben

definiti. Questo dato permette di affermare che si tratta di materiale amorfo ad elevata stabilità termica.

In entrambe le curve l'Ultem segue una degradazione termica a due step che motiva lo studio e le affermazioni fatte nell'articolo di Chuang et al. [73]. La decrescita non monotona del secondo grafico in alto a destra permette di comprendere che il polimero analizzato sia composto da più di un monomero, ognuno dei quali con una propria temperatura di degradazione. All'interno dell'articolo citato gli autori affermano che l'Ultem sia un copolimero PEI + PC (Policarbonato). A maggior conferma se si osservano delle curve di degradazione termica del PC si nota come la massa inizi a diminuire a temperature corrispondenti a quelle dei due step osservati [74].

L'unico materiale che mostra due step di degradazione anche in ambiente inerte è l'Ultem per le motivazioni descritte nel precedente paragrafo. Infatti, essendo composto da due tipologie di monomeri la degradazione termica anche in ambiente non reattivo avverrà attraverso due reazioni differenti. Inoltre, questo polimero presenta i minimi della curva derivata posti a temperatura più elevata tra i 4 materiali e risulta essere anche il più lento nella degradazione. Infatti, dall'ampiezza delle curve della DTGA si possono fare delle osservazioni sulla rapidità del fenomeno degradativo: più la curva è stretta e mostra minimo con valore assoluto maggiore, maggiore sarà la velocità di perdita di peso.

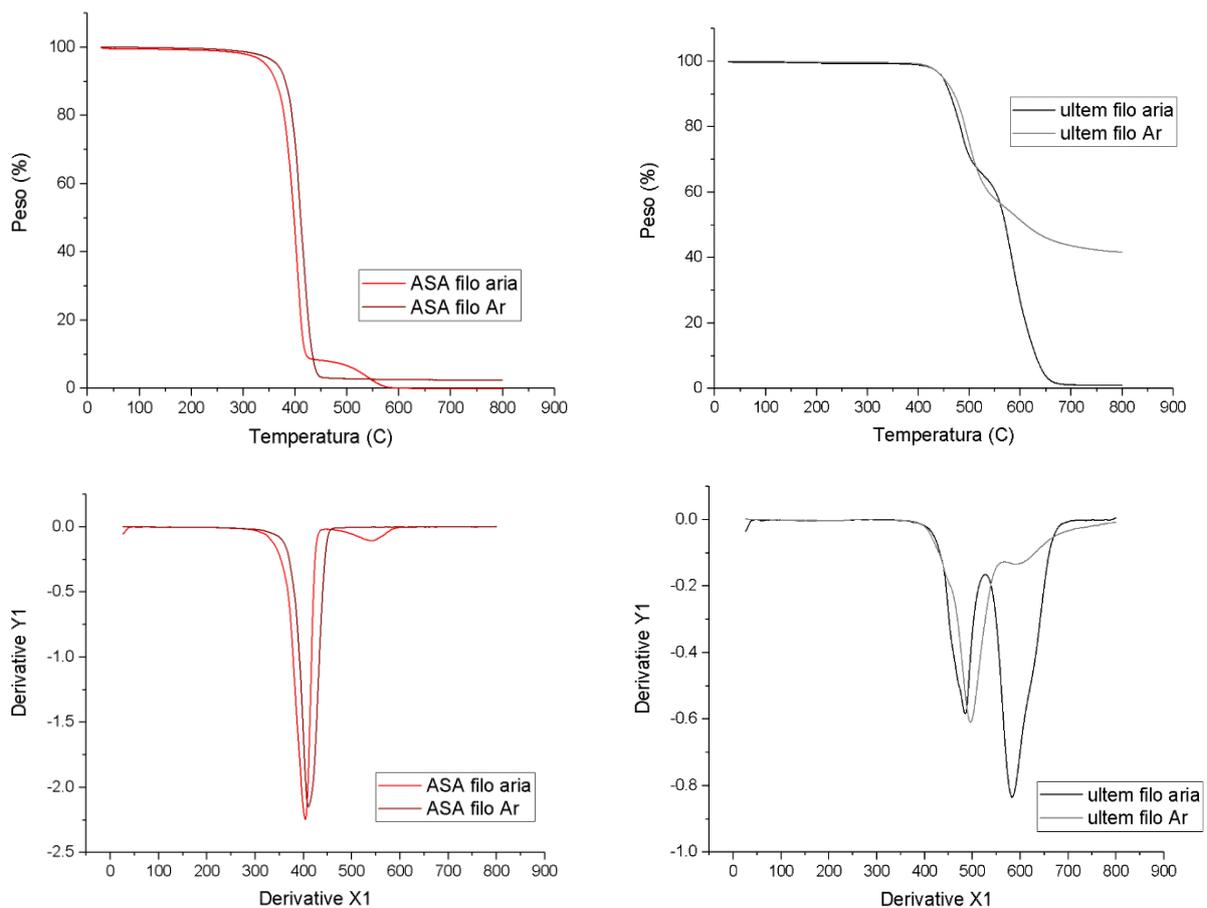


Figura 4.16: TGA a differenti condizioni di ASA e Ultem con rispettivi grafici DTGA.

In figura 4.17 sono mostrati i risultati delle TGA delle due poliammidi. La PA12 è presente in entrambi i materiali e infatti l'andamento delle curve è lo stesso. L'unica differenza è la percentuale di materiale residuo, pari al 33% come verificato durante l'ottenimento delle fibre per l'analisi ottica. Se fossero stati introdotti dei diversi additivi il processo degradativo seguirebbe un andamento differente. LA PA12 mostra, quando analizzata in aria, un ginocchio simile a quello descritto per l'ASA. Questo permette di trarne le medesime conclusioni: si verifica la formazione di una specie chimica resistente a temperature superiori [75].

Osservando le curve TGA del PA12CF vergine e stampato si potrebbe concludere che non si verificano degradazioni di alcun tipo durante la stampa in quanto il materiale mostra le medesime curve sia in ambiente inerte che in aria. Tuttavia, dalle due curve DTGA aventi sfumature gialle si nota come i massimi abbiano altezza differente, questo non accade per le analisi in aria. La differente altezza è il risultato di una velocità di perdita di peso differente, nello specifico il filo tende a degradare più lentamente del polimero stampato. Quindi una variazione a livello chimico durante il processo, seppur di piccola entità si verifica.

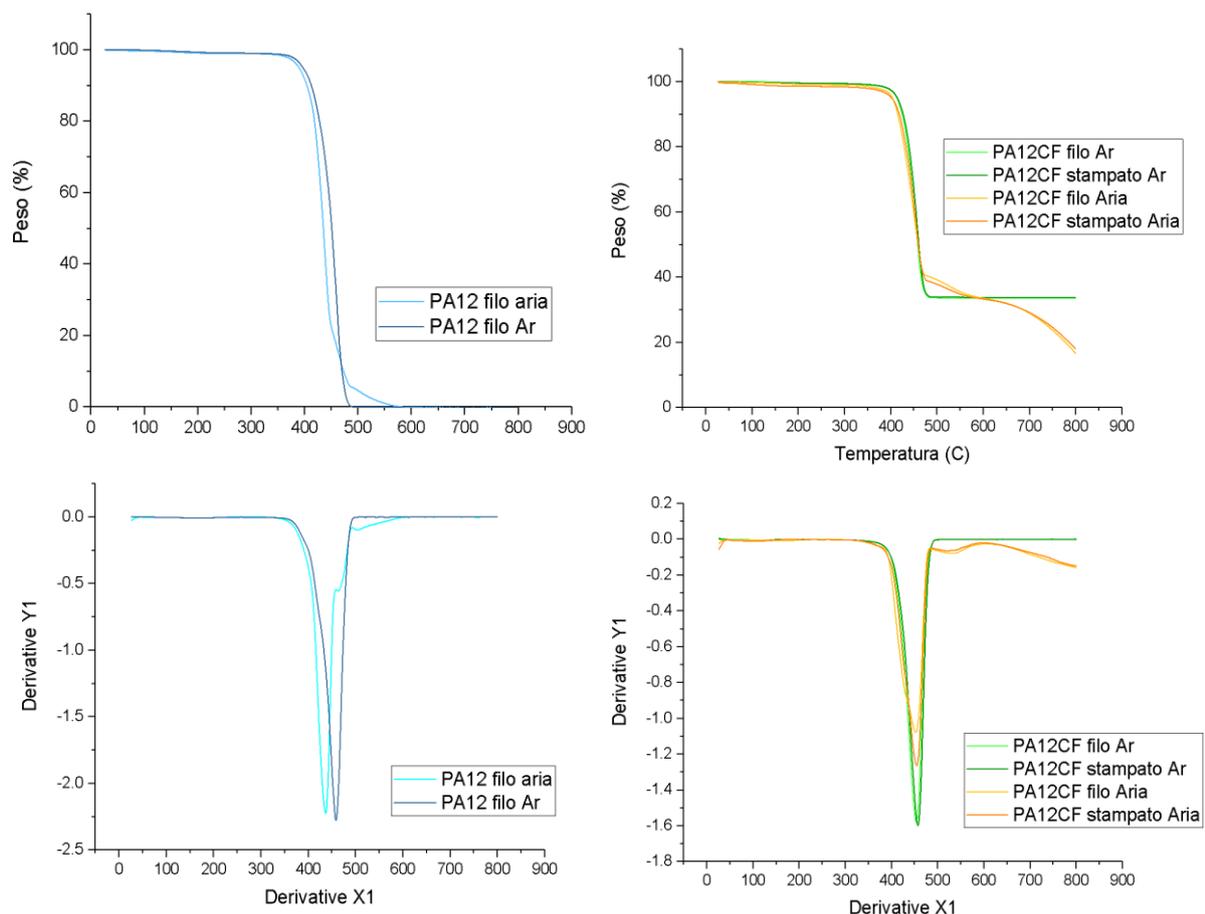


Figura 4.17: TGA di PA12 e PA12CF in differenti condizioni con relative DTGA.

Per ciascun polimero analizzato si nota come l'ossigeno aiuti la degradazione, la quale inizia a temperature inferiori rispetto all'ambiente protettivo. In argon invece possono avvenire reazioni chimiche differenti che coinvolgono solamente il polimero o suoi prodotti gassosi a causa della maggiore inerzia del gas nobile

Durante la deposizione del filamento il materiale si trova a contatto con aria e allo stesso tempo è alla temperatura massima del processo. Le condizioni termiche di estrusione sono le più elevate a cui sono sottoposti i polimeri e vengono rappresentate dalle linee più sottili in immagine 4.18. Le rette con spessore maggiore indicano la temperatura a cui avviene la perdita di peso del 5%. Tale valore è convenzionale ed indica l'inizio del processo termodegradativo poiché una perdita di peso maggiore evidenzia dei cambiamenti irreversibili delle strutture macromolecolari. Generalmente si può notare che esse siano collocate a temperature inferiori all'inizio della degradazione termica. Fa eccezione la temperatura di estrusione dell'ASA, la quale risulta essere maggiore di quella di degradazione anche se di soli 15 gradi Celsius. Aumentando la temperatura dell'ugello si causa una diminuzione della viscosità del polimero che facilita il processo estrusivo. Allo stesso tempo però il materiale, una volta depositato, si trova esposto ad un ambiente con temperatura inferiore che lo conduce ad un repentino raffreddamento. Questo settaggio delle temperature potrebbe condurre ad una variazione delle dimensioni delle road depositate.

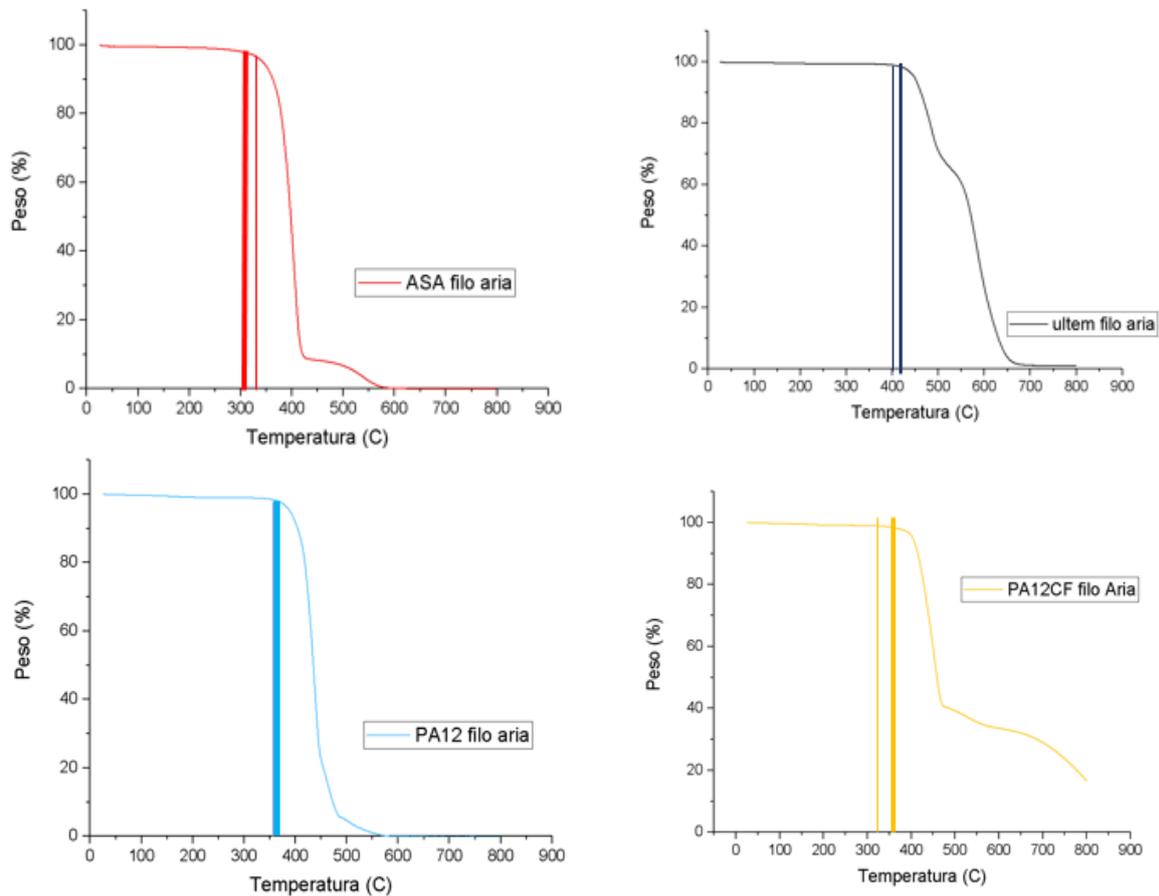


Figura 4.18: Paragoni tra temperatura estrusione (rette sottili) e degradazione (rette spesse).

4.6 Prove meccaniche

4.6.1 Trazione

I test a trazione eseguiti sono stati condotti secondo le specifiche dettate dalla norma ASTM D638 in modo da poter confrontare i dati presenti all'interno delle schede tecniche del materiale su 5 campioni per ciascuna delle tre possibili orientazioni.

Nelle pagine successive verranno descritti i risultati delle prove meccaniche per ciascun materiale. Al fine di facilitarne il confronto gli assi dei grafici saranno sempre all'interno dei medesimi intervalli numerici.

ASA

Come descritto precedentemente questo polimero possiede caratteristiche molto simili a quelle dell'ABS, poiché due dei tre monomeri che lo costituiscono sono i medesimi. Le proprietà meccaniche in generale sono comparabili o leggermente migliori per l'ASA a seconda dei valori considerati.

I risultati riportati in tabella 4.4 sono stati ottenuti tramite la rottura di 5 campioni per ciascuna direzione. Le deviazioni standard, tra parentesi per ogni risultato, risultano essere nella maggior parte dei casi inferiori all'unità, ad eccezione del modulo elastico ma è una caratteristica intrinseca del parametro. Questi scostamenti dei risultati mostrano il medesimo ordine di grandezza in tutti i materiali analizzati.

Tabella 4.4: Risultati delle prove meccaniche a trazione per l'ASA

| | ASA | ASTM D 638 | V = 5 mm/min | T = 25 °C |
|----------------------------|-----|----------------------|----------------------|---------------------|
| Direzione | | XY | XZ | ZX |
| Sforzo di picco (MPa) | | 29.15 (± 0.19) | 31.29 (± 0.33) | 26.3 (± 1.78) |
| Modulo elastico (MPa) | | 1810 (± 38) | 1931 (± 54) | 1870 (± 52) |
| Allungamento a rottura (%) | | 7.04 (± 0.23) | 9.03 (± 0.24) | 1.89 (± 0.07) |

Il grafico riportato in figura 4.19 permette il confronto delle curve sforzo – deformazione medie nelle diverse direzioni. Risulta di facile intuizione che le proprietà finali del manufatto prodotto tramite questa tecnologia non siano isotrope ma dipendano fortemente dall'orientazione di stampa. Ciononostante, Le direzioni XY e XZ sono simili a livello prestazionale mentre la direzione ZX possiede caratteristiche inferiori. Le curve riportate nella figura 4.19 mostrano i tre comportamenti differenti, come evidenziato anche dalla tabella 4.4. I campioni XZ sono più prestazionali e con una deformazione plastica maggiore, gli ZX i più fragili con prestazioni inferiori, mentre gli XY presentano un comportamento intermedio.

Facendone un confronto con le proprietà riportate nella scheda tecnica del materiale in osservazione si nota come esse siano comparabili, eccezion fatta per l'allungamento a rottura che risulta essere di un punto percentuale inferiore per la direzione ZX e un punto e mezzo superiore per la direzione XZ ^[30]. Generalmente si può affermare che la direzione ZX mostri caratteristiche prestazionali di poco inferiori rispetto a quanto dichiarato dalla casa produttrice.

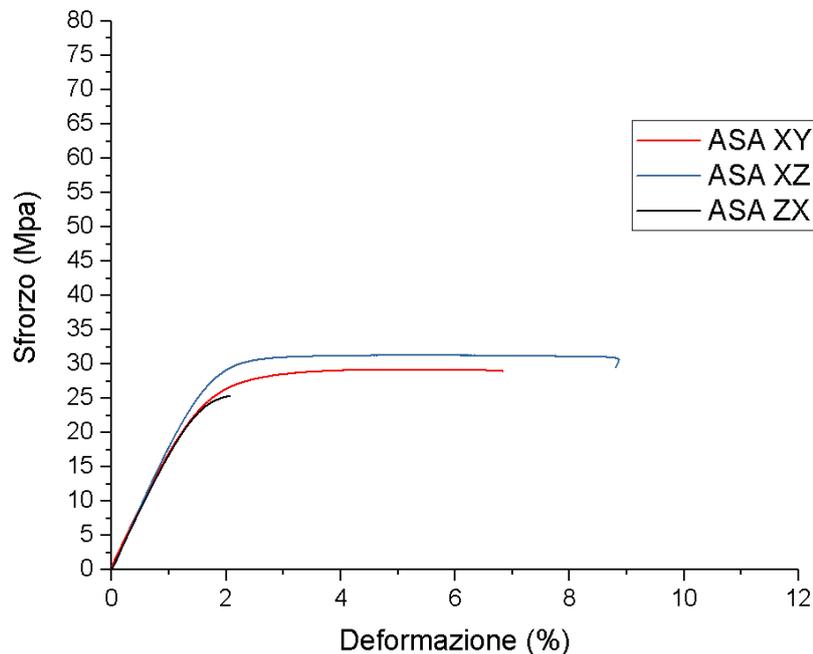


Figura 4.19: Curve Sforzo-Deformazione medie dei campioni in ASA testati a trazione.

Ultem 9085

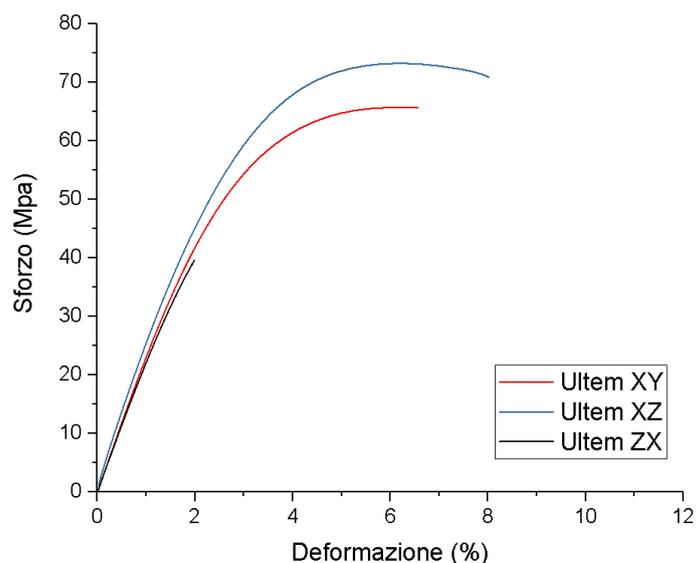
A differenza dell'ASA, l'Ultem è un materiale di recente introduzione sul mercato e pertanto se ne ha una minore conoscenza tecnica rispetto al polimero descritto precedentemente. Infatti, i campioni risultano di minore qualità di stampa, in particolar modo quelli nella direzione ZX, a testimonianza di ciò un campione è stato scartato durante i test a trazione in quanto difettoso. Il numero complessivo di provini sottoposti a sforzo di trazione coincide con quello degli altri materiali.

Le principali proprietà meccaniche ottenute vengono riassunte nella tabella 4.5 Confrontando questi risultati con quelli di tabella 4.4 si nota subito come l'Ultem 9085 sia un polimero dalle caratteristiche meccaniche nettamente superiori, prevalentemente in resistenza a trazione e modulo elastico mentre l'allungamento percentuale a rottura è comparabile. Le deviazioni standard sono inserite tra parentesi nella medesima tabella per ciascun risultato.

Si riportano in figura 4.20 i risultati medi per XY, XZ, ZX. Confrontando i risultati ottenuti con la scheda tecnica fornita dal produttore può essere osservato che sono state ottenute caratteristiche meccaniche comparabili o superiori. Infatti, nel caso della direzione XZ è stata ottenuta una resistenza a trazione maggiore di 20 Mpa rispetto a quanto affermato dal produttore. Dal grafico 4.20 si nota come il comportamento generale dell'Ultem 9085 sia un ottimo compromesso tra elevate prestazioni e duttilità che lo porta ad avere elevate caratteristiche meccaniche per un materiale polimerico privo di rinforzante.

Tabella 4.5: Risultati delle prove meccaniche a trazione per l'ULTEM

| | Ultem | ASTM D 638 | V = 5 mm/min | T = 25 °C |
|----------------------------|-------|----------------------|----------------------|---------------------|
| Direzione | | XY | XZ | ZX |
| Sforzo di picco (MPa) | | 65.91 (± 1.12) | 73.04 (± 0.46) | 42.5 (± 5.79) |
| Modulo elastico (MPa) | | 2220 (± 105) | 2300 (± 141) | 1870 (± 58) |
| Allungamento a rottura (%) | | 6.55 % (0.33) | 8.04 (± 0.35) | 1.9 (± 0.62) |

**Figura 4.20:** Curve Sforzo-Deformazione medie dei campioni in Ultem testati a trazione.

A differenza del caso precedente le curve ottenute risultano essere maggiormente disperse, posseggono infatti una deviazione standard maggiore. Tale dispersione sarà incentivata anche per risultati di alcune prove descritte in seguito. In particolar modo il modulo di Young mostra un'oscillazione particolarmente elevata.

Anche i valori riguardanti la frattura del polimero mostrano una variazione maggiore degli altri risultati. Tramite l'osservazione delle superfici di frattura dei campioni ZX è stato osservato che la rottura di questa orientazione di stampa possa avvenire in due modalità differenti, come riportato nell'immagine 4.21, nella quale si vede come nel test 13 la rottura sia per delaminazione netta tra due layer successivi mentre, nella prova 12, la superficie di frattura coinvolga 3 layer.

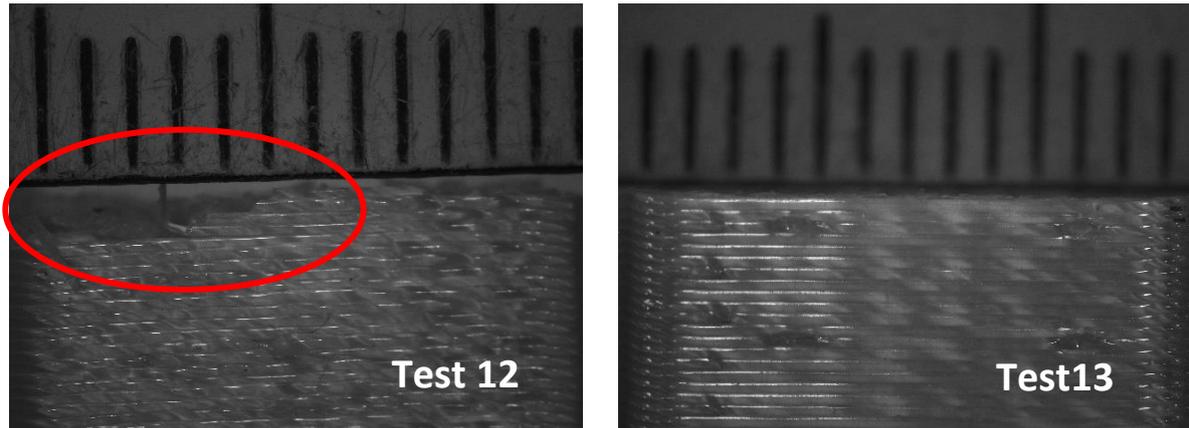


Figura 4.21: Superfici di frattura del test 12 e 13 con stereo microscopio (8X).

Questa osservazione permette di comprendere che le prestazioni meccaniche della direzione di stampa ZX siano fortemente influenzate dalle giunzioni di due strati successivi. Osservando le curve dei singoli test si nota come anche il comportamento meccanico sia differente nei due casi. Dal grafico in figura 4.22 è chiaro che un distacco netto di due strati è sintomo di un comportamento più fragile, infatti non mostra elevate percentuali di deformazione plastica. Al contrario la curva ottenuta dalla rottura del test 13 è sovrapponibile alla precedente ma prosegue sviluppando un modesto tratto plastico.

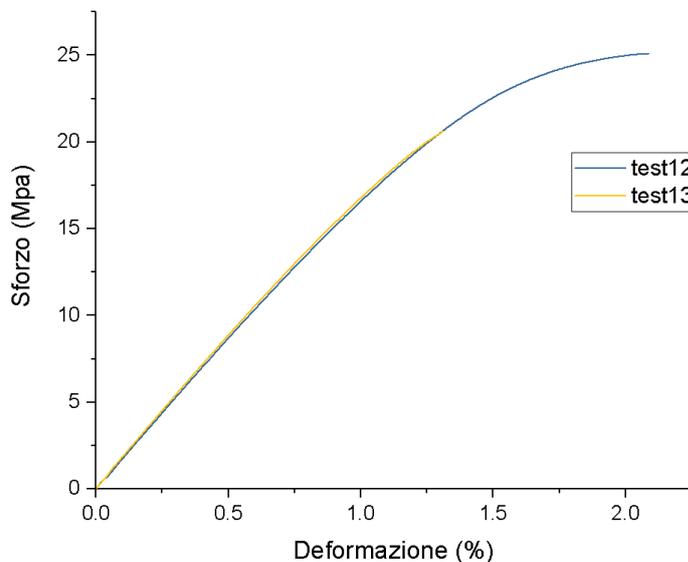


Figura 4.22: Curve Sforzo - Deformazione dei campioni 12 e 13.

PA12

Il nylon 12 ha ottenuto i parametri riportati in tabella 4.6 e immagine 4.23 dalla quale si vede come il modulo sia di 1000 Mpa inferiore a quello dell'Ultem. Nonostante ciò possiede una duttilità superiore come evidenziato dai valori di deformazione a rottura. Questo risultato lo porterà ad avere prestazioni migliori nel test IZOD.

Tabella 4.6: Risultati delle prove meccaniche a trazione per la PA12

| | PA12 | ASTM D 638 | V = 5 mm/min | T = 25 °C |
|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------|
| Direzione | XY | XZ | ZX | |
| Sforzo di picco (MPa) | 41.38 (± 0.30) | 43.72 (± 0.68) | 26.51 (± 0.99) | |
| Modulo elastico (MPa) | 1134 (± 15) | 1188 (± 16) | 1106 (± 39) | |
| Allungamento a rottura (%) | 10.96 (± 0.19) | 8.25 (± 0.19) | 2.57 (± 0.13) | |

La singolarità di questo materiale processato per FDM è che l'allungamento maggiore è ottenuto dalla direzione XY a differenza dei 2 polimeri precedenti in cui la deformazione massima a rottura è riscontrata da XZ. Oltre questa proprietà, la differenza tra le diverse orientazioni del modulo elastico e della resistenza a trazione è inferiore ai polimeri precedentemente testati. Ciò significa che questo materiale processato per stampa FDM mostra caratteristiche maggiormente isotrope rispetto agli altri materiali analizzati.

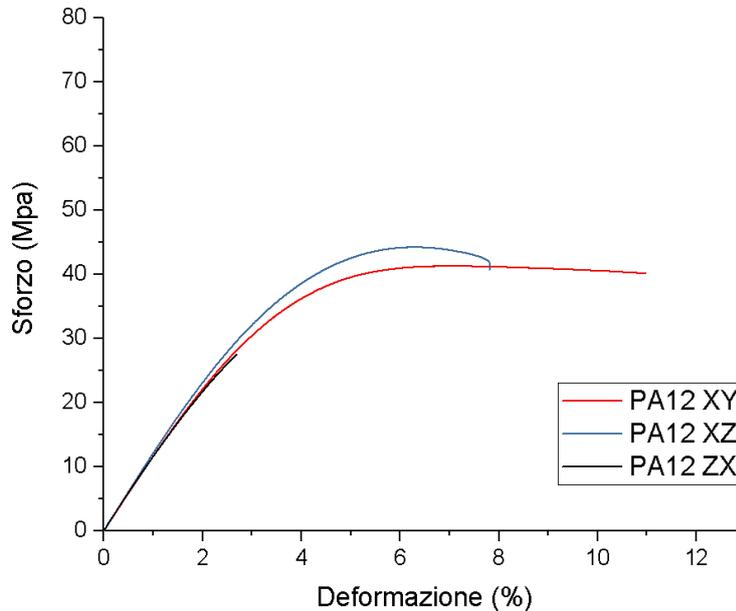


Figura 4.23: Curve Sforzo-Deformazione medie dei campioni in PA12 testati a trazione.

Dal confronto con la scheda tecnica si nota ancora una volta che due parametri della direzione ZX sono valori inferiori a quanto dovrebbero essere mentre tutti gli altri risultati confermano quanto dichiarato. Tali valori risultano essere lo sforzo massimo e la deformazione a rottura.

PA12CF

I risultati dei test a trazione del materiale composito sono riportati in tabella 4.7. Mostrano un aumento delle prestazioni meccaniche rispetto al solo polimero che costituisce la matrice e l'incremento maggiore è nella direzione di allineamento delle fibre in quanto sopportano la maggior parte del carico a cui è sottoposto il campione. Tale affermazione è dimostrata dalle

osservazioni eseguite al microscopio ottico, in cui si vede chiaramente che le fibre sono parallele all'asse del filamento depositato.

A differenza del medesimo materiale privo di fase rafforzante, l'anisotropia è particolarmente evidente dai dati riportati in tabella 4.7. Infatti, la direzione XZ mostra risultati superiori del 40% e 24% per la resistenza a trazione e il modulo elastico se messa in relazione alla direzione XY. L'allungamento a rottura è circa un terzo rispetto a quello riportato in tabella 4.6 a causa dell'infrangimento ottenuto dall'introduzione delle fibre. Tuttavia, quest'ultima caratteristica è l'unica che mostra una maggiore uguaglianza tra le diverse orientazioni di stampa. Questa caratteristica risulta essere maggiormente isotropa per questo materiale che nel caso della PA12. Complessivamente i dati ottenuti risultano essere equiparabili ai maggiori dell'Ultem 9085 per ciascun dato.

Tabella 4.7: Risultati delle prove meccaniche a trazione per la PA12CF

| PA12CF ASTM D 638 V = 5 mm/min T = 25 °C | | | |
|--|---------------------|----------------------|----------------------|
| Direzione | XY | XZ | ZX |
| Resistenza a trazione (MPa) | 59.1 (± 0.5) | 70.06 (± 1.44) | 39.42 (± 0.51) |
| Modulo elastico (MPa) | 4855 (± 28) | 6407 (± 37) | 3083 (± 15) |
| Allungamento a rottura (%) | 3.52 (± 0.39) | 3.64 (± 0.11) | 1.78 (± 0.1) |

I dati riportati mostrano una bassa dispersione e le curve medie ottenute sono riportate in figura 4.24. Dalla scheda tecnica si ottengono sia riscontri positivi che negativi. A differenza degli altri materiali analizzati si hanno i valori di modulo elastico e carico massimo inferiori mentre le altre proprietà ottenute risultano essere maggiori anche del 10% rispetto ai valori dichiarati.

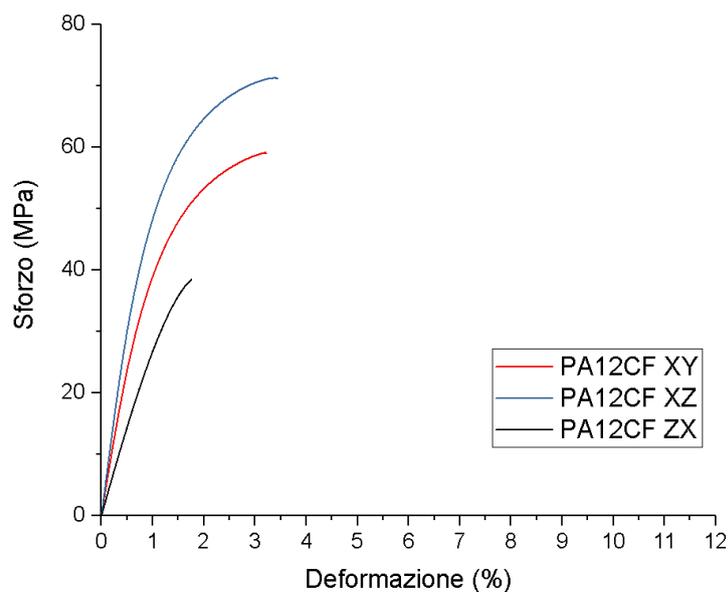


Figura 4.24: Curve Sforzo-Deformazione medie dei campioni in PA12 testati a trazione.

A livello teorico, attraverso i dati ottenuti dalle prove meccaniche sino ad ora svolte, se si fosse in possesso della caratterizzazione delle sole fibre di carbonio utilizzate, si potrebbe verificare la qualità dell'interfaccia creata tra matrice e rinforzo attraverso la regola delle miscele. Nel dettaglio potrebbe essere utilizzato il modello di Tsai e Halpin da cui l'equazione prende nome. Sfortunatamente questa relazione non può essere applicata in quanto non si è a conoscenza della tipologia di fibre o delle loro proprietà meccaniche [76, 77].

Complessivamente la direzione XZ è risultata essere la più prestazionale per tutti i materiali e il medesimo dato verrà ottenuto nelle prove descritte in seguito. La motivazione è da ricercarsi nel rapporto tra percentuale di area di riempimento e di filamenti che compongono la shell del campione. In questa orientazione infatti sono presenti percentualmente più road direzionate parallelamente allo sforzo a cui si sottopone il campione. Tale caratteristica permette quindi di ottenere maggiori prestazioni meccaniche in quanto, tramite il processo estrusivo, si forza l'orientamento delle macromolecole parallelamente all'asse dell'ugello.

La direzione di crescita XZ è seguita in termini di prestazioni ottenute dalla XY, la quale possiede meno road parallele allo sforzo applicato. In fine la ZX, che non ha alcun filamento parallelo all'asse del provino, ha i valori di resistenza meccanica più bassi. Pertanto, quest'ultima orientazione ha proprietà meccaniche che si basano esclusivamente sulla qualità delle giunzioni tra layers consecutivi. Tali giunzioni sono fortemente dipendenti dalle condizioni termiche a cui è soggetto il materiale in fase di deposizione [78].

In conclusione, i risultati ottenuti possono essere confrontati con dei test analoghi ma condotti su campioni prodotti tramite injection molding. Quest'ultima tecnologia permette di ottenere prestazioni più elevate che variano tra il 20 e il 30 %. La motivazione risiede nella percentuale di porosità presente nei campioni ottenuti tramite AM. Se per esempio si ha il 2% di volume interno ad un manufatto occupato da questa difettosità, le caratteristiche meccaniche risultano essere inferiori del 20%. I dati ottenuti risultano essere in accordo con queste relazioni, sia per i valori dello studio della densità che per i risultati ottenuti dalle prove meccaniche appena descritte e per le seguenti prove a flessione [79, 80].

4.6.2 Analisi variazione architettura del riempimento

L'isotropia è una caratteristica meccanica dei materiali. Viene definito isotropo un materiale che in qualsiasi direzione venga sollecitato è in grado di possedere le medesime proprietà meccaniche. Nel caso della tecnologia FDM l'isotropia, per il livello ad oggi raggiunto dalle stampanti, può essere ottenuta solamente in direzioni che giacciono su piani paralleli a quello di deposizione. Materiali con queste caratteristiche sono definibili ortotropici.

Dato che la stampa FDM permette il riempimento delle superfici parallele al piano XY con diverse orientazioni risulta chiaro che è possibile ottenere dei manufatti con caratteristiche ortotropiche. Dai risultati delle precedenti prove meccaniche è stato osservato che le proprietà maggiori sono sempre ottenute parallelamente alla direzione in cui sono presenti la maggior parte dei filamenti depositati. Tale caratteristica è ancora più evidente nel caso del polimero composito in quanto possiede caratteristiche meccaniche maggiormente anisotrope per la sua natura. Per questo motivo si è deciso di produrre una serie di campioni da sottoporre a test di trazione con strati a diversa angolazione di riempimento con lo scopo di ottenere un provino ortotropico [81].

I provini prodotti con PA12CF posseggono le seguenti architetture: 5 con orientazione dell'infill pari a 0°, 5 a 90° e altrettanti con architettura formata da orientazioni alterne [0°/+45°/+90°/-45°]. I test di questi provini sono stati condotti alle medesime condizioni delle altre prove a trazione (ASTM D638) e i risultati sono riportati in tabella 4.8 e immagine 4.25.

Tabella 4.8: Risultati delle prove meccaniche a trazione per la PA12CF con diverse architetture

| | PA12CF | ASTM D 638 | V = 5 mm/min | T = 25 °C |
|-----------------------------|--------|--------------|--------------|--------------------------|
| Direzione | | 0° | 90° | 0°/+45°/+90°/-45° |
| Resistenza a trazione (MPa) | | 99.3 (±3.1) | 56.3 (±1.56) | 75.9 (±0.46) |
| Modulo elastico (Mpa) | | 13627 (±299) | 5375 (±185) | 7698 (±228) |
| Allungamento a rottura (%) | | 1.74 (±0.15) | 2.66 (±0.16) | 2.5 (±0.11) |

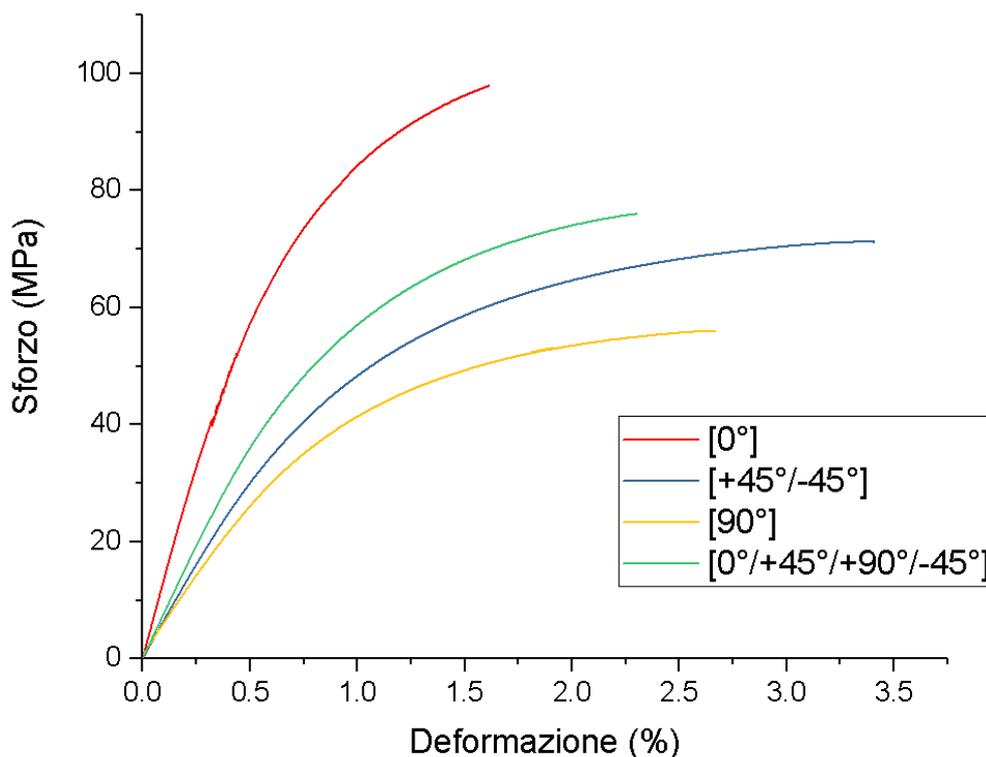


Figura 4.25: Curve Sforzo-Deformazione medie dei campioni in PA12 testati a trazione.

Dai risultati delle prove meccaniche si può osservare il comportamento anisotropo delle diverse architetture. Come descritto l'orientazione del riempimento a 0°, ovvero parallela allo sforzo applicato, è quella che raggiunge modulo elastico e carico di picco massimi a discapito di uno scarso allungamento a rottura. Osservando la curva ottenuta dal raster width a 90° si può affermare che sebbene abbia un modulo ed un carico minori ciò non comporta l'aumento della deformazione a rottura che resta del tutto paragonabile a quello del caso descritto precedentemente.

I risultati della sovrapposizione con angolazioni tipiche a quelle di un laminato rinforzato con fibre lunghe isotropo ([0°/+45°/+90°/-45°]) permettono di ottenere un ottimo compromesso

a livello di prestazioni meccaniche. Facendo la media di questi risultati si nota che l'orientazione a 90° gradi peggiori maggiormente i valori di quanto li aumenti il raster width a 0°. Infatti, se contributo fosse stato uguale i valori delle caratteristiche meccaniche avrebbero dovuto avere risultati paria alla media aritmetica dei due mentre risultano essere inferiori nel caso del modulo elastico e del carico massimo.

La curva blu è il risultato già commentato nel paragrafo precedente e mostra modulo di Young e carico di picco inferiori alla curva del campione [0°/+45°/+90°/-45°] ma con un allungamento a rottura che è maggiore di un punto percentuale. La minori proprietà meccaniche del provino con riempimento $\pm 45^\circ$ sono dovute all'assenza di filamenti disposti parallelamente alla asse del provino nell'infill. Infatti, nell'architettura [0°/+45°/+90°/-45°] vi sono dei filamenti con orientazione a 0° e i risultati delle prove a trazione di tali campioni risultano essere superiori.

Le superfici a frattura che si sono create a seguito del test sono state osservate tramite stereomicroscopio. Le immagini prese attraverso questo strumento sono riportate in figura 4.26 e 4.27. Questi fotogrammi permettono di comprendere come avvenga la frattura a causa di sforzi a trazione. Al fine di comprendere meglio come siano disposte le fibre in ciascun provino nella medesima figura sono state inserite delle schematizzazioni di come avvenga il riempimento di ciascuno strato. Nell'immagine 4.27 c si vede che il risultato è una composizione delle differenti fratture di ciascuna orientazione che lo compone [81].

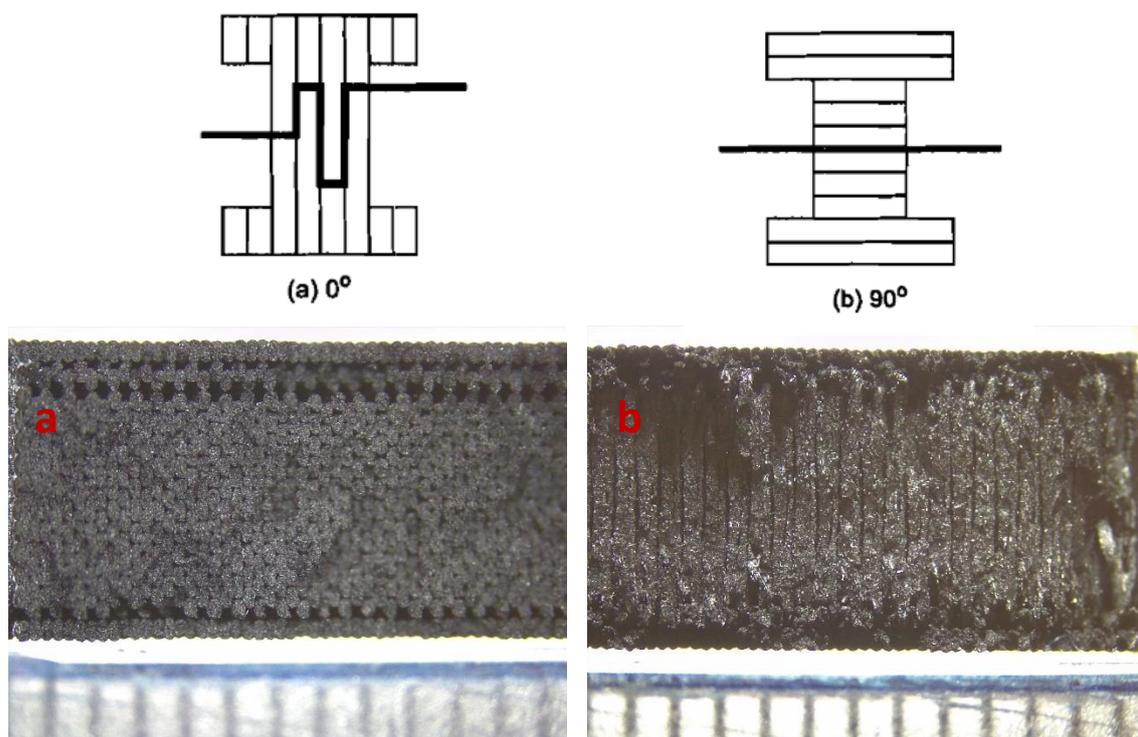


Figura 4.26: Superfici di frattura dei campioni con orientazione: 0° (a), 90° (b).

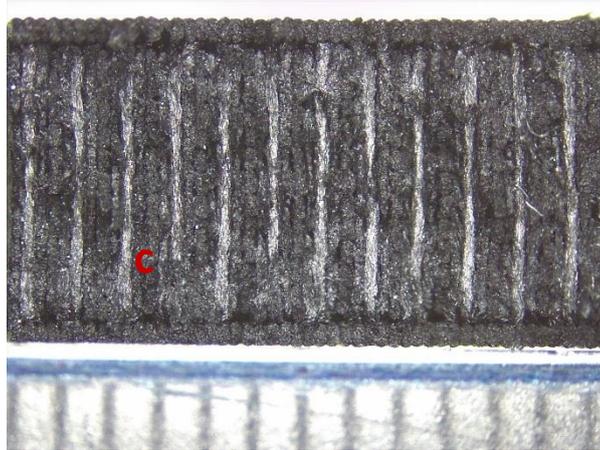


Figura 4.27: Superficie di frattura del campione con orientazione [0°/+45°/+90°/-45°].

4.6.3 Flessione

La prova a Flessione eseguita secondo la normativa ASTM D790 ha determinato lo stesso ordine prestazionale delle differenti orientazioni trovato nell'analisi precedente. In questo caso non sempre si è raggiunta la rottura del campione: lo spostamento massimo della traversa è stato sempre pari a 12 mm al termine del quale, nel caso in cui la rottura non fosse ancora avvenuta, la prova è stata interrotta.

Al fine di ottenere una conferma dei moduli trovati dalla prova a flessione i campioni sono stati precedentemente sottoposti ad una analisi acustica tramite GrindoSonic. Il materiale viene sottoposto ad una percussione con un martelletto, in modo da generare delle onde acustiche che propagano nel materiale. Dalle frequenze di vibrazione generate e raccolte da un microfono è possibile valutare il modulo elastico a flessione. Il calcolo svolto automaticamente dallo strumento sfrutta le frequenze misurate e le geometrie del campione. Il risultato ottenuto è ripetibile e conforme ai moduli descritti nei paragrafi seguenti.

ASA

I campioni testati a flessione hanno ottenuto i risultati riportati in tabella 4.9. Generalmente, a differenza delle prove a trazione, si può apprezzare una maggiore somiglianza tra le curve dei campioni prodotti con orientazione XY e XZ come mostrato in figura 4.28 e dalle deviazioni standard tra parentesi in tabella 4.9.

Tabella 4.9: Risultati delle prove meccaniche a flessione per l'ASA .

| | ASA | ASTM D 790 | V = 1 mm/min | T = 25 °C |
|---------------------------|-----|--------------|---------------|--------------|
| Direzione | | XY | XZ | ZX |
| Sforzo di picco (MPa) | | 55.8 (±0.38) | 62.82 (±0.13) | 51.06 (±2.5) |
| Modulo elastico (MPa) | | 1739 (±23) | 1986 (±13) | 1745 (±14) |
| Flessione a rottura (MPa) | | 9 (±0) | 9 (±0) | 3.8 (±0.32) |

Dal grafico e dalla tabella si può notare come tutti i dati caratterizzanti i campioni siano molto simili tra loro tali da sovrapporsi se si considerano le deviazioni standard di ciascuno. Tuttavia, solamente la direzione ZX raggiunge la rottura infatti la curva nera in figura 4.28 mostra un comportamento nettamente più fragile rispetto alle altre. Si può affermare che vi sia una costanza tra le prove a trazione e flessione nel comportamento delle differenti orientazioni. I risultati ottenuti sono generalmente in linea con quelli dichiarati dalla casa produttrice. Infatti, solamente il modulo di Young ha valori inferiori a quanto dichiarato mentre i carichi massimi raggiunti dalle direzioni XZ e ZX sono stati superiori.

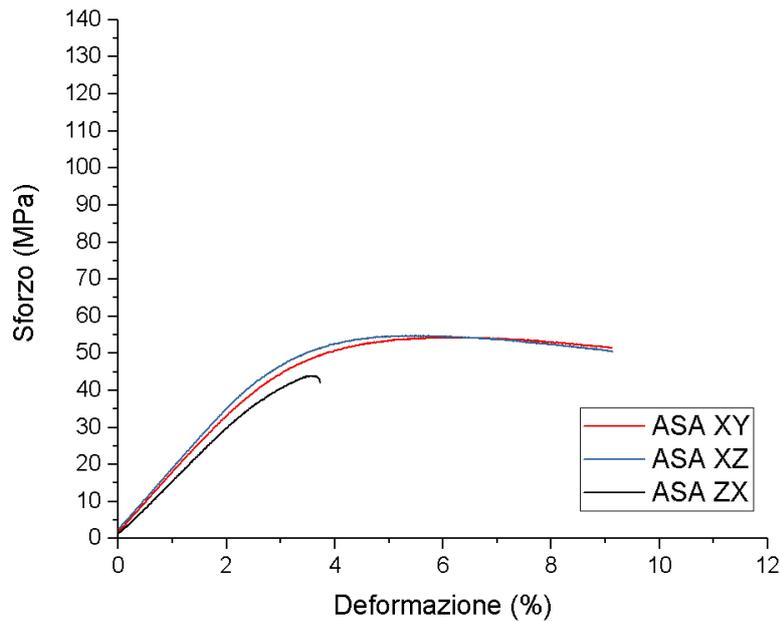


Figura 4.28: Curve Sforzo-Deformazione medie dei campioni in ASA testati a flessione.

Ultem 9085

Testando l'Ultem 9085 a flessione si nota un'isotropia maggiore rispetto al suo stesso comportamento a trazione e anche rispetto ai valori ottenuti dall'analisi a flessione dell'ASA. Questa osservazione è valida per tutti i risultati delle direzioni XY e XZ, come visibile dai dati riportati in tabella 4.10.

Tabella 4.10: Risultati delle prove meccaniche a flessione per l'ULTEM

| Ultem 9085 ASTM D 790 V = 1 mm/min T = 25 °C | | | |
|--|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Direzione | XY | XZ | ZX |
| Sforzo di picco (MPa) | 109.72 (± 0.81) | 117.98 (± 0.26) | 69.98 (± 3.67) |
| Modulo elastico (Mpa) | 2315 (± 58) | 2428 (± 17) | 1963 (± 27) |
| Flessione a rottura (%) | 9 (± 0) | 9 (± 0) | 3.6 (± 0.24) |

Al contrario, l'orientazione ZX mostra delle caratteristiche meccaniche molto inferiori alle altre. Infatti, anche per questo materiale, non si è giunti a frattura per le direzioni XY e XZ mentre il campione ZX si è rotto. La frattura di quest'ultima orientazione di stampa avviene di schianto e senza alcun preavviso. A testimonianza di questo comportamento non è possibile individuare il limite elastico poiché il materiale si divide in due parti senza entrare in campo di deformazione permanente. Dunque, la deformazione plastica in questo caso è nulla come osservabile in figura 4.29. Anche per questo polimero le caratteristiche a flessione ottenute, confrontate con la scheda tecnica del materiale, sono state per lo più coincidenti. Le sole differenze osservabili riguardano modulo elastico e carico massimo della direzione XZ: entrambe sono superiori ai risultati ottenuti da Stratasys.

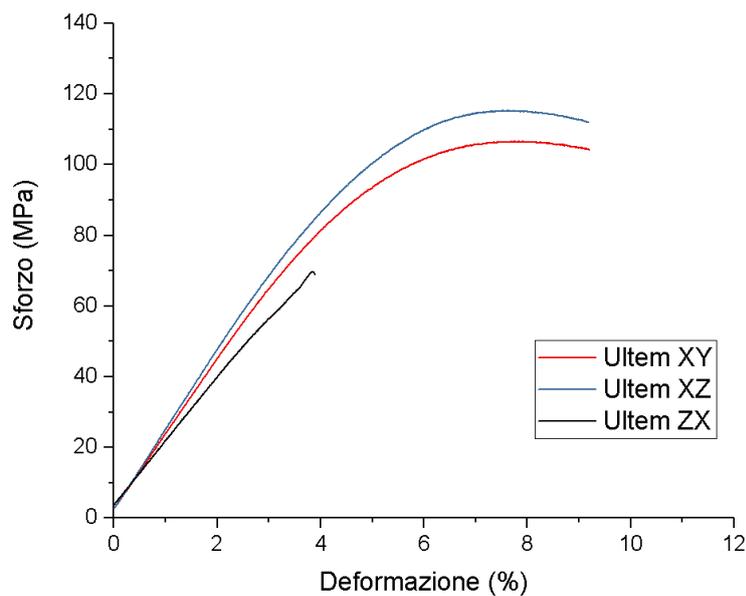


Figura 4.29: Curve Sforzo-Deformazione medie dei campioni in Ultem 9085 testati a flessione.

PA12

La tabella 4.11 riporta i risultati della poliammide 12 a flessione. La deformazione a rottura dei campioni stampati con orientazione ZX è la maggiore tra i materiali testati e raggiunge quasi il massimo spostamento della traversa. Anche in questo caso l'isotropia delle direzioni di stampa risulta essere migliore rispetto ai risultati della analisi a trazione.

Tabella 4.11: Risultati delle prove meccaniche a flessione per la PA12

| PA12 ASTM D 790 V = 1 mm/min T = 25 °C | | | |
|--|---------------|---------------|---------------|
| Direzione | XY | XZ | ZX |
| Sforzo di picco (MPa) | 59.78 (±1.74) | 67.28 (±0.43) | 53.14 (±0.99) |
| Modulo elastico (MPa) | 1191 (±17.4) | 1293 (±43) | 1075 (±27) |
| Flessione a rottura (%) | 9 % (±0) | 9 % (±0) | 8.33% (±0.39) |

Questa maggiore somiglianza tra i risultati è anche riportata in figura 4.30, in cui si vede che le curve sono complessivamente più simili tra loro. L'ordine di prestazione tra le differenti orientazioni risulta essere sempre il medesimo. La somiglianza prestazionale dei campioni testati è espressa con la deviazione standard tra parentesi in tabella 4.11.

Anticipando i risultati dell'analisi Izod di questo materiale, dallo studio delle curve sforzo – deformazione si può comprendere che mostri una duttilità particolarmente elevata e gli consentirà di essere il migliore tra i polimeri analizzati.

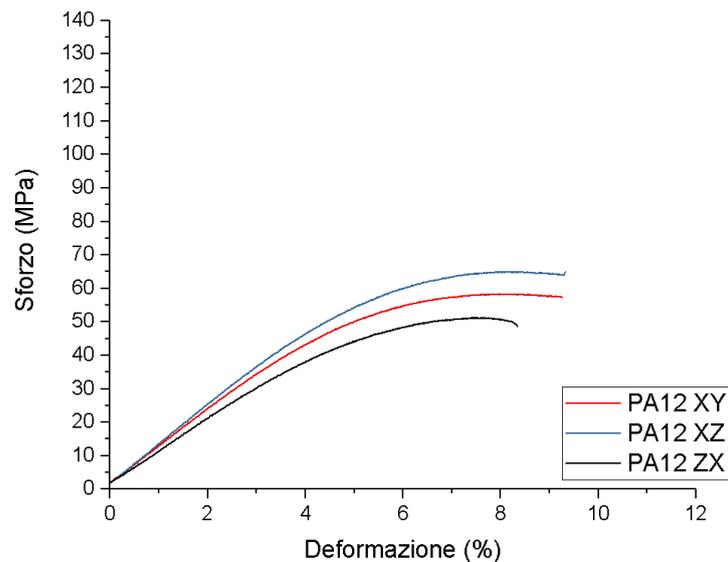


Figura 4.30: Curve Sforzo-Deformazione medie dei campioni in PA12 testati a flessione.

I valori della scheda tecnica sono stati comunque confermati dall'analisi. Fa eccezione la direzione ZX che ha caratteristiche leggermente inferiori come già osservato a seguito dei test di trazione dello stesso materiale.

PA12CF

A differenza del polimero precedentemente descritto, nella PA12CF l'anisotropia risulta essere particolarmente accentuata a causa delle fibre di rinforzo come visibile in tabella 4.12 e figura 4.31. Questo risultato risulta essere in completo accordo con i dati ottenuti dalla prove a trazione in cui era già stato evidenziato il comportamento anisotropo.

Nella medesima immagine è osservabile la somiglianza della deformazione a rottura tra le direzioni XY e ZX. Dalle forme delle due curve si evince la spiccata fragilità anche se nel caso della curva blu si verifica una leggera flessione che permette al campione di entrare in campo plastico prima della frattura. Quest'ultima caratteristica risulta essere particolarmente utile nelle fasi progettuali poiché permette di prevedere più facilmente la rottura del componente dato che è possibile l'individuazione del limite elastico, proprietà non riscontrabile in campioni con comportamento fragile come quello con orientazione produttiva ZX.

Tabella 4.12: Risultati delle prove meccaniche a flessione per la PA12CF

| PA12CF ASTM D 790 V = 1 mm/min T = 25 °C | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| Direzione | XY | XZ | ZX |
| Sforzo di picco (MPa) | 84.46 (± 0.97) | 128.7 (± 0.78) | 39.67 (± 2.25) |
| Modulo elastico (MPa) | 3262 (± 43) | 9878 (± 101) | 1598 (± 43) |
| Flessione a rottura (%) | 7.8 (± 0.21) | 2.86 (± 0.54) | 3.26 (± 0.43) |

La scheda tecnica del materiale è ben descritta dai dati che sono stati riportati eccezion fatta per la direzione ZX la quale ha avuto modulo elastico e carico massimo inferiori mentre deformazione a rottura superiori. Questa caratteristica potrebbe dimostrare l'uso della medesima PA12 sia per la fabbricazione del filamento del polimero privo di fibre che per il composito. Si può affermare ciò poiché le caratteristiche del processo di stampa conducono a risultati inferiori per le medesime proprietà meccaniche.

Particolarmente atipica risulta essere la curva rossa dell'immagine 4.31 in quanto mostra comportamento spiccatamente più duttile delle altre. La motivazione di questo risultato risiede nella minore quantità di filamenti che hanno medesima direzione dello stress applicato. Quindi come conseguenza di questa caratteristica non si ottengono le prestazioni meccaniche massime e il risultato è un ottimo compromesso prestazionale.

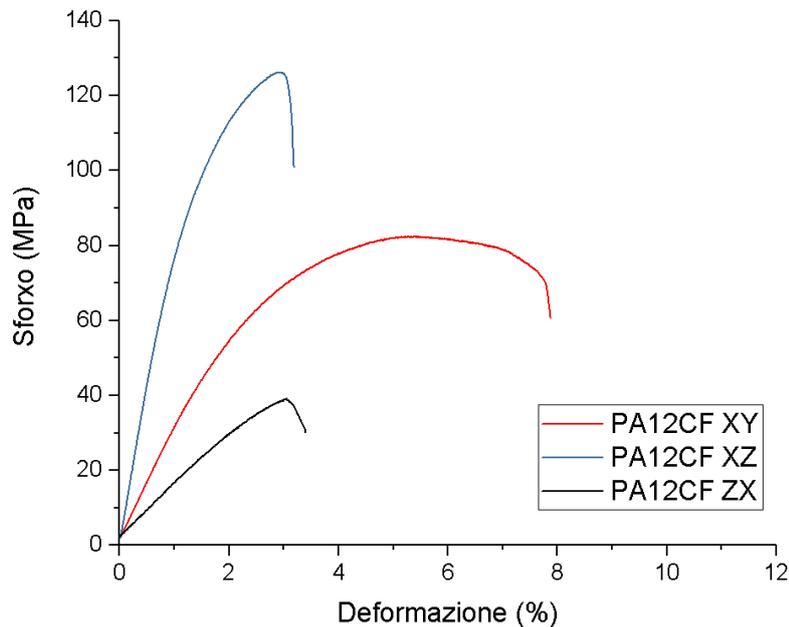


Figura 4.31: Curve Sforzo-Deformazione medie dei campioni in PA12CF testati a flessione.

In conclusione, mettendo in relazione tutti i risultati ottenuti a flessione con quelli della prova a trazione del medesimo materiale si nota come questa seconda tipologia di test risalti maggiormente le qualità fragili del materiale. La motivazione di questo comportamento meccanico potrebbe risiedere nella relazione tra direzione delle fibre e sforzo applicato. Durante il test a flessione solamente metà della sezione sollecitata è sottoposta a trazione (porzione inferiore) mentre la parte superiore è in compressione. Questo comporta che il

numero di fibre sollecitate a trazione sia minore e conseguentemente il comportamento fragile è meno evidenziato^[82].

4.6.4 Izod

Dal test Izod dà come risultato i Joule necessari per produrre la rottura del campione divisi lo spessore del provino. La tabella 4.13 riassume i valori così calcolati per ciascun materiale con le relative deviazioni standard. Come anticipato, per questo test sono state testate solamente 2 orientazioni di stampa in quanto la terza sarebbe risultata ridondante.

Tabella 4.13: Riassunto dei risultati della prova Izod.

| J/m | Ultem | PA12CF | PA12 | ASA |
|---------------|--------|--------|-----------|--------|
| XY | 725,20 | 371,97 | Non rotto | 313,86 |
| Dev. Std (XY) | 114,49 | 30,44 | Non rotto | 6,36 |
| ZX | 150,26 | 143,78 | 195,41 | 123,94 |
| Dev. Std (ZY) | 40,01 | 9,89 | 60,62 | 33,51 |

La PA12 prodotta in direzione XY, nonostante l'applicazione della massima energia possibile, non è giunta a rottura il che coincide con il miglior risultato. Ovviamente un danneggiamento del campione è avvenuto ma senza la separazione in due porzioni distinte del materiale. Questo risultato significa che il Nylon 12 in osservazione è il materiale con le migliori caratteristiche di resistenza ad impatto, che possono essere collocate a circa 925 J/m. Seguono in ordine decrescente l'Ultem, seppur mostrando un'elevata oscillazione dei risultati ottenuti, la PA12CF e l'ASA.

Per quanto riguarda la direzione ZX invece i risultati di tutti i materiali sono più simili. La maggiore somiglianza dei dati è dovuta al fatto che la mazza impatta il campione facilitando il distacco dei layer. La prova risulta quindi fortemente influenzata dalla qualità delle interfacce tra strati successivi pertanto i valori tra i diversi polimeri sono più compatti se confrontati con quelli ottenuti dall'altra direzione.

Complessivamente i risultati ottenuti rispecchiano le schede tecniche di ciascun materiale in analisi, anche se l'Ultem mostra valori inferiori. La motivazione di tale risultato è da ricercarsi nel comportamento meccanico del polimero in quanto questo materiale aveva ottenuto risultati superiori nelle prove a trazione sia di modulo che di carico massimo. Da queste caratteristiche si può affermare che sia più fragile di quanto dichiarato e questa prova lo conferma.

4.7 Comportamento alla fiamma

4.7.1 UL-94

I risultati calcolati in seguito al test di Horizontal Burning sono riportati in tabella 4.14. I dati numerici ottenuti mostrano una elevata variazione di velocità di avanzamento della fiamma e ciascuno è il risultato della media di 4 prove per materiale.

L'esito migliore è stato ottenuto dall'Ultem il quale non giunge nemmeno alla fase di innesco della fiamma in quanto per far sì che ciò avvenga avrebbe bisogno del 46% di O₂ in atmosfera

aspetto impossibile da raggiungere in condizioni normali. Questa particolarità permette di definire l'Ultem materiale auto-estinguente [83].

Come descritto nel paragrafo descrittivo dei metodi adottati, il tempo di combustione è espresso con la lettera t, L è la lunghezza del campione che giunge a combustione e V è la velocità d'avanzamento della fiamma. La prova risulta superata se la velocità ottenuta non supera i 40 mm/min.

Tabella 4.14: Tabella riassuntiva dei dati ottenuti tramite test UL-94.

| | ASA | Ultem 9085 | PA12 | PA12CF |
|------------|-------|------------|-------|--------|
| t (s) | 124 | 0 | 278 | 273 |
| L (mm) | 75 | 0 | 75 | 33 |
| V (mm/min) | 36,19 | 0 | 16,20 | 7,16 |

Il secondo test di particolare interesse è stato osservato con la PA12CF la quale, dopo una prima fase in cui la fiamma avanza lentamente, arriva a spegnersi in modo autonomo poco dopo il superamento della prima linea tracciata sul campione.

La PA12 invece brucia sino al fondo e con velocità più elevata. La motivazione di questo differente comportamento può essere dovuta all'assenza delle fibre in quanto il polimero, come osservato dall'analisi termica è il medesimo.

L'ASA ha passato il test, anche se per poco. Brucia completamente formando una discreta quantità di fumi e una fiamma piuttosto grande. Entrambe queste osservazioni verranno confermate nella prova cono calorimetrica.

Purtroppo, il formato cartaceo non permette la visualizzazione delle modalità di combustione del campione ma si riportano le fotografie in immagine 4.32 dei residui carboniosi della prova. Da questa immagine si vede come a seguito del test di flammability i resti dei campioni siano fortemente differenti.

Infatti, come affermato precedentemente, l'ASA sviluppa la fiamma con dimensioni maggiori, sia in altezza che in lunghezza e sviluppa gas che forma sulla superficie delle bolle. La dimensione della fiamma è anche testimoniata dal fatto che il materiale antistante non viene completamente consumato dalla combustione e di conseguenza è ancora presente anche quando il fuoco ha già raggiunto la seconda linea. L'Ultem non raggiunge la prima linea in quanto non si sviluppa alcun tipo di combustione. Dai resti della PA12 si comprende che, a differenza dell'ASA, la fiamma arriva sino alla seconda linea e non lascia molto residuo. Quest'ultimo risultato permette di ipotizzare che venga prodotta una maggiore quantità di fumi.

Il PA12CF è l'unico provino che, sebbene la fiamma abbia oltrepassato il primo segno oltre cui viene avviato il tempo, non giunge a completa combustione. Infatti, la fiamma si affievolisce lentamente sino allo spegnimento. Tuttavia, la velocità risulta essere la minore tra i provini che hanno subito innesco e dalle TGA non sono state notate differenze tra polimero caricato e non. Questa osservazione permette, ancora una volta, di affermare che non vengono introdotti additivi differenti tra PA12 e PA12CF e che il differente comportamento osservato sia dovuto unicamente alle fibre presenti nel materiale.



Figura 4.32: Residui di materiale a seguito del test UL-94.

4.7.2 Cono calorimetro

Le analisi al cono calorimetro hanno confermato il comportamento osservato durante la prova precedente dando dei valori numerici che ne oggettivano le prestazioni. La tabella 4.15 elenca per ciascun polimero alcuni dati rilevati durante il processo di combustione con le relative definizioni e unità di misura.

L'ASA mostra il maggiore rapporto tra fumi prodotti e massa del campione (SEA), come visto la fiamma propaga velocemente e la combustione prosegue nelle aree antistanti. Seguono in ordine decrescente di risultato: la PA12 con un valore riscontrato pari alla metà del precedente dato ed infine il materiale composito.

La quantità di fumi maggiore, che indica sia il pericolo per la salute delle persone che la possibile maggiore limitazione visiva in caso di incendio, segue lo stesso ordine riscontrato nel risultato descritto precedentemente.

Il livello maggiore di calore rilasciato è raggiunto dalla PA12, ciò significa che questo polimero è in grado di sviluppare maggiore calore dalla propria combustione. Conseguentemente nel caso in cui si incendiasse risulterebbe il più difficile da spegnere. Segue l'ASA e il PA12 caricato fibre il quale mostra ancora una volta risultati differenti dalla PA12 sebbene sia il medesimo polimero. Lo stesso ordine prestazionale è ottenuto considerando il THR in quanto i risultati sono connessi analiticamente.

Tabella 4.15: Riassunto dei principali valori misurati durante la prova.

| | ASA | Ultem | PA12 | PA12CF | Unità | Significato |
|-----------------|---------|-------|------|--------|--------------------------------|---------------------------|
| TSR | 4320,93 | x | 1918 | 962,02 | m ² /m ² | Total Smoke release |
| Pk(HRR) | 666,95 | x | 823 | 424,54 | kW/m ² | Heat release rate |
| THR | 84,92 | x | 98 | 78,14 | MJ/m ² | Total heat release |
| CO | 0,25 | x | 0,94 | 0,54 | % | Percentuali del TSR |
| CO ₂ | 53,8 | x | 47,9 | 29,3 | % | Percentuali del TSR |
| m | 0,29 | x | 0,16 | 32,49 | % | Percentuali massa residui |

La CO₂ che verrebbe immessa nell'ambiente a causa della combustione di questi polimeri è superiore al monossido di carbonio. Sebbene l'ASA avesse una maggiore quantità di fumi prodotta questi non sono solamente CO e CO₂ in quanto pur sommando i valori riscontrati dagli appositi sensori, il risultato è inferiore. Tale valore è minore al risultato degli altri materiali. A conferma basta osservare i valori di TSR e confrontarli con quelli relativi a monossido e diossido di carbonio.

La massa residua rispecchia le osservazioni già fatte durante il test di horizontal burning: la PA12CF ha un residuo maggiore, e la combustione raggiunge valori e velocità di combustione inferiori. ASA e PA12 invece hanno masse nettamente minori, addirittura al di sotto del grammo. In figura 4.33 vengono riportate le immagini dei residui di ciascun materiale a seguito della prova cono calorimetrica.

L'Ultem non è stato citato e non presenta alcun risultato in quanto, con gli stessi parametri dello strumento utilizzati per l'analisi, non ha sprigionato alcuna fiamma. La modifica dei settaggi al fine di raggiungere le caratteristiche chimico fisiche per la combustione avrebbe reso impossibile il confronto con gli altri materiali. Tuttavia, dall'immagine si vede come il campione risulti annerito e rigonfiato, simbolo di sviluppo di sostanze gassose in espansione che non riescono a liberarsi nell'atmosfera.

Nei grafici in figura 4.34 sono presenti gli andamenti medi di tutti i materiali in modo da poter osservare lo sviluppo dei parametri di interesse rispetto al tempo.

Alcuni dei valori descritti possono essere riscontrati nei grafici riportati. Porre in funzione del tempo i valori permette di comprendere meglio quali siano le dinamiche che vengono ad instaurarsi dall'inizio alla fine della prova.

Una prima osservazione riguarda l'ASA il quale è il primo ad iniziare la combustione ed il primo a terminarla come mostrato nel primo grafico 4.34 a. La PA12 anche se con dinamiche più lente, riesce a raggiungere calori maggiori. Il medesimo polimero caricato innesca più lentamente, mantiene la combustione a livelli di calore inferiori ma per un tempo più prolungato rispetto agli altri polimeri. La causa di questo comportamento sono le fibre: la semplice addizione di un rafforzante può cambiare i livelli di calore sprigionato [83]. Inoltre, il caricato non ritorna alla temperatura ambiente in quanto, avendo un elevato quantitativo di massa residua, anche se la combustione è terminata, mantiene una certa inerzia termica. Il secondo diagramma è il risultato dell'integrazione del primo e consente di notare le differenze complessive tra i tre materiali. Questi risultati sono in accordo alle temperature osservate in seguito all'analisi TGA: il polimero che ha temperatura di degradazione inferiore è quello che tende ad innescare la combustione per primo in ordine ASA, PA12, PA12CF e Ultem. Questo comportamento è motivato dalla dinamica di innesco che ha luogo dai gas formati dalla degradazione del materiale.

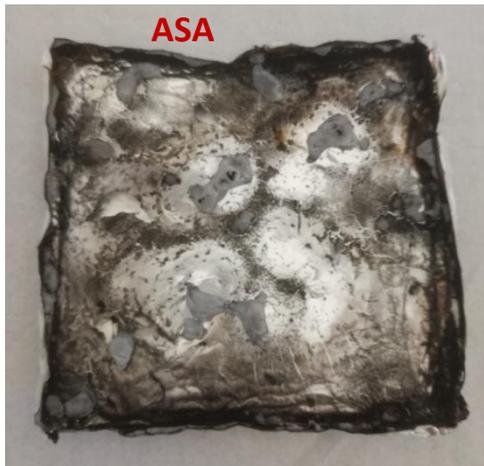


Figura 4.33: Immagini dei residui rimasti a termine dalla prova

L'ultimo grafico in basso, riguardante il quantitativo di fumi rilasciati, permette di comprendere come i gas non seguano andamento lineare per i tre polimeri, infatti si è ottenuta una curva sigmoideale. Il materiale composito invece rilascia elementi gassosi con una velocità molto più proporzionale al tempo. Questo comportamento potrebbe essere dovuto alla presenza del rinforzante conduttivo che permette una conduzione termica nel polimero maggiore il che comporta una degradazione più costante nel tempo.

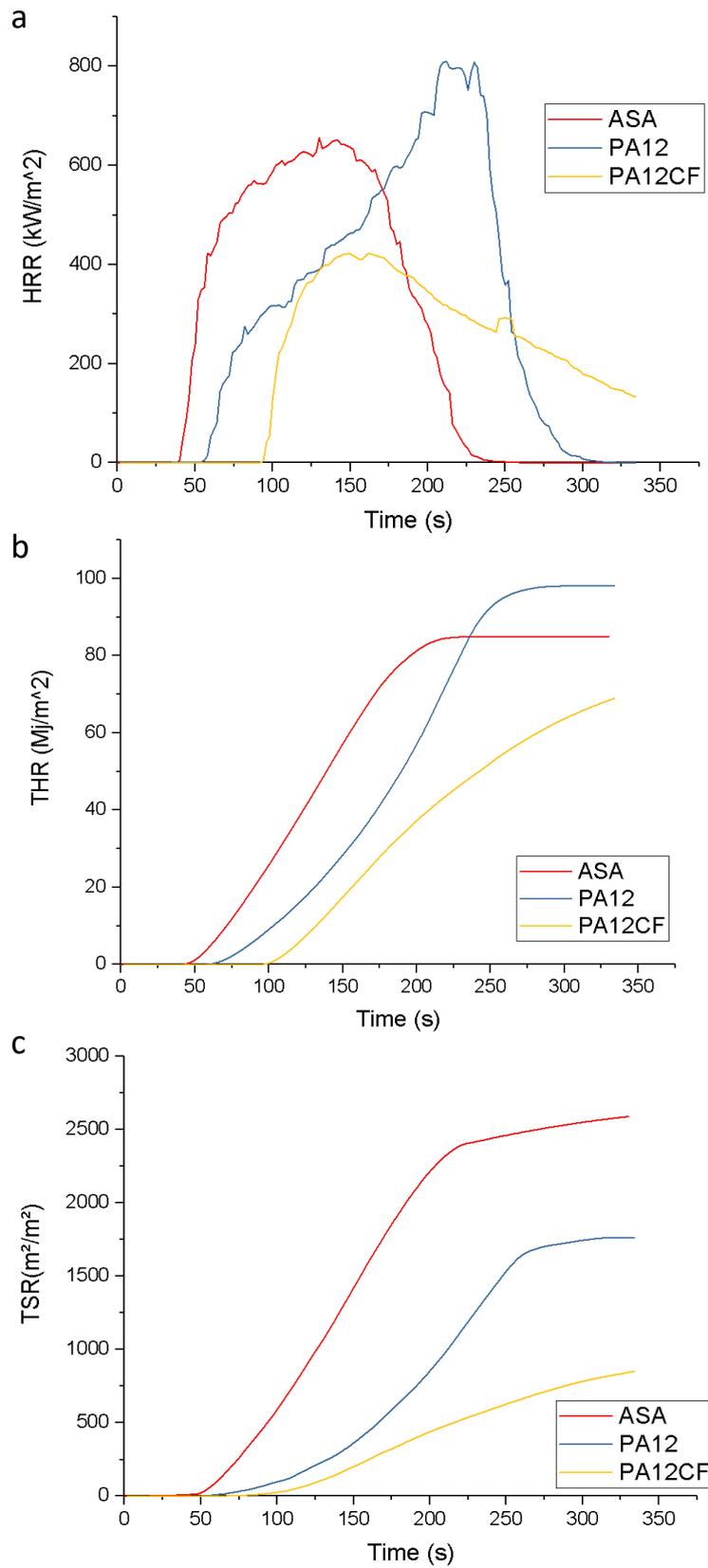


Figura 4.34: Grafici (a) HRR, (b) THR e (c) TSR in funzione del

4.8 Test invecchiamento

4.8.1 Geometrie

Al fine di comprendere meglio gli effetti di ciascuna fase dell'analisi d'invecchiamento vengono raggruppati i prototipi a seconde degli step subiti. I risultati mostrati sono sempre ottenuti dal confronto tra la matematica e la geometria reale del pezzo giunto sino a quella fase del test con la medesima scala compresa tra +2mm e -2mm. Successivamente alla prima parte del test di invecchiamento i prototipi mostrano geometrie riportate in figura 4.35 e 4.36:

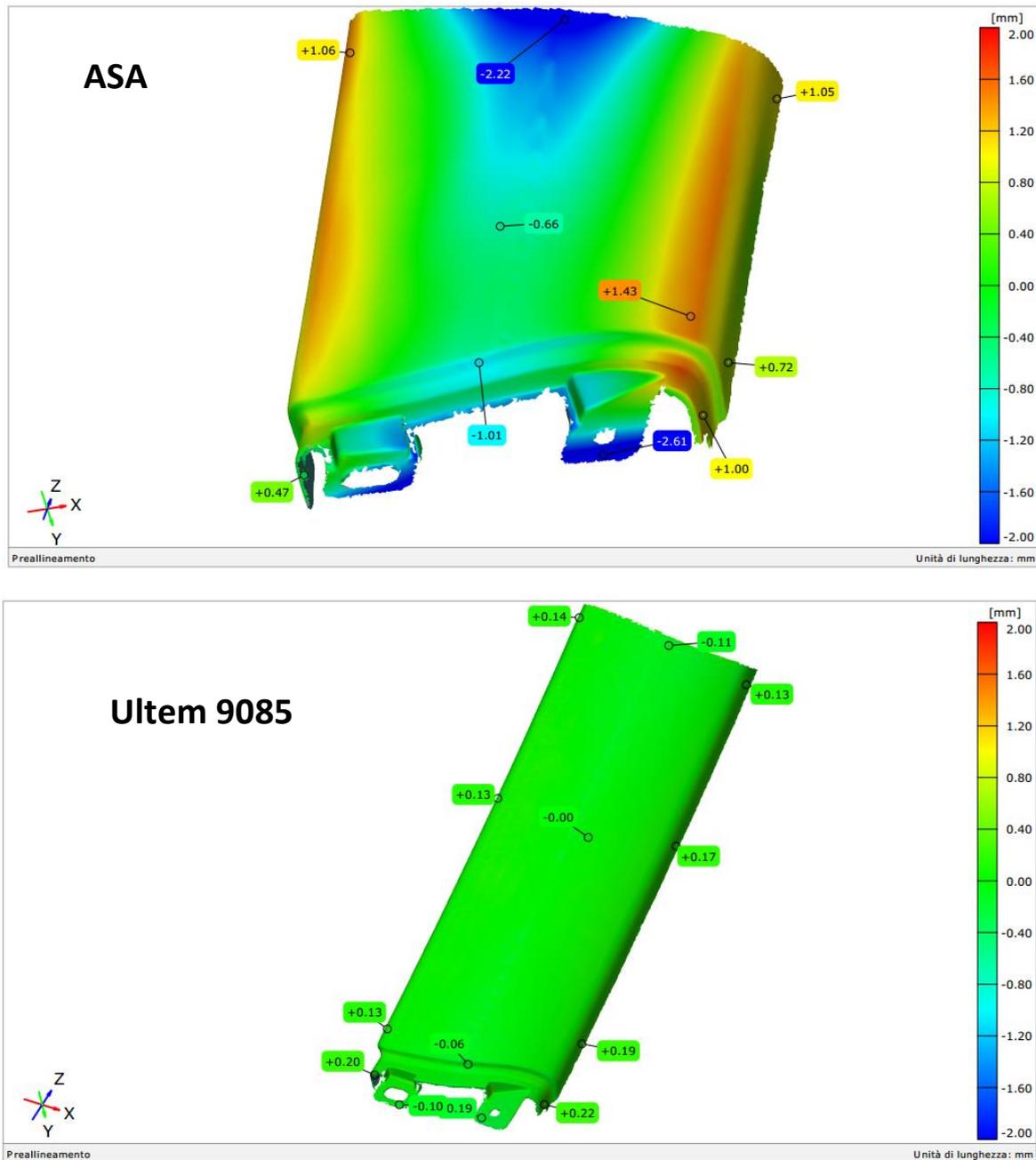


Figura 4.35: Risultato di misura post fase 1 del prototipo in ASA.

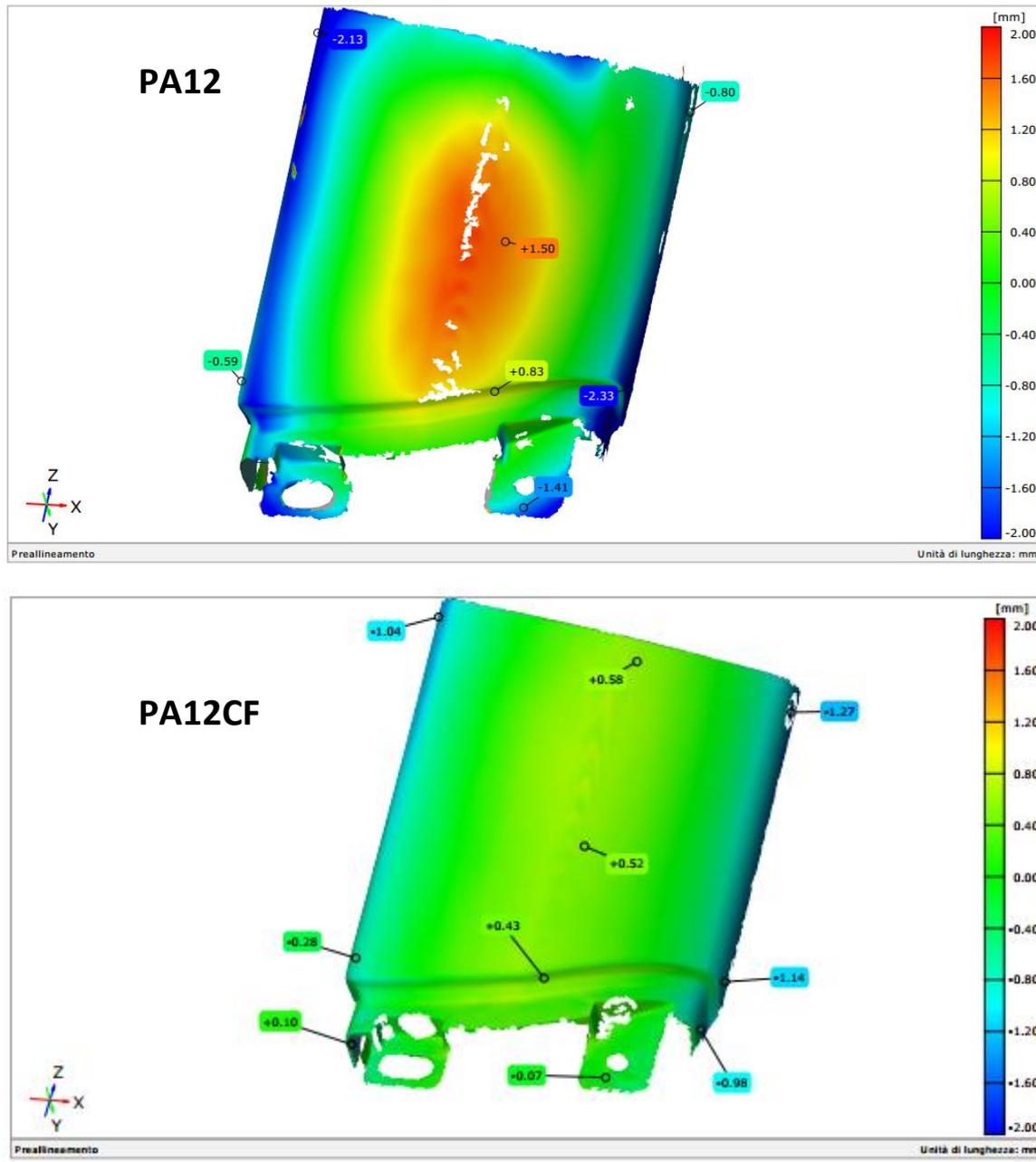


Figura 4.36: Risultati delle misurazioni Post fase 1 dei prototipi in Ultem, PA12 e PA12CF.

La prima fase consiste nel semplice mantenimento dei campioni a 100 °C in un ambiente privo di umidità. L'intento è quello di verificare la costanza delle geometrie del prototipo alle temperature massime d'impiego ipotizzabili.

L'ASA è il polimero che mostra i maggiori danneggiamenti della forma passando dall'essere in tolleranza dimensionale, come descritto nel capitolo inerente alle misurazioni effettuate dopo la produzione, a delle dimensioni dei particolari con variazione di circa 2 mm. La parte che ha subito i maggiori danni è quella sottoposta al suo stesso peso che non avendo alcun appoggio di supporto collassa. Infatti, gli stessi ancoraggi mostrano un abbassamento rispetto al livello iniziale. A seguito di questa modifica strutturale si può ipotizzare che l'intera geometria cambi: le porzioni laterali arrivano ad avere materiale in abbondanza a causa dell'imbarcamento.

Il montante B in Ultem non ha subito cambiamenti infatti le quote riportate sono le medesime dell'immagine 4.4. Questa fase, non avendo causato effetti sul particolare, risulta essere superata. Lo stesso risultato è ottenuto per il PA12CF il quale, grazie alle fibre, mantiene le stesse misure precedenti alla prova. La motivazione di questa affermazione è riscontrabile dai risultati del campione prodotto in PA12: dalle misure ottenute si nota come i parametri siano leggermente migliorati avvicinandosi alla geometria CAD nella porzione centrale del campione.

Il prototipo prodotto con PA12 migliora nella zona centrale mentre quella laterale peggiora. Per questo il risultato complessivo sembra essere un restringimento delle dimensioni del pezzo. Il cambiamento del particolare testimonia che all'interno dei campioni vi sono stress residui che modificano la geometria prodotta dalla stampante i quali saranno più evidenti in seguito alle fasi successive. Tali stress possono essere dovuti a differenze di temperature a cui sono sottoposti i particolari. In quanto le condizioni termiche sono parametro del processo produttivo che sia in grado di introdurre nei particolari degli stress interni. Le variazioni termiche, non essendo omogenee in tutto il campione ne causano una differente contrazione dimensionale nella fase di raffreddamento. Dal momento in cui inizia l'abbassamento delle temperature gli stress interni potrebbero iniziare a formarsi.

Nel caso della PA12CF, se si tengono in considerazione i valori ottenuti, si può notare come le aree laterali si siano ristrette maggiormente, come visibile dalle sfumature azzurre più estese. Questo cambiamento non causa il contemporaneo imbarcamento della superficie superiore del campione. Dunque, si assiste alla stessa variazione osservata nel campione prodotto con il medesimo materiale privo di fibre anche se il cambiamento dimensionale assume valori molto inferiori.

La seconda fase consiste nel ciclico cambiamento di temperatura e umidità all'interno della camera tra i parametri massimi (90 gradi e 85% di umidità relativa) e minimi (-40 °C e 0% di umidità). Nelle immagini 4.37 e 4.38 vengono riportati i risultati ottenuti dai campioni che hanno subito gli effetti della prima e della seconda fase dell'analisi.

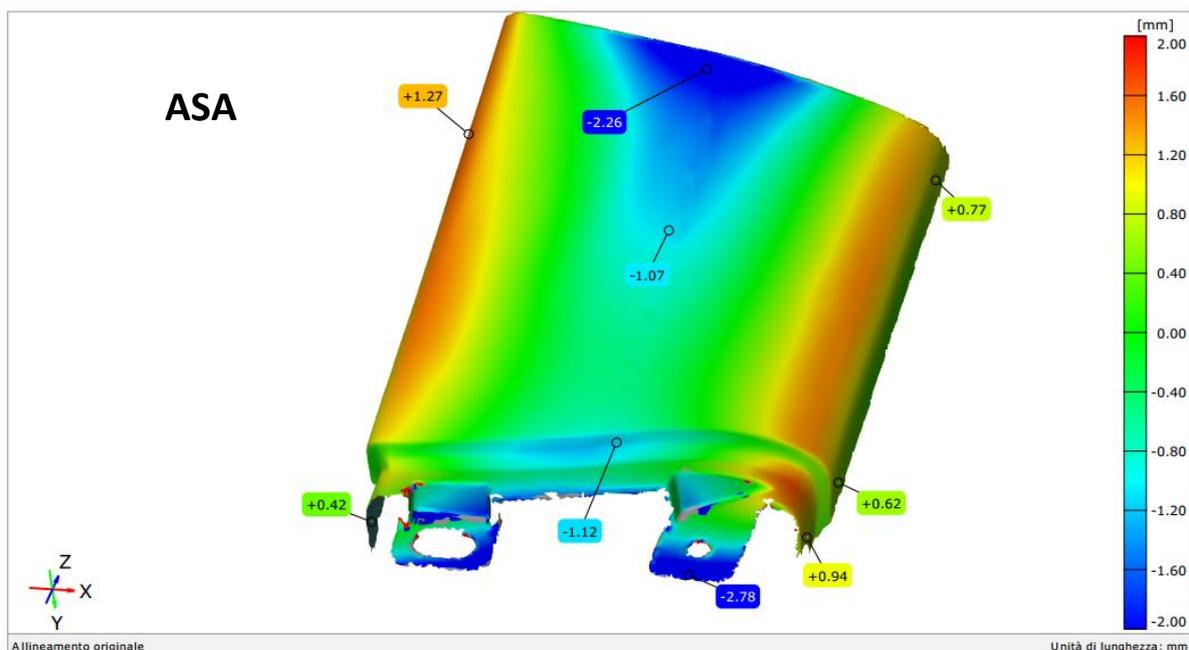


Figura 4.37: Risultati delle misurazioni Post fase 2 del prototipo in ASA.

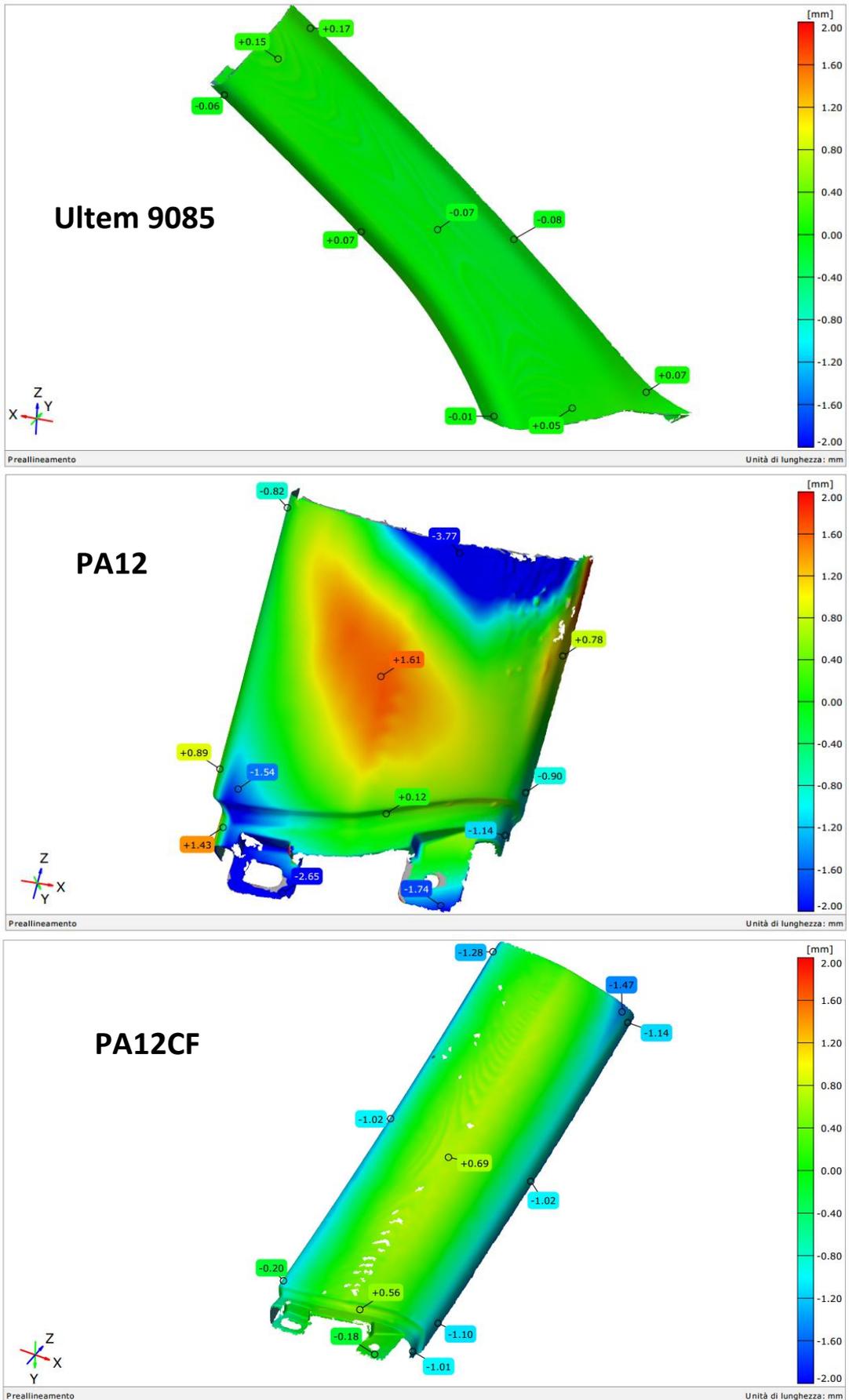


Figura 4.38: Risultati delle misurazioni Post fase 2 dei prototipi in Ultem, PA12 e PA12CF.

L'immagini riportano gli effetti della prima e della seconda fase subiti dai prototipi. Sostanzialmente per l'ASA non si verificano cambiamenti radicali rispetto alle osservazioni fatte in seguito al primo step. Quindi si può affermare che la seconda fase non causa alcuna modifica che non fosse già stata osservata dal design. L'Ultem continua a mantenere esattamente le medesime dimensioni e geometrie riscontrate dopo il processo di stampa. La poliammide non caricata rimane pressoché invariata nella porzione centrale, considerando che la fase precedente ne ha causato un leggero miglioramento di quelle aree. La variazione maggiore si nota nelle porzioni laterali le quali passano da avere misure negative di qualche millimetro a essere quasi in tolleranza. Peggiorano invece gli afferraggi del medesimo particolare che collassano come osservato a seguito della prima fase per l'ASA. Per il Nylon 12 caricato invece si nota il maggiore cambiamento dimensionale: nella zona centrale rimane un leggero eccesso di materiale mentre nelle porzioni laterali una mancanza, riducendo il divario di misura con il file CAD. Si nota quindi che nel complesso il campione ha subito il medesimo processo di variazione geometrica osservata dopo la prima fase.

L'ultima fase consiste in un repentino passaggio da temperatura di 70 °C a -20 °C entrambe sono mantenute per un tempo sufficiente a stabilizzare le condizioni termiche dei campioni. Questa fase, nel caso in cui sia superata garantisce la resistenza del materiale ad elevati sbalzi termici.

Il risultati riscontrati tramite le scansioni 3D sono riportati in figura 4.39 e 4.40. La prima immagine riguarda il campione prodotto in ASA il quale è sostanzialmente immutato rispetto al risultato osservato dopo la prima fase. Questo permette di affermare che le fasi 2 e 3 non causano alcuna variazione sulla geometria dei particolari. Complessivamente quindi questo polimero risulta sensibile al mantenimento ad elevate temperature (attorno ai 100°C) per tempi prolungati in quanto né la presenza di umidità, contemporanea a temperature 90 °C, né sbalzi di condizioni termiche repentini hanno causato cambiamenti.

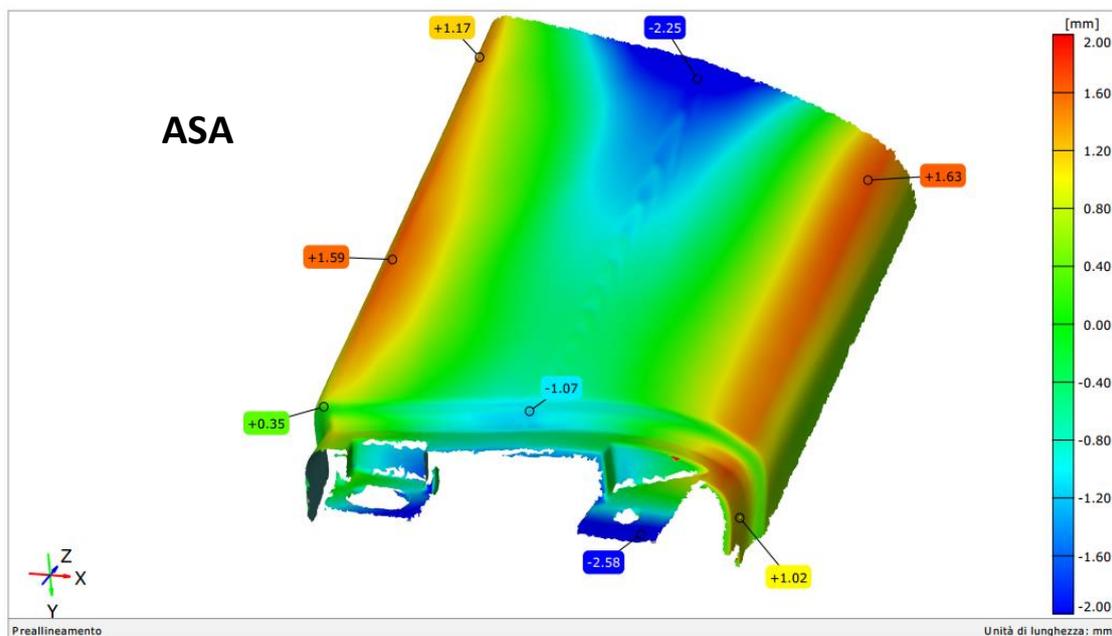


Figura 4.39: Risultati delle misurazioni Post fase 3 dei prototipi in ASA.

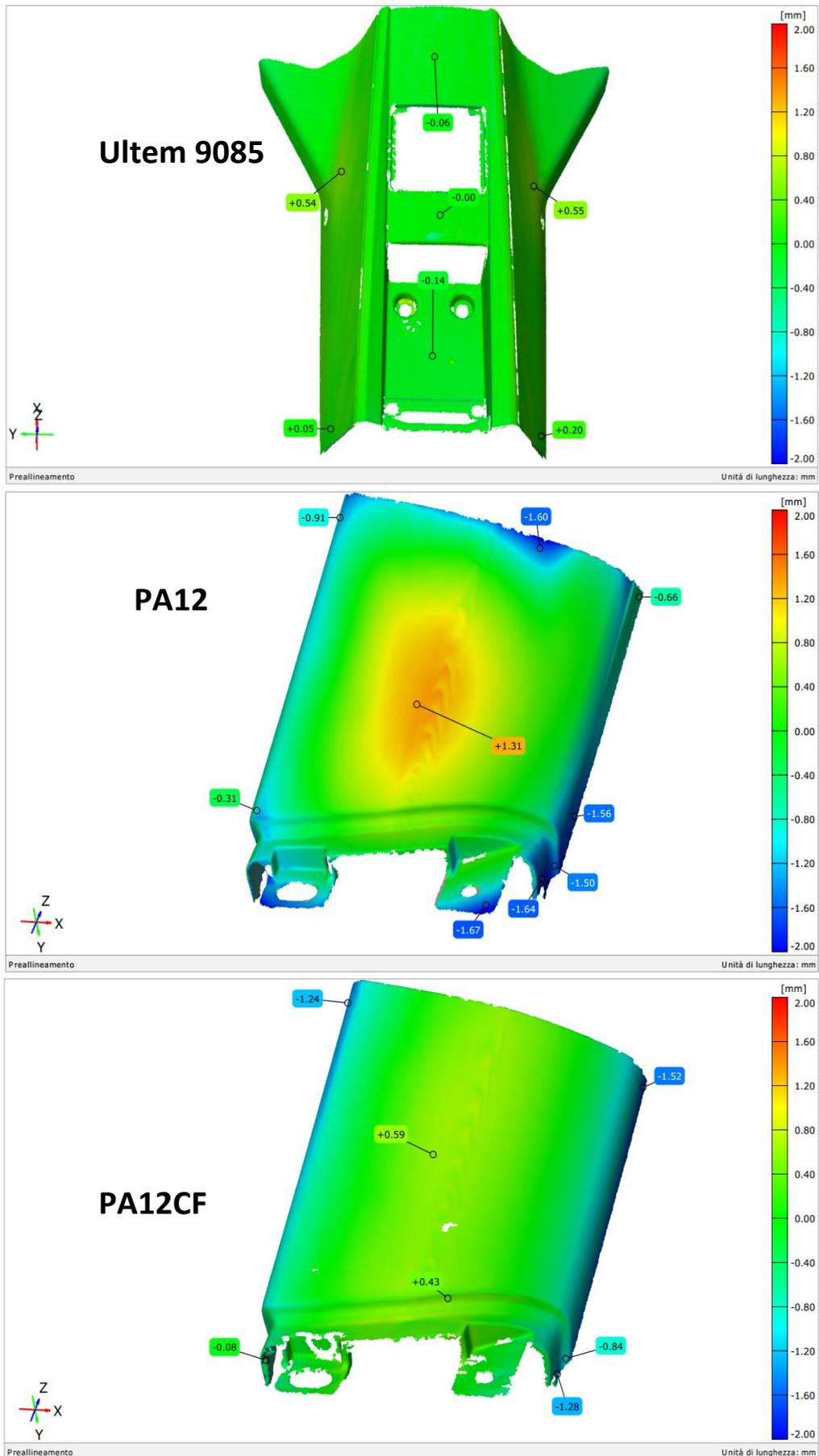


Figura 4.40: Risultati delle misurazioni Post fase 3 dei prototipi in Ultem, PA12 e PA12CF.

La seconda figura rappresenta il tunnel centrale prodotto in Ultem 9085. Sebbene sia il particolare più grande e più complesso posto in cella climatica e abbia subito l'intero ciclo, non mostra alcuna variazione dimensionale rispetto alla geometria CAD.

La PA12 mostra ancora dei miglioramenti dimensionali nella parte centrale dell'oggetto mentre le aree laterali tornano ad essere leggermente peggiori come misurato prima dell'invecchiamento. Tuttavia, complessivamente si può affermare che la struttura durante il ciclo a cui è stata sottoposta è migliorata a seguito delle ultime due fasi. Infatti, osservando l'area del campione vicina alla zona di montaggio si nota come paradossalmente posseda al termine del test una migliore precisione dimensionale. Essendo l'ultimo passaggio pensato appositamente per evidenziare debolezze prestazionali rispetto repentini cambiamenti di temperatura si può affermare, considerati i risultati descritti, che la PA12 non mostri peggioramenti dimensionali rispetto a questo tipo di sollecitazioni.

Il composito contenente fibre di carbonio, a differenza del precedente materiale, ha mostrato delle variazioni dimensionali molto più contenute. Ciò nonostante a seguito della terza fase si nota un lieve miglioramento delle geometrie del particolare. Le difettosità risultano ridotte mediamente di 0.1 mm. Nonostante la carica rinforzante, si possono evidenziare con la PA12 alcune somiglianze dovute al ciclo subito. Si nota come a seguito del repentino cambiamento di temperatura le geometrie tendano ad avvicinarsi maggiormente alla forma del file di origine. Tale caratteristica è di più facile osservazione nella PA12. Il rapido raffreddamento a temperature al di sotto della T_g del polimero blocca la sua struttura. Nel caso di un raffreddamento lento si assiste all'inomogeneità della temperatura all'interno del componente il che conduce ad avere delle zone al di sopra della temperatura di transizione vetrosa, in grado di mutare la loro forma, e altre al di sotto, prive di movimento.

A conclusione del test si può affermare che solamente l'Ultem ha superato il ciclo senza mostrare deformazioni geometriche. Tutti gli altri materiali invece hanno mostrato variazioni dimensionali, evidenziando le proprie debolezze correlate ad umidità e temperatura. L'ASA è il polimero che ha ottenuto i risultati peggiori. La poliammide non caricata ha mostrato un lieve miglioramento dimensionale a seguito della prima fase del test: il particolare soggetto alla stessa temperatura per tempi prolungati tende ad ottenere geometrie simili al file CAD di partenza per la stampa.

4.8.2 Test a flessione

I campioni prodotti per essere sottoposti al test a flessione sono stati suddivisi in 4 gruppi, ciascuno dei quali composto da 4 provini. Il primo gruppo (nominato A in tabella 4.16) è stato sottoposto all'intero ciclo di condizionamento, mentre gli altri tre (B, C e D) solamente ad una singola fase del test. Tali test sono stati ripetuti su ogni materiale oggetto di studio.

Tabella 4.16: Suddivisione dei campioni da sottoporre a flessione dopo il condizionamento.

| | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|
| Warm storage | A | B | |
| Cyclic climate change | A | | C |
| Cataplasma | A | | D |

ASA

I risultati ottenuti testando a flessione i provini in ASA sono riportati in figura 4.41. Nonostante la scarsa coerenza dimensionale rilevata in seguito all'invecchiamento, rispetto alle dimensioni definite in fase di progettazione (capitolo 4.1.1) si nota come le prestazioni meccaniche non risultino variate in seguito ai diversi test di condizionamento investigati. A seguito della seconda fase si assiste infatti ad un aumento del modulo elastico e del carico di picco (rispettivamente pari a 38% e 16%). Una diversità significativa è stata riscontrata nei campioni che hanno subito solamente la seconda fase (gruppo C); tale step le temperature vengono fatte variare ad una velocità di 1 °C/min. Questo cambiamento lento e continuo potrebbe avere diminuito gli stress residui presenti nel materiale in quanto le proprietà ottenute risultano essere maggiori rispetto a tutti gli altri casi. A conferma di questo comportamento si può osservare dal medesimo grafico (figura 4.41) come il gruppo D, sottoposto solamente alla fase di cataplasma, sia quello che ottiene i peggiori risultati tra tutti i test investigati, esclusi quelli post stampa.

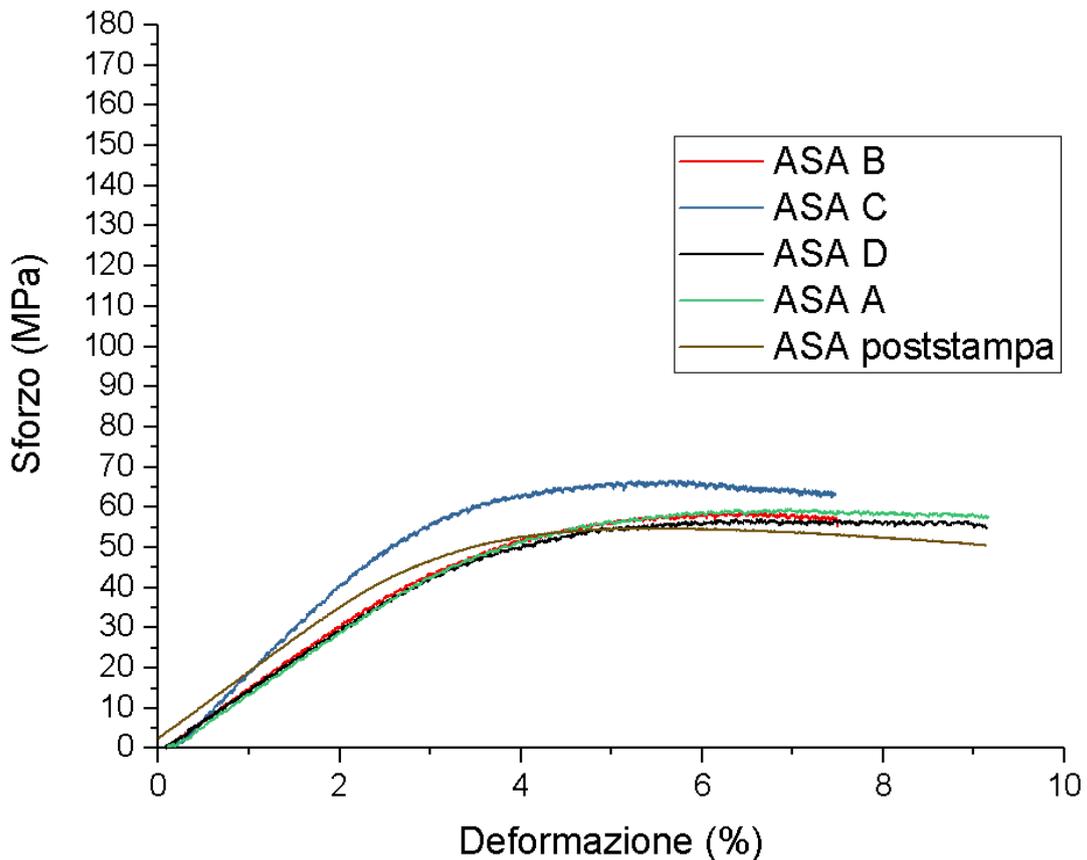


Figura 4.41: Risultati delle prove a flessione post-invecchiamento dei campioni prodotti in ASA.

In conclusione, per i campioni in ASA sottoposti all'intero ciclo di condizionamento non si osservano significative variazioni in termini di prestazioni meccaniche del materiale, come dimostrano i risultati ottenuti testando i campioni del gruppo A. In particolare, la prima fase non muta il comportamento meccanico, mentre la terza lo peggiora leggermente.

Ultem 9085

I risultati ottenuti sottoponendo i campioni in Ultem a test di flessione dopo condizionamento sono stati riportati nel grafico sforzo-deformazione riportato in figura 4.42

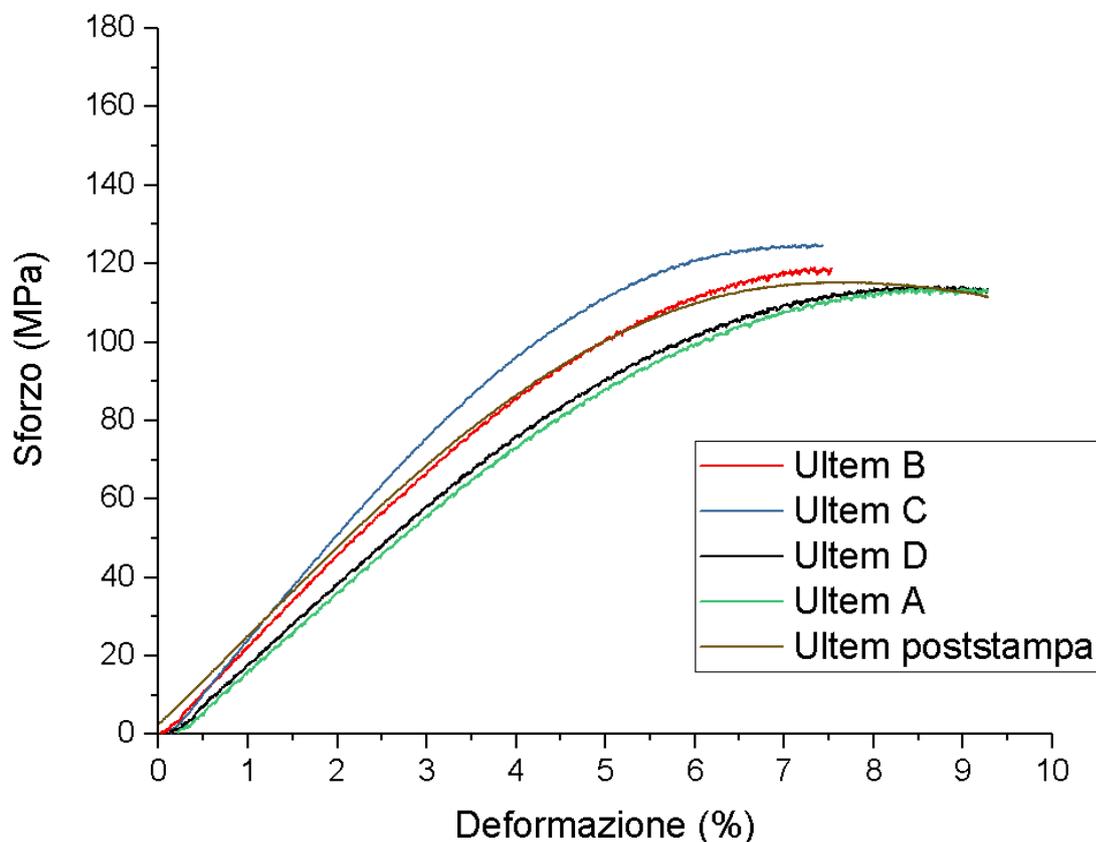


Figura 4.42: Risultati delle prove a flessione post-invecchiamento dei campioni prodotti in Ultem.

I risultati ottenuti sono molto simili a quelli descritti nel paragrafo precedente: i campioni appartenenti al gruppo C mostrano proprietà migliori, sia in termini di modulo elastico che carico di picco. Anche per questo polimero il semplice mantenimento a 100 °C subito dai campioni del gruppo B non fa variare le prestazioni meccaniche. Le differenze riguardano le curve dei gruppi D ed A, le quali sono sovrapposte e sottostanti al grafico ottenuto dal materiale post stampa. I campioni che hanno subito l'intero ciclo di condizionamento mostrano prestazioni inferiori rispetto ai campioni sottoposti ad un singolo step del ciclo di condizionamento. I campioni appartenenti al gruppo D, sottoposti solamente all'ultima fase dell'invecchiamento, mostrano valori delle caratteristiche meccaniche inferiori. In conclusione, può essere affermato che l'Ultem tende a peggiorare le sue caratteristiche meccaniche in seguito a sbalzi termici. Inoltre, solamente l'ultimo trattamento (fase 3) influenza le caratteristiche meccaniche, come osservabile dalla sovrapposizione delle curve dei gruppi A e D. A conferma di questa affermazione è riscontrabile dalla costanza di deformazione a rottura dei grafici ottenuti dei gruppi D e A, osservabile anche in immagine 4.40 dell'ASA.

PA12

Il nylon 12 ha mostrato un comportamento differente rispetto agli altri due polimeri analizzati così come già osservato dall'analisi geometrica dei prototipi. Questa differenza prestazionale è riscontrabile analizzando il grafico in figura 4.43. Infatti, la curva B ottenuta in seguito alla fase chiamata "Warm Storage" si discosta dalle altre, mostrando il massimo valore di sforzo ad una deformazione a rottura superiore a quella delle altre curve. A seguito di questa fase di invecchiamento le prestazioni meccaniche risultano essere le migliori ottenute da questo materiale, infatti si assiste ad un aumento del modulo elastico del 15%. In aggiunta a questo risultato, il miglioramento delle geometrie di stampa, descritto nel capitolo precedente, è conseguente a questa fase. I risultati degli altri processi sono tutti sovrapposti al grafico delle proprietà post stampa. Questa caratteristica permette di affermare che le ultime due fasi del ciclo termico non hanno causato peggioramenti prestazionali rispetto alle condizioni iniziali.

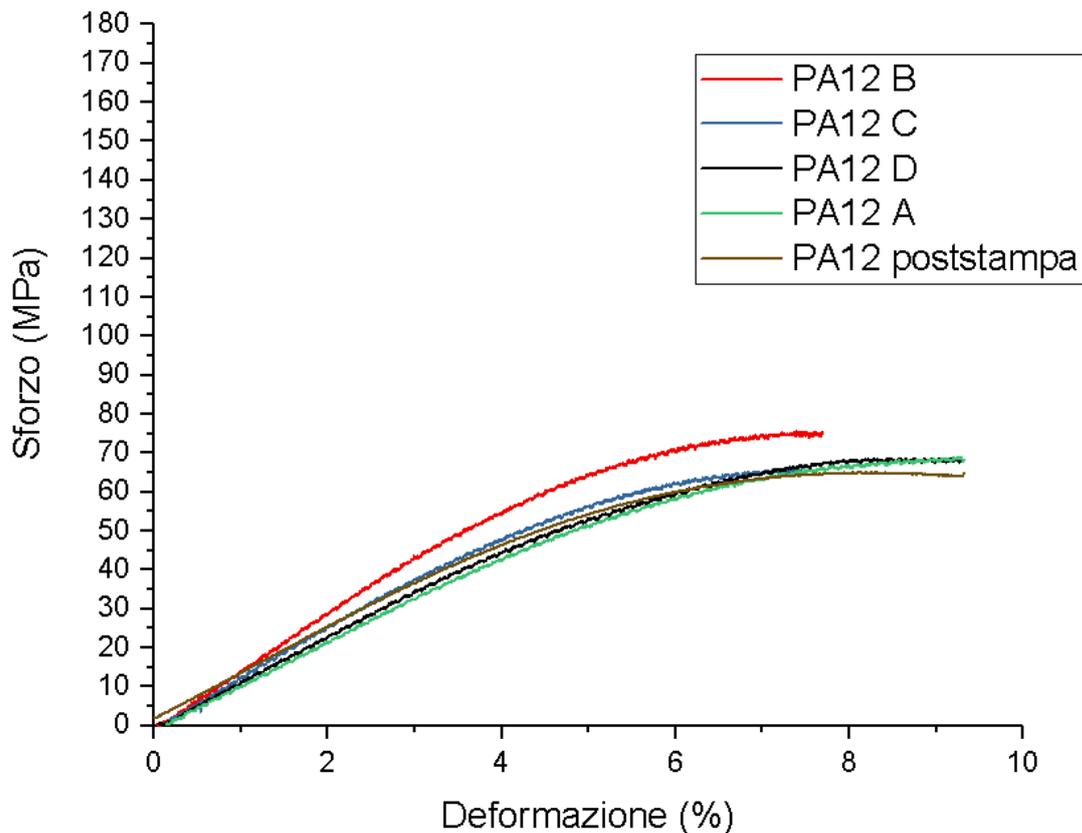


Figura 4.43: Risultati delle prove a flessione post-invecchiamento dei campioni prodotti in PA12.

Essendo le curve sovrapposte se ne può concludere che complessivamente le sollecitazioni termiche subite dal materiale non ne hanno causato una variazione prestazionale né migliorativa né peggiorativa, nonostante l'elevata umidità nella cella climatica. Questa condizione, se perpetrata a lungo nel tempo, conduce all'abbassamento del modulo elastico e del carico massimo oppure all'aumento della deformazione a rottura. Dato che nessun risultato mostra tali caratteristiche si può affermare che non si verificano processi degradativi nel polimero [35].

PA12CF

L'ultimo polimero descritto è il nylon caricato fibre di carbonio i cui risultati sono mostrati in figura 4.44. L'andamento delle curve è molto differente rispetto a quelle dei polimeri precedentemente osservati a causa dell'irrigidimento causato dalle fibre introdotte nel polimero. La deformazione a rottura risulta inferiore a test precedenti e tra i diversi gruppi non se ne riscontrano differenze sostanziali.

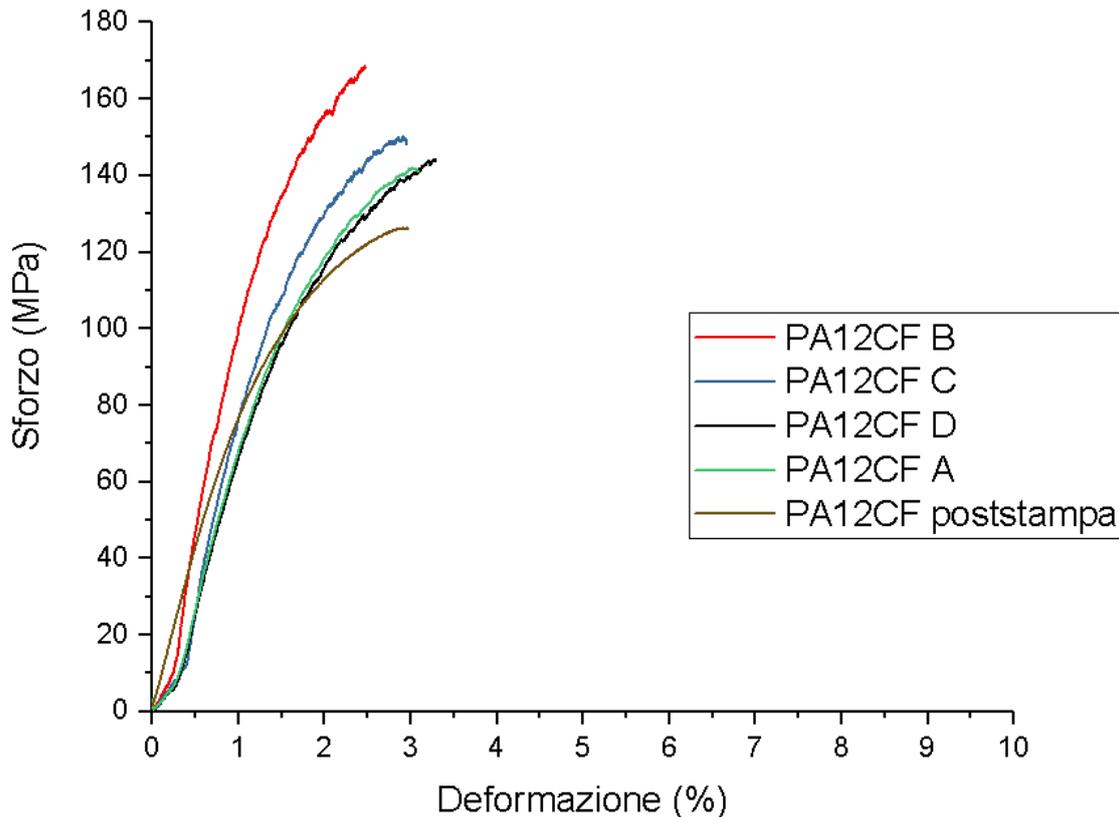


Figura 4.44: Risultati delle prove a flessione post-invecchiamento dei campioni prodotti in PA12CF.

La risposta del materiale è simile a quella precedentemente osservata per la Poliammide 12 priva di fibre. Si nota infatti come l'effetto del mantenimento in temperatura migliori le caratteristiche meccaniche dei provini sia per il modulo elastico che per il carico a rottura. Segue la curva C che testimonia l'assenza di fenomeni degradativi a causa dell'umidità ed al contrario provoca un aumento rispetto alle caratteristiche meccaniche ottenute post stampa. Nuovamente, come osservato per l'Ultem, le curve verde e nera sono sovrapposte. Ciò significa che l'ultimo step dell'invecchiamento è quello che influenza maggiormente le caratteristiche del materiale anche dopo l'intero ciclo. A differenza della PA12, le curve dei gruppi A e D arrivano a carichi maggiori rispetto a quella del test a flessione eseguito dopo stampa dei campioni.

Risulta necessario ribadire che prima di tutti i test meccanici svolti è stato condotto il medesimo condizionamento termico al fine di testare tutti i campioni nelle medesime condizioni. Lo scopo di questa procedura è stato quello di uniformare i risultati ai dati delle prove a flessione prive di invecchiamento in modo tale che fossero confrontabili. Tramite il

trattamento eseguito di eliminazione dell'umidità si è certi di non aver degradato il polimero, come osservabile dalle caratteristiche termiche di ciascun materiale. Se non fosse stata eseguita questa operazione sarebbero stati ottenuti dei valori di stress minori e allungamenti superiori a causa di possibili fenomeni di plasticizzazione soprattutto nel caso delle poliammidi [35].

5. Conclusioni

Le attività sperimentali svolte durante il presente lavoro di tesi hanno previsto la caratterizzazione di più di 400 provini realizzati a partire da diversi materiali quali ASA, Ultem 9085, PA12 e PA12CF mediante tecnologia FDM. Lo scopo è quello di verificare se i componenti realizzati con uno dei materiali oggetto di studio rispettano tutti gli standard richiesti per applicazioni nel settore automotive.

La prima caratteristica fondamentale che i prodotti della fabbricazione additiva devono possedere è la precisione dimensionale. I componenti realizzati in ASA e Ultem mostrano dimensioni post-stampa che rientrano nelle tolleranze dichiarate dalla scheda tecnica delle stampanti, mentre ciò non accade per i manufatti in PA12CF (anche se questi presentano differenze dimensionali compatibili con l'assemblaggio del componente stesso). La PA12 priva di rinforzo mostra invece pessime caratteristiche di stampa in quanto raggiunge differenze dimensionali pari a 2 mm rispetto al valore nominale. Considerando che la tecnologia FDM prevede la costruzione dei provini con strategia *layer-by-layer*, sono stati verificati i parametri geometrici del singolo *layer* attraverso delle misurazioni effettuate con microscopio ottico; i risultati hanno confermato la ripetibilità del processo di stampa della poliammide caricata fibre di carbonio i cui filamenti mostrano un'ottima dispersione delle fibre. Al contrario, per i filamenti in ASA non processati si è visto come vi sia una diffusa porosità all'interno del filamento stesso, motivo per cui nelle analisi di densità dei campioni stampati questo polimero ha ottenuto le percentuali maggiori di porosità. Sempre attraverso le osservazioni al microscopio è stato osservato che le fibre di carbonio si dispongono parallelamente al filamento depositato. Sebbene il rinforzante abbia elevate caratteristiche conduttive non sono state riscontrate differenze significative di conducibilità elettrica tra le direzioni di misura parallela e perpendicolare alle fibre.

Ipotizzando l'impiego di questi materiali in ambito automotive, si suppone che la loro durabilità si assesti intorno ai 10 anni, periodo in cui essi devono mantenere le medesime caratteristiche meccaniche e geometriche. Per la verifica di tali caratteristiche alcuni prototipi sono stati introdotti all'interno di una cella climatica per una durata complessiva di 30 giorni. I cicli di invecchiamento prevedono 3 step quali "*Warm storage*", "*Cyclic climate change*" e "*Cataplasma*". L'ASA è risultato il materiale peggiore in quanto già a seguito del primo step ha mostrato delle importanti variazioni dimensionali. Gli altri tre materiali invece hanno mantenuto complessivamente le loro geometrie con distorsioni non significative al di sotto del millimetro. Il massimo scostamento è stato raggiunto dai campioni in PA12; tali variazioni dimensionali portano a un minore discostamento dai valori nominali al procedere degli step di invecchiamento. Per questa analisi il miglior risultato è stato conseguito dal componente in Ultem, per il quale non si osservano differenze in termini di dimensioni superiori a 10 decimi di millimetro. Le caratteristiche meccaniche dei materiali studiati ottenute dopo l'intero ciclo sono state generalmente coincidenti o superiori a quelle osservate precedentemente, le quali a loro volta si sono dimostrate simili a quelle dichiarate dal produttore nella scheda tecnica. Questa affermazione è valida solo in parte per i provini destinati alle prove Izod effettuate sui provini in Ultem poiché i risultati ottenuti sono inferiori a quelli riportati nella scheda tecnica. Tuttavia, dato che i valori di modulo elastico e resistenza determinati dalle prove a trazione e flessione risultano superiori a quelli dichiarati dal produttore, è ipotizzabile un

comportamento a impatto inferiore a quello dichiarato. Generalmente le caratteristiche meccaniche riscontrate in tutti i materiali sono inferiori a quelle ottenibili con un processo produttivo tradizionale poiché è presente una porosità mediamente maggiore, compresa tra il 3 e il 5 %.

Per ogni materiale si è osservato il miglioramento delle proprietà a flessione , anche se in momenti successivi del ciclo di invecchiamento: dopo la prima fase del ciclo termico per ASA e Ultem, o della seconda, per PA12 e PA12CF. Questi risultati possono essere giustificati considerando la presenza di stress residui che possono limitare le prestazioni di ciascun polimero o composito analizzato.

È stato inoltre condotto uno studio a partire dal materiale PA12CF variando l'orientazione di riempimento dei diversi strati secondo le seguenti architetture: 0°, 90°, [+45°/-45°] e [0°/+45°/+90°/-45°]. I test di trazione condotti sui campioni realizzati con architettura [0°/+45°/+90°/-45°] mostrano prestazioni meccaniche superiori a quelle ottenute testando provini con orientazioni degli strati alternati con raster angle +45° e -45°. Tramite le prove a trazione dei campioni stampati con *infill* a 0° e 90° è possibile comprendere la relazione tra la direzione di applicazione del carico e la direzione di deposizione dei filamenti. Infatti, depositare i filamenti con asse parallelo allo sforzo aumenta maggiormente le prestazioni meccaniche di quanto le abbassino i filamenti disposti perpendicolarmente alla sollecitazione meccanica.

Sulla base di queste considerazioni è anche possibile giustificare le proprietà meccaniche dei campioni in ASA, Ultem, PA12 e PA12CF stampati con diverse direzioni di crescita. In tutti i casi risulta infatti che l'orientazione XZ sia la più performante; si ottengono invece proprietà meccaniche progressivamente inferiori nelle direzioni XY e ZX. In quest'ultimo caso le interfacce tra strati successivi risultano perpendicolari alla direzione di applicazione del carico, determinando una rottura per distacco tra strati stessi.

La stabilità termossidativa dei polimeri oggetto di studio è stata valutata anche attraverso analisi termogravimetriche. I risultati hanno confermato che la stampa avviene sempre in condizioni termiche che non degradano il polimero. Il materiale che si avvicina maggiormente a questi limiti è l'ASA, il quale viene estruso ad una temperatura superiore di 15°C rispetto alla temperatura coincidente ad una perdita di peso del 5%, convenzionalmente considerata l'inizio di un processo degradativo.

La degradazione termica è stata estremizzata attraverso delle prove di comportamento al fuoco richiesta per valutare l'idoneità di un'ipotetica installazione di questi materiali all'interno dell'abitacolo. Per verificare che la velocità di avanzamento del fronte della fiamma non fosse eccessivamente elevata è stata infatti eseguita una delle prove sperimentali che rientrano nella normativa UL-94, nello specifico l'*horizontal burning*. Tutti i materiali hanno superato il test anche se con comportamenti completamente differenti gli uni dagli altri. I campioni realizzati in ASA mostrano ancora una volta il peggior risultato sviluppando la fiamma con maggiore dimensione e velocità rispetto agli altri materiali. I provini realizzati in PA12 invece, mostrano una combustione più lenta e più completa che lascia pochi residui al termine della prova. Il medesimo polimero caricato invece è l'unico che, anche se ha innescato una fiamma, si è spento dopo una combustione lunga nelle tempistiche ma coinvolgente una piccola porzione di materiale. L'Ultem invece necessita di una percentuale di ossigeno maggiore di quella presente durante la prova perché si inneschi la reazione di combustione.

Con lo scopo di analizzare meglio il comportamento alla fiamma è stata inoltre svolta una prova utilizzando il cono calorimetro che permette di ottenere numerosi dati primi, tra cui il calore sviluppato e la quantità di fumi prodotti in seguito a combustione. Si è inoltre osservato che per campioni in Ultem non si è innescata la fiamma nonostante una potenza di 35 kW irradiante la sua superficie. Nelle medesime condizioni gli altri tre materiali in analisi hanno confermato il comportamento osservato dalla prova descritta precedentemente. L'ASA produce la maggiore quantità di fumi e giunge a completo consumo più velocemente rispetto agli altri materiali. La PA12 è il materiale che sviluppa la maggiore quantità di calore in un tempo leggermente maggiore dell'ASA. Il medesimo polimero caricato con fibre di carbonio invece lascia una maggiore quantità di residui che si traduce in un minore volume di fumi prodotti e un quantitativo di calore inferiore agli altri ma prolungato nel tempo. La causa di tali differenze è stata attribuita alla presenza delle fibre.

In conclusione, visti i risultati riassunti, si può affermare che i polimeri che soddisfano gli standard richiesti per applicazioni in ambito automotive, quali ad esempio componenti semi-strutturali all'interno di un abitacolo, sono l'Ultem e la PA12CF. Il primo senza dubbio ha mostrato la migliore stabilità dimensionale, le più elevate proprietà meccaniche ed un'ottima stabilità termossidativa. Il secondo, fatta eccezione per la stabilità dimensionale ottenuta dopo processo di stampa, risulta comunque idoneo per essere utilizzato all'interno dell'abitacolo. Il composito ha inoltre delle altre caratteristiche favorevoli al suo impiego come la facilità di rimozione del materiale di supporto dal componente stampato e una migliore finitura superficiale. Entrambe queste caratteristiche non sono riscontrabili nell'Ultem 9085.

Simboli

| Simbolo | Grandezza | Unità di misura |
|----------------|------------------|------------------------|
| T | Temperatura | °C |
| m | Massa | Kg |
| ρ | Densità | Kg/m ³ |
| c | Conducibilità | m/Ω |
| d | Spessore | m |
| R | Resistenza | Ω |
| A | Area | m ² |
| l | Lunghezza | m |
| ϵ | Deformazione | |
| σ | Sforzo | MPa |
| F | Forza | N |
| T | Tempo | s |
| v | Velocità | m/s |
| D | Larghezza | mm |
| L | Span | mm |
| r | raggio | mm |

Acronimi

| | |
|--------|--|
| FDM | Fused Deposition Modeling |
| ASA | Acrilonitrile-Stirene-Gomma Acrilica |
| ABS | Acrilonitrile-Gomma butilica-Stirene |
| PA12 | Poliammide 12 |
| PA12CF | PA12 con Fibre di Carbonio |
| ASTM | American Standard manufacturing Technology |
| DSC | Differential Scanning Calorimeter |
| TGA | Termo Gravimetric Analysis |
| DTGA | Differential TGA |
| SLA | Stereo Litography |
| SLS | Selective Laser Sintering |
| PBF | Powder Bed Fusion |
| DED | Direct Energy Deposition |
| PC | Policarbonato |
| PC | Personal Computer |
| PLA | Poliacido lattato |
| PPSF | Polifenilsulfone |
| TPU | Poliuretano Termoplastico |
| CAD | Computer Aided Design |
| STL | Standard triangulation Format |
| MEK | Metiletilchetone |
| PEI | Polieterimmide |
| HRR | Heat Release Rate |
| THR | Total Heat Release |
| TSR | Total Smoke Release |
| SEA | Specific Extinction Area |
| XRD | X Ray Diffraction |
| CAE | Computer Aided Engineering |

Bibliografia

1. Liao, Y., Deschamps, F., Loures, E. de F. R. & Ramos, L. F. P. Past, present and future of Industry 4.0 - a systematic literature review and research agenda proposal. *International Journal of Production Research* **55**, 3609–3629 (2017).
2. American Society for Testing and Materials. Designation: F2792 – 12a. (2013). doi:10.1520/F2792-12A
3. Verhoef, L. A., Budde, B. W., Chockalingam, C., García Nodar, B. & van Wijk, A. J. M. The effect of additive manufacturing on global energy demand: An assessment using a bottom-up approach. *Energy Policy* **112**, 349–360 (2018).
4. Penske & Stratasy. *Effort Equals Results*. 1–4 (2018).
5. Fidan, I. *et al.* The trends and challenges of fiber reinforced additive manufacturing. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **102**, 1801–1818 (2019).
6. Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T. Q. & Hui, D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering* **143**, 172–196 (2018).
7. Tay, Y. W. D. *et al.* 3D printing trends in building and construction industry: a review. *Virtual and Physical Prototyping* **12**, 261–276 (2017).
8. Deamer, K. This House Was 3D Printed in Less Than 24 Hours. *live science* (2017). Available at: <https://www.livescience.com/58156-3d-printed-house-built-in-less-than-a-day.html>.
9. Hughes, T. W., Avakian, R., Hu, L. & Golba, J. Engineering resin formulations for additive manufacturing. in *CAMX 2014 - Composites and Advanced Materials Expo: Combined Strength. Unsurpassed Innovation*. 54–71 (2014).
10. Paesano, A. & Ph, D. *Polymeric Additive Manufacturing : Present Status and Future Trends of Materials and Processes*. 1–12 (2016).
11. Columbus, L. 2015 Roundup Of 3D Printing Market Forecasts And Estimates. Available at: <https://www.forbes.com/sites/louiscolombus/2015/03/31/2015-roundup-of-3d-printing-market-forecasts-and-estimates/#52d54b5c1b30>. (Accessed: 9th February 2019)

12. Jiang, R., Kleer, R. & Piller, F. T. Predicting the future of additive manufacturing: A Delphi study on economic and societal implications of 3D printing for 2030. *Technol. Forecast. Soc. Change* **117**, 84–97 (2017).
13. González-henríquez, C. M., Sarabia-vallejos, M. A. & Rodríguez-hernandez, J. Progress in Polymer Science Polymers for additive manufacturing and 4D-printing : Materials , methodologies , and biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* **94**, 57–116 (2019).
14. Stratasys. Fortus 380mc and 450mc 3D Printers. (2018).
15. Stratasys. Stratasys F900. 3–4 (2019). Available at: <https://www.stratasys.com/3d-printers/stratasys-f900>.
16. Chiesa, P. E. L. United States patent. *Geothermics* **14**, 595–599 (1985).
17. Turner, B. N. & Gold, S. A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: II. Materials, dimensional accuracy, and surface roughness. *Rapid Prototyping Journal* **21**, 250–261 (2015).
18. S.P.A, S. Stratasys. (2019). Available at: <https://www.stratasys.com/>.
19. 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).
20. 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).
21. ASTM. Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology ISO/ASTM 52900:2015. *ASTM Int.* **i**, 1–9 (2015).
22. Sun, Q., G.M Rizvi, C.T Bellehumeur, and P. G. Effect of Processing Conditions on the Bonding Quality of FDM Polymer Filaments. *Rapid Prototyp. J.* 72–80 (2008). doi:10.1108/13552540810862028
23. Messimer, S., Pereira, T., Patterson, A., Lubna, M. & Drozda, F. Full-Density Fused Deposition Modeling Dimensional Error as a Function of Raster Angle and Build Orientation: Large Dataset for Eleven Materials. *J. Manuf. Mater. Process.* **3**, 6 (2019).
24. Sood, A. K., Ohdar, R. K. & Mahapatra, S. S. Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts. *Mater. Des.* **31**, 287–295 (2010).
25. Stratasys. elenco materiali per FDM Stratasys. *Stratasys web page* (2019). Available at: <https://www.stratasys.com/it/materials/search>. (Accessed: 9th February 2019)
26. Stratasys. *A Path to Certification Q U A L I F Y I N G T H E F I R S T P O L Y M*

- ER ADDITIVE MANUFACTURING MATERIAL FOR AEROSPACE*. 1–10 (2017).
27. Chohan, J. S., Singh, R., Boparai, K. S., Penna, R. & Fraternali, F. Dimensional accuracy analysis of coupled fused deposition modeling and vapour smoothing operations for biomedical applications. *Compos. Part B Eng.* **117**, 138–149 (2017).
 28. Mahmood, S., Qureshi, A. J. & Talamona, D. Taguchi based process optimization for dimension and tolerance control for fused deposition modelling. *Addit. Manuf.* **21**, 183–190 (2018).
 29. Tiganis, B. E., Burn, L. S., Davis, P. & Hill, A. J. Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends. *Polym. Degrad. Stab.* **76**, 425–434 (2002).
 30. Stratasys. FDM ASA. 1–3 (2019).
 31. Galantucci, L. M., Lavecchia, F. & Percoco, G. Quantitative analysis of a chemical treatment to reduce roughness of parts fabricated using fused deposition modeling. *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* **59**, 247–250 (2010).
 32. Chuang, K. C. *et al.* Additive manufacturing and characterization of ultem polymers and composites. in *CAMX 2015 - Composites and Advanced Materials Expo* 448–463 (2015).
 33. Stratasys. FDM Ultem 9085. 1–3 (2019).
 34. Bruckner, Allegra, Pegoraro & MAntia, L. *Scienza e tecnologia dei materiali polimerici*. (2011).
 35. Dillon, J. H. & Prettyman, I. B. The effects of temperature and humidity on the physical properties of tire cords. *J. Appl. Phys.* **16**, 159–172 (1945).
 36. Stratasys. FDM Nylon 12. 3–4 (2019). doi:10.1016/j.ultrasmedbio.2010.07.004
 37. Yao, S. S., Jin, F. L., Rhee, K. Y., Hui, D. & Park, S. J. Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review. *Composites Part B: Engineering* **142**, 241–250 (2018).
 38. Stratasys. FDM Nylon 12CF FDM Nylon 12CF. 1–2
 39. Jiang, D. & Smith, D. E. Predicting short fiber composite material distribution and orientation using optimization for additive manufacturing applications. in *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings 2017-May*, 94–99 (2017).
 40. Ning, F., Cong, W., Hu, Y. & Wang, H. Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties. *J. Compos. Mater.* **51**,

- 451–462 (2017).
41. GrabCAD & Stratasys. GrabCAD. (2019). Available at: <https://grabcad.com/>. (Accessed: 9th February 2019)
 42. ASTM. Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing. *Am. Soc. Test. Mater.* **i**, 7–10 (2000).
 43. GOM spa. GOM ATOS cam 2m. (2019). Available at: <https://www.gom.com/it/sistemi-di-metrologia/atos/atos-compact-scan.html>.
 44. Technologies, K. 34450A Digital Multimeter specifications. (2019). Available at: <https://www.keysight.com/en/pdx-2905537-pn-34450A/digital-multimeter-5-digit-oled-display?cc=IT&lc=ita>. (Accessed: 9th February 2019)
 45. ASTM. 'Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials,' West Conshohocken, Pennsylvania, U.S.A. 1–18 (2007). doi:10.1520/D0257-14.2
 46. Leica microsystem. inverted microscope specifications. (2019). Available at: <https://www.leica-microsystems.com/products/light-microscopes/inverted-microscopes/>. (Accessed: 9th February 2019)
 47. Microsystems, L. stereomicroscope leica specifications. (2019). Available at: <https://www.leica-microsystems.com/products/stereo-microscopes-microscopes/>. (Accessed: 9th February 2019)
 48. ASTM. *ASTM D638-14. Annual Book of ASTM Standards* (2014). doi:10.1520/D0638-14.1
 49. MTS. MTS Criterion[®] Series 40 Electromechanical Universal Test Systems High-performance monotonic testing solutions for research, development and manufacturing.
 50. Santulli, C., La, R. & Elettrica, I. Degradazione dei polimeri.
 51. ASTM. Standard test method for flexural properties D790 – 17. *Stand. Test Methods Flexural Prop. Unreinforced Reinf. Plast. Electr. Insul. Mater.* **12** (2017). doi:10.1520/D0790-17.2
 52. Patterson, A. E., Pereira, T. R., Allison, J. T. & Messimer, S. L. IZOD impact properties of full-density fused deposition modeling polymer materials with respect to raster angle and print orientation. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci.* **0**, 1–18 (2019).
 53. Skorpion. *Let 's Talk About Let 's Talk About. Stroke skorpion e*, 1–6
 54. TOLEDO, M. Mettler Star software. (2019). Available at: https://www.mt.com/it/it/home/products/Laboratory_Analytics_Browse

- /TA_Family_Browse/TA_software_browse.html. (Accessed: 9th February 2019)
55. Evisa. Mettler Toledo tga/sdta851 specification. (2019). Available at: <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Mettler-Toledo-AG/TGASDTA851e-;i1110>. (Accessed: 9th February 2019)
 56. Astm E1131 – 08. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry 1. *ASTM Int.* **08**, 6 (2015).
 57. PerkinElmer. Characterization of Polymers Using TGA. 1–4 (2011).
 58. Perkin Elmer. PerkinElmer DSC. 1–7 (2011).
 59. TA instrumentis. Polymer characterization by Differential Scanning Calorimeter. (2019). Available at: <https://www.tainstruments.com/kadine-mohomed-characterization-of-amorphous-pharmaceuticals-by-dsc-analysis/>.
 60. Wunderlich. Crystal melting. in *Macromolecular physics vol3* (ed. Press, A.) (1971).
 61. Malucelli, G. Comportamento al fuoco dei materiali polimerici. 161–180
 62. U.S. Department of Transportation & National Highway Traffic Safety Administration. Laboratory Test Procedure for FMVSS 201-Occupant Protection in Interior Impact Upper Interior Head Impact Protection. 131 (2012).
 63. UL 94. Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. *UI* (2013).
 64. Noselab. Cabina per test UL-94. Available at: <http://www.noselab-ats.com/moduli/catalogo/view/4>. (Accessed: 9th February 2019)
 65. ASTM 5660. Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen. *Chem. Eng. Sci. ACS Symp. Ser. Combust. Wood Part I. Proc. Camb. Phil. Soc* **44**, 2861–2869 (1995).
 66. Noselab. Specifiche del cono calorimetrico. (2019). Available at: <http://www.noselab-ats.com/moduli/catalogo/view/21>. (Accessed: 9th February 2019)
 67. Frache, A. & Camino, G. *Degradazione, stabilizzazione e ritardo alla fiamma di polimeri*. (2013).
 68. Tanoto, Y. Y., Anggono, J., Siahaan, I. H. & Budiman, W. The effect of orientation difference in fused deposition modeling of ABS polymer on the processing time, dimension accuracy, and strength. in *AIP Conference Proceedings* **1788**, 1–8 (2017).

69. Czapor, B., Whitney, T. J., Patterson, C., Santelle, T. & Larson, G. Generation of repeatable high-density test sample builds using fused deposition modeling. in *CAMX 2014 - Composites and Advanced Materials Expo: Combined Strength. Unsurpassed Innovation.* 867–879 (2014).
70. Wang, X., Zhao, L., Fuh, J. Y. H. & Lee, H. P. Effect of porosity on mechanical properties of 3D printed polymers: Experiments and micromechanical modeling based on X-ray computed tomography analysis. *Polymers (Basel)*. **11**, (2019).
71. Gebisa, A. W. & Lemu, H. G. Investigating effects of Fused-deposition modeling (FDM) processing parameters on flexural properties of ULTEM 9085 using designed experiment. *Materials (Basel)*. **11**, 1–23 (2018).
72. Di Angelo, L., Di Stefano, P. & Marzola, A. Surface quality prediction in FDM additive manufacturing. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **93**, 3655–3662 (2017).
73. Chuang, K. C. *et al.* Additive manufacturing and characterization of ultem polymers and composites. in *CAMX 2015 - Composites and Advanced Materials Expo* 448–463 (2015).
74. Frache, A. analisi termiche per materiali polimerici. 1–59 (2019).
75. Madhusudhan Rao, B., Raghunath Rao, P. & Sreenivasulu, B. Polymer blends of nylon-12 and ABS: Synthesis and characterization. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **38**, 311–318 (1999).
76. Parandoush, P. & Lin, D. A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites. *Composite Structures* **182**, 36–53 (2017).
77. Fu, S. & Lauke, B. EFFECTS OF FIBER LENGTH AND FIBER ORIENTATION. **56**, 1179–1190 (1996).
78. Zaldivar, R. J. *et al.* Influence of processing and orientation print effects on the mechanical and thermal behavior of 3D-Printed ULTEM[®] 9085 Material. *Addit. Manuf.* **13**, 71–80 (2017).
79. Ashby, M., Hugh, S. & Cebon, D. *Materials: engineering, science, processing and desing.* (2014). doi:10.1016/j.memsci.2013.01.016
80. Wang, J., Xie, H., Weng, Z., Senthil, T. & Wu, L. A novel approach to improve mechanical properties of parts fabricated by fused deposition modeling. *Mater. Des.* **105**, 152–159 (2016).
81. Foyos, J. *et al.* Effect of Layer Orientation on Mechanical Properties of Rapid Prototyped Samples. **6914**, (2007).
82. Villani. *Introduzione alla scienza dei materiali polimerici.* (2017).
83. Frache. Degradazione e riciclo dei materiali polimerici. (2019).

Ringraziamenti

Giunto al termine della trattazione mi sembra opportuno ringraziare tutti coloro che mi sono stati vicini in questi 5 anni a partire dai miei genitori che mi hanno permesso di studiare sino ad oggi, facendo sacrifici per me senza mai farmelo pesare sia durante il periodo di studio in questa università che all' EPFL (Ecole polytechnique Federal de Lausanne) durante l'Erasmus.

A Elisa che mi ha sostenuto dal primo all'ultimo esame universitario spronandomi a fare sempre del mio meglio e a considerare sempre un lato positivo.

Al Professor Badini per la grande opportunità datami tramite lo studio esposto in queste pagine. A livello accademico sono grato per l'aiuto della Dottoressa Padovano e del Dottor Pietroluongo, i quali hanno saputo sempre indicarmi i metodi e le osservazioni più utili nei momenti di stallo.

A tutti i dipendenti di Pininfarina con cui ho avuto il piacere di lavorare assieme, da chi ha avviato i processi di stampa e rimosso i supporti come Gianni ed Ornella. Proseguendo con chi ha organizzato è impostato il lavoro: Roberto, Luigi, Paolo, Tiziano. Infine, chi ha saputo consigliare con lo scopo di avere i risultati desiderati per i progetti a venire da parte di Pininfarina engineering: Gianluigi, Valter, Francesco e Gianni.

Tramite questo studio mi è stato concesso di entrare in questa splendida azienda che fa parte delle eccellenze italiane di oggi e degli anni passati, all'interno della quale ho avuto modo di apprendere, oltre a tutto quello finora descritto, come si riesca a giungere ad un veicolo reale, partendo da uno schizzo su carta.