

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Qualificazione di componenti polimerici per autovetture prodotti mediante additive manufacturing



Relatore

prof. Claudio Francesco Badini

Correlatori

prof.ssa Elisa Padovano

dott. Vito Guido Lambertini

Candidato

Marco Cenerini

Dicembre 2019

INDICE

1. INTRODUZIONE	5
2. ADDITIVE MANUFACTURING: STATO DELL'ARTE	9
2.1 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI AM.....	12
2.2 MULTI JET FUSION (MJF)	13
2.2.1 Apparato strumentale e processo.....	13
2.2.2 Materiali	18
2.2.3 Meccanismo di fusione e consolidamento.....	20
2.2.4 Proprietà delle polveri.....	21
2.2.5 Riciclo delle polveri	23
2.2.6 Influenza dei parametri di processo.....	25
2.3 CONFRONTO TRA MJF E STAMPAGGIO A INIEZIONE	27
2.3.1 Stampaggio a iniezione	27
2.3.2 Costi, volumi e tempi di produzione.....	28
2.3.2 Qualità estetiche e dimensionali.....	29
2.4 RUOLO DEI MATERIALI POLIMERICI IN AMBITO AUTOMOTIVE.....	30
3. MATERIALI E METODI	33
3.1. MATERIALI	33
3.1.1. HP 3D High Reusability PA 12	34
3.1.2. HP 3D700 5L - agente di fusione.....	35
3.1.3. HP 3D700 5L - agente di dettaglio.....	35
3.2. PROVINI STAMPATI MEDIANTE MJF.....	36
3.2.1. Provini ISO 527/1A per trazioni statiche.....	36
3.2.2. Provini ISO 180 per Izod e HDT	37
3.3. COMPONENTI STAMPATI MEDIANTE MJF	38
3.3.1. Alloggiamento per paletta.....	38
3.3.2. Supporti per LED	39
3.4. CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI E DEGLI AGENTI LIQUIDI.....	40
3.4.1. Caratterizzazione dimensionale e morfologica delle polveri	40
3.4.1.1. Analisi dimensionale.....	40
3.4.1.2. Microscopia elettronica a scansione (SEM)	40
3.4.2. Caratterizzazione fisico-meccanica delle polveri	40
3.4.2.1. Flowability test	41
3.4.2.2. Tap test.....	42
3.4.3. Caratterizzazione termica delle polveri e degli agenti liquidi	43
3.4.3.1. Analisi termogravimetrica (TGA)	43
3.4.3.2. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	43
3.5. CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DEI PROVINI	44
3.5.1. Prove di trazione statiche	44
3.5.2. Prove di impatto Izod.....	45
3.5.3. Analisi delle superfici di frattura	46
3.5.4. Misura della temperatura di deflessione al calore (HDT)	46
3.6. QUALIFICAZIONE DEI COMPONENTI PER AUTOVETTURE	48
3.6.1. Test di invecchiamento alla luce artificiale.....	48
3.6.2. Test di resistenza ai fluidi.....	50
3.6.3. Test di impatto a freddo	51
3.6.4. Test ambientali sui componenti in assetto vettura.....	52
3.6.4.1. Invecchiamento al calore.....	54
3.6.4.2. Esposizione al caldo umido.....	55
3.6.4.3. Esposizione ai cicli termici	56
4. RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE DEI DATI	59
4.1. CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI	59
4.1.1. Caratterizzazione termica.....	59

4.1.1.1. Analisi termogravimetrica (TGA)	59
4.1.1.2. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	62
4.1.2. Caratterizzazione morfologica	63
4.1.3. Caratterizzazione dimensionale	64
4.1.4. Caratterizzazione fisico-meccanica	65
4.2. CARATTERIZZAZIONE DEGLI AGENTI LIQUIDI	67
4.2.1. Quantificazione del carbon black nell'agente di fusione	67
4.2.2. Ruolo del 2-pirrolidone nell'agente di dettaglio	69
4.3. CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DEL MATERIALE	70
4.3.1. Prove di trazione statiche	70
4.3.2. Prove di impatto Izod	75
4.3.3. Heat Deflection Temperature (HDT)	78
4.3.4. Analisi delle superfici di frattura	81
4.4. QUALIFICAZIONE DEI COMPONENTI PER AUTOVETTURE	83
4.4.1. Test di invecchiamento alla luce artificiale	83
4.4.2. Test di resistenza ai fluidi	85
4.4.3. Test di impatto a freddo	86
4.4.4. Test ambientali sui componenti in assetto vettura	87
4.4.4.1. Test di invecchiamento al calore	87
4.4.4.2. Test di esposizione al caldo umido	90
4.4.4.3. Test di esposizione ai cicli termici	92

5. CONCLUSIONI 95

INDICE DEGLI ACRONIMI 99

INDICE DEI SIMBOLI 100

BIBLIOGRAFIA 102

1. Introduzione

Il presente lavoro di tesi nasce dalla collaborazione tra il gruppo FCA (Centro Ricerche Fiat – Global Material Labs) e il Politecnico di Torino, e ha per oggetto la produzione e caratterizzazione di componenti automotive realizzati mediante *Additive Manufacturing (AM)*.

Inizialmente sfruttata come tecnologia d'elezione per la prototipazione rapida, *Additive manufacturing* sta lentamente trovando applicazione anche su larga scala nel settore automotive e aeronautico, per la produzione di componenti in serie.

I principali vantaggi legati all'uso dell'AM risiedono nella sostanziale riduzione dei costi, dei tempi e degli scarti di produzione. Questi vantaggi derivano dalla possibilità di personalizzare il design del componente partendo direttamente da un modello digitale in 3D, per arrivare direttamente al componente finito. Questo processo permette di evitare gli stadi di progettazione e generazione di modelli e stampi. In questo modo si può fare a meno della progettazione apposita di impianti per componenti che sono ancora allo stadio di prototipi. Il vantaggio che ne consegue è l'abbattimento dei costi di progettazione.

Un altro grande vantaggio risiede nella possibilità di ottenere il componente in un singolo stadio di processo, evitando le fasi di assemblaggio, con riduzione della manodopera e relativi costi.

Tutti questi aspetti concorrono a rendere l'Additive Manufacturing la tecnologia di elezione per la produzione di prototipi su piccola scala.

In questo contesto si inserisce il presente lavoro di tesi, il cui obiettivo è quello di validare dei componenti in materiale polimerico con applicazione nel settore automotive. I componenti sono prodotti mediante una tecnologia additiva di ultima generazione, denominata *Multi jet fusion (MJF)*, recentemente sviluppata da HP. I manufatti sottoposti a validazione sono stati sviluppati per vetture di una serie speciale di Jeep Renegade, destinate alle forze dell'ordine. I componenti oggetti di studio sono: un alloggiamento per paletta segnaletica in dotazione al personale delle forze dell'ordine, fissato ai pannelli porta anteriori, sia del lato guidatore, che del lato passeggero; due supporti per led che vengono montati sul bordo inferiore del portellone del bagagliaio. Le prime versioni di questi componenti sono state prodotte mediante stampaggio a iniezione. Tuttavia, considerate le dimensioni contenute dei componenti e la necessità di produrle solo in volumi ridotti, si è stimato che si potesse sfruttare una tecnologia additiva come valida alternativa, per rendere più vantaggioso il processo produttivo. Si è proceduto quindi alla progettazione di prototipi di questi nuovi componenti, realizzati mediante Multi jet fusion presso i laboratori di FCA Prototypes. Il materiale con cui sono stati stampati i componenti è l'HP 3D High Reusability PA 12, una formulazione di poliammide 12 in polvere appositamente messa a punto e ottimizzata da HP per la tecnologia MJF. I componenti, prima di poter entrare in produzione, devono essere sottoposti a qualificazione, ovvero ad una serie di test che ne certifichino l'idoneità all'applicazione finale, in accordo con le normative vigenti.

Bisogna inoltre tener presente che le proprietà meccaniche di un componente stampato a iniezione risultano generalmente migliori di quelle di un componente prodotto mediante additive manufacturing, per via dell'assenza di porosità, che invece risulta sempre presente nelle tecnologie additive (Levy et al., 2003). Quindi, nell'ottica della sostituzione di una tecnologia produttiva con una nuova, di cui siano note alcune criticità, è necessario sottoporre ad opportune verifiche sperimentali la qualità dei nuovi manufatti, in termini di proprietà meccaniche e termiche, per garantire l'adeguatezza del nuovo processo alle esigenze legate all'applicazione.

Pertanto si è proceduto ad effettuare i test di qualificazione, sui componenti tal quali, sui componenti fissati ai pannelli e infine sui componenti montati in assetto vettura, dunque fissati ai corrispondenti pannelli, a loro volta montati sui pezzi di scocca della vettura.

Sui porta-paletta tal quali sono stati effettuati dei test di invecchiamento alla luce solare, dei test di resistenza a fluidi di uso comune e a reagenti chimici.

Un test di impatto a freddo è stato effettuato sul porta-paletta, sia tal quale, che montato sul corrispondente pannello porta.

Infine, su entrambi i componenti in assetto vettura, sono stati effettuati tre differenti test ambientali in condizioni climatiche differenti: test di invecchiamento al calore, test di esposizione al caldo umido, infine un test di esposizione ai cicli termici, in cui si alternano condizioni di caldo secco, caldo umido e freddo secco.

Parallelamente alla qualificazione dei componenti, è stata effettuata la caratterizzazione meccanica del materiale, utilizzando appositi provini stampati in accordo con le normative di riferimento ISO 527/A e ISO 180; è stata quindi valutata la risposta in termini di sollecitazione a trazione in condizioni statiche e di resistenza ad impatto Izod. Inoltre, è stata valutata la temperatura di deflessione al calore (Heat deflection temperature - HDT).

I provini sono stati stampati in due direzioni di crescita: i provini XY hanno l'asse perpendicolare rispetto alla direzione di crescita verticale dei componenti; i provini ZX risultano invece avere l'asse parallelo rispetto alla direzione di crescita. La scelta di queste due direzioni è stata fatta alla luce dei risultati ottenuti nei precedenti lavori svolti sul tema dell'additive manufacturing presso il CRF. Da precedenti studi è infatti emerso che provini stampati con varie orientazioni di crescita mediante tecnologia Multi jet fusion, non presentano significative differenze in termini di proprietà meccaniche. Alcune differenze sono state tuttavia registrate in provini stampati nelle due direzioni sopra citate; per questo motivo si è deciso di procedere con la caratterizzazione di provini stampati con orientazione XY e ZX.

Le prove sono state effettuate sia su provini tal quali, che su provini sottoposti ai medesimi test ambientali effettuati sui componenti. Tutte le prove meccaniche sono state effettuate a temperatura ambiente e, solo nel caso delle prove di impatto Izod sui provini nuovi, sono state effettuate delle prove aggiuntive, alla temperatura di -30°C.

Sono stati valutati quindi, per le due direzioni di crescita, i valori di resistenza a trazione, di allungamento a rottura e di modulo elastico, nonché i valori di energia di impatto e le temperature di deflessione al calore.

Lo scopo di queste caratterizzazioni è quello di valutare eventuali variazioni nel comportamento meccanico, quando il materiale viene sottoposto a diverse condizioni ambientali che ne possano alterare le prestazioni.

A margine di questi test sono state analizzate le superfici di frattura dei provini sottoposti alle prove di trazione statica e di impatto Izod, per ricavare informazioni sulla microstruttura e le sue eventuali alterazioni legate ai diversi tipi di condizionamento subito.

Il presente lavoro di tesi ha inoltre riguardato lo studio dei materiali utilizzati nella tecnologia di stampa 3D Multi Jet Fusion, impiegata per la produzione dei componenti e dei provini. Per ottenere informazioni sul materiale, è stata effettuata una caratterizzazione delle polveri impiegate nel processo di stampa, in termini di proprietà termiche, morfologiche, dimensionali e fisico-meccaniche. Inoltre, è stato effettuato uno studio dei due agenti liquidi impiegati nel processo di stampa.

Il lavoro di tesi sarà presentato a partire da una sezione relativa allo stato dell'arte (Capitolo 2), in cui verranno introdotte le tecniche di Additive Manufacturing e in cui sarà approfondita la tecnica MJF, per evidenziare poi eventuali vantaggi e svantaggi rispetto allo stampaggio a iniezione.

Nel capitolo 3 saranno invece descritti i materiali e le procedure sperimentali adottate. Saranno quindi descritte le polveri e gli agenti liquidi, le tipologie di provini stampati ed i componenti da validare. Nelle sezioni dedicate alle procedure saranno illustrati i test effettuati sulle polveri e quelli sugli agenti

liquidi, per poi passare alla descrizione dei test meccanici e termici svolti sui provini; infine saranno descritti i test di validazione dei componenti, dapprima liberi, infine in assetto vettura.

Nel capitolo 4 saranno dunque discussi i risultati delle caratterizzazioni e l'esito della qualificazione.

Infine nel capitolo 5 verranno esposte le conclusioni del lavoro di tesi svolto.

2. Additive Manufacturing: stato dell'arte

Col termine *Additive Manufacturing* (AM) si intende una particolare classe di tecnologie che permettono la fabbricazione di componenti “strato per strato”. L’approccio è quindi opposto a quello tradizionale, in cui il processo di produzione prevede la sottrazione di materiale, fino ad ottenere la forma del pezzo finito. Questa classe di tecnologie presenta diversi vantaggi, tra cui una più agevole gestione di forme complesse rispetto ai processi tradizionali, una maggiore velocità di consegna del pezzo finito e la possibilità di ridurre gli assemblaggi, potendo produrre un componente complesso in un unico processo. Questo aspetto comporta anche una riduzione degli scarti di processo.

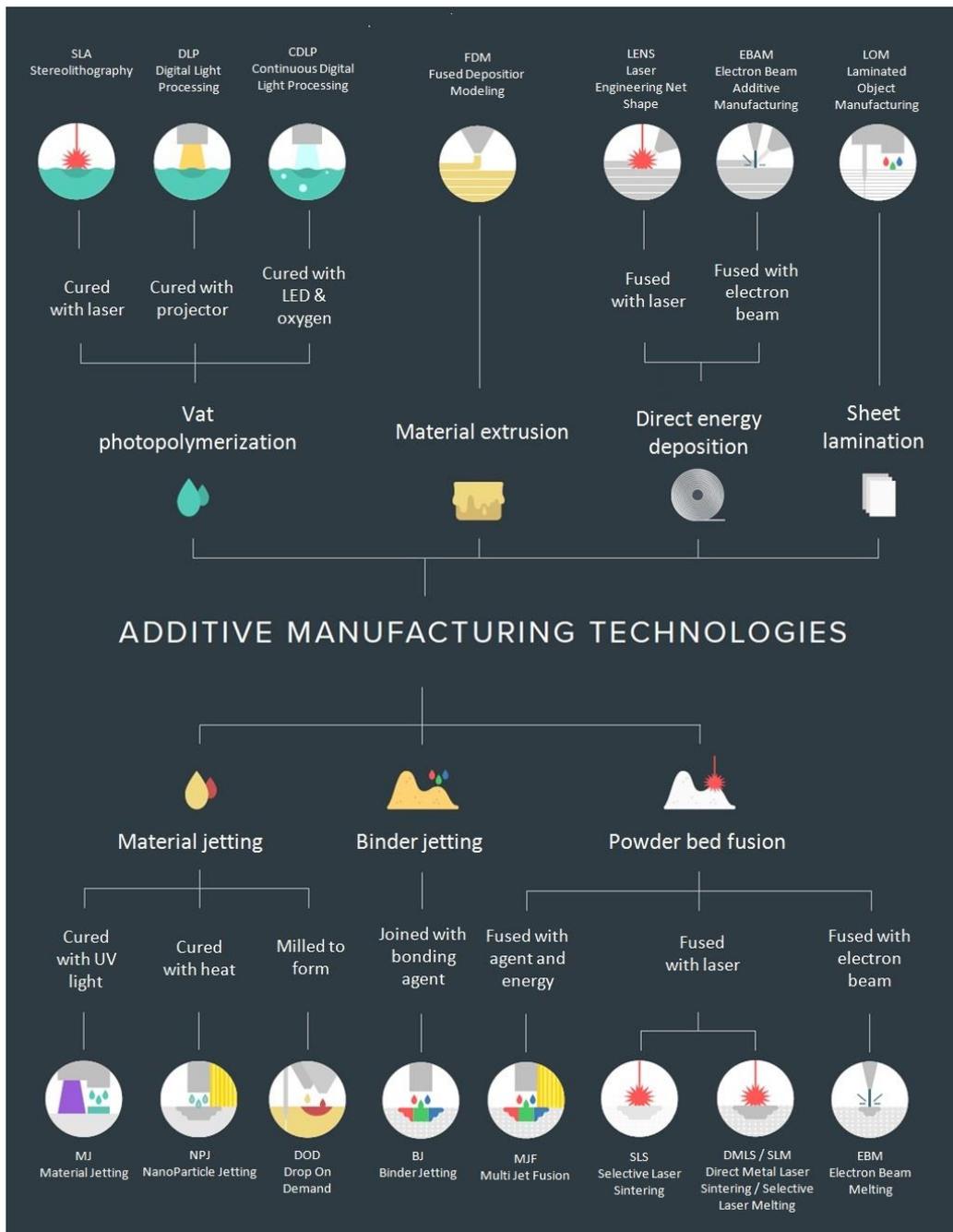


Figura 2.1: Quadro riassuntivo delle tecniche AM (Fonte: 3D Hub, 2017 - modificata)

Tutte queste ragioni concorrono a far sì che questa famiglia di tecnologie venga principalmente impiegata per la produzione di piccoli lotti di componenti; diversi materiali quali metalli, polimeri, ceramici e compositi possono essere processati mediante AM.

I processi di additive manufacturing vengono classificati in base alla tecnologia impiegata (Ligon et al., 2017). Le principali classi sono: la fotopolimerizzazione, l'estrusione, il *jetting*, il *binder jetting*, la fusione a letto di polveri, la laminazione a strati e la deposizione ad energia diretta (questa per soli materiali metallici). In figura 2.1 sono schematizzati tutti i principali processi di AM per ogni tipologia di materiale.

Nei processi basati sull'estrusione, un filamento di materiale polimerico viene portato a fusione e depositato tramite un ugello di estrusione, in grado di muoversi lungo il piano di deposizione. Il materiale impiegato per il processo è fornito in forma di bobine (Ngo et al., 2018). Nella tecnologia che va sotto il nome di *jetting* invece, si sfrutta la deposizione selettiva di gocce di materiale sul piano di lavoro per formare i singoli strati, che progressivamente solidificano e si consolidano. I materiali impiegati possono essere metalli, polimeri, o cere, a seconda della tecnologia impiegata. Il *binder jetting* sfrutta invece un legante liquido, che viene depositato sul materiale in polvere (solitamente di materiale metallico). La laminazione a strati adotta un approccio completamente diverso; infatti in questo caso si sfrutta l'unione di fogli di carta o di metallo. Nella fotopolimerizzazione invece si effettua un *curing* delle zone interessate di un singolo strato di materiale, tramite irraggiamento UV; pertanto si sfrutta una vera e propria reazione chimica foto-attivata. Il principio alla base del processo di deposizione ad energia diretta è invece la fusione locale della polvere tramite un laser. Infine, le tecnologie a letto di polveri, impiegano un laser o altre fonti di energia per portare localmente a fusione un letto di polveri, metalliche o polimeriche (Ngo et al., 2018). Di seguito sono brevemente descritte alcune delle tecniche maggiormente impiegate, per quanto riguarda la produzione di manufatti in materiale polimerico.

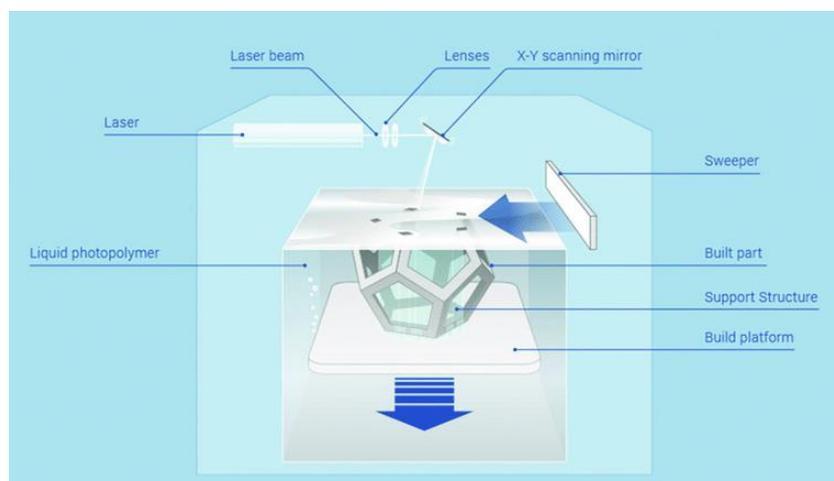


Figura 2.2: Schema di un processo SLA (Fonte: Additively, 2018)

La prima tecnica introdotta nell'ambito della tecnologia additiva è stata la Stereolitografia (SLA), schematizzata in figura 2.2, che ricade nella classe delle tecniche di fotopolimerizzazione; questa infatti impiega una resina che viene fatta polimerizzare tramite un laser UV, il cui fascio viene movimentato per mezzo di uno specchio. Quando un singolo strato viene completato, la piattaforma si abbassa ed il processo si ripete, fino a produrre il componente finale (Schmidleithner et al., 2018).

Una tecnica molto utilizzata, sviluppata successivamente, è la Modellazione a deposizione diffusa (FDM) (figura 2.3), che invece ricade nella classe delle tecniche per estrusione. In questa tecnologia un filamento di materiale polimerico termoplastico viene inviato attraverso un canale ad alta

temperatura, all'interno del quale viene portato a fusione. Il materiale fuso viene estruso attraverso un ugello, che ne controlla la deposizione sul piano di lavoro. Mediante una testina mobile, l'ugello "disegna" lo strato. Anche in questo caso il sistema sfrutta una piattaforma movimentata verticalmente, che si abbassa dopo la formazione di ogni strato, fino alla realizzazione del componente finito (Mohamed O., 2015).

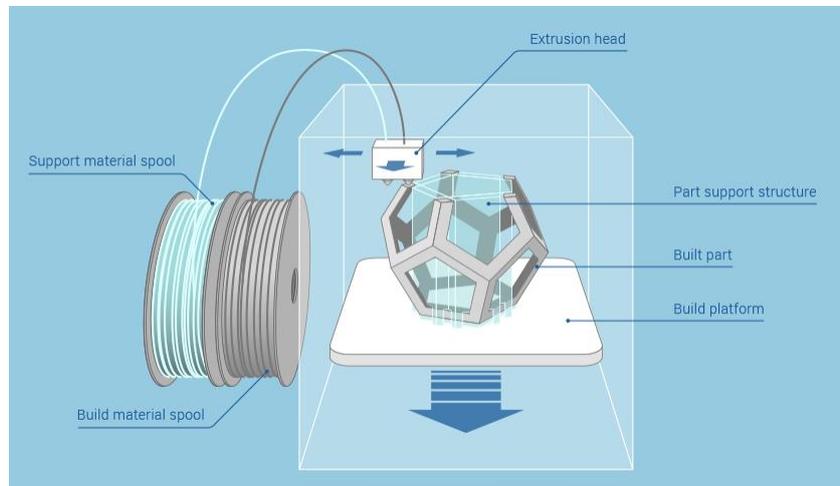


Figura 2.3: Schema di un processo FDM (Fonte: Additively, 2018)

Nei primi anni '90 è stata sviluppata una tecnica di stampa 3D denominata Selective Laser Sintering (SLS), appartenente alla classe delle tecniche di fusione a letto di polveri, in cui si impiega un materiale polimerico in forma di polvere, che viene depositato in un sottile strato e sinterizzato (si tratta in realtà di una fusione, ma viene adottata comunemente questa terminologia). Per far ciò si utilizza un laser come sorgente di calore ad alta densità di potenza, il quale porta localmente a fusione le polveri presenti nella porzione del piano di lavoro (Kumar S., 2003). Analogamente alla tecnica SLA, il fascio laser viene movimentato lungo il letto di polveri per mezzo di uno specchio, che viene inclinato rispetto alle due direzioni di scansione lungo il piano di lavoro (figura 2.4). Il fascio laser, così diretto dai movimenti dello specchio, scansiona il letto di polveri, seguendo una pista, fino a disegnare il singolo strato. Terminato lo strato, la piattaforma si abbassa di un certo livello ed il processo si ripete per lo strato successivo.

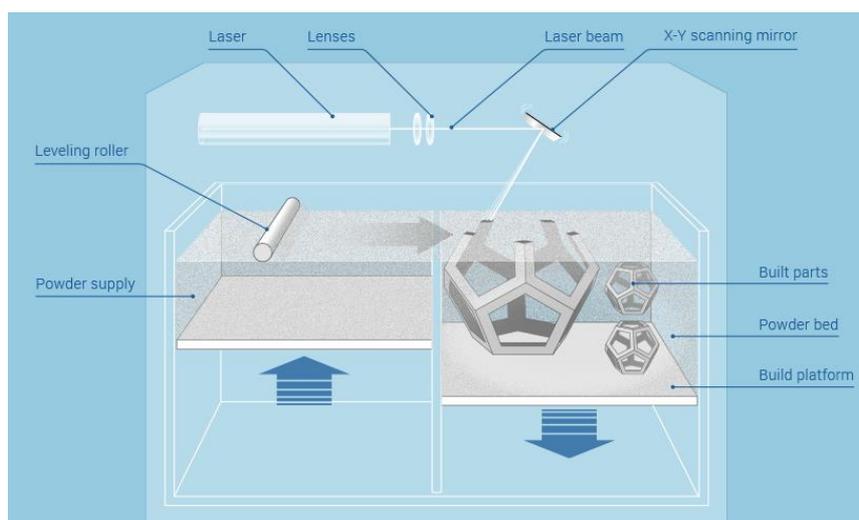


Figura 2.4: Schema di un processo SLS (Fonte: Additively, 2018)

Negli ultimi anni è stata sviluppata una nuova tecnica di fusione selettiva a letto di polveri, il Multi Jet Fusion (MJF), che presenta delle somiglianze con la tecnica SLS, pur trattandosi di una tecnologia che

sfrutta un principio di funzionamento differente, dal momento che prevede l'impiego di agenti liquidi che facilitano la fusione delle polveri. Questa tecnica sarà approfondita nella sezione 2.2.

2.1 Descrizione del processo di AM

Indipendentemente dalla tipologia di processo di AM, i generici passaggi che precedono e seguono la stampa in sé sono i medesimi e possono essere descritti in maniera univoca per tutti i tipi di processi AM.

Il processo generale, nei suoi passaggi fondamentali è illustrato in figura 2.5.

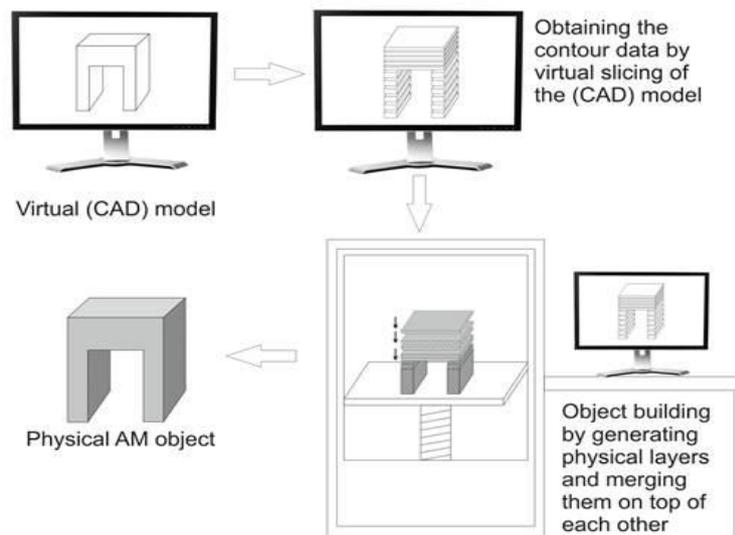


Figura 2.5: Schema di un generico processo di AM (Fonte: Raos et al., 2013)

A monte del processo vi è la progettazione del componente e la produzione di un modello CAD. Si può procedere o con la produzione di un prototipo, che può essere scansionato mediante uno scanner 3D, oppure procedendo direttamente con la progettazione mediante un software di modellazione. Il modello CAD così ottenuto deve essere suddiviso in strati aventi lo stesso spessore, in modo da risultare processabile dalla macchina. Gli strati che costituiscono il modello corrispondono agli strati di cui è costituito il pezzo finale (Gibson et al, 2015). Questa operazione può essere effettuata secondo diverse metodologie, una delle quali prevede la conversione del file CAD in un file STL (Standard Triangulation Language). Questa modalità di conversione, detta faceting (sfaccettatura), consiste nell'approssimazione delle superfici mediante una rete di aree triangolari: questa approssimazione della superficie costituisce dunque una sorgente di difetto che si somma a quelle legate allo slicing e alla precisione di macchina.

A questo punto il file viene trasferito alla macchina e viene utilizzato come modello di partenza per la messa in forma del pezzo.

Il passaggio successivo consiste quindi nella corretta impostazione dei parametri di macchina. Il numero e la tipologia dei parametri di stampa che si possono impostare dipende dal particolare apparato, che può essere distinto in macchina aperta o chiusa. Nel primo caso risulta possibile impostare tutti i parametri di processo (si parla pertanto di machine setup), mentre nel caso della macchina chiusa, i produttori prevedono che si possa intervenire solo su alcuni parametri.

Una volta impostati i parametri di processo, si passa alla fase di messa in forma del pezzo; tale processo dipende dalla tecnologia AM selezionata.

Successivamente alla messa in forma, si procede con l'estrazione del pezzo e con gli eventuali passaggi di post-processing e finitura (come la sabbiatura). A seconda della tipologia di processo, gli step di finitura possono assumere un'importanza variabile.

La qualità finale della superficie è funzione del numero di strati in cui il modello del componente viene suddiviso e del loro spessore. Maggiore è il numero di strati, minore sarà il loro spessore, con conseguente aumento della qualità superficiale e viceversa. Per questo motivo, a seconda delle esigenze di progetto, si può operare in due differenti modalità (figura 2.6): la prima consiste nel mantenere lo spessore degli strati costante, ma con il rischio di perdere dettagli sulle superfici maggiormente inclinate (stampa a spessore costante); la seconda adatta lo spessore degli strati in base alla geometria del pezzo (stampa a spessore adattivo). Questo aspetto ha un impatto diretto sulla mole di lavoro da effettuare per i passaggi aggiuntivi di finitura superficiale.

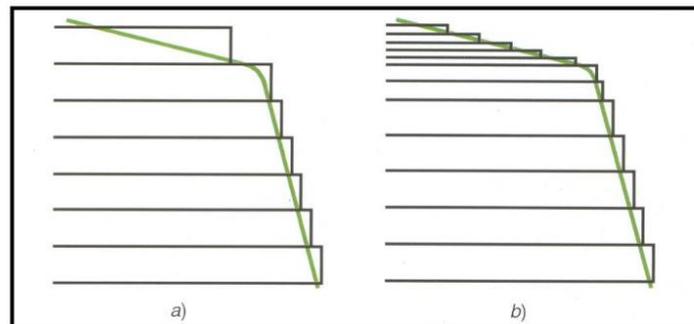


Figura 2.6: Due differenti modalità di stampa: a) a spessore costante, b) a spessore adattivo (Fonte: Docplayer, 2019)

2.2 Multi Jet Fusion (MJF)

La tecnica Multi jet fusion, recentemente sviluppata dall'azienda HP (2016), rientra nella categoria delle tecniche di fusione a letto di polveri; questa presenta infatti diverse analogie con la tecnica SLS (Selective Laser Sintering), con la principale differenza che in questo caso non si utilizza un laser per portare le polveri a fusione, ma una lampada a IR, inoltre il processo prevede l'utilizzo di due agenti liquidi, denominati *agente di fusione* e *agente di dettaglio*. L'azione combinata di questi due agenti favorisce la fusione delle polveri nelle aree di interesse. La tecnica Multi Jet Fusion (MJF di seguito) si propone come una valida alternativa per alcune applicazioni in cui tradizionalmente si impiega l'SLS, grazie velocità di processo che può essere anche dieci volte maggiore (HP, 2017). Si consideri infatti che per portare a fusione un singolo strato di materiale non occorre disegnare un tracciato mediante un laser, come avviene nel processo SLS, ma è sufficiente il passaggio delle testine di stampa che depositano i liquidi, e di una lampada IR sull'intero piano di lavoro.

2.2.1 Apparato strumentale e processo

Per il processo MJF sono stati sviluppate tre differenti serie di macchinari (HP, 2019). Di seguito verrà descritto l'apparato strumentale del sistema HP Jet Fusion 3D 4200 (in figura 2.7). Questo sistema consiste in una stazione di processo, in cui avviene la miscelazione delle polveri; una *Build Unit*, ovvero una camera removibile in cui avviene il processo di stampa 3D vero e proprio, alloggiata su un carrello, che contiene dunque la piattaforma su cui avverrà la formazione degli strati; infine, una unità di stampa, all'interno della quale viene inserita la *Build Unit*.



Figura 2.7: Apparato del sistema HP Jet Fusion 3D 4200. Da sinistra: stampante, stazione di processo, contenente la build unit (in basso) (Fonte: Prototek, 2017).

Il processo globale con riferimento alla figura 2.8, prevede il caricamento del file di lavorazione sulla stampante, previa controllo software per l'eventuale verifica della presenza di errori (1). Lo strumento permette di caricare in parallelo i file di diversi componenti che possono essere stampati in un unico ciclo (job); a livello di comando software, viene stabilito il posizionamento di tali componenti nello spazio interno alla camera (2). A questo punto le cartucce contenenti le polveri vengono caricate nella *Processing station* (3), dove avviene il mescolamento delle polveri vergini e riciclate mediante un sistema automatizzato (4). Queste vengono caricate nella *Build Unit*, che viene rimossa dalla *Processing Station* (5) e inserita nella stampante vera e propria (6). Qui avviene il processo di stampa strato per strato, fino alla costruzione dei componenti finiti (7). A questo punto la *Build unit*, contenente i componenti stampati, viene reinserita nella *Processing Station* (8), per uno stadio di raffreddamento (9) e successiva rimozione delle polveri del *cake* (10-11). La rimozione avviene per mezzo di bocchettoni aspiranti ed è eseguita manualmente dall'operatore. Le polveri rimosse vengono inserite in una cartuccia, pronte per essere riutilizzate in un nuovo ciclo di stampa. È inoltre possibile effettuare operazioni post processo, come una leggera sabbatura non abrasiva, o la verniciatura dei componenti (HP, 2019).

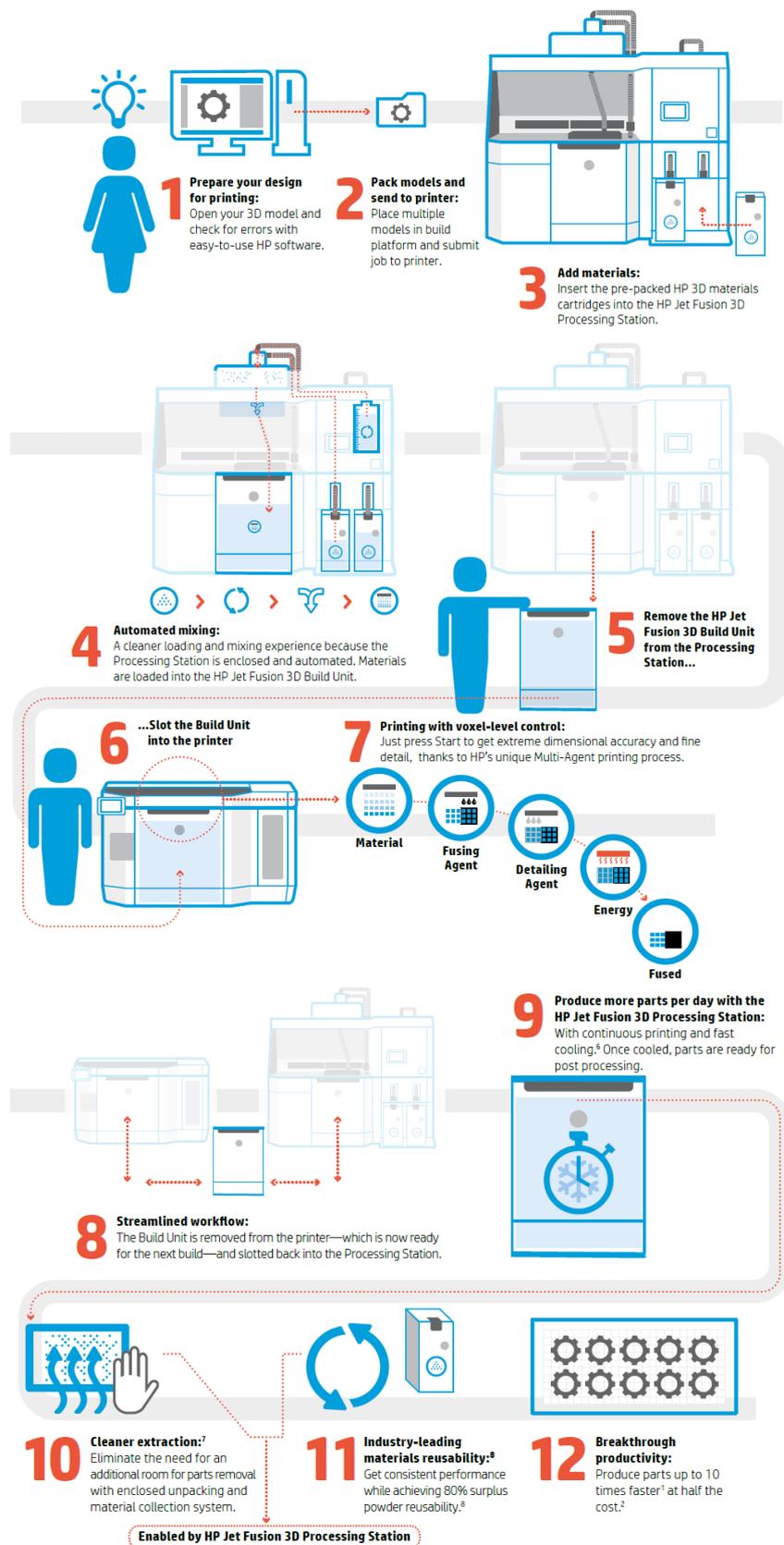


Figura 2.8: Sequenza di operazioni nel processo di stampa 3D Multi jet fusion (Fonte: HP, 2017 - modificata)

Il cuore del processo è rappresentato dalla fase in cui la *build unit* è inserita all'interno della stampante e avviene il vero e proprio processo di stampa, ovvero lo stadio (7) del precedente schema. In figura 2.9 è rappresentata schematicamente questa fase del processo: la *build unit* contiene la riserva di polvere che alimenta il processo nella parte inferiore; è inoltre presente la piattaforma, movimentata lungo l'asse verticale, sulla quale viene depositato il letto di polveri. Un sistema di dosaggio a vite permette la risalita delle polveri dalla zona in cui sono accumulate, fino alla sommità della camera, a ridosso del piano di lavoro. Una volta dosate le polveri, un rullo scorre sul piano di lavoro e le distribuisce lungo la superficie, facendo in modo che la distribuzione sia il più possibile uniforme.

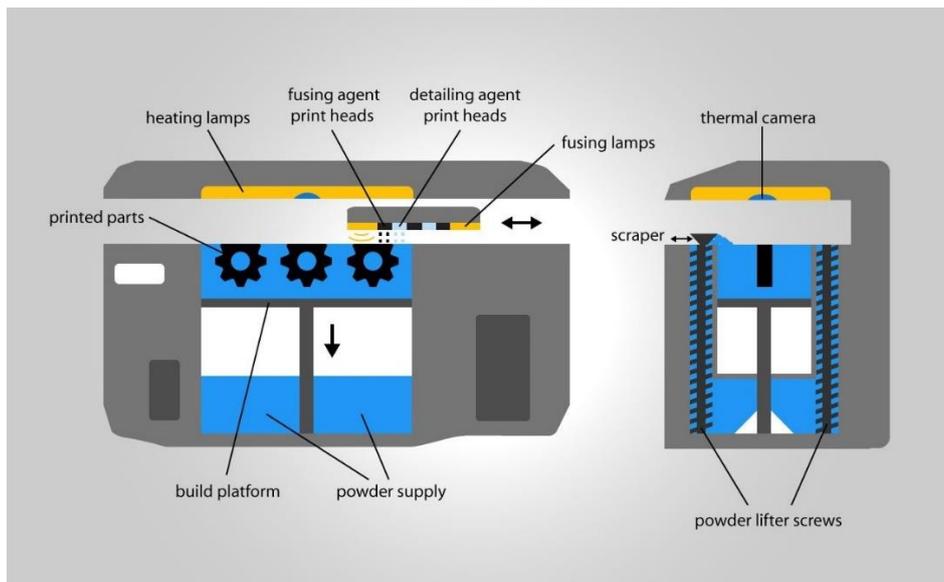


Figura 2.9: Schema in sezione di una stampante per MJF contenente la build unit (Fonte: Additive blog, 2019)

Al di sopra del letto di polveri appena formato scorre un elemento mobile sul quale sono alloggiati le testine di stampa dei due agenti liquidi, e le lampade IR. Questo elemento scorre in direzione perpendicolare a quella del rullo su tutto il piano di lavoro: in questa fase avviene la deposizione degli agenti liquidi e la fusione dello strato di polveri. Una volta fuso il singolo strato, la piattaforma trasla leggermente verso il basso, ed il processo viene ripetuto. Tutto il processo è assistito da una lampada IR, situata sulla sommità della camera, che irradia continuamente l'intero piano di lavoro, per mantenere le polveri ad elevata temperatura. Una termocamera, posta in corrispondenza della lampada IR superiore, permette un costante monitoraggio della temperatura del letto di polveri. In figura sono riportati schematicamente anche i componenti che progressivamente vengono formati, e che si trovano all'interno del *cake*, ovvero la massa di polveri che restano in camera e che non vengono portate a fusione.

Il processo di fusione e consolidamento di un singolo strato è riportato in dettaglio nella figura 2.10: nella formazione di ogni singolo strato del componente, il processo prevede dapprima la deposizione delle polveri (a), che vengono preriscaldati per mezzo di una lampada a IR (b). A questo punto avviene il passaggio delle testine di stampa, che depositano l'agente di fusione nella zona da portare a fusione (c) e l'agente di dettaglio sui bordi, dove invece l'assorbimento di calore deve essere ostacolato (d). Successivamente al passaggio delle testine di stampa, avviene il passaggio della lampada IR (e), che ha il compito di portare a fusione la porzione di polveri impregnate di agente di fusione. Lo strato fuso, a questo punto, si sovrapporrà allo strato sottostante, fino ad avere il consolidamento dei due strati uniti. Il processo viene ripetuto per ogni strato, fino al completamento del pezzo.

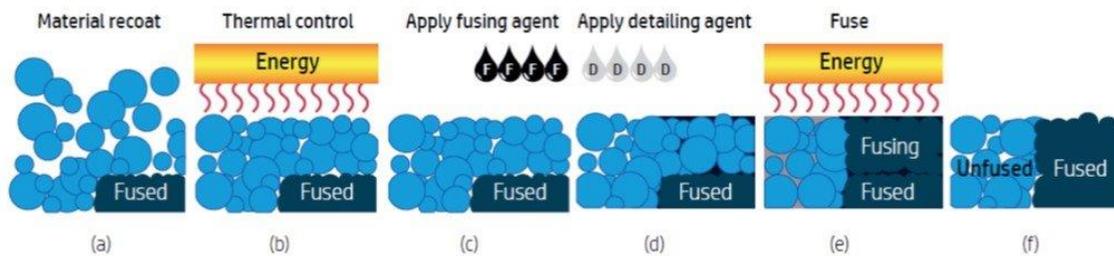


Figura 2.10: Processo di fusione e consolidamento di un singolo strato nella tecnica MJF (Fonte: 3Faktur, 2019)

Nel meccanismo di fusione, quindi, il ruolo dell'agente di fusione è quello di permettere un elevato assorbimento della radiazione infrarossa nelle zone da portare a fusione. Questo avviene sfruttando la presenza di carbon black al suo interno, che presenta un elevato assorbimento della radiazione IR, per riconvertirla in energia termica che viene ceduta alle polveri, le quali, trovandosi già ad elevata temperatura (intorno ai 165°C), vengono portate a fusione.

L'agente di dettaglio ha invece lo scopo di limitare l'assorbimento di calore sui bordi della regione che deve essere portata a fusione; pertanto questo viene depositato lungo i bordi dello strato da fondere, in modo tale da migliorare la risoluzione del pezzo e ottenere una migliore precisione del componente finito. In assenza di questo agente, si rischierebbe di avere fusione anche sui bordi del pezzo, con conseguenti sbavature e imprecisioni che, sommandosi di strato in strato, porterebbero ad avere una scarsa accuratezza dimensionale del manufatto finale. Con questa strategia invece, si può arrivare ad accuratezze dimensionali pari a circa 0,5 mm. Questo risultato finale è legato anche all'estremo controllo della deposizione dei due agenti; infatti il processo è in grado di depositare 300 milioni di gocce al secondo con un'accuratezza di 21 µm. Questo aspetto porta ad una risoluzione di 1200 dpi, la più elevata raggiungibile tra le tecnologie AM (3Faktur, 2019).

La tecnica risulta particolarmente veloce, se confrontata ad altre tecniche AM; mediante MJF si riesce infatti a produrre un singolo strato in 10,5 secondi, con una velocità complessiva di stampa di 3 cm/h, all'incirca tre volte più veloce dell'SLS. Questa maggior velocità è anche legata alla natura del processo che, a differenza dell'SLS, non necessita di una fonte di energia che disegni una traccia sul piano delle polveri per portare a fusione un singolo strato. Inoltre, l'eventuale impiego di due *build unit* permette di incrementare la produttività, in modo da farle lavorare in parallelo, una inserita nella stampante, mentre l'altra si trova nella *Processing station*.

Con questa tecnica è possibile raggiungere spessori minimi dei pezzi stampati di 0,6 mm, però in condizioni che garantiscono le proprietà strutturali minime ed elevata flessibilità dei componenti; per ottenere componenti rigidi occorre invece uno spessore minimo di 2 mm.

I principali vantaggi della tecnica MJF risiedono dunque nella sua elevata accuratezza e risoluzione, nelle buone proprietà meccaniche dei componenti ottenuti, che presentano anche una buona isotropia delle proprietà. Inoltre, non necessita di strutture di supporto in fase di stampa, dal momento che le polveri sono sufficientemente compattate da poter sostenere i manufatti mentre vengono stampati, senza correre il rischio che possano spostarsi durante il processo. Infine, si hanno bassi costi di produzione a fronte di un processo rapido, che permette di ottenere componenti di elevata complessità geometrica. Questo aspetto fa sì che questa tecnologia risulti ottimale per la produzione di piccole serie di oggetti di forma complessa.

I principali svantaggi della tecnologia MJF derivano dalle caratteristiche superficiali dei componenti; infatti, pur avendo una buona qualità, la superficie appare comunque più rugosa, se confrontata ad altre tecniche come la stereolitografia. Inoltre, i componenti finali hanno un aspetto grigiastro quindi, per conferire alla superficie una colorazione differente dal nero, risulta necessario applicare un

coating. Infine, un altro svantaggio di questa tecnica risiede nella limitata scelta dei materiali a disposizione, di cui si discuterà in dettaglio nella sezione successiva.

2.2.2 Materiali

Il processo MJF è un processo specifico per materiali polimerici; i materiali utilizzabili sono le polveri polimeriche tipicamente impiegate nelle tecniche *powder bed fusion*. Si tratta quindi di materiali in forma di polvere appartenenti alla classe dei polimeri termoplastici. Tuttavia, la tecnica MJF al momento è utilizzata per processare due sole poliammidi, la PA 12 (sia non caricata, che caricata con particelle di vetro) e la PA 11. Solo recentemente Basf ha sviluppato per la prima volta una tipologia di poliuretano ottimizzato per il processo MJF, denominato Ultrasint™ TPU01, finalizzato alla produzione di schiume polimeriche (BASF, 2019).

Per quanto riguarda la poliammide 12, sono state sviluppate diverse formulazioni, a seconda delle caratteristiche desiderate e dell'applicazione del manufatto finale. Una delle prime formulazioni messe a punto per MJF è il VESTOSINT® 3D Z2773 (Evonik, 2017), sviluppato da Evonik, che permette di ottenere buone proprietà meccaniche dei pezzi finiti, ma che presenta una bassa resistenza alla degradazione col riutilizzo in successivi cicli di processo. HP ha successivamente messo a punto la formulazione denominata HP 3D High Reusability PA 12 (HP, 2017), che permette un'elevata riutilizzabilità della polvere, mantenendo le medesime proprietà meccaniche. La differenza nelle proprietà di riciclo sarà spiegata in dettaglio nella successiva sezione, dedicata al riciclo delle polveri. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, entrambe le formulazioni presentano una resistenza a trazione di 48 MPa, nella direzione XY, e un modulo a trazione di 1700 MPa e un allungamento a rottura del 20% (figura 2.11).

Nell'ambito delle poliammidi 12, sviluppate per MJF, è stata messa a punto anche una formulazione composita di polvere di PA 12 caricata con il 40% di particelle di vetro (glass beads), denominata HP 3D High Reusability PA 12 GB (HP, 2017). Questa formulazione, a differenza delle poliammidi non caricate, permette di fabbricare componenti ad elevata rigidità, come custodie o fissaggi. Infatti, rispetto alle PA 12 non caricate, questo materiale presenta un modulo a trazione di 2800 MPa nella direzione XY, con un allungamento a rottura nettamente inferiore (del 6,5%), nella stessa direzione. Per quanto riguarda la poliammide 11, l'unica formulazione al momento sviluppata da HP è la HP 3D High Reusability PA 11 (HP, 2019), ottimizzata per la messa in forma di componenti caratterizzati da elevata resistenza chimica e allungamenti a rottura adatti per componenti come fibbie e protesi. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, questo materiale presenta una resistenza e modulo a trazione nella direzione XY leggermente superiori a quelli della PA 12 non caricata e un allungamento a rottura decisamente superiore, che arriva al 50%.

Measurement	HP 3D HR PA12	HP 3D HR PA12 GB	HP 3D HR PA11	VESTOSINT® 3D Z2773 PA 12
Tensile strength, max load ¹⁷ , XY	48 MPa/6960 psi	30 MPa/4350 psi	50 MPa/7250 psi	48 MPa/6960 psi
Tensile modulus ¹⁷ , XY	1700 MPa/247 ksi	2800 MPa/406 ksi	1800 MPa/261 ksi	1700 MPa/247 ksi
Elongation at break ¹⁷ , XY	20%	6.5%	50%	20%
Izod impact notched (@ 3.2 mm, 23 °C), XYZ	3.5 kJ/m ²	2.7 kJ/m ²	6 kJ/m ²	-
Heat deflection temperature (@ 0.45 MPa, 66 psi) - Z	175 °C/347 °F	173 °C/344 °F	183 °C/361 °F	-
Heat deflection temperature (@ 1.82 MPa, 264 psi) - Z	106 °C/223 °F	121 °C/250 °F	50 °C/122 °F	-
Refresh ratio for stable performance	20%	30%	30%	50%
Applications examples				

Figura 2.11: Proprietà meccaniche delle principali classi di poliammidi per MJF (Fonte: HP, 2019)

Le proprietà meccaniche dell'Ultrasint™ TPU01 differiscono fortemente da quelle degli altri materiali ottimizzati per il MJF; questo materiale presenta infatti una resistenza a trazione di 9 MPa, e un allungamento del 220% nella direzione X (normativa DIN 53504, S2), e un modulo a trazione di 75 MPa (normativa ISO 527-2, 1°) nella stesa direzione (BASF, 2019). Queste proprietà permettono di produrre componenti dalla flessibilità elevata, in grado di lavorare come assorbitori di urti. Inoltre, questo materiale presenta una buona resistenza all'idrolisi e all'esposizione agli UV.

Usages and Properties	HP 3D HR PA12	HP 3D HR PA12 GB	HP 3D HR PA11	VESTOSINT® 3D Z2773 PA 12
Visual aids & presentation models	●	●	●	●
Functional prototyping	●	●	●	●
End-use parts	●	●	●	●
Dimensional stability	●	●	●	●
Functional rigid part (higher stiffness)	●	●	●	●
Flexible part (higher elongation at break)	●	●	●	●
Impact	●	●	●	●
HDT (heat deflection temperature)	●	●	●	●
Medical bio-compatible (USP Class I-VI and US FDA guidance for Inact Skin Surface Devices)	●	●	●	●
Look and feel	●	●	●	●
Refresh ratio for stable performance/TCO	●	●	●	●

- Excellent
- Good
- Fair
- Not Recommended
- On testing process

Figura 2.12: Confronto qualitativo tra le principali classi di poliammidi per MJF (Fonte: HP, 2019)

Per quanto la possibilità di scelta dei materiali sia destinata ad aumentare, la classe principale di materiali impiegati per questo processo al momento resta quella delle poliammidi.

La scelta delle poliammidi è legata a diversi fattori quali: ottime proprietà meccaniche, resistenza chimica ad olii, grassi, idrocarburi alifatici e sostanze basiche (HP, 2019), possibilità di essere auto consistenti durante il processo (sono quindi in grado di sopportare il peso dei componenti durante il processo di stampa e non necessitano di supporti (Ha, D., 2019)).

Le buone proprietà meccaniche derivanti dall'uso delle PA sono legate a delle proprietà termiche peculiari delle poliammidi, che contribuiscono a renderle dei materiali particolarmente adatti a questa applicazione. Queste proprietà saranno spiegate in dettaglio nella sezione successiva.

Le proprietà meccaniche, estetiche e funzionali, nonché il grado di compatibilità con determinate applicazioni, sono state valutate per i diversi materiali poliammidici sviluppati (figura 2.12). Sono stati considerati parametri quali la stabilità dimensionale, la rigidità, la flessibilità, la resistenza all'impatto, l'HDT, la qualità estetica, la compatibilità con la prototipazione rapida, la produzione di componenti finali ed il rapporto ottimale tra polveri vergini e riciclate (refresh ratio), che permette di mantenere le stesse proprietà (HP, 2019). Da un confronto di tali proprietà per i diversi materiali a disposizione emerge che la polvere HP 3D High Reusability PA 12 (PA 12 non caricata) risulta il più promettente; al momento questo è anche l'unico materiale testato per applicazioni in ambito biomedicale. Pertanto, il processo di stampa è stato ottimizzato principalmente per questo materiale.

2.2.3 Meccanismo di fusione e consolidamento

I materiali impiegati nel Multi Jet Fusion, come discusso nella sezione precedente, sono tipicamente polimeri termoplastici. Questi possono essere amorfi o semicristallini. Queste due tipologie di materiale termoplastico manifestano un comportamento molto diverso a fusione, quando sono sottoposti a processi di fusione selettiva a letto di polvere. I materiali semi-cristallini sono caratterizzati da una temperatura di fusione e da una temperatura di transizione vetrosa. Entrambe queste due temperature dipendono dal peso molecolare del polimero, così come la sua viscosità allo stato liquido. La temperatura di transizione vetrosa in genere si trova intorno alla temperatura ambiente o a valori inferiori, mentre la temperatura di fusione può trovarsi intorno ai 100°C o al di sopra, a seconda della classe di materiali considerati. Quando ci si porta al di sopra della temperatura di fusione, viene persa l'organizzazione dei domini cristallini, e l'intera struttura passa allo stato di liquido viscoso.

Durante il processo MJF le polveri vengono irradiate per mezzo di lampade IR. La fusione delle polveri avviene quando l'agente di fusione, allo stato liquido, viene depositato dalle testine di stampa selettivamente sulle polveri da portare a fusione. L'agente di fusione penetra attraverso lo strato di polveri e si infila tra le particelle. La sua azione principale è quella di assorbire la radiazione IR proveniente dalle lampade e di convertire l'energia della radiazione in energia termica, che viene trasferita alle particelle di polvere direttamente a contatto con l'agente liquido. Il trasferimento di energia termica sarà tanto più efficace ed omogeneo, quanto più l'agente di fusione sarà penetrato negli interstizi tra le particelle da fondere. Quando le prime particelle di polvere raggiungono la temperatura di fusione (T_m), i domini cristallini vengono distrutti, e si verifica una transizione allo stato liquido. La parte di polimero fusa scorre tra le particelle di polvere non ancora portate a fusione, con la formazione di colli di sinterizzazione, e si mescola con l'agente di fusione presente nello strato, mentre prosegue il meccanismo di cessione di energia termica alle polveri, fino a quando tutto lo strato non viene portato a fusione e si salda a quello sottostante.

Una volta formato il nuovo strato, avviene il raffreddamento al di sotto della temperatura di fusione: a questo punto si osserva la nucleazione e la conseguente crescita di nuove strutture cristalline, parallelamente ad un aumento di viscosità della parte amorfa del polimero, che diventa sempre più rigida. Entrambi questi fenomeni comportano un ritiro volumetrico dello strato formato rappresentando pertanto un aspetto delicato del processo di stampa che può influire sull'accuratezza dimensionale del manufatto finale.

Per contenere il ritiro volumetrico, si preriscaldano le polveri ad una temperatura elevata, ma comunque inferiore alla temperatura di fusione del polimero. Questa temperatura, detta di *building*, va mantenuta durante il processo, per mezzo di una lampada IR che irradia tutto il piano di lavoro. La temperatura di *building* va mantenuta per un certo tempo, durante il raffreddamento. Così facendo, il ritiro volumetrico risulterà meno pronunciato e uniforme.

Sperimentalmente si è verificato come la temperatura di *building* debba ricadere in una finestra di valori compresa tra la T_m e la temperatura di cristallizzazione T_c . Queste temperature possono essere individuate sperimentalmente mediante un'analisi DSC. Questo tipo di analisi ha permesso di evidenziare come un materiale particolarmente adatto a questa applicazione debba presentare un picco associato alla fusione di larghezza contenuta e che sia ben distinto dal picco associato alla cristallizzazione, dando luogo ad un intervallo di temperature compreso tra i due picchi all'interno del quale deve cadere la *temperatura di building*. Se i due picchi sono distanti, la velocità di ricristallizzazione sarà bassa: questo permette di avere dei ritiri più contenuti e una miglior accuratezza geometrica, nonché una maggior densità del componente finale.

Nella tecnica MJF, come visto in precedenza, i materiali principalmente impiegati sono delle poliammidi. Questa classe di materiali risulta particolarmente adatta per i processi *powder bed fusion* (Kruth et al., 2008) (Rietzel et al., 2008), dal momento che presenta un'ampia finestra di processo, come mostrato in figura 2.13, dove sono indicati il picco di cristallizzazione a temperature più basse e il picco di fusione a temperatura più alta.

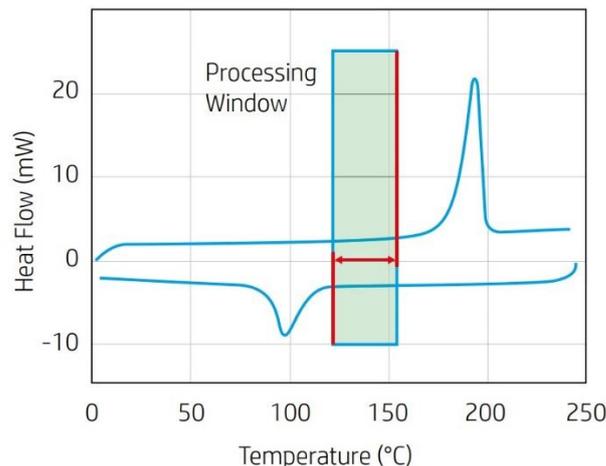


Figura 2.13: Curve DSC di una poliammide 12 con indicazione della finestra di processo (HP, 2018).

Nel caso dei materiali amorfi si avranno proprietà differenti, dal momento che non si osserverà un picco di fusione, ma si ha solo una temperatura di transizione vetrosa. Se da un lato l'assenza di domini cristallini permette di non avere ritiro volumetrico legato alla loro comparsa al raffreddamento, dall'altro il fuso polimerico risulterà molto viscoso se paragonato ai materiali semicristallini; pertanto la velocità di sinterizzazione sarà comunque ridotta, con conseguente aumento di porosità indesiderate all'interno del manufatto, che causano un peggioramento delle proprietà meccaniche. Queste valutazioni fanno sì che, per l'impiego nei processi di fusione a letto di polvere, si preferiscano i materiali semicristallini a quelli amorfi (Kruth et al., 2008).

2.2.4 Proprietà delle polveri

Affinché il processo di stampa avvenga in condizioni ottimali è necessario che le polveri abbiano determinati requisiti in termini di proprietà; infatti HP raccomanda di seguire delle linee guida per lo sviluppo di materiali compatibili con la tecnologia MJF (HP, 2018). I requisiti richiesti riguardano sia le proprietà intrinseche, che estrinseche delle polveri. Le proprietà intrinseche dipendono dalla struttura chimica del polimero, mentre quelle estrinseche dalla forma e dalle dimensioni dei grani di polvere.

Le proprietà intrinseche riguardano le caratteristiche termiche delle polveri, quelle reologiche ed ottiche. Le proprietà termiche che hanno un impatto sul processo sono: le entalpie di fusione e di cristallizzazione e la finestra di processo (discussa nella sezione precedente). Le entalpie di fusione e di cristallizzazione (mostrate in figura 2.14) permettono di valutare l'energia e il tempo associati alle rispettive trasformazioni di fase. Possono essere stimate da un'analisi DSC come integrale dei rispettivi picchi nelle curve endotermica ed esotermica.

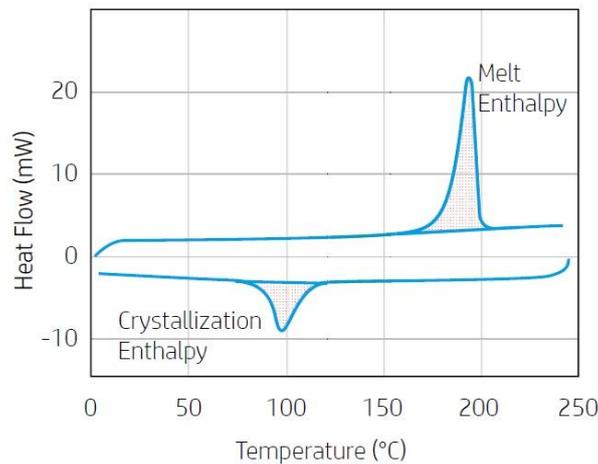


Figura 2.14: Curve DSC di una poliammide 12 per MJF, con evidenza delle entalpie di fusione e di cristallizzazione (HP, 2018)

La finestra di processo influisce sul comportamento a fusione del materiale e questo ha un impatto sia sulla modalità di stampa, che sulla probabilità che si possa avere fusione oltre le zone previste. Il valore della finestra di processo dev'essere di almeno 10°C ed in particolare viene raccomandato un valore di 30°C.

In termini di proprietà ottiche, viene richiesto che le polveri presentino un'assorbanza bassa, inferiore al 20%, nell'intervallo spettrale tra i 250 nm (regione degli UV) e i 2750 nm (vicino infrarosso). Questo parametro può essere determinato tramite una misura dello spettro delle polveri, confrontato a quello di un corpo nero di riferimento, rispetto al quale si riscalca l'assorbimento ad ogni lunghezza d'onda. L'assorbanza sarà quindi pari all'integrale, sull'intervallo spettrale considerato, dei valori misurati in percentuale rispetto al corpo nero di riferimento.

Per valutare il comportamento a fusione, può anche essere utile osservare un campione di polveri sottoposto ad una rampa di temperatura, accoppiato ad un microscopio a luce polarizzata.

Affinché si abbia il maggior consolidamento possibile e densità del pezzo finito, è necessario che la polvere presenti delle buone proprietà di scorrimento allo stato liquido; occorre quindi che il fuso abbia una bassa viscosità. Se la viscosità risulta bassa, generalmente si osserva una tendenza al consolidamento in tempi brevi mentre per alte viscosità, sebbene occorrono tempi più lunghi per far avvenire il consolidamento, si è osservato come i componenti finiti presentino un'elevata duttilità.

Tra le altre proprietà intrinseche che hanno un'influenza sul processo vi è la densità apparente delle polveri, ovvero la massa delle polveri che occupano un dato volume senza ricevere alcuna sollecitazione, quindi una densità che tenga conto dei vuoti tra le particelle. Il valore raccomandato è di 300 – 600 g/L. Di contro è importante anche stimare la tap density, ovvero la densità che la polvere assume quando si trova all'interno di un contenitore, nel quale è stata compattata per mezzo di piccole sollecitazioni esterne. Queste proprietà hanno un impatto sulle proprietà di flusso delle polveri.

Per quanto riguarda le proprietà estrinseche delle polveri, dipendenti quindi dalle caratteristiche geometriche, occorre che le polveri abbiano un'adeguata granulometria. E granulometrie suggerite sono: D50 30-50 µm, D10 >20 µm, D90 < 100 µm, D90 massimo di 120 µm. Le dimensioni possono essere determinate per mezzo di metodi di imaging, microscopia, oppure mediante diffrazione delle polveri. In generale le dimensioni delle polveri devono essere tali da non essere troppo piccole,

onde evitare fenomeni di aggregazione che ostacolerebbero il flusso, mentre polveri troppo grandi potrebbero dar luogo ad effetti “gradino” in superficie.

Un parametro che influenza le proprietà di flusso delle polveri è la forma delle particelle e nel caso del MJF, è tollerata la presenza di particelle di forma leggermente irregolare, sebbene le polveri che consentono la maggior capacità di fluire sono quelle di forma sferica, caratterizzate quindi da un rapporto di forma (rapporto tra le due dimensioni principali della particella) pari a 1.

Inoltre, affinché le polveri possano distribuirsi uniformemente sul letto di polveri, occorre valutare la capacità di distribuirsi ed il parametro che permette di stimare questa proprietà è il ricoprimento per unità di superficie: questo dovrà essere almeno pari al 70%.

Le proprietà di flusso delle polveri sono valutate in termini di velocità che una quantità normata impiega a passare attraverso un orifizio di diametro normato, in accordo con la normativa DIN EN ISO 6186, metodo A. Nel caso del MJF viene raccomandato un valore di velocità di flusso di 15-35 secondi.

2.2.5 Riciclo delle polveri

Nel processo di messa in forma solo una parte delle polveri impiegate nel processo viene effettivamente fusa, mentre la restante parte non viene interessata dal processo e può essere riutilizzata. Pertanto, si possono distinguere tre famiglie di polveri: quelle vergini, quelle appartenenti allo strato che viene portato a fusione e quelle che invece sono distanti dalle parti fuse (dette *cake*). Queste tipologie di polveri si distinguono per le proprietà che conferiscono al componente finale, dal momento che le polveri già impiegate nel processo, a differenza di quelle vergini, sono già state esposte a temperature prossime a quella di fusione, pertanto saranno andate incontro a fenomeni di degradazione, che possono portare all’aumento o alla diminuzione del peso molecolare, a seconda del meccanismo di degradazione che si innesca, oppure alla variazione della distribuzione dimensionale delle polveri. Ad esempio, un aumento del peso molecolare comporta un aumento della temperatura di fusione e di viscosità del fuso polimerico, con conseguente necessità di aumentare le temperature di processo.

Risulta necessario quindi adottare una strategia che consenta, da un lato, di mantenere le proprietà del componente finale costanti da un ciclo di lavoro all’altro e dall’altro lato, di non far salire eccessivamente i costi del processo, ad esempio impiegando solo polveri vergini ad ogni ciclo. Questo è possibile se si alimenta il processo con un *blend* di polveri vergini e riciclate, mantenendo sempre lo stesso rapporto di polveri vergini e riciclate.

Come accennato in precedenza, la tecnica MJF presenta un grande vantaggio legato all’elevata riutilizzabilità della polvere; infatti HP dichiara che la percentuale di polvere usata per mantenere delle proprietà ottimali dei componenti finiti sia dell’80%, contro il 50% dell’SLS (Soskic et al., 2019). Indubbiamente l’elevata percentuale di polveri riciclate rappresenta un vantaggio, data la notevole riduzione dei costi di processo, mantenendo comunque delle buone proprietà meccaniche.

Per via del meccanismo di stampa del MJF sopra descritto, ci si potrebbe aspettare una certa contaminazione delle polveri usate dovuta ai due agenti liquidi impiegati nel processo. In particolare, se l’agente di fusione interviene direttamente sulla porzione di polveri da fondere, il solo agente di dettaglio, depositato lungo i bordi dei singoli strati fusi, potrebbe permanere nelle polveri riciclate. Tuttavia, le particelle di polvere interessate dalla presenza dell’agente di dettaglio residuo si trovano a ridosso del bordo dello strato. Pertanto, per via di una parziale fusione, restano legate al bordo dello strato e non finiscono nella polvere utilizzata. Nel successivo stadio di rimozione delle polveri utilizzate, le polveri del *cake* non sottoposte a grandi sollecitazioni termiche durante il processo di stampa, vengono aspirate: l’operazione viene effettuata manualmente da un operatore, che sfrutta degli appositi bocchettoni aspiranti presenti nella stazione di processo. Invece le polveri parzialmente contaminate dall’agente di dettaglio restano legate alla superficie dei componenti finiti e possono essere rimosse in un secondo momento, mediante getti di aria compressa e pennelli a setole dure (O’Connor et al., 2018).

L'effetto di degradazione, a parità di condizioni sperimentali, sarà più o meno importante a seconda della natura della polvere impiegata. Per le poliammidi la degradazione risulta tendenzialmente più marcata. La formulazione di PA 12, denominata Vestosint 3D Z773 PA 12 (Evonik, 2017), messa a punto per MJF ha mostrato una diminuzione del Melt flow Index, quindi un aumento di viscosità, quando viene sottoposta ad una temperatura compatibile con le temperature di processo, per un tempo prolungato (figura 2.15).

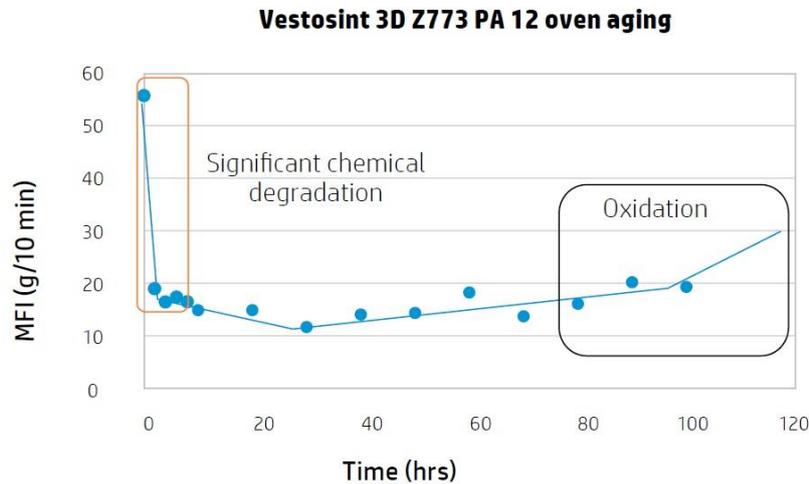


Figura 2.15: Effetto sull'MFI dell'invecchiamento alla temperatura del letto del Vestosint 3D Z773 PA 12 (Fonte: HP, 2019).

Questo aumento di viscosità è compatibile con un aumento di peso molecolare e con un peggioramento delle proprietà di scorrimento delle polveri, che può causare difetti superficiali come l'effetto buccia d'arancia o impartire elevata rugosità al componente finito, a causa della scarsa compattazione delle polveri. Sono state pertanto sviluppate formulazioni che garantiscono una maggior resistenza alle condizioni di temperatura e di ossidazione (HP, 2019). La formulazione messa a punto da HP, che permette di lavorare con diversi profili di stampa, è la HP 3D High Reusability PA 12. Questo materiale è in grado di resistere per lunghi tempi alla temperatura di processo, senza subire significative variazioni delle sue proprietà, infatti è in grado di resistere per 80 ore alla temperatura del letto di polveri del MJF (165°C), prima di andare incontro a ossidazione, come mostrato in figura 16.

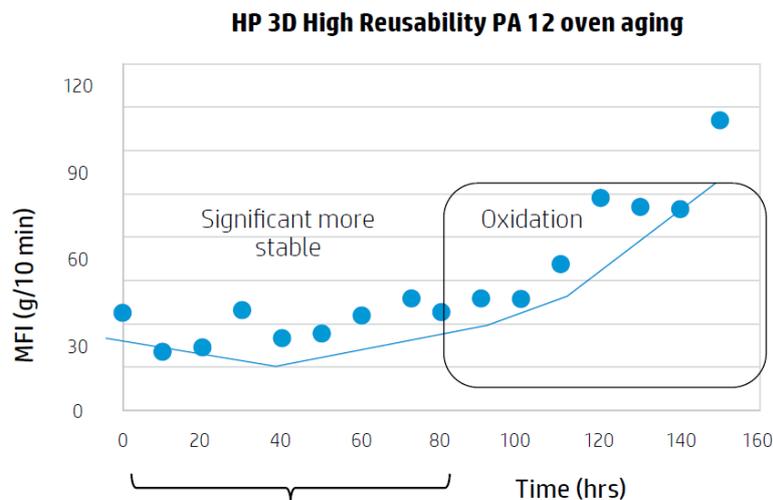


Figura 2.16: Effetto sull'MFI dell'invecchiamento alla temperatura del letto dell'HP 3D HR PA 12 (Fonte: HP, 2019).

Dalla curva dell’MFI si evince come l’ossidazione comporti una diminuzione della viscosità, e questo si riflette sulle proprietà meccaniche dei manufatti finali. Inoltre, è stato verificato sperimentalmente come le polveri assumano una colorazione progressivamente tendente al giallo-marrone all’aumentare del grado di ossidazione.

Gli effetti della degradazione sulle polveri sono stati studiati in termini di variazione delle proprietà meccaniche dei manufatti prodotti. La PA 12 per MJF non mostra variazioni significative delle proprietà meccaniche all’aumentare della degradazione. Questo comportamento è in contrasto con quello tipico della PA 12 per SLS, che mostrava un tendenziale peggioramento all’aumentare della degradazione (Riedelbauch et al., 2019).

In figura 2.17 sono mostrati i valori della tensione di rottura, di modulo, di allungamento a rottura e di resistenza a impatto, all’aumentare del numero di cicli di processo subiti dalle polveri, della PA 12 per MJF. Le direzioni di crescita considerate sono YX e ZX.

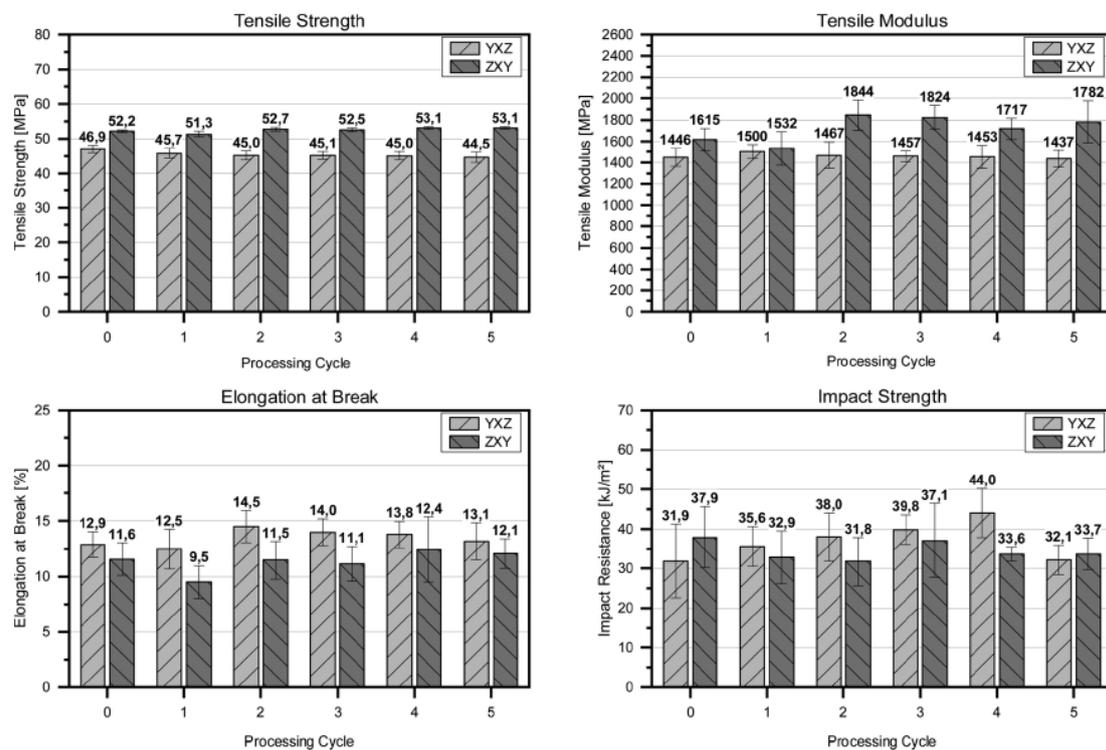


Figura 2.17: Variazione delle proprietà meccaniche della PA 12 per MJF all’aumentare dei cicli di processo subiti (Fonte: Riedelbauch et al., 2019).

L’unica proprietà che mostra una leggera variazione è il modulo elastico, che aumenta dopo il secondo ciclo nella direzione ZX.

Analogamente, se si confrontano le proprietà meccaniche per rapporti di miscelazione diversi tra polvere vergine e riciclata, non emergono differenze significative nelle proprietà meccaniche (Riedelbauch et al., 2019).

2.2.6 Influenza dei parametri di processo

Il processo di stampa può avvenire con differenti modalità, che si distinguono in base a set di valori preimpostati dei parametri di processo. Il sistema HP Jet Fusion 3D 4200 è quindi un sistema a macchina chiusa. A seconda delle impostazioni date alla macchina, si possono privilegiare alcune caratteristiche del pezzo finito a discapito di altre. Si può ad esempio intervenire sull’aspetto estetico del pezzo finito, ottenendo però un peggioramento delle caratteristiche meccaniche: tendenzialmente un’elevata temperatura di processo permette di migliorare la densificazione del materiale, con proprietà meccaniche migliori, ma al tempo stesso un peggioramento dell’accuratezza dimensionale

del pezzo. Al contrario, una minore temperatura in fase di stampa permette di migliorare la qualità estetica, a discapito delle proprietà meccaniche.

La modalità operativa che si sceglie determina pertanto quale parametro privilegiare. Le modalità che si possono scegliere sono quattro: *balanced*, *mechanical*, *fast* e *cosmetic*:

Modalità *balanced*: non privilegia nessun aspetto in particolare tra proprietà meccaniche, velocità di processo, efficienza degli agenti, qualità superficiale, uniformità del colore e accuratezza dimensionale. Questa è una modalità disponibile per tutti e tre i materiali sviluppati da HP: PA 12, PA 11 e PA 12 GB. La strategia alla base di questa modalità è offrire un compromesso tra l'accuratezza dimensionale e le proprietà meccaniche. La PA 11 presenta maggior allungamento a rottura e resilienza rispetto alla PA 12. La PA 12 GB presenta un più alto modulo a trazione rispetto alla PA12, ma minore allungamento, resistenza ad impatto e accuratezza dimensionale.

Modalità *mechanical*: in questo profilo si privilegia l'allungamento a rottura e la resilienza del componente finale. Infatti, viene impiegato un più alto livello di irraggiamento e, per questo motivo, se ne sconsiglia l'uso se si desidera una buona accuratezza dimensionale. Nel caso della PA 12 permette di ottenere un miglioramento dell'allungamento a rottura e della resilienza, rispetto a quelle ottenibili impostando la modalità *balanced*; per la PA 11 si ha invece un aumento più netto delle proprietà citate, ma anche una maggiore uniformità di colore e una migliore qualità superficiale. Le proprietà a trazione non cambiano rispetto alla modalità *balanced*, perché non è funzione del profilo di stampa. Questa modalità prevede il doppio passaggio delle testine di stampa per strato.

Modalità *fast*: questo profilo di stampa privilegia la velocità di processo, dal momento che effettua un solo passaggio delle testine per strato; si ha quindi anche un risparmio del quantitativo di agenti liquidi utilizzato (rispetto alle modalità che prevedono un doppio passaggio) oltre che di tempo. In questo caso si osserva una diminuzione dell'allungamento a rottura lungo la direzione Z, sia per la PA 12 che la PA 11, (in quest'ultimo caso la diminuzione è più contenuta), e mostra anche un leggero peggioramento del colore e della qualità superficiale, e un'accuratezza uguale a quella ottenibile con profilo *balanced*.

Modalità *cosmetic*: la PA 12 è l'unica che può lavorare anche con questa modalità, la quale però penalizza quasi tutti i parametri rispetto alla modalità bilanciata, con un miglioramento solo del colore e della qualità superficiale. Questa modalità viene impiegata quando si vogliono ridurre le imperfezioni superficiali. Questa modalità sfrutta due passaggi per ogni strato (Ungaro I., 2019).

Per le caratteristiche del processo MJF, il principale parametro risulta essere la temperatura; pertanto questa va mantenuta all'interno di una finestra di valori allo scopo di ottenere un risultato ottimale. Infatti, per temperature di processo troppo alte si va incontro al cosiddetto *thermal bleeding*, ovvero una bruciatura del materiale in polvere che circonda le pareti del pezzo, che resta quindi adesivo ad esse e porta ad avere delle macchie sulla superficie. Inoltre il pezzo aumenta in dimensioni e può mostrare una riduzione dei fori, se presenti nel componente. Si tratta di un difetto non eliminabile mediante sabbiatura post processo.

All'altro estremo si ha un difetto legato alla temperatura di processo troppo bassa, in cui la fusione non avviene correttamente e si va incontro ad un'eccessiva rugosità superficiale, un difetto che prende il nome di *elephant skin*. Anche questo tipo di difetto non può essere eliminato mediante sabbiatura. Per regolare opportunamente la temperatura di processo quindi, occorre regolare il livello di irraggiamento della lampada all'interno della camera.

Un altro parametro fondamentale che influenza la qualità finale della superficie è la densità dei pezzi nel piano di lavoro perché, laddove è presente un maggior numero di componenti, l'irraggiamento medio per pezzo sarà minore, con conseguente maggior probabilità di avere *elephant skin* se la temperatura dovesse scendere molto; al contrario, in zone dove la densità di pezzi risulti molto bassa, il livello di irraggiamento sarà troppo elevato e si rischia maggiormente di andare incontro al *thermal bleeding*. Di conseguenza bisognerà regolare il livello di irraggiamento nelle differenti zone del piano

di lavoro, in modo da ridurlo nelle zone in cui siano presenti meno pezzi e aumentarlo nelle aree in cui ci sia una più alta densità di pezzi. Pertanto, nelle zone in cui si presenta l'*elephant skin*, occorrerà aumentare l'irraggiamento e in quelle in cui si verificherà *thermal bleeding* occorrerà al contrario diminuirlo.

Un altro parametro, che tipicamente influenza tutti i processi AM che sfruttano le polveri, è la percentuale di polveri vergini e polveri riciclate che, come visto nella sezione precedente, diventa particolarmente elevato nel caso del Multi jet fusion, perché si arriva anche all'80% di polveri riciclate e 20% di polveri vergini. Se si preferisce invece ottenere proprietà meccaniche più elevate, conviene utilizzare polveri vergini al 100%, perché meno degradate, quindi in grado di sopportare temperature di processo più elevate, che consentano una migliore densificazione del materiale.

2.3 Confronto tra MJF e stampaggio a iniezione

La tecnica MJF si presenta come una promettente alternativa all'SLS, per via della maggior velocità di produzione. In particolare, nell'ambito dell'AM, il MJF è una delle tecniche dalla velocità di produzione più elevata. Tuttavia, se si confronta la velocità di produzione del MJF con quella di una tecnologia tradizionale come lo stampaggio a iniezione, appare evidente come questa nuova tecnologia sia in realtà limitata da questo punto di vista.

Lo stampaggio a iniezione continua infatti ad essere la tecnologia di elezione per la produzione su larga scala. Inoltre permette di produrre componenti di svariate dimensioni. Queste considerazioni permettono di capire perché l'AM continui ad essere utilizzato principalmente per la prototipazione e la produzione di piccole serie. Infatti, il mercato delle tecnologie AM è stimato tra i 5 e 6 miliardi di dollari, mentre quello dello stampaggio a iniezione è di 12000 miliardi (All3D, 2019).

L'AM viene utilizzato principalmente per via dell'assenza di limiti alla complessità della forma dei componenti che è in grado di produrre. Inoltre, si tratta di tecnologie che, nel caso di piccoli lotti, permettono dei tempi di consegna decisamente inferiori a quelli dello stampaggio, dal momento che non richiedono la progettazione e la costruzione di complessi stampi, ma un intervento limitato da parte degli operatori, che dovranno semplicemente limitarsi a impostare il software della macchina, con minimi interventi manuali. Questo aspetto ha un effetto notevole anche in termini di abbattimento dei costi di produzione. Se, tra le tecniche additive, il MJF è la tecnica che promette una maggior velocità di produzione, può avere un senso tracciarne un confronto con lo stampaggio a iniezione. Al netto dei limiti di una tecnica nuova e non ancora matura, come il MJF, esistono dei casi in cui ha senso sostituire un componente stampato a iniezione con uno stampato mediante MJF, come avvenuto per i componenti da qualificare nel presente lavoro di tesi.

2.3.1 Stampaggio a iniezione

La tecnica dello stampaggio a iniezione è la tecnica più utilizzata e trova applicazione nei più svariati ambiti, tra cui l'automotive. Questo processo di trasformazione prevede il trasferimento in pressione di materiale plastico fuso all'interno della cavità di uno stampo, che riproduce la forma del componente finale.

Si tratta di una tecnica versatile per via della vasta scelta di materiali processabili, quali resine termoplastiche, materiali elastomerici e compositi.

Il processo alla base dello stampaggio richiede un'alimentazione di materiale in forma di pellet, al quale vengono aggiunti solitamente degli additivi di processo; il tutto viene inserito all'interno di una tramoggia, dalla quale entra in un estrusore a vite. Una volta nell'estrusore il pellet, portato ad alta temperatura e sottoposto a sforzi di taglio, viene portato a fusione ed il fuso polimerico viene iniettato sotto pressione all'interno della cavità, fino al suo riempimento. Successivamente la cavità viene lasciata raffreddare e lo stampo viene aperto, quindi il componente formato viene estratto.

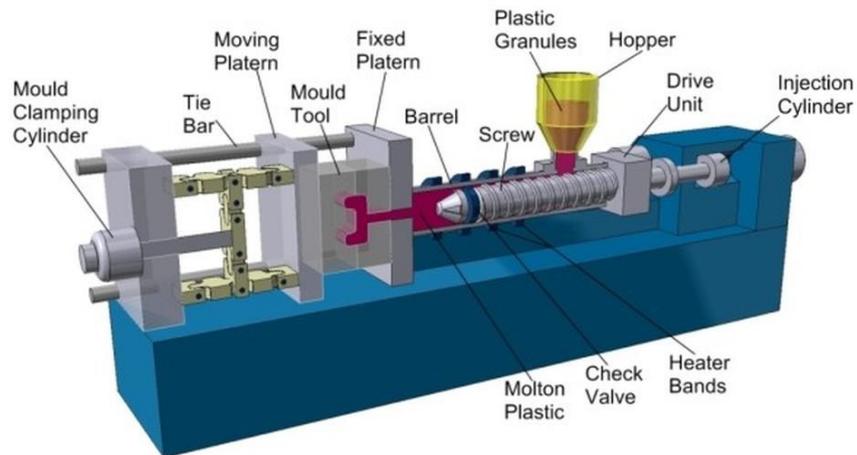


Figura 2.18: Schema di un apparato per stampaggio a iniezione (Fonte: Predictabledesigns, 2019).

Lo stampo è costituito da una piattaforma fissa (figura 2.18), a ridosso dell'uscita dalla vite, e una parte mobile, la pressa, che ha il compito di mantenere le due parti dello stampo chiuse con una pressione tale da impedire fuoriuscite di materiale fuso. La forza con cui la pressa viene mantenuta è solitamente espressa in tonnellate e, a seconda dell'apparato, si possono avere tonnellaggi che vanno da 1 a 10000 ton. All'aumentare di questo valore, aumenta la quantità di materiale che può essere iniettato nello stampo.

Il materiale, nel percorso tra la tramoggia ed il punto di iniezione, attraversa tre zone della vite:

- la prima zona è la zona di alimentazione, che serve ad introdurre e trasportare il materiale;
- la seconda è la zona di compressione o di transizione, in cui il materiale viene portato a fusione per mezzo delle elevate temperature, ma anche per effetto degli sforzi di taglio, che riducono la viscosità del fuso polimerico;
- la zona di dosaggio o metering, dalla quale il fuso polimerico viene convogliato all'interno dello stampo.

Pertanto, il gruppo di plastificazione ha lo scopo di trasportare il materiale, ridurne la viscosità e riempire la cavità dello stampo, mantenendo il materiale all'opportuno livello di pressione.

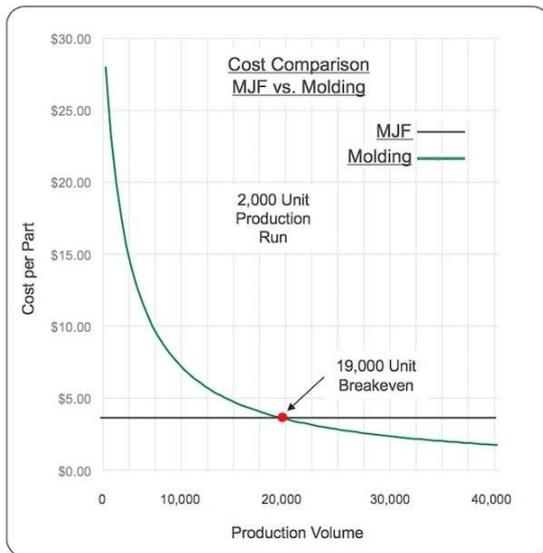
Il processo complessivo è suddiviso nelle seguenti fasi (Baird, D. G. & Collias, 2014):

- introduzione del pellet nella tramoggia;
- fusione del materiale e plasticizzazione per effetto della vite;
- chiusura dello stampo;
- iniezione del materiale fuso all'interno dello stampo, per mezzo della vite che esercita una pressione nella zona di dosaggio;
- mantenimento in pressione all'interno della cavità;
- raffreddamento con eventuale compensazione dei ritiri e solidificazione;
- apertura dello stampo ed estrazione del pezzo.

2.3.2 Costi, volumi e tempi di produzione

Come anticipato, sui grandi volumi di produzione le tecnologie additive al momento non riescono a porsi come una valida alternativa allo stampaggio a iniezione. Infatti, come mostrato in figura 2.19, il costo del componente ottenuto mediante tecnologia MJF risulta pressoché costante all'aumentare del numero di componenti da produrre, mentre la curva relativa al costo per componente dello stampaggio a iniezione presenta una netta diminuzione all'aumentare del volume di produzione (Stapley, M. (2017)). Quando si raggiunge un volume di produzione di 19000 unità, le due tecnologie comportano lo stesso costo. Il MJF diventa molto più vantaggioso rispetto allo stampaggio a iniezione per piccoli volumi di produzione, laddove con quest'ultimo l'investimento iniziale sarebbe

eccessivamente elevato e non giustificabile. Per elevati volumi di produzione diventa più conveniente lo stampaggio a iniezione.




Technology	MJF	Production Injection mold
Part material	Nylon	Nylon
Tool material	N/A	Steel
Part lead time	1 day	16 weeks
Tool cost	\$0	\$70,000
Part cost	\$3.75	\$0.18

Figura 2.19: Confronto tra MJF e stampaggio a iniezione sui costi per componente e volumi di produzione (Fonte: Stapley, M. (2017)).

Un'altra ragione che rende in generale le tecnologie AM poco convenienti sui grandi volumi è il costo della materia prima (in polvere nel caso del MJF/SLS, in forma di filo avvolto in una bobina nel caso del FDM), che risulta nettamente più elevato di quello del materiale in pellet, tipicamente impiegato per lo stampaggio. Bisogna inoltre considerare che lo stampaggio a iniezione, essendo una tecnologia consolidata e nota da decenni, gode di maggior fiducia da parte dei produttori.

In questo contesto la tecnologia Multi Jet fusion si propone come un'alternativa alle tecniche AM consolidate, in particolare l'SLS, dal momento che punta ad incrementare la velocità di produzione, cercando di colmare il gap con lo stampaggio sui grandi volumi, sebbene si tratti di un obiettivo difficile da raggiungere al momento (Patcher, D., 2019). Infatti, se il tempo di processo dello stampaggio a iniezione può andare da alcuni secondi a qualche minuto, in base alla complessità del componente, il processo di un tipico processo di additive può arrivare a durare alcune ore. Tuttavia, il MJF ha permesso quantomeno di ridurre questo svantaggio nei confronti dello stampaggio a iniezione.

2.3.2 Qualità estetiche e dimensionali

Per quanto riguarda le qualità estetiche e la finitura superficiale, le tecniche AM non garantiscono lo stesso livello estetico di un componente stampato a iniezione, per via dell'intrinseca natura del processo di stampa 3D, che prevede la stratificazione del componente; si prevede quindi che ci sarà un'iniziale limitazione in questo senso, che si manifesterà sotto forma di effetti gradino, o di una maggior rugosità. Il Multi Jet Fusion garantisce una miglior qualità superficiale, se paragonato ad altre tecnologie AM, per via dell'impiego dell'agente di dettaglio, come evidenziato in precedenza, tuttavia i componenti appaiono ruvidi al tatto, anche per effetto di alcune particelle di polveri rimaste legate alla superficie dei componenti. In figura 2.20 è illustrata una ruota dentata stampata mediante MJF, ed appare evidente la rugosità superficiale.

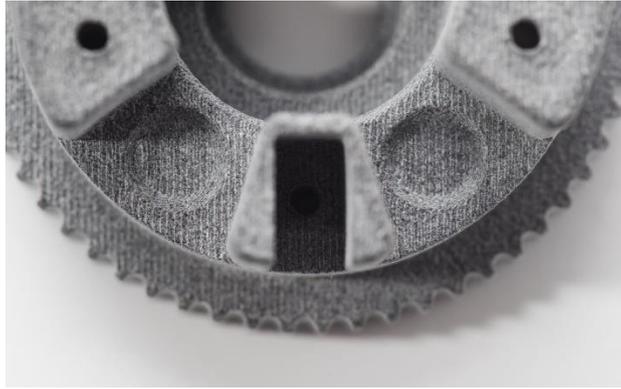


Figura 2.20: Dettaglio di una ruota dentata stampata mediante MJF (Fonte: 3dprint, 2019).

Lo stampaggio a iniezione, al contrario, permette di ottenere ottime finiture superficiali, dal momento che la solidificazione del componente avviene in maniera omogenea ed in un solo stadio. Inoltre sono state sviluppate strategie per ottenere superfici di elevata qualità e lucentezza.

Per quanto riguarda le dimensioni che è possibile raggiungere nei componenti finali, esistono delle limitazioni nel caso delle tecnologie AM. Infatti se si considera una tipica camera per SLS, le dimensioni medie saranno di circa 676 mm x 367 mm x 564 mm; nel caso del MJF queste dimensioni scendono a 380 mm x 380 mm x 284 mm, di cui solo 348 mm x 343 mm x 264 mm disponibili per la stampa del componente. Si tratta di dimensioni che risultano sufficienti nella maggior parte delle applicazioni funzionali; tuttavia resta una limitazione se si vuole produrre componenti di dimensioni superiori e si vogliono evitare assemblaggi.

Nel caso dello stampaggio a iniezione, le limitazioni delle dimensioni dei componenti sono legate al tonnellaggio della pressa; quindi è possibile stampare oggetti di dimensioni superiori a quelle possibili per l'AM.

2.4 Ruolo dei materiali polimerici in ambito automotive

Nell'ambito dell'industria automobilistica l'uso dei materiali polimerici è risultato strategico, al fine di alleggerire le strutture dei veicoli e ridurre i consumi, nonché le emissioni dei veicoli. Inoltre con l'entrata in vigore di leggi sempre più stringenti a riguardo, questo obiettivo diventa fondamentale.

L'importanza dell'uso dei materiali polimerici è legata anche ad esigenze di costi; inoltre tali materiali permettono la semplificazione delle operazioni di assemblaggio e la riduzione di alcune operazioni di finitura (Stauber, R., 2007).

Inoltre, con lo sviluppo di materiali polimerici sempre più alto-prestazionali, si è potuto impiegare una crescente percentuale di materiali polimerici nelle strutture dei veicoli, potendo contare su una buona resistenza ad elevate temperature, elevate proprietà di resistenza ad usura e alla fiamma. Per poter migliorare ulteriormente le proprietà meccaniche spesso si ricorre anche all'uso di compositi a matrice polimerica, in cui si usano fasi rinforzanti di vetro.

L'impiego dei materiali polimerici, oltre all'alleggerimento dei veicoli, ha permesso anche un miglioramento dal punto di vista dei tempi di produzione.

Nella figura 2.21 sono riportate le principali classi di polimeri impiegate nella progettazione di un'autovettura.

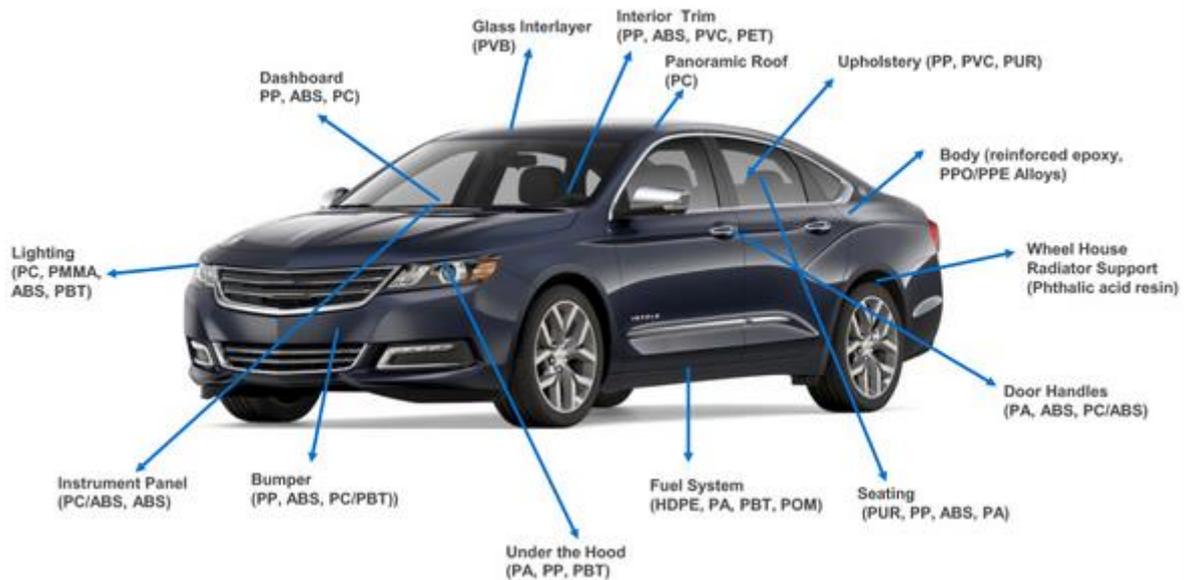


Figura 2.21: Mappa delle classi di materiali polimerici impiegati in ambito automotive (Fonte: Gpca, 2019).

Le applicazioni sono numerose e riguardano sia componenti interni, come i pannelli porta, i rivestimenti e parti dei sedili, che componenti esterni, come il paraurti, le maniglie, ed altri componenti (Smith, W. F. et al., 2008). Si può notare, con riferimento alla piramide dei polimeri (figura 2.22), come vengano trasversalmente impiegati materiali molto diversi fra loro, dalle commodities ai tecnopolimeri.

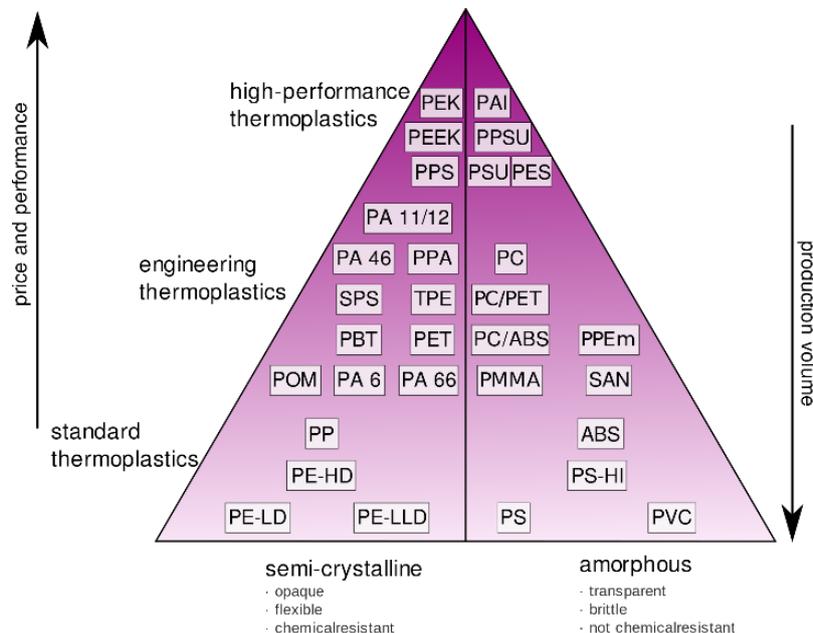


Figura 2.22: Schema piramidale delle classi di polimeri (Fonte: Insights globalspec, 2019).

Nell'ambito dei progetti svolti presso il Centro Ricerche Fiat, diversi materiali polimerici per AM sono stati sottoposti a caratterizzazione meccanica. Lo scopo è quello di individuare delle applicazioni in cui poter sfruttare le tecnologie AM, come nella prototipazione funzionale, ma anche per l'impiego per la produzione di componenti appartenenti a vetture di serie speciali, come quelli che saranno oggetto del presente lavoro di tesi.

Di seguito (figure 2.23 e 2.24) sono riportati due grafici in cui vengono confrontate diverse proprietà meccaniche per materiali processabili mediante AM (tecnologie SLS, FDM, MJF), e stampaggio a

iniezione. All'interno degli ovali rossi sono racchiusi i materiali da AM (indicati con i loro nomi commerciali: i materiali della serie Duraform, Windform, Technyl e PA 3200 GF appartengono alla classe delle poliammidi per SLS, HP PA 12 è il solo materiale per MJF; i restanti sono materiali per FDM). Invece, indicati in verde e racchiusi negli ovali blu ci sono i materiali da stampaggio a iniezione. I numeri con cui sono riportati questi ultimi si riferiscono ai loro valori di HDT (temperatura di deflessione sotto carico) e di energia di impatto Izod moltiplicata per 10. I valori indicati sono quelli dichiarati dai produttori nelle schede tecniche.

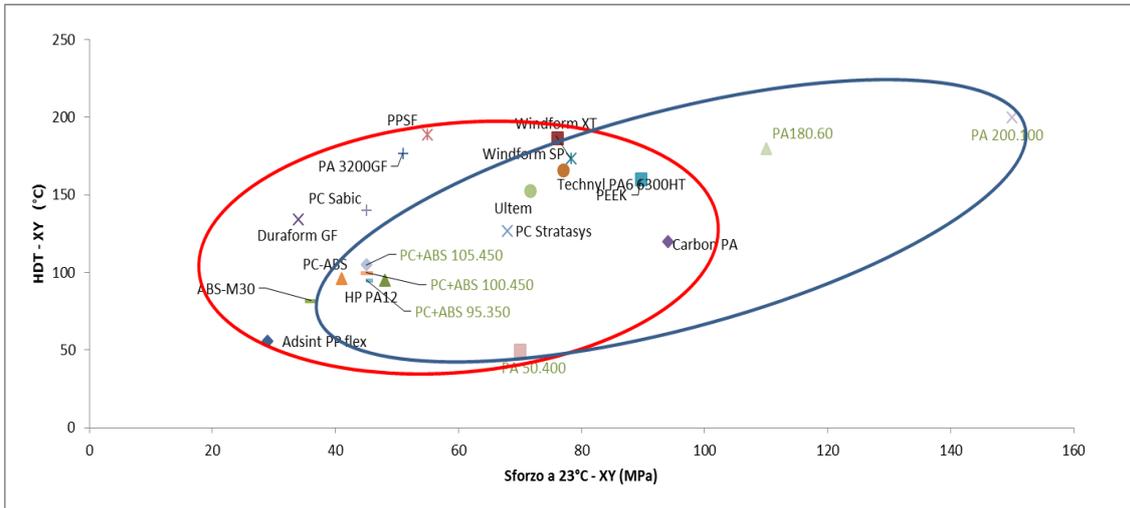


Figura 2.23: Confronto tra lo sforzo a trazione a 23°C e l'HDT in direzione XY per materiali AM e per stampaggio a iniezione.

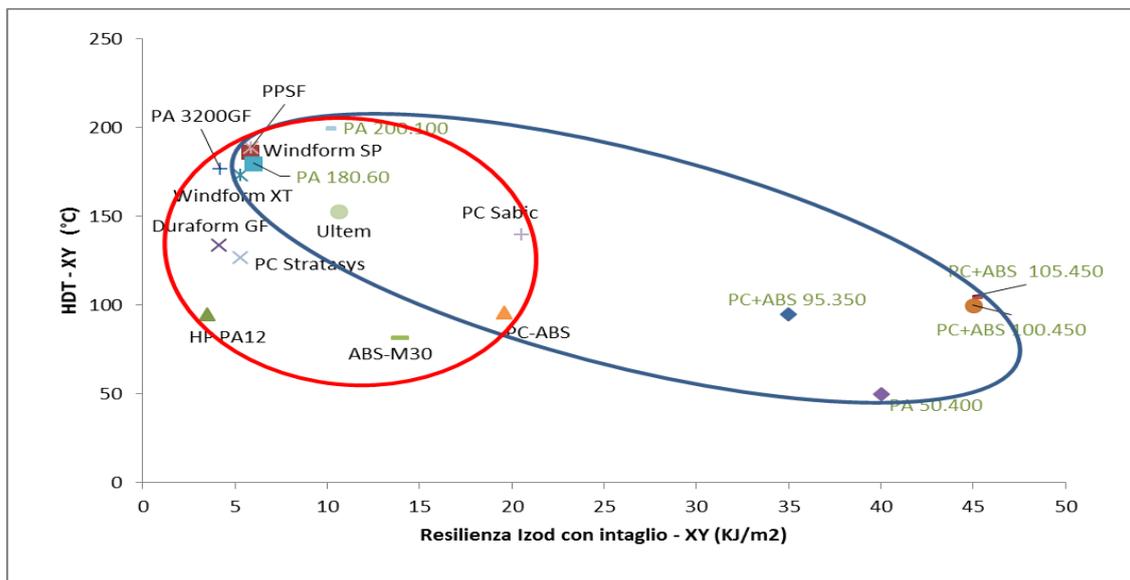


Figura 2.24: Confronto tra le energie di impatto Izod con intaglio e l'HDT di diversi materiali AM e per stampaggio a iniezione.

I valori delle proprietà meccaniche si riferiscono alla direzione XY. Dai grafici si evince come, a fronte di una grande variabilità nei valori di HDT per i materiali da additive manufacturing, i valori di sforzo a trazione, ma ancor più di energie di impatto Izod, risultino tendenzialmente inferiori a quelli misurati per i materiali da stampaggio a iniezione. Inoltre si osserva come, nei materiali per stampaggio a iniezione, a valori di sforzo elevati corrispondano valori di energie di impatto bassi, tendenza non confermata nei materiali AM.

3. Materiali e metodi

In questo capitolo verranno presentati i materiali utilizzati nel lavoro di tesi, i provini ed i componenti realizzati con i materiali esaminati. Successivamente saranno trattate le tecniche e le procedure sperimentali, a partire dai test effettuati sui materiali di partenza, per poi descrivere le prove meccaniche. Si passerà infine alla descrizione dei test effettuati sui componenti di interesse, sia liberi, che montati in assetto vettura.

3.1. Materiali

In questo lavoro di tesi sono stati caratterizzati dei materiali che vengono tipicamente impiegati nei processi di Additive Manufacturing, nella fattispecie nel Multi jet fusion, sviluppato da HP. In particolare la realizzazione dei provini è stata effettuata a partire da una polvere di Poliammide 12. Sono stati effettuati dei test sulla polvere, per determinarne le proprietà morfologiche e dimensionali, nonché le proprietà di scorrevolezza e termiche. Sono stati poi analizzati i due reagenti liquidi impiegati nel processo di stampa, denominati da HP *agente di fusione* e *agente di dettaglio*.

La poliammide 12 (in figura 3.1) è un polimero termoplastico semicristallino, appartenente alla classe di polimeri comunemente nota come nylon. La poliammide 12 (di seguito chiamata PA12) può essere sintetizzata mediante una reazione di policondensazione dell'acido ϵ -amminododecanoico ($H_2N(CH_2)_{11}COOH$), che presenta un'ammina e un acido carbossilico sulle due estremità della catena, oppure si può sintetizzare mediante polimerizzazione ad apertura di anello del lauril-lattame.

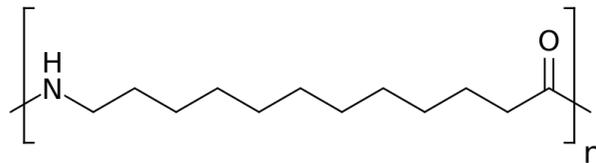


Figura 3.1: Struttura della Poliammide 12

I due reagenti liquidi analizzati, impiegati nel Multi jet fusion, sono delle miscele di acqua e specifiche molecole organiche che hanno lo scopo di supportare il processo di stampa e di migliorare le caratteristiche del componente stampato.

L'agente di fusione, impiegato per favorire la fusione delle polveri e l'assorbimento di radiazione IR, contiene acqua, carbon black e 2-pirrolidone; l'agente di dettaglio invece, il cui scopo è contenere l'assorbimento di radiazione in prossimità dei bordi dello strato da fondere, contiene acqua, 2-pirrolidone e trietilenglicole.

Il carbon black (in figura 3.2) è un materiale carbonioso in polvere, che viene ottenuto dalla combustione incompleta di prodotti petroliferi pesanti, come ad esempio, il catrame di carbone e il catrame derivante dal cracking catalitico. Questo materiale appare di colore nero intenso, per via dell'elevato rapporto area/volume. Viene tipicamente utilizzato come pigmento, soprattutto nelle mescole per pneumatici, ma anche in molti tipi di inchiostri e toner per stampanti.



Figura 3.2: polvere di carbon black (Fonte: Purpatents, 2019).

Il 2-pirrolidone è un lattame con struttura ciclica a cinque termini e si presenta come un liquido incolore solubile in acqua, così come in un grande numero di solventi organici. Può essere sintetizzato a partire dal γ -butirrolattone, che viene fatto reagire con ammoniaca. Questo composto è tipicamente utilizzato in alcune formulazioni di inchiostri.

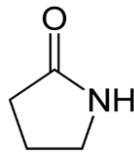


Figura 3.3: Struttura del 2-pirrolidone (Fonte: Wikipedia, 2019 - modificata).

Le caratteristiche tecniche dei materiali impiegati sono riportate nei paragrafi successivi.

3.1.1. HP 3D High Reusability PA 12

HP 3D High Reusability PA 12 è un materiale prodotto da HP in forma di polvere; la sua formulazione è ottimizzata per garantire le migliori prestazioni dei pezzi stampati mediante Multi jet fusion. Infatti, questo materiale permette di ottenere componenti caratterizzati da una densità maggiore rispetto a quella ottenuta utilizzando altre tecniche della famiglia powder bed fusion. Pertanto esso permette di raggiungere delle buone proprietà meccaniche dei componenti finali. In ragione delle proprietà chimiche della PA 12, questo materiale consente di produrre componenti ad alta resistenza chimica ad olii, grassi, idrocarburi alifatici e alle basi (HP, 2017). Inoltre, esso consente di produrre componenti dalla geometria complessa e persino resistenti all'acqua.

Un punto di forza di questo materiale è l'elevata riutilizzabilità: il processo Multi jet fusion a regime lavora con una percentuale di polveri riciclate che può arrivare fino all'80%, una percentuale decisamente elevata, se confrontata con quelle tipiche del Selective Laser Sintering. L'elevata riciclabilità consente di minimizzare gli sprechi di materiale, ridurre il costo per componente, pur mantenendo un ottimo compromesso tra proprietà meccaniche dei pezzi stampati e riciclabilità delle polveri.

Questo materiale permette di produrre parti funzionali in diversi ambiti, che vanno dall'automotive, all'ambito medicale, all'ingegneria idraulica e pneumatica, e che possono essere impiegate per la produzione di connettori, film, materiale elettrico e beni di consumo. Una delle applicazioni principali di questo materiale è la produzione di prototipi funzionali dalla elevata qualità superficiale.

La scheda tecnica del materiale dichiara una temperatura di fusione delle polveri di 187°C (in base alla normativa ASTM D3418). Vengono dichiarate una dimensione media delle polveri di 60 μm (in riferimento alla normativa ASTM D3451), una densità di bulk delle polveri pari a 0,425 g/cm^3 (in base alla normativa ASTM D1895) e una densità dei componenti stampati di 1,01 g/cm^3 (in riferimento alla normativa ASTM D792). Le proprietà meccaniche del materiale sono riportate in tabella 3.1, con riferimento a due orientazioni di stampa, tra le quali si evidenzia la maggior discrepanza in termini di proprietà, ovvero le orientazioni XY e Z.

Tabella 3.1: Proprietà meccaniche dell'HP 3D HR PA12 nelle orientazioni Z (HP, 2017)

Proprietà	XY	Z
Resistenza a trazione (carico max) [MPa]	48	48
Modulo elastico a trazione [MPa]	1700	1800
Allungamento a rottura	20%	15%
Resilienza a impatto Izod (con intaglio) [KJ/m ²]	3,5	-
Heat Deflection Temperature (@1,82 Mpa) [°C]	95	106

I valori delle proprietà meccaniche riportati in tabella sono stati ottenuti seguendo le normative ASTM, in particolare i valori delle proprietà a trazione si riferiscono alla normativa ASTM D638, il valore di resilienza a impatto Izod alla normativa ASTM D256 con metodo di test A, il valore dell'HDT segue la norma ASTM D648 con metodo di test A.

3.1.2. HP 3D700 5L - agente di fusione

HP 3D700 5L –è la soluzione acquosa che prende il nome di *agente di fusione*, ovvero l'agente in fase liquida che ha lo scopo di facilitare la fusione delle polveri di poliammide 12, usate nel processo MJF. La composizione dichiarata nella relativa scheda di sicurezza è riportata in tabella 3.2.

Tabella 3.2: composizione dell'HP 3D700 5L – serie V1Q63 (Fonte: HP, 2017)

Nome chimico	Contenuto [%]
Acqua	70-80
2-pirrolidone	< 20
Nero di carbonio	< 7,5
1,2-Benzisotiazol-3(2H)-one	< 0,1
2-Metil-4-isotiazolin-3-one	< 0,1

La funzione principale viene svolta dal carbon black, il quale ha il compito di massimizzare l'assorbimento della radiazione IR, per rimettere calore e portare a fusione le polveri circostanti.

3.1.3. HP 3D700 5L - agente di dettaglio

HP 3D700 5L è una soluzione acquosa che prende il nome di *agente di dettaglio*, ovvero l'agente in fase liquida che ha lo scopo di ostacolare la fusione lungo i bordi degli strati di polvere. La composizione di questa soluzione, dichiarata nella scheda di sicurezza, è riportata in tabella 3.3.

Tabella 3.3: composizione dell'HP 3D700 5L – serie V1Q64 (Fonte: HP, 2017)

Nome chimico	Contenuto [%]
Acqua	80 - 90
2-pirrolidone	< 5
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol	< 1
1,2-Benzisotiazol-3(2H)-one	< 0,1
2-Metil-4-isotiazolin-3-one	< 0,1

3.2. Provini stampati mediante MJF

Allo scopo di determinare alcune proprietà meccaniche e termiche dei pezzi stampati, sono state realizzate due tipologie di provini:

- sono stati stampati dei provini a osso di cane con dimensioni indicate dalla norma ISO 527/1A, per effettuare delle prove di trazione statiche;
- sono stati realizzati dei provini ISO 180, per effettuare dei test di impatto Izod e test per la misura dell'Heat Deflection Temperature;

Tutti i provini sono realizzati in HP 3D HR PA 12, mediante la tecnica Multi jet fusion.

3.2.1. Provini ISO 527/1A per trazioni statiche

Le prove di trazione statica sono state effettuate su appositi provini a “osso di cane”: le dimensioni di questi provini seguono la normativa ISO 527/1A. In figura 3.4 è riportato uno schema con indicazione delle dimensioni, i cui valori caratteristici sono indicati nella tabella

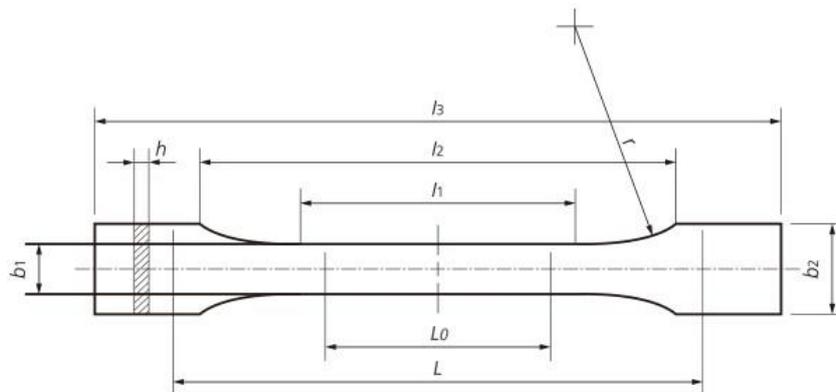


Figura 3.4: schema di un provino per trazioni statiche ISO 527/1A e dimensioni caratteristiche (Fonte: Shimadzu, 2019)

Tabella 3.4: dimensioni caratteristiche di un provino, in base alla norma ISO 527/1A

Dimensioni	Valori [mm]
Lunghezza totale, l_3	170
Lunghezza del tratto interno, l_1	80
Lunghezza di Gauge (tratto di misura), L_0	50
Larghezza del tratto interno, b_1	10
Spessore, h	4
Larghezza delle teste di afferraggio, b_2	20
Distanza tra gli afferraggi, L	115
Distanza tra i raccordi, l_2	110
Raggio di raccordo, r	22

I provini sono stati stampati in due differenti orientazioni all'interno della camera di lavoro della stampante. La direzione di crescita corrisponde alla direzione di traslazione della piattaforma e viene assunta come asse Z. Gli strati crescono perpendicolarmente alla direzione Z. L'orientazione dei componenti all'interno della camera influenza le proprietà meccaniche dei componenti.

I provini per le prove di trazione statiche sono stati stampati nelle direzioni denominate XY e ZX. Questa denominazione fa riferimento ai piani in cui giacciono gli strati: la prima lettera indica la direzione dell'asse del provino, ovvero la sua dimensione maggiore, mentre la seconda lettera indica la direzione perpendicolare all'asse del provino nel suo piano maggiormente esteso.

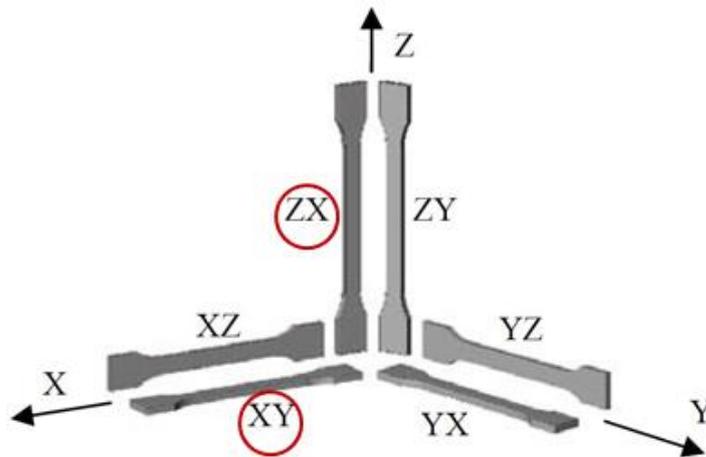


Figura 3.5: schema raffigurante le orientazioni di crescita dei provini ISO 527/1A.

In figura 3.5 sono indicate tutte le possibili orientazioni dei provini all'interno della camera, con indicazione delle direzioni scelte. La scelta di queste due orientazioni è legata a precedenti lavori svolti presso il CRF, in cui è emerso come queste due orientazioni presentassero la maggior differenza in termini di proprietà meccaniche.

I provini sono stati stampati in modalità *balanced*, descritta nel paragrafo 2.2.6.

3.2.2. Provini ISO 180 per Izod e HDT

Le prove di impatto Izod sono state effettuate su appositi provini, che seguono la normativa ISO 180. Questi hanno la forma di un parallelepipedo di dimensioni riportate in tabella 3.5.

Tabella 3.5: Dimensioni dei provini ISO 180

Dimensioni	Valori [mm]
Lunghezza	80
Larghezza	10
Spessore	4

Le orientazioni dei provini sono le stesse scelte per i provini ISO 527/1A, quindi XY e ZX. In figura 3.6 è rappresentato uno schema delle orientazioni dei provini.

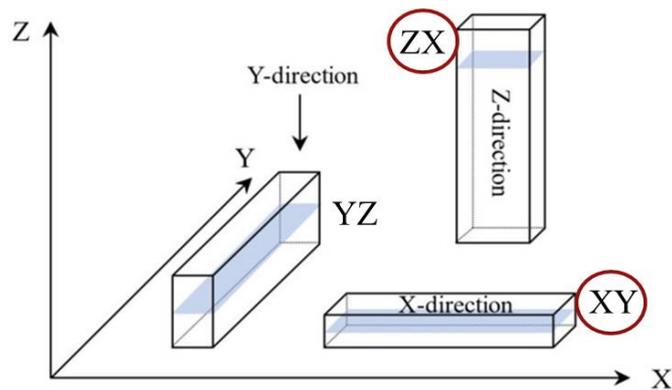


Figura 3.6: schema raffigurante tre orientazioni di crescita dei provini ISO 180

Questa tipologia di provini è stata utilizzata anche per effettuare le misure della temperatura di deflessione al calore sotto carico (HDT) in configurazione flat (sezione 3.5.4). Anche questi provini sono stati stampati in modalità *balanced*.

3.3. Componenti stampati mediante MJF

Sono state realizzate, mediante Multi Jet Fusion, degli esemplari dei componenti oggetto di qualificazione. Alcuni dei test prescritti nella qualificazione devono essere svolti direttamente sui componenti liberi, mentre altri test vengono effettuati sui componenti montati in assetto vettura. Per questi ultimi infatti, sono stati utilizzati dei pannelli già allestiti nei quali sono stati inseriti i componenti da testare. A loro volta, tali pannelli sono stati montati sui corrispondenti pezzi di scocca della vettura.

I componenti sono stati appositamente sviluppati per una serie speciale di Jeep Renegade destinata alle forze dell'ordine. I componenti pertanto svolgono delle funzioni specifiche per le attività svolte dal personale delle forze dell'ordine. Il primo componente è un alloggiamento per paletta segnaletica, che viene montato sui pannelli porta anteriori. Il secondo componente è un supporto porta led: una coppia di questi componenti è alloggiata sul bordo inferiore del portellone del bagagliaio. Tutti i componenti sono stati prodotti impostando la macchina in modalità bilanciata. I singoli componenti saranno descritti in dettaglio nelle sezioni successive.

3.3.1. Alloggiamento per paletta

Il primo componente sviluppato per la serie speciale di vetture per le forze dell'ordine è un porta-paletta: si tratta di un alloggiamento su misura, il cui profilo ricalca quello della paletta segnaletica in dotazione al personale delle forze dell'ordine. In figura 3.7 è mostrato il componente. Esso si estende per una lunghezza di 350 mm.



Figura 3.7: porta-paletta in vista frontale.

Questo componente viene fissato ai pannelli delle porte anteriori, sia sulla porta del lato guida, che del lato passeggero. Questo alloggiamento permette quindi di riporre e recuperare agevolmente la paletta segnaletica, posta già al di sotto del finestrino. In figura 3.8 è mostrato il componente fissato al rispettivo pannello porta.



Figura 3.8: pannello porta del lato passeggero con porta-paletta fissato.

3.3.2. Supporti per LED

La seconda tipologia di componenti oggetto di qualificazione è una coppia di supporti per LED che vengono fissati al portellone del bagagliaio. Questi due supporti vengono incastrati all'interno di apposite aperture ricavate nel bordo inferiore del pannello del portellone. I LED sono posizionati in modo tale da illuminare la parte posteriore della vettura.

Nelle figure 3.9 e 3.10 sono mostrati il pannello del portellone ed il dettaglio dei supporti per LED nella visione frontale e dal retro.



Figura 3.9: Pannello porta del bagagliaio.



Figura 3.10: Vista frontale di un supporto per LED (a sinistra) e retro all'interno del pannello (a destra).

3.4. Caratterizzazione delle polveri e degli agenti liquidi

In questa sezione saranno descritte le caratterizzazioni effettuate sulle polveri e gli agenti liquidi impiegati nel processo di stampa 3D.

Saranno dapprima introdotte le caratterizzazioni dimensionali e morfologiche, poi quelle relative alle proprietà fisiche e meccaniche delle polveri. Successivamente saranno riportate le metodologie riferite alle caratterizzazioni termiche sulle polveri e sugli agenti liquidi, infine le caratterizzazioni spettroscopiche degli agenti liquidi.

3.4.1. Caratterizzazione dimensionale e morfologica delle polveri

Un'informazione preliminare sulle polveri è fornita dalle loro caratteristiche geometriche, in termini di dimensioni e forma. Queste proprietà sono state analizzate mediante la microscopia ottica e la microscopia elettronica a scansione (SEM), descritte nelle successive sezioni.

3.4.1.1. Analisi dimensionale

L'analisi dimensionale delle polveri è stata effettuata utilizzando il microscopio ottico Leica DMI 5000 M. Le polveri sono state depositate su un vetrino da microscopio e distribuite su di esso in modo da limitare eventuali sovrapposizioni delle particelle. In questo modo si rendono le particelle di polvere più facilmente distinguibili.

e immagini sono state acquisite ad un ingrandimento di 100x. L'analisi dimensionale è stata condotta effettuando la lettura della dimensione maggiore di 130 particelle. I dati ottenuti sono stati trattati mediante software Excel ed è stata ricavata una curva della distribuzione dimensionale delle particelle di polvere.

3.4.1.2. Microscopia elettronica a scansione (SEM)

L'analisi morfologia delle polveri è stata condotta mediante un microscopio elettronico a scansione a emissione di campo (FE-SEM) (ZEISS MERLIN interfacciato con il software Oxford INCA). Sono state acquisite immagini a ingrandimenti di 250x e 500x. Le polveri sono state preparate disponendo sul portacampione dello strumento uno strato di nastro biadesivo, sul quale sono state fatte aderire le polveri. Dal momento che il materiale analizzato, in quanto polimerico, è elettricamente isolante, si è proceduto alla sua metallizzazione. Pertanto è stato depositato un sottile strato di platino sul campione, in modo da renderlo conduttivo.

3.4.2. Caratterizzazione fisico-meccanica delle polveri

In questa sezione verranno trattate le analisi condotte sulle proprietà fisico-meccaniche delle polveri impiegate nel processo di stampa 3D. Queste proprietà sono correlate alla capacità di scorrevolezza e

di compattazione, analizzate tramite i test di *flowability* e di *tap density*, descritti nelle successive sezioni.

3.4.2.1. Flowability test

Per valutare le proprietà di scorrimento delle polveri sono stati svolti dei test di *flowability*, utilizzando i flussimetri di Hall e di Carney. Questi strumenti sono caratterizzati da una geometria a imbuto, sul fondo del quale è presente un orifizio. Le dimensioni dei misuratori di flusso seguono le normative ASTM B213-17 (flussimetro di Hall) e ASTM B964-16 (flussimetro di Carney). Nelle figure 3.11 e 3.12 sono mostrati gli schemi dei due strumenti, in cui si può notare come la principale differenza consista nella dimensione del diametro dell'orifizio sul fondo dell'imbuto. Infatti nell'imbuto di Hall esso è pari a 2,54 mm, mentre in quello di Carney è di 5,08 mm.

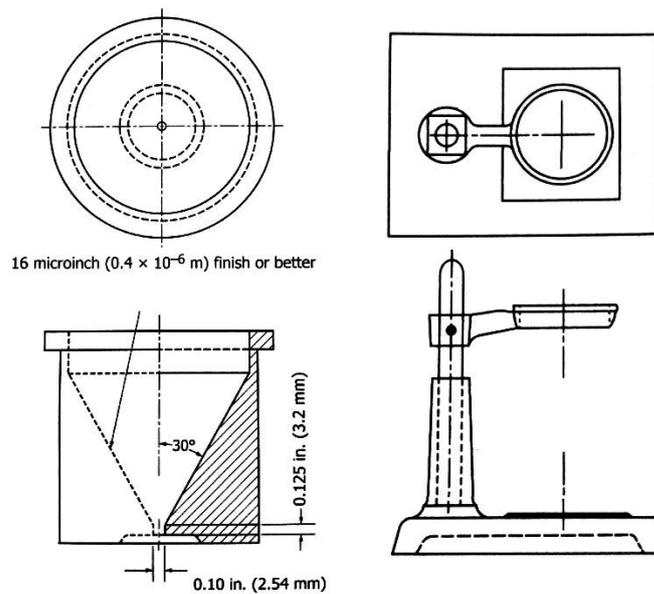


Figura 3.11: vista dall'alto e spaccato dell'imbuto di Hall (a sinistra) e dell'apparato di sostegno (a destra).
(Fonte: normativa ASTM B213-17)

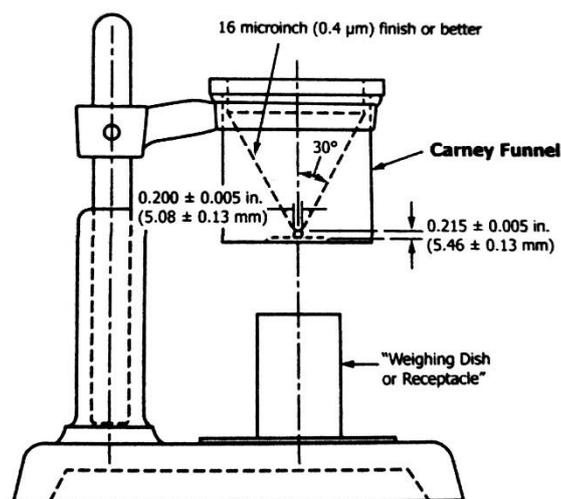


Figura 3.12: vista laterale del misuratore di flusso di Carney (Fonte: normativa ASTM B964-16)

Questi test sono stati effettuati sia sulle polveri nelle ordinarie condizioni di conservazione, sia dopo essiccamento in stufa a 80°C per 24h. Questo accorgimento si è reso necessario per via della natura chimica delle polveri di poliammide, tendenzialmente passibili di alterazioni legate all'esposizione all'umidità ambientale.

La procedura sperimentale consiste nel pesare circa 20 g di polvere e versarli nell'imbuto, mentre l'orifizio è tappato. Una volta riempito l'imbuto, si apre l'orifizio, mentre si fa partire un cronometro che misurerà il tempo che tutta la polvere impiega per fluire attraverso l'orifizio. La normativa ASTM B213-17 prevede che questa misura venga effettuata con l'imbuto di Hall e che, in caso di interruzione prematura del flusso, si possa fornire per una sola volta una sollecitazione esterna che ne permetta la ripresa. Se il flusso si arresta una seconda volta, la normativa prevede che si debba procedere con la ripetizione della misura con l'imbuto di Carney, secondo le stesse modalità adottate precedentemente. In questo caso, nell'eventualità che il flusso si interrompa due volte, la prova si dichiara fallita.

Se la prova termina con successo, si registra il valore della *Hall Flow Rate* FR_H , (equazione 3.1) come rapporto tra il tempo impiegato perché la polvere scorra interamente e la sua massa:

$$FR_H = \frac{t [s]}{m [g]} \quad (3.1)$$

Se invece si passa alla prova di Carney, si misura la *Carney Flow Rate* FR_C , calcolata con una formula analoga.

3.4.2.2. Tap test

Questo test permette di misurare la *tap density*, ovvero la densità di massima compattazione delle polveri (ρ_t), nelle condizioni sperimentali previste dalla normativa ASTM B527-15. Oltre a questo dato, il test permette di misurare la densità apparente delle polveri (o *bulk density* ρ_b). Queste grandezze ci forniscono informazioni sulla capacità delle polveri di compattarsi e sulle proprietà di scorrimento.

La strumentazione è costituita da un cilindro in ottone di dimensioni normate, con un volume di 25 cm³, una bilancia analitica (avente precisione di $\pm 0,001$ g) e una piastra vibrante.

La procedura sperimentale prevede il riempimento del cilindro in ottone (previa tara) con le polveri fino al suo riempimento; la prima pesata consentirà di calcolare il valore della densità apparente. Successivamente, il cilindro pieno viene posizionato sulla piastra vibrante per compattare le polveri. Quindi, mediante un'aggiunta di polvere, si riempie la porzione di volume del cilindro rimasto vuoto. Si pesa nuovamente e si pone di nuovo il cilindro in contatto con la piastra vibrante. La procedura è quindi ripetuta fino a quando la polvere non può più essere compattata ulteriormente. Il valore finale della massa sarà quello corrispondente alla *tap density*.

Anche in questo caso, la procedura è stata effettuata sia sulle polveri nelle ordinarie condizioni di stoccaggio, che sulle polveri essiccate.

Una volta misurati i valori di *tap density* ρ_t e di *bulk density* ρ_b , si stima la scorrevolezza delle polveri, calcolando due parametri legati ai due valori di densità. Il primo parametro è il *rapporto di Hausner (HR)*, calcolato con l'equazione 3.2:

$$RH = \frac{\rho_t}{\rho_b} \quad (3.2)$$

Il secondo parametro è l'*indice di comprimibilità (Compressibility Index - CI)*, calcolato con l'equazione 3.3:

$$CI = \frac{\rho_t - \rho_b}{\rho_b} * 100 \quad (3.3)$$

I valori di questi due parametri vengono confrontati con dei valori di riferimento, sulla base dei quali si stima il grado di scorrevolezza delle polveri.

3.4.3. Caratterizzazione termica delle polveri e degli agenti liquidi

Le proprietà termiche delle polveri sono strettamente correlate al comportamento che avranno durante il processo di stampa 3D, pertanto sono state effettuate delle analisi termiche, come l'analisi termogravimetrica (TGA) e la calorimetria differenziale a scansione (DSC). Queste analisi termiche sono state effettuate anche sugli agenti liquidi impiegati nella tecnologia Multi jet fusion, per ottenere delle informazioni sulla loro composizione e sull'azione che svolgono durante il processo di stampa.

3.4.3.1. Analisi termogravimetrica (TGA)

Nell'ambito dello studio sulle polveri di PA 12 utilizzate nel processo Multi jet fusion, è stata effettuata una caratterizzazione termogravimetrica, allo scopo di verificare l'effettiva assenza di fasi di rinforzo, in accordo con le specifiche tecniche rilasciate dal produttore. La tecnica infatti, prevede il riscaldamento del campione con una rampa di temperatura impostata dall'operatore, in ambiente ossidante o in atmosfera inerte. Il dato che viene registrato è la perdita di massa percentuale, rispetto alla massa iniziale, all'aumentare della temperatura. Ad ogni curva viene sottratto il segnale del bianco, che viene acquisito con il portacampione vuoto prima di ogni misura. La curva di degradazione risultante permette di individuare le temperature alle quali i singoli costituenti del campione si degradano. Questo tipo di informazione permette di stimare la presenza di eventuali fasi solide resistenti alle alte temperature, che possono rimanere nel porta campione come residuo, al termine della rampa termica.

Lo strumento impiegato per effettuare l'analisi è prodotto dalla TA-instruments, modello Discovery. Il software dello strumento è il Mettler Star-e.

L'analisi sulle polveri è stata condotta separatamente sia in aria, che in Argon. In entrambi i casi il flusso di gas è stato impostato al valore di 50 mL/min. L'intervallo di temperature scelto va da 25°C a 800°C, con una rampa di 10°C/min. Il crogiolo porta campione utilizzato è in allumina, di volume pari a 150 µL. La quantità di polvere utilizzata è di circa 40 mg.

Questa analisi è stata effettuata anche sull'agente di fusione, allo scopo di quantificarne il contenuto di carbon black. Per evitare la degradazione della fase carboniosa in ambiente ossidante, l'analisi è stata effettuata in ambiente esclusivamente inerte. In particolare, l'analisi è stata condotta con un flusso di Argon di 50 mL/min. Note le temperature di evaporazione degli altri costituenti del campione, è stata impostata una finestra di scansione delle temperature tra i 25°C e i 350°C, con una rampa di 10°C/min. Il crogiolo utilizzato è lo stesso impiegato nell'analisi sulle polveri.

3.4.3.2. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La caratterizzazione termica delle polveri di HP 3D HR PA12 è stata completata con un'analisi calorimetrica a scansione differenziale. Lo strumento utilizzato per l'analisi è denominato Pyris 1 DSC ed è prodotto dalla Perkin Helmer Italia Spa. Lo strumento è costituito da due fornaci, una per il campione ed una per il riferimento. Lo strumento misura i flussi di calore in ingresso ed uscita dal campione ed opera in compensazione di potenza. Quando il campione subisce una trasformazione di fase, ovvero si verificano fenomeni endotermici o esotermici, lo strumento regola la potenza da erogare, mediante un controllo elettronico, per far sì che le celle del campione e del riferimento mantengano la stessa temperatura.

Lo strumento permette di impostare delle rampe di temperatura e si possono effettuare sia al riscaldamento che al raffreddamento. Si registra quindi un tracciato del flusso di calore in funzione della temperatura (termogramma). I termogrammi permettono di identificare le trasformazioni caratteristiche del materiale, come, ad esempio, la fusione (al riscaldamento) e la cristallizzazione (al raffreddamento).

Per effettuare la misura si pesa il campione che viene introdotto in un crogiolo standard di alluminio. Si inserisce il valore della massa pesata nel software dello strumento, in modo tale che il flusso termico registrato possa essere normalizzato rispetto alla massa del campione. In particolare, la massa pesata del campione è stata di 10,850 mg.

Si effettua la misura del bianco, in modo da rimuovere dal tracciato del campione il contributo strumentale. Il programma di temperatura selezionato per condurre l'analisi sulle polveri è costituito da una prima rampa di riscaldamento, un raffreddamento controllato e una seconda rampa di riscaldamento. La prima rampa di riscaldamento parte da una temperatura di 25°C e termina a 225°C, con un gradiente termico di 10°C/min. Questa prima rampa termica non è stata registrata e ha permesso di eliminare la storia termica del materiale.

La successiva fase di raffreddamento controllato parte dalla temperatura di 225°C e termina a 25°C, con gradiente termico di 10°C/min. Il termogramma acquisito al raffreddamento ha permesso di individuare la temperatura di cristallizzazione del materiale.

La seconda rampa di riscaldamento è impostata con gli stessi parametri della prima. Questa seconda rampa è stata registrata e ha permesso di individuare la temperatura di fusione del materiale. Note le temperature di fusione e di cristallizzazione, si è potuta calcolare la finestra di sinterizzabilità.

L'analisi DSC permette inoltre di calcolare l'entalpia di fusione del materiale ΔH_m , come integrale del picco di fusione nel tracciato endotermico, ottenuto al riscaldamento. Inoltre, l'entalpia di fusione permette di calcolare la frazione cristallina del materiale χ_c , in base all'equazione 3.4:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{\circ}(1-f)} * 100 \quad (3.4)$$

Nell'equazione 3.4 compaiono i termini ΔH_m° e f . Il termine ΔH_m° rappresenta l'entalpia di fusione per un materiale perfettamente cristallino ed è un valore noto in letteratura per diversi materiali: per la PA12 questa grandezza ha un valore di 209,3 J/g (Gogolewski et al., 1980). Il parametro f rappresenta la frazione di carica. Nel caso di materiali non caricati, quest'ultimo parametro è pari a zero e la frazione cristallina può essere calcolata direttamente come rapporto tra l'entalpia di fusione misurata e l'entalpia di fusione teorica.

3.5. Caratterizzazione meccanica dei provini

In questa sezione verranno trattate le caratterizzazioni svolte sui provini stampati mediante MJF, descritti nella sezione 3.2. Dapprima verranno esposte le procedure sperimentali relative alle prove meccaniche, poi quelle relative alle prove termiche e fisiche.

Per quanto riguarda le prove meccaniche, l'interesse è rivolto all'osservazione di eventuali alterazioni nel comportamento meccanico dei provini, quando questi vengono esposti a condizioni climatiche estreme. Infatti tutti i test meccanici sono stati effettuati sia sui provini appena stampati, che sui provini sottoposti a tre differenti test ambientali. I test ambientali sono stati rispettivamente: esposizione al caldo secco, esposizione al caldo umido ed esposizione ai cicli termici. Questi test saranno descritti in dettaglio nella sezione 3.6.4.

3.5.1. Prove di trazione statiche

Le prove di trazione in condizioni statiche sono state effettuate sui provini ISO 527/1A di HP 3D HR PA 12, stampati mediante MJF. Le misure sono state effettuate sui provini stampati nelle orientazioni XY e ZX, come descritto nella sezione 3.2.1.

Le prove sono state effettuate su provini nuovi (non condizionati) e su provini che sono stati sottoposti a dei test ambientali. Ogni prova è stata ripetuta su un set di 6 provini, per entrambe le orientazioni di crescita e per ogni tipologia di condizionamento subito. Tutte le prove sono state condotte a temperatura ambiente (23°C), alla velocità di spostamento della traversa di 2 mm/min.

Lo strumento utilizzato è l'apparecchiatura Instron 5800, mostrata in figura 3.13. Lo strumento è costituito da un dinamometro, all'interno di una camera, una cella di carico di 10 KN e un videoestensimetro.

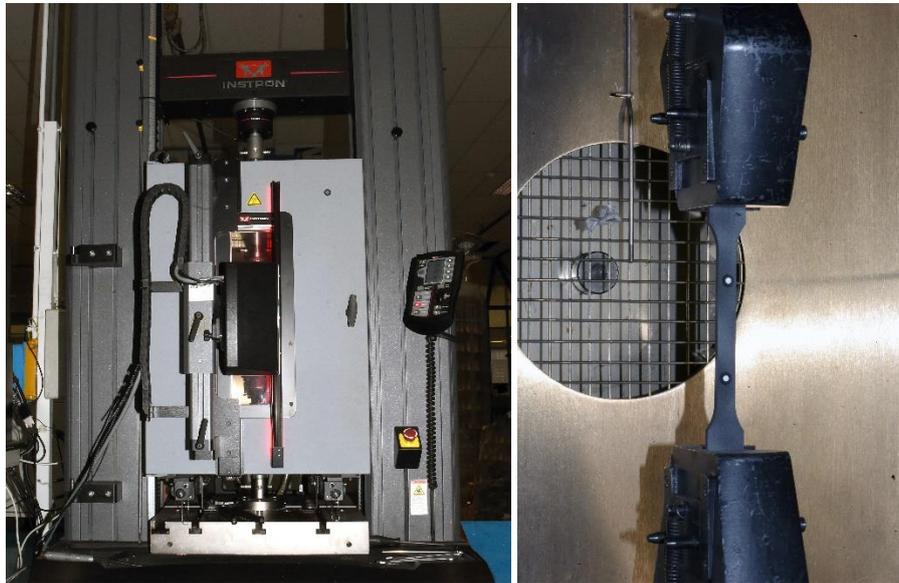


Figura 3.13: a sinistra, vista frontale del dinamometro Instron 5800; a destra, dettaglio di un provino di HP 3D HR PA 12 posizionato per l'esecuzione della prova di trazione.

L'elaborazione dei dati ottenuti è stata effettuata mediante il software Microsoft Excel. L'analisi dei dati ha consentito di ottenere i valori di sforzo massimo a trazione, modulo di Young e allungamento a rottura, e di effettuare un confronto tra i provini non condizionati e quelli sottoposti ai tre diversi test ambientali, nelle due orientazioni.

3.5.2. Prove di impatto Izod

Le prove di resilienza Izod sono state condotte sui provini di geometria normata ISO 180 di HP 3D HR PA 12, descritti nella sezione 3.2.2. Analogamente alle prove di trazione statica, sono state effettuate delle prove sia sui provini appena stampati, che sui provini sottoposti a test ambientali. Per ogni tipologia di condizionamento sono state considerate le orientazioni di crescita XY e ZX. Tutte le prove sono state svolte a temperatura ambiente (circa 23°C); in aggiunta, sono state effettuate delle ulteriori prove, previa condizionamento alla temperatura di -30°C, sui soli provini nuovi. Per ogni direzione di crescita sono stati utilizzati set di 5 provini.

Tutte le prove sono state effettuate utilizzando provini senza intaglio, con superficie di impatto posizionata sullo spessore del provino. La mazza utilizzata nelle prove ha un'energia potenziale iniziale di 2 J.

Lo strumento utilizzato per le prove è l'apparecchiatura Instron 6963 Resil Impactor JR, mostrata in figura 3.14.



Figura 3.14: Instron 6963 Resil Impactor JR.

La procedura sperimentale prevede la numerazione dei provini del set e la misura con un calibro della larghezza e dello spessore di ogni singolo provino, che vengono registrati su un foglio di calcolo. Un provino viene posizionato nell'alloggiamento della macchina e vincolato ad esso, tramite una vite, che viene stretta con una manopola. Il provino, lungo 80 mm, viene inserito per una profondità di circa 45 mm dentro l'alloggiamento. A questo punto si sgancia la mazza, che colpisce il provino. Si registra la risposta del campione, ovvero se va incontro a rottura o se assorbe l'urto deformandosi senza rottura. Se il provino si rompe, viene registrato il valore assoluto di energia assorbita nell'impatto. Questo valore di energia dovrà essere rapportato al valore della sezione, espressa come prodotto tra larghezza e spessore del provino misurati, ed espresso in kJ/m^2 . La procedura viene ripetuta per ogni provino. I dati vengono elaborati con un foglio di calcolo del software Microsoft Excel.

3.5.3. Analisi delle superfici di frattura

A seguito delle prove di trazione statiche e di resilienza Izod, sono state analizzate le superfici di frattura dei provini testati. Dapprima sono state condotte delle osservazioni preliminari sui resti dei provini, mediante stereo microscopio, per poi acquisire delle immagini delle superfici di frattura dei provini Izod, mediante FESEM (sezione 3.4.2.1). I provini sono stati tagliati in modo tale che la posizione della sezione fosse distante dalla superficie di frattura circa 50 mm. Per rimuovere eventuali contaminanti presenti sulla superficie, i campioni sono stati lavati in una vasca a ultrasuoni in etanolo per 2 minuti. Una volta asciugati, i campioni sono stati fissati al porta campione del FESEM, mediante un nastro biadesivo. Infine, i campioni così preparati sono stati metallizzati per essere resi conduttivi, mediante la deposizione di un sottile strato di platino, analogamente a quanto descritto nella sezione 3.4.1.2. Sono state acquisite delle immagini ad ingrandimenti di 80x, 150x, 250x e 500x.

3.5.4. Misura della temperatura di deflessione al calore (HDT)

Il test della temperatura di deflessione al calore (*heat deflection temperature - HDT*) è stato condotto sui provini di HP 3D HR PA 12 della tipologia ISO 180 e su provini ricavati dagli ISO 527/1A. Anche in questo caso sono state effettuate delle prove sia sui provini nuovi, che sui provini sottoposti ai test ambientali. Le due orientazioni di crescita dei provini sono le stesse utilizzate per le altre prove, ovvero XY e ZX. Per ogni tipologia di provino ISO 180 sono stati utilizzati set di 4 provini. Invece, sono stati eseguiti test su 2 provini per ogni tipologia, nel caso dei provini ricavati dai campioni per trazioni statiche.

Le prove sono state condotte seguendo le indicazioni presenti nella normativa ISO 75.

E' stata utilizzata l'apparecchiatura Instron Vicat HDT HV3S. Dalla figura 3.15 si osserva che tale strumento è dotato di tre stazioni che possono lavorare in parallelo.



Figura 3.15: Instron Vicat HDT HV3S.

La procedura sperimentale prevede un'iniziale misura delle dimensioni dei provini in lunghezza, larghezza e spessore. Il software dello strumento permette di inserire un solo valore per ognuna delle tre dimensioni. Pertanto occorre calcolare una media di ogni dimensione dei provini da testare in parallelo. I valori medi delle dimensioni, inseriti dall'operatore, permettono allo strumento di calcolare la freccia alla quale verrà letto il valore di HDT. Nelle prove effettuate la freccia è risultata compresa tra 0,32 mm e 0,34 mm, a seconda del set di provini testati in parallelo. A questo punto i provini vengono posizionati nelle rispettive stazioni. Il software indica quali pesi vanno caricati sui piattelli superiori delle tre stazioni, in modo da garantire un carico normato di 1,80 MPa nell'area centrale del provino. Questo carico resta costante per tutta la durata della prova. Una volta caricati i provini, le stazioni vengono immerse in un bagno di olio silconico, che viene sottoposto ad una rampa termica, a partire da una temperatura di 25°C. La prova sul singolo campione termina alla temperatura alla quale viene letta una deflessione pari alla freccia calcolata. La rampa termica si arresta quando tutti i provini nelle stazioni hanno raggiunto il proprio valore di HDT.

La prova può essere eseguita in due diverse configurazioni: flat e edge. La differenza tra queste configurazioni consiste nel diverso posizionamento del provino nella stazione di prova. Infatti nella configurazione flat viene caricata la faccia corrispondente alla larghezza del provino, mentre in configurazione edge viene caricata la faccia corrispondente allo spessore. Nella configurazione flat si possono utilizzare provini ISO 180, mentre nella configurazione edge occorrono provini più lunghi, per ottenere dati confrontabili tra le due configurazioni. Quindi si è proceduto al taglio delle estremità delle teste di afferraggio dei provini ISO 527/1A, mediante una sega a nastro. Il tratto centrale presenta già le dimensioni desiderate, pertanto non è necessario sottoporlo ad operazioni di sezione. Con una leggera lappatura si migliora la qualità della superficie nelle zone in cui il campione è stato tagliato. Al termine dell'operazione, i provini presentano la forma di un parallelepipedo. La sezione dei campioni così ottenuti ha le stesse dimensioni dei provini ISO 180 (10 mm x 4 mm), ma la sua lunghezza è pari a 120 mm. La procedura sperimentale per le prove in configurazione edge è analoga a quella usata per la configurazione flat.

I valori registrati sono le temperature di deflessione sotto carico (HDT).

3.6. Qualificazione dei componenti per autovetture

In questa sezione verranno illustrati i test di qualificazione effettuati sui componenti in PA12 stampati mediante MJF. Queste prove sono finalizzate alla valutazione della conformità dei componenti all'applicazione finale, sulla base di criteri funzionali ed estetici. Questi criteri seguono le normative interne al gruppo FCA. Il numero e la tipologia di test da effettuare su un componente è stabilito dalle normative sulla base della funzione svolta e della collocazione all'interno dell'autovettura. A seconda della proprietà esaminata, i test possono essere eseguiti direttamente sui componenti liberi, sui componenti fissati ai pannelli, o sui componenti in assetto vettura, dunque fissati ai pannelli, a loro volta montati sulla scocca dell'autovettura. Nei successivi paragrafi verranno illustrati i singoli test di qualificazione, a partire dalle prove sui componenti liberi, per arrivare ai componenti in assetto vettura.

3.6.1. Test di invecchiamento alla luce artificiale

I componenti delle autovetture regolarmente esposti alla luce solare, in esercizio, possono subire fenomeni foto-degradativi. Questo genere di degradazione può compromettere l'estetica superficiale del componente e, nei casi più gravi, portare a deformazioni o generazione di cricche. Pertanto il componente deve essere validato sotto il profilo della resistenza all'invecchiamento alla luce solare. Il test che viene effettuato segue la normativa internazionale SAE J2412, specifica per i componenti dell'interno vettura.

Il test di invecchiamento alla luce artificiale viene effettuato sui componenti liberi. In particolare, nella qualificazione oggetto del lavoro di tesi, il test è stato effettuato solo sul porta-paletta, in quanto unico componente, tra i due da validare, moderatamente esposto alla luce solare durante le condizioni di esercizio.

La procedura sperimentale prevede l'esposizione del componente ad una fonte di luce artificiale. Per questo test si utilizza una lampada ad arco di Xenon. L'intervallo spettrale selezionato copre la regione del visibile ed una parte della regione ultravioletta, tagliata ad una lunghezza d'onda di 295 nm da un filtro boro/boro. Questo test consente di riprodurre lo stesso livello di esposizione alla luce solare in esercizio, ma in tempi decisamente più brevi. Questo è possibile regolando il livello di irraggiamento che il componente dovrà subire.

Dal componente sono stati ricavati cinque campioni; un campione viene utilizzato come riferimento e non sottoposto al test, mentre gli altri quattro sono esposti alla luce artificiale, con diversi livelli di irraggiamento complessivo per ogni campione, rispettivamente di 225 kJ/m², 601 kJ/m², 900 kJ/m² e 1240 kJ/m². Le normative interne al gruppo FCA stabiliscono dei livelli di irraggiamento diversi, a seconda della posizione che il componente da interno vettura occupa all'interno dell'abitacolo. Il porta-paletta, così come tutti i componenti fissati ai pannelli verticali, dovrà essere testato ad un livello di irraggiamento di 601 kJ/m². Pertanto, l'esito del test sul campione esposto a questo livello di irraggiamento determinerà l'esito globale del test. Tuttavia, l'estensione del test a più alti livelli di irraggiamento permette di ottenere informazioni più complete sul comportamento del materiale.

I campioni da testare vengono inseriti all'interno di una camera in cui sono alloggiati le lampade allo xenon. Lo strumento utilizzato è prodotto dal Q-Lab, il modello è denominato Q-Sun Xe-3 (in figura 3.16).



Figura 3.16: Camera per invecchiamenti alla luce Q-Lab Q-Sun Xe-3.

Una volta raggiunto il livello di esposizione stabilito, i campioni vengono rimossi dalla cella. Al termine del test, essi vengono ispezionati per osservare la presenza di eventuali alterazioni della superficie, ad esempio rigonfiamenti o cricche. Successivamente si effettuano delle misure dei parametri colorimetrici mediante uno spettrofotometro, per valutare le alterazioni del colore.

La lettura dei parametri colorimetrici permette di stabilire il grado di alterazione del colore superficiale dei campioni. I parametri colorimetrici misurati sono a^* , b^* ed L^* , che rappresentano le coordinate dello spazio colorimetrico. Questo spazio è stato definito dalla Commissione Internazionale per l'Illuminazione (CIE – Commission Internationale de l'Eclairage, 1976) ed è utilizzato in tutto il mondo.

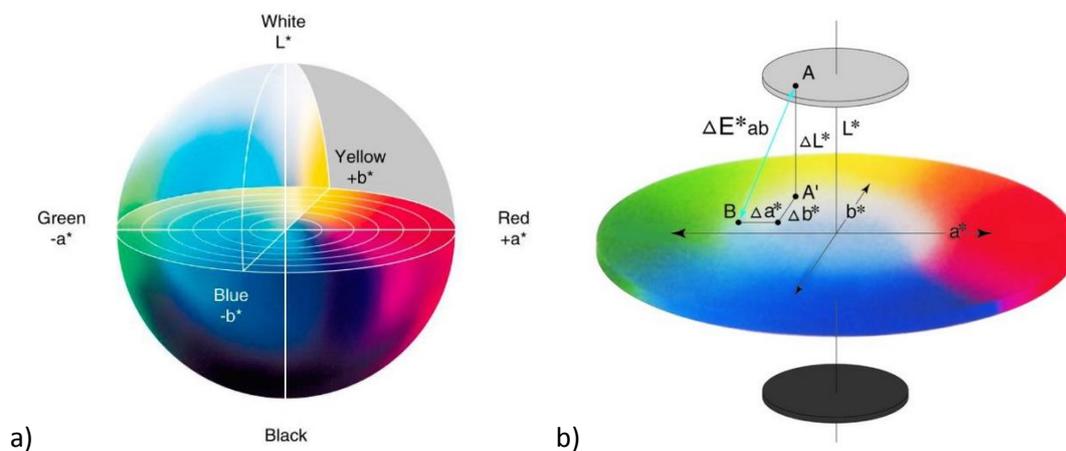


Figura 3.17: Due rappresentazioni dello spazio colorimetrico CIE, con indicazioni delle coordinate a^* , b^* , L^* e del ΔE^* calcolato tra due punti A e B. (Fonti: Artigrafiche, 2019 - modificata (a), Plastix, 2019 (b)).

Questo spazio (in figura 3.17) è costituito da un piano contenente tutti i colori percepibili dall'occhio umano e da una terza dimensione ortogonale al piano, detta luminanza. I parametri a^* e b^* nel piano rappresentano le coordinate cromatiche, mentre L^* rappresenta la luminanza (o luminosità). Le coordinate a^* e b^* non hanno dei valori limite, e rappresentano i quattro colori di base: $+a^*$ indica l'intensità del colore rosso, $-a^*$ del verde, $+b^*$ del giallo e $-b^*$ del blu. La coordinata L^* invece può assumere valori compresi tra 0 e 100, dove il valore 0 indica un materiale che assorbe completamente la radiazione luminosa e appare nero, il valore 100 indica invece un materiale riflettente, che appare bianco. Un colore può quindi essere rappresentato da un punto dello spazio colorimetrico. La variazione di colore può essere quindi calcolata come distanza tra i due punti colore considerati. In

questo tipo di misure si utilizza un campione come riferimento, rispetto al quale si calcoleranno le differenze di colore. Il parametro che permette di quantificare la differenza di colore è il ΔE_{ab}^* , definito nell'equazione 3.5:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad (3.5)$$

I valori Δa^* , Δb^* e ΔL^* nell'equazione 3.5 rappresentano rispettivamente le differenze tra i valori di a^* , b^* ed L^* di due punti colore. Il parametro ΔE_{ab}^* rappresenta dunque la distanza geometrica tra due punti colore nello spazio colorimetrico (in figura 3.17b). Le misure effettuate con lo spettrofotometro hanno permesso di calcolare il ΔE_{ab}^* dei quattro campioni sottoposti al test, rispetto al campione tal quale, usato come riferimento. Le misure sono state effettuate con uno spettrofotometro prodotto da X-Rite, modello X-Read SP62 (figura 3.18).



Figura 3.18: Spettrofotometro X Rite X-Read SP62.

La misura viene effettuata previa calibrazione iniziale su una superficie bianca ed una nera. Lo strumento, tramite un apparato ottico, irraggia il campione e ne legge la radiazione riflessa o trasmessa. Per le misure spettrali si utilizzano degli spettro-radiometri. Si esegue dapprima la misura sul campione tal quale, che viene acquisito come riferimento dal software di controllo dello strumento, poi si esegue il test sugli altri campioni. In ogni misura vengono acquisiti automaticamente i singoli parametri a^* , b^* , L^* , da cui il software ricava le corrispondenti variazioni rispetto al riferimento Δa^* , Δb^* , ΔL^* e ΔE_{ab}^* .

Affinché il componente superi il test, il ΔE_{ab}^* misurato dovrà risultare inferiore a 3. In particolare, questa condizione dovrà essere rispettata per il campione irraggiato con 601 KJ/m^2 .

3.6.2. Test di resistenza ai fluidi

Un requisito che i componenti da interno vettura devono soddisfare è la capacità di resistere a sostanze di uso comune. Infatti, un tipico esempio di prodotti che entrano in contatto con le superfici sono i detersivi per interni auto. Bisogna inoltre considerare che i componenti posizionati in prossimità dei passeggeri possono andare a contatto accidentalmente con altri tipi di prodotti, come creme solari, deodoranti per l'abitacolo o salviette. Pertanto, il componente dovrà essere sottoposto ad una prova di resistenza ai fluidi, per stabilire la risposta del materiale.

Dei due componenti da validare, il test di esposizione ai fluidi è stato effettuato solo sul porta-paletta, in quanto esso è l'unico componente a diretto contatto con i passeggeri durante le condizioni di esercizio.

Le normative interne di FCA prevedono l'esecuzione di test di esposizione a diversi tipi di fluidi. I fluidi posti a contatto con il componente sono:

- Alcol etilico;
- Armor All® (prodotto per interni auto);
- Detersivo per la pulizia dei vetri;
- Crema solare.

Per i primi tre prodotti messi a contatto con il componente la procedura è la seguente: si versa una goccia di liquido sul componente e si preme con un batuffolo di cotone. Si strofina sulla superficie del componente e si preme moderatamente per circa dieci volte. Una volta rimosso il batuffolo, si lascia evaporare il residuo di liquido rimasto sulla superficie, e dopo 30 minuti si osserva se la superficie ha subito alterazioni estetiche o deformazioni, incisioni, delaminazioni o criccate.

Nel caso della crema solare, la procedura prevede la deposizione di una goccia sul componente, la quale viene premuta sulla superficie del componente con un batuffolo di cotone. Sul batuffolo viene depositato un lamierino, sul quale si posa un piccolo mattone in materiale refrattario, che preme la crema solare contro la superficie del componente. Il componente così preparato viene posto in un forno impostato alla temperatura di 74°C per un'ora. Una volta estratto dal forno, il componente viene valutato come nei casi precedenti.

Questo test dunque implica una valutazione visiva e di carattere principalmente estetico.

3.6.3. Test di impatto a freddo

Un test che viene effettuato sui componenti fissati ai pannelli porta è il test di impatto a freddo. Questo test viene pertanto eseguito sul pannello porta attrezzato (sezione 3.3); nel presente lavoro di tesi questo test è stato eseguito sul pannello porta del lato guida attrezzato con il porta-paletta. Per avere informazioni aggiuntive sul comportamento del componente in queste condizioni, il test è stato eseguito anche su un porta-paletta libero e su un porta-paletta appositamente fissato ad una piastra di acciaio.

La normativa di riferimento per questo test è la SAE J1717. La procedura del test prevede che il pannello da testare debba essere condizionato a -29°C per 4 h in una cella climatica. Non appena il pannello viene estratto dalla cella bisogna eseguire la prova di impatto. La prova viene effettuata con un dardo, o con una sfera guidata attraverso un cilindro durante la caduta. Si lascia cadere la sfera di acciaio da una certa quota. La caduta dovrà seguire una traiettoria verticale, pertanto la sfera dovrà seguire una guida cilindrica posta in verticale durante la caduta.

Il valore dell'energia di impatto è stabilito dalla norma e dev'essere pari a 3,9 J. Sulla base dell'equazione 3.6, si calcolano i valori di quota (altezza del cilindro) e di massa della sfera per scegliere l'attrezzatura più adatta per eseguire la prova con la corretta energia di impatto.

$$E = m * g * h = 3,9 J \quad (3.6)$$

Nell'equazione 3.6, E rappresenta l'energia di impatto, m la massa della sfera, g è l'accelerazione gravitazionale e h l'altezza di caduta della sfera. La sfera utilizzata nella prova ha una massa di 900 g, quindi il cilindro scelto, di conseguenza, è alto 44 cm (figura 3.19).



Figura 3.19: Sfera e guida cilindrica utilizzati nella prova di impatto a freddo.

Gli impatti vengono eseguiti su diverse zone del componente. Ogni zona dev'essere colpita una sola volta. La verifica del test è immediata: si valuta se il componente va incontro a rottura o se resiste all'impatto. Se il componente resta intatto, il test è dichiarato superato.

3.6.4 Test ambientali sui componenti in assetto vettura

La qualificazione dei componenti prodotti mediante MJF prevede dei test ambientali, che devono essere svolti direttamente sui componenti in assetto vettura. Questi test seguono le normative interne del gruppo FCA e forniscono informazioni sul comportamento dei componenti, una volta posti in esercizio. I test ambientali in assetto vettura inoltre, prevedono l'esposizione dei componenti stessi a condizioni estreme, in modo da verificarne i limiti prestazionali.

Per lo svolgimento di questi test, sono stati utilizzati i pannelli allestiti, sui quali sono già fissati i componenti da testare. I pannelli sono descritti nella sezione 3.3.

L'operazione preliminare da svolgere è il montaggio dei pannelli sulle rispettive scocche dell'autovettura. I pannelli utilizzati appartengono alla porta anteriore del lato passeggero e al portellone del bagagliaio. Su questi pannelli sono montati rispettivamente il porta-paletta ed i supporti per LED. In figura 3.20 sono mostrati il pannello porta e la corrispondente scocca su cui verrà montato.



Figura 3.20: Fasi iniziali del montaggio del pannello porta: a sinistra – retro del pannello porta; a destra scocca della porta allestita con i componenti elettronici.

Le scocche erano già state precedentemente allestite con la circuiteria e i componenti elettronici, come mostrato in figura.

Al termine dell'operazione di assemblaggio dei pannelli sulle rispettive scocche, i componenti sono pronti per essere sottoposti ai test. In figura 3.21 sono mostrati i pannelli assemblati sulle rispettive scocche.

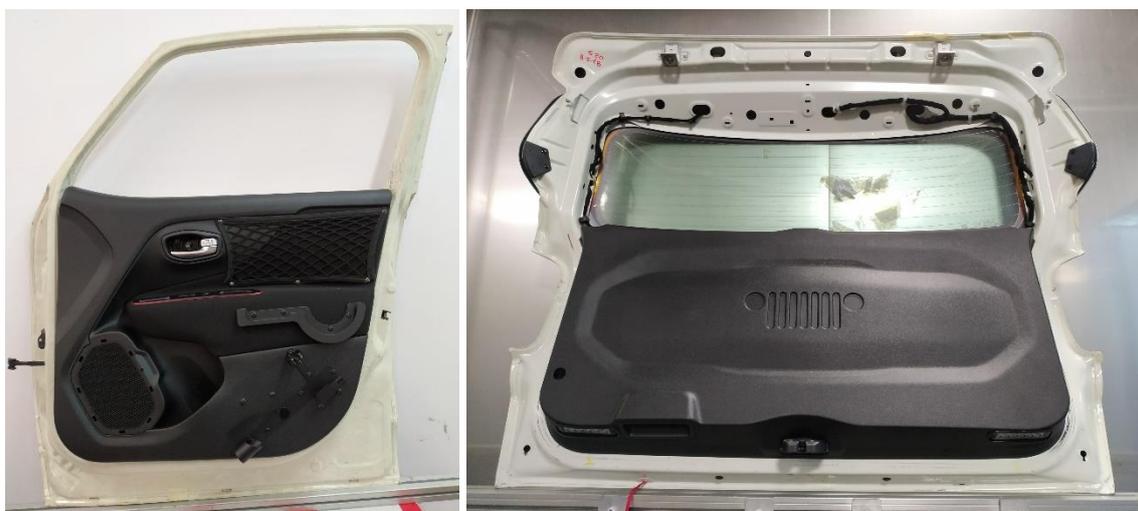


Figura 3.21: pannello porta (a sinistra) e pannello portellone (a destra) montati sulle scocche.

I test condotti sui componenti in assetto vettura riguardano l'esposizione a condizioni ambientali severe, riprodotte in apposite celle climatiche. Questa tipologia di test permette di valutare eventuali distorsioni dei componenti, alterazioni superficiali, effetti di corrosione, alterazioni dei fissaggi e dei giochi di profilo. Per valutare questi effetti si combina un'ispezione del componente, effettuata dopo l'esecuzione della prova, con una scansione in 3D del pannello tramite laser scanner. Le scansioni devono essere effettuate sia prima, che dopo il test ambientale. Lo strumento utilizzato per le scansioni (mostrato in figura 3.22) è un laser Nikon MMDx 100, montato su un braccio mobile del modello MCAx25.



Figura 3.22: Laser scanner Nikon MMDx100, prima di una misura sui supporti LED del portellone.

Il software che gestisce lo strumento è Nikon Focus, che consente una visualizzazione del modello 3D già durante le fasi di acquisizione delle immagini. Dal momento che lo strumento di acquisizione è fisso sul suolo, registrerà la posizione dell'oggetto scansionato in relazione alla propria. Pertanto risulta fondamentale mantenere l'oggetto immobile durante la misura. Al termine della scansione il modello viene salvato come file gestibile dal software di acquisizione. Il software inoltre permette di eliminare le acquisizioni parziali contenenti artefatti già durante la misura.

La procedura prevede quindi un'acquisizione preliminare del modello 3D dei due pannelli. Successivamente le scocche con i pannelli montati vengono inserite nella cella climatica.

Per ogni test ambientale svolto, assieme alle scocche, sono stati inseriti in cella i provini ISO 527/1A e ISO 180, destinati alle prove meccaniche descritte nella sezione 3.5.

Per il singolo test ambientale viene impostata la temperatura e l'umidità relativa della cella e definita la durata degli stadi di condizionamento. Laddove richiesto, vengono impostate anche le durate delle rampe di temperatura tra gli stadi del condizionamento.

Al termine del test ambientale, le scocche ed i provini vengono estratti dalla cella. I provini saranno sottoposti ai test meccanici descritti nella sezione 3.5, mentre le scocche saranno nuovamente scansionate mediante il laser scanner.

Una volta acquisito il modello dei pannelli dopo il test ambientale, si effettua un'elaborazione finale mediante il software Nikon Focus, che permette di confrontare i modelli acquisiti prima e dopo il test. Le due ricostruzioni in 3D del pannello vengono combinate in un unico modello, che evidenzia le differenze dimensionali mediante una scala di colori, che variano a seconda delle variazioni rilevate.

Sul modello rielaborato è possibile evidenziare i dati relativi alle zone di interesse e sviluppare un report grafico, in cui è presente la mappa 3D colorata e i dati evidenziati.

Per quanto riguarda le acquisizioni delle immagini 3D dei supporti LED, si è reso necessario “accecarli” mediante l’uso di un nastro adesivo nero resistente all’umidità. Questo accorgimento ha permesso di acquisire l’immagine della superficie dei LED. Infatti questa superficie dà luogo a riflessi del fascio laser, che vengono interpretati erroneamente dal software, generando artefatti nella ricostruzione 3D. Per lo stesso motivo è stato applicato del nastro adesivo anche sul bordo inferiore della finestra del portellone, a ridosso del bordo del pannello.

Dal momento che il pannello del portellone copriva una grande area rispetto all’estensione del braccio laser, si è reso necessario porlo in posizione verticale per la misura globale. Tuttavia, in questa posizione, non risultava possibile effettuare una scansione accurata dei singoli supporti per LED. Questi infatti, risultavano poco accessibili allo scanner, se non per limitate angolazioni. Si è proceduto pertanto alle singole misure supplementari dei due supporti LED, dopo aver disposto il portellone in orizzontale, sul piano di lavoro. Quindi, per ogni pannello portellone, sono state acquisite tre immagini 3D: una del pannello intero e una per ogni singolo supporto per LED.

Un altro accorgimento adottato è stato tracciare con un pennarello colorato il bordo della tastiera del pannello porta, per facilitarne l’ispezione visiva al termine del test ambientale, come si evince dalla figura 3.21.

Di seguito saranno descritti i singoli test ambientali, svolti su un pannello porta, un pannello portellone e vari gruppi di provini, diversi per ogni test. Al termine di ogni test ambientale, dopo la scansione finale e l’ispezione, i pannelli vengono rimossi dalle scocche, che saranno riutilizzate in un altro test ambientale, con dei nuovi pannelli.

3.6.4.1. Invecchiamento al calore

Il test di invecchiamento al calore prevede l’esposizione prolungata dei componenti a temperature estreme (se paragonate a quelle normalmente sopportate dal componente in esercizio). In base alla normativa interna di FCA, le condizioni ambientali devono rispettare i seguenti parametri:

Temperatura: $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$;

Umidità Relativa (RH): non controllata;

Durata del test: 168 h.

I componenti in assetto vettura, dopo la scansione preliminare con il laser scanner, sono stati inseriti nella cella climatica, come mostrato in figura 3.23. Con i componenti sono stati riposti in cella anche i provini, depositati su due piastre e suddivisi nelle orientazioni XY e ZX.



Figura 3.23: Componenti in assetto vettura e provini nella cella climatica.

Una volta chiusa la cella, si è proceduto alla programmazione del test, mediante l'interfaccia grafica del software di comando della cella. Sono stati inseriti i parametri di temperatura e durata indicati dalle normative ed è stata avviata la prova. Al termine, i componenti sono stati scansionati nuovamente ed ispezionati, mentre i provini sono stati utilizzati per le relative prove meccaniche. Successivamente all'elaborazione mediante il software Nikon Focus, è stato generato il report visuale per le due porte sottoposte al test.

3.6.4.2. Esposizione al caldo umido

Il test di esposizione al caldo umido prevede delle condizioni ambientali di caldo moderato ed umidità estrema per circa 10 giorni. Le normative di FCA prevedono in questo caso i seguenti parametri:

Temperatura: $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$;

Umidità Relativa (RH): $92\% \pm 3\%$;

Durata del test: 240 h.

La procedura seguita è analoga a quella illustrata nelle precedenti sezioni. In figura 3.24 sono mostrati i componenti in assetto vettura ed i provini inseriti nella cella umidostatica.



Figura 3.24: Componenti in assetto vettura e provini all'interno della cella umidostatica.

In questo caso è emersa un'alterazione della geometria del porta-paletta nell'elaborazione via software del pannello porta. La natura di questa anomalia geometrica può essere dovuta al singolo componente o ad un'alterazione della superficie del pannello sottostante. Pertanto, si è proceduto con un ulteriore test di esposizione al caldo umido su un singolo porta-paletta. In questo secondo test, il porta-paletta è stato fissato ad una piastra in acciaio (in figura 3.25). Le condizioni di fissaggio alla piastra sono le stesse del pannello.



Figura 3.25: Porta-paletta fissato su una piastra metallica.

Sul componente fissato alla piastra sono state effettuate le stesse procedure di acquisizione dell'immagine in 3D tramite laser scanner a monte e a valle del test ambientale, nonché di condizionamento con gli stessi parametri del test originario. Al termine di questa ulteriore prova è stato generato un report del singolo componente.

3.6.4.3. Esposizione ai cicli termici

La prova di esposizione ai cicli termici è il test ambientale più severo al quale i componenti vengono sottoposti. Infatti, in questo test si alternano stadi in cui i componenti sono esposti alle condizioni di caldo senza controllo di umidità, di caldo umido e di freddo senza controllo di umidità. In particolare, le normative interne di FCA prescrivono la seguente sequenza di stadi operativi, con relativi parametri:

1° Stadio - esposizione al calore:

- **Temperatura:** $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$;
- **Umidità Relativa (RH):** non controllata;
- **Durata:** 8 h;

2° Stadio – esposizione al caldo umido:

- **Temperatura:** $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$;
- **Umidità Relativa (RH):** $92\% \pm 3\%$;
- **Durata:** 8 h;

3° Stadio – esposizione al freddo:

- **Temperatura:** $-30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$;
- **Umidità Relativa (RH):** non controllata;
- **Durata:** 8 h.

Questa sequenza di condizioni ambientali rappresenta un singolo ciclo termico. In totale viene ripetuta 4 volte, per una durata complessiva della prova di 96 h. Le normative prevedono inoltre un tempo massimo di 1 h per le rampe termiche tra uno stadio e il successivo, che si sommano alla durata totale di 96 h.

La procedura sperimentale di verifica è la stessa descritta per gli altri test ambientali. In figura 3.26 sono mostrati i componenti in assetto vettura ed i provini nella cella per cicli termici.



Figura 3.26: Componenti in assetto vettura e provini nella cella per cicli termici.

4. Risultati sperimentali e discussione dei dati

In questo capitolo verranno illustrati i risultati dell'attività sperimentale svolta. Le prime sezioni del capitolo saranno incentrate sui risultati ottenuti dalla caratterizzazione delle polveri e degli agenti liquidi impiegati nel processo Multi jet fusion. Successivamente saranno esposti i risultati relativi alle caratterizzazioni dei provini prodotti mediante MJF. Infine, verranno mostrati i risultati delle prove di qualificazione effettuate sui componenti da validare.

4.1. Caratterizzazione delle polveri

In questa sezione verranno discussi i risultati delle caratterizzazioni delle polveri HP 3D HR PA 12 utilizzate nel processo MJF. I campioni caratterizzati sono costituiti da una miscela all'80% di polvere usata e al 20% di polvere vergine, ovvero la miscela che viene tipicamente impiegata nel processo MJF. Le caratterizzazioni hanno riguardato le proprietà termiche, morfologiche, dimensionali e di flusso delle polveri. Nelle sezioni seguenti verranno discussi i risultati delle singole caratterizzazioni svolte.

4.1.1. Caratterizzazione termica

In questo paragrafo verranno mostrati i risultati delle caratterizzazioni termiche delle polveri. Le tecniche utilizzate sono state l'analisi termogravimetrica e la calorimetria a scansione differenziale. I risultati ottenuti dalle analisi svolte con queste tecniche verranno illustrate nei prossimi due sottoparagrafi.

4.1.1.1. Analisi termogravimetrica (TGA)

Le polveri di HP 3D HR PA 12 sono state sottoposte ad un'analisi termogravimetrica, allo scopo di accertarne la compatibilità con il processo a cui è destinata e l'effettiva assenza di una fase di rinforzo al loro interno. Sono state effettuate due TGA: la prima in flusso di aria, la seconda in un flusso di Argon. Sono state acquisite le curve integrali e differenziali in entrambe le analisi.

In figura 4.1 è mostrata la curva TGA integrale effettuata in aria. Il dato portato in evidenza in figura è la temperatura di inizio degradazione in ambiente ossidante, che è risultato essere di 382°C. Questa temperatura indica quale debba essere il limite massimo in temperatura durante il processo. Infatti, per temperature superiori, la polvere andrebbe incontro a degradazione.

L'altra importante informazione che questa curva fornisce è la totale degradazione della polvere. Infatti, per temperature superiori a 615°C, la percentuale di residuo è nulla. Questo dato conferma l'assenza di fasi rinforzanti inorganiche al loro interno.

Tuttavia, il tracciato mostra un andamento particolare, costituito da due principali step di degradazione. Il secondo step inizia a 502°C. Questo andamento della curva può essere ricondotto al tipico tracciato di degradazione di una poliammide 12 in aria (Bernard et al, 2013).

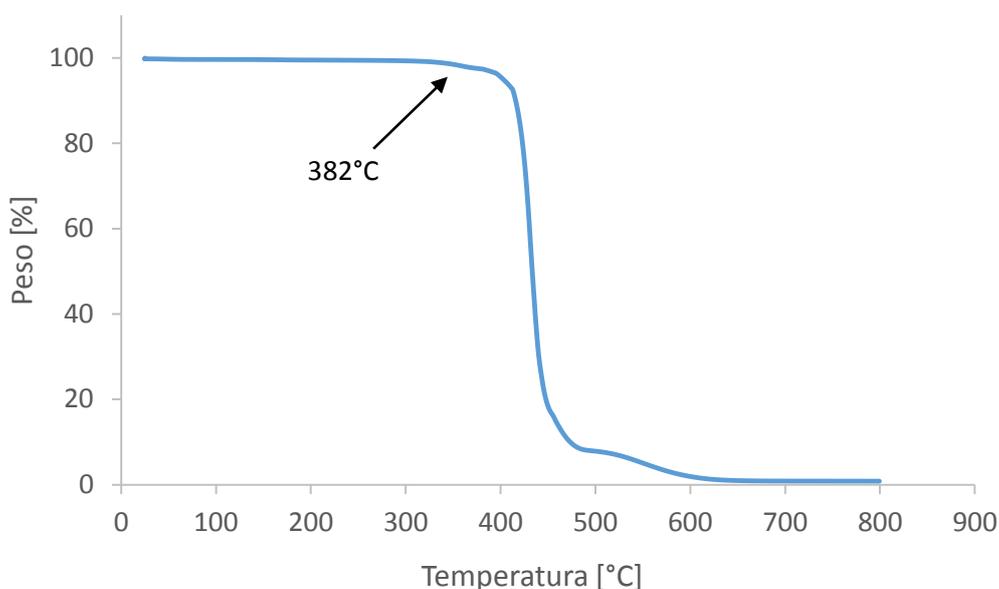


Figura 4.1: Curva integrale della TGA in aria dell'HP 3D HR PA 12.

Dalla curva differenziale della TGA condotta in aria, mostrata in figura 4.2, si può risalire invece alla massima velocità con cui il materiale si degrada. Si può vedere come il picco massimo di velocità di degradazione si raggiunga ad una temperatura di 433°C.

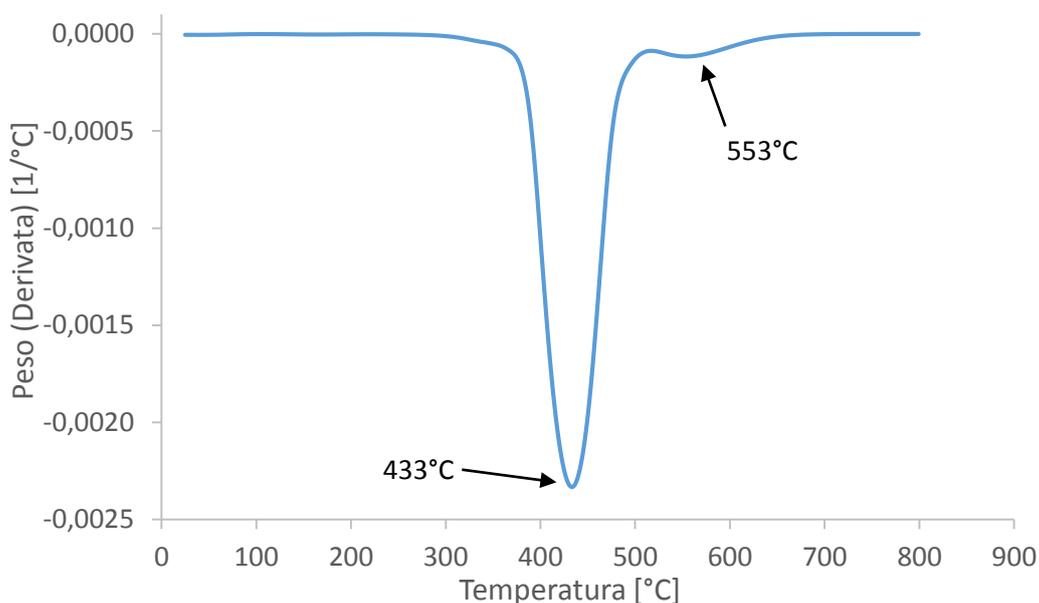


Figura 4.2: Curva differenziale della TGA in aria dell'HP 3D HR PA 12.

Si può notare inoltre la presenza di un picco secondario, alla temperatura di 553°C, che trova corrispondenza con il secondo tratto di degradazione visto nella curva integrale.

Per poter avere ulteriori conferme dei risultati ottenuti con l'analisi condotta in aria, è stata effettuata una misura della TGA in argon, nello stesso intervallo di temperature. In figura 4.3 è mostrato l'andamento della curva integrale, da cui si osserva come la temperatura di inizio dei fenomeni sia molto vicina al valore trovato per l'analisi condotta in aria.

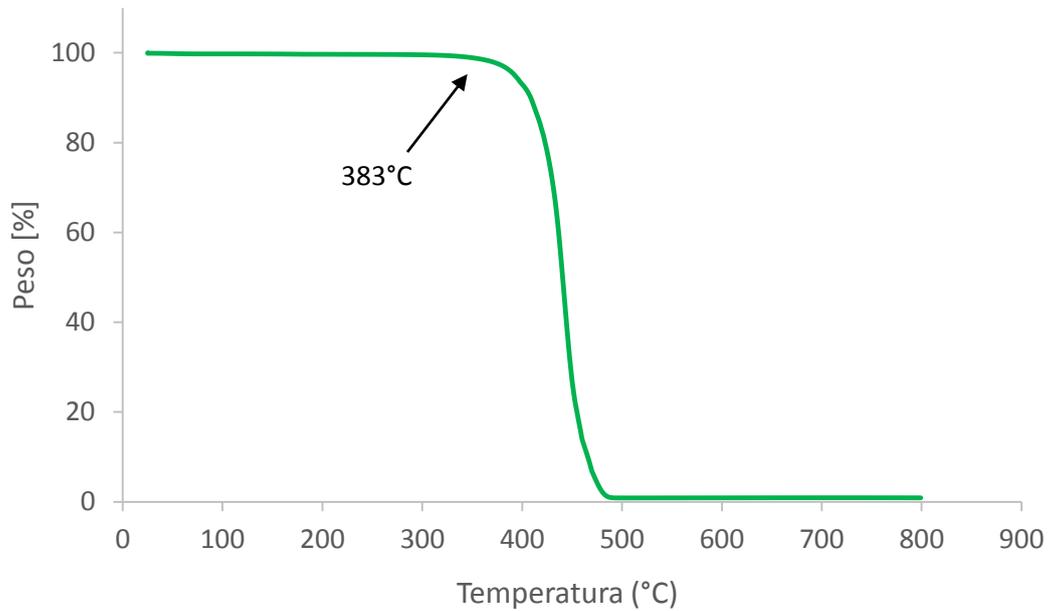


Figura 4.3: Curva integrale della TGA in argon dell'HP 3D HR PA 12.

In questo caso si può notare come il tracciato mostri un solo stadio di degradazione, che si conclude a una temperatura di 496°C. Questa ulteriore analisi dimostra in maniera più chiara come non vi sia evidenza della presenza di fasi rinforzanti. Infatti, non c'è traccia di residui al termine della rampa di temperatura. Essendoci, inoltre, un solo gradino di degradazione, questo è esclusivamente riconducibile alla PA 12. Questa evidenza è un'ulteriore conferma del fatto che i gradini osservati nella precedente analisi fossero anch'essi riconducibili alla sola degradazione della PA 12. Tuttavia, nell'analisi condotta in aria, il meccanismo degradativo risultava di tipo termo-ossidativo, mentre in questo caso esso è esclusivamente termico.

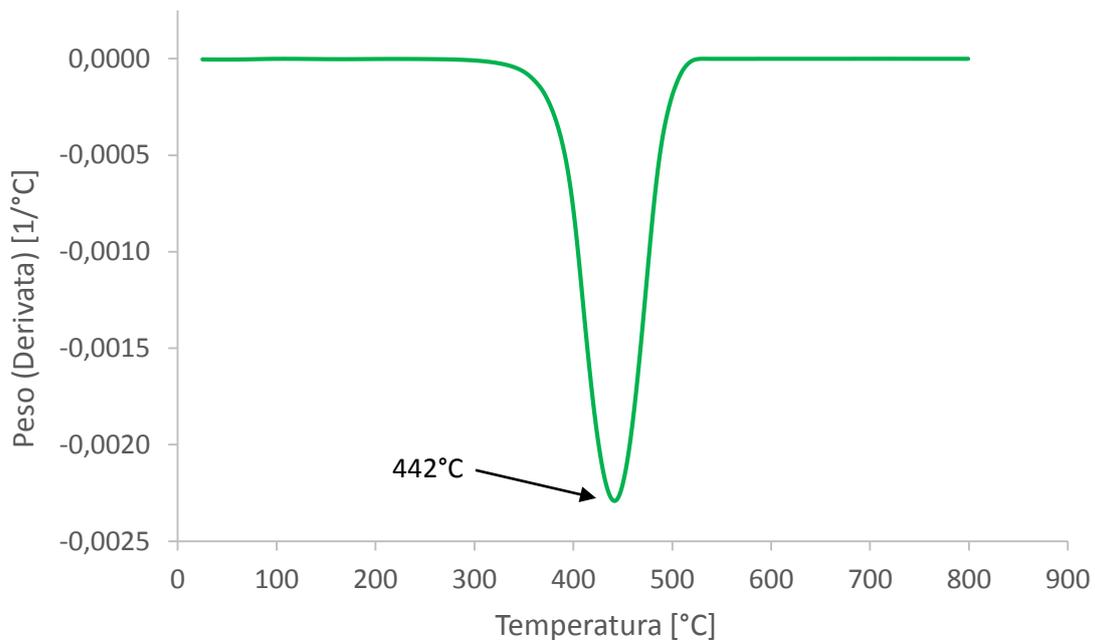


Figura 4.4: Curva differenziale della TGA in argon dell'HP 3D HR PA 12.

Dalla curva differenziale dell'analisi condotta in flusso di argon (figura 4.4), si ricava invece la temperatura di picco nella velocità di degradazione, che in questo caso cade a 442°C. Si noti che il picco è unico, in accordo con le evidenze emerse dal tracciato integrale.

4.1.1.2 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

Le polveri di PA 12 per MJF sono state analizzate mediante calorimetria a scansione differenziale. Questa analisi permette di ricavare i valori della temperatura di fusione, la temperatura di cristallizzazione della polvere ed il grado di cristallinità del materiale. Questi dati permettono di individuare la finestra di temperature di building, ovvero l'intervallo di temperature in cui far avvenire il processo di stampa 3D. In figura 4.5 sono riportate le curve DSC al riscaldamento e al raffreddamento della polvere HP 3D HR PA 12.

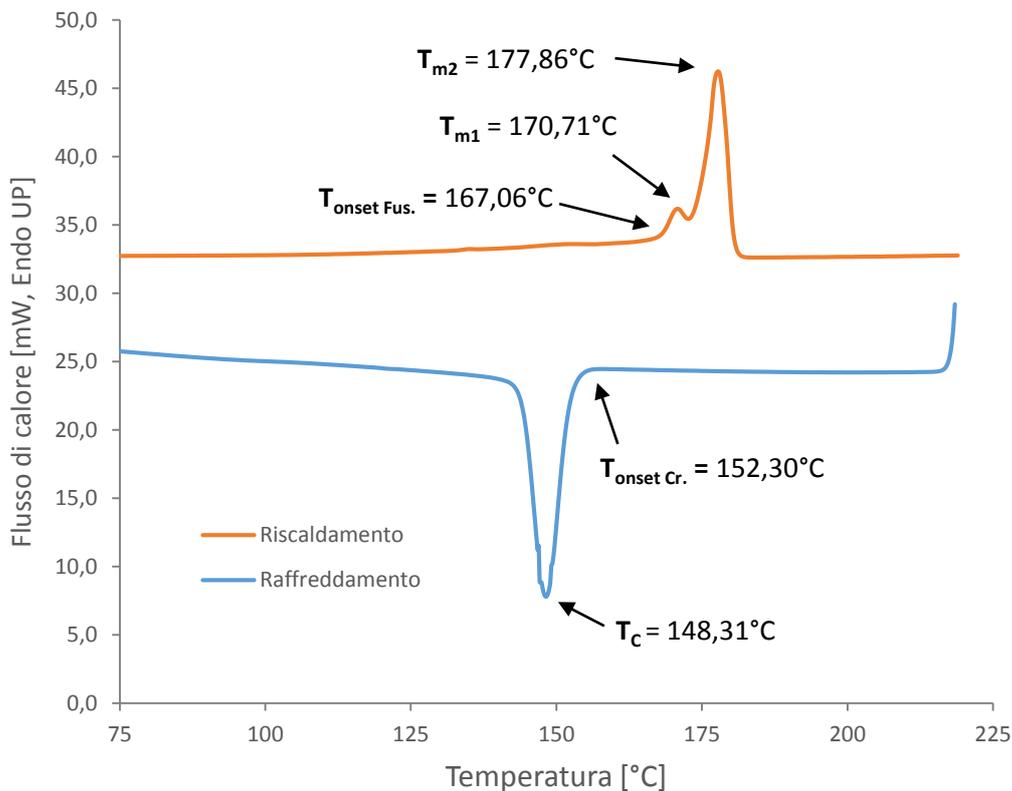


Figura 4.5: Curve DSC della polvere HP 3D HR PA 12.

Il tracciato riportato è il secondo acquisito, pertanto in questa analisi la storia termica del materiale è già stata azzerata. In questo modo, si possono evidenziare le caratteristiche del materiale. Dal tracciato al riscaldamento è emersa la presenza di due picchi ravvicinati, a 170,71°C ed a 177,86°C. Questi due valori trovano corrispondenza con i dati dello studio sulle polveri di PA 12 per MJF, svolto da Riedelbauch et al. (2019), in cui si suggerisce che questi valori delle temperature di fusione individuate siano compatibili con la presenza della fase α . Infatti, è noto come questa fase della PA 12 mostri un doppio picco caratteristico, come evidenziato nello studio condotto da Sewell et al. (2008) su una PA 12 per SLS, che presenta un tracciato simile. Anche il valore della temperatura del picco di cristallizzazione al raffreddamento (148,31°C) trova corrispondenza con le evidenze di questo studio.

Dalla differenza tra le temperature di onset del picco di fusione e di cristallizzazione, si può calcolare l'ampiezza della finestra di processo. Dati i valori di temperatura di onset di fusione di 167,06°C e dell'onset di cristallizzazione di 152,30°C, la finestra risulta essere ampia 14,76°C. All'interno di questo intervallo si potrà quindi scegliere una temperatura di processo ottimale per il MJF, in modo da ridurre i ritiri dei componenti finiti.

Infine, da questa analisi è stato possibile ricavare il valore del grado di cristallinità della polvere. Questo valore si ottiene rapportando l'entalpia di fusione ottenuta dal tracciato endotermico, con l'entalpia standard di fusione, valore teorico presente in letteratura, pari a $\Delta H_f^0 = 209.3 \text{ J/g}$ (Gogolewski et al., 1980). Dall'analisi DSC delle polveri di HP 3D HR PA12, l'entalpia di fusione corrispondente al picco endotermico è risultata essere pari a $\Delta H_f = 38,27 \text{ J/g}$.

Il rapporto tra l'entalpia calcolata sulla base del tracciato DSC e l'entalpia standard risulta $\Delta H_f / \Delta H_f^0 = 0,1828$. Il grado di cristallinità della polvere è pertanto del 18,28%.

4.1.2. Caratterizzazione morfologica

L'analisi morfologica delle polveri di PA 12 per MJF è stata condotta mediante l'osservazione di immagini al microscopio elettronico a scansione. Le immagini SEM sono state acquisite a ingrandimenti di 250x e 500x e sono mostrate nelle figure 4.6 e 4.7.

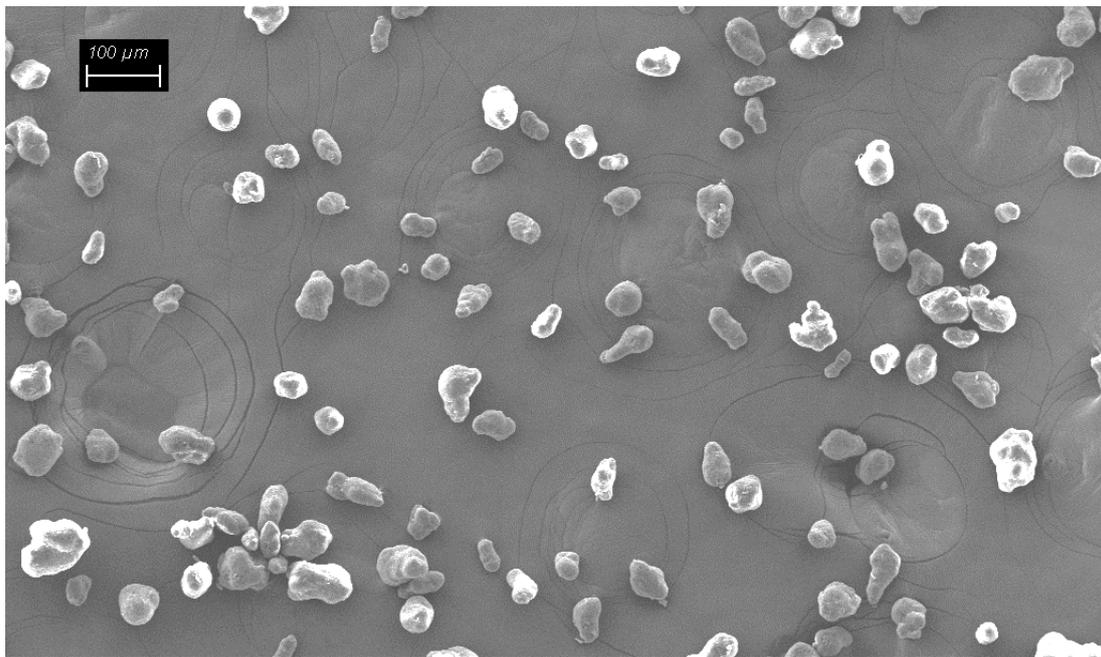


Figura 4.6: Immagine delle polveri di HP 3D HR PA 12 ad un ingrandimento di 250x.

Ad un ingrandimento di 250x (figura 4.6) appare evidente come le polveri presentino una geometria tendenzialmente irregolare. Inoltre si osserva come ci sia una varietà di morfologie possibili, nonché un certo grado di dispersione delle dimensioni.

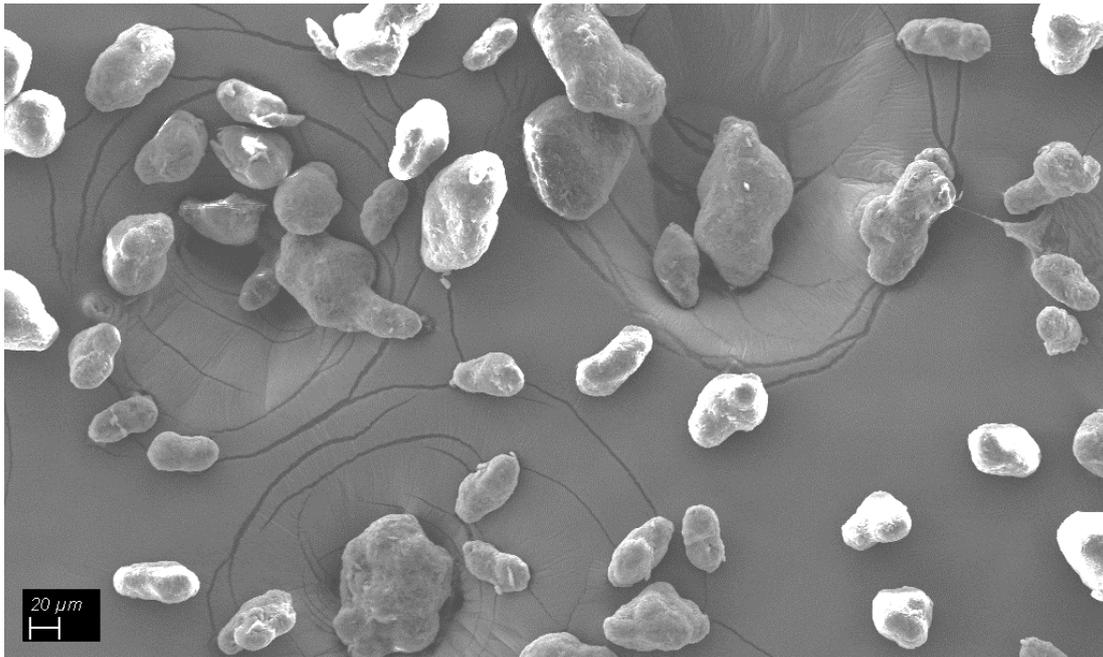


Figura 4.7: Immagine delle polveri di HP 3D HR PA 12 ad un ingrandimento di 500x.

Aumentando l'ingrandimento a 500x questa irregolarità diventa più evidente. Infatti, dalla figura 4.7 si osserva come le forme delle particelle varino da allungate a forme tipicamente denominate *potato shaped*. Queste ultime sono tipiche delle poliammidi per SLS, prodotte mediante precipitazione (Schmid et al., 2015). Alcune particelle mostrano una forma composta di queste due morfologie presenti nel campione, in parte globulari, da cui si protendono dei tratti più allungati. Non si osserva la presenza di seconde fasi, dato confermato nelle caratterizzazioni termiche.

4.1.3. Caratterizzazione dimensionale

Le polveri di HP 3D HR PA 12 per MJF sono state caratterizzate dal punto di vista dimensionale, per mezzo di osservazioni al microscopio ottico. Per via delle irregolarità geometriche delle polveri, è stata scelta la dimensione maggiore come valore acquisito in ogni lettura. Dalle immagini acquisite è stato possibile costruire una distribuzione gaussiana delle dimensioni delle polveri, come interpolazione dei dati sperimentali. La curva è mostrata in figura 4.8. Sulla curva sono indicati i punti sperimentali osservati.

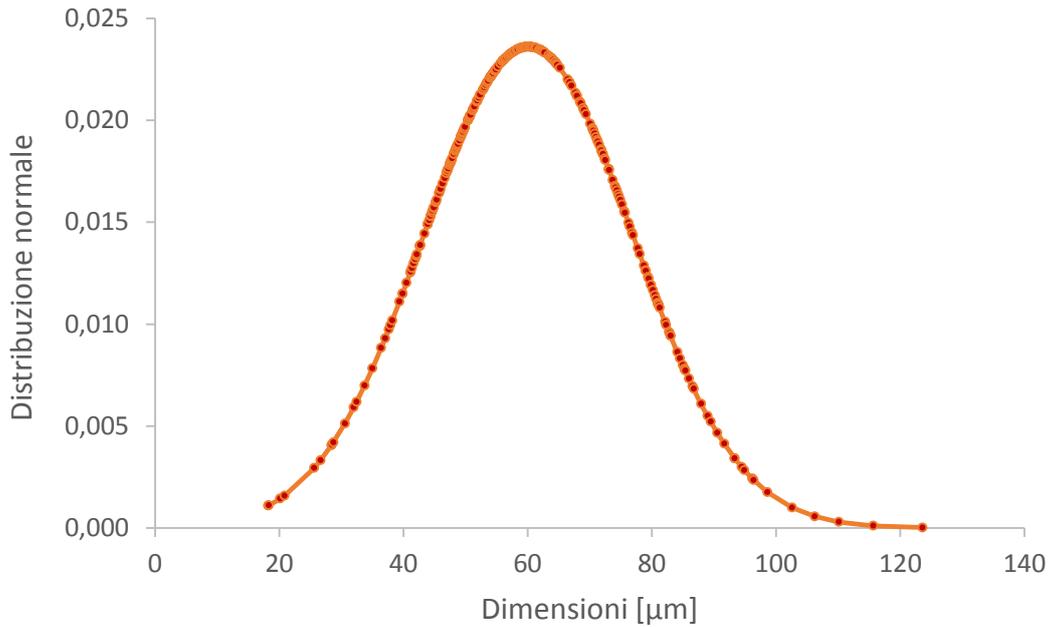


Figura 4.8: Distribuzione dimensionale della polvere HP 3D HR PA 12.

La distribuzione granulometrica risulta mono modale e centrata attorno ad una dimensione media di 60,11 µm. Questo dato è in perfetto accordo con il valore medio dichiarato da HP nella scheda tecnica del materiale, che è di 60 µm.

Tra le particelle osservate, il minimo valore dimensionale è stato di 18,22 µm, mentre il valore massimo è stato di 123,59 µm. La deviazione standard calcolata risulta di 16,90 µm.

4.1.4. Caratterizzazione fisico-meccanica

Le proprietà fisico-meccaniche delle polveri di HP 3D HR PA12 sono state valutate mediante il test di *flowability* e di *tap density*. I dati ottenuti hanno permesso di calcolare degli indici che permettono di stimare la scorrevolezza delle polveri. I test sono stati effettuati sia sulle polveri essiccate, che tal quali. In tabella 4.1 sono riportati i dati della *flowability* per le polveri essiccate e tal quali.

Tabella 4.1: Risultati delle prove di Flowability delle polveri di HP 3D HR PA 12, ottenuti in accordo con le normative ASTM B213-17 e ASTM B964-16.

Campione	Tipologia di flussimetro	Prove	Durata della prova [s]	Tap	Portata [s/50g]	Portata media
PA 12 essiccata	Hall	1 ^a	193,40	Sì	484	Portata di Hall FR_H: 470 s/50g
		2 ^a	182,35	Sì	456	
PA 12 non essiccata	Hall	1 ^a	43 (Fallita)	Sì	/	/
		2 ^a	28 (Fallita)	Sì	/	/
	Carney	1 ^a	28,82	Sì	72	Portata di Carney FR_C: 69 s/50g
		2 ^a	26,68	Sì	67	

Le misure svolte hanno evidenziato il differente comportamento delle polveri, a seconda del condizionamento subito. Infatti, le polveri essiccate hanno passato direttamente il test di Hall, ma in entrambe le misure condotte il flusso si è interrotto una volta; pertanto è stato necessario fornire una

piccola sollecitazione (*tap*), prevista dalla normativa ASTM B213-17, per far ripartire il flusso. La portata di Hall (FR_H) calcolata è risultata di 470 s/50 g.

Nel caso delle misure svolte sulla polvere non essiccata invece, il test di Hall è fallito per due volte consecutive. Infatti, il flusso si è interrotto due volte. La prova prevede che non si possa far ripartire il flusso con più di un *tap*, quindi la prova è stata dichiarata fallita. Si è quindi proceduto all'esecuzione del test di Carney, nel quale si utilizza un flussimetro avente un diametro dell'orifizio di fuga maggiore del corrispondente flussimetro di Hall. In questo caso le polveri hanno superato la prova, ma sempre con l'ausilio di un *tap* per riprendere il flusso. La portata di Carney (FR_C) è risultata di 69 s/50 g.

Questo test ha dunque fornito un'indicazione di come l'umidità abbia un effetto peggiorativo delle proprietà di flusso delle polveri poliammidiche, come atteso.

Per completare il quadro sulle proprietà di scorrimento delle polveri, sono state effettuate delle misure di densità apparente e di densità al termine del *tap test*. Anche questo test è stato effettuato sia sulle polveri essiccate, che sulle polveri tal quali.

Tabella 4.2: Risultati del *tap test*, ottenuti in accordo con la normativa ASTM B527-15.

Grandezza	Polveri essiccate	Polveri non essiccate
Densità apparente [g/cm ³]	0,406	0,403
Densità finale [g/cm ³]	0,503	0,503
Rapporto di Hausner (RH)	1,24	1,25
Indice di comprimibilità (CI) [%]	19,31	19,89

Dai risultati mostrati in tabella 4.2, si evince come il differente condizionamento delle polveri abbia un impatto limitato sui valori di densità. Infatti, si registra un valore di densità apparente leggermente più alto per le polveri essiccate, rispetto a quelle non essiccate. Non si registra nessuna differenza invece nel valore della densità finale.

Dai valori di densità apparente e finale sono stati ricavati due parametri che permettono di stimare la bontà della scorrevolezza delle polveri. Il primo è il rapporto di Hausner, ovvero il rapporto tra la densità finale e quella iniziale; il secondo è l'indice di comprimibilità, ovvero lo scostamento percentuale tra i due valori di densità rispetto a quello finale. Questi due valori devono essere confrontati con dei valori di riferimento (tabella 4.3).

Tabella 4.3: Valori di riferimento per il rapporto di Hausner e dell'indice di compressibilità, in accordo con la normativa ASTM B-527-15.

Rapporto di Hausner (RH)	Indice di comprimibilità (CI) [%]	Scorrevolezza
1,00 - 1,11	≤ 10	Eccellente
1,12 - 1,18	11 - 15	Buona
1,19 - 1,25	16 - 20	Discreta
1,26 - 1,34	21 - 25	Passabile
1,35 - 1,45	26 - 31	Scarsa
1,46 - 1,59	32 - 37	Molto scarsa
> 1,60	> 38	Assenza di scorrimento

Dai valori del rapporto di Hausner e dell'indice di comprimibilità calcolati, la scorrevolezza delle polveri può essere valutata come discreta, sia nel caso della polvere essiccata, che tal quale. Inoltre, in entrambi i casi, i valori del rapporto di Hausner e dell'indice di comprimibilità sono molto vicini all'estremo superiore dell'intervallo, oltre il quale la scorrevolezza comincia ad essere ritenuta solo passabile.

Si può notare infine, come i valori dei due parametri siano quasi coincidenti per le polveri essiccate e tal quali, essendo solo leggermente inferiori nel primo caso. Questa differenza non è significativa, in base ai criteri di questo test. Si può dedurre, pertanto, che l'essiccazione delle polveri non comporti variazioni nelle proprietà di compattazione delle polveri. Una possibile spiegazione di questo comportamento potrebbe essere legata ad un ridotto contenuto di umidità nelle polveri non essiccate; questo infatti non sarebbe capace di alterare significativamente la densità del campione, ma può causare la comparsa di interazioni tra le particelle, che ne ostacolano il flusso. In questo modo si potrebbe spiegare la differenza di comportamento di flusso emerso nel test di flowability.

Il basso contenuto di acqua intrappolata nelle polveri non essiccate è giustificato inoltre dall'analisi termogravimetrica svolta su di esse, discussa nella sezione 4.1.1.1. Il tracciato non mostrava infatti significative perdite di peso intorno alla temperatura di ebollizione dell'acqua.

4.2. Caratterizzazione degli agenti liquidi

In questa sezione verranno discusse alcune proprietà degli agenti di fusione e di dettaglio utilizzati nel MJF. Partendo da considerazioni legate al ruolo dei due agenti liquidi nel processo di stampa 3D, è stato condotto uno studio mirato sui due componenti che maggiormente caratterizzano l'azione dei rispettivi agenti. Il componente che impartisce all'agente di fusione la sua capacità di assorbimento della radiazione infrarossa e di trasferimento di calore è il carbon black. Pertanto, nel paragrafo seguente, verrà illustrata l'analisi termogravimetrica svolta sull'agente di fusione, per quantificarne il contenuto di carbon black. Successivamente verranno illustrate delle considerazioni svolte sull'azione del 2-pirrolidone, presente nell'agente di dettaglio, che ne giustificano l'utilizzo nel processo.

4.2.1. Quantificazione del carbon black nell'agente di fusione

Per quantificare il carbon black presente nell'agente di fusione, è stata effettuata un'analisi termogravimetrica in ambiente inerte. In questo modo si è evitata la degradazione del carbon black che tipicamente si verifica in ambiente ossidante, ad elevate temperature. La rampa di temperatura è stata arrestata una volta raggiunto un valore superiore alle temperature di ebollizione o di degradazione degli altri composti in soluzione. Nota la composizione dell'agente di fusione, la rampa è stata arrestata a 350°C. In figura 4.9 è riportata la curva TGA dell'agente di fusione.

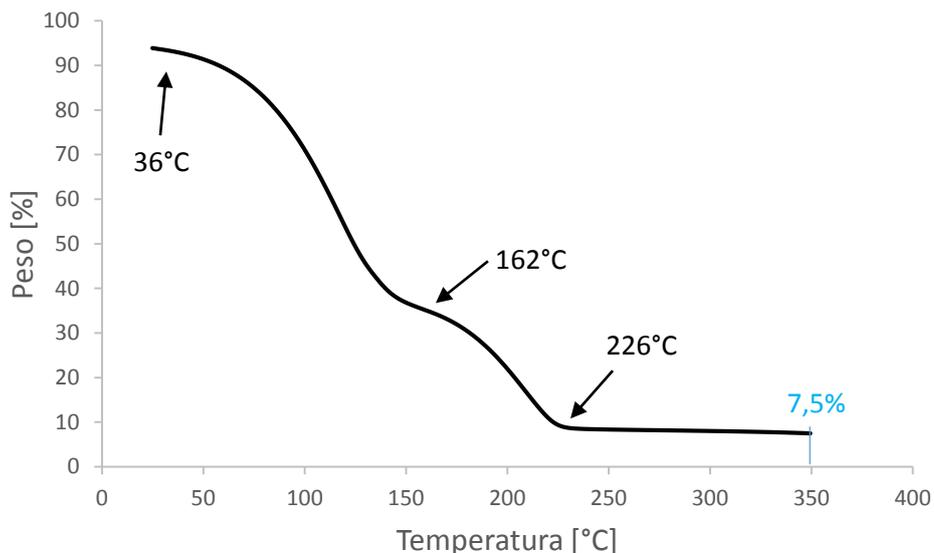


Figura 4.9: Curva integrale della TGA dell'agente di fusione HP 3D700 5L in argon.

La curva mostra due gradini principali, attribuibili all'evaporazione dell'acqua (solvente) e del 2-pirrolidone, per poi raggiungere un plateau nel tratto finale. L'andamento, pressoché costante, del tratto finale è legato alla presenza del residuo solido di carbon black rimasto. Pertanto, dalla lettura del peso percentuale nel tratto finale è emerso che il contenuto di carbon black è del 7,5% in peso. Questo dato risulta leggermente superiore all'intervallo di valori dichiarato nella scheda di sicurezza del materiale, che indicava un contenuto di carbon black che poteva essere inferiore proprio al 7,5% (HP, 2017). Sono state stimate le temperature di onset dei due gradini. L'onset relativo all'evaporazione dell'acqua si colloca a 36°C. Il secondo gradino presenta una temperatura di onset di 162°C. Questo salto è riconducibile all'allontanamento del 2-pirrolidone, che costituisce il soluto più abbondante della soluzione, mentre gli altri soluti sono presenti in piccole quantità (HP, 2017) e non sono quindi confrontabili con l'altezza del secondo gradino. Questo salto termina alla temperatura di 226°C.

Dalla curva differenziale, in figura 4.10, sono state individuate le temperature di massima velocità della perdita in peso, corrispondenti ai due picchi della curva in derivata.

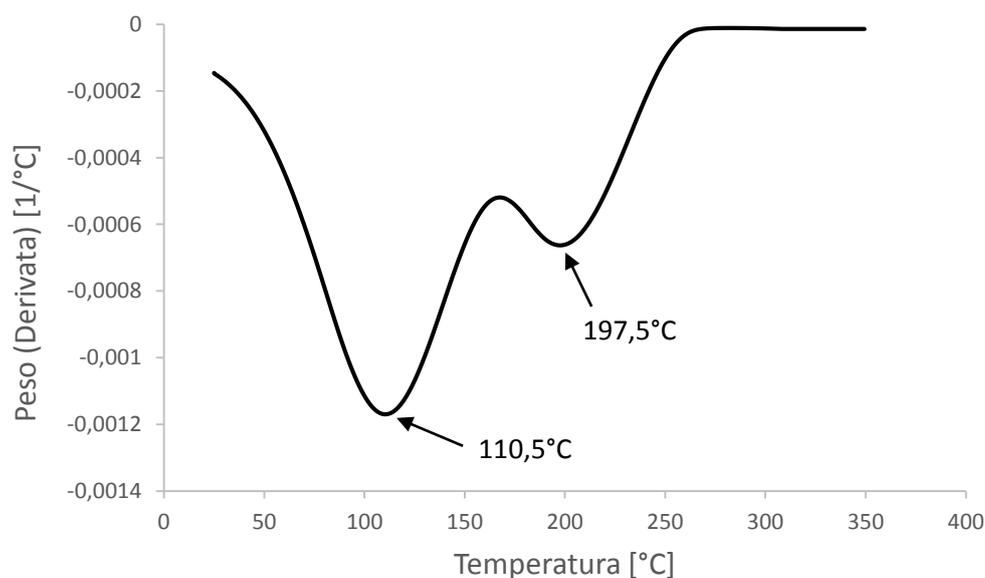


Figura 4.10: Curva differenziale TGA dell'agente di fusione HP 3D700 5L in argon.

I valori delle temperature di picco sono rispettivamente 110,5°C e 197,5°C.

4.2.2. Ruolo del 2-pirrolidone nell'agente di dettaglio

L'agente di dettaglio, nel processo MJF, svolge un ruolo opposto a quello dell'agente di fusione. Quest'ultimo infatti, deve garantire il maggior assorbimento possibile della radiazione infrarossa, proveniente dalle lampade della stampante. L'agente di dettaglio, al contrario, deve garantire un ridotto assorbimento della radiazione, in modo tale da prevenire la fusione lungo i bordi dello strato di polvere. Questo agente è costituito da una soluzione acquosa contenente meno del 5% di 2-pirrolidone e altri tre composti presenti in quantità inferiori all'1%, come riportato nella scheda di sicurezza. Il 2-pirrolidone è presente in entrambi gli agenti, seppur in percentuali diverse; infatti nell'agente di fusione può essere presente in concentrazioni che arrivano anche al 20% in peso.

Dall'osservazione di un tipico spettro IR del 2-pirrolidone (figura 4.11), si evince come questo composto presenti alcuni segnali piuttosto intensi nella regione spettrale che va da un numero d'onda pari a 1000 cm^{-1} fino a 3500 cm^{-1} .

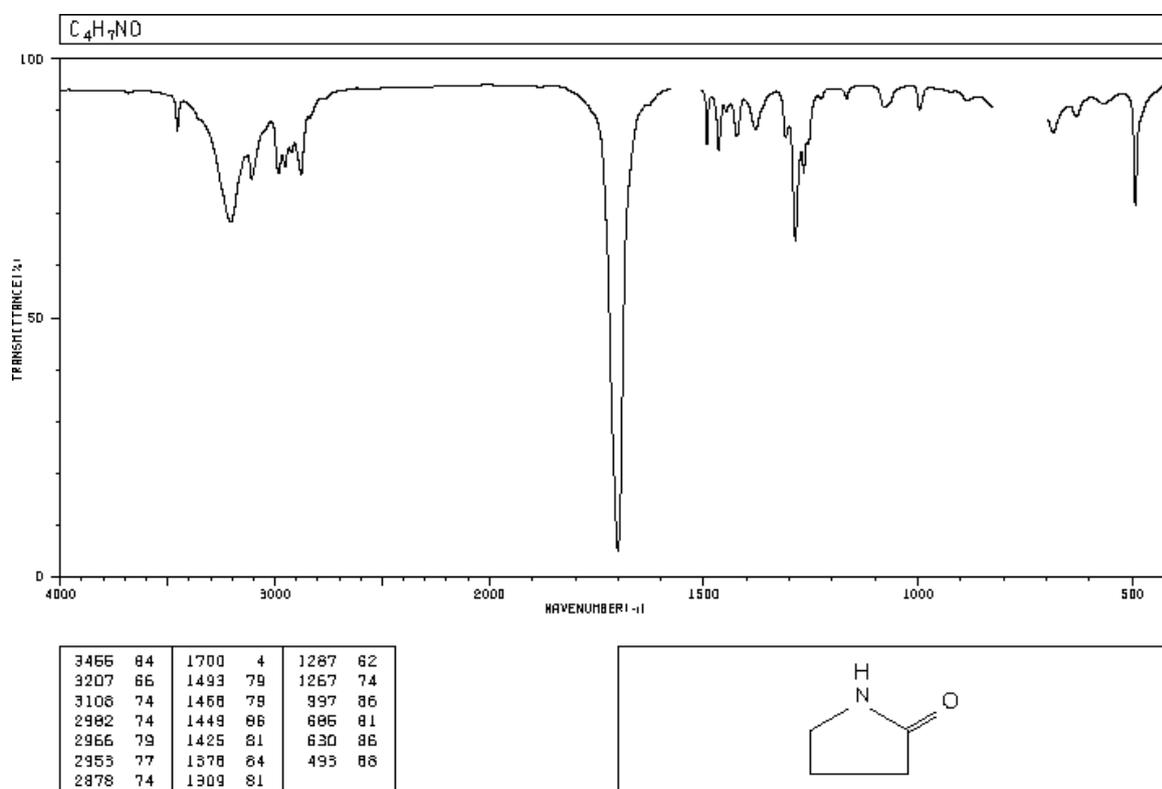


Figura 4.11: Spettro IR in Trasmittanza del 2-pirrolidone in solvente CCl_4 (Fonte: Spectral Database for Organic Compounds – SDBS, 2019).

Lo spettro riportato in figura 4.11 è stato acquisito da una soluzione di 2-pirrolidone in CCl_4 , che presenta assorbimenti lontani da quelli del campione. Pertanto i segnali riportati al di sopra dei 1000 cm^{-1} sono caratteristici del 2-pirrolidone. In accordo con la struttura molecolare, si evince come i picchi di assorbimento più evidenti siano i tipici segnali dello stretching del doppio legame C=O, del gruppo carbonile e dello stretching del legame N-H.

Questo spettro apparirà molto diverso nelle condizioni di processo della tecnica MJF, dal momento che la sua azione avviene all'interno di una soluzione acquosa. Tuttavia, questa evidenza dell'interazione di questo composto con la radiazione infrarossa ne giustifica l'utilizzo nel processo. Nell'agente di fusione, questo composto partecipa all'assorbimento della radiazione IR, pur non essendone il principale responsabile, data la presenza del carbon black. Nell'agente di dettaglio invece è il principale responsabile dell'assorbimento di radiazione, che tuttavia è limitato, data la sua minor

concentrazione in soluzione. Pertanto, la polvere in corrispondenza del bordo dello strato da sinterizzare viene bagnata con il solo agente di dettaglio, che non è in grado di portare a totale fusione la polvere, quindi riduce il rischio di fusioni incontrollate, con conseguente perdita delle caratteristiche superficiali.

4.3. Caratterizzazione meccanica del materiale

In questa sezione verranno illustrati i risultati ottenuti dalle prove meccaniche effettuate sui provini di HP 3D HR PA12, stampati con la tecnica MJF. Verranno mostrati dapprima i risultati relativi alle prove di trazione statica, quindi i risultati dei test di impatto Izod ed infine la misura della temperatura di deflessione sotto carico. Tutti i test sono stati effettuati sui provini nuovi e ripetuti dopo i tre test ambientali di invecchiamento alla luce artificiale, di caldo umido e combinazione di diversi cicli termici (illustrati nella sezione 3.6.4), allo scopo di verificare la risposta del materiale in condizioni climatiche estreme in termini di variazioni di proprietà rispetto al materiale appena stampato.

4.3.1 Prove di trazione statiche

e prove di trazione statiche sono state eseguite ad una temperatura di 23°C, su un set di 6 provini per ogni orientazione di crescita. Le due orientazioni di crescita scelte sono XY e ZX. I test sono stati effettuati sui provini appena stampati (di seguito indicati come materiale nuovo) e sui provini sottoposti ai tre test ambientali illustrati nella sezione 3.6.4. Verranno discussi nell'ordine i risultati dei test sui provini nuovi, confrontati con i valori da scheda tecnica, ed i risultati relativi alle prove condotte sui provini sottoposti ai test ambientali.

Di seguito sono riportati i valori di sforzo massimo, modulo e allungamento a rottura, per le due orientazioni XY e ZX dei provini di materiale nuovo.

Tabella 4.4: Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione dei provini di materiale nuovo.

Orientazione di crescita	Resistenza a rottura [MPa]	Modulo elastico [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	45,8 ± 1,1	1743 ± 149	13,21 ± 4,81
ZX	47,8 ± 2,8	1703 ± 89	10,99 ± 4,96

Dal confronto tra le due orientazioni di crescita, si può osservare come le differenze tra le proprietà meccaniche siano di piccola entità: infatti considerata la dispersione dei risultati (deviazioni standard indicate), i valori di sforzo massimo, pur differenti, presentano un intervallo di valori sovrapponibili, come anche i valori di modulo e di allungamento a rottura.

In figura 4.12 sono mostrate le curve medie sforzo-deformazione per le due orientazioni di crescita.

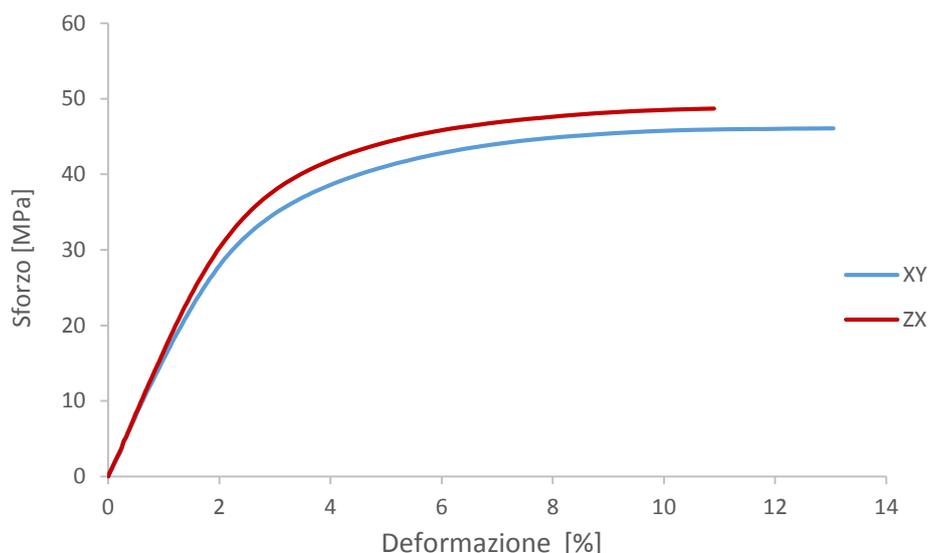


Figura 4.12: Curve medie sforzo-deformazione dei provini di PA 12 per MJF nuovo.

Se si confrontano i valori misurati con quelli dichiarati da HP, nella scheda tecnica del materiale, riportati in tabella 4.5, emergono alcune differenze. Innanzitutto, nella scheda tecnica sono indicati dei valori di sforzo massimo leggermente più elevati di quelli misurati. Questa osservazione vale per entrambe le orientazioni di crescita (48 MPa), inoltre i due valori indicati per le due orientazioni di crescita sono identici, mentre dai dati sperimentali emerge una differenza, seppur ridotta.

Tabella 4.5: Valori delle proprietà meccaniche a trazione dell'HP 3D HR PA12 da scheda tecnica (HP, 2017).

Orientazione di crescita	Resistenza a rottura [MPa]	Modulo elastico [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	48	1700	20
Z	48	1800	15

Occorre notare come nella scheda tecnica è riportata una generica direzione Z, che potrebbe essere considerata come termine di paragone per la direzione di crescita ZX. Per quanto riguarda i valori del modulo elastico, nella scheda tecnica è riportata una differenza di 100 MPa in favore della direzione Z, che sperimentalmente non è stata osservata: i due valori sperimentali di modulo, infatti, sono molto simili fra di loro, come confermato anche dall'osservazione del tratto elastico delle curve in figura 4.12. Infine, i valori di allungamento a rottura appaiono più alti di quelli misurati, tuttavia confermando un valore più elevato per l'orientazione di crescita XY.

Le prove di trazione effettuate sui provini sottoposti al test dell'invecchiamento al calore hanno evidenziato un generale miglioramento dei valori di sforzo massimo e di modulo elastico, ed un peggioramento dell'allungamento. Di seguito (Tabella 4.6) sono riportati i valori delle proprietà meccaniche ottenute testando i provini invecchiati al calore.

Tabella 4.6: Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione dei provini di PA 12 per MJF, invecchiato al calore.

Orientazione di crescita	Resistenza a rottura [MPa]	Modulo elastico [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	48,7 ± 2,2	1791 ± 188	7,47 ± 3,70
ZX	51,8 ± 0,7	1997 ± 67	7,56 ± 1,98

In dettaglio, si può notare come vi sia un leggero miglioramento dello sforzo massimo, rispetto al materiale non invecchiato. Anche in questo caso, il valore nella direzione ZX appare leggermente più alto di quello nella direzione XY. Anche dall'osservazione dei valori di modulo elastico, si evince come l'invecchiamento al calore abbia un effetto migliorativo di questa proprietà. L'unica proprietà che segna un calo di prestazioni è l'allungamento a rottura, che scende sotto l'8%, diminuendo di più del 40% rispetto al materiale nuovo.

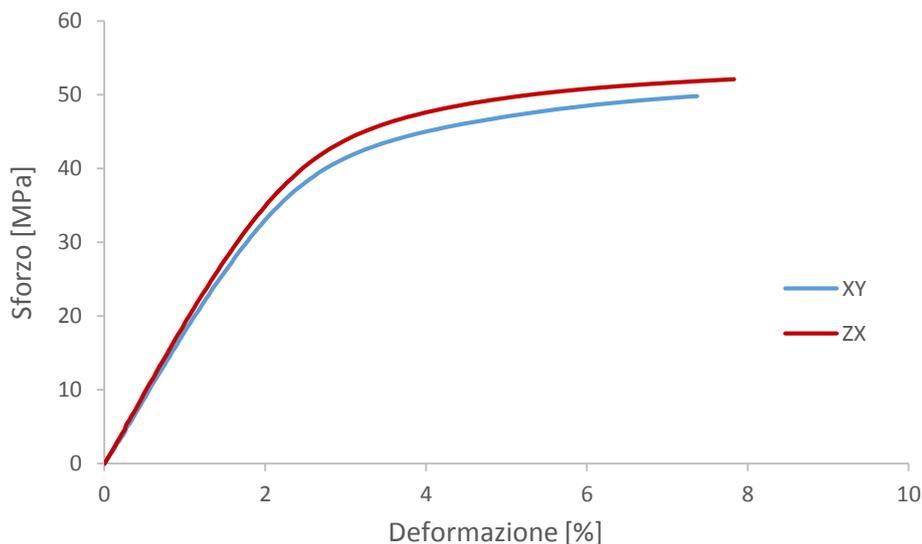


Figura 4.13: Curve medie sforzo-deformazione dei provini di PA12 per MJF invecchiati al calore.

Le curve sforzo-deformazione per i provini invecchiati al calore (figura 4.13) evidenziano come, anche in questo caso, la orientazione ZX presenti un valore di sforzo massimo (51,8 MPa) leggermente più alto di quello della orientazione XY (48,7 MPa). Un altro dato che appare evidente è che l'allungamento a rottura sia molto simile nelle due direzioni, con una leggera prevalenza nella direzione ZX, seppur non significativa.

Complessivamente si può affermare che l'invecchiamento al calore abbia solo un effetto parzialmente irrigidente sul materiale, rispetto alle sue prestazioni originarie.

Quando si espone il materiale a condizioni ambientali di caldo umido, gli effetti che si osservano sulle sue prestazioni sono completamente differenti rispetto a quelle osservate dopo invecchiamento al calore. Di seguito sono riportate le proprietà meccaniche a trazione, misurate sui provini sottoposti al test del caldo umido.

Tabella 4.7: Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione dei provini di PA 12 per MJF, esposto al caldo umido.

Orientazione di crescita	Resistenza a rottura [MPa]	Modulo elastico [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	42,0 ± 1,8	1383 ± 185	10,19 ± 2,51
ZX	43,9 ± 2,2	1323 ± 32	13,47 ± 3,37

In questo caso si osserva una leggera diminuzione dello sforzo massimo in entrambe le orientazioni. Anche il modulo elastico mostra un peggioramento, con una diminuzione di circa 400 MPa, rispetto al materiale non condizionato.

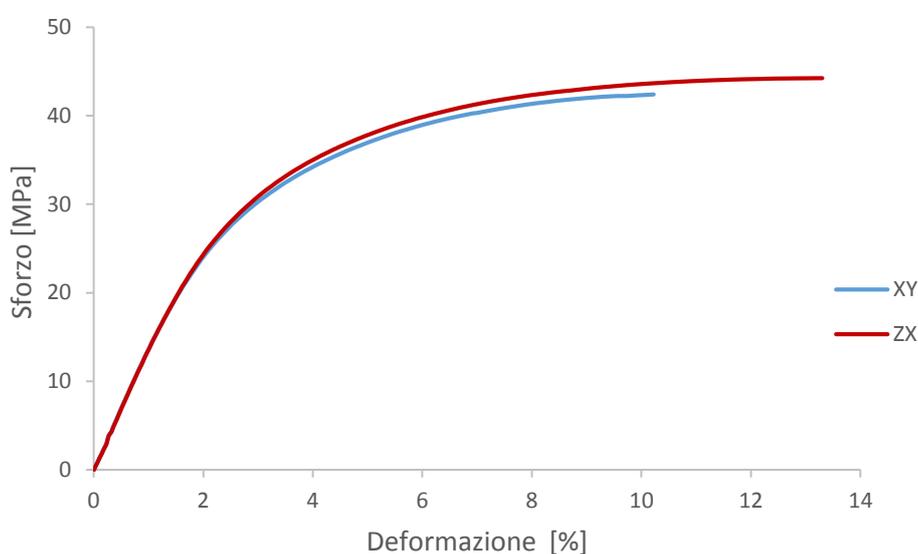


Figura 4.14: Curve medie sforzo-deformazione dei provini di PA12 per MJF esposti al caldo umido.

Dall'osservazione delle curve sforzo-deformazione (figura 4.14), si può notare come le curve associate alle due orientazioni XY e ZX siano pressoché coincidenti nel tratto elastico. Per quanto riguarda gli allungamenti, si può osservare che i provini cresciuti con orientazione ZX presentino un maggior allungamento percentuale a rottura rispetto a quelli dell'orientazione XY. Se confrontato al dato sugli allungamenti dei provini nuovi, questo comportamento appare come un'inversione di tendenza. Una possibile spiegazione può essere data ipotizzando un miglioramento della coesione tra le interfacce degli strati di polvere, che nei provini ZX giacciono ortogonalmente alla direzione di trazione. Questo effetto può essere causato dall'esposizione prolungata ad un ambiente umido.

Il generale peggioramento delle proprietà meccaniche è invece riconducibile all'elevata sensibilità all'umidità delle poliammidi. Tuttavia, gli effetti peggiorativi sulle proprietà a trazione restano contenuti.

L'ultima tipologia di condizionamento a cui il materiale è stato sottoposto è la sequenza dei cicli termici. Di seguito sono riportati i valori misurati per i provini sottoposti a questo tipo di condizionamento.

Tabella 4.8: Valori medi delle proprietà meccaniche a trazione dei provini di PA 12 per MJF, esposto ai cicli termici.

Orientazione dei provini	Resistenza a rottura [MPa]	Modulo elastico [MPa]	Allungamento a rottura [%]
XY	45,9 ± 1,1	1608 ± 173	9,21 ± 3,49
ZX	47,5 ± 2,8	1597 ± 83	9,92 ± 3,47

Un dato evidente è che questo tipo di condizionamento non ha effetto sullo sforzo a trazione massimo, che è molto simile a quello del materiale non condizionato, per orientazioni le direzioni di crescita. Si osserva, invece, una lieve diminuzione del modulo elastico all'incirca del 6% per entrambe le direzioni di crescita.

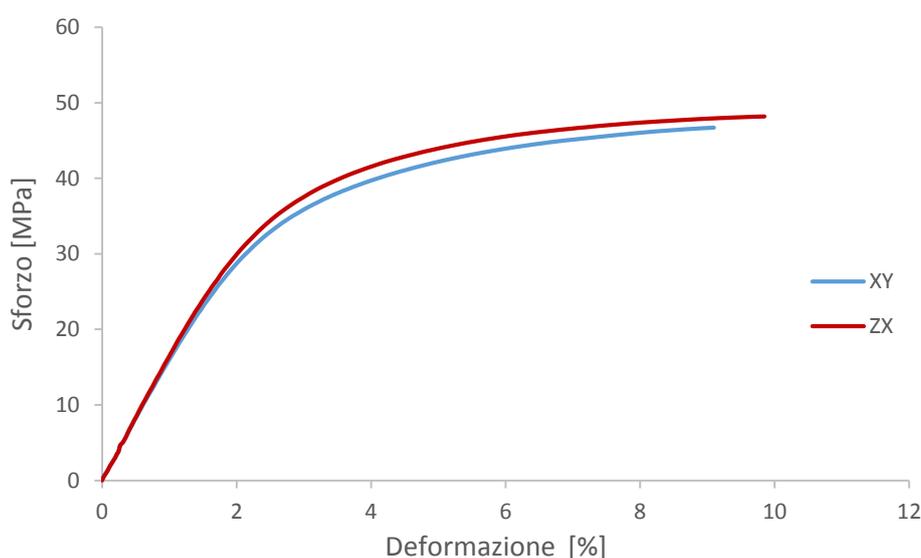


Figura 4.15: Curve medie sforzo-deformazione dei provini di PA12 per MJF esposti ai cicli termici.

L'allungamento a rottura diminuisce di 4 punti percentuali per l'orientazione XY e di circa 1 punto per l'orientazione ZX. Dalle curve sforzo-deformazione si evince come, anche in questo caso, il condizionamento abbia l'effetto di portare prima a rottura i provini cresciuti lungo la direzione XY, rispetto a quelli cresciuti lungo ZX.

Nelle due direzioni si osserva come i moduli di Young siano molto vicini; infatti le due curve appaiono quasi perfettamente sovrapposte nel tratto elastico, come osservato anche nei precedenti casi di condizionamento ambientale, in particolare dopo l'esposizione al caldo umido. Complessivamente, rispetto al materiale non condizionato, l'esposizione ai cicli termici ha l'effetto di far peggiorare leggermente il modulo elastico e l'allungamento a rottura, mantenendo lo sforzo massimo a trazione inalterato.

Dal confronto globale tra tutti gli andamenti delle curve sforzo-deformazione visti, si possono trarre delle conclusioni di carattere generale sull'effetto dei diversi tipi di condizionamento a cui il materiale è stato sottoposto. In figura 4.16 è riportato un grafico che riassume gli andamenti delle curve sforzo-deformazione del materiale nuovo e dopo i tre tipi di condizionamento.

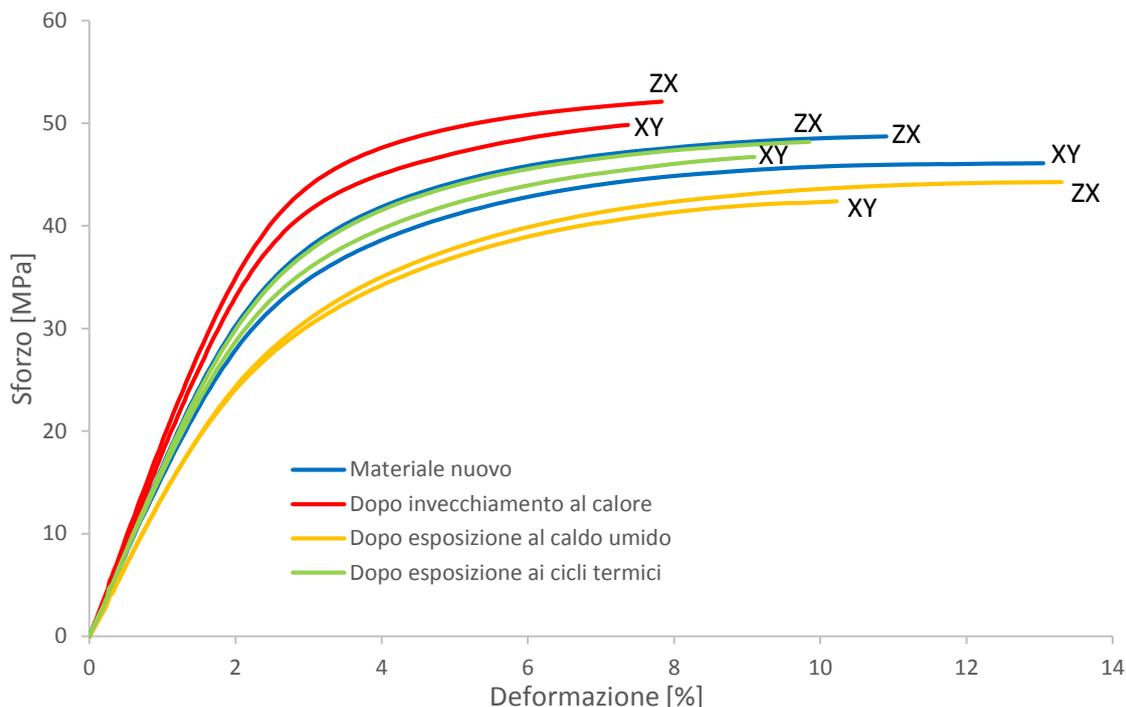


Figura 4.16: Confronto tra le curve medie sforzo-deformazione dei provini di PA12 per MJF del materiale nuovo e dopo i condizionamenti.

Dal confronto, rispetto al materiale non condizionato, dei valori di sforzo massimo misurati, si evince come l'invecchiamento al calore sia l'unico condizionamento capace di migliorare questa proprietà; nel caso dell'esposizione al caldo umido si registra un peggioramento della resistenza a trazione, mentre i cicli termici hanno un effetto trascurabile. Le stesse variazioni si osservano per i valori del modulo elastico. Per quanto riguarda gli allungamenti a rottura, invece, si registra una diminuzione indipendentemente dalle condizioni del test ambientale, con la sola eccezione dell'orientazione ZX nel caso dell'esposizione al caldo umido, che mostra un netto miglioramento. Nel caso dell'esposizione ai cicli termici e dell'invecchiamento al calore, invece, si osserva una diminuzione dell'allungamento a rottura; inoltre, dopo tali condizionamenti, non risulta più evidente una differenza tra le due direzioni di crescita considerate.

Considerando i provini nuovi e dopo i diversi condizionamenti, l'orientazione ZX generalmente presenta la resistenza a trazione maggiore; fa eccezione il test di ciclaggio termico in seguito al quale non si osservano differenze in termini di resistenza a trazione per le due orientazioni considerate.

4.3.2 Prove di impatto Izod

Il materiale HP 3D HR PA12 è stato testato sotto il profilo della resistenza ad impatto Izod, utilizzando dei provini ISO 180 realizzati con orientazioni XY e ZX.

Anche in questo caso il materiale è stato testato appena stampato e dopo i test ambientali già discussi nella sezione precedente. Tutte le prove sono state effettuate ad una temperatura di 23°C. In aggiunta, sono state effettuate delle prove alla temperatura di -30°C, sui provini di materiale non condizionato. Le prove sono state effettuate nella configurazione senza intaglio. Il solo valore di riferimento, per l'energia di impatto Izod, nella scheda tecnica del materiale è riferito alla configurazione con intaglio, ed è pari a 3,5 kJ/m². Si tratta pertanto di un dato non confrontabile con i valori misurati. Di seguito sono riportati i valori medi misurati.

Tabella 4.9: Valori di energia di impatto Izod senza intaglio della PA12 per MJF, prima e dopo il condizionamento.

Condizionamento	Energia di impatto Izod senza intaglio [kJ/m ²]	
	XY	ZX
Materiale nuovo	28,3 ± 5,2	18,7 ± 6,6
Materiale nuovo (T = -30°C)	21,3 ± 2,3	14,7 ± 3,0
Invecchiamento al calore	24,5 ± 1,8	14,4 ± 5,6
Esposizione al caldo umido	31,7 ± 4,2	18,1 ± 1,5
Esposizione ai cicli termici	28,1 ± 4,4	17,0 ± 4,5

In generale si può osservare che il condizionamento dei provini prima delle prove abbia qualche influenza sui valori di energia di impatto misurati. Se si considerano le due orientazioni di crescita dei provini, emerge una differenza nell'effetto causato dai diversi condizionamenti sull'energia di impatto.

In ogni caso l'energia necessaria alla frattura diminuisce sensibilmente se il test è condotto a -30°C.

In particolare, considerando l'orientazione XY (in figura 4.17), si può notare come il materiale nuovo mostri un'energia di impatto minore se la prova viene condotta su provini alla temperatura di -30°C. (si registrano valori di 28,3 kJ/m² a temperatura ambiente e 21,3 kJ/m² a -30°C).

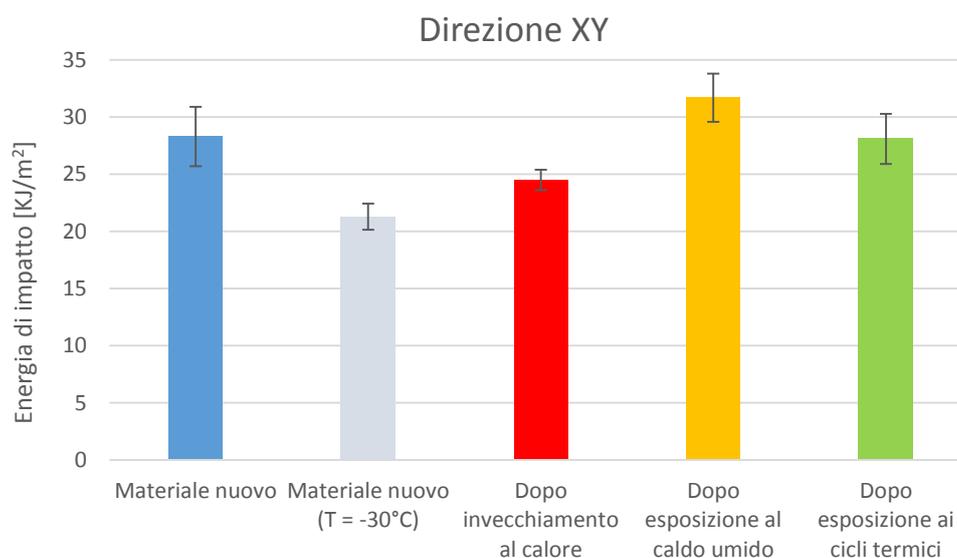


Figura 4.17: Istogramma dei valori di energia di impatto Izod senza intaglio della PA 12 per MJF. Orientazione dei provini XY, prima e dopo il condizionamento.

Questo risultato è prevedibile, in ragione dell'infragilimento del materiale alle basse temperature. Anche nel caso del materiale sottoposto all'invecchiamento al calore, si registra una diminuzione, seppur più contenuta, dell'energia di impatto, che scende a 24,5 kJ/m².

Il caso dell'esposizione al caldo umido, invece, è l'unico in cui si registra un leggero aumento dell'energia di impatto, che raggiunge un valore pari a 31,7 kJ/m². L'esposizione ad ambienti umidi sembra favorire le proprietà di resilienza per questa direzione di crescita.

Nel caso dell'esposizione ai cicli termici, non si registrano invece variazioni significative.

Per i provini con orientazione ZX, le variazioni delle energie di impatto, a seguito dei differenti condizionamenti subiti, risultano in parte differenti da quelle osservate per l'orientazione XY. In figura 4.18 è riportato un istogramma dei valori misurati.

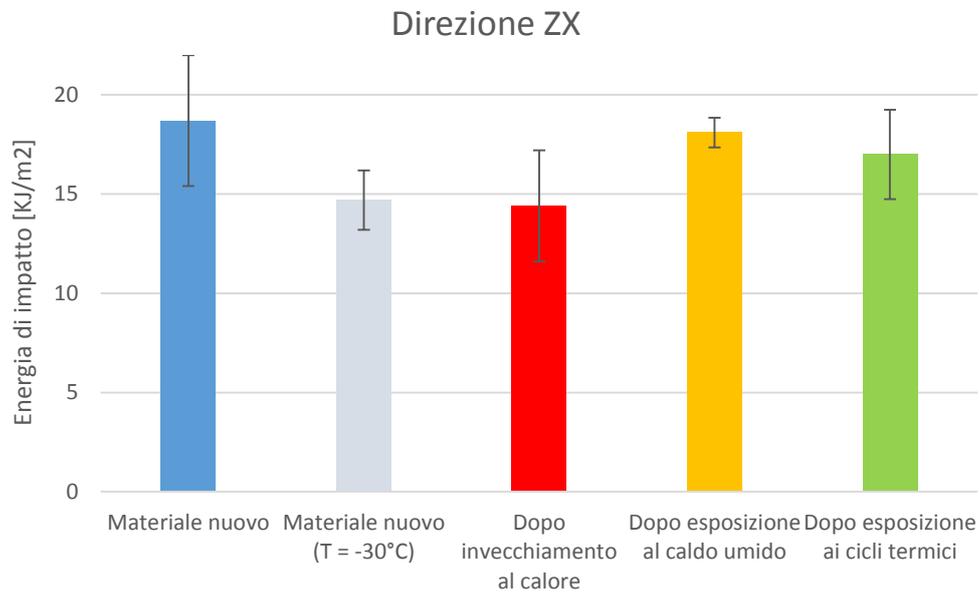


Figura 4.18: Istogramma dei valori di energia di impatto Izod senza intaglio della PA 12 per MJF. Orientazione dei provini ZX, prima e dopo il condizionamento.

La prima differenza sostanziale che emerge tra le due direzioni di crescita, è che i valori di energia di impatto misurati per l'orientazione ZX sono sempre inferiori (circa del 33%) a quelli dell'orientazione XY, per ogni tipologia di condizionamento subito. Questo dato può essere spiegato considerando la struttura dei provini e quindi la stratificazione legata alle condizioni di crescita. Dal momento che le prove di impatto sono state effettuate in assenza di intaglio, il meccanismo di rottura potrà coinvolgere le interfacce tra gli strati sinterizzati. Nel caso dei provini ZX, le interfacce risultano perpendicolari all'asse del provino. Pertanto, nella configurazione delle prove eseguite, la direzione di impatto giace in un piano parallelo alle interfacce tra gli strati. La cricca, generatasi nella fase di impatto, può quindi propagarsi agevolmente nell'interfaccia fra due strati, causando la rottura del provino con un minore assorbimento di energia.

In riferimento ai provini ZX, inoltre, si osservano alcune differenze di comportamento in seguito ai diversi condizionamenti subiti dal materiale: si può osservare come l'energia di impatto del materiale nuovo decresca da 18,7 kJ/m² a temperatura ambiente, a 14,7 kJ/m² alla temperatura di -30°C. Anche in questo caso si osserva quindi una diminuzione legata a fenomeni di infragilimento alle basse temperature. Nel caso dell'invecchiamento al calore si osserva una diminuzione dell'energia di impatto rispetto al materiale nuovo, confrontabile con quella del materiale tal quale a -30°C. L'esposizione al caldo umido e ai cicli termici, invece, non causa variazioni significative dell'energia di impatto.

Le misure hanno evidenziato, soprattutto nel caso dei provini ZX, un'elevata dispersione dei dati sperimentali, probabilmente attribuibile alla porosità statisticamente presente nei manufatti stampati.

In generale, si può affermare che il raffreddamento del materiale nuovo e l'invecchiamento al calore abbiano degli effetti infragilenti rispetto al materiale tal quale a temperatura ambiente. Inoltre, l'esposizione ai cicli termici non ha effetti significativi in entrambe le direzioni. L'esposizione del materiale al caldo umido aumenta solo leggermente l'energia di impatto nella direzione XY, mentre questa resta pressoché inalterata nella direzione ZX.

4.3.3 Heat Deflection Temperature (HDT)

Un altro test effettuato sul materiale HP 3D HR PA12 è la misura della temperatura di deflessione al calore (*Heat deflection Temperature -HDT*). Anche in questo caso i provini sono stati condizionati nelle tre modalità discusse in precedenza. Tuttavia, per questi test non è stato possibile effettuare le misure relative al materiale invecchiato al calore per motivi di natura tecnica legati al malfunzionamento della strumentazione.

Sono stati acquisiti i valori di HDT, in base alla norma ISO 75 (configurazione con carico applicato costante di 1,8 MPa) nelle configurazioni flat ed edge, per entrambe le direzioni di crescita XY e ZX. I provini utilizzati per questa misura hanno una geometria stabilita dalla normativa ISO 180. Questi provini sono stati utilizzati per le prove in configurazione flat. Le prove in configurazione edge sono state effettuate su provini ricavati dai campioni di trazione con geometria secondo la norma ISO 527/1A.

Di seguito sono riportati i valori degli HDT misurati per il materiale nuovo e condizionato mediante esposizione al caldo umido e ai cicli termici.

Tabella 4.10: Valori misurati dell'HDT della PA12 per MJF prima e dopo condizionamento, secondo la norma ISO 75.

Condizionamento	HDT [°C]			
	XY		ZX	
	Flat	Edge	Flat	Edge
Materiale nuovo	58,3 ± 0,3	79,0 ± 0,5	77,8 ± 8,8	103,0 ± 2,0
Esposizione al caldo umido	69,2 ± 3,4	96,5 ± 1,4	83,1 ± 4,3	97,1 ± 1,3
Esposizione ai cicli termici	70,7 ± 7,2	100,1 ± 3,6	96,7 ± 3,4	97,4 ± 0,4

I valori riportati nella scheda tecnica del materiale indicano un valore di HDT flat nell'orientazione XY pari a 96°C ed un valore per la generica orientazione Z pari a 106°C (HP, 2017). Questi valori sono riferiti alla norma ASTM D648 – metodo A, con carico costante applicato di 1,8 MPa, analogamente alla normativa ISO 75 seguita nei test svolti. I valori della scheda tecnica quindi possono essere considerati come un riferimento, seppur non preciso, dei valori che ci si attende.

Dai valori misurati per il materiale nuovo in configurazione flat, in entrambe le direzioni di crescita, si evince un elevato scostamento dai valori dichiarati nella scheda tecnica.

I dati ottenuti per la configurazione flat, per provini con orientazione XY (in figura 4.19), mostrano come i valori di HDT tendano ad aumentare man mano che si passa dal materiale nuovo (58,3°C) al materiale esposto al caldo umido (69,2°C), per arrivare al massimo valore per l'esposizione ai cicli termici (70,7°C). Questa evidenza denota un miglioramento del comportamento a flessione sotto carico costante, quando il materiale è sottoposto a condizioni progressivamente più severe.

Un'analoga progressione è riscontrabile nella medesima configurazione strumentale, ma per l'orientazione di crescita ZX (figura 4.20). In questo caso i valori appaiono più elevati rispetto ai corrispettivi osservati per l'orientazione XY. Inoltre, se nel caso precedente i valori misurati dopo i condizionamenti risultavano molto vicini tra loro, in questo caso il valore acquisito dopo l'esposizione ai cicli termici risulta molto più alto (96,7°C) rispetto al condizionamento al caldo umido (83,1°C).

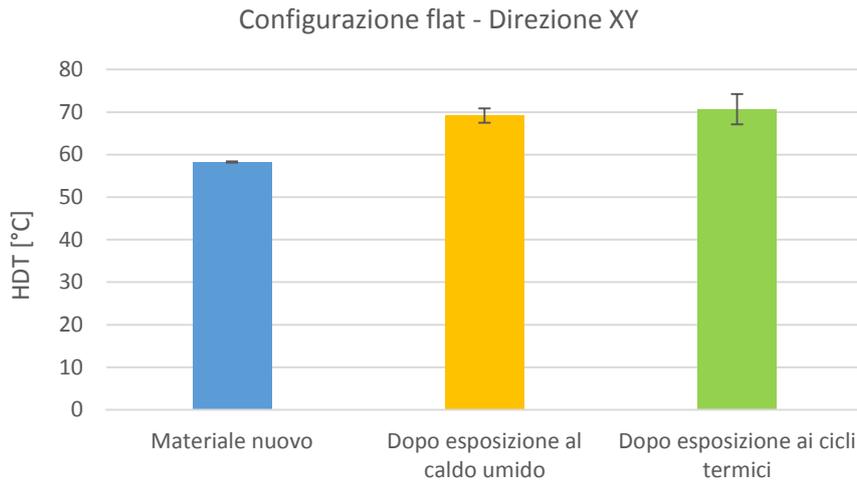


Figura 4.19: Istogramma dei valori di HDT, prima e dopo condizionamento, in configurazione flat, dell'HP 3D HR PA12, orientazione XY.

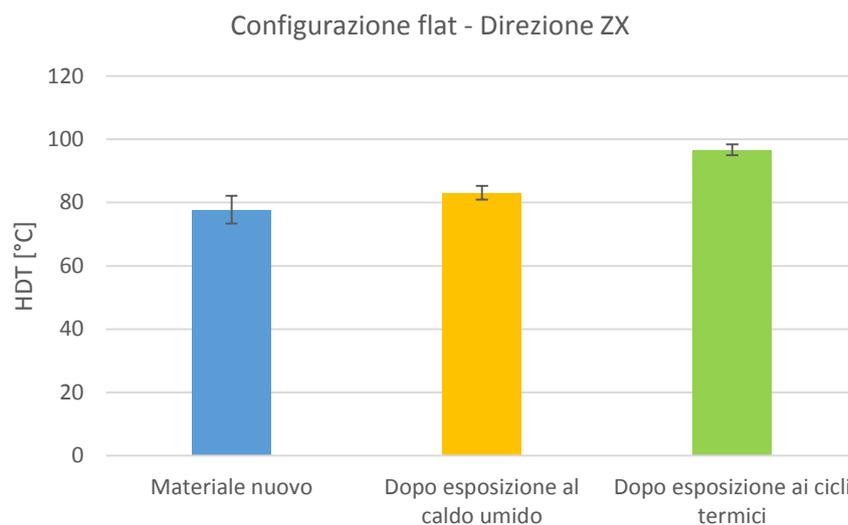


Figura 4.20: Istogramma dei valori di HDT, prima e dopo condizionamento, in configurazione flat, dell'HP 3D HR PA12, orientazione ZX.

Nella configurazione edge, si riscontra una progressione dei valori di HDT misurati simile a quella precedentemente osservata nella sola direzione XY (figura 4.21); infatti, si passa da un valore del materiale nuovo pari a 79,0°C, ad un valore di 96,5°C per l'esposizione al caldo umido, ed infine un valore di 100,1°C, nel caso dell'esposizione ai cicli termici.

L'unico caso in cui si riscontra una differenza rispetto al trend precedentemente osservato, è legato al confronto dell'HDT del materiale nuovo e dopo i due condizionamenti considerati, quando la misura è condotta in configurazione edge, per l'orientazione ZX (valori in figura 4.22).

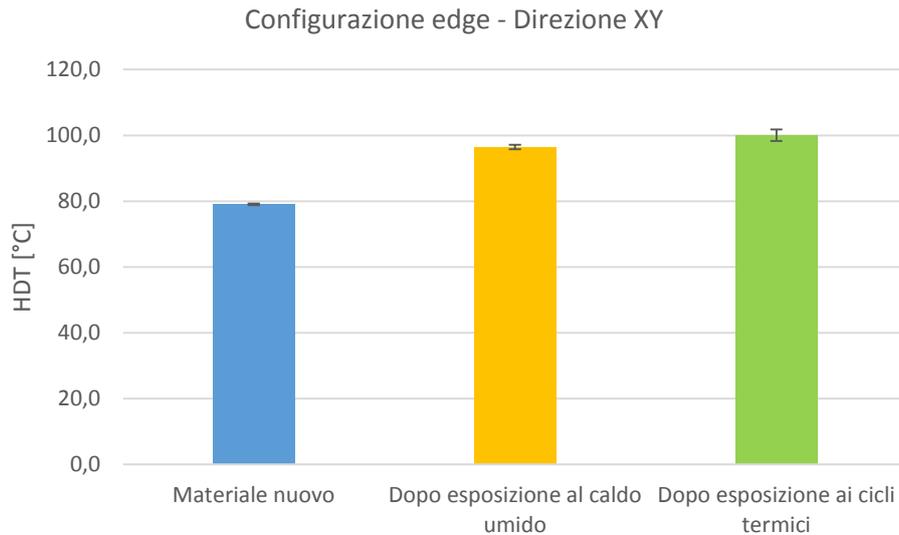


Figura 4.21: Istogramma dei valori di HDT, prima e dopo condizionamento, in configurazione edge, dell'HP 3D HR PA12, orientazione XY.

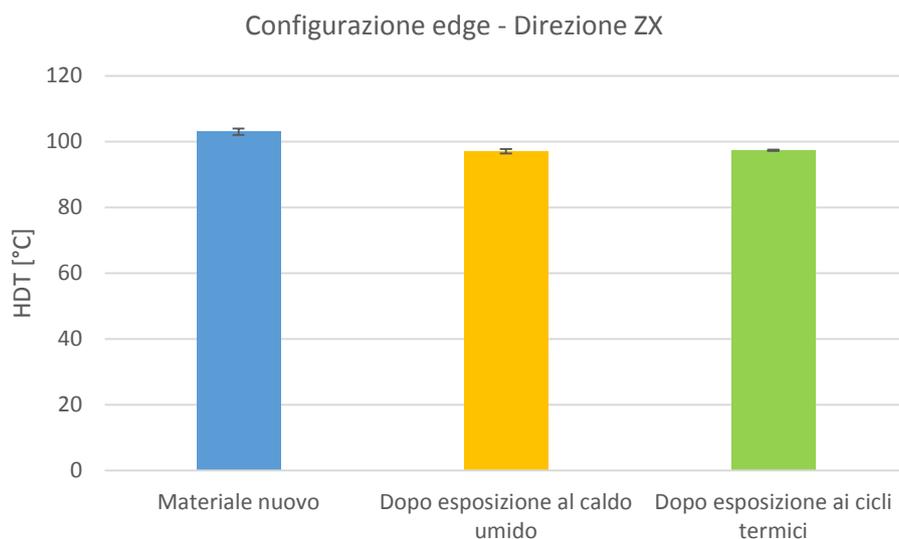


Figura 4.22: Istogramma dei valori di HDT, prima e dopo condizionamento, in configurazione edge, dell'HP 3D HR PA12, orientazione ZX.

In questo caso è stato misurato un valore di HDT di 103°C per il materiale nuovo, e per entrambi i condizionamenti considerati, un valore solo leggermente superiore ai 97°C. Nel caso della configurazione edge i valori di HDT osservati sono costantemente più elevati dei corrispettivi in configurazione flat, a parità di orientazione.

In generale, si può affermare che i due tipi di condizionamento, al caldo umido e ai cicli termici, abbiano un effetto migliorativo del parametro HDT, con la sola eccezione dell'orientazione di crescita ZX, nella configurazione edge, che evidenzia un'identica diminuzione per entrambi i condizionamenti, rispetto al materiale tal quale. Per entrambe le configurazioni si è evidenziato come i valori misurati per le orientazioni ZX fossero sempre superiori ai corrispettivi della orientazione XY. Infine, si osserva che i dati presentano una dispersione non comune per questo genere di misure, che tendenzialmente

riportano valori entro intervalli molto ristretti di errore. Si è ipotizzato che la dispersione possa essere imputabile alla presenza di porosità, come già osservato in relazione ai test di impatto.

4.3.4 Analisi delle superfici di frattura

A seguito delle prove di trazione statiche sul materiale tal quale, sono state acquisite delle immagini allo stereo microscopio delle superfici di frattura per le due orientazioni. Questa osservazione non consente di ottenere informazioni precise sul meccanismo di rottura, ma permette di evidenziare alcune peculiarità macroscopiche. In figura 4.23 sono riportate due immagini acquisite delle superfici di frattura dei provini sottoposti a trazione statica.

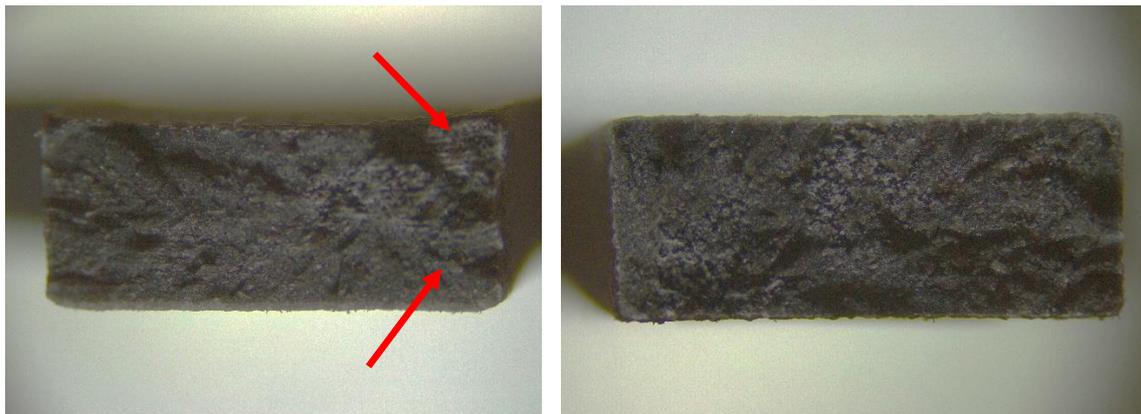


Figura 4.23: Superfici di frattura di provini ISO 527/1a sottoposti a trazione statica di HP 3D HR PA12 non condizionato, nelle orientazioni XY (a sinistra) e ZX (a destra).

Nell'immagine a sinistra è mostrata la superficie di frattura di un provino ISO 527/1A, cresciuto secondo l'orientazione XY, di materiale non condizionato, sottoposto a trazione statica a temperatura ambiente. Si può osservare come la superficie presenti delle striature bianche, parallele alla larghezza del provino, come evidenziato dalle frecce rosse. In questa direzione di crescita, gli strati che compongono il manufatto sono orientati parallelamente alla larghezza della sezione. Pertanto è lecito dedurre che queste striature orizzontali rappresentino una traccia visibile della stratificazione del manufatto. Infatti, se si osserva l'immagine della superficie di frattura del provino ZX (figura 4.23 – a destra), queste striature non appaiono visibili. Infatti, nei provini orientati lungo ZX, gli strati di sinterizzazione si dispongono perpendicolarmente all'asse del provino e quindi parallelamente alla superficie di frattura.

Si evidenzia inoltre un effetto di curvatura del bordo superiore, nel caso del provino orientato lungo XY. Questo difetto, presente nei componenti stampati mediante MJF, si colloca sulla superficie dei manufatti, dunque in corrispondenza dell'ultima stampata. La presenza di questo effetto di curvatura è legata sia agli effetti di ritiro volumetrico durante la solidificazione, sia ad effetti di formazione di un menisco di polvere fusa lungo i bordi dello strato, durante la deposizione dell'agente di fusione. Questo effetto è legato ai tensioattivi presenti nell'agente di fusione e in quello di dettaglio, che hanno lo scopo di migliorarne la bagnabilità con la polvere (Mele et al., 2019). L'effetto di curvatura, infatti, non si osserva nella superficie di frattura del provino orientato lungo ZX. In questo caso infatti, la superficie incurvata si colloca sullo spessore dell'estremità dell'ultima testa di afferraggio stampata.

A margine delle prove di impatto Izod, sono state acquisite delle immagini FESEM delle superfici di frattura, per trarre delle informazioni sulla struttura e avanzare delle ipotesi sul meccanismo di rottura dei provini.

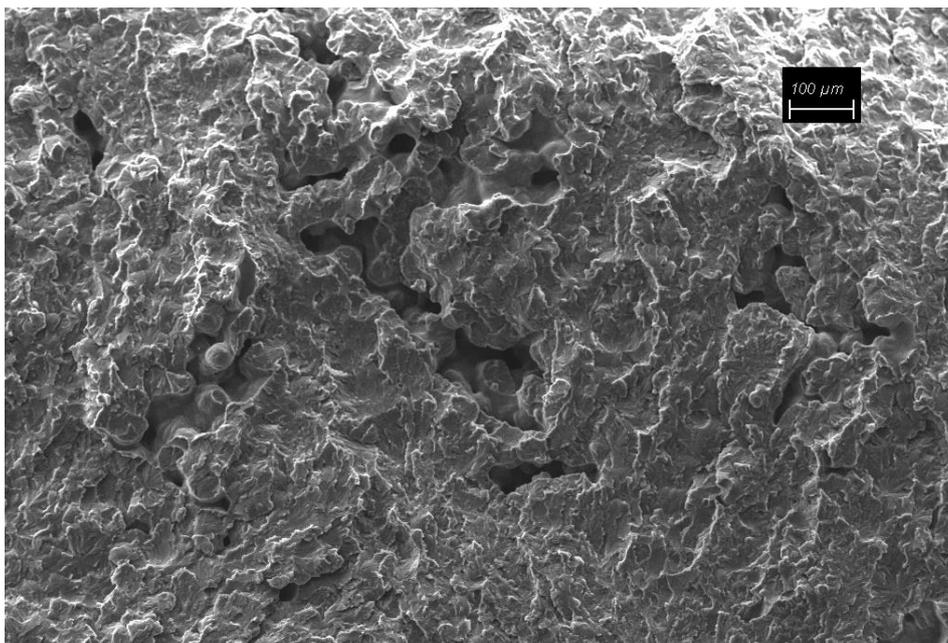


Figura 4.24: Immagine FESEM di un provino di HP 3D HR PA12 non condizionato, con orientazione ZX, sottoposto ad impatto Izod, acquisita ad un ingrandimento di 250x.

In figura 4.24 è mostrato un provino ISO 180 sottoposto ad impatto Izod, cresciuto con orientazione ZX, di materiale non condizionato. L'immagine è stata acquisita ad un ingrandimento di 500x. In questa micrografia appare evidente la porosità interna alla struttura, indicata nelle precedenti caratterizzazioni come responsabile della dispersione sui dati di energia di impatto e di HDT. Inoltre, all'interno delle porosità, si possono osservare delle particelle, riconducibili alla polvere parzialmente sinterizzata, rimasta intrappolata all'interno della struttura.

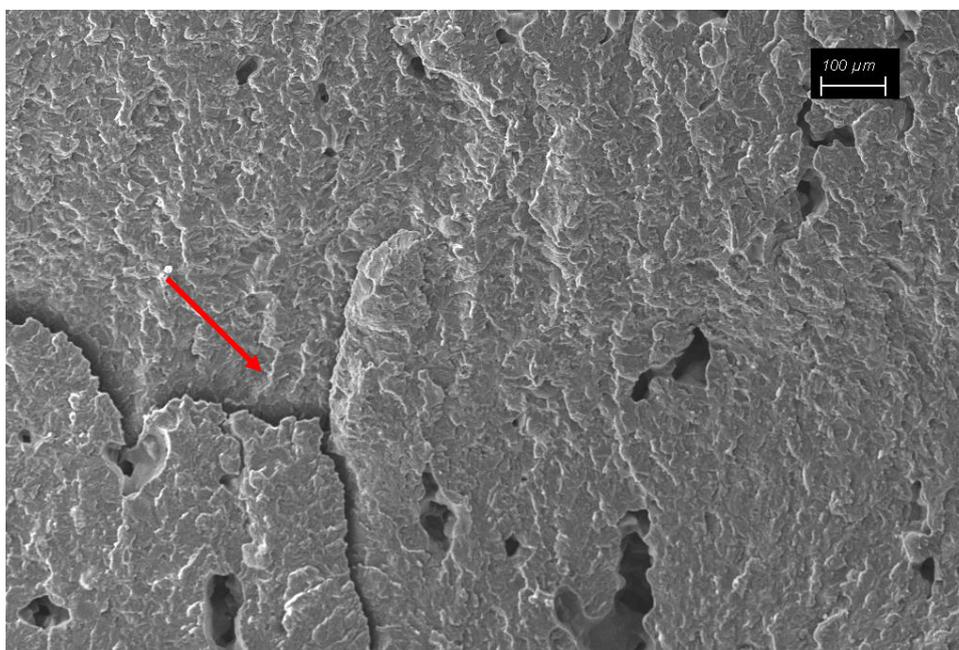


Figura 4.25: Immagine FESEM di un provino di HP 3D HR PA12 non condizionato, con orientazione XY, sottoposto ad impatto Izod alla temperatura di -30°C, acquisita ad un ingrandimento di 250x.

In figura 4.25 è mostrata un'immagine FESEM, acquisita ad un ingrandimento di 250x, di un provino ISO 180 di materiale tal quale, con orientazione XY, sottoposto ad impatto Izod alla temperatura di -

30°C. In questo caso si può osservare la tipica stratificazione visibile nella sezione dei provini con orientazione XY, in questo caso disposta in verticale nell'immagine. Si può osservare la presenza di una cricca deviata, di cui solo una parte è riconducibile ad un meccanismo di rottura fragile. La deviazione della sua propagazione potrebbe essere legata alla presenza di una delle interfacce tra gli strati.

4.4. Qualificazione dei componenti per autovetture

In questa sezione verranno illustrati i risultati dei test condotti sui componenti stampati mediante MJF. Verranno illustrati dapprima gli esiti dei test sui componenti liberi, ovvero il test di invecchiamento alla luce artificiale e il test di resistenza ai fluidi. Successivamente sarà presentato il test di impatto a freddo, eseguito sul pannello al quale è fissato il componente da testare. Infine verranno illustrati gli esiti dei test ambientali effettuati sui pannelli attrezzati, montati sulle scocche.

4.4.1 Test di invecchiamento alla luce artificiale

Il test di invecchiamento alla luce artificiale, eseguito sull'alloggiamento per paletta libero, ha permesso di stabilire il livello di alterazione estetica del componente, in seguito all'esposizione prolungata alla radiazione luminosa nello spettro del visibile e del vicino UV. L'effetto estetico può essere valutato già visivamente, ma per determinare in maniera univoca le differenze estetiche tra il campione di riferimento (non irraggiato) ed il campione da testare, è stato misurato e calcolato il parametro colorimetrico ΔE_{ab}^* . Questo parametro stabilisce, secondo gli standard colorimetrici internazionali CIE, la differenza di colore tra due superfici. Il ΔE_{ab}^* è stato calcolato mediante i parametri colorimetrici misurati sperimentalmente a^* , b^* , L^* , in accordo con l'equazione 3.5. La metodologia sperimentale è descritta nella sezione 3.6.1. Sono stati effettuati quattro test di invecchiamento alla luce su altrettanti campioni ricavati da un porta-paletta. Ogni campione ha subito un irraggiamento complessivo differente. Un quinto campione non irraggiato è stato utilizzato come riferimento per il calcolo del ΔE_{ab}^* .

Da un'osservazione preliminare dei campioni sottoposti al test non è emersa una variazione apprezzabile ad occhio nudo del colore. In figura 4.26 sono mostrati i campioni dopo l'esecuzione del test.



Figura 4.26: Campioni sottoposti al test dell'invecchiamento alla luce artificiale.

Dalle misure effettuate con lo spettrofotometro X-Rite, sono stati ricavati i valori di ΔE_{ab}^* . Di seguito sono riportati i risultati del test di invecchiamento alla luce sui campioni irraggiati (figura 4.27).

Tabella 4.11: Valori dei parametri colorimetrici misurati su campioni esposti a diversi livelli di irraggiamento

Livello di irraggiamento	L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE_{ab}^*
Non irraggiato (riferimento)	25,38	0,13	-0,39	-	-	-	-
225 kJ	23,55	0,21	-0,14	-1,83	0,08	0,25	1,85
601 kJ	25,46	0,22	-0,15	0,08	0,09	0,24	0,27
900 kJ	24,23	0,18	-0,24	-1,14	0,05	0,15	1,15
1240 kJ	24,36	0,23	-0,22	-1,02	0,11	0,17	1,04

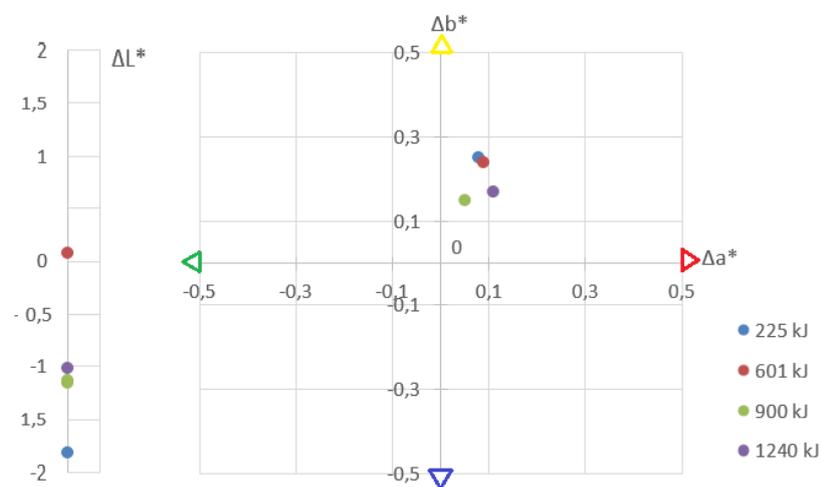


Figura 4.27: Variazioni delle coordinate colorimetriche dei campioni invecchiati alla luce rispetto al riferimento.

Nei test di invecchiamento alla luce, il calcolo del parametro ΔE_{ab}^* è sufficiente per stabilire se il componente possa passare il test. In particolare, deve risultare $\Delta E_{ab}^* \leq 3$. Inoltre, è sufficiente che la condizione appena indicata per il ΔE_{ab}^* venga rispettata dal solo campione esposto a 601 kJ. Infatti, questo livello di irraggiamento è raccomandato dalle normative interne di FCA per testare all'invecchiamento alla luce i componenti fissati ai pannelli verticali dell'interno vettura. Come evidenziato dai risultati riportati, il componente ha superato il test, dal momento che il suo valore di ΔE_{ab}^* risulta abbondantemente al di sotto del valore 3. Come ulteriore verifica della risposta del componente all'invecchiamento alla luce, sono stati testati anche dei campioni a livelli di irraggiamento superiori (900 e 1240 kJ). Anche per questi campioni il ΔE_{ab}^* risulta inferiore a 3, quindi il test è stato superato. Pertanto, il componente non solo è in grado di resistere all'esposizione alla luce per la durata raccomandata dalle normative di FCA, ma può addirittura sopportare un'esposizione alla luce di durata decisamente superiore.

4.4.2 Test di resistenza ai fluidi

Il componente porta-paletta in configurazione libera è stato sottoposto a quattro differenti test di esposizione a fluidi di uso comune. Il test permette di stabilire se il componente possa andare incontro ad alterazioni estetiche superficiali a seguito dell'interazione con detersivi o prodotti chimici. I quattro prodotti utilizzati per i test sono l'alcool etilico, l'Armor All®, un detersivo per vetri ed una crema solare. Le procedure adottate per effettuare i test sono state descritte nel paragrafo 3.6.2. Di seguito sono riportati gli esiti dei test svolti.

Tabella 4.12: Esiti dei test di resistenza ai fluidi sul componente porta-paletta.

Fluidi	Esito
Alcool etilico	Negativo
Armor All®	Positivo
Detersivo per vetri	Positivo
Crema solare	Negativo

Il componente ha superato i test di esposizione all'Armor All® e al detersivo per vetri. Non ha passato invece il test di esposizione all'alcool etilico e alla crema solare. L'alcol ha lasciato un vasto alone dalla tinta sbiadita nella regione esposta. Nel caso della crema solare, anche dopo la rimozione del fluido la zona esposta presentava un alone biancastro. In figura 4.28 sono mostrati i componenti sottoposti ai test.



Figura 4.28: Componenti esposti ai test di resistenza ai fluidi.

4.4.3 Test di impatto a freddo

I componenti fissati ai pannelli porta devono essere testati in termini di resistenza all'urto a freddo. Pertanto, per l'esecuzione del test di impatto a freddo, è stato utilizzato il pannello porta attrezzato con il componente porta-paletta. Il test è stato eseguito in base alla normativa SAE J1717 indicata da FCA. La procedura è riportata nel paragrafo 3.6.6.

Il test verifica semplicemente se il componente vada o meno incontro a rottura, a seguito dell'urto a freddo (energia di impatto pari a 3,9 J). In figura 4.29 è mostrato il pannello porta al termine del test.



Figura 4.29: Pannello porta (a sinistra) con dettaglio del componente porta paletta (a destra), dopo l'esecuzione del test di impatto a freddo.

Come si evince dalla figura 4.29, il componente ha resistito all'impatto e non mostra segni di danneggiamento, nonostante il condizionamento a -29°C . Il componente ha dunque superato il test.

Come verifica aggiuntiva della resistenza all'impatto a freddo, altri due componenti sono stati sottoposti al test in configurazione libera e in configurazione di fissaggio ad una piastra di acciaio. Questi ulteriori test non rientrano normalmente nella validazione del componente, che dev'essere effettuata solo in configurazione di fissaggio al pannello.

In figura 4.30 sono mostrati il porta-paletta libero (supportato solo da uno strato di cartone) e vincolato alla piastra di acciaio, dopo il test.



Figura 4.30: Componente porta-paletta in configurazione libera (a sinistra) e vincolato ad una piastra metallica (a destra) dopo il test di impatto a freddo.

Come si può osservare dall'immagine 4.30, il porta-paletta in configurazione libera non ha subito rottura a seguito dell'impatto a freddo. Il porta-paletta vincolato alla piastra metallica, invece, è andato incontro a rottura nei punti interni del bordo superiore.

Indipendentemente da queste ultime indicazioni, ai fini della validazione del componente, la prova di interesse è quella svolta sul componente vincolato al pannello porta, pertanto il test è da considerare affrontato positivamente.

4.4.4 Test ambientali sui componenti in assetto vettura

I componenti devono superare dei test di validazione che, anche in questo caso, riguardano la risposta a condizioni climatiche estreme. Questi test vengono svolti sui componenti in assetto vettura, ovvero vincolati ai rispettivi pannelli, che a loro volta vengono montati sulla scocca dell'autovettura. Questi test sono stati effettuati sia sul pannello porta sul quale è fissato il porta-paletta, sia sul pannello del portellone del bagagliaio, sul quale sono montati i due supporti per led da validare. La procedura sperimentale (illustrata in dettaglio nel paragrafo 3.6.4) prevede una scansione preliminare del pannello, mediante laser scanner, che acquisisce un'immagine utilizzata come riferimento. La scocca viene quindi inserita in cella e condizionata impostando i parametri previsti per il test ambientale. Al termine del periodo di condizionamento, si acquisisce una nuova immagine in 3D del pannello che, tramite un'elaborazione via software (Nikon Focus), viene comparata all'immagine acquisita prima del condizionamento. Il dato che viene acquisito è un report grafico, in cui vengono evidenziati gli scostamenti dimensionali dei punti di interesse dell'oggetto scansionato, nelle tre dimensioni. L'orientazione del sistema di riferimento è indicata nel report grafico. L'immagine in 3D contiene una mappa di colore, associata ai diversi scostamenti dimensionali. I dati acquisiti in questi report permettono di fare delle considerazioni sulle alterazioni subite e stabilire se i componenti abbiano passato il test o meno.

Sono stati acquisiti i report (immagini in 3D) del pannello porta (porta-paletta) e del pannello portellone (supporti per led). Per il pannello del portellone sono state acquisite anche le immagini 3D dei singoli led, destro e sinistro.

Di seguito verranno mostrati i risultati dei tre test ambientali effettuati: invecchiamento al calore, esposizione al caldo umido ed esposizione ai cicli termici.

4.4.4.1 Test di invecchiamento al calore

Il test di invecchiamento al calore non ha evidenziato particolari criticità in entrambi i pannelli. Infatti, da un'ispezione visiva, non sono emerse alterazioni visibili.

Dal confronto delle scansioni in 3D del pannello porta (mostrato in figura 4.31), acquisite prima e dopo il test ambientale, si possono osservare le rilevazioni dimensionali sul porta-paletta. Ad ogni punto dell'immagine in 3D è assegnato un colore associato ad un valore di distorsione, secondo la scala cromatica riportata. Si evidenziano delle ridotte variazioni dimensionali nella metà sinistra del componente, dove si possono notare dei piccoli spostamenti verso l'esterno dei punti indicati (l'asse x è ortogonale all'immagine e i valori negativi indicano gli spostamenti verso l'esterno). Si tratta di distorsioni comunque inferiori ai 2 mm, pertanto non ritenute significative. Non si evidenziano criticità nella metà destra del componente. Il porta-paletta complessivamente non ha subito distorsioni significative, pertanto ha superato il test dell'invecchiamento al calore.

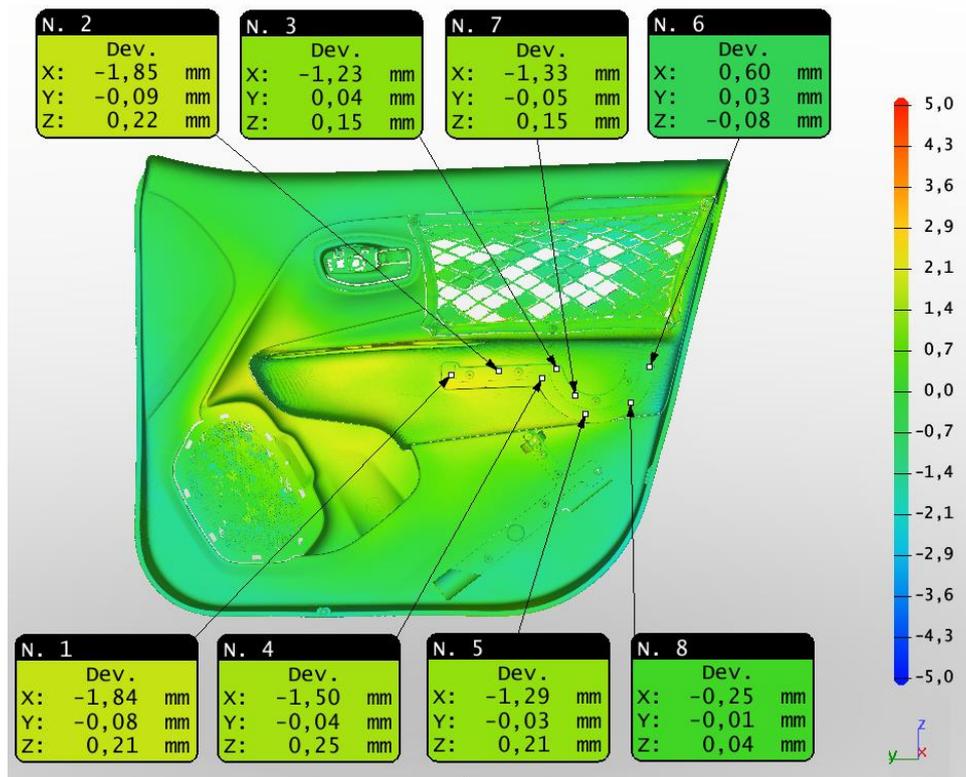


Figura 4.31: Report delle variazioni dimensionali del pannello porta, sottoposto ad invecchiamento al calore.

I supporti per led sottoposti ad invecchiamento al calore, non hanno messo in evidenza particolari criticità in seguito al condizionamento subito. In figura 4.32 è mostrata l'immagine in 3D delle variazioni dimensionali.

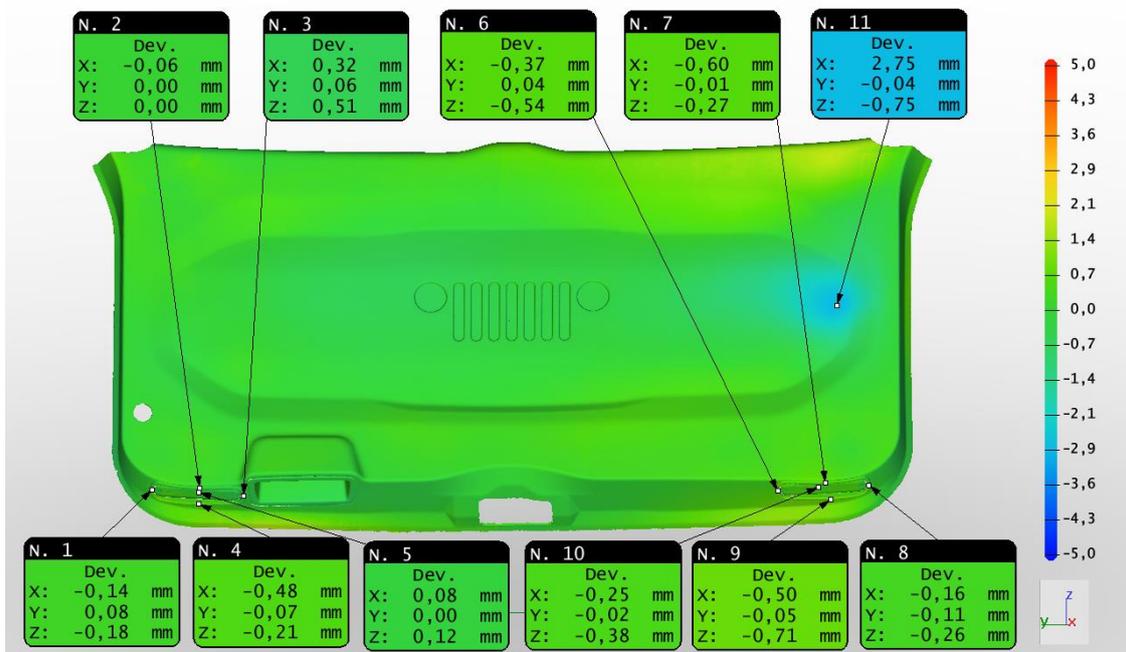


Figura 4.32: Report delle variazioni dimensionali del pannello del portellone, sottoposto ad invecchiamento al calore.

Il led sinistro ha mantenuto pressoché le stesse caratteristiche dimensionali che aveva prima del test ambientale. Il led destro mostra piccole alterazioni solo sulla cornice dell'alloggiamento. Inoltre è stato

messo in evidenza un particolare del pannello, che ha inaspettatamente mostrato una piccola depressione nel lato destro, inferiore ai 3mm.

Per ottenere informazioni più precise sulle variazioni dimensionali e di forma dei supporti per led, sono state acquisite le singole immagini in 3D dei due supporti. In figura 4.33 è mostrato il report del supporto per led sinistro.

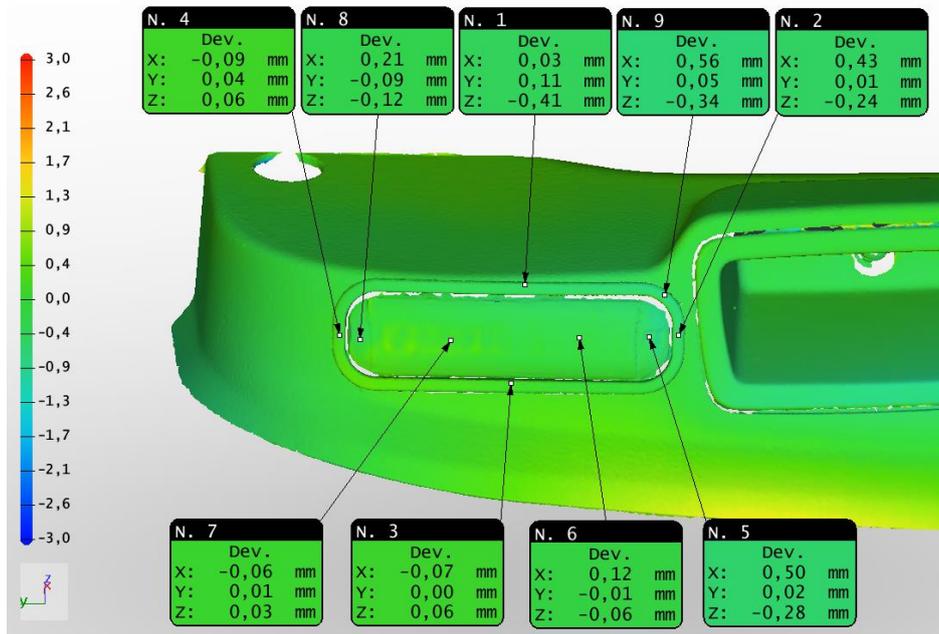


Figura 4.33: Report delle variazioni dimensionali del supporto per led sinistro, sottoposto ad invecchiamento al calore.

Come già emerso dalla scansione complessiva del pannello, non si evidenziano particolari alterazioni dimensionali, avendo le alterazioni più pronunciate, un valore di distorsione rispetto all'asse x intorno ad un valore 0,5 mm, nel lato destro.

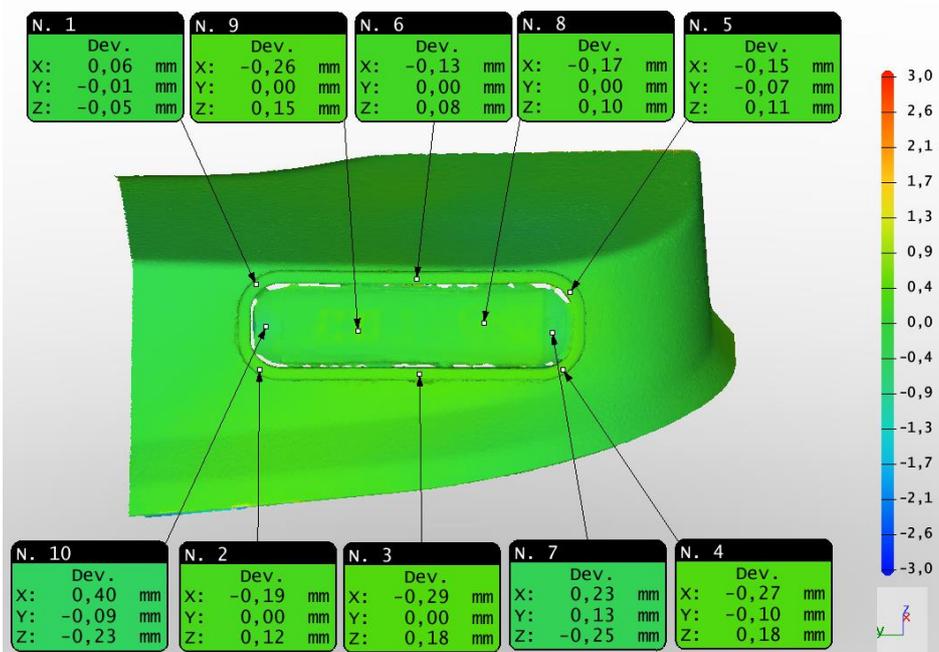


Figura 4.34: Report delle variazioni dimensionali del supporto per led destro, sottoposto ad invecchiamento al calore.

Anche in riferimento all'elaborazione grafica condotta sul supporto per led destro (in figura 4.34), non si evidenziano variazioni dimensionali significative.

Su entrambi i supporti non sono state registrate quindi alterazioni delle dimensioni, ed i componenti apparivano visivamente inalterati. Pertanto, anche i supporti per led hanno superato il test di invecchiamento al calore.

4.4.4.2 Test di esposizione al caldo umido

Nel test di esposizione al caldo umido sono emerse alcune variazioni già apprezzabili visivamente. A titolo di esempio, in figura 4.35 è mostrato il dettaglio della tastiera del pannello porta, bordato di rosso, prima e dopo l'esecuzione del test.



Figura 4.35: Tastiera del pannello porta prima e dopo il test di esposizione al caldo umido.

A livello visivo appare evidente un leggero effetto di rigonfiamento del pannello, infatti la bordatura intorno alla tastiera appare leggermente deviata dopo il test, come evidenziato dalla freccia gialla.

Queste alterazioni sono state evidenziate dall'elaborazione grafica delle immagini in 3D.

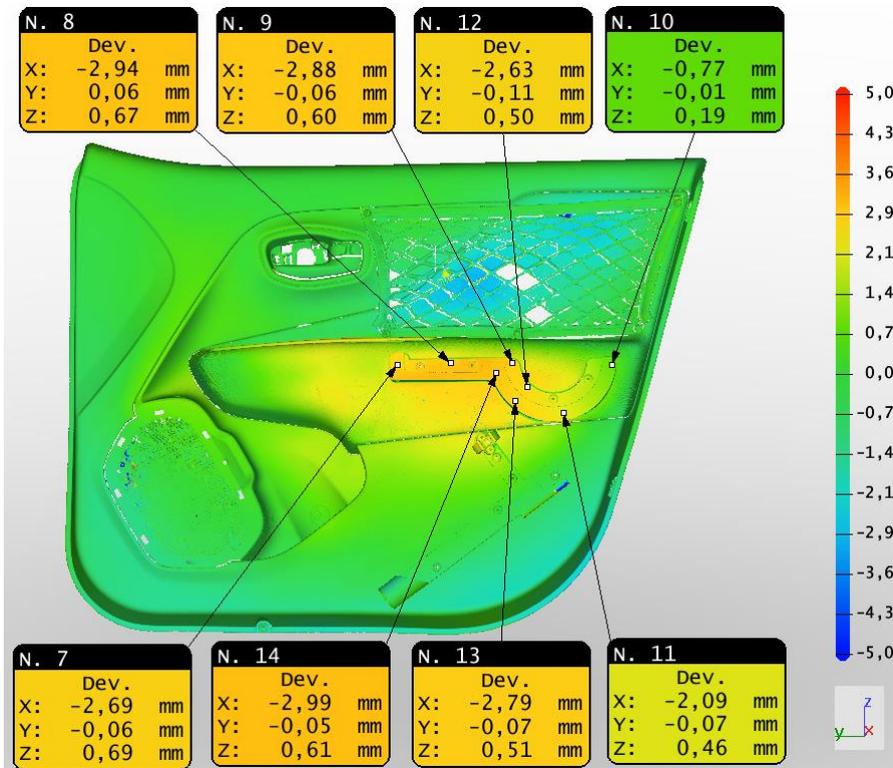


Figura 4.36: Report delle variazioni dimensionali del pannello porta, sottoposto all'esposizione al caldo umido.

Il report grafico del test sul pannello porta in figura 4.36 dimostra come le variazioni dimensionali più accentuate si siano verificate esattamente in corrispondenza del porta-paletta. Il resto del pannello

invece non ha mostrato alterazioni significative. L'area maggiormente affetta da alterazioni è quella in corrispondenza della parte sinistra del porta-paletta, dove sono state registrate delle espansioni leggermente al di sotto dei 3 mm. Nella zona destra invece non si sono riscontrate alterazioni significative.

Alla luce delle alterazioni verificate sul rivestimento del pannello, si è ipotizzato che le distorsioni osservate sul porta-paletta potessero essere conseguenza delle distorsioni intervenute sul rivestimento sottostante. Per escludere che questa deformazione fosse totalmente a carico del porta-paletta è stato effettuato un altro test di esposizione al caldo umido su un porta-paletta vincolato ad una piastra metallica, nelle stesse condizioni di fissaggio con cui è stata montata sul pannello porta. Il fissaggio su una superficie rigida, che non si deforma nelle stesse condizioni ambientali del test, ha permesso di stabilire le deformazioni esclusivamente a carico del componente.

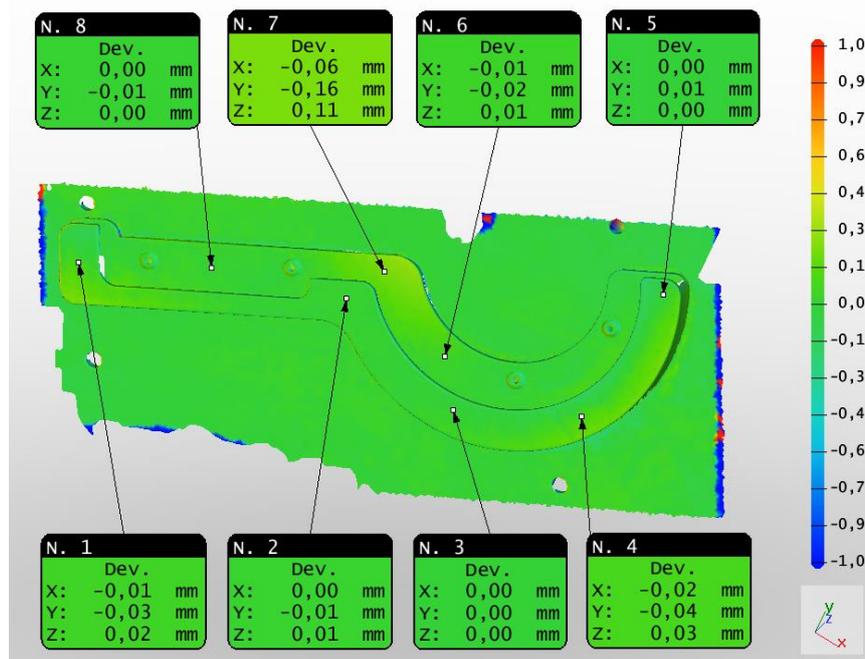


Figura 4.37: Report delle variazioni dimensionali del porta-paletta fissato su piastra metallica, dopo esposizione al caldo umido.

Dal report in figura 4.37 si evince come il componente non abbia subito alcuna variazione dimensionale significativa. Si può dedurre che le variazioni rilevate nell'immagine in 3D del pannello fossero tutte a carico del rivestimento, sul quale il componente era fissato. In ogni caso, le variazioni dimensionali, dovute al leggero rigonfiamento del rivestimento, non compromettono la funzionalità del componente, pertanto si è attribuito al test esito positivo.

Il test effettuato sul portellone del bagagliaio non ha permesso di verificare eventuali variazioni della superficie dei supporti per led a causa di problemi tecnici legati alle superfici riflettenti dei led medesimi. Tuttavia è stata acquisita l'immagine in riferimento alle alterazioni delle cornici degli alloggiamenti per i supporti. Dalla figura 4.38 si può osservare come le cornici non presentino mai variazioni superiori a 0,5 mm. Dalla figura emerge inoltre come il pannello del portellone presenti una regione rigonfiata al centro e rientrata sugli angoli superiori.

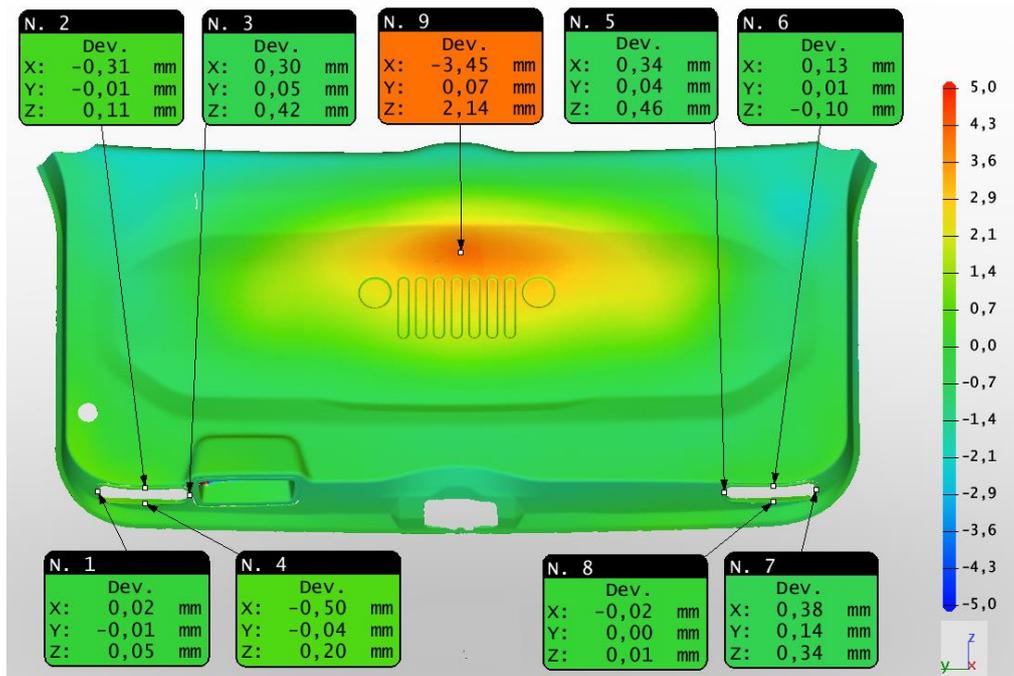


Figura 4.38: Report delle variazioni dimensionali del pannello del portellone, dopo esposizione al caldo umido.

Dall'analisi delle immagini dei singoli alloggiamenti, in figura 4.39, non si osservano variazioni significative delle regioni attorno ai supporti per led.

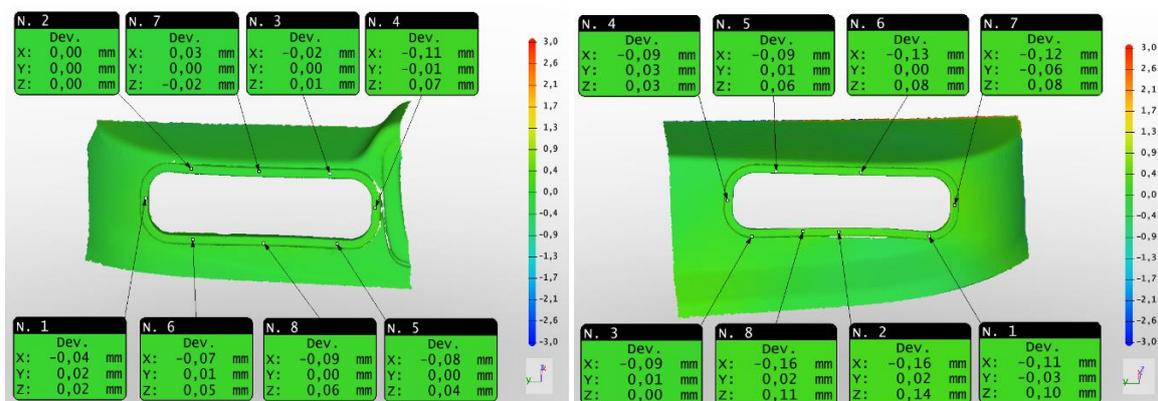


Figura 4.39: Report delle variazioni dimensionali degli alloggiamenti per i supporti led, sinistro (a sinistra) e destro (a destra), dopo esposizione al caldo umido.

Queste acquisizioni permettono di ipotizzare che i supporti non dovrebbero aver subito importanti variazioni dimensionali. Visivamente i due supporti non hanno mostrato alterazioni. Tuttavia, non essendoci un'evidenza sperimentale, il test è da considerarsi non esaustivo.

4.4.4.3 Test di esposizione ai cicli termici

L'ultimo test ambientale effettuato è stato l'esposizione ai cicli termici. Anche questo test non ha evidenziato alterazioni dimensionali visibili ad occhio nudo.

Per quanto riguarda il pannello porta, dal report in figura 4.40, appare evidente come i punti maggiormente interessati dalle variazioni dimensionali siano quelli nella zona in cui è collocato il porta-paletta.

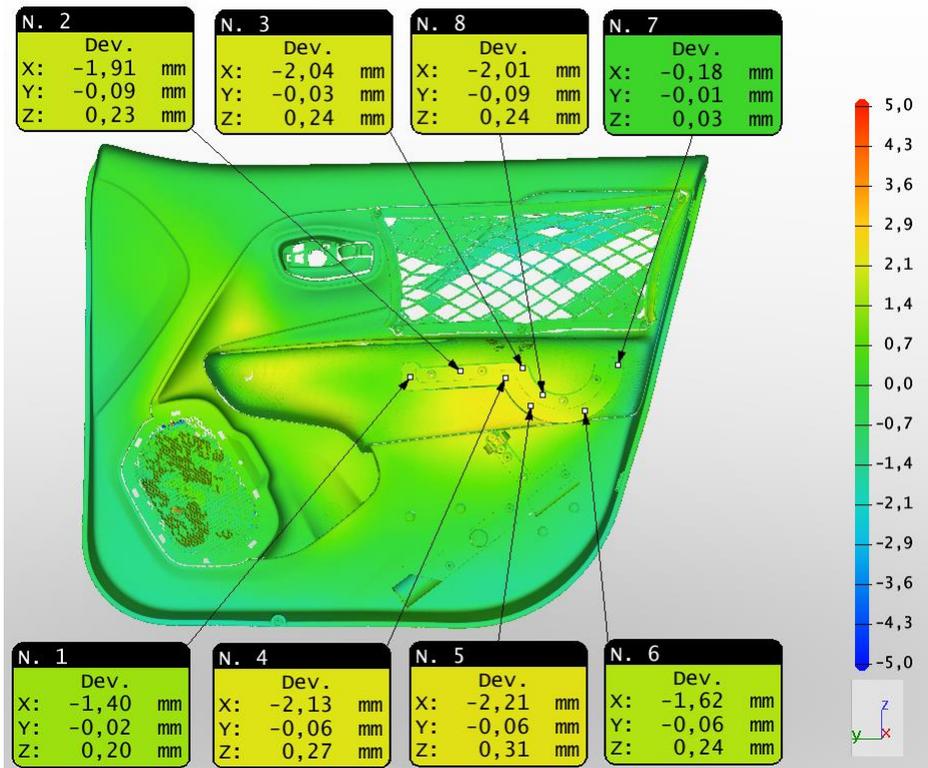


Figura 4.40: Report delle variazioni dimensionali del pannello porta, dopo l'esposizione ai cicli termici.

Si tratta di alterazioni che superano di poco i 2 mm e si concentrano principalmente nella regione centrale del pannello. Questi rilievi non sono indicativi di alterazioni che possono compromettere la funzionalità del componente. Inoltre, alla luce di quanto verificato nel test di esposizione al caldo umido, questa piccola deformazione potrebbe essere attribuibile alla deformazione del pannello sottostante. Pertanto, si può ritenere che il porta-paletta abbia superato il test di esposizione ai cicli termici.

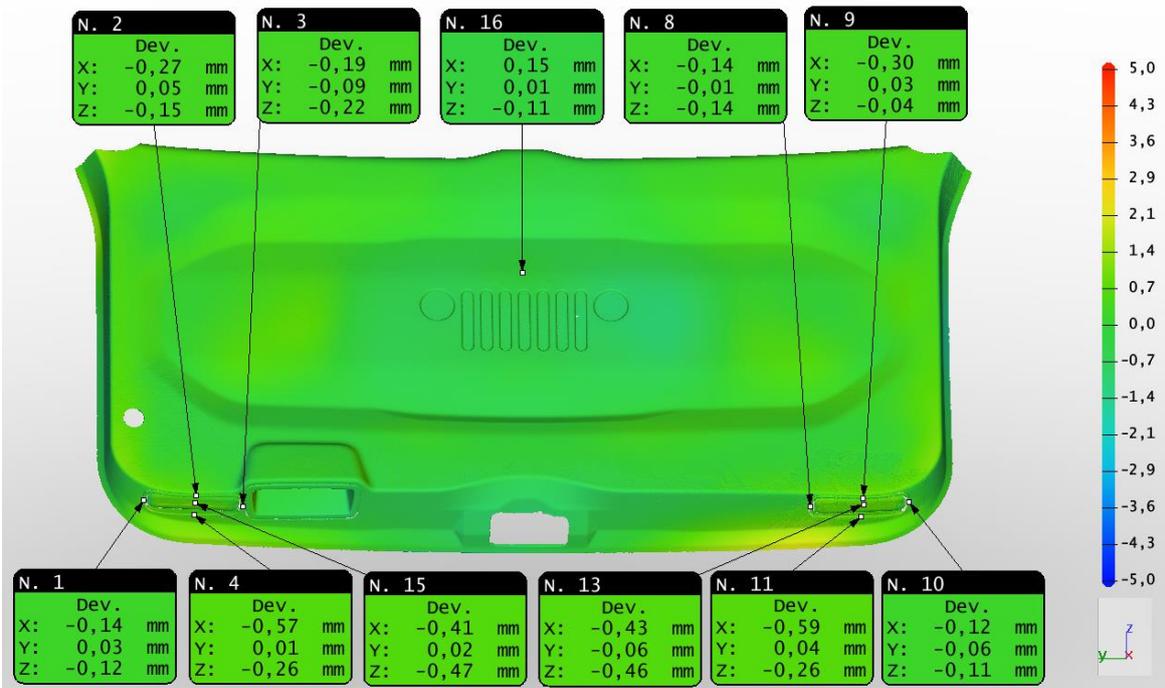


Figura 4.41: Report delle variazioni dimensionali del pannello del portellone, dopo esposizione ai cicli termici.

Nel caso del pannello del portellone, dal report in figura 4.41, non si evidenziano variazioni significative delle dimensioni.

Analogamente, dai report dei singoli supporti non si evidenziano particolari variazioni.

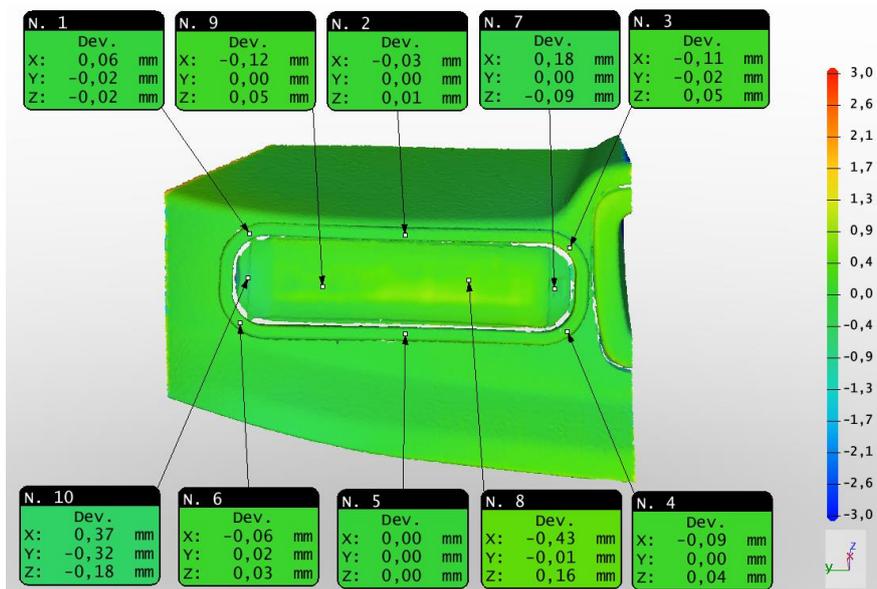


Figura 4.42: Report delle variazioni dimensionali del supporto per led sinistro, sottoposto ai cicli termici.

Infatti, con riferimento alla figura 4.43, si nota come le variazioni riportate restino al di sotto di 0,5 mm.

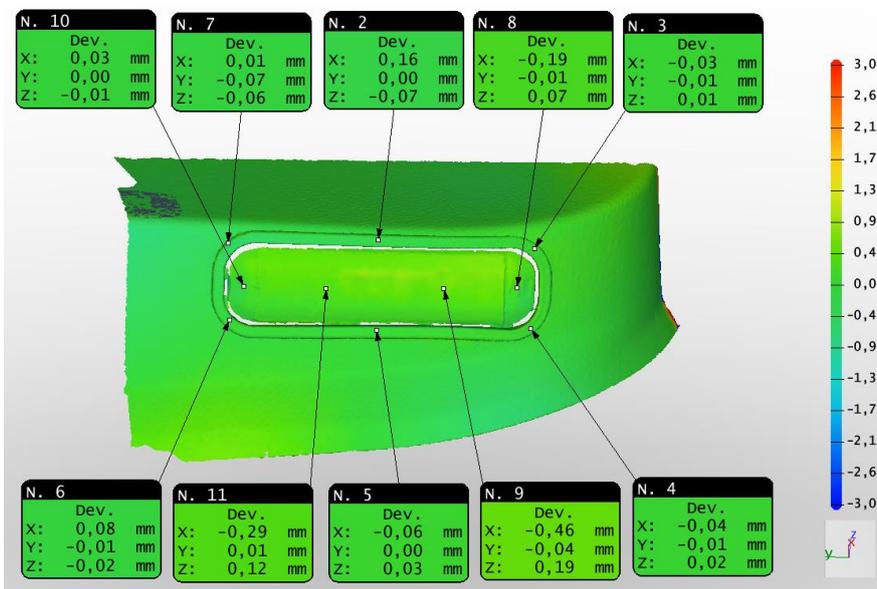


Figura 4.43: Report delle variazioni dimensionali del supporto per led destro, sottoposto ai cicli termici.

Analogamente, non si osservano variazioni apprezzabili nel caso del supporto per led destro (in figura 4.43). Poiché non si sono rilevate alterazioni nei supporti per led a seguito dell'esposizione ai cicli termici si può concludere che entrambi i componenti abbiano superato il test di validazione.

5. Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi è stata studiata l'efficacia di una nuova tecnologia additiva sviluppata da HP, denominata *Multi jet fusion*, per un'applicazione industriale. La scelta del processo *Multi jet fusion* è legata alle potenzialità di questa tecnologia, che garantisce una velocità di produzione potenzialmente superiore di dieci volte rispetto alla Selective Laser Sintering, tecnologia additiva da cui discende. Inoltre, la *Multi jet fusion* permette l'uso di elevate percentuali di polvere riciclata nel processo, garantendo comunque buone prestazioni.

Lo studio effettuato ha avuto inizio con la caratterizzazione del materiale impiegato nel processo di messa in forma. L'unico materiale disponibile per le diverse configurazioni di stampa richieste dall'applicazione è l'HP 3D HR PA12, una polvere di poliammide 12 che consente un elevato riutilizzo. Inoltre, sono stati caratterizzati gli agenti liquidi alla base del processo MJF.

I risultati ottenuti dalle caratterizzazioni morfologiche e dimensionali del materiale vergine hanno evidenziato come l'HP 3D HR PA12 sia una polvere dalla forma molto irregolare, riconducibile ad una morfologia *potato shaped*. La dimensione media dei grani di polvere è risultata pari a 60,11 μm . Questo dato è perfettamente in linea con il valore da scheda tecnica dichiarato da HP. Si è evidenziato inoltre come questa polvere presentasse un ampio intervallo dimensionale.

Le proprietà di scorrevolezza e di compattazione sono risultate discrete, ma non eccellenti; infatti, il test di flowability ha evidenziato come le polveri non essiccate non riuscissero a superare il test di Hall, ma solo il test di Carney, che è meno restrittivo. Tuttavia, le polveri essiccate in stufa hanno superato direttamente il test di Hall, evidenziando quindi la possibilità di condizionare il materiale per migliorarne il comportamento.

Il tap test ha permesso di determinare la densità apparente della polvere e quella finale del test, e ha evidenziato come questi due parametri restassero all'incirca uguali sia nelle polveri tal quali, che essiccate in stufa (rispettivamente pari a 0,4 g/cm^3 e 0,5 g/cm^3). Infatti, il rapporto di Hausner e dell'indice di comprimibilità presentavano valori molto vicini, che portavano a stimare la scorrevolezza come discreta, in entrambi i casi. Questo dato, se da un lato indica delle proprietà di scorrimento non eccezionali, dall'altro risulta positivo nell'ottica del processo, perché evidenzia come l'umidità abbia effetti limitati sulle proprietà di scorrimento delle polveri. Pertanto, il processo di stampa MJF alimentato con PA12 non prevede di particolari accorgimenti per la conservazione delle polveri.

La calorimetria differenziale a scansione ha permesso di evidenziare la presenza di una fase cristallina α , di stimare le temperature di fusione (170,71°C) e di cristallizzazione (148,31°C), la percentuale di fase cristallina del polimero (pari a 18,28%) e infine di individuare l'ampiezza della finestra di processo in cui collocare la temperatura di building.

L'analisi termogravimetrica ha permesso di verificare la totale assenza di fasi secondarie inorganiche nella polvere, ed ha fornito indicazioni sulle temperature a cui si verificano i fenomeni degradativi della PA12, pari a 382°C.

Lo studio della tecnologia di stampa si è poi focalizzato sui due agenti liquidi, detti *agente di fusione* e *agente di dettaglio*. Il primo ha il ruolo di facilitare la fusione delle polveri, il secondo di contrastarla lungo i bordi dello strato fuso.

Nell'ambito dello studio sugli agenti liquidi, l'analisi termogravimetrica è stata ripetuta in ambiente inerte sull'agente di fusione, allo scopo di quantificarne il contenuto di carbon black, che è risultato pari al 7,5% in peso, valore in linea con la quantità indicata nelle schede di sicurezza del prodotto.

Dal punto di vista della composizione dell'agente di fusione e di dettaglio, è stata confermata la presenza di tensioattivi che permettono una migliore bagnabilità della polvere. In particolare, il soluto, presente in maggior concentrazione nell'agente di fusione, è il 2-pirrolidone. Questo composto organico presenta uno spettro di assorbimento IR con due soli picchi intensi. Pertanto, il suo assorbimento della radiazione IR della lampada, usata nel processo, sarà limitato, soprattutto quando presente in quantità ridotta nell'agente di dettaglio. Dunque è giustificata la sua presenza nel processo MJF, dal momento che non ostacola l'azione dell'agente di dettaglio.

Dopo aver validato il processo di stampa, si è proceduto con la caratterizzazione meccanica dei provini stampati secondo le orientazioni di crescita XY e ZX. I test sono stati ripetuti dopo trattamenti di condizionamento al calore, al caldo umido ed a cicli termici.

Sono stati effettuati dei test di trazione statica a temperatura ambiente; test di impatto Izod a temperatura ambiente e a -30°C sui provini di materiale non condizionato e test di HDT. I valori di sforzo massimo a trazione, di modulo elastico e di allungamento a rottura ottenuti mediante prove di trazione sono risultati leggermente inferiori rispetto al valore dichiarato dal produttore del materiale. Anche i valori di HDT sono risultati più bassi di quelli dichiarati.

Nel caso delle prove di impatto Izod effettuate a -30°C, sul materiale non condizionato, è stata evidenziata una diminuzione rispetto ai valori di energia di frattura ottenuti a temperatura ambiente, dovuta all'infragilimento del materiale alle basse temperature.

Le caratteristiche meccaniche del materiale non condizionato sono state confrontate con quelle dei provini sottoposti ai tre tipi di condizionamento al fine di verificare l'insorgere di fenomeni di degradazione. Rispetto al materiale non condizionato, è emerso che l'invecchiamento al calore ha l'effetto di irrigidire il materiale, con conseguente aumento del modulo elastico e dello sforzo massimo a trazione, accompagnati da una diminuzione dell'allungamento a rottura, e di causare la riduzione dell'energia di impatto Izod. Questo effetto dell'invecchiamento al calore è apparso evidente in entrambe le orientazioni di crescita.

L'esposizione al caldo umido invece ha comportato la diminuzione dello sforzo massimo a trazione e del modulo per entrambe le orientazioni. Questo peggioramento delle caratteristiche meccaniche è il più marcato tra quelli derivanti dai tre tipi di condizionamento. Tuttavia, l'esposizione al caldo umido ha causato un aumento dell'allungamento a rottura per i provini con orientazione ZX, i quali hanno mostrato solo una lieve diminuzione dell'energia di impatto Izod. Al contrario, per i provini con orientazione XY si è osservata una diminuzione dell'allungamento a rottura e un leggero aumento dell'energia di impatto Izod. I valori di HDT sono aumentati sensibilmente per entrambe le orientazioni nella configurazione flat e per la orientazione XY in configurazione edge. Solo per l'orientazione ZX in configurazione edge il valore dell'HDT è diminuito.

L'esposizione ai cicli termici non ha avuto effetti sullo sforzo massimo a trazione per entrambe le orientazioni. I risultati sperimentali hanno evidenziato solo una leggera diminuzione del modulo elastico e dell'allungamento a rottura per le due orientazioni di crescita. Dal punto di vista della resilienza ad impatto Izod, questo condizionamento non ha avuto un effetto significativo per nessuna delle due orientazioni. Al contrario, i valori di HDT registrati in questo caso, sono risultati i più alti in assoluto, con l'eccezione della direzione ZX in configurazione edge, per la quale il valore di HDT è diminuito assumendo lo stesso valore osservato a seguito dell'esposizione al caldo umido.

Nelle prove condotte è sovente emersa una non trascurabile dispersione dei risultati. Si è ipotizzato che questa dispersione sia da attribuire alla presenza di porosità non uniformemente distribuita nei provini stampati. La presenza di porosità interne alla struttura è stata confermata dall'osservazione delle superfici di frattura dei provini sottoposti ad impatto Izod, mediante immagini FESEM.

Da immagini dei provini di orientazione XY è stato possibile osservare la stratificazione delle polveri riconducibile al processo. Inoltre si è evidenziata la curvatura concava della superficie superiore dei provini di orientazione XY, legata ad effetti di capillarità delle polveri fuse.

La verifica sperimentale delle proprietà meccaniche, in relazione alla risposta ad ambienti estremi è finalizzata all'applicazione, in ambito automotive, che si è scelta per testare le prestazioni di questa tecnica additiva.

Infatti, sono stati stampati due tipi di componenti allo stadio prototipale, in produzione su un limitato numero di vetture di una serie speciale: un alloggiamento per paletta segnaletica e una coppia di supporti per led. L'ultimo stadio di verifica delle prestazioni della tecnica MJF è stata dunque la qualificazione di questi componenti, che rappresenta un passaggio obbligato per poterli produrre in serie. I test di qualificazione condotti si basano su normative interne seguite da FCA.

Sono stati effettuati vari test di qualificazione sul singolo componente stampato (in configurazione libera), sul componente assemblato con il supporto a cui sarà destinato ed infine sul componente assemblato alla scocca di una autovettura.

Il test di invecchiamento alla luce artificiale è stato condotto sul componente porta-paletta in configurazione libera, di cui è stata valutata la variazione del colore mediante una misura del parametro ΔE_{ab}^* . Il test è stato superato sia al livello di irraggiamento stabilito dalle normative seguite, sia a livelli di esposizione superiori.

Il secondo test effettuato sul porta-paletta, in configurazione libera, è stato la valutazione dell'alterazione estetica della superficie a seguito dell'esposizione a quattro fluidi differenti: alcol etilico, Armor All®, un detergente per vetri e una crema solare. Il componente ha superato il test di esposizione all'Armor All® ed al detergente, mentre i test di esposizione all'alcol e alla crema solare hanno fornito esiti negativi.

Un test di impatto a freddo è stato effettuato su un pannello allestito con il porta-paletta, fornendo esiti positivi.

Infine sono stati effettuati tre test ambientali sui pannelli, allestiti con i rispettivi componenti, montati sulle scocche della vettura. E' stata presa in considerazione la stabilità dimensionale, verificata mediante scanner 3D. I tre tipi di condizionamento sono stati i medesimi utilizzati per verificare eventuali decadimenti delle proprietà meccaniche del materiale: invecchiamento al calore, esposizione al caldo umido ed esposizione ai cicli termici. I due componenti hanno superato tutti i test ambientali.

In conclusione, i prototipi dei componenti hanno superato i test di qualificazione, seppur con alcune criticità emerse durante la prova di esposizione ai fluidi. In generale, la tecnica MJF si è dimostrata affidabile sotto il profilo tecnologico e può essere presa in considerazione per la progettazione di componenti per piccole serie, soprattutto in ragione della maggior velocità di produzione, se confrontata con quella della maggior parte delle altre tecnologie additive.

Ciò nonostante, dei due componenti testati, sulla base di una valutazione economica, si è deciso di continuare a produrre mediante MJF solo il supporto per led, mentre il componente porta-paletta verrà prodotto mediante stampaggio a iniezione. Questa scelta è legata alle maggiori dimensioni del componente, che, se realizzato mediante MJF, richiederebbe tempi di produzione più lunghi.

Al netto dei vantaggi che questa tecnologia presenta, resta una forte limitazione nel suo impiego, principalmente legata alla ridotta scelta dei materiali. Al momento, infatti, è possibile scegliere tra due sole poliammidi. Tuttavia, alcuni produttori hanno cominciato a manifestare interesse per questa tecnologia e a sviluppare nuovi materiali ottimizzati per il processo MJF. In prospettiva futura, questa tecnologia potrebbe assumere un ruolo di primo piano nel panorama dell'AM.

Indice degli acronimi

AM - Additive Manufacturing
ASTM - American Society for Testing Materials
CAD - Computer Aided Design
CIE – Commission Internationale de l’Eclairage
CRF - Centro Ricerche Fiat
DSC - Differential Scan Calorimetry
FCA - Fiat Chrysler Automobiles
FDM - Fused Deposition Modeling
FE-SEM – Field Effect Scanning Electron Microscopy
GB – Glass Beads
GML – Global Material Labs
HDT - Heat Deflection Temperature
HP - Hewlett Packard
IR – Infrarossi
ISO - International Organization for Standardization
MFI – Melt Flow Index
MJF - Multi jet fusion
PA11 – Poliammide 11
PA12 – Poliammide 12
PU - Poliuretano
SEM- Scanning Electron Microscope
SLA - Stereolitografia
SLS - Selective Laser Sintering
STL - Standard Triangulation Language
TGA – Thermogravimetric Analysis

Indice dei simboli

Simbolo	Significato	Unità di misura
a*	Coordinata colorimetrica	
b*	Coordinata colorimetrica	
f	Frazione in massa di rinforzante	
FRC	Carney flow rate	g/50 s
FRH	Hall flow rate	g/50 s
IC	Indice di compressibilità	%
L*	Coordinata colorimetrica	
RH	Rapporto di Hausner	
T	Temperatura	°C
Tc	Temperatura di cristallizzazione	°C
Tg	Temperatura di transizione vetrosa	°C
Tm	Temperatura di fusione	°C
ΔE_{ab}^*	Delta E	
$\Delta H^{\circ m}$	Entalpia di fusione standard	J/g
ΔH_m	Entalpia di fusione	J/g
ρ_b	Bulk density	g/cm ³
ρ_t	Tap density	g/cm ³
χ_c	Frazione cristallina	%

Bibliografia

3Faktur, (ultimo accesso, 2019). HP Multi Jet Fusion, <https://3faktur.com/en/3d-printing-materials-technologies/hp-multi-jet-fusion-technology-overview/>

Baird, D. G., & Collias, D. I. (2014). *Polymer processing: principles and design*. John Wiley & Sons.

Basf, (2019), Technical Data Sheet - Ultrasint™ TPU01 for HP Jet Fusion Printers, V1.0-09/2019

Bernard S., Youinou L., Gillard P., 2013, MIE determination and thermal degradation study of PA12 polymer powder used for laser sintering *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 26, 1493-1500

Chen, P., Wu, H., Zhu, W., Yang, L., Li, Z., Yan, C., & Shi, Y. (2018). Investigation into the processability, recyclability and crystalline structure of selective laser sintered Polyamide 6 in comparison with Polyamide 12. *Polymer Testing*, 69, 366-374.

Evonik (2017), Product Specification -VESTOSINT® 3D Z2773, (March 2017)

Gibson I., Rosen D., Stucker B. (2015) Generalized Additive Manufacturing Process Chain. In: *Additive Manufacturing Technologies*. Springer, New York, NY

Gogolewski S., Czerniawska K., Gasiorek M., 1980, Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. *Nylon 12 (Polylauro lactam), Colloid & Polymer Science*, 258 (10), 1130–1136.

Ha D., (2019). A study on recycling of waste polyamide 12 powder into 3D printing filaments., <http://www.theseus.fi/handle/10024/161499>, (ultimo aggiornamento 2019)

HP (2019), 3D High Reusability PA 11, 4AA7-0715ENE, January 2019

HP (2017), 3D High Reusability PA 12, 4AA6-4895EEP, November 2017

HP, (2019), Aging of PA 12 powders, 4AA7-6017ENW, August 2019

HP, (2017) HP jet fusion 3D printing solution, <https://www8.hp.com/it/it/printers/3d-printers.html> (ultima modifica, 2019)

HP, (2019) HP Jet Fusion 4200 3D Printing Solution, 4AA6-4894EEP, November 2017

HP (2017), HP 3D High Reusability PA 12 Glass Beads, 4AA7-0716ENE, November 2017

HP (2019), HP 3D Printing materials, 4AA7-1533ENA, July 2019

HP, (2018), Technical Guideline for Material Development with HP 3D Open Materials Platform, 4AA6-8315ENW, January 2018

ISO 180:2000 Plastics — Determination of Izod impact strength

ISO 527-1:2012 Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles

ISO 75-2:2013 Plastics — Determination of temperature of deflection under load — Part 2: Plastics and ebonite

ISO/CIE 11664-4:2019(E), Colorimetry — Part 4: CIE 1976 L*a*b* colour space

Kruth, J. P., Levy, G., Schindel, R., Craeghs, T., & Yasa, E. (2008, September). Consolidation of polymer powders by selective laser sintering. In *Proceedings of the 3rd International Conference on Polymers and Moulds Innovations* (pp. 15-30).

Kumar, S. (2003). Selective laser sintering: a qualitative and objective approach. *Jom*, 55(10), 43-47.

Levy' G. N., Schindel R., Kruth J.P., 2003, Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspective

Ligon S.C., Liska R., Stampfl R., Gurr M., Mulhaupt R., 2017, Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, *Chem. Rev.*, 117, 10212–10290

Mele, M., Campana, G., & Monti, G. L. (2019). Modelling of the capillarity effect in Multi Jet Fusion technology. *Additive Manufacturing*, 30, 100879.

Mohamed, O. A., Masood, S. H., & Bhowmik, J. L. (2015). Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. *Advances in Manufacturing*, 3(1), 42-53

Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T., & Hui, D. (2018). Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, 143, 172-196

O'Connor, H. J., Dickson, A. N., & Dowling, D. P. (2018). Evaluation of the mechanical performance of polymer parts fabricated using a production scale multi jet fusion printing process. *Additive Manufacturing*, 22, 381-387

Patcher, D. (2019) *Multi Jet Fusion (MJF) – 3D Printing Simply Explained*. All3D, <https://all3dp.com/2/multi-jet-fusion-mjf-3d-printing-simply-explained/> (ultima modifica, 2019)

Riedelbauch, J., Rietzel, D., & Witt, G. (2019). Analysis of material aging and the influence on the mechanical properties of polyamide 12 in the Multi Jet Fusion process. *Additive Manufacturing*, 27, 259-266.

Rietzel, D. & Schmachtenberg, E. (2008), Materials: New Thermoplastic Powder for Selective Laser Sintering. *Kunststoffe International-Online Magazine for Plastics*, 98 (2), 42.

SAE J1717_201707 -Interior Automotive Plastic Part Testing (STABILIZED Jul 2017).

SAE J2412_201508 - Accelerated Exposure of Automotive Interior Trim Components Using a Controlled Irradiance Xenon-Arc Apparatus.

Schmidleithner C. & Kalaskar D. M. (October 10th 2018). Stereolithography, 3D Printing, Dragan Cvetković, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.78147. Available from: <https://www.intechopen.com/books/3d-printing/stereolithography>

Sewell, N. T., Felstead, M., Sloan, M. R., & Jenkins, M. A. (2007). A study of the degradation of Duraform PA due to cyclic processing. *Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping*, 299-303.

Smith, W. F., Hashemi, J., Cigada, A., Faré, S., Tanzi, M. C., & Roncoroni, P. (2008). *Scienza e tecnologia dei materiali*. McGraw-Hill.

Šoškić, Z., Monti, G. L., Montanari, S., Monti, M., & Cardu, M. (2019). Production cost model of the multi-jet-fusion technology. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 0954406219837300

Spectral Database for Organic Compounds SDBS, https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (ultima modifica, 18 luglio 2018)

Stapley, M. (2017). MJF vs Injection Molding, *Fabbaloo*, <https://www.fabbaloo.com/blog/2017/8/31/mjf-vs-injection-molding>, (ultima modifica, 2019)

Stauber, R. (2007). Plastics in automotive engineering. *ATZ worldwide*, 109(3), 2-4.

Ungaro I., (2019). Qualifica del processo di additive manufacturing basato sulla tecnologia Multi Jet Fusion = Qualification of the additive manufacturing process based on Multi Jet Fusion technology. *Tesi di laurea magistrale in Ingegneria Meccanica. Rel. Luca Iuliano, Flaviana Calignano. Politecnico di Torino*.