

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Individuazione di un printability model per sistemi polimerici a base PLA per Fused Deposition Modeling



Relatore

Prof. Rossella Arrigo

Candidato

Giancarlo Foia

Marzo 2021

Sommario

1. Stampa 3D: principali tecnologie impiegate per materiali polimerici termoplastici.....	1
1.1 Laser-based process.....	2
1.1.1 Stereolitografia.....	2
1.1.1.1 Build platform motion.....	3
1.1.1.2 Laser Movement.....	4
1.1.1.3 Parametri di processo.....	5
1.1.1.4 La chimica della stereolitografia.....	6
1.1.1.5 Cenni sul processo di fotopolimerizzazione.....	8
1.1.1.6 Vantaggi e limitazioni della stereolitografia.....	9
1.1.2 Selective Laser Sintering (SLS).....	10
1.1.2.1 Proprietà delle polveri.....	11
1.1.2.2 Parametri di processo.....	12
1.1.2.3 Relazione tra le proprietà del materiale e i parametri di processo.....	13
1.1.2.4 Fattori che influenzano le proprietà meccaniche dei pezzi.....	14
1.1.2.5 Materiali utilizzati.....	15
1.2 Extrusion Based Process.....	16
1.2.1 Liquid Deposition Modeling (LDM).....	16
1.2.1.1 Materiali utilizzati.....	16
1.2.2 Fused Deposition Modeling (FDM).....	17
1.2.2.1 Approvvigionamento del materiale.....	19
1.2.2.2 Rammollimento.....	20
1.2.2.3 Estrusione.....	20
1.2.2.4 Solidificazione.....	24
1.2.2.5 Controllo della posizione dell'apparato di stampa.....	25
1.2.2.6 Formazione del legame tra layer adiacenti.....	26

1.2.2.7	Generazione del supporto	27
1.2.2.8	Plottaggio e controllo delle patch	28
1.2.2.9	Parametri di processo	30
1.2.2.9.1	Rugosità superficiale	31
1.2.2.9.2	Precisione dimensionale	32
1.2.2.9.3	Tempi di produzione	32
1.2.2.10	Limiti della tecnologia FDM	32
1.2.2.11	Materiali utilizzati	33
2.	Il ruolo della reologia nel Fused Deposition Modeling (FDM) e relativi criteri di stampa .	35
2.1	Descrizione della tecnologia FDM dalla prospettiva reologica	36
2.1.1	Flusso alla testa di estrusione e viscosità	37
2.1.1.1	Determinazione dello shear rate a partire dai parametri FDM	37
2.1.1.2	Fenomeno del buckling del filamento	38
2.1.1.3	Ulteriori considerazioni	40
2.1.2	Rigonfiamento dell'estruso e viscoelasticità	40
2.1.2.1	Analisi del fenomeno di rigonfiamento dell'estruso attraverso lo studio del creep recovery	43
2.1.2.2	Analisi del fenomeno del rigonfiamento dell'estruso attraverso lo studio del rilassamento degli sforzi	43
2.1.3	Formazione del legame tra gli strati e raffreddamento dopo la deposizione del filamento	44
2.2	In base a quale criterio un materiale è definito stampabile?	45
2.2.1	Condizioni di stampabilità	47
2.2.1.1	Flusso dell'estruso pressure-driven	47
2.2.1.2	Bead formation	47
2.2.1.3	Funzionalità della base	48
2.2.1.4	Funzionalità del componente	48
2.2.2	Modello per valutare la stampabilità di un materiale viscoelastico	48

2.2.2.1 Flusso viscoso attraverso il nozzle	48
2.2.2.2 Otturazione del nozzle a causa delle fibre di rinforzo.....	49
2.2.2.3 Creazione della geometria del pezzo.....	50
2.2.2.4 Stabilità geometrica del filamento depositato	50
2.2.2.5 Pontaggio dei filamenti depositati.....	51
2.2.2.6 Piattaforma di sostegno	52
2.2.2.7 Supporto delle pareti	54
2.2.2.8 Distorsione	54
2.2.2.9 Innesco della cricca	55
3. Materiali e metodi	57
3.1 Materiali impiegati	57
3.1.1 PLA Ecogenius.....	57
3.1.2 Wound Up Coffee-Filled PLA	58
3.1.3 Buzzed-Beer Filled PLA	58
3.1.4 PLA Pro.....	58
3.1.5 Shogun Heat Resistant PLA.....	59
3.1.6 Kyotoflex Bioflex PLA	60
3.1.7 Entwined Hemp-Filled PLA.....	60
3.2 Metodi	61
3.2.1 Caratterizzazione termica.....	61
3.2.1.1 Calorimetria a scansione differenziale (DSC).....	61
3.2.1.2 Analisi termogravimetrica TGA.....	63
3.2.1.3 Reometria	65
3.2.2 Caratterizzazione composizionale e morfologica.....	66
3.2.2.1 FTIR-ATR.....	66
3.2.2.2 Microscopia a scansione elettronica.....	68
3.3 Modelli matematici impiegati	72

3.3.1 Modellazione del passaggio dei sistemi attraverso la testa di estrusione.....	73
3.3.2 Modellazione del comportamento assunto dai sistemi immediatamente dopo il passaggio attraverso il nozzle.....	75
3.3.2.1 Tempi di rilassamento	76
3.3.2.2 Die Swell o rigonfiamento dell'estruso.....	77
4. Discussione dei risultati	79
4.1 Correlazione tra microstruttura e proprietà reologiche	79
4.1.1 Discussione intorno alle curve di flusso e relative considerazioni.....	79
4.1.1.1 PLA Ecogenius.....	79
4.1.1.2 Wound Up Coffe-Filled PLA	80
4.1.1.3 Buzzed Beer-Filled PLA	81
4.1.1.4 Pro PLA.....	81
4.1.1.5 Shogun Heat Resistant PLA.....	82
4.1.1.6 Kyotoflex Bioflex PLA	83
4.1.1.7 Entwined Hemp-Filled PLA	84
4.1.2 Discussione e commento delle curve di rilassamento degli sforzi.....	85
4.2 Risultati ottenuti dalla modellazione dei dati sperimentali	87
4.3 Correlazione tra proprietà reologiche e stampabilità	89
4.3.1 Valutazione del passaggio del filamento attraverso il nozzle di estrusione	90
4.3.2 Valutazioni e considerazioni intorno al fenomeno del buckling.....	93
4.3.3 Considerazioni sullo yield stress esibito dai sistemi polimerici in relazione alla stampabilità	98
4.3.4 Considerazioni sul fenomeno di Die Swell in relazione alla stampabilità	99
4.3.5 Considerazioni sulle fasi successive alla deposizione e criterio di Dahlquist.....	100
4.3.6 Riepilogo delle considerazioni fatte: individuazione dei sistemi più adatti al processo di stampa	102
4.4 Confronto tra i risultati dell'indagine svolta e osservazioni sperimentali.....	104
Conclusione.....	108

Bibliografia.....	112
Sitografia	118
Ringraziamenti	119

Introduzione

"Un sistema per generare oggetti tridimensionali basato sulla creazione di un modello trasversale dell'oggetto da costituire, sulla superficie di un medium fluido capace di alterare il suo stato fisico in risposta a stimoli sinergici quali radiazione incidente, bombardamento di particelle o reazioni chimiche, in lamine adiacenti che rappresentano le sezioni trasversali adiacenti successive dell'oggetto che si integrano tra loro, provvedendo ad una progressiva crescita per apposizione dell'oggetto desiderato, per cui un oggetto è creato da una superficie sostanzialmente planare del medium fluido durante il processo di formazione."

Questa è la definizione che Chuck Hull dà della stereolitografia nel 1986 quando ne pubblicò il brevetto.

Si tratta del primo tipo di tecnica di produzione di manufatti ascrivibile a quello che oggi si è soliti definire "Stampa 3D": il prodotto non viene più ottenuto per progressiva eliminazione di materiale attraverso l'impiego di macchine utensili di vario genere con un approccio "sottrattivo", ma al contrario viene creato attraverso progressiva aggiunta di strati di materiale con una logica che è possibile definire "additiva".

Dal 1986 ad oggi sono trascorsi poco più di trent'anni e i risultati raggiunti in questa direzione sono vari, oltre al fatto che sono state sviluppate nuove tecniche di stampa 3D e che oggi è disponibile una larga selezione di materiali da utilizzare per la produzione di oggetti.

In questo modo si aprono indubbiamente nuove e numerose strade nell'ambito dell'industria manifatturiera. Al di là infatti di quelle che sono le difficoltà tecniche inerenti all'impegno di questo tipo di tecnologia di produzione, gli aspetti positivi e vantaggiosi sono subito evidenti:

- Non servono macchine utensili e buona parte delle normali operazioni di rifinitura e questo porta ad un risparmio anche in termini energetici e di quei prodotti lubrificanti e di altro genere che normalmente verrebbero utilizzati
- completa libertà durante la fase di progettazione che si traduce nella possibilità di produrre oggetti il più possibile personalizzati in funzione delle esigenze del cliente
- riduzione di costi e tempi di produzione
- produzione sostenibile o comunque a basso impatto ambientale

D'altra parte, le difficoltà e i problemi che si riscontrano operativamente sono ancora numerosi e pertanto non è ancora possibile sfruttare pienamente quelli che sarebbero i vantaggi offerti.

I principali problemi che interessano questo tipo di tecnologia e che ne limitano in qualche modo uno scale up a livello industriale e di produzione in serie sono ad oggi i seguenti:

- bassa produttività
- qualità non elevata
- riproducibilità delle proprietà meccaniche non soddisfacente

Ad ogni modo i metodi dell'additive manufacturing vengono comunque utilizzati ad oggi per la produzione di provini, prototipi e oggetti per cui è richiesta un'elevata personalizzazione come nel caso di alcuni tipi di impianto in ambito biomedico.

Nonostante la scelta di materiali che è possibile impiegare nella produzione di oggetti tramite stampa 3D sia relativamente ampia, nell'ambito di questo lavoro di tesi si è scelto di concentrarsi in maniera esclusiva sui materiali polimerici e tra questi in maniera predominante sul PLA (Acido Poli Lattico).

Da qui ci si collega quindi all'altro argomento che è alla base di questo lavoro di tesi: la reologia.

I polimeri infatti non sono fluidi newtoniani e il PLA non rappresenta un'eccezione a questa tendenza. Ne consegue che un'attenta caratterizzazione reologica è un'operazione imprescindibile in questo contesto. Attraverso uno studio di questo tipo è possibile infatti calcolare i parametri di processo ottimali in modo tale da ottenere un prodotto con le migliori proprietà meccaniche possibili.

L'obiettivo di questo lavoro sarà proprio questo: analizzando ed elaborando i dati sperimentali ottenuti da caratterizzazioni reologiche eseguite su diversi sistemi a base PLA e caricati con additivi di vario tipo, ci si propone di individuare il cosiddetto "printability model" ossia un modello che permetta di valutare la maggiore minore propensione di un materiale polimerico ad essere processato attraverso una determinata tecnologia di produzione (la stampa 3D FDM in questo caso)

Per quanto riguarda l'organizzazione del lavoro, in breve, la tesi si compone di due sezioni:

1. La prima sezione sarà essenzialmente di carattere bibliografico.

Si darà prima di tutto spazio ad una descrizione approfondita di quelle che sono le più importanti tecnologie di stampa 3D impiegate nell'ambito della lavorazione dei materiali polimerici termoplastici, soffermandosi in particolar modo sulla Fused Deposition Modeling (FDM). Dopodiché si darà spazio alla reologia e alla descrizione del suo ruolo di fondamentale importanza in questo contesto

2. La seconda sezione invece sarà incentrata sull'analisi e sull'elaborazione dei dati. Come di consueto ci sarà prima di tutto una sezione dedicata ai materiali utilizzati durante lo studio, una breve descrizione delle prove sperimentali eseguite per ricavare i dati grezzi di partenza e una descrizione dei modelli matematici impiegati per trattare tali dati. Quindi verranno presentati i risultati raggiunti nell'ambito dello studio condotto.

1. Stampa 3D: principali tecnologie impiegate per materiali polimerici termoplastici.

Prima di andare nello specifico e descrivere le principali e più comuni tecnologie di additive manufacturing è utile tracciare a grandi linee il contesto in cui queste si pongono.

Il principio comune a tutte le tecniche di additive manufacturing (o 3D printing che dir si voglia) consiste nel creare oggetti tridimensionali per progressiva deposizione di strati di materiale gli uni sugli altri. Da un punto di vista strettamente operativo quello che si fa comunemente è prima di tutto progettare il prototipo che si vuole realizzare utilizzando sistemi computer aided design (CAD) e successivamente tradurre quest'ultimo in un file con intestazione ".stl" (Surface Tessellation Language) che sarà quello da cui partirà poi effettivamente l'operazione di stampa [1]. Geometricamente parlando, lo strato di materiale viene depositato lungo un piano "xy" man mano che la stampa in sé progressivamente procede nella direzione "z".

È indubbio che le tecniche di additive manufacturing aprano a nuove e importanti possibilità. Diventa più semplice infatti costruire oggetti di forma molto complessa e diventa anche meno complesso costruire oggetti costituiti di diversi materiali.

Inoltre, l'impiego di queste tecnologie si traduce anche in una netta riduzione della durata dei cicli di produzione che porta da un lato ad una sensibile riduzione dei costi e dall'altro alla possibilità di migliorare l'efficienza di un ipotetico processo produttivo on demand [2]. Dal punto di vista delle potenzialità poi, tali metodi permetterebbero di ottenere strutture leggere e al contempo molto resistenti da impiegare per esempio nell'industria aerospaziale o automotive [3].

Dagli anni '80 (periodo durante il quale vennero introdotte i primi metodi di additive manufacturing) ad oggi sono stati sviluppati molte tecnologie differenti per fare tutto ciò. Fondamentalmente questi sistemi differiscono tra loro per il modo in cui gli strati di materiale vengono depositati per creare l'oggetto finale, per il principio che è alla base di ciò e soprattutto per il tipo di materiale che può essere usato durante il processo: per esempio alcuni si basano sul rammollimento dei materiali mentre in altri si procede con reticolazione secondo pattern selezionati di resine fotosensibili [4]. Ognuno di questi metodi ha i suoi pregi e i suoi difetti che verranno analizzati nei successivi paragrafi. Ad ogni modo, in linea di massima, ci sono dei criteri che è bene seguire nel momento in cui si vuole selezionare uno di questi metodi, tra cui spiccano per importanza: la velocità di stampa, il costo del

prototipo stampato, il costo e la disponibilità di materiali da poter utilizzare [5]. Quest'ultimo in particolare è un aspetto di rilevante importanza. Al fine di ottenere risultati soddisfacenti in termini di proprietà meccaniche, è consigliabile non utilizzare i polimeri noti che vengono normalmente utilizzati per la produzione di beni di consumo. Di conseguenza sarebbe opportuno orientarsi verso l'utilizzo di polimeri ad elevate prestazioni ma in questo caso i costi e le condizioni di processo rappresentano un'incognita, soprattutto nel caso in cui è richiesta una produzione di volumi elevati [2]. A questo proposito i materiali più utilizzati per questo genere di impiego sono materiali polimerici termoplastici ai quali di solito vengono aggiunti dei filler nella forma di particelle, fibre o nanoparticelle. In alternativa si può anche procedere progettando dei blend polimerici in maniera tale da rinforzare polimeri meno performanti con altri a più elevate prestazioni. In quest'ultimo caso vengono utilizzati normalmente plasticizzanti, compatibilizzanti e altri additivi di questo tipo [6].

Fatte queste brevi ma importanti premesse, di seguito verranno illustrati i principali metodi di additive di stampa 3D ad oggi attivamente impiegati.

1.1 Laser-based process

Questo tipo di processi prevede l'impiego di laser caratterizzati da energie medio-basse allo scopo di promuovere il rammollimento, l'indurimento o la reticolazione del materiale. A questo proposito si può fare un'ulteriore classificazione di questi metodi in due sottocategorie a seconda del meccanismo che viene sfruttato per il cambio di fase: laser polymerization e laser melting.

Nel primo caso il materiale trattato è di solito una resina fotosensibile di cui viene promossa la reticolazione tramite l'impiego di radiazione ultravioletta. Nel secondo caso invece il materiale viene fornito allo stato solido sotto forma di polveri o filamenti. La funzione del laser è qui quella di promuovere il rammollimento del materiale che poi raffredderà e solidificherà secondo i pattern prestabiliti.

1.1.1 Stereolitografia

Storicamente parlando, la stereolitografia (meglio conosciuta con l'acronimo SLA che sta per "Stereolithography Apparatus") fu il primo tipo di processo di stampa 3D ad essere introdotto e che quindi aprì la stagione dell'additive manufacturing (venne infatti brevettata

nel 1986 da Chuck Hull). Nonostante sia una tecnica relativamente datata, è tuttora una delle più utilizzate.

La tecnica in questione afferisce alla categoria “laser polymerization”: il principio su cui essa si basa è infatti la reticolazione di una resina polimerica fotosensibile di partenza che viene conservata in un serbatoio. Questo fenomeno viene favorito dall’impiego di una radiazione ultravioletta di energia sufficientemente elevata da provocare l’innesco e la propagazione del fenomeno di crosslinking. La sorgente della radiazione si muove lungo i pattern stabiliti dal software del macchinario allo scopo di andare a indurire selettivamente le zone della resina di partenza allo scopo di trarne la forma finale desiderata. In Fig. 1.1 è riportata una rappresentazione schematica di un sistema per stereolitografia.

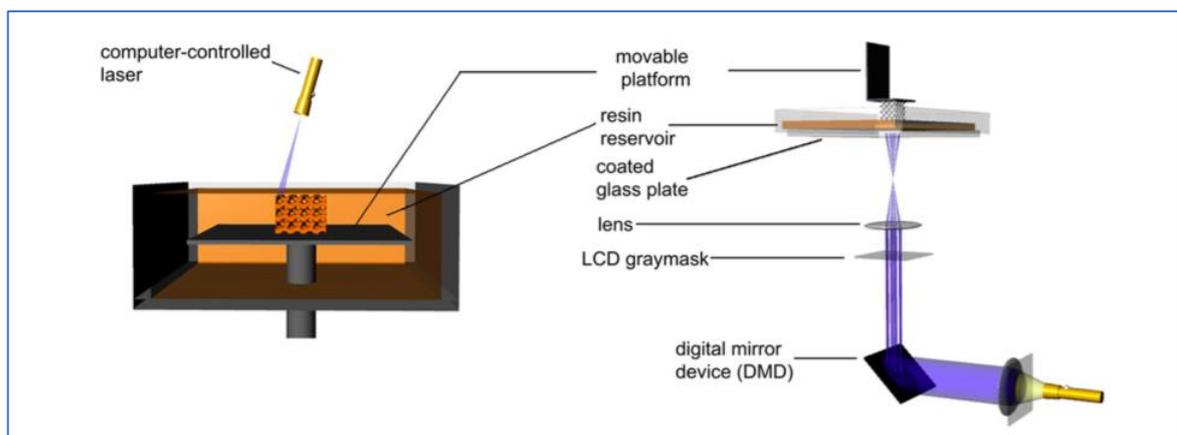


Figura 1.1 [18]: rappresentazione schematica di un sistema per stereolitografia

Da un punto di vista tecnico ci sono due modalità attraverso cui è possibile portare avanti questo processo: “build platform motion” e “laser movement” [7].

1.1.1.1 Build platform motion

Come suggerisce anche l’intestazione, questa modalità di esecuzione del procedimento di base sull’impiego di una piattaforma mobile, definita “build platform” sulla quale si ha la costruzione del pezzo strato dopo strato. Ci sono a sua volta due diverse soluzioni costruttive per mettere in pratica questa modalità:

- Bottom up approach: la resina viene posizionata su una piattaforma mobile. Durante la fase di stampaggio la piattaforma in questione è posizionata in maniera tale da esporre solo un sottile strato di resina. La sorgente in radiazione UV quindi scandisce la resina esposta allo scopo di creare uno strato indurito secondo un determinato pattern 2D. Dopo aver “stampato” il primo strato, la piattaforma si

muove verso il basso e un rullo fornisce uno strato di resina allo stato liquido che sarà soggetta al medesimo fenomeno di reticolazione. Assicurandosi che la profondità che dello strato reticolato sia più grande dello spessore dello strato di resina non trattata si possono raggiungere un'elevata adesione tra i diversi strati.

- Top down approach: in questo secondo caso la sorgente della radiazione ultravioletta è posta al fondo del serbatoio della resina. All'inizio del processo la piattaforma, che si trova all'interno del serbatoio, è posizionata in maniera tale che solo un sottile strato di resina si trovi tra questa e il fondo del recipiente. Dopo che la reticolazione del primo strato di materiale viene promossa, la piattaforma si muove verso l'alto in maniera tale che altra resina possa andare a occupare lo spazio tra la piattaforma e il fondo. Questi step sono iterati fino alla realizzazione del pezzo finale

L'approccio top down presenta una serie di importanti vantaggi rispetto all'altro. Prima di tutto è più sicuro da usare per l'operatore in quanto la sorgente di radiazione UV è confinata all'interno del macchinario. In secondo luogo, il processo di fotoreticolazione è condotto in un ambiente chiuso e ben isolato: la diffusione dell'ossigeno all'interno del sistema viene in questo modo fortemente limitata in modo tale da evitare che si verifichino indesiderati fenomeni inibitori della reticolazione.

In terzo luogo, non è richiesto l'impiego di rulli che forniscano nuova materia prima in quanto questa viene fornita per effetto della forza di gravità e come naturale conseguenza del movimento della piattaforma. Ultimo aspetto, ma sicuramente non meno importante degli altri, l'approccio top down permette di ottenere una qualità superficiale di gran lunga superiore grazie al contatto completo tra la resina e la piattaforma.

1.1.1.2 Laser Movement

Normalmente vengono adottati due diversi accorgimenti:

- Projection based stereolithography (PSL): provoca la fotoreticolazione del singolo strato di resina mediante una singola esposizione.
- Scanning based stereolithography (SSL): scansiona la superficie di ogni strato per far reticolare il materiale secondo il pattern desiderato

La scelta di una modalità piuttosto che l'altra non è casuale e deve essere guidata da alcuni criteri di carattere pratico in relazione al pezzo che si vuole produrre.

Ad esempio, la PSL è più adatta alla realizzazione di piccole parti che necessitano di un'elevata risoluzione; da un punto di vista strumentale infatti la sorgente UV ha dimensioni piuttosto contenute. D'altro lato la SSL permette di ottenere risultati più soddisfacenti qualora debbano essere prodotte parti caratterizzate da dimensioni più importanti, a costo della risoluzione che viene sacrificata. Inoltre, PSL consente di ridurre notevolmente i tempi di stampa in quanto il processo di reticolazione del singolo strato viene eseguito con una singola e rapida esposizione.

1.1.1.3 Parametri di processo

È stato rilevato che la precisione dell'operazione di stampa e quindi la risoluzione dipende da due parametri ossia: curing depth (C_d) e curing width (C_w). In particolare, entrambi i parametri sono di fondamentale importanza la qualità dei dettagli dei pezzi stampati [8]. Le relazioni che permettono di calcolare questi due parametri sono riportate di seguito e derivano dalla legge di Lambert Beer:

$$C_d = D_p \ln \frac{E}{E_c}$$

$$C_w = F \sqrt{\ln \frac{E}{\varphi \cdot E_c}}$$

Dove D_p è la profondità di penetrazione, E è l'intensità della radiazione incidente ed E_c è l'intensità critica della radiazione incidente che innesca il fenomeno di fotoreticolazione.

D_p viene determinata a partire dalle proprietà della resina tra cui si ricordano: la quantità di nanoparticelle inserite, la loro dimensione e l'indice di rifrazione sia della resina che delle nanoparticelle in questione. F e φ sono determinate a partire da considerazioni fatte sul profilo della radiazione incidente e sulle proprietà della resina (si ricordino per completezza l'indice di rifrazione, la dimensione delle particelle, la concentrazione delle nanoparticelle).

Per quanto riguarda gli altri parametri, E_c dipende esclusivamente dalle proprietà del fotoiniziatore e del monomero (o oligomero) da cui si parte. È invece possibile calcolare il parametro E utilizzando la seguente relazione:

$$E = \frac{2 \cdot p_0}{\pi \cdot w_0 \cdot v_s}$$

Dove p_0 è la potenza del laser sulla superficie della resina, w_0 è il raggio del fascio incidente e v_s è la velocità di scansione.

Sulla base di queste considerazioni si può notare come i parametri C_w e C_d siano fortemente influenzati dalle proprietà delle nanoparticelle. Per esempio, qualora l'indice di rifrazione delle nanoparticelle della resina sia troppo grande la radiazione incidente subirà un importante fenomeno di scattering che si tradurrà in una bassa D_p e la profondità di reticolazione verrà sensibilmente attenuata.

Altro parametro di fondamentale importanza è la lunghezza d'onda (da cui l'energia) della radiazione incidente. Come anticipato, la sorgente di radiazione elettromagnetica consiste in una lampada che emette nell'UV la cui lunghezza d'onda generalmente si attesta tra i 300nm e i 400nm, anche se poi il valore preciso dipende molto dal tipo di apparato che si sta utilizzando.

1.1.1.4 La chimica della stereolitografia

Al fine di fornire una trattazione la più completa possibile, una descrizione della chimica dei processi che avvengono durante la fase di stampa è imprescindibile. Di seguito verranno quindi tracciati brevemente i tratti salienti inerenti sia alla formulazione che alimenta il serbatoio di materiale sia alle reazioni che portano alla produzione dell'oggetto.

Prima di tutto è utile spendere alcune parole sulla formulazione. Questa di solito è infatti caratterizzata da diversi costituenti che agendo sinergicamente durante la fase di produzione permettono che il processo si svolga in maniera ottimale. La formulazione è così composta:

- Monomero/oligomero: costituiscono senza dubbio la colonna portante della formulazione. Sono dei prepolimeri reattivi che andranno incontro alle reazioni di polimerizzazione e reticolazione. Tra le varie resine disponibili, nell'ambito della stereolitografia vengono impiegati soprattutto resine a base acrilato e tra

queste in particolare trovano largo impiego monomeri a base metacrilato in quanto manifestano una risibile citotossicità ed un'elevata resistenza al calore [9].

- Diluenti: le resine caratterizzate da elevati pesi molecolari (soprattutto quelle caricate con dei filler e additivi di vario tipo) saranno caratterizzate parimenti da un'elevata viscosità a causa della quale si assiste ad un sensibile rallentamento delle operazioni di stampa. Per questo motivo vengono aggiunte i cosiddetti al fine di abbassare la viscosità della resina ottenendo così una bagnabilità adeguata alla fase di stampa. Il risultato ideale da raggiungere in questo senso sarebbe quello di usare un additivo che sia sì reattivo con il polimero (in maniera tale che possa diventare parte della resina solidificata) ma che rimanga in uno stato di quiescenza nelle condizioni in cui la resina è conservata. Ad esempio, il 1,6 esandiolo diacrilato può essere utilizzato come diluente per ridurre la viscosità di una resina oligomerica caricata con fillers ceramici [10]
- Agenti di trasferimento di catena: serve per regolare l'estensione del fenomeno di crosslinking andando quindi a migliorare le proprietà del pezzo stampato. I solfati di allile in particolare vengono sempre introdotti allo scopo di regolare il peso molecolare nella polimerizzazione a radicali liberi [11]. Di recente, il β -allil sulfone è stato introdotto come agente di trasferimento di catena: il suo impiego permetterebbe di ottenere dei network polimerici più omogenei, con un intervallo di transizione vetrosa più stretto con la possibilità di regolare il modulo elastico e la densità del network stesso [12].
- Fotoiniziatore: ultimo ma non meno importante, la presenza di un fotoiniziatore all'interno della formulazione è di fondamentale importanza perché si possa verificare il fenomeno di crosslinking. Come detto, il prepolimero è sì una specie reattiva se esposta a determinate radiazioni, tuttavia in buona parte delle resine a base di acrilati non si attivano autonomamente. Motivo per il quale è necessaria la presenza di un fotoiniziatore che nelle condizioni di esposizione sopra citate dia luogo alla formazione di specie reattive che innescheranno in un secondo momento le reazioni di polimerizzazione e reticolazione [13]. A tal proposito, il

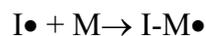
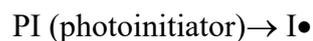
2,2-dimetossi-1,2-fenilacetofenone (DMPA) è solitamente utilizzato come fotoiniziatore grazie alla sua elevata solubilità nella resina prepolimerica e alla capacità di dare formazione di radicale nel range di lunghezze d'onda di interesse [14].

1.1.1.5 Cenni sul processo di fotopolimerizzazione

Come detto quindi, la stereolitografia consiste nella trasformazione di una resina in fase liquida, in un network altamente reticolato in seguito all'esposizione di radiazione UV. Per assicurarsi una buona qualità del pezzo stampato inoltre è necessario regolare bene la fase di innesco della reticolazione ma soprattutto assicurarsi che il fenomeno di svolga in maniera sufficientemente rapida.

Il processo di polimerizzazione e reticolazione viene poi portata avanti dai radicali liberi derivanti dal fotoiniziatore attraverso i seguenti step [15]:

- Inizio: i radicali generati dal fotoiniziatore, attaccano i monomeri/oligomeri



- Propagazione: i radicali che si sono formati nello step precedente attaccano altri monomeri/oligomeri dando luogo a fenomeni di polimerizzazione e di reticolazione



- Terminazione: la polimerizzazione termina per mancanza di radicali

Durante la fase di solidificazione si verificano due fenomeni: la gelazione e la vetrificazione.

La gelazione è la fase in cui la miscela prepolimerica è parzialmente reticolata. Ciò si nota facilmente in quanto si assiste ad un aumento consistente della viscosità. Il punto di gel

dipende dai gruppi funzionali, dalla reattività, dalla stechiometria della resina che alimenta il processo [16]. Durante questo step coesistono quindi due fasi: la fase solida non solubile in formazione e una fase liquida composta dalla resina rimanente. Il monomero/oligomero che non ha ancora reagito può ancora diffondere facilmente: la reazione è controllata cinematicamente.

Quando la viscosità e la densità di reticolazione aumentano oltre un certo limite, si verifica lo step di vetrificazione. I monomeri/oligomeri rimanente non riescono più a diffondere e la velocità di reazione diminuisce enormemente e il processo termina.

Si potrebbe osservare una fragilità intrinseca del pezzo stampato attraverso stereolitografia: ciò può essere dovuto ad una densità di reticolazione non omogenea causata da una diffusione irregolare di monomero/oligomero durante la fase di vetrificazione o ad una velocità di reazione troppo elevata durante la fase di gelazione [17].

1.1.1.6 Vantaggi e limitazioni della stereolitografia

La stereolitografia permette di raggiungere la più elevata risoluzione possibile del pezzo stampato tra le varie tecniche di stampa 3D disponibili. Mentre la maggior parte delle stampanti 3D infatti riesce a riprodurre dettagli compresi tra i 50-200 μm , con la stereolitografia si è nelle condizioni di raggiungere risoluzione nell'ordine dei 20 μm e anche meno [18]. Al di là dei vantaggi tuttavia questo tipo di tecnologia porta con sé delle limitazioni e apre quindi la strada nuove sfide.

La qualità del pezzo stampato è infatti limitata dal cosiddetto effetto “stair-stepping” dovuto al limite tecnico dell'apparato strumentale che è in grado di produrre solo filamenti dritti e spigoli appuntiti [19]. Il problema è stato parzialmente risolto da alcuni ricercatori che hanno introdotto una scansione rotante con un fascio inclinato tramite l'utilizzo di una lampada UV rotante [19].

Un'altra importante limitazione della stereolitografia è la velocità di stampa che è relativamente bassa: ciò è dovuto principalmente alla bassa velocità di fotopolimerizzazione durante il processo di stampa. Inoltre, il processo in sé è intrinsecamente discontinuo. Il meccanismo di deposizione layer by layer richiede infatti che la scansione, il movimento della piattaforma e l'approvvigionamento di nuova resina avvengano in step separati [20].

1.1.2 Selective Laser Sintering (SLS)

La Selective Laser Sintering (SLS) è una tecnica di fabbricazione additiva relativamente datata. Venne infatti sviluppata da Carl Deckard nell'ambito di un lavoro di tesi presso l'università del Texas e successivamente brevettata nel 1989.

In questo caso ci troviamo nell'ambito di tecniche di stampa 3D che sono state definite "laser melting": la funzione del laser in questo caso è quella di promuovere un rammollimento selettivo del materiale che viene fornito nella forma di polvere. Il materiale quindi raffreddandosi solidifica e dà luogo alla formazione del pezzo finale. Questo è valido come indirizzo generale, anche se chiaramente la tecnica ha le sue proprie peculiarità [4].

In questa particolare tecnica, un raggio laser viene diretto selettivamente verso un letto di polveri di materiale polimerico. Per quanto riguarda questa parte dell'apparato strumentale vengono normalmente laser a base CO₂ o a base Nd-YAG [2] che erogano una potenza di circa 7 W fino 200W [4]. È necessario a questo punto dare una descrizione più sistematica dell'apparato strumentale.

Il raggio laser di cui sopra viene condotto sulla superficie di un letto di polveri di polimeri termoplastici ben compattato. La polvere in questione viene ben distribuita su un apparato detto "build cylinder" tramite l'impiego di un rullo. Man mano che la produzione dell'oggetto procede, un pistone sposta il tutto verso il basso in maniera tale da creare lo spazio necessario ad accomodare un nuovo strato di polvere. Il materiale in eccesso in ogni strato aiuta a supportare la struttura dell'oggetto man mano che questo viene costruito. In Fig. 1.2 è possibile osservare una rappresentazione schematica di un tipo apparato di produzione per SLS per maggiore chiarezza di quanto esposto.

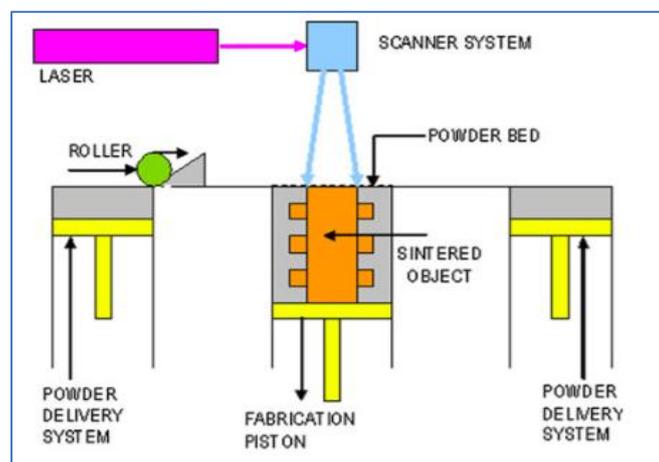


Fig. 1.2 [21]: rappresentazione schematica di un apparato per SLS

Dal punto di vista dei fenomeni fisici che intervengono durante l'operazione di stampa, come accennato il calore generato dal fascio laser riscalda localmente il polimero in modo da rammollirlo in maniera selettiva secondo il pattern che viene imposto dal sistema di scansione in funzione di quello che è il pezzo da realizzare. L'intera camera è poi sigillata e mantenuta ad una temperatura appena inferiore alla T_m del polimero. Quest'ultimo aspetto permette di velocizzare fortemente il fenomeno di stampa in quanto il calore che dovrà poi essere fornito dal fascio laser sarà piuttosto contenuto [21]. Nonostante questa accortezza, il processo è comunque relativamente lento e risente di alcuni problemi come una non omogenea distribuzione del flusso termico durante la fase di produzione che potrebbero portare a distorsioni termiche e cricche sulla superficie del prodotto [4]. Altro aspetto da considerare è la relazione che sussiste tra le caratteristiche delle polveri di materiale polimerico e i parametri di processo che in funzione di queste devono essere scelti, come riportato di seguito. Di qui derivano poi quelle che saranno le proprietà finali del pezzo stampato [22]. Si ricordi inoltre che a differenza della stereolitografia, i pezzi prodotti in questo modo devono subire un'ulteriore operazione di post-processing [23]

1.1.2.1 Proprietà delle polveri

Sia le proprietà meccaniche che l'aspetto del pezzo dipendono in primo luogo dalle proprietà delle polveri sulla base delle quali vengono poi decisi i parametri di processo. Per prima cosa va detto che con tale tecnica non è possibile raggiungere entrambi tali obiettivi. Basti pensare infatti che per ottenere un'elevata densità del pezzo stampato è necessario regolare i parametri di processo in modo da avere un eccesso di materiale in superficie [22]. Di conseguenza si rende quasi sempre necessaria una fase di post processing.

Ad ogni modo le proprietà da tenere in considerazione sono:

- Temperatura di transizione vetrosa T_g : è importante valutare a quale temperatura si abbia il passaggio da uno stato vetroso ad uno gommoso e in particolare la variazione di modulo elastico, volume specifico, capacità termica e così via.
- Temperatura di fusione T_m : si osserva una spiccata variazione del volume specifico
- Calore specifico C

- Conducibilità termica k
- Taglia delle particelle
- Densità ρ

Si osserva come le proprietà termiche siano di rilevante importanza. Questo è dovuto al fatto perché a ben vedere il principio fisico di base su cui la tecnica SLS si fonda è proprio lo scambio di calore tra la fonte radiante e il letto di polvere e il successivo raffreddamento.

1.1.2.2 Parametri di processo

Detti parametri vengono impostati in funzione di quelle che sono le proprietà della polvere e tenendo sempre in attenta considerazione le condizioni richieste dalla futura applicazione del pezzo.

I parametri di fabbricazione di interesse sono i seguenti [22]:

- Part bed temperature (T_b): è la temperatura alla quale le polveri vengono portate e mantenute nelle fasi precedenti all'esposizione al laser. Questo riscaldamento iniziale attiene ad un duplice scopo: da un lato porta ad una sensibile diminuzione della potenza che dovrà essere erogata dal laser per portare a termine il processo, dall'altro serve per ridurre le distorsioni geometriche del pezzo finale.
- Fill laser power (P): è la quota parte di potenza generata dal laser che è disponibile sul letto di polvere. Un'indicazione utile per impostare adeguatamente il parametro è che durante la scansione del laser, la polvere in superficie dovrebbe raggiungere la T_m del polimero di cui è costituita.
- Scan size (SS): la distanza che il laser percorre in una volta prima di spegnersi durante la fase di scansione. Questo parametro determina poi la velocità del fascio laser e quindi la velocità del processo
- Beam speed (BS): è definita dalla seguente relazione $BS = SS \cdot 17,22 \left(\frac{mm}{s}\right)$
- Scan spacing ($SCSP$): durante la fase di scansione, il raggio laser si muove lungo dei pattern prestabiliti che possono essere modellati come la somma di una serie di vettori

di scansione. Questo parametro indica la distanza che intercorre tra due vettori vicini e paralleli. Se lo scan spacing è troppo grande potrebbe succedere che la sezione dell'oggetto non venga scannerizzata completamente. È correlato ai parametri geometrici del laser beam e alla densità di energia.

- Slice thickness: indica di quanto il pistone su cui poggia il pezzo in formazione si abbassa ogni volta che uno strato subisce il processo di sinterizzazione. Vedendolo da un'altra prospettiva indica lo spessore di ogni strato di polvere che viene man mano fornito dal macchinario.

1.1.2.3 Relazione tra le proprietà del materiale e i parametri di processo

Si parta innanzitutto dalla considerazione che il processo può essere alimentato sia con polimeri completamente amorfi che con polimeri cristallini. Questo è un primo criterio per impostare adeguatamente il primo parametro analizzato nel paragrafo precedente: part bed temperature.

Si ricordi infatti che i polimeri amorfi sono caratterizzati da una temperatura di transizione vetrosa T_g al di sopra della quale passano da uno stato detto “vetroso” ad uno definito “gommoso”. È opportuno impostare la T_b al di sotto della T_g altrimenti i vari granuli di polvere potrebbero attaccarsi tra di loro. D'altra parte, una T_b elevata è benefica per quanto riguarda i consumi di energia e le distorsioni. Quindi in generale T_b viene impostata a valori affini a quelli della T_g .

Per un polimero perfettamente cristallino la situazione cambia. Un polimero di questo tipo infatti non ha un intervallo di transizione vetrosa e quindi in questo caso la T_b viene impostata circa 3-4°C al di sotto della temperatura di fusione T_m . Tuttavia, polimeri perfettamente cristallini non esistono. Infatti, questi sono al più semicristallini, caratterizzati cioè da una parte ordinata e da una parte amorfa e quindi da una T_g e da una T_m . In questo caso va la prima considerazione e T_b viene scelta a valori simili a quelli di T_g dove T_g viene ricavata attraverso la seguente relazione:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T'_g} + \frac{W_2}{T''_g}$$

Dove W_1 e W_2 sono le frazioni in peso dei vari componenti e invece T'_g e T''_g sono le relative temperature di transizione vetrosa.

Chiaramente anche le condizioni con cui il letto di polvere viene portato in temperatura ha effetto sulle proprietà finali del pezzo. Come detto, il laser è in grado di generare una potenza tale da alzare di molto la temperatura del polimero in breve tempo. L'interesse è quello di rimanere poco al di sotto della temperatura di fusione T_m questo perché nonostante il fatto che il polimero diventi un fluido viscoso può essere d'aiuto nell'eliminare le porosità, nei momenti successivi al passaggio del laser la brusca diminuzione di temperatura può provocare l'insorgenza di stress non desiderati. La temperatura alla quale verrà portato il polimero dipende dalla potenza che viene erogata dal laser dal punto di vista strumentale. La potenza del laser, definita come "Fill Laser Power" nel paragrafo precedente è indicata dalla seguente relazione [22]:

$$P = \frac{BS \cdot \rho \cdot D_b \cdot h \cdot [C \cdot (T_m - T_b) + l_f]}{(1 - R)}$$

Dove ρ è la densità della polvere, C è il calore specifico, l_f è il calore latente di fusione, D_b è il diametro del raggio laser che incide sul letto di polvere, R è la riflessività.

In questo modo conoscendo la temperatura a cui è necessario arrivare perché il processo venga portato a termine in maniera ottimale è possibile ricavare la potenza con cui alimentare il laser.

La fill laser power poi, insieme al tempo di stampa totale sono influenzati a loro volta dallo scan size da cui deriva il dato riguardante la velocità di scansione. Questa in particolar modo influenza anche la densità di energia che viene assorbita dalle polveri [22]:

$$\text{Densità di energia (cal/cm}^2\text{)} = \frac{P \cdot f}{BS \cdot SCSP}$$

dove f è un fattore di conversione.

1.1.2.4 Fattori che influenzano le proprietà meccaniche dei pezzi

È noto come la densità di energia dipende in maniera diretta dalla potenza P e in maniera inversa da $SCSP$. Dai risultati sperimentali [22] si vede in particolar modo come diminuendo SS e quindi $SCSP$ o aumentando la potenza del laser P si ottengano un aumento

della densità del pezzo e della tensile strength. È stato anche dimostrato come la tensile strength dipenda anche dalla densità del pezzo stesso.

Altri fattori che influenzano le proprietà meccaniche sono la posizione di fabbricazione e l'orientazione con cui il pezzo viene costruito. Alcuni provini (immagine) sono stati costruiti in diverse posizioni e orientazioni. Si osserva che la densità e la resistenza alla trazione sono differenti nelle configurazioni VP e VV: in particolare si ha che mediamente la resistenza a trazione dei pezzi costruiti nell'orientazione VV sia maggiore degli altri. Questo è dovuto al fatto che nell'orientazione VV il vettore di scansione è più corto rispetto a quello che si ha nell'orientazione VP. Vettori più corti infatti portano ad avere una temperatura più uniforme sulla superficie del pezzo in produzione e quindi possibilità di ottenere migliori proprietà meccaniche.

La peggiore resistenza a trazione in assoluto si osserva nella configurazione VZ in cui lo sforzo verrebbe applicato nella direzione stessa dei layer. Parallelamente all'orientazione, un altro elemento di grande rilevanza è il cosiddetto "building height level" ossia il punto che si sta considerando nella direzione della costruzione del pezzo. La resistenza a trazione infatti e la densità del pezzo sono migliori nella parte centrale del pezzo. Questo è dovuto al fatto che tale zona è quella che è geometricamente più lontana dalle superfici e che quindi può conservare l'elevata temperatura per più tempo dopo la sinterizzazione.

L'ultimo aspetto di cui tenere conto in questo conteso è rappresentato dalle varie operazioni di rifinitura e post processing in generale. Come indicato infatti, la tecnica SLS di per sé non permette di ottenere la migliore finitura superficiale possibile. Per questo motivo è necessario agire andando a depositare un coating (che permette di migliorare la resistenza a trazione la durezza superficiale) o procedere con delle lavorazioni di surface finishing (che permette a sua volta di avere superfici più precise e meno rugose).

1.1.2.5 Materiali utilizzati

Potenzialmente il processo potrebbe essere alimentato utilizzando qualsiasi tipo di materiale polimerico termoplastico sotto forma di polvere. Tuttavia, la scelta è limitata a causa del comportamento che è richiesto al polimero durante il raffreddamento e dei processi di diffusione molecolare che avvengono durante la fase di sinterizzazione. In particolare, i sistemi di più largo impiego in questo contesto sono quelli a base policaprolattone o a base poliammide [2].

1.2 Extrusion Based Process

Il processo che è alla base della deposizione layer by layer del materiale è di fatto l'estrusione. Il materiale viene fornito sotto forma di filamento e viene riscaldato dall'apparato che ne provoca il rammollimento se non addirittura il passaggio allo stato liquido a seconda della tecnologia che si sta utilizzando. Dopo questa fase il materiale passa attraverso un ugello per essere depositato secondo i pattern di progetto. Segue il raffreddamento e quindi la solidificazione del materiale in modo da ottenere la parte finale. In questo ambito sono due le tecnologie di maggiore interesse:

- Liquid Deposition Modeling (LDM) in cui il materiale viene portato allo stato liquido e poi depositato
- Fused Deposition Modeling (FDM) in cui il materiale viene fatto rammollire previo riscaldamento e quindi depositato

1.2.1 Liquid Deposition Modeling (LDM)

La Liquid Deposition Modeling (LDM, ma conosciuta anche come direct ink writing) è una tecnologia di stampa 3D che negli ultimi anni ha riscosso un notevole successo [25].

È un procedimento molto simile alla Fused Deposition Modeling da cui però si differenzia principalmente per il fatto che il materiale viene depositato sotto forma di liquido viscoso. Il limite principale è dovuto alla difficoltà di progettazione della miscela che deve alimentare la macchina. È infatti necessario sia scegliere un adeguato solvente per il polimero che eseguire studi adeguati a capire quale sia la concentrazione di polimero che permetta di raggiungere le migliori proprietà meccaniche possibili senza con ciò compromettere la velocità di evaporazione del solvente nella soluzione [26].

1.2.1.1 Materiali utilizzati

Dal punto di vista dei materiali potenzialmente utilizzabili, la tecnica LDM è estremamente versatile. Andando a progettare adeguatamente la formulazione è infatti possibile dare il via alla stampa di oggetti utilizzando materiali ceramici, metallici, idrogel, materiali a base carbonio, polimeri e biomateriali di vario tipo.

Al di là della specifica categoria di materiali che si desidera impiegare per alimentare il processo, è necessario che la formulazione da un punto di vista reologico presenti un comportamento tissotropico. Quando il materiale passa attraverso l'ugello infatti, esso è sottoposto ad elevati sforzi di taglio; per questo motivo è necessario che il materiale in questione presenti un comportamento di shear thinning in modo tale che il flusso di materiale sia consistente e soprattutto facilmente controllabile [2].

Altra caratteristica importante che è richiesta alla formulazione è che questa una volta depositata abbia la capacità di mantenere la propria forma e che sia sufficientemente resistente in modo da supportare adeguatamente il peso dei layer depositati successivamente senza che intervengano fenomeni di deformazione indesiderati. È stato osservato che per evitare questi problemi è necessario che lo storage modulus (G') e lo yield stress (τ) siano rispettivamente $G' > 1000\text{Pa}$ e $\tau > 200\text{Pa}$ [27]. Per soddisfare queste condizioni normalmente si utilizzano delle formulazioni costituite di soluzioni organiche (come ad esempio polimero e adeguato solvente) e filler di varia natura che servono fondamentalmente per regolare in maniera opportuna le proprietà reologiche. Tra i vari sistemi disponibili per questo genere di procedimento ce ne sono alcuni degni di nota:

- Compositi a matrice PLA rinforzati con nanotubi di carbonio (CNT/PLA)
- Compositi a matrice PLA rinforzati con multi-walled carbon nanotube (MWCNT/PLA)

1.2.2 Fused Deposition Modeling (FDM)

Volendo dare prima una breve prospettiva storica, la Fused Deposition Modeling (FDM) venne sviluppato a partire già dagli anni '80 per poi venire definitivamente brevettata e commercializzata nel 1990 da Stratasys. La semplicità intrinseca del processo, nonché il fatto che l'apparato e i materiali in sé siano ad oggi relativamente economico rende la tecnologia FDM più facilmente accessibile al grande pubblico parallelamente al fatto che viene utilizzata tuttora per la produzione di oggetti in plastica [4].

In Fig.1.3 è riportato uno schema esemplificativo in cui vengono illustrati gli elementi di base che costituiscono un sistema per FDM.

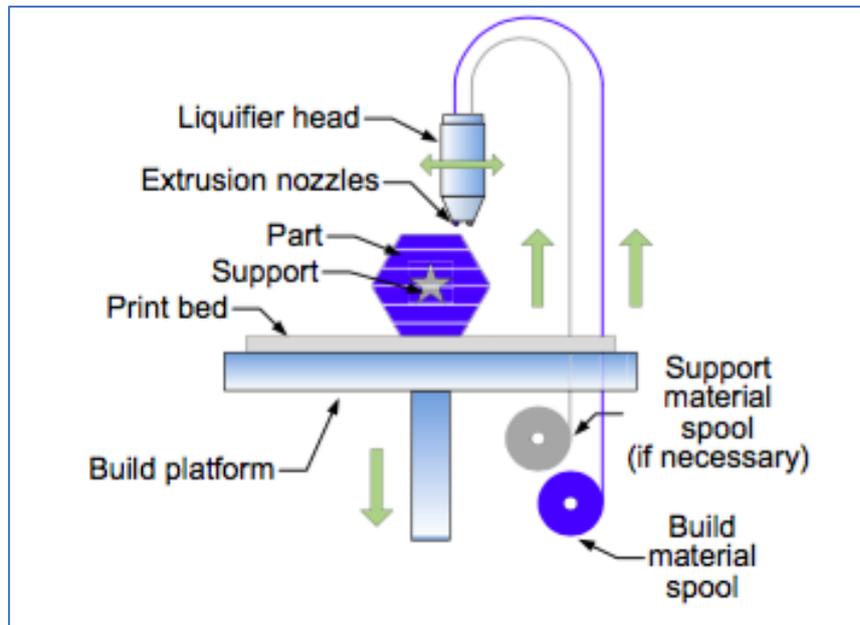


Fig.1.3 [2]: rappresentazione schematica di un apparato per FDM

Il materiale che alimenta il processo è inizialmente avvolto su una bobina. Di qui viene trasportato nell'elemento detto "liquefier head" tramite l'impiego di una pressione di alimentazione generata da un ingranaggio conduttore e da un cuscinetto scanalato. A questo punto l'oggetto viene prodotto come noto attraverso una deposizione layer-by-layer del filamento di materiale di cui sopra che viene scaldato fino alla temperatura di transizione vetrosa ed estruso attraverso una testa di estrusione (posizionata a valle dell'elemento riscaldante) ad una temperatura il quanto più possibile costante. Quest'ultimo apparato in particolare (quello costituito dalla testa di estrusione e dalla testa riscaldante) può muoversi lungo le direzioni X-Y di un piano secondo i pattern imposti dal software che legge il file con intestazione ".stl" e deposita un primo strato sul cosiddetto "print bed" che fornisce una base per l'oggetto vero e proprio che si vuole ottenere. A questo punto, una volta che la base è terminata, il print bed si sposta verso la direzione negativa dell'asse z di una distanza pari allo spessore del primo strato appena prodotto. Il processo di stampa vero e proprio può quindi iniziare. Ogni strato verrà depositato su quello prodotto precedentemente fino a quando la parte verrà completata.

Per alcune specifiche applicazioni potrebbe essere richiesto di utilizzare materiali differenti. In tal proposito sono stati sviluppati dei sistemi dotati di una doppia testa di estrusione.

Dopo che la stampa del pezzo è completata, il materiale di supporto che costituisce il primo strato può essere facilmente rimossa sia meccanicamente che chimicamente [28].

Come definizione di carattere generale è noto che questa tecnologia di produzione afferisce ai cosiddetti "Extrusion Based Method". Questo per dire che esistono una serie di aspetti

caratteristici del processo comuni a tutti i metodi che fanno parte di questa categoria e che è necessario menzionare e descrivere per avere una visuale più chiara e approfondita del processo.

Gli aspetti in questione sono:

- Approvvigionamento del materiale
- Rammollimento del materiale
- Applicazione della pressione per l'estrusione
- Estrusione
- Plottaggio secondo un pattern predefinito in maniera controllata
- Legame del filamento con quello precedentemente depositato
- Presenza di una struttura di supporto per costruire strutture con geometria complessa

1.2.2.1 Approvvigionamento del materiale

Dal momento che il cuore del processo di stampa consiste in un processo di estrusione, da un punto di vista costruttivo deve esserci una camera che accolga il materiale prima del passaggio attraverso la testa di estrusione e che tale camera venga continuamente alimentata da materiale da trattare. Nella maggior parte dei casi il materiale viene fornito allo stato solido in forma di pellet o polveri o sotto forma di filamenti continui (come nel caso di interesse di questo lavoro).

Ad ogni modo, la camera in questione risulta poi essere la sede preposta ai processi di rammollimento di cui si parlerà nel paragrafo successivo.

Nel caso in cui il materiale venga fornito sotto forma di granuli o pellet, il passaggio all'interno della camera per il rammollimento verrà assicurato dalla forza di gravità o tramite una vite. Si ricordi tuttavia che nel primo caso è necessario fornire il sistema di uno stantuffo o di aria compressa al fine di forzare il passaggio del materiale attraverso la testa di estrusione. Per quanto riguarda l'altra possibilità, ossia l'installazione di una vite, si considera che detto sistema non solo spinge il materiale verso il fondo della camera ma potrebbe essere anche sufficiente a generare una pressione tale da permettere il passaggio del materiale attraverso la testa di estrusione.

Per quanto riguarda l'approvvigionamento di materiale nella forma di un filamento continuo si ricordi che questo è avvolto su una bobina e si prevedono soluzioni costruttive per

portarlo all'interno della camera per il rammollimento per poi fornire una pressione sufficiente per farlo passare attraverso la testa di estrusione

1.2.2.2 Rammollimento

Il processo di estrusione si basa sul principio che il materiale presente nella camera antistante la testa di estrusione venga fatto rammollire e successivamente spinto attraverso il nozzle.

Dal momento che nella maggior parte dei casi il materiale viene fornito allo stato solido è necessario fornire questa camera di un sistema riscaldante che permetta di portare il materiale alla temperatura desiderata per farlo diventare sufficientemente fluido. Come si vede in figura detto sistema riscaldante è costituito da bobine di riscaldamento avvolte intorno alla camera di rammollimento. Idealmente il sistema dovrebbe provvedere a fornire una temperatura costante alla camera per tutto il tempo del processo. Inoltre, più grande è la camera, più sarà arduo raggiungere quest'ultimo obiettivo a causa di numerosi motivi legati al trasferimento di calore, alle correnti termiche all'interno del fuso, al cambio dello stato fisico nel materiale rammollito, al posizionamento dei sensori di temperatura e così via.

Bisogna fare un'altra importante considerazione sul materiale a questo punto. È sì vero che è necessario mantenere il polimero in uno stato fluido per tutta la durata del processo di stampa, ma è altresì vero che nel fare ciò è necessario mantenere la temperatura la più bassa possibile al fine di evitare che intervengano fenomeni di degradazione i quali lascerebbero dei residui all'interno della camera di rammollimento che potrebbero essere difficili da rimuovere e che potrebbero contaminare il materiale coinvolto nella stampa successiva.

1.2.2.3 Estrusione

Le dimensioni e in generale le caratteristiche della testa di estrusione determinano la forma e la taglia del filamento estruso.

Come prima considerazione si osserva che all'aumentare del diametro del nozzle, la velocità di estrusione (e quindi la velocità di stampa) aumenta, tuttavia si otterrà un pezzo con una minore precisione nei dettagli rispetto all'originale progetto CAD. Il diametro del nozzle

inoltre determina la dimensione del più piccolo dettaglio che si può produrre. In altre parole, non possono essere prodotti dettagli più piccoli della taglia del diametro in questione.

Nella pratica questa considerazione si traduce nel fatto che i dettagli dell'oggetto che si vuole produrre devono essere dimensionati relativamente alla grandezza della testa di estrusione per poterli riprodurre in maniera adeguata.

Il flusso di materiale che passa attraverso la testa di estrusione è controllato dalla differenza di pressione che sussiste tra la camera di rammollimento e l'atmosfera circostante.

È importante sottolineare poi che il processo di estrusione proprio di questi metodi non ha le stesse caratteristiche dell'estrusione convenzionale. Per esempio, la pressione sviluppata per spingere il materiale fuso attraverso la testa di estrusione tipicamente non è generata da un meccanismo a vite. Tuttavia, per meglio capire il processo potrebbe essere utile studiare un tradizionale meccanismo di estrusione a vite come quello di Stevenes e Covas [29].

Il flusso di materiale attraverso la testa di estrusione dipende principalmente alla differenza di pressione, alla geometria del nozzle e alla viscosità del materiale (che è una funzione della temperatura tra gli altri parametri che la determinano). Per modellare il problema in prima approssimazione si può dire che il sistema si comporti similmente a quello di un estrusore a vite propriamente detto.

Utilizzando una geometria semplice per la vite, il materiale fluido si muoverà gradualmente attraverso il canale dove è alloggiata la vite verso la testa di estrusione. La velocità W del flusso di materiale in questa zona sarà quindi:

$$W = \pi D N \cos \phi$$

Dove D è il diametro della vite, N la sua velocità, ϕ l'angolo della vite. La velocità del materiale U attraverso la testa di estrusione sarà quindi

$$U = \pi D N \sin \phi$$

Per un angolo di elica costante, il flusso volumetrico causato da una vite in un cilindro, noto come drag flow Q_D , sarà proporzionale alle dimensioni della vite e alla velocità. Si ha quindi

$$Q_D \propto D^2 N h$$

Dal momento che operiamo in condizioni di drag flow, la velocità relativa del materiale fluido sarà W per il materiale in contatto con la vite e 0 per il materiale in contatto con le pareti del cilindro. Dobbiamo quindi integrare sull'altezza della vite. Supponendo che il materiale fluido scorra attraverso il canale rettangolare rappresentato in figura, il flusso Q_D attraverso un canale con larghezza B e altezza dy può essere espresso nel seguente modo:

$$Q_D = \int_0^H WB \, dy = \frac{WBH}{2}$$

dove H è la misura della cresta della vite. Sostituendo l'espressione di W si ottiene:

$$Q_D = \frac{\pi}{2} DNBH \cos\phi$$

Si consideri ora la variazione della pressione all'interno del canale. Il flusso attraverso il canale con larghezza L , altezza H e di lunghezza infinita può essere derivato dalla seguente equazione:

$$\tau(x) = \frac{\Delta P}{L} x$$

Dove x è perpendicolare alla direzione del flusso e ΔP è la differenza di pressione lungo il canale. Per un flusso newtoniano inoltre τ può essere espresso nel seguente modo:

$$\tau = -\eta \cdot \frac{dv_z}{dx}$$

dove η è la viscosità del polimero allo stato fluido. Combinando le due equazioni precedenti otteniamo:

$$-\eta \frac{dv_z}{dx} = \frac{\Delta P}{L} dx$$

Integrando entrambi i membri di questa equazione lungo x utilizzando come condizioni al contorno $v_z = 0$ quando $x = \pm H/2$ si ottiene la velocità media per il flusso di un fluido attraverso un canale rettangolare avente lunghezza infinita:

$$v_z(x) = \frac{\Delta P}{2\eta L} \left[\frac{H}{2} - x^2 \right]$$

$$\text{mean velocity } v = \frac{1}{H} \int_{-H/2}^{H/2} v_z(x) = \frac{\Delta P H^2}{12\eta L}$$

Questa velocità può essere considerata come il risultato della pressione generata dall'incapacità per tutti i materiali rammolliti di essere spinti attraverso una testa di estrusione (o attraverso il nozzle come in questo caso) al termine del canale e che quindi fluisce nel verso opposto al flusso che viene generato dalla vite. La velocità del flusso originato dalla pressione e quindi dato dalla seguente relazione:

$$Q_P = \frac{BH^3}{12\eta} \cdot \frac{dP}{dz}$$

Il calcolo della pressione riguardante l'alimentazione a vite è simile a quello di un flusso che si sviluppa lungo canale. Perché il materiale possa fluire lungo la vite e quindi possa essere estruso attraverso il nozzle, il flusso originato dalla pressione Q_P deve essere necessariamente più grande del drag flow in maniera da restituire il seguente flusso totale:

$$Q_T = Q_P - Q_D = \frac{BH^3}{12\eta} \cdot \frac{dP}{dz} - \frac{WBH}{2}$$

Questa relazione permette quindi di descrivere il flusso del materiale che risale dal canale rettangolare così come quello che scende guidato dall'alimentazione a vite e quindi in ultima analisi ci permette di modellare il flusso generato dalla vite e quello che torna indietro generato dalla differenza di pressione tra la camera e l'esterno.

Un simile flusso di pressione può essere formulato per un nozzle circolare per modellizzare il processo di estrusione stesso. Viene assunto che esista solo il flusso del materiale

fluidificato e che ci sia una temperatura costante e stabile all'interno della camera di rammollimento. Tali supposizioni sono entrambe ragionevoli. Chiaramente per un processo di additive manufacturing "extrusion based" bisognerebbe includere un termine relativo alla forza di gravità.

1.2.2.4 Solidificazione

Una volta che il materiale supera la fase di estrusione e viene depositato, si desidera che mantenga la forma e le dimensioni: Tuttavia a causa degli effetti della forza di gravità e della tensione superficiale si potrebbero verificare variazioni della forma e parallelamente variazioni delle dimensioni a causa del raffreddamento, raffreddamento che chiaramente sarà non lineare.

Se questa citata non-linearità fosse significativa, potrebbe verificarsi una distorsione generale di tutta la struttura con la diminuzione della temperatura. Questo effetto però può essere limitato assicurando che la differenza di temperatura tra la camera e l'ambiente esterno venga mantenuto al minimo e assicurandosi anche che il raffreddamento si svolga con un profilo lento e graduale.

1.2.2.5 Controllo della posizione dell'apparato di stampa

Come vale per altri metodi e come è stato già visto, nell'ambito della tecnologia FDM il pezzo che viene stampato viene costruito su una piattaforma che si muove lungo la direzione verticale (direzione z). La testa di estrusione invece viene solitamente montata su un sistema di scansione planare che quindi ne permette il movimento lungo le direzioni x e y. Ne deriva che questo sistema di scansione deve essere finemente coordinato con la velocità di estrusione allo scopo di garantire una deposizione consistente e regolare. Dal momento che la testa di estrusione, unitamente al sistema di scansione, è caratterizzato una propria massa si ha che questa sia dotata di una sua propria inerzia quando si muove lungo una direzione del piano e da ciò deriva che a qualsiasi cambiamento della direzione di scansione si verifica una decelerazione e conseguentemente un'accelerazione del sistema di scansione stesso. Da questa considerazione deriva che la velocità di estrusione del materiale attraverso il nozzle deve necessariamente tenere conto di questo cambiamento di velocità altrimenti a seconda dei casi verrà depositato troppo o troppo poco materiale in alcune regioni.

Per quanto riguarda il sistema di tracciamento, questo è costituito di due guide ortogonali a cinghia o a vite. Inoltre bisogna considerare che queste guide devono essere necessariamente potenti per muovere l'apparato di estrusione alla velocità richiesta ed essere sufficientemente reattive in modo tale da permettere rapidi cambi di direzione senza contraccolpi. Il sistema di movimentazione deve essere poi sufficientemente affidabile da garantire che i movimenti siano sempre precisi e costanti per utilizzi prolungati (nell'ordine di grandezza delle ore). Mentre i sistemi più economici presenti oggi sul mercato fanno spesso uso di un sistema di movimentazione a cinghia, sistemi più costosi e più precisi usano tipicamente dei sistemi di movimentazione a vite.

Ad ogni modo, dal momento che rapidi cambi di direzione potrebbero rendere difficoltoso il controllo del flusso di materiale, una strategia di utilizzo comune è quella di disegnare il contorno della parte da costruire utilizzando una velocità di stampa più lenta per garantire che il flusso di materiale sia mantenuto ad una velocità costante.

1.2.2.5 Controllo della posizione dell'apparato di stampa

Come vale per altri metodi e come è stato già visto, nell'ambito della tecnologia FDM il pezzo che viene stampato viene costruito su una piattaforma che si muove lungo la direzione verticale (direzione z). La testa di estrusione invece viene solitamente montata su un sistema di scansione planare che quindi ne permette il movimento lungo le direzioni x e y. Ne deriva che questo sistema di scansione deve essere finemente coordinato con la velocità di estrusione allo scopo di garantire una deposizione consistente e regolare. Dal momento che la testa di estrusione, unitamente al sistema di scansione, è caratterizzata da una propria massa si ha che questa sia dotata di una sua propria inerzia quando si muove lungo una direzione del piano e da ciò deriva che a qualsiasi cambiamento della direzione di scansione si verifica una decelerazione e conseguentemente un'accelerazione del sistema di scansione stesso. Da questa considerazione deriva che la velocità di estrusione del materiale attraverso il nozzle deve necessariamente tenere conto di questo cambiamento di velocità altrimenti a seconda dei casi verrà depositato troppo o troppo poco materiale in alcune regioni.

Per quanto riguarda il sistema di tracciamento, questo è costituito di due guide ortogonali a cinghia o a vite come detto. Inoltre bisogna considerare che queste guide devono essere necessariamente potenti per muovere l'apparato di estrusione alla velocità richiesta ed essere sufficientemente reattive in modo tale da permettere rapidi cambi di direzione senza contraccolpi. Il sistema di movimentazione inoltre deve essere sufficientemente affidabile

da garantire che i movimenti siano sempre precisi e costanti per utilizzi prolungati (nell'ordine di grandezza delle ore). Mentre i sistemi più economici presenti oggi sul mercato fanno spesso uso di un sistema di movimentazione a cinghia, sistemi più costosi e più precisi usano tipicamente dei sistemi di movimentazione a vite.

Ad ogni modo, dal momento che rapidi cambi di direzione potrebbero rendere difficoltoso il controllo del flusso di materiale, una strategia di utilizzo comune è quella di disegnare il contorno della parte da costruire utilizzando una velocità di stampa più lenta per garantire che il flusso di materiale sia mantenuto ad una velocità costante.

1.2.2.6 Formazione del legame tra layer adiacenti

Affinché si creino dei legami tra strati adiacenti è necessario che ci sia sufficiente energia termica che possa attivare fenomeni diffusivi alla superficie. Da un punto di vista termodinamico si studia il fenomeno dal punto di vista dell'energia fornita al materiale dalla testa di estrusione.

Se l'energia fornita al materiale è insufficiente le ragioni potrebbero comunque aderire ma non interverrebbero fenomeni diffusivi. Ciò si tradurrebbe nella presenza di una zona di confine ben distinta ed osservabile tra gli strati adiacenti potrebbe rappresentare quindi una superficie di frattura dove gli strati potrebbero andare facilmente incontro a decoesione.

Al contrario, nel caso in cui venisse fornita troppa energia, potrebbe portare gli strati depositati precedentemente a scorrere e ciò si tradurrebbe in una definizione scadente del pezzo finale.

Una volta che il filamento di materiale è stato estruso è necessario che questo solidifichi e si leghi con lo strato immediatamente precedente. Yardimici ha definito una serie di equazioni molto utili per descrivere i fenomeni termodinamici che intervengono durante un processo simile ma comunque assimilabile a quello che si sta descrivendo [30]:

$$\rho \frac{\partial q}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - S_c - S_l$$

dove ρ è la densità del materiale, q è l'entalpia specifica e k è la conducibilità termica. T è la temperatura media della sezione. S_c è un termine che descrive le perdite causate da fenomeni convettivi ed è così espressa:

$$S_c = \frac{h}{h_{eff}} (T - T_{\infty})$$

dove h rappresenta il coefficiente di calore trasferito per raffreddamento convettivo, h_{eff} è un termine geometrico che rappresenta il rapporto tra il volume e la superficie del filamento. Il termine T_{∞} indica la temperatura dell'ambiente allo stato stazionario.

Tornando alla relazione principale, il termine S_l è un termine che descrive l'interazione tra due filamenti adiacenti ed è così espresso:

$$S_l = \frac{k}{width^2} (T - T_{neigh})$$

dove per "width" si intende la larghezza del filamento e per T_{neigh} la temperatura dei filamenti adiacenti. Questo ultimo termine esprime il fatto che se il materiale è adiacente ad altri filamenti, raffredderà più lentamente.

Esiste poi una temperatura critica T_c al di sopra della quale vengono attivati dei processi diffusivi per i quali filamenti adiacenti si legano tra loro e al di sotto della quale qualsiasi tipo di fenomeno di questo tipo non avviene. Sulla base di quanto detto è possibile definire il cosiddetto "bonding potential" che permette di valutare la tendenza di filamenti adiacenti a legarsi in seguito a fenomeni diffusivi.

$$\varphi = \int_0^{\tau} (T - T_c) d\tau$$

1.2.2.7 Generazione del supporto

È bene sottolineare che tutte le tecnologie per Additive Manufacturing necessitano di un sistema per supportare il pezzo durante il processo di fabbricazione.

Nell'ambito dei processi "extrusion based" ed in particolare per la tecnologia FDM, questa condizione viene rispettata tramite la fabbricazione ex novo di uno strato di supporto prima che la stampa vera e propria abbia inizio. Chiaramente bisogna anche trovare un metodo per separare l'oggetto finito dal supporto una volta che il processo di stampa venga terminato. Sono diverse le vie che per arrivare a questo obiettivo.

Come è stato discusso nel paragrafo precedente variazioni nel modo in cui l'energia termica viene fornita al materiale può portare ad avere un legame piuttosto debole tra gli strati e quindi alla comparsa di fessurazioni. Questo effetto può essere utilizzato a vantaggio dell'operatore per separare il supporto dal pezzo dopo il termine delle operazioni di stampa. Un modo per raggiungere questa condizione potrebbe essere quello di modificare la distanza che intercorre tra gli strati quando si passa dalla stampa del supporto alla stampa dell'oggetto vero e proprio. La distanza aggiuntiva che verrebbe aggiunta infatti influenzerà il trasporto di energia nel modo descritto precedentemente e porterà ad una frattura nel punto di interesse.

Ad ogni modo separare il supporto dall'oggetto potrebbe essere piuttosto difficoltoso. Per facilitare questa operazione una delle strategie più adottate in generale è quella di fabbricare il supporto e l'oggetto utilizzando due materiali differenti. La variazione delle proprietà dei materiali a questo punto potrebbe essere sfruttata per facilitare la distinzione dei due materiali da un punto di vista visivo innanzitutto e poi facilitare le operazioni di separazione meccanicamente o chimicamente. Chiaramente per mettere in pratica quanto esposto è necessario dotarsi di un sistema che sia dotato di un doppio estrusore.

1.2.2.8 Plottaggio e controllo delle patch

Da un punto di vista strettamente operativo è noto che la macchina FDM stampa ricevendo in input il progetto del pezzo da stampare che è stato precedentemente convertito da un formato CAD al formato specifico STL. Questo tipo di formato permette di dividere il disegno dell'oggetto in tanti strati e di attribuire ad ogni strato un proprio contorno. Come succede anche per altri sistemi, il software di controllo deve anche determinare come depositare il materiale entro i contorni dell'oggetto. Questo aspetto è cruciale in questo tipo di sistema dal momento che la testa di estrusione deposita fisicamente il materiale che riempie lo spazio che precedentemente era vuoto. Deve quindi esserci accesso nelle varie zone affinché la testa dell'estrusore possa svolgere la sua funzione senza con ciò compromettere il materiale che nel frattempo è stato già depositato. In più, se il materiale non viene depositato sufficientemente vicino ai filamenti adiacenti questo non si legherà adeguatamente agli altri strati.

È noto che la precisione con cui l'oggetto viene stampato è raggiunta e mantenuta andando a depositare prima il materiale che costituirà il contorno della parte e che quindi fungerà da regione di contenimento per il materiale interno. Il contorno inoltre viene generalmente

stampato con una velocità relativamente bassa per garantire un flusso di materiale che sia il più possibile costante.

Altro compito che si richiede al software in questa fase del processo è determinare il punto in cui iniziare a depositare il materiale per creare il contorno di ogni strato. Tipicamente si parte dal punto che corrisponde al centro del diametro della testa di estrusione e il contorno si considera completato quando il nozzle supera di una misura pari al suo diametro il punto iniziale. È meglio infatti avere una leggera sovrapposizione che la presenza di un vuoto e quindi un riempimento imperfetto essendo molto difficile controllare il flusso di materiale con la precisione richiesta.

Se tutti i punti di inizio e di fine di stampa del contorno del singolo strato sono allineati, alla fine del processo di stampa si osserva macroscopicamente la presenza di una sorta di cucitura sulla superficie dell'oggetto. Nella maggior parte dei casi è preferibile però regolare la strumentazione in modo che questi punti siano posizionati casualmente in modo da non rendere questo dettaglio troppo evidente. Questo è quanto per quanto riguarda il solo contorno.

Ben altra cosa, e compito sicuramente più arduo per il software di controllo, è determinare il pattern di riempimento per l'interno dell'oggetto. La prima considerazione da fare in questo nuovo contesto è che è necessario che ci sia un offset all'interno del contorno e che la testa di estrusione deve essere posizionate al suo interno con una sovrapposizione minima. Il software deve quindi stabilire un punto di inizio per il riempimento e determinare la traiettoria secondo un pattern predefinito. Chiaramente le possibilità sono molteplici e non c'è un'unica soluzione per riempire l'oggetto. Inoltre, da un punto di vista puramente pratico il pattern in questione non sarà costituito da una singola linea continua. Come si può vedere anche in figura, le posizioni di inizio e di fine del riempimento possono essere difficili da determinare e talvolta vengono decise arbitrariamente. Anche nel caso di una geometria semplice è possibile riempire sia andando dall'esterno verso l'interno che andando dall'interno verso l'esterno.

Tuttavia, bisogna fare delle considerazioni sulla forma del pattern stesso.

Utilizzare un pattern avente una forma a spirale per esempio, nonostante possa sembrare un'idea attraente, non è mai una buona idea. Ciò è dovuto ad una serie di motivi. Se usassimo un pattern a forma di spirale infatti, ogni pattern e ogni layer di conseguenza si troverebbe direttamente sopra (o sotto) quelli adiacenti. Questo potrebbe fortemente compromettere la resistenza strutturale della parte.

È quindi preferibile procedendo organizzando l'operazione di stampa in modo che i filamenti estrusi formino una sorta di trama. Questo tipo di disposizione infatti permetterebbe alla struttura di sostenere gli sforzi in maniera più uniforme. Bisogna però fare attenzione al fatto che ogni ulteriore trama aggiunta in uno stesso strato potrebbe causare una discontinuità che potrebbe portare ad un indebolimento di tutta la parte. Per le parti aventi una geometria complicata in particolare è importante minimizzare il numero dei pattern di riempimento utilizzati. Infatti, non è possibile assicurare che un unico pattern possa riempire sufficientemente uno strato. Buona parte dei contorni può essere riempita con un numero di passaggi teoricamente infinito. È quindi comunque improbabile che il software sia in grado di scegliere la soluzione migliore. Tuttavia, è importante che non per riempire uno stesso strato non vengano utilizzati troppi pattern differenti.

1.2.2.9 Parametri di processo

Sulla base di quanto esposto finora, appare chiaro come la qualità finale dell'oggetto prodotto con tecnologia FDM dipenda da un grande numero di variabili di processo. Pertanto, è importante capire a monte quali siano i parametri e le variabili che più degli altri la influenzino. Negli ultimi anni, sono state esplorate un gran numero di possibilità di migliorare le proprietà meccaniche e la qualità dello stampato in generale. In questo paragrafo quindi verranno brevemente descritti alcuni tra i più importanti di questi parametri [31].

FDM è un processo piuttosto complesso in cui è difficile determinare i parametri ottimali di processo in maniera univoca. Questo perché molti di questi parametri sono "in conflitto" tra loro si potrebbe dire.

In figura 4 si può avere un riscontro visivo dei seguenti parametri di stampa:

- **Build orientation:** si riferisce al modo in cui l'oggetto è orientato all'interno della camera di costruzione rispetto agli assi X, Y, Z.
- **Layer Thickness:** è lo spessore del singolo strato depositato dalla testa di estrusione. Il valore di questo spessore dipende dal materiale e dalle dimensioni del nozzle.
- **Air Gap:** indica il divario tra raster adiacenti di uno stesso strato.
- **Raster Angle:** è l'angolo con cui vengono depositati i singoli raster che compongono il layer rispetto all'asse X. È molto importante decidere questo parametro con cura negli

oggetti che presentano piccole curvature. Il suo valore spazia tipicamente in un range incluso tra 0° e 90° .

- Raster Width: è la larghezza del singolo raster. All'aumentare dei valori di questo parametro si avranno parti più resistenti. D'altro lato minori valori determinano minori tempi di produzione. Ad ogni modo il valore di questo parametro dipende dal diametro del nozzle.
- Contour Width: è la larghezza del contorno della parte
- Numero dei filamenti che costituiscono il contorno dello strato
- Air Gap tra i filamenti del contorno

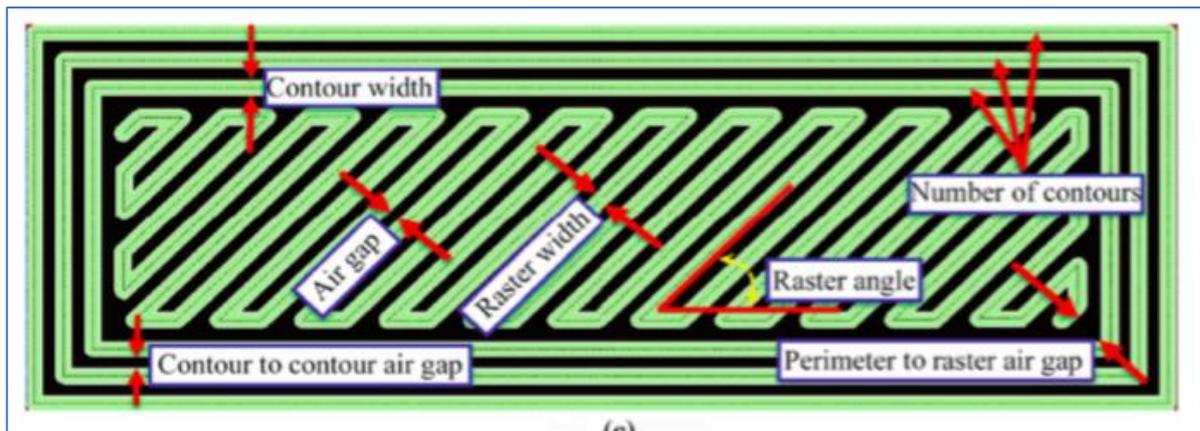


Fig.4 [31]: rappresentazione dei parametri di processo durante la fase di stampa

1.2.2.9.1 Rugosità superficiale

In letteratura sono presenti diversi studi che riguardano la rugosità superficiale. Questa viene studiata andando a modificare di volta in volta alcuni dei parametri precedentemente esposti.

Anitha et al. [32] si sono concentrati su tre parametri in particolare ossia: layer thickness, road width e la velocità di deposizione. Lo studio ha rivelato che il fattore che detiene la maggiore influenza sulla rugosità superficiale è il “layer thickness” e che maggiore è questo parametro, minore sarà la relativa rugosità superficiale.

Lo studio di Nancharaiah et al [33] invece prende in considerazione l'influenza del layer thickness, road width, raster angle ed air gap. È stato osservato in particolare che la rugosità superficiale potrebbe essere migliorata utilizzando valori più bassi di layer thickness ma unitamente ad un minore air gap perché ciò ridurrebbe i vuoti tra gli strati. Questo approccio però presenta un problema perché trovare la giusta combinazione dei parametri è piuttosto complicato.

1.2.2.9.2 Precisione dimensionale

È stato osservato che la precisione dimensionale degli oggetti prodotti dipende principalmente dall'orientazione di costruzione (build orientation) e dallo spessore degli strati depositati [34].

1.2.2.9.3 Tempi di produzione

Per quanto riguarda i tempi di produzione della parte bisogna prendere in considerazione diversi studi e di conseguenza diversi parametri. In particolare, è noto che i parametri che principalmente influiscono su questo aspetto del processo sono lo spessore del layer e l'air gap che contribuiscono rispettivamente per una percentuale del 66,57% e del 30,77% secondo quanto riportato dagli studi di Nancharaiah [35]. Altro parametro da tenere sotto controllo è la direzione di costruzione [36].

1.2.2.10 Limiti della tecnologia FDM

Segue una breve descrizione delle possibili limitazioni che è possibile riscontrare nell'ambito della tecnologia FDM [37]:

- **Stepped layers:** è un effetto facilmente osservabile che consiste in una non perfetta sovrapposizione dei diversi layer di materiale. Porta ad avere tempi di produzione più lunghi e un maggior utilizzo di materiale e di conseguenza a costi maggiori. L'effetto viene minimizzato utilizzando nozzle con diametri più piccoli
- **Overhang and bridging:** si parla di overhang quando la parte durante la costruzione manca di un elemento di supporto. Ciò potrebbe portare ad un collasso. In questo caso bisognerebbe provvedere alla costruzione di un supporto nelle modalità menzionate precedentemente.

Si parla di bridging quando invece una parte ha supporti ad entrambe le sue terminazioni

- **Stringing:** è un effetto che si verifica quando il nozzle perde del materiale muovendosi tra due punti a causa della forza di gravità. Il miglioramento di questo aspetto consiste nel prevedere una ritrazione del filamento all'interno della testa di estrusione
- **Warping:** questo effetto si osserva quando bordi e spigoli del modello subiscono una deformazione rispetto a quelle che sono le condizioni di progetto. Ciò accade a causa

del restringimento del materiale e di una non omogenea distribuzione delle temperature.

Si può leggermente contenere andando ad impostare basse velocità di raffreddamento

- Igroscopicità: è una proprietà di alcuni materiali polimerici per cui tendono più di altri ad assorbire l'umidità presente nell'ambiente circostante. Questo porta alla formazione di porosità nel pezzo.
- Non omogeneità strutturale: ci si riferisce all'eterogeneità della taglia di eventuali particelle o alla non sufficiente densità della parte stampata.

1.2.2.11 Materiali utilizzati

Come si può intuire dalla discussione fatta finora riguardo le principali features della tecnologia FDM, questo tipo di processo è alimentato con materiali polimerici termoplastici. Tra quelli più utilizzati, nonché maggiormente disponibili sul mercato ci sono l'Acrilonitrile Butadiene Stirene (ABS), l'acido polilattico (PLA), il polivinilalcol (PVA), il policaprolattone (PCL) e le poliammidi (Nylon). In alcune applicazioni particolari è anche previsto l'utilizzo di materiali termoplastici ad elevate prestazioni come il polietereeterchetone (PEEK) e il polietherimmide (PEI).

Quale che sia il materiale utilizzato per la stampa, è importante però limitare la taglia di eventuali cariche presenti nelle formulazioni allo scopo di evitare l'occlusione della testa di estrusione. A tal proposito, sono stati fatti studi per capire quali siano le condizioni tali per cui si verificano indesiderati fenomeni di aggregazione [2].

Ad ogni modo, come sottolineato già nella fase introduttiva, l'interesse di questo lavoro di tesi è orientato verso sistemi base PLA di cui si parlerà più approfonditamente nel seguito.

2. Il ruolo della reologia nel Fused Deposition Modeling (FDM) e relativi criteri di stampa

Nel precedente capitolo è stata data una prospettiva di quelle che sono le principali features della tecnologia FDM tenendo conto dell'influenza dei più importanti parametri di processo, dei fenomeni che intervengono per la produzione di un pezzo e via dicendo. Come si ha avuto modo di osservare si tratta quindi di un processo piuttosto complesso ed eterogeneo in cui intervengono un elevato numero di fattori e parametri (relativi sia alla macchina che al materiale con cui questa viene alimentata) che devono essere tutti necessariamente impostati finemente al fine di ottenere le proprietà ottimali del pezzo che si intende costruire.

Gli aspetti da considerare e le relative considerazioni da fare sono quindi estremamente numerose. Tuttavia, come detto in apertura, l'interesse di questo lavoro di tesi è rivolto ad un campo in particolare, ossia alla reologia.

In questo capitolo dunque verrà posta particolare attenzione a chiarire il perché una buona caratterizzazione reologica del materiale è una parte imprescindibile per ottenere un prodotto che abbia delle proprietà quanto meno soddisfacenti.

Prima di partire con una discussione più approfondita della questione è opportuno fornire le coordinate entro cui ci si muove.

Nella tecnologia FDM, come sottolineato in precedenza, si parte dal filamento di un certo materiale polimerico termoplastico (PLA nell'ambito di questo lavoro di tesi). Riassumendo brevemente, questo viene rammollito per riscaldamento, fatto passare attraverso la testa di estrusione del nozzle e poi depositato secondo un certo pattern per poi raffreddare e solidificare.

Durante il processo il materiale subisce due cambi di fase e subisce una certa sollecitazione di taglio e non senza criticità.

I materiali polimerici, e il PLA non fa eccezione, come noto sono fluidi non newtoniani. Ciò vuol dire che la loro viscosità non è costante ma varia in maniera più o meno accentuata in funzione della velocità con cui gli sforzi di taglio vengono applicati e dell'architettura macromolecolare del materiale, oltre che dalla temperatura.

Il filo conduttore di questo secondo capitolo è perciò studiare e descrivere cosa succede in quella finestra temporale che si colloca dal momento in cui il filamento viene rammollito fino al momento in cui, una volta depositato, il materiale inizia a solidificare.

Filo conduttore che porta a rispondere alla domanda: cosa rende un materiale più o meno “stampabile” rispetto ad un altro?

2.1 Descrizione della tecnologia FDM dalla prospettiva reologica

Come accennato in apertura di capitolo, la reologia presenta un ambito di indagine ampiamente sottostimato ma sicuramente di notevole importanza e di grande impatto nella progettazione e nello studio delle tecniche di stampa 3D ed in particolar modo per FDM [38].

Da questa prospettiva sono due gli eventi che maggiormente ci interessano nell’ambito sopracitato:

- Flusso di materiale al nozzle e relativo studio della variazione di viscosità
- Fenomeni di swelling nei momenti immediatamente successivi all’estrusione

In figura 2.1 è riportata un’immagine schematica del processo FDM che aiuta ad inquadrare meglio quanto detto finora e quanto sarà detto prossimamente.

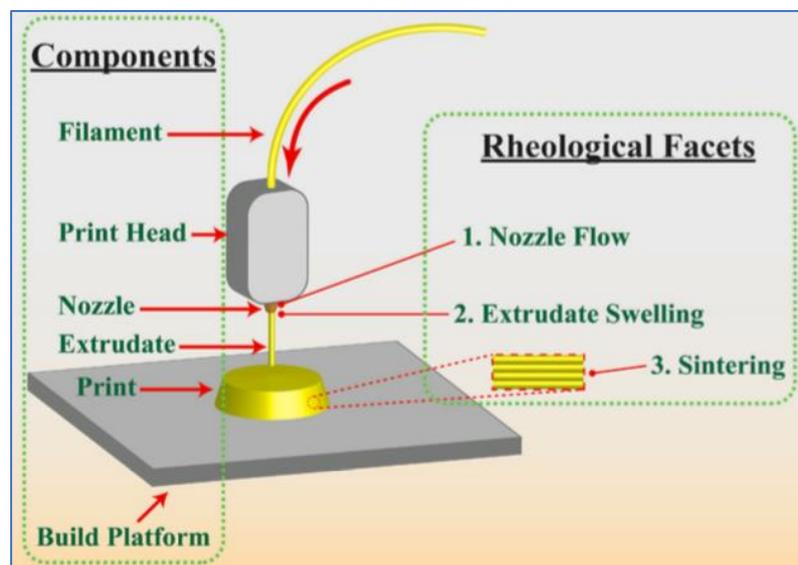


Fig. 2.1 [38]: rappresentazione schematica della fase di estrusione in una macchina per FDM

2.1.1 Flusso alla testa di estrusione e viscosità

2.1.1.1 Determinazione dello shear rate a partire dai parametri FDM

La prima considerazione da fare in questo ambito è intorno alla tendenza del materiale ad essere estruso. A tal scopo è sicuramente di grande aiuto conoscere quanto meno l'intervallo di viscosità entro il quale ci si trova ad operare. Oltre a questo aspetto teorico, tale conoscenza ha anche una notevole importanza di carattere pratico: permette infatti di risparmiare tutto quel tempo che altrimenti sarebbe impiegato con l'esecuzione prove empiriche per determinare le condizioni di processo più opportune, oltre ad evitare il fermo della macchina a causa dell'otturazione del nozzle causato da condizioni di processo non appropriate.

Un approccio più diretto sarebbe quello di confrontare la viscosità di un sistema incognito con quella di un sistema campione di cui si conoscano tutte le caratteristiche usando un reometro. Si tenga però conto del fatto che un diverso profilo di viscosità non indica necessariamente che il sistema analizzato non possa venire estruso, purché nelle condizioni di sollecitazione di interesse i due sistemi siano caratterizzati sì da una viscosità simile. Come detto in precedenza, la viscosità dei materiali polimerici varia anche in funzione della sollecitazione subita e della velocità con cui questa sollecitazione viene applicata essendo dei fluidi non newtoniani. È quindi importante determinare la seconda quantità sopra citata, ossia lo shear rate, per avere informazioni sulla viscosità nelle condizioni di processo [38]. È possibile ricavare lo shear rate utilizzando un modello semi-empirico. Si parte andando ad eseguire una misura reologica sul materiale al fine di ricavarne la curva di flusso e quindi l'indice "n" della legge di potenza (che ricordiamo indicare la pendenza del tratto di shear thinning che è quello che ci interessa). A questo punto conoscendo l'indice "n", il raggio "r" del nozzle e la velocità "v" di estrusione è possibile ricavare lo shear rate applicato sul materiale (e di conseguenza la relativa viscosità).

Lo shear rate apparente $\frac{d\gamma}{dt_{app}}$ del nozzle può essere ricavato utilizzando la seguente equazione [39]:

$$\frac{d\gamma}{dt_{app}} = \frac{4Q}{\pi r^3}$$

Dove Q è la porta volumetrica, che si ricava a sua volta utilizzando la seguente relazione [39]:

$$Q = \pi r^2 v$$

Calcolare lo shear rate apparente è importante ed utile perché fornisce un valore di massima per impostare la prova reologica con cui sarà possibile trovare l'indice "n". Tale valore di massima è generalmente compreso tra 10^2 e 10^3 s^{-1} [40].

Una volta ricavato l'indice "n", si utilizza la seguente equazione nota come correzione di Rabinowitsch per calcolare lo shear rate reale [41]:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma}{dt_{app}} \left(\frac{(3n + 1)}{4n} \right)$$

Noto il dato relativo alla shear rate con cui il materiale viene sollecitato dal nozzle durante il passaggio e nota la curva di flusso del materiale stesso (ricavata in precedenza per calcolare l'indice "n") è possibile ricavare il valore di viscosità puntuale del materiale nel momento dell'estrusione.

2.1.1.2 Fenomeno del buckling del filamento

È necessario dedicare alcune parole ad un fenomeno che potrebbe verificarsi in talune condizioni e che sarebbe assolutamente indesiderato: il buckling.

Come noto, il buckling è quel fenomeno che interessa corpi caratterizzati da geometrie particolari (nella fattispecie la lunghezza più grande dello spessore) sottoposti ad un carico compressivo. Si osserva, anche nell'esperienza quotidiana, che al di là di un certo carico il corpo si deforma piegandosi. Ma come si può verificare un fenomeno del genere nel sistema finora descritto?

Bisogna osservare il problema da un altro punto di vista.

Come sottolineato a più riprese in precedenza, il processo FDM in questa fase è assimilabile ad un'estrusione del filamento attraverso il nozzle. Nei reali processi di estrusione è noto che il materiale viene mandato avanti e spinto attraverso la testa di estrusione tramite l'impiego di una vite avente determinate caratteristiche. In questo caso non c'è alcuna vite e il materiale viene fatto avanzare sotto l'influenza del peso dello stesso filamento di

materiale che agisce come un pistone e che guida il processo di estrusione. Se il filamento non viene estruso alla velocità richiesta, questo genera a sua volta una backpressure sulla porzione di filamento immediatamente precedente provocandone quindi una flessione.

Viene a tal proposito definita una sollecitazione a compressione critica σ_c al di sopra della quale il filamento subirà buckling e quindi non adatto alla fase successiva. In altre parole, il valore di σ_c deve essere necessariamente più elevato della pressione P che regola il processo di estrusione e che viene impartita dal filamento stesso.

Ma ciò non è sufficiente. Quando si fanno confronti tra le due sollecitazioni, è necessario moltiplicare la pressione P per un coefficiente empirico pari a 1,1 che tiene conto delle differenze tra il diametro del nozzle e il diametro del filamento [42]. In figura 6 è riportato uno schema che rende più chiaro quanto appena detto riguardo le condizioni in cui si presenta il fenomeno del buckling.

Da un punto di vista formale e quantitativo, è noto che la pressione P generata dal filamento dipende, tra gli altri parametri, dalla viscosità attraverso la seguente relazione [38]:

$$P = \frac{2l\eta}{r} \frac{d\gamma_w}{dt}$$

Dove l è la lunghezza del canale, r è il raggio del filamento e $\frac{d\gamma_w}{dt}$ è il wall shear rate ossia la velocità con cui la sollecitazione di taglio viene applicata dalle pareti del nozzle

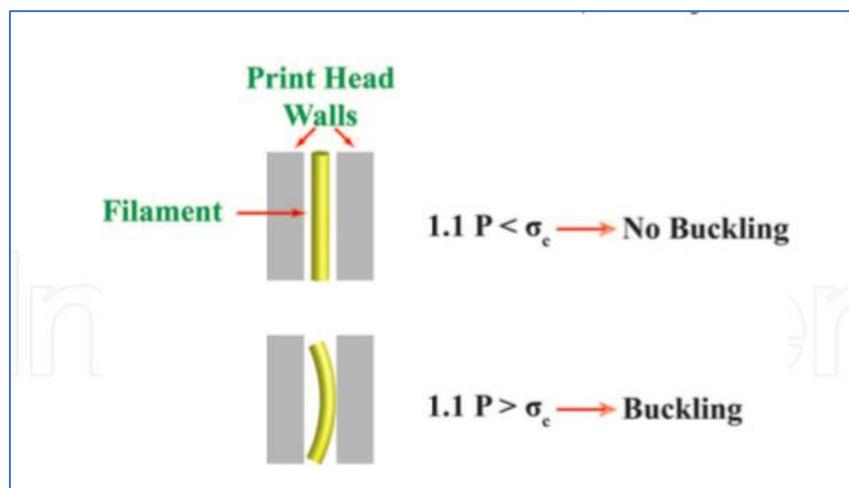


Fig 6 [38]: condizioni per cui si potrebbe verificare il fenomeno del buckling sul filamento

In conclusione, si può dire che dal momento che la pressione P dipende dalla viscosità e dallo shear rate, che sono i due principali parametri reologici discussi finora, si ha che riducendoli si hanno effetti benefici dal punto di vista del buckling.

2.1.1.3 Ulteriori considerazioni

Nella fase che precede l'estrusione, il nozzle viene riscaldato alla temperatura di stampa che viene decisa sulla base delle caratteristiche del materiale (è quindi necessaria anche una fase di caratterizzazione termica). Il filamento, che si ricorda essere alloggiato all'interno del nozzle, dovrebbe manifestare un apprezzabile yield strength. Questo è un aspetto di grande importanza in questa prima fase del processo perché è necessario che il materiale non inizi a scorrere (o peggio a colare) prima che venga applicata la pressione P che controlla il processo di estrusione.

In altre parole, è opportuno che il materiale designato per l'operazione di stampa manifesti un comportamento di shear thinning ad elevate temperature e che quindi la viscosità sia sufficientemente elevata a bassi shear rate (in modo tale da resistere al contributo della forza di gravità che provocherebbe un'estrusione prematura), ma che contestualmente diminuisca con l'aumentare dello shear rate.

Al contrario, nel caso quindi di un materiale polimerico che non presenti shear thinning ma che sia invece caratterizzato un esteso plateau newtoniano, si assisterebbe ad un'estrusione prematura e quindi al fallimento dell'operazione di stampa.

Sulla base di quanto descritto appare quindi chiara l'importanza di un'approfondita caratterizzazione reologica allo scopo di ricavare i dati di interesse riguardo alla curva di flusso della formulazione allo scopo di stabilire se questa sia o meno adatta ad essere stampata. Questo tipo di modo di procedere permette di risparmiare tempo, materiale e di contenere i costi.

2.1.2 Rigonfiamento dell'estruso e viscoelasticità

In questo paragrafo ci si concentrerà su ciò che accade al sistema polimerico appena dopo aver superato la testa di estrusione. Come nella fase precedente, anche in questa fase la reologia rappresenta un metodo di indagine importante e di grande utilità. Nonostante ciò è importante considerare in questa fase quella che è la struttura macromolecole dei polimeri in generale.

Si parta dalla considerazione basilare che i polimeri non presentano un comportamento né pienamente elastico né tuttavia pienamente viscoso, ma un comportamento che si può considerare approssimativamente come una via di mezzo e che viene quindi definito viscoelastico.

Una prima e importante conseguenza di ciò, nell'ambito di interesse di questo lavoro, è il rigonfiamento dell'estruso che si verifica non appena il materiale esce dalla testa di estrusione.

Tale fenomeno (noto più brevemente come "die swell") si verifica quando un generico materiale polimerico passa attraverso un orifizio (che nel caso presente è il nozzle) avente un diametro inferiore rispetto al canale sito nella zona immediatamente precedente che porta il materiale all'orifizio stesso. Nel passaggio attraverso il nozzle, il materiale polimerico passa ad una zona con una sezione inferiore e quindi si restringe immagazzinando tuttavia una certa quotaparte di energia elastica. Una volta uscito dalla testa di estrusione, il polimero rilassa e questo porta ad un'espansione nella direzione radiale del fuso e che di conseguenza porta ad avere un diametro superiore rispetto a quello del nozzle. Una rappresentazione che può aiutare a chiarire quanto detto è riportata in figura 7.

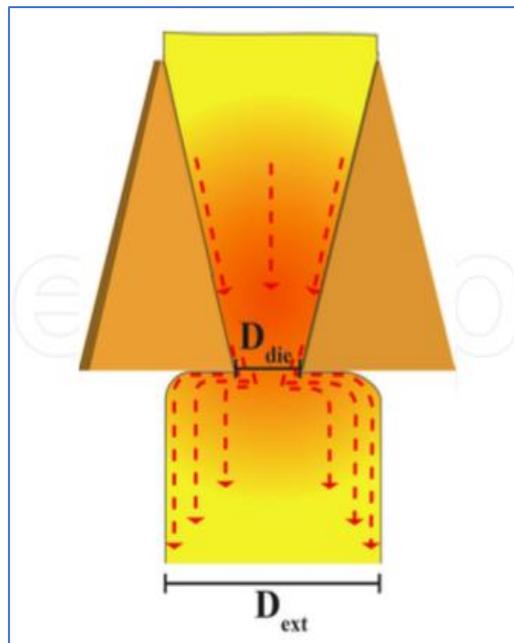


Fig. 7 [38]: rappresentazione del fenomeno di die swell.

Questo fenomeno è di particolare importanza nel contesto della stampa 3D FDM che si sta analizzando dal momento che influenza negativamente la risoluzione della stampa [43].

Ne consegue che al fine di evitare difetti di stampa indesiderati è necessario studiare adeguatamente il sistema in modo tale da prevedere l'ordine di grandezza del rigonfiamento dell'estruso.

Si è osservato che la dimensione di detto rigonfiamento è positivamente influenzata dallo shear rate della pressione e che dimostra una correlazione di proporzionalità inversa con la temperatura e la lunghezza del nozzle. Dal momento che questi sono parametri che possono

essere controllati con relativa facilità, si può pensare di modificarli allo scopo di minimizzare il rigonfiamento dell'estruso.

Da un punto di vista sperimentale, il metodo più semplice di predire l'importanza del fenomeno di die swell è quello di utilizzare un reometro capillare [38]. Tuttavia, si può procedere anche utilizzando un reometro rotazionale come quello in dotazione al Politecnico di Torino.

Tanner et al. Hanno infatti dimostrato che la seguente equazione è correlata sia al wall shear stress che alla zero shear viscosity [44]:

$$\frac{D_{ext}}{D_{die}} = \left[1 + \frac{\tau_w^2}{2G_0^2} \right]^{1/6}$$

dove τ_w è il wall shear stress, $G_0 = \eta_0/\lambda$ in cui λ è il tempo di rilassamento e η_0 è la zero shear viscosity. Il tempo di rilassamento λ è un parametro reologico: un valore basso è indicativo di un fuso più stabile e di un polimero che è meno suscettibile a rigonfiamenti di sorta [45]. Inoltre, minore il tempo di rilassamento rispetto al tempo della deformazione, meno importante sarà l'influenza del rigonfiamento.

Per quanto riguarda il wall-shear rate, è stato dimostrato che il valore di τ_w può essere ricavato utilizzando la seguente relazione [45]:

$$\tau_w = \frac{\Delta P}{2L/r}$$

dove ΔP è la differenza di pressione che porta il filamento a passare attraverso il nozzle e il cui valore si ottiene applicando la seguente relazione [46]:

$$\Delta P = \frac{8Q\eta_a l}{\pi r^4}$$

dove Q è la portata volumetrica di materiale e η_a è la viscosità apparente.

2.1.2.1 Analisi del fenomeno di rigonfiamento dell'estruso attraverso lo studio del creep recovery

Come noto, lo studio del creep recovery è un aspetto basilare nello studio dei materiali polimerici. Per completezza e per una maggiore chiarezza espositiva è tuttavia opportuno riportare brevemente in cosa consiste.

Brevemente, ad un certo istante t_0 viene applicato ad un provino in materiale polimerico un certo sforzo noto σ_0 e viene misurata la relativa deformazione. Detta sollecitazione viene rimossa poi ad un secondo istante t_1 e si osserva il recupero della deformazione subita. In un materiale elastico la deformazione e il contestuale recupero della stessa avvengono istantaneamente rispetto al momento in cui il carico viene rispettivamente applicato o rimosso. Il comportamento dei polimeri è tuttavia differente, manifestando una risposta cosiddetta viscoelastica. Si ha quindi che una parte del polimero risponde istantaneamente mentre l'altra parte deforma più lentamente, da qui il termine creep. Lo stesso si può osservare nel contesto del recupero della deformazione in cui si osserva che il polimero mantiene poi una deformazione residua [46].

Tornando al tracciato originario, è stato osservato e dimostrato che quanto descritto finora è l'esperimento che più si avvicina al fenomeno del rigonfiamento dell'estruso di ogni altro esperimento nel contesto di una prova reologica [47].

Da un punto di vista qualitativo, il fatto che un certo materiale polimerico manifesti un recupero importante una volta che lo sforzo è stato rimosso è indicativo del fatto che manifesterà un rigonfiamento altrettanto importante. Al contrario, un recupero minimo se non addirittura nullo sarà attribuibile allo smorzamento del carico applicato [48].

2.1.2.2 Analisi del fenomeno del rigonfiamento dell'estruso attraverso lo studio del rilassamento degli sforzi

Il rilassamento degli sforzi, al pari del creep recovery, è un altro aspetto basilare dello studio della scienza dei materiali polimerici di cui, anche in questo caso, si riportano i tratti principali per una maggiore chiarezza espositiva.

Brevemente, si applica una deformazione costante ad un provino in materiale polimerico per un certo periodo di tempo in cui si misura contestualmente la diminuzione della sollecitazione che provoca la deformazione. Questo tipo di test serve principalmente per

determinare se la sollecitazione applicata verrà dissipata in tempi più o meno compatibili con il tipo di lavorazione meccanica a cui andrà incontro.

Le misure di rilassamento degli sforzi vengono eseguite applicando al polimero nello stato fuso una deformazione costante γ ad un determinato istante t_0 e registrando la variazione dello sforzo σ in funzione del tempo. Da questa misura è possibile ricavare piuttosto facilmente il modulo $G(t) = \sigma(t)/\gamma$ detto modulo di rilassamento. Da qui è poi possibile ricavare la funzione di smorzamento relativa al sistema in esame [49]. È stato dimostrato che tale funzione modella in maniera piuttosto efficace il comportamento del polimero nell'ambito del rigonfiamento dell'estruso, comportamento che viene ricavato sperimentalmente tramite l'utilizzo di un reometro.

Utilizzare questo approccio che si può definire computazionale nell'ambito della tecnologia FDM permette di incrementare notevolmente la produttività della stessa. [38]

Inoltre, conoscere la funzione di smorzamento relativa al sistema in esame è di grande importanza in quanto permette di fare considerazioni piuttosto accurate relativamente alla struttura molecolare del polimero stesso, il che, come è facilmente intuibile, è importante per capire meglio il comportamento del polimero qualora fosse sottoposto a deformazione. Anche in questo caso quindi l'analisi reologica permette di ottenere dati di grande importanza per il processo FDM e non solo.

2.1.3 Formazione del legame tra gli strati e raffreddamento dopo la deposizione del filamento

Come già discusso nel capitolo precedente, la fase conclusiva del processo FDM consiste nella deposizione stratificata del filamento. Nello specifico, il primo strato di materiale depositato aderisce sulla cosiddetta build platform, mentre gli altri aderiranno sugli strati precedentemente depositati.

Le proprietà finali dell'oggetto stampato dipendono, tra gli altri fattori, in maniera determinante dalla qualità dei legami che si vengono a formare tra gli strati depositati. Ad esempio, strati debolmente legati tra loro manifestano nel complesso proprietà meccaniche piuttosto scarse.

Normalmente ci si riferisce a questo step di formazione di legame considerandola come un processo di sinterizzazione. Sinterizzazione che, si voglia ricordarlo, nei polimeri è di natura

viscosa. Quindi anche in questo contesto la viscosità (e quindi la reologia in senso più ampio) gioca un ruolo fondamentale.

La maggior parte delle stampanti 3D per FDM attualmente in commercio forniscono l'opzione di regolare la temperatura della piattaforma di stampa all'operatore. In linea del tutto teoria, la temperatura del piatto dovrebbe essere sufficientemente elevata da assicurare che si possa verificare una sinterizzazione viscosa e quindi che si possa verificare l'adesione tra gli strati. Di fatto, al di sotto di una temperatura di soglia l'entità di questo fenomeno è trascurabile [50].

Parallelamente però, la temperatura in questione dovrebbe essere regolata anche tenendo conto del fatto che il materiale deve comunque mantenere una propria integrità strutturale dal momento che il singolo strato dovrà poi sostenere il peso degli strati superiori.

Un tipo di caratterizzazione che può aiutare il lavoro di formulazione del materiale e di scelta poi dei parametri di processo consiste nello sfruttare una rampa di raffreddamento dinamica in un reometro rotazionale: operazione che permette di studiare il comportamento di una formulazione incognita (previo confronto con il comportamento di una formulazione già nota) [38].

2.2 In base a quale criterio un materiale è definito stampabile?

Nel paragrafo precedente sono stati discussi i principali aspetti da tenere in considerazione quando ci si avvicina alla produzione tramite tecnologia FDM. Come risulta ormai chiaro, il metodo di indagine proprio della reologia è il filo conduttore nella fase di progettazione: sia dal punto di vista della formulazione con cui alimentiamo il processo, sia dal punto di vista dei parametri di processo che si andranno ad impostare e che dovranno essere disegnati su misura della formulazione di cui sopra.

A questo punto è arrivato il momento di rispondere ad una domanda che è stata lasciata in sospeso dall'introduzione di questo capitolo ossia: quali sono le condizioni che è necessario che una certa formulazione debba soddisfare per poterla considerare stampabile?

Questo paragrafo è quindi dedicato a delineare quali sono le caratteristiche che permettono di stabilire se una formulazione è più o meno stampabile rispetto ad un'altra, nell'ambito della tecnologia FDM.

In figura 8 è riportata una rappresentazione schematica di un processo di stampa 3D in FDM in cui sono riportati i parametri più importanti che serviranno poi per modellizzare le condizioni di stampabilità.

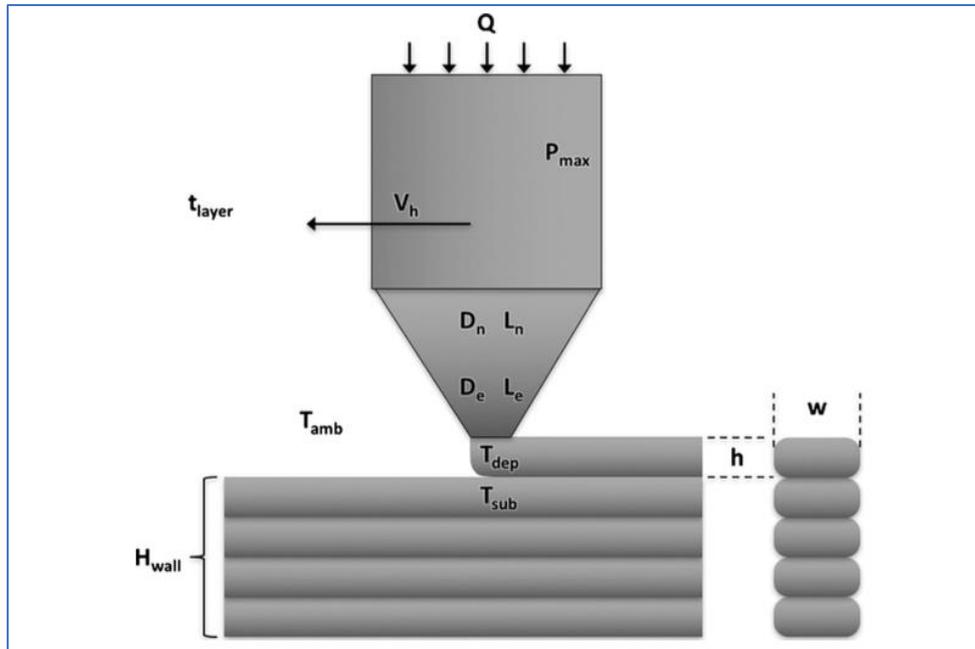


Fig. 8 [51]: rappresentazione schematica dei principali parametri da considerare.

dove:

- Q = portata volumetrica del materiale estruso
- P_{max} = massima pressione del sistema
- t_{layer} = tempo di deposizione del singolo strato
- D_E = diametro in uscita dalla testa di estrusione
- L_E = Lunghezza della regione di uscita
- D_n = diametro del nozzle
- L_n =lunghezza del nozzle
- T_{amb} = temperatura della camera
- T_{dep} = temperatura di deposizione
- T_{sub} = temperatura degli strati depositati precedentemente
- h = spessore del singolo strato
- w = larghezza del singolo strato
- H = altezza della struttura
- L = lunghezza della struttura

Per semplificare si assume che il singolo layer una volta depositato mantiene la temperatura di deposizione per tutto il tempo necessario alla deposizione del layer successivo e che la temperatura dell'intera struttura sia pari a quella della camera di produzione

2.2.1 Condizioni di stampabilità

Affinché un materiale possa essere stampato efficacemente bisogna soddisfare alcune condizioni. Prima di tutto c'è bisogno che l'estrusione avvenga ad una determinata velocità che deve essere calcolata sulla base del diametro del nozzle. In secondo luogo, il materiale deve essere mantenuto nella forma desiderata. Infine, la struttura estrusa deve essere in grado di fungere da substrato meccanico strutturalmente adeguato e deve rimanere il più stabile possibile durante il raffreddamento.

2.2.1.1 Flusso dell'estruso pressure-driven

Ricapitolando, il processo di estrusione del filamento attraverso il nozzle è portato avanti dall'applicazione di una certa pressione al sistema. Per un flusso viscoso, il valore di detta pressione dipende principalmente dalla viscosità del materiale allo shear rate di esercizio. Un materiale incontra questa condizione qualora riesca a raggiungere la portata volumetrica richiesta alla pressione del sistema. Una considerazione aggiuntiva che può essere fatta riguarda il caso in cui il sistema sia additivato con fibre. In questo secondo caso bisogna far attenzione al fatto che quando il sistema percorre la restrizione dell'orifizio le fibre tendono ad aggrovigliarsi e di conseguenza ad intasare il nozzle [51].

2.2.1.2 Bead formation

Il passo successivo è quello di assicurarsi che il materiale che fluirà al di fuori del nozzle formerà un substrato con geometria stabile. Durante la deposizione dei primi strati dell'oggetto, il materiale passa da un orifizio di forma circolare ad una base di sezione rettangolare con dimensioni definite. La capacità del materiale di mantenere la forma rettangolare dopo il passaggio attraverso la forma di estrusione dipende principalmente dalla tensione superficiale del materiale.

La base deve mantenere una geometria stabile e deve sopportare il suo stesso peso e quello del primo layer vero e proprio.

2.2.1.3 Funzionalità della base

Ci sono delle ulteriori condizioni che devono essere soddisfatte dal supporto perché il processo possa essere portato a termine in modo ottimale. Nella maggior parte dei casi infatti, il procedimento FDM viene utilizzato per produrre oggetti con geometrie complesse. La base quindi ha la funzione di agire come un substrato solido per la deposizione dei layer successivi e deve fornire una resistenza sufficiente per dirigere il flusso e formare nuove forme senza sostanzialmente modificarsi. La base funge quindi da fondamenta e pertanto deve sostenere il peso di un numero significativo di strati depositati.

2.2.1.4 Funzionalità del componente

È importante assicurarsi che il componente sia strutturalmente sano e dimensionalmente accurato.

Una sfida intrinseca di questo aspetto riguarda la gestione dello sviluppo di stress residui man mano che l'oggetto viene costruito. I materiali termoplastici in genere hanno coefficienti di dilatazione termica piuttosto elevati. Tuttavia, può diventare fortemente anisotropo per materiali estrusi (specialmente se rinforzati con fibre) [52]. Il restringimento differenziale che si verificherà tra strati adiacenti potrebbe provocare una distorsione del componente su larga scala (altrimenti gli stress residui potrebbero risolversi localmente portando alla formazione di cricche).

2.2.2 Modello per valutare la stampabilità di un materiale viscoelastico

2.2.2.1 Flusso viscoso attraverso il nozzle

I materiali polimerici normalmente impiegati per la stampa 3D (e il PLA non fa eccezione) possono essere considerati fluidi non Newtoniani con shear thinning (nella fattispecie fluidi pseudo plastici) alla temperatura di deposizione (T_{dep}).

Per un fluido che esibisce un comportamento di shear thinning, la viscosità è correlata allo shear rate attraverso una determinata legge di potenza. In precedenza, sono state già riportate l'equazione che correla lo shear rate alle caratteristiche geometriche del nozzle e quella che esprime il pressure drop in funzione della viscosità e di altre caratteristiche geometriche.

Se il pressure drop ΔP richiesto per raggiungere la portata volumetrica Q richiesta è inferiore alla massima pressione di sistema (P_{max}), il materiale potrà essere estruso attraverso il sistema di stampa designato (FDM in questo caso). Se questo criterio non viene soddisfatto, non vuol dire necessariamente che il sistema di estrusione si occluderà, ciò non toglie che il materiale non verrà estruso alla porta desiderata Q .

2.2.2.2 Otturazione del nozzle a causa delle fibre di rinforzo

Anche se la viscosità apparente del fuso polimero è sufficientemente bassa da permettere un'estrusione del materiale, la geometria del sistema di estrusione potrebbe non essere compatibile con la presenza di eventuali fibre di rinforzo e portare quindi all'otturazione del sistema.

Come prima approssimazione del calcolo dell'influenza delle fibre di rinforzo sulla pressione di estrusione, si calcoli il calo di pressione tramite l'utilizzo dell'equazione di Darcy [53]:

$$\langle u \rangle = -\frac{K}{\eta} \left(\frac{dp}{dx} \right)$$

dove u è la velocità del flusso, K è la permeabilità, η è la viscosità e dp/dx è la perdita di pressione per unità di lunghezza. Esprimendo la velocità come $u = Q/\pi R^2$ e considerando dx come la lunghezza del canale, è possibile calcolare la permeabilità K con la seguente relazione [53]:

$$K = \frac{\varepsilon d_t^2}{32\tau_f}$$

dove ε è la porosità, d_t è il diametro del canale e τ_f è la tortuosità. In prima approssimazione, la porosità può essere espressa come $(1-V_f)$ dove V_f è la frazione in volume delle fibre. La

tortuosità è invece espressa dal rapporto tra la lunghezza del cammino in un canale contenente porosità e la lunghezza apparante del canale in assenza di porosità. Sulla base di ciò, la differenza di pressione che promuove il processo di estrusione, nel caso di un polimero additivato con fibre è calcolato come:

$$\Delta P = \frac{8LQ\eta}{\pi R^4(1 - V_f)}$$

Se il pressure drop calcolato in questo modo è minore della pressione massima del sistema P_{\max} per una certa portata volumetrica Q , il materiale potrà essere depositato con successo nonostante il rinforzo con fibre.

2.2.2.3 Creazione della geometria del pezzo

Perché il filamento una volta depositato ottenga una forma semi rettangolare che sia accettabile, è necessario che il materiale estruso una volta depositato mantenga una certa altezza che sia almeno pari alla distanza che intercorre tra il substrato e il nozzle. Questo spessore viene ragionevolmente indicato con l'espressione "free standing height" (h_{fs}) ed è quello spessore a cui il materiale tende una volta depositato senza che intervengano forze esterne. Questo valore viene calcolato utilizzando la seguente espressione [54]:

$$h_{fs} = 2 \sqrt{\frac{\gamma_{SE}}{g\rho}}$$

dove γ_{SE} e ρ sono rispettivamente la tensione superficiale e la densità del materiale candidato e g è l'accelerazione di gravità. Chiaramente nell'ambito dei materiali termoplastici la densità di interesse è la densità del fuso.

Ad ogni modo, affinché l'operazione di stampa venga portata a termine con successo è necessario che il valore di h_{fs} sia più grande del valore di h desiderato.

2.2.2.4 Stabilità geometrica del filamento depositato

Dopo essere estruso e depositato, il cordone di materiale deve mantenere una geometria stabile durante tutto il tempo di processo t_p . Volendo fare una stima cautelativa, il materiale dovrà sostenere l'intera massa del cordone appena depositato durante il tempo di

deposizione del singolo strato t_{layer} alla temperatura di deposizione T_{dep} . Lo sforzo a cui viene sottoposto il materiale può essere stimato semplicemente utilizzando la relazione $\sigma_{HP} = \rho_{melt} \cdot g \cdot h$. La contestuale deformazione viene calcolata, nel caso di un materiale viscoelastico, utilizzando la seguente relazione [51]:

$$\varepsilon[t] = \frac{\sigma}{G'_0} + \frac{\sigma}{\eta} \lambda$$

Detto ciò, la massima deformazione accettabile ε_{lim} dovrà essere inferiore al 10% perché il pezzo mantenga una geometria stabile nelle condizioni sopracitate.

Più nello specifico, presentando il materiale un comportamento viscoelastico, si ha che una parte della deformazione si verifica istantaneamente (contributo elastico), mentre una parte continua ad evolversi nel tempo (contributo viscoso). Se il contributo di deformazione elastica supera il limite il materiale cederà immediatamente. In caso contrario, l'accumulo della deformazione viscosa deve essere assolutamente considerato. Sulla base di ciò, la viscosità del materiale allo shear rate considerato deve soddisfare la seguente condizione:

$$\eta > \frac{\sigma_{HP} t_p}{\left(\varepsilon_{limit} - \frac{\sigma_{HP}}{G'_0} \right)}$$

2.2.2.5 Pontaggio dei filamenti depositati

Come già sottolineato, uno dei vantaggi della tecnologia FDM è la possibilità di creare pezzi con geometrie complesse. Accade perciò spesso che il materiale depositato si trovi a svolgere una funzione strutturale pontante tra due parti separate da uno spazio vuoto. Ciò viene fatto sia da un punto di vista strutturale che per riempire spazi vuoti in generale.

Per modellizzare questo aspetto si assume che la distanza che un filamento depositato dovrà coprire L_{span} è di circa dieci volte più grande dell'altezza del bead h .

Nel caso di un materiale viscoelastico, il centro di deflessione viene stimato tramite la seguente relazione [51]:

$$\delta_{limit} = \frac{h}{4} > \frac{60 \cdot F_L \cdot L_{span}^4}{384 \cdot G'_0 \cdot w h^3} \left(1 - e^{-t_{layer}/\tau} \right)$$

2.2.2.6 Piattaforma di sostegno

Il primo strato in assoluto che viene depositato è quello che fornisce una base per la costruzione dell'oggetto vero e proprio. Questo dovrà resistere al peso e al flusso degli strati che verranno depositati successivamente. Considerando la condizione più semplice in cui ci si potrà trovare ossia con il materiale estruso che fuoriesce dal nozzle e forma un bead con una larghezza pari al diametro di estrusione ($w=D_E$), lo sforzo che il substrato dovrà sopportare per permettere che il filamento cambi orientazione e si depositi sarà $\sigma_{mo} = 1/2 \rho V_E^2$ (dove V_E è la velocità del materiale in uscita dalla testa di estrusione) [55].

Nei casi in cui la larghezza del bead sia più grande di D_E , sarà necessario che il substrato riesca a sopportare un carico compressivo aggiuntivo affinché il bead possa assumere la forma semi-rettangolare di cui sopra. Questo aspetto viene operativamente gestito andando a regolare la velocità lineare del sistema di deposizione (V_h) in relazione alla velocità di estrusione (V_E). La portata volumetrica Q può essere quindi espressa in funzione di questi parametri per maggior comodità [55]:

$$Q = V_h \cdot w \cdot h = \frac{\pi}{4} D_E^2 \cdot V_E$$

Si può quindi calcolare un'altezza del bead iniziale nel seguente modo:

$$h_i = \frac{V_E \pi}{V_h 4} D_E = \frac{Q}{V_h D_E}$$

Arrivati a questo punto si voglia calcolare la forza di compressione che è necessario applicare affinché l'altezza del bead passi dal valore iniziale h_i ad un valore finale h . Per fare ciò si può utilizzare un modello simile a quello impiegato per modellare uno stampaggio ad iniezione bidirezionale [56]. In questo caso, una porzione di materiale è posizionata tra due piatti paralleli e compressa in modo tale che il materiale fluisca verso il bordo esterno dello stampo.

La forza di compressione richiesta per raggiungere la riduzione dell'altezza del bead che costituisce la struttura di supporto è quindi calcolata con la seguente equazione [56]:

$$F_{comp} = 4\eta V_{comp} \frac{U}{h^2}$$

dove η è la viscosità allo shear rate di interesse, V_{comp} è il volume compresso, U è la velocità di serraggio, h è il gap tra i piatti. Il volume al di sotto del nozzle di estrusione che verrà compresso è pari a [55]:

$$V_{comp} = \frac{\pi}{4} D_E^2 h_i = \frac{\pi Q D_E}{4 V_h}$$

mentre quella che è stata definita velocità di serraggio è data dal rapporto tra il (h_i-h) e il tempo di compressione. Dal momento che stiamo considerando che la compressione si verifichi prima di tutto al di sotto del nozzle, il tempo di compressione può essere approssimato al tempo che il sistema di deposizione impiega a percorrere una distanza pari al diametro della testa di estrusione D_E ($t_{comp}=D_E/V_h$). Sostituendo queste definizioni all'interno dell'equazione da cui si ricava F_{comp} si ottiene:

$$F_{comp} = \frac{\pi}{h^2} \eta Q \left(\frac{Q}{V_h D_E} - h \right)$$

Questa forza è applicata su un'area avente come dimensioni la larghezza w e il diametro di estrusione D_E per cui lo sforzo compressivo è pari a:

$$\sigma_{comp} = \frac{F_{comp}}{w D_E} = \frac{\pi}{h^2} \frac{\eta Q}{w D_E} \left(\frac{Q}{V_h D_E} - h \right)$$

La sollecitazione che agisce globalmente sul substrato può venire considerata come la somma di una componente dovuta alla quantità di moto del materiale che viene depositato e la componente di compressione pocanzi ricavato quindi in simboli si ha $\sigma_{sub}=\sigma_{mo}+\sigma_{comp}$. Dal momento che la deformazione avviene in un lasso di tempo tipicamente breve, le considerazioni relative ai criteri di stampa possono essere fatte prendendo in considerazione il solo comportamento elastico. In questo caso è dunque importante che la deformazione elastica del substrato venga mantenuta al di sotto di un valore di soglia ben definito ($\epsilon_{lim}>\sigma_{sub}/G'_0$) e che il materiale scelto per la sua costruzione non ceda ($\sigma_{yield}>\sigma_{sub}$).

2.2.2.7 Supporto delle pareti

Un cordone di materiale depositato deve essere in grado di fornire un sostegno sufficientemente stabile allo scopo di fungere da fondamenta per la deposizione degli strati successivi. Nel modello che viene qui presentato si assume che il bead di materiale sia in grado di sostenere un numero limitato di strati ($n=20$) indefinitamente. Per i materiali termoplastici questa condizione è mantenuta cautelativamente parlando alla temperatura di transizione vetrosa. Per definizione, i materiali in questa condizione saranno caratterizzati principalmente dal loro comportamento elastico e il carico applicato viene calcolato come:

$$\sigma_{wall} = n_{layers} \cdot r \cdot g \cdot h$$

È necessario che le parti che forniscono supporto al componente stampato non cedano sotto il peso degli strati successivi. Quindi una prima condizione da soddisfare è sicuramente la seguente: $\sigma_{yield} > \sigma_{wall}$ per un dato numero di strati (n_{limit}).

2.2.2.8 Distorsione

La deposizione sequenziale di strati di materiale polimerico potrebbe provocare la deformazione della struttura durante il processo di stampa stesso. Questo porta sicuramente a non rispettare le tolleranze dimensionali che vengono decise in fase di progetto. Una delle conseguenze più importanti che influisce già sul processo di stampa stesso è che il materiale degli strati successivi viene depositato con più difficoltà.

Questo è uno aspetto problematico non tanto per i sistemi termoindurenti quanto piuttosto per i filamenti di materiali termoplastici la cui deposizione avviene ad elevate temperatura in un ambiente che provoca di per sé deformazioni e la generazione di stati tensionali durante la stampa. Un modello relativamente semplice che permette di stimare la distorsione di una struttura provocata dal raffreddamento dalla temperatura di transizione vetrosa T_g alla temperatura ambiente T_{amb} è quello proposto da Wang [57] e che viene qui riportato nei suoi risultati principali.

L'equazione che permette di stimare la deflessione δ di una struttura è la seguente [57]:

$$\delta = R \left(1 - \cos \frac{L}{2R} \right) = \frac{n^3 h}{6\alpha(T_g - T_{amb})(n-1)} \left(1 - \cos \frac{3\alpha L}{n} (T_g - T_{amb}) \frac{n-1}{n^2} \right)$$

dove L è la lunghezza della struttura, n il numero di strati, α è il coefficiente di espansione termica. Allo scopo di integrare il modello di stampa che si sta qui delineando con questa ulteriore considerazione riguardante le distorsioni, viene definito un coefficiente di deformazione A che tiene conto di tutte le deformazioni subite dal materiale a causa di altri fenomeni che possono o meno intervenire durante il raffreddamento come ad esempio la cristallizzazione, altri cambiamenti strutturali, deformazioni termiche di vario genere. Pertanto, l'equazione precedente può essere nuovamente scritta nei termini di un rapporto di distorsione Δ tra l'effettiva deformazione della struttura δ e l'altezza h:

$$\Delta = \frac{\delta}{h} = \frac{n^3}{6A(n-1)} \left[1 - \cos \left(3A \frac{n-1}{n^3} \lambda \right) \right]$$

dove λ è detto rapporto di struttura ed uguale a L/h.

Per un tipico processo di stampa 3D basato sull'estrusione come di fatto è l'FDM, il movimento della testa di deposizione in un piano definito avviene indipendentemente dagli eventuali fenomeni di deformazione che possono verificarsi negli strati già depositati. Pertanto, affinché la stampa avvenga nel migliore dei modi e che quindi possa portare al migliore dei risultati è necessario che $\Delta < 1$. Ciò equivale a dire che il processo di stampa può procedere senza che la testa di deposizione interferisca (o addirittura collida) con la struttura distorta sottostante. Nel caso in cui invece $\Delta > 1$, si avrebbe che lo strato depositato precedentemente a quello che si sta depositando ha subito una deformazione la cui dimensione è maggiore dell'altezza che dovrebbe avere in assenza di quest'ultima. In questo caso si potrebbero avere collisioni con la testa di deposizione che chiaramente sono assolutamente indesiderate.

2.2.2.9 Innesco della cricca

Affinché una struttura ottenuta con tecnologia FDM venga definita dimensionalmente stabile e ben coesa è necessario che le gli stati tensionali introdotti a causa delle distorsioni su larga scala provocate dal restringimento differenziale in fase di raffreddamento vengano

pienamente recuperate dai legami che sussistono tra gli strati stessi e tra gli strati e la piattaforma di stampa.

La forza dei legami che si formano tra i diversi strati porta ad avere una struttura che globalmente è meno resistente della sua controparte bulk. Così quando si verifica una distorsione eccessiva potrebbe innescarsi una cricca.

Normalmente, l'apertura di una cricca permette di alleggerire le tensioni residue e spesso non influiscono sulla progressione del processo di stampa. È chiaro tuttavia che bisogna poi valutare quale possa essere l'utilità di un pezzo sì completo ma con la presenza di cricche in evoluzione al proprio interno in base a quella che sarà poi l'applicazione.

La valutazione delle condizioni che portano all'innescamento e alla propagazione delle cricche può seguire due approcci: strength based o energy based ossia rispettivamente:

- $\sigma_{int} > \sigma_{crit}$ dove σ_{int} è lo stato tensionale all'interfaccia e σ_{crit} è la resistenza dell'interfaccia stessa
- $G_{int} > G_{crit}$ dove G_{int} è la velocità di rilascio di energia disponibile all'interfaccia e G_{crit} è la velocità di rilascio di energia critica.

Senza una simulazione dettagliata del processo di deposizione e un'attenta analisi del comportamento viscoelastico del materiale non è attualmente possibile ottenere una stima ragionevole dello stato tensionale interno o dell'energia immagazzinata nel sistema.

3. Materiali e metodi

In questa seconda sezione del presente lavoro di tesi si entra nel vivo di quello che è stato il lavoro di analisi ed elaborazione dei dati effettuati sui risultati sperimentali dei vari test eseguiti sui sistemi polimerici di interesse.

Questo capitolo, come viene già in qualche modo suggerito dal titolo, sarà la base su cui costruire il capitolo successivo di analisi e discussione dei risultati ottenuti.

Nella fattispecie, si tratteranno prima di tutti i materiali impiegati nella fase di sperimentazione. Come è stato già accennato in precedenza si tratta di sistemi a base PLA caricati con additivi di varia natura che causano, come si avrà modo di constatare, sostanziali modifiche in quello che è il comportamento reologico.

Di qui poi, come di consueto, si passerà alla descrizione delle caratterizzazioni eseguite sui vari sistemi e delle condizioni di prova impartite con i diversi apparati strumentali.

3.1 Materiali impiegati

Le caratterizzazioni termiche, reologiche e meccaniche e di conseguenza il lavoro di elaborazione dei risultati vengono eseguite su sistemi polimerici a base PLA che vengono descritti brevemente nel seguito.

3.1.1 PLA Ecogenius

Tra tutti i sistemi a base PLA questo è l'unico che non contiene additivi di alcun tipo, come si evince anche dalle caratterizzazioni eseguite sul campione. Viene sviluppato dall'azienda TreeD Filaments.

Da quanto si apprende dalla pagina della casa produttrice, le proprietà del materiale in questione sono riportate in tabella 1 [1.s]

Proprietà	Valore	Standard
Densità	1,24 g/cm ³	ASTM D792
Modulo Elastico	65,5 MPa	ASTM D882
Melting Point	144 °C	ASTM D3418

Resistenza all'impatto Izod	16 kJ/m ²	ISO 180/A
-----------------------------	----------------------	-----------

Tabella 3.1: proprietà principale del PLA ecogenius

3.1.2 Wound Up Coffee-Filled PLA

Come suggerisce anche il nome commerciale, questo sistema consiste di PLA caricato con scarti della produzione del caffè. Viene prodotto dall'azienda 3D-Fuel ed è stato fornito per gentile concessione del laboratorio Krom Labòro. Sulla pagina dell'azienda produttrice non sono riportate informazioni di grande interesse per quanto riguarda le proprietà del sistema. Si sottolinea tuttavia che è consigliato adottare una temperatura di stampa compresa tra i 190°C e i 220°C ed una velocità di stampa che deve rimanere tra i 50 e 120 mm/s [2.s].

3.1.3 Buzzed-Beer Filled PLA

Il PLA destinato alla produzione di questo sistema viene caricato con gli scarti ricavati dal processo di produzione della birra. Anche questo sistema viene prodotto dalla 3D-Fuel e allo stesso modo è stato fornito per gentile concessione del laboratorio Krom Labòro. Viene consigliata una temperatura di stampa compresa tra i 190°C e 220°C con una velocità di stampa compresa nel range tra i 50 e i 120 mm/s.

3.1.4 PLA Pro

Il PLA Pro è un particolare sistema polimerico ideato e prodotto dall'azienda 3D Fuel. Come si avrà modo di constatare in seguito alle varie caratterizzazioni eseguite, detto sistema è additivato con nucleanti della fase cristallina. L'azienda produttrice in particolare suggerisce alcuni range di valori entro cui regolare i parametri di processo, in particolare [3.s]:

- Temperatura di stampa raccomandata: 210-240 °C
- Temperatura del supporto raccomandata: 0-60°C
- Velocità di stampa raccomandata 40-100 mm/s

Nella tabella 2 qui di seguito vengono riportate per completezza le proprietà di questo sistema fornite dall'azienda

Proprietà	Valore	Standard di riferimento
Densità	1,24 g/cm ³	ASTM D792
Resistenza a trazione	65,5 MPa	ASTM D882
Allungamento a trazione	4,3 %	ASTM D882
Resistenza all'impatto Izod	40 J/m	ASTM D256
Resistenza a flessione	126 MPa	ASTM D790
Modulo a flessione	4357 MPa	ASTM D790

Tab. 3.2: proprietà di PLA Pro

3.1.5 Shogun Heat Resistant PLA

Come suggerisce anche il nome commerciale, questo filamento (prodotto dall'azienda TreeD Filaments) ha la peculiarità di presentare una buona resistenza alle elevate temperature. La casa produttrice infatti conferma che un oggetto prodotto utilizzando questo materiale può resistere fino ai 90°C senza perdere la propria forma. Come si potrà poi constatare sulla base dei dati sperimentali ricavati dalle varie caratterizzazioni, il PLA in questione viene caricato con talco il quale promuove la formazione di una fase cristallina che migliora senz'altro il comportamento alle alte temperature [58]. Inoltre, trattasi di un filamento biodegradabile secondo la norma EN 13432.

In tabella 3 vengono riportate le proprietà di maggior interesse pratico, anche se è da premettere che non ci sono informazioni riguardo la temperatura di transizione vetrosa.

Proprietà	Valore	Standard di riferimento
Densità	1,3 g/cm ³	ASTM D792
Resistenza all'impatto IZOD	50 J/m	ASTM D256
Resistenza allo snervamento	38 MPa	ASTM D638
Allungamento a rottura	>10%	ASTM D638
Heat Deflection Temp.	90°C	ASTM D648

Tab.3.3: proprietà di Shogun Heat Resistant PLA

3.1.6 Kyotoflex Bioflex PLA

Detto sistema a base PLA viene prodotto dall'azienda TreeD Filaments. Sulla base dei dati ottenuti dalle caratterizzazioni eseguite su un campione, si osserva che il PLA in questo caso è caricato con un gran numero di additivi solidi in particolare:

- Talco (probabilmente trattato con PEG per migliorarne la dispersione)
- Carbonato di Calcio (probabilmente trattato con acidi grassi di varia natura per migliorarne la dispersione)
- Particelle di materiale elastomerico non meglio identificato

L'azienda non mette a disposizione dati riguardanti le proprietà termiche e le temperature caratteristiche di questo sistema. Di seguito in tabella 4 sono riportate le proprietà meccaniche di principale interesse [4.s]:

Proprietà	Valore	Standard di riferimento
Densità	1,4 g/cm ³	ISO 1183
Resistenza a trazione	19,6 MPa	ISO 527
Resistenza allo snervamento	13 MPa	ISO 527
Def. Allo snervamento	19%	ISO 527

Tabella 3.4: proprietà del sistema Kyotoflex Bioflex PLA

In conclusione, la casa produttrice suggerisce una temperatura del nozzle pari a 40°C ed una velocità di stampa compresa nel range tra i 40 mm/s e i 50 mm/s [4].

3.1.7 Entwined Hemp-Filled PLA

Questo particolare sistema polimerico viene prodotto, come suggerisce anche il nome commerciale, additivando fibre di canapa dall'azienda 3D fuel. La carica solida, più nello specifico, è costituita dalle fibre propriamente dette e dal canapulo (che né è la parte legnosa).

Ad ogni modo, campioni del materiale sono stati forniti per gentile concessione del laboratorio Krom Labòro. Inoltre, la casa produttrice non fornisce alcuna informazione riguardo le proprietà meccaniche e termiche.

Viene però suggerito di stampare ad una temperatura compresa tra i 180°C e i 210°C.

3.2 Metodi

Nel seguito verranno descritti i metodi che sono stati adottati allo scopo di ottenere i dati sui quali saranno basate le considerazioni del capitolo successivo. Per una migliore chiarezza espositiva va detto che questa seconda parte del presente capitolo sarà articolata in due fasi: nella prima verrà dato spazio alle operazioni di caratterizzazione vera e propria (termica, morfologica e meccanica), mentre nella seconda verranno passati in rassegna i modelli matematici impiegati allo scopo di trattare i dati ottenuti precedentemente. È infine doveroso ricordare che i dati, oggetto della prima parte del capitolo, sono stati trovati nell'ambito di caratterizzazioni preliminari eseguite nell'ambito di un altro lavoro di tesi avente per oggetto gli stessi sistemi polimerici a base PLA.

3.2.1 Caratterizzazione termica

Sulla base di quanto detto finora è facilmente deducibile che al fine di impostare adeguatamente i parametri di processo più opportuni per produrre un componente con le migliori proprietà possibili è necessario partire da una buona caratterizzazione termica.

Si ricordi che, almeno nell'ambito FDM, si parte da un filamento solido. Ne consegue che è fondamentale chiedersi a quale temperatura detto filamento rammollisca o quando un eventuale fase cristallina (la cui presenza renderebbe l'intero processo più difficoltoso) vada incontro a completa fusione oppure, ultimo ma non meno importante, come varia la viscosità.

Sulla base di ciò, su ogni sistema preso in esame sono state eseguite una calorimetria a scansione differenziale (DSC), un'analisi termogravimetrica (TGA) e infine una reometria.

3.2.1.1 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

Le prove calorimetriche sono state eseguite utilizzando la strumentazione messa a disposizione dal Politecnico di Torino, nella fattispecie è stato utilizzato un calorimetro DSC Q20 prodotto e distribuito da TA Instruments, interfacciato con il software Trios

(sempre fornito da TA Instrument, verrà citato successivamente per quanto riguarda la modellazione dei dati).

Per quanto riguarda la preparazione dei campioni, si è operato riempiendo dei crogioli standard di alluminio con una quantità di 8,5 mg per ogni campione analizzato. Chiaramente la massa di ciascun campione è stata poi inserita nel software per eseguire le consuete operazioni di normalizzazione.

Passando all'esecuzione delle prove in maniera più specifica, tutte le prove calorimetriche sono state eseguite in atmosfera inerte per evitare contaminazioni o fenomeni ossidativi di varia natura.

Sono state inoltre adottate rampe di riscaldamento e raffreddamento con temperatura nel range tra -50°C e 200°C eseguite con velocità di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Questi valori sono stati impostati secondo valori standard presenti in letteratura.

Vengono di seguito riportate le temperature caratteristiche che sono state trovate per i sistemi polimerici presi in esame. È doveroso inoltre ricordare che tali dati sono stati trovati nell'ambito di caratterizzazioni preliminari eseguite nell'ambito di un altro lavoro di tesi avente per oggetto gli stessi sistemi a base PL

Per quanto riguarda il PLA Ecogenius, si osserva una $T_g = 56,6^{\circ}\text{C}$ ed una $T_m = 152^{\circ}\text{C}$ (perciò superiore a quanto dichiarato dal produttore TreeD Filaments che comunicava $T_m = 135^{\circ}\text{C}$). Per il sistema Wound Up Coffee- Filled PLA è stato osservato che detto sistema esibisce una $T_g = 59,9^{\circ}\text{C}$ e una $T_m = 151^{\circ}\text{C}$.

Si passi ora al tracciato calorimetrico del sistema Buzzed Beer-Filled PLA. Il sistema presenta una $T_g = 60^{\circ}\text{C}$ e il picco della fusione a $T_m = 150^{\circ}\text{C}$.

Per quanto riguarda il sistema PLA Pro, il suo comportamento è senza dubbio più peculiare di quelli analizzati finora dal momento che si ha sviluppo di una fase cristallina a raffreddamento. Sulla base di ciò è opportuno considerare le curva sia al riscaldamento che al raffreddamento per avere una più chiara prospettiva delle trasformazioni che intervengono. Innanzitutto, al primo ciclo di riscaldamento si osserva una $T_g = 56^{\circ}\text{C}$. Al raffreddamento invece si nota un picco esotermico di cristallizzazione a $T_x = 130^{\circ}\text{C}$. Di fatti durante il successivo riscaldamento si nota che il comportamento assunto dal materiale è quello di un materiale polimerico semicristallino a tutti gli effetti con $T_m = 175^{\circ}\text{C}$. Tutto ciò è in accordo con quanto riportato dall'azienda produttrice (che si ricordi essere 3D Fuel).

Andando avanti con questo tipo di trattazione si arriva a discutere dello Shogun Heat Resistant PLA. Anche in questo caso si analizzano le curve al raffreddamento e al secondo riscaldamento per meglio apprezzare l'effetto della formazione della fase cristallina. Si

osserva in particolare un piccolo endotermico di fusione a $T_m=114,6$ °C e l'inizio del fenomeno di cristallizzazione a $T_x= 90$ °C nella direzione del raffreddamento. Si passa quindi alla calorimetria condotta sul campione di Kyotoflex Bioflex PLA. Viene rilevata una $T_g= -31$ °C conseguenza del fatto che il materiale deve essere eventualmente caricato con particelle di materiale elastomerico in grado di stabilizzare lo stato gommoso anche a temperatura ambiente. Al raffreddamento si assiste invece ad una cristallizzazione ad una $T_x= 104$ °C.

L'ultimo sistema polimerico preso in considerazione è l'Entwined Hemp-Filled PLA. Si osservano una $T_g=59,9$ °C ed una $T_m= 150$ °C.

Si osserva che i filamenti caricati con additivi di origine naturale (quindi Buzzed Beer-Filled PLA, Wound up Coffe-Filled PLA Entwined Hemp-Filled) mostrano caratteristiche simili, almeno da questo punto di vista strettamente termico. In figura 3.8 è riportato un grafico con i tracciati dei tre sistemi confronto.

3.2.1.2 Analisi termogravimetrica TGA

Una volta ricavate le informazioni relative alle temperature caratteristiche e alla cristallizzazione dei sistemi polimerici oggetto di questa trattazione, proseguire con un'analisi termogravimetrica è imprescindibile. Questo tipo di caratterizzazione permette infatti, come noto, da un lato di ricavare informazioni relative ai meccanismi di degradazione che interessano i materiali sottoposti, ma soprattutto permette di avere informazioni sugli additivi presenti all'interno dei sistemi stessi andando ad analizzare i residui.

Per quanto riguarda l'apparato strumentale utilizzato per la prova, si è proceduto con un TGA Q500 prodotto e distribuito da TA Instruments, interfacciato con Trios Software.

Per quanto riguarda invece la preparazione dei campioni, si è proceduto tagliando e pesando circa 10 mg di ognuno dei sistemi. I pellet ottenuti dai vari filamenti sono stati essiccati in vuoto a 70°C per una notte. Le curve termogravimetriche sono state poi normalizzate rispetto al peso iniziale dei campioni e la prova è stata condotta in atmosfera inerte di azoto con una rampa fino a 600°C.

Si parta quindi dalla curva TGA del PLA Ecogenius, che come già detto viene preso come riferimento essendo non caricato. Si osserva che la temperatura alla quale i fenomeni degradativi si innescano è circa 315°C alla quale si è già verificata la perdita del 5% della massa del campione. La massima velocità di degradazione (che avviene in un unico step) si

verifica a $T=370^{\circ}\text{C}$. Il sistema inoltre non mostra residui di rilevanza significativa e si attestano all'1,6% della massa iniziale.

Da quanto si apprende dai grafici TGA e DTG del sistema Wound Up Coffee-Filled si ha che il materiale va incontro a degradazione attraverso un singolo stadio che tale meccanismo di degradazione si innesca a $T= 323^{\circ}\text{C}$ e che procede a velocità massima una volta che la temperatura arriva a $T= 365^{\circ}\text{C}$. La prova si conclude senza che rimangano residui significativi dal momento che il materiale risulta completamente degradato a $T= 360^{\circ}\text{C}$.

Si passi ora al terzo sistema preso in esame, il Buzzed Beer-Filled PLA. Si osserva che la temperatura alla quale si innescano i fenomeni di degradazione è $T= 295^{\circ}\text{C}$ e che il materiale risulta completamente degradato a $T=360^{\circ}\text{C}$. La massima velocità di degradazione si osserva invece a $T= 337^{\circ}\text{C}$.

Si passi ora al caso del sistema PLA Pro. Si ricordi dal sottoparagrafo precedente che questo sistema dà luogo alla formazione di una fase cristallina al raffreddamento. I fenomeni degradativi avvengono con un singolo step e si innescano ad una temperatura di $T=315^{\circ}\text{C}$. Inoltre, al termine della prova non sono presenti residui significativi. Dalla curva DTG invece si osserva che la massima velocità di degradazione si attesta ad una $T=364^{\circ}\text{C}$. Da ciò si può intuire che non ci sono delle cariche che modificano in maniera significativa la resistenza del materiale ma che probabilmente sono stati aggiunti nucleanti che promuovono la formazione della fase cristallina.

Il sistema Shogun Heat Resistant PLA mostra un andamento sensibilmente differente. Innanzitutto, il meccanismo di degradazione si articola in un due step. La temperatura alla quale si innesca il primo dei fenomeni degradativi è $T=326^{\circ}\text{C}$. Alla conclusione della prova rimane un residuo significativo avente massa pari al 17% della massa iniziale. Si tratta probabilmente di filler inorganici, talco per la precisione come si avrà modo di constatare in seguito all'analisi FTIR.

Il prossimo sistema da commentare è il Kyotoflex BioFlex PLA. Così come osservato anche nel caso del sistema precedente, anche in questo caso sono presenti due step nel grafico TGA e due picchi nel grafico DTG. Ciò vuol dire che anche in questo caso la degradazione del materiale si articola in due differenti reazioni. L'innescò di tali fenomeni si ha ad una temperatura di $T=340^{\circ}\text{C}$, dopo di che si ha un cambio di pendenza ad una $T=373^{\circ}\text{C}$. Al termine della prova rimane un consistente residuo solido di massa pari al 28% in peso del campione iniziale. Anche in questo caso sono presenti degli additivi soli che come si avrà modo di vedere più avanti risultano essere talco, carbonato di calcio e particelle di materiale elastomerico (come del resto già intuito nell'ambito della DSC).

L'ultimo sistema che rimane da prendere in considerazione è l'Entwined Hemp-Filled PLA. Si osserva che l'inizio dei fenomeni di degradazione si colloca ad una temperatura $T=296^{\circ}\text{C}$. Inoltre, al termine della prova non si registrano residui superiori al 2% in massa rispetto al campione iniziale. Dalla curva DTG invece si osserva che la massima velocità di degradazione si osserva per temperature pari a $T=347^{\circ}\text{C}$.

3.2.1.3 Reometria

L'ultimo step per concludere questa parte di caratterizzazione termica è la reometria. I risultati che verranno presentati e discussi nel seguito sono stati raccolti tramite l'impiego di un reometro ARES (più precisamente si tratta di un reometro a piatti paralleli, avente piatti con diametro di 25mm e distanza tra i piatti di 1mm), prodotto e distribuito anch'esso da TA Orchestrator. Per quanto riguarda i provini, questi sono stati ottenuti mediante stampaggio a compressione. Anche in questo caso si è proceduto preventivamente con essiccamento dei pellet in stufa a vuoto a $T=70^{\circ}\text{C}$. Più nello specifico i campioni sono stati stampati alla $T=200^{\circ}\text{C}$ con un tempo di preriscaldamento pari ad un minuto e successivamente applicando una pressione $p=100\text{bar}$ per un minuto anche.

Per quanto riguarda le prove che sono state condotte invece, per ogni sistema polimerico preso in esame sono state condotte:

- DSST (Dynamic Strain Sweep Test) alla frequenza di 10Hz per determinare il regime lineare dei materiali
- DFST (Dynamic Frequency Sweep Test) con una deformazione del 10% (sufficientemente piccola per essere all'interno del regime lineare determinato con la prova precedente).

I dati così ottenuti sono stati elaborati con il software TA Orchestrator in modo tale da ricavare le curve di flusso per ciascun materiale. Queste curve, in particolare, descrivono il comportamento del materiale dopo il passaggio attraverso la testa di estrusione.

Una più approfondita discussione intorno ai risultati sperimentali ottenuti ed in particolare sulla correlazione tra le proprietà reologiche osservate e la microstruttura dei singoli sistemi è presente nel capitolo successivo. Infatti, dal momento che uno dei punti cardine del presente lavoro di tesi è per l'appunto il comportamento reologico di detti sistemi questo aspetto merita una discussione più approfondita.

3.2.2 Caratterizzazione composizionale e morfologica

Alcune delle prove di caratterizzazione termica descritte nei paragrafi precedenti, oltre ad aver permesso di ottenere con precisione i dati riguardanti le temperature caratteristiche, informazioni riguardo i meccanismi di degradazione e tutto il set di dati reologici, hanno permesso anche di ottenere delle informazioni indirette riguardo gli additivi con cui tali sistemi sono stati caricati.

Chiaramente queste informazioni sono incomplete e necessitano di ulteriori indagini al fine di avere più informazioni per studiare la microstruttura dei sistemi presi in esame. Infatti, la microstruttura dei sistemi è strettamente correlata alle proprietà reologiche esibite.

Per avere quindi informazioni più precise, sia da un punto di vista qualitativo che quantitativo, è stata eseguita un'analisi spettroscopica IR in riflettanza totale attenuata (ATR).

In conclusione, per meglio individuare la morfologia delle cariche presenti all'interno dei materiali è stata effettuata una microscopia a scansione elettronica (SEM).

3.2.2.1 FTIR-ATR

Come già accennato, ogni sistema polimerico preso in esame è stato analizzato con una spettroscopia IR in riflettanza attenuata, FTIR-ATR (Fourier Transform Infra-Red Spectrophotometer Attenuated Total Reflectance). Dal punto di vista della strumentazione a disposizione, è stato impiegato uno spettrofotometro Perkin Elmer FTIR Spectrometer Frontier. Per quanto riguarda invece la preparazione dei campioni, questi sono assimilabili a quelli realizzati per le analisi reologiche in termini di dimensioni e preparazione. Infine, le prove sono state condotte tra 3500 cm^{-1} e 500 cm^{-1} e i dati sono stati elaborati tramite il software Spectrum.

Si passi ora ad una descrizione più specifica degli spettri ottenuti.

Si parte come ormai di consueto dalla discussione del sistema Ecogenius PLA. La determinazione di questo spettro, nonché l'assegnazione dei picchi caratteristici è stata fondamentale per avere un materiale di confronto non caricato con cui analizzare tutti gli altri. Si può osservare che i picchi trovati per tale sistema sono quasi totalmente coincidenti con quelli riportati in letteratura per il PLA tal quale.

In figura 3. è riportato il confronto tra lo spettro Ecogenius PLA (curva rossa) e quello ricavato dall'analisi condotta su Kyotflex Bioflex PLA (curva verde). Si osserva la

modificazione di diversi picchi sia dal punto di vista dell'intensità che della posizione. Ciò è indicativo della presenza di cariche ed in particolare del fatto che questo filamento è in realtà un blend di PLA ed elastomero (non è possibile misurare la precisa quantità di questo additivo, ma si assume che sia gomma naturale). Analizzando i residui inoltre si evince che il materiale è stato caricato anche con carica solida inorganica costituita da talco e carbonato di calcio.

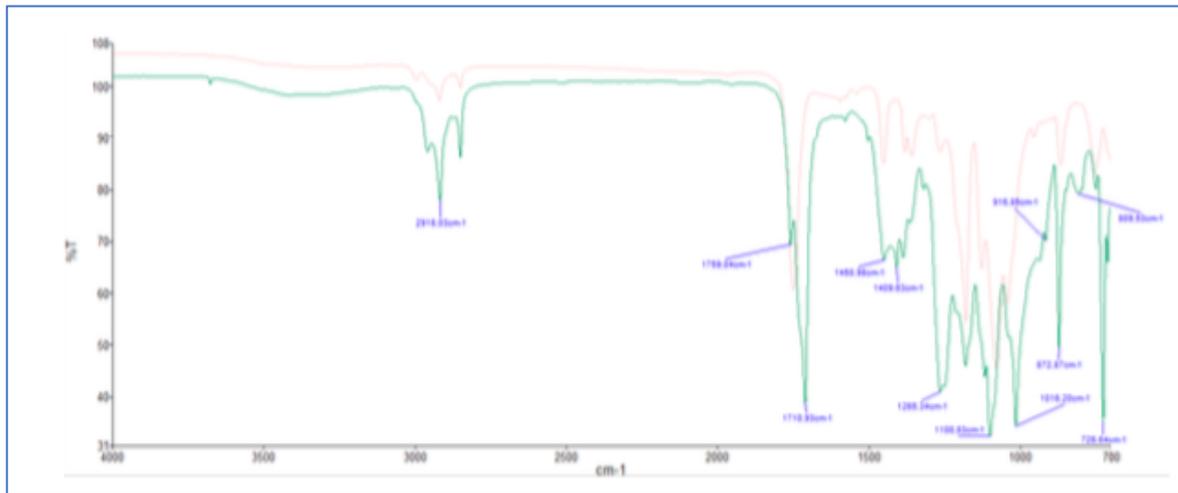


Fig. 3.1: confronto tra gli spettri FTIR-ATR dei sistemi Kyotoflex Bioflex ed Ecogenius PLA

Si passi ora al confronto tra gli spettri di Ecogenius PLA ed il sistema Shogun Heat Resistant PLA (in azzurro). Anche in questo caso i picchi sono diversi per intensità e posizione, quindi anche in questo caso possiamo dedurre che ci sia una quantità non indifferente di additivi come del resto già intuito dalle analisi termiche. Per identificare in modo più puntuale la natura della carica è stata eseguita una spettroscopia IR sul residuo ottenuto dall'analisi TGA. Lo spettro così ottenuto, riportato in figura 3.23, è indicativo del talco che è caratterizzato dalla presenza di picchi corrispondenti a 3676, 1426, 1006 cm^{-1} [59].

Infine, viene preso in considerazione il confronto tra gli spettri Ecogenius PLA e tutti gli altri sistemi polimerici presi in esame. Si osserva una sostanziale sovrapposibilità tra tutti gli altri spettri con quello che è stato preso come riferimento. Traducendo questa osservazione sperimentale, si può ipotizzare con larga sicurezza che ci sia una sostanziale assenza di legame tra gli additivi di questi sistemi e le macromolecole polimeriche del PLA. Altra ipotesi è che tali additivi non siano presenti in superficie in quantità tali da essere rilevabili con questa tipologia di prova. Ad ogni modo, gli spettri così ottenuti confermano ulteriormente le ipotesi formulate durante la TGA, ossia che non rimangano additivi e cariche alla fine della degradazione termica.

3.2.2.2 Microscopia a scansione elettronica

È stata eseguita una microscopia a scansione elettronica al fine di valutare l'adesione tra gli additivi solidi e la matrice polimerica. Ne consegue che questo tipo di analisi non è stata condotta su tutti i sistemi. In particolare, si è proceduto in questo senso con Shogun Heat Resistant PLA, Kyotoflex Bioflex PLA ed Entwined Hemp-Filled PLA. Più nello specifico, è stata osservata come di consueto in questi casi, la superficie di frattura (avvenuta in azoto liquido) nella direzione trasversale rispetto alla crescita del provino (prodotto con tecnologia FDM) per avere un maggior numero di informazioni di carattere strutturale in seguito al raffreddamento. Dal punto di vista dell'apparato strumentale è stato impiegato il microscopio elettronico a scansione Zeiss Evo 15, mentre le immagini sono state ottenute con l'ausilio del software SmartSEM.

In figura 3.26 sono riportate le superfici di frattura di Shogun heat resistan PLA, Kyotoflex Bioflex ed Entwined Hemp-Filled PLA acquisite mediante SEM con un ingrandimento 64x.

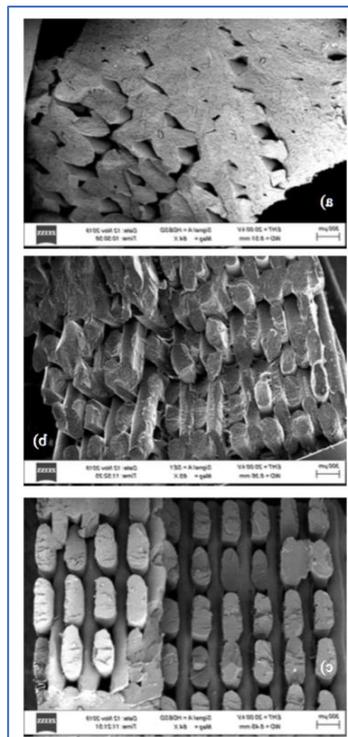


Fig. 3.26: Micrografia della superficie di frattura di: a) Shogun Heat Resistant PLA, b) Kyotoflex Bioflex, c) Entwined Hemp Filled PLA

Bisogna prima di tutto fare una premessa che riguarda la stampa in sé. Le tre immagini infatti appaiono molto differenti tra di loro e ciò è dovuto al fatto che il raster angle

impiegato abbia portato ad avere una frattura dei campioni proprio lungo la direzione di infill, di qui l'elevata irregolarità della superficie di frattura ottenuta. Ad ogni modo è possibile fare delle prime considerazioni di carattere morfologico.

Si parta quindi dalla sezione a) dell'immagine 3.26 che riporta la superficie di frattura dello Shogun Heat Resistant PLA. Si rilevano in particolare zone di completa adesione tra i filamenti di materiale depositato ma tuttavia si nota anche la presenza una certa irregolarità nel pattern e la conseguente presenza di vuoti.

Per quanto riguarda il sistema Kyotoflex Bioflex nella sezione b) della medesima immagine si osserva una frattura irregolare su più piani.

L'ultima superficie di frattura illustrata è quella relativa al sistema Entwined Hemp-Filled PLA che mostra una certa regolarità nel pattern. I filamenti depositati hanno forma ellittica con elevata eccentricità e l'air gap è inferiore ai 300 μm .

Questo ad un livello introduttivo ma è importante andare più nello specifico per meglio apprezzare la morfologia di questi sistemi.

Si parta quindi dal sistema Shogun Heat Resistant PLA. In figura 3.27 sono riportate le dimensioni dei diametri dei beads di materiale depositato ottenute con ingrandimento 300x. Il materiale in sé esibisce una freestanding height elevata e non mostra una deformazione consistente in direzione longitudinale. L'adesione intra ed inter layer è soddisfacente come si può osservare dal punto di congiunzione tra i diversi beads nell'immagine precedente.

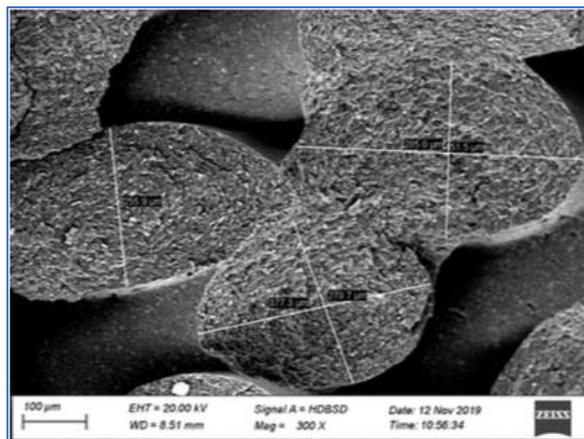


Fig. 3.27: Micrografia SEM del sistema Shogun Heat Resistant PLA con un ingrandimento di 300x

In figura 3.28 viene riportata invece un'immagine ottenuta analizzando ed elaborando il segnale degli elettroni retrodiffusi con un ingrandimento 5000x. Sono chiaramente visibile dei corpuscoli di forma lamellare identificato come talco in seguito a spettroscopia. Si osserva inoltre la morfologia caratteristica assunta da questo additivo solido che si sviluppa

lungo la direzione di estrusione a causa dall'allineamento indotto dallo sforzo di taglio esercitato dal nozzle di estrusione a cui l'intero sistema è sottoposto.

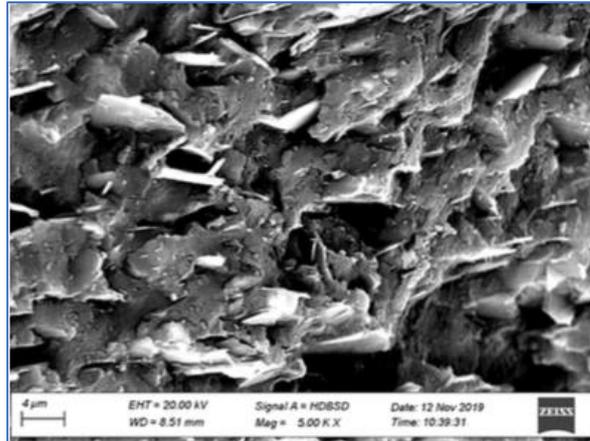


Fig. 3.28: Micrografia SEM di Shogun Heat Resistant PLA ottenuta con ingrandimento di 5000x

Si passi ora alla valutazione del secondo sistema polimerico preso qui in esame ossia il Kyotoflex Bioflex PLA. In figura 3.29 è possibile innanzitutto osservare un ingrandimento a 300x dove si possono meglio apprezzare le dimensioni dei beads (aventi diametri tra i 250 e i 370 μm). Anche in questo caso si hanno filamenti ellittici, con un'eccentricità leggermente superiore rispetto al caso precedente. L'adesione dei layer è generalmente buona tuttavia l'adesione intralayers mostra air gap maggiore rispetto a quella degli altri materiali presi in esame, nonostante i provini siano stati stampati con gli stessi parametri di stampa. Un'ipotesi piuttosto verosimile è che questo sistema non subisce elevata dilatazione in fase di deposizione da un lato e il recupero della forma avviene in tempi molto rapidi data la sua natura elastomerica.

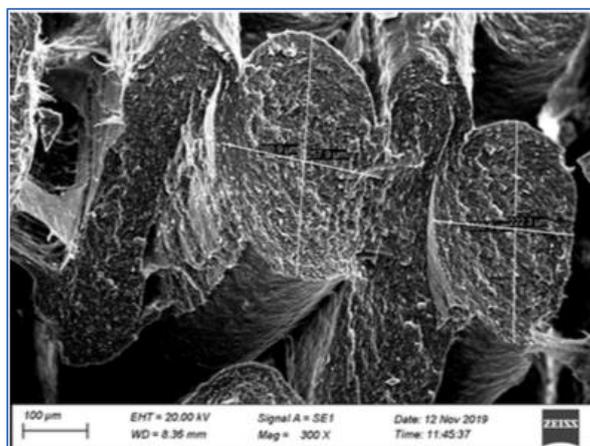


Fig. 3.29: Micrografia SEM del sistema Kyotoflex Bioflex acquisita con ingrandimento 300x

Aumentato l'ingrandimento si ottiene l'immagine riportata in figura 3.30, acquisita con ingrandimento 20000x. Qui è possibile constatare la presenza della carica solida inorganica. Si osserva un sistema che assimilabile a quanto visto per il caso precedente, ossia talco. Inoltre, è possibile notare la presenza di una seconda fase sferoidale di dimensioni pari a circa 200 nm che mostra fenomeno di pull-out in seguito alla frattura. Si tratta delle tracce delle particelle di materiale elastomerico aggiunte alla formulazione.

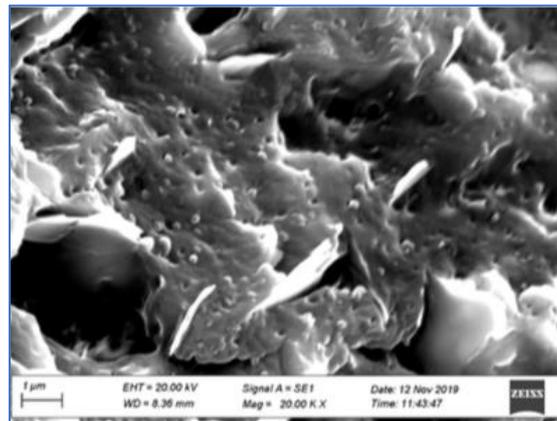


Fig. 3.30: Micrografia SEM del sistema Kyotoflex Bioflex acquisita con ingrandimento 20000x

Infine, nell'ultima immagine presentata per questo sistema e acquisita con un ingrandimento pari a 10000x per quanto riguarda questo sistema e riportata in figura 3.31, si può osservare che il materiale è sottoposto ad una notevole deformazione. Infatti, in corrispondenza della fase gommosa si osserva un allungamento del materiale di circa 10 volte rispetto alle dimensioni iniziali. Un'ipotesi piuttosto attendibile è che la deformazione avvenga per un crazing iniziale della matrice di PLA. Le particelle gommosose si comportano come centri di concentrazione degli sforzi e assorbono energia della matrice di PLA portando al debonding all'interfaccia tra matrice e particella [60].

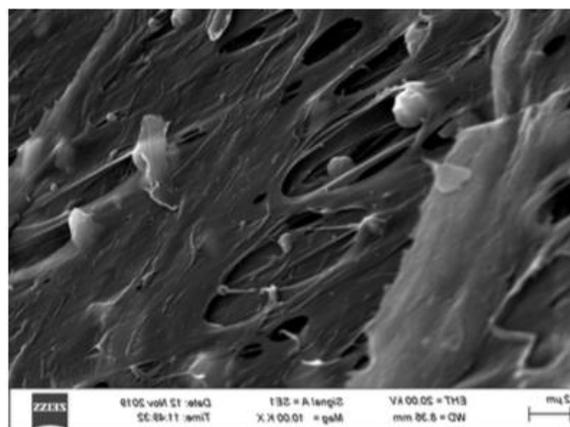


Fig. 3.31: Micrografia SEM del sistema Kyotoflex Bioflex acquisita con ingrandimento 10000x

Si arriva quindi alla descrizione dell'ultimo sistema che ci si è proposti di descrivere in questo paragrafo ossia Entwined Hemp-Filled PLA. In figura 3.32 è riportata una prima micrografia acquisita con ingrandimento 300x. Si può vedere che il sistema in cui l'eccentricità dei filamenti di materiale depositato è più accentuata in assoluto. Questo aspetto morfologico presenta un notevole aspetto positivo in quanto è caratteristico di una stampa uniforme garantendo una migliore adzione intra e inter layer in quanto offre una superficie di contatto maggiore.

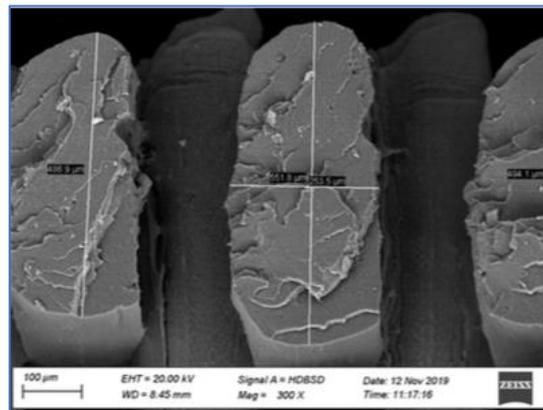


Fig. 3.32: micrografia SEM del sistema Kyotoflex Bioflex acquisita con ingrandimento 300x

In figura 3.33 è invece riportata una micrografia acquisita con un ingrandimento di 10000x dove è possibile osservare la presenza della carica organica aggiunta.

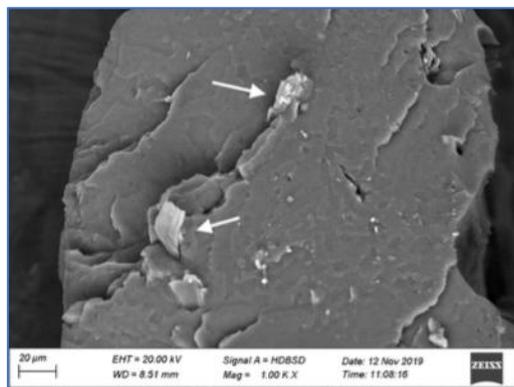


Fig. 3.33: micrografia SEM del sistema Entwined Hemp-Filled PLA acquisita con ingrandimento di 10000x

3.3 Modelli matematici impiegati

Come accennato in apertura di capitolo, in questa seconda parte verranno presi in considerazione i modelli matematici utilizzati nel lavoro di analisi di dati.

I dati ottenuti sperimentalmente hanno sicuramente una loro grande rilevanza ma è necessario proseguire con un ulteriore sforzo di interpretazione al fine di ricavare

informazioni consistenti per valutare la stampabilità di un certo sistema polimerico preso in esame.

La modellazione matematica è volta ad indagare principalmente gli aspetti reologici dei sistemi analizzati al fine di meglio comprendere come le proprietà reologiche (prima tra tutte la viscosità) varia con il variare delle condizioni di processo.

Schematicamente, si è interessati a due momenti nell'ambito dell'intero di processo di stampa

- a ciò che avviene durante l'estrusione vera e propria, ossia a qual è effettivamente la viscosità allo shear rate di interesse
- a ciò che avviene immediatamente dopo il passaggio attraverso il nozzle e appena prima della deposizione.

3.3.1 Modellazione del passaggio dei sistemi attraverso la testa di estrusione

Come prima cosa ci si è interessati nel calcolare il valore di viscosità assunto da ogni sistema polimerico al momento del passaggio attraverso il nozzle di estrusione. Dal momento che i sistemi presi in esame, se pur con le dovute differenze, non esibiscono un comportamento perfettamente newtoniano al variare dello shear rate, questo passaggio non è banale e richiede la conoscenza di altri parametri.

Prima di tutto bisogna conoscere lo shear rate a cui il sistema è sottoposto durante la fase di lavorazione. Per fare ciò si calcola prima di tutto lo shear rate apparente, operazione, questa volta banale, dal momento che è funzione di parametri geometrici noti a priori secondo la seguente equazione [38]:

$$\frac{d\gamma_{app}}{dt} = \frac{4Q}{\pi r^3}$$

Dove Q è la portata volumetrica calcolata come $Q = \pi r^2 v$.

Come detto i parametri sono noti a priori dal momento che il raggio del nozzle r è un parametro proprio del macchinario e viene fornito dal costruttore e la velocità di stampa v è un parametro che viene deciso dall'operatore. Nella fattispecie si ha che $r = 0,2 \text{ mm}$ e $v = 50 \text{ mm/s}$.

Si ottiene pertanto un valore di shear rate apparente pari a $\frac{d\gamma_{app}}{dt} = 1000 \text{ s}^{-1}$.

Tuttavia, questo è di per sé un dato incompleto dal momento che considera il sistema come se esibisse sempre un comportamento perfettamente newtoniano, quindi va corretto tenendo conto dell'intrinseca pseudoplasticità dei materiali di interesse. Viene introdotta a tal proposito la cosiddetta correzione di Rabinowitsch, espressa dalla seguente equazione [38]:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_{app}}{dt} \left(\frac{3n + 1}{4n} \right)$$

dove n rappresenta la pendenza della curva di flusso del singolo sistema nel tratto di shear thinning.

La ricerca di questo parametro fondamentale per procedere è leggermente più articolata. Infatti, non è un parametro noto a priori ma dipende dal tipo di materiale esaminato e quindi va ricavato in maniera alternativa. Per fare questo è stato utilizzato il software TA Orchestrator, distribuito dalla TA Instruments che fornisce anche il reometro che è stato utilizzato. Si parte dalle curve di flusso ottenute con il reometro di cui sopra (questa poi verranno descritte più approfonditamente nel capitolo successivo).

Ad ogni modo, il software permette di modellizzare set di dati utilizzando diversi modelli matematici. Per quanto riguarda l'ambito reologico, tra gli altri, i due modelli più rilevanti messi a disposizione sono il modello di Cross e il modello di Carreau-Yasuda.

Tra i due è stato utilizzato il secondo, ossia il modello di Carreau Yasuda. Si è infatti osservato che rispetto all'altro restituisce un fitting più accurato. Bisogna poi fare una precisazione, ossia che entrambi i modelli non fittano bene i dati sperimentali relativi alle basse frequenze. Tuttavia, questa problematicità viene riportata più per completezza che per un disagio effettivo dal momento che in questo ambito si è interessati solo a ricavare il parametro "n" che attiene alle alte frequenze e che sono ben modellizzate.

Viene di seguito riportato il modello di Carreau Yasuda [61]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{(1 + |\lambda\dot{\gamma}|^a)^{\frac{(n-1)}{a}}}$$

in cui come noto, η_0 rappresenta la zero-shear viscosity, λ è il tempo di rilassamento, a è un generico parametro del modello e n è la pendenza del tratto di shear thinning a cui si è interessati.

Avendo ricavato le informazioni riguardo il parametro “n” si hanno tutti i dati necessari a calcolare lo shear rate a cui i sistemi sono effettivamente sottoposti tramite la sopracitata correzione di Rabinowitsch. Di qui, conoscendo la curva di flusso di ciascun sistema si può facilmente risalire alla viscosità esibita al momento dell’estrusione.

A tal proposito però è necessario aggirare quello che potrebbe essere definito un limite strumentale. Infatti, le curve di flusso che vengono ottenute tramite la sopracitata reometria descrivono la situazione fino a valori di shear rate inferiori a quelli trovati analiticamente. Quello che si è fatto quindi è stato tracciare una seconda curva per ogni sistema utilizzando il modello di Carreau Yasuda al fine di prevedere cosa accade per shear rate più elevati e ai quali si è maggiormente interessati. Detto ciò, per i valori di shear rate ricavati analiticamente si ottengono i seguenti valori di viscosità dalle curve di flusso.

Prima di passare al paragrafo successivo è necessario fare un’un’ultima precisazione. Da un punto di vista puramente strumentale, il reometro a piatti paralleli ci restituisce la viscosità complessa in funzione della frequenza di applicazione dello sforzo. Potrebbe sembrare quindi che ci sia un errore di forma piuttosto importante alla base di questa parte di trattazione. Tuttavia, non è così in quanto è valida la legge di Cox-Merz. I due, Cox e Merz per l’appunto, hanno osservato che la curva di flusso tracciata plottando la viscosità apparente e lo shear rate e la curva tracciata plottando la viscosità complessa e le frequenze sono praticamente sovrapponibili. In termini più appropriati si scrive che [62]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|$$

3.3.2 Modellazione del comportamento assunto dai sistemi immediatamente dopo il passaggio attraverso il nozzle

Sono due gli aspetti a cui si è principalmente interessati in questa fase: lo yield stress e il die swell ma si proceda con ordine.

Si consideri prima di tutto lo yield stress. Come noto, si tratta di una proprietà intrinseca dei sistemi polimerici per cui si ha che un certo materiale allo stato fluido non scorre se non viene applicato un certo sforzo di taglio superiore ad una soglia ben determinata che dipende dall’architettura macromolecolare. Chiaramente, in relazione all’applicazione che qui ci si propone di analizzare, si è interessati a quei sistemi polimerici che presentino un valore di yield stress elevato. Questo perché valori bassi o addirittura nulli (come si registra per alcuni dei sistemi presi in esame) comportano il fatto che il sistema possa colare appena dopo aver

superato il nozzle, il che provocherebbe diversi problemi di natura strutturale nel pezzo di produzione.

Per calcolare lo yield stress relativo a ciascun sistema è stata utilizzata una versione modificata del già noto modello di Carreau-Yasuda che viene di seguito riportata:

$$\eta^* = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 [1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{(n-1)}{a}}$$

Dove σ_0 rappresenta appunto lo yield stress. Da un punto di vista operativo, questo modello è stato implementato sul software TA Orchestrator dove è stato possibile appunto inserire le stringhe di codice relativa per sopperire alla mancanza del modello in questione dalla libreria.

3.3.2.1 Tempi di rilassamento

Nel capitolo precedente è stato brevemente trattato il concetto di rilassamento degli sforzi relativo ai materiali polimerici.

È evidente quindi che questo è un aspetto imprescindibile da valutare nell'ambito dello studio di sistemi per stampa FDM.

Per ricavare le curve di rilassamento è stato utilizzato il software TRIOS, fornito anch'esso dalla TA Instruments, che presenta una funzione specifica per ricavare la funzione H (relativa allo stress relaxation) per ogni materiale a partire dalle informazioni sulla variazione dei moduli elastici.

Si ottiene il grafico cumulativo riportato in figura 3.34 che verrà discusso più approfonditamente nel capitolo successivo.

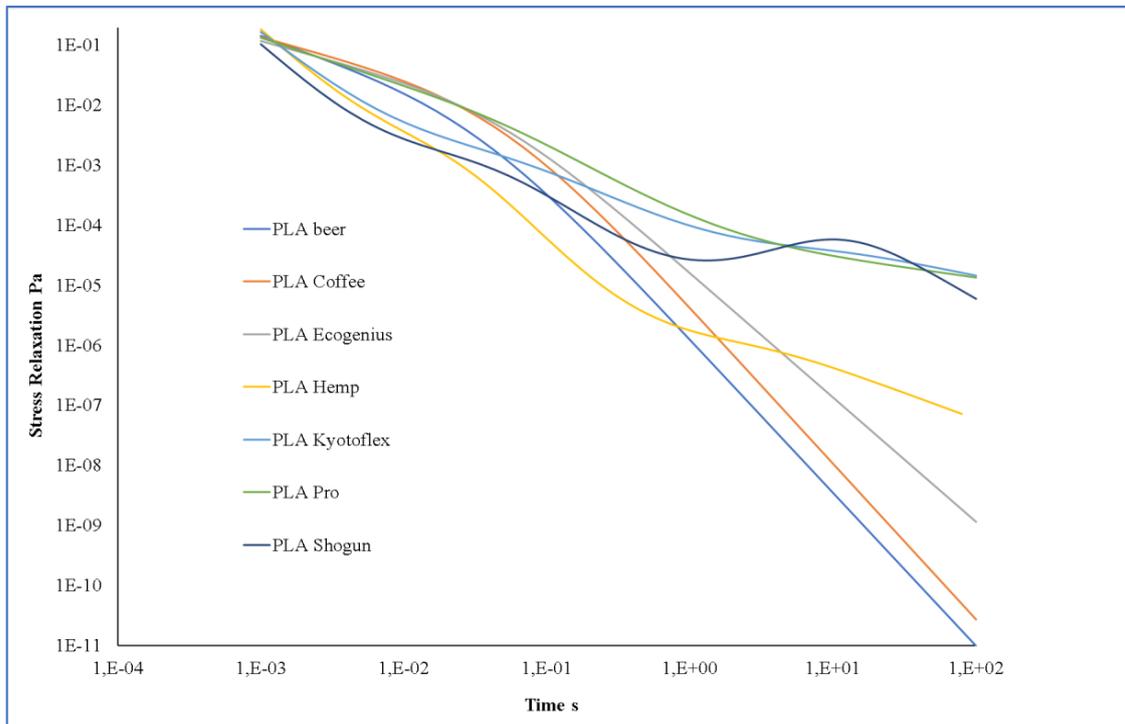


Fig. 3.34: grafico cumulativo delle curve di rilassamento degli sforzi dei sistemi a base PLA analizzati.

3.3.2.2 Die Swell o rigonfiamento dell'estruso

Ultimo aspetto da tenere in considerazione in questa fase del processo di stampa è quello del rigonfiamento dell'estruso. Come è noto e come è stato accennato nel capitolo precedente in seguito al passaggio attraverso un restringimento, i materiali polimerici tendono a riacquistare la forma posseduta prima del restringimento stesso a causa della loro intrinseca viscoelasticità.

Ora, dal momento che la larghezza del bead depositato è un parametro di stampa piuttosto importante che influenza diversi parametri strutturali (come è stato anche visto nel capitolo precedente) è necessario poter calcolare o quanto meno stimare l'influenza e l'importanza di tale fenomeno.

Per completezza e per dare più organicità al paragrafo vengono riportate le equazioni che sono state impiegate per eseguire questa stima.

$$B = \left[1 + \frac{\tau_w^2}{2G_0^2} \right]^{1/6}$$

dove τ_w è il wall shear stress calcolato come

$$\tau_w = \frac{\Delta P}{2L/R}$$

dove a sua volta ΔP è il pressure drop che guida l'intero processo e che viene calcolato come:

$$\Delta P = \frac{8\eta QL}{4R^4}$$

Sono equazioni la cui applicazione è banale dal momento che sono noti tutti i parametri o perché sono parametri geometrici e quindi noti a priori o perché sono parametri che sono stati già calcolati per le manipolazioni precedentemente descritte.

4. Discussione dei risultati

Nel presente capitolo verranno prima di tutto passati in rassegna i vari sistemi PLA-based dei quali ci si è occupati durante le fasi di caratterizzazione. In particolar modo si è interessati a dedurre quelle che sono le correlazioni che sussistono tra la microstruttura degli stessi e le proprietà reologiche che manifestano con particolare attenzione alle curve di flusso e agli spettri di rilassamento degli sforzi.

Dopodiché si passerà ad un confronto tra i diversi sistemi con lo scopo di poter individuare, tra tutti, quello più adatto e performante dal punto di vista della stampa 3D FDM.

4.1 Correlazione tra microstruttura e proprietà reologiche

Per apprezzare al meglio quelli che sono gli effetti dei vari additivi sulle proprietà reologiche del PLA è importante partire dalle curve di un sistema non caricato. Detto ciò si prende come riferimento il PLA ecogenius che non è additivato stando a quanto riportato dalla scheda tecnica fornita dal produttore. Nel paragrafo corrente si è deciso di organizzare la discussione nel seguente modo: verrà prima dato spazio alla descrizione e alle considerazioni fatte in merito alle curve di flusso ottenute per i singoli sistemi. Dopodiché si passerà alla valutazione delle curve di rilassamento relative.

4.1.1 Discussione intorno alle curve di flusso e relative considerazioni

4.1.1.1 PLA Ecogenius

Come si può osservare dalla curva di flusso riportata in figura 4.1, il PLA Ecogenius, che ricordiamo essere il PLA non caricato, presenta un comportamento perfettamente newtoniano a basse frequenze. Ad alte frequenze presenta invece un tipico comportamento di shear thinning.

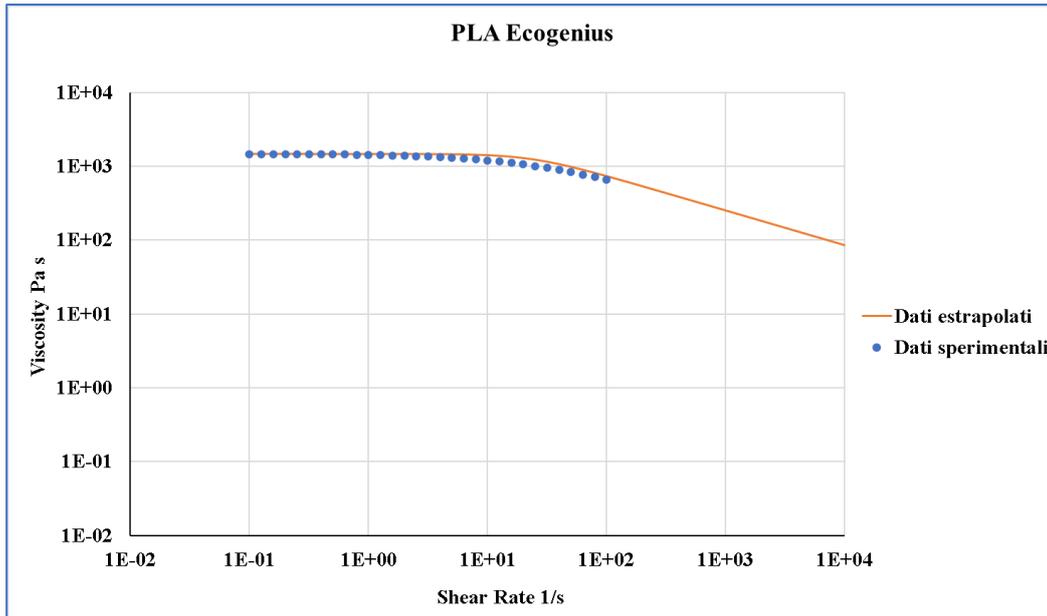


Fig 4.1: curva di flusso del PLA ecogenius

4.1.1.2 Wound Up Coffe-Filled PLA

Per quanto riguarda questo Sistema si osserva che nulla cambia rispetto a quanto detto per il PLA ecogenius. L'unico appunto è che la carica, derivante dagli scarti della produzione del caffè, influisce leggermente sulla viscosità a basse frequenze e sulla pendenza del tratto di shear thinning. Nonostante le differenze rispetto al caso precedente non siano poi così rilevanti, per completezza si riporta in figura 4.2 la curva di flusso del sistema.

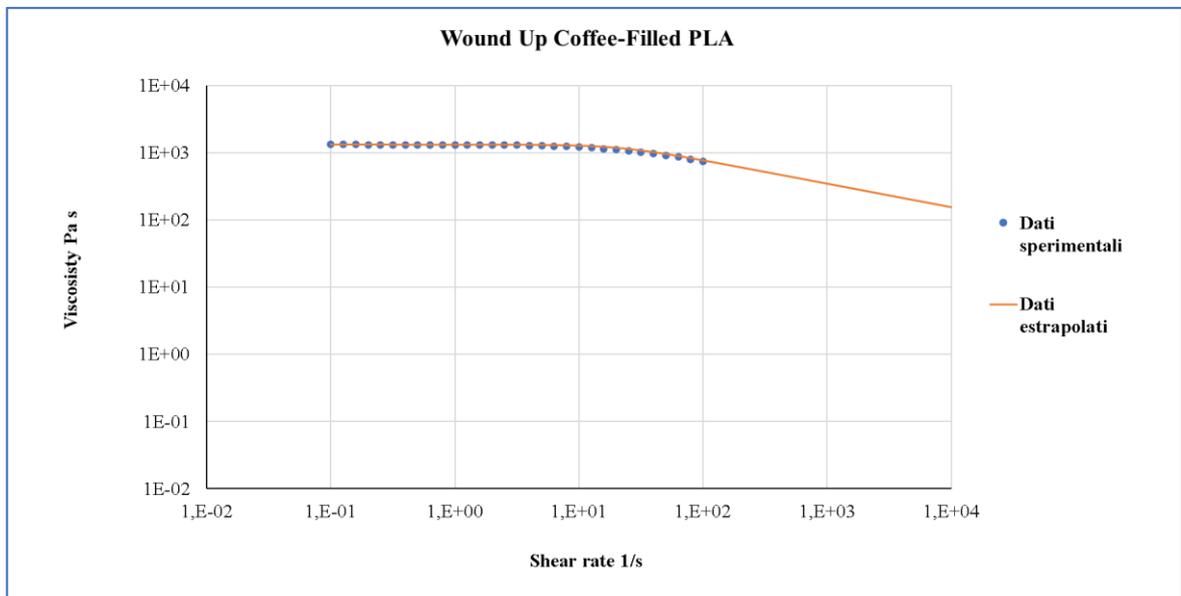


Fig 11: curva di flusso del wound up filled Wound Up Coffee-Filled PLA.

4.1.1.3 Buzzed Beer-Filled PLA

Come si può osservare dalla curva di flusso riportata in figura 4.3, in questo caso si parte da valori di viscosità iniziale sensibilmente più bassa di quelli dei due sistemi di cui sopra, con una pendenza di shear thinning più contenuta. Il comportamento mostrato da questo materiale può essere spiegato prendendo in considerazione due diversi effetti. Innanzitutto, è plausibile supporre che la matrice sia in questo caso un PLA a basso peso molecolare, il che spiega la bassa viscosità di partenza e lo shear thinning contenuto. Inoltre, è possibile che gli additivi ivi inseriti, che ricordiamo essere gli scarti del processo di produzione della birra, siano caratterizzati da un peso molecolare molto basso che causa un ulteriore decremento del peso molecolare complessivo del sistema.

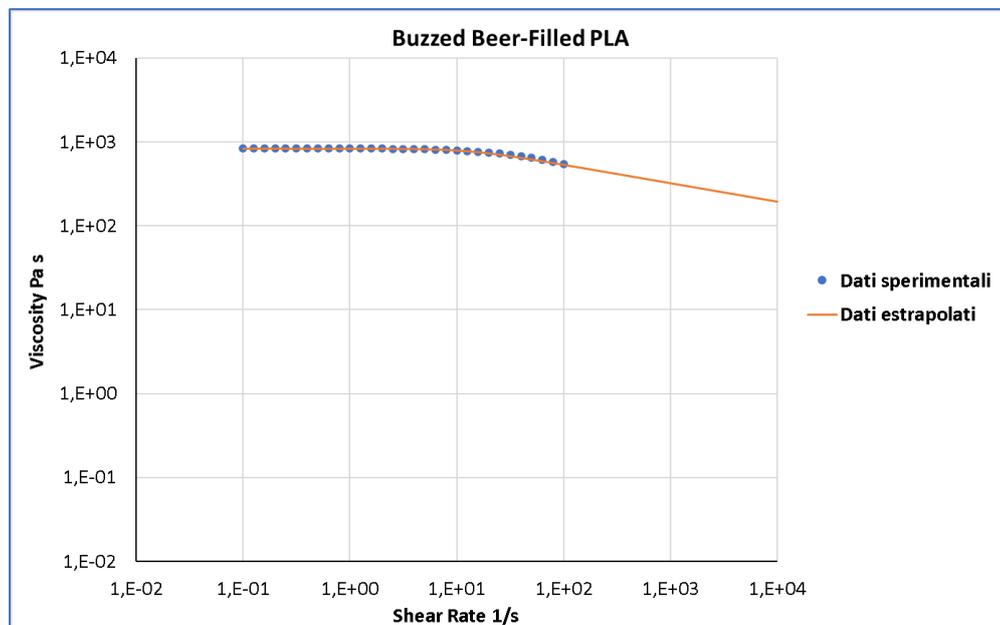


Fig. 4.3: curva di flusso del Buzzed Beer-Filled PLA

4.1.1.4 Pro PLA

Da quanto si osserva dalla curva di flusso riportata in figura 4.4, questo sistema presenta un comportamento piuttosto peculiare. Si parte da valori di viscosità a basse frequenze che sono molto elevati, non è presente un plateau newtoniano e il tratto di shear thinning è assimilabile a quello del PLA Ecogenius e del Wound up Coffee-filled PLA.

La peculiarità del sistema è data dal tratto iniziale. È noto che il sistema è caricato con agenti nucleanti (ignoti) che hanno lo scopo di promuovere la formazione di una fase cristallina a raffreddamento dopo la deposizione. Tuttavia, la presenza di questi non spiega la forma del

tratto iniziale. Si è pensato in prima battuta che questo fosse causato dalla presenza di piccole zone di fase cristallina che non sono andate incontro ad adeguata fusione. Tuttavia, sulla base dei dati sperimentali tratti dall'analisi DSC, si è visto che questa ipotesi è inconsistente in quanto il picco di fusione termina intorno ai 180° mentre nell'ambito della prova reologica ci si trova a 200°C.

È quindi probabile che detti agenti nucleanti siano dei solidi organici (organici perché come si è visto dalla TGA, al termine della prova non rimane alcun tipo di residuo) che durante la fase di manipolazione si sono aggregati in modo tale da fornire un ostacolo al movimento delle macromolecole.

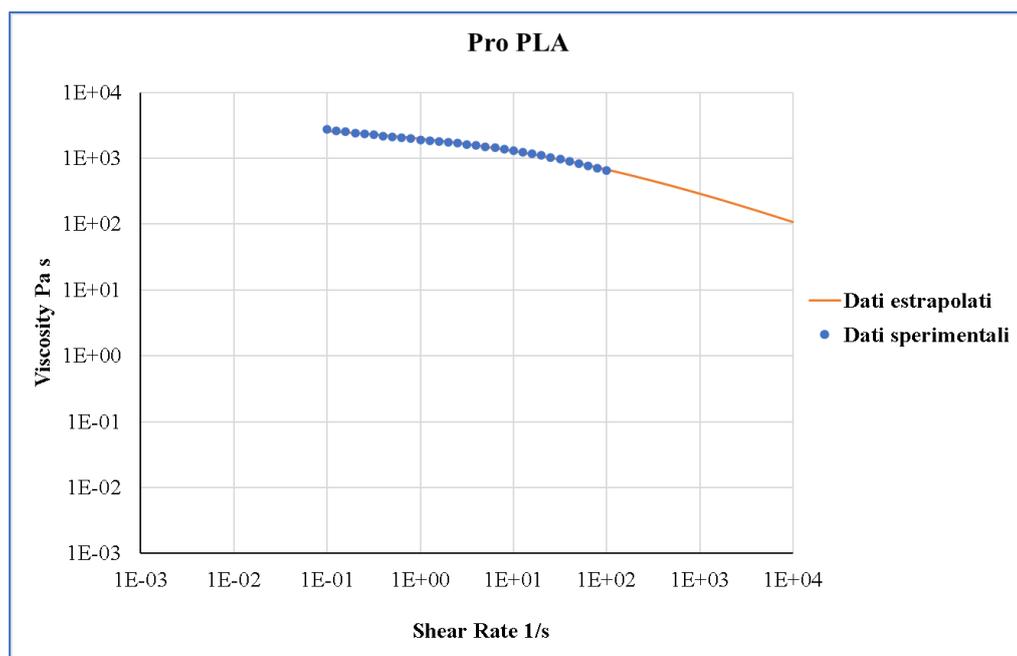


Fig 13: curva di flusso del Pro PLA

4.1.1.5 Shogun Heat Resistant PLA

Dalle analisi svolte su un campione di questo sistema è stato osservato che il PLA viene additivato con il talco. Dalla TGA in particolare si ha un residuo del 18% in peso, quindi si può assumere che la quantità di talco presente nel sistema sia da considerarsi intorno al 20%.

Il talco viene aggiunto in particolare perché è un nucleante della fase cristallina e quindi permette di ottenere un prodotto che sia in generale più resistente alle elevate temperature. È noto poi che il talco solitamente non viene aggiunto tal quale ma trattato con glicole polietilenico (PEG) al fine di

migliorarne la dispersione all'interno della matrice polimerica [58].

Si passi ora alle considerazioni sulle relative curve. Dalla curva di flusso riportata in figura 14, si osserva un comportamento tipicamente non newtoniano: è assente il plateau newtoniano, è presente uno yield stress molto accentuato e lo shear thinning è poco marcato. L'effetto degli additivi è vario. Il PEG che viene utilizzato per migliorare la dispersione del talco nel materiale è un noto plasticizzante e quindi fornisce senza dubbio un grande aiuto allo scorrimento delle macromolecole. Il talco invece da un lato promuove la cristallizzazione del PLA, dall'altro provoca l'aumento dello yield stress. Inoltre, si tenga ben presente che il talco ha una morfologia lamellare e questa sua peculiarità si manifesta poi nel comportamento reologico del sistema. Infatti, ad elevate frequenze il talco si sfalda e questo rappresenta un ulteriore aiuto allo scorrimento delle macromolecole.

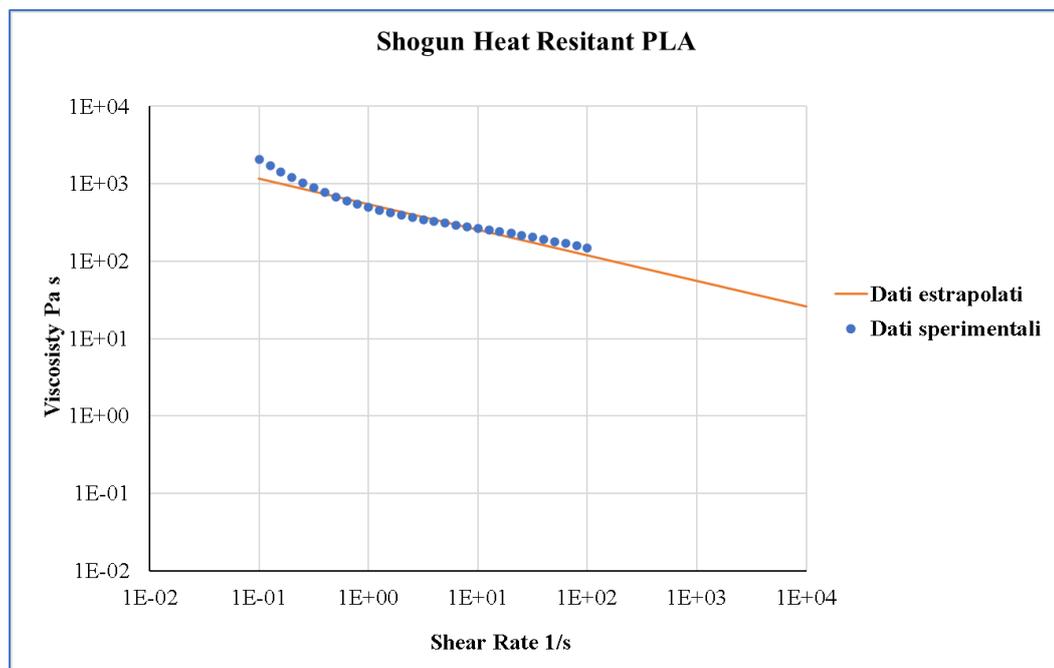


Fig. 4.5: curva di flusso dello Shogun Heat Resistant PLA

4.1.1.6 Kyotoflex Bioflex PLA

Nella precedente operazione di caratterizzazione del materiale, è stato osservato che questo sistema contiene vari ed eterogenei additivi. In particolare, si voglia ricorda per completezza, sono presenti in varie concentrazioni non note, talco (presumibilmente trattato con PEG anche in questo caso), carbonato di calcio (trattato con acidi grassi non noti per migliorarne la dispersione) e particelle di un non meglio specificato elastomero. La

mancanza di queste informazioni è imputabile alla non comunicazione da parte dei produttori per policy aziendale.

Come di consueto si osservino le curve del materiale. Anche in questo caso, come si può vedere in figura 15, si osserva un pronunciato comportamento non newtoniano caratterizzato da uno yield stress e da uno shear thinning molto marcati.

L'effetto delle cariche sul comportamento reologico è vario, complesso e non perfettamente chiaro a causa della mancanza di informazioni. In generale si sa che il talco promuove la formazione di una fase cristallina, il carbonato di calcio abbassa la viscosità del tutto, a meno che non sia presente sotto forme di nanocariche e le particelle di materiale elastomerico migliorano la cristallizzazione, diminuiscono il modulo elastico e la tensile strength e portano un aumento dell'allungamento a rottura (la quantità ottimale si attesta intorno al 10% nel PLA)

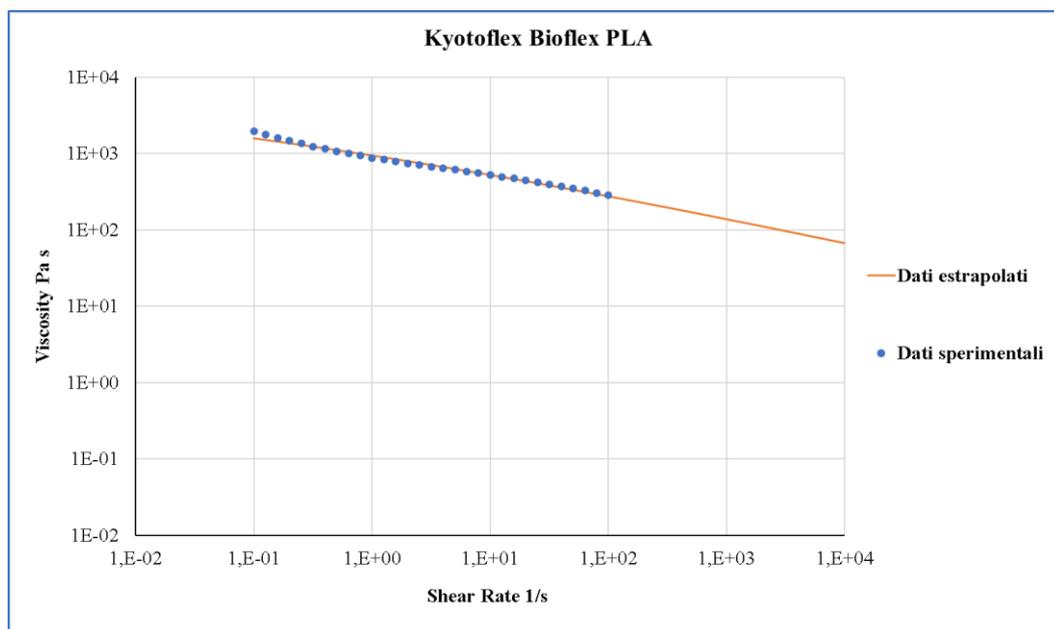


Fig. 4.6: curva di flusso del Kyotoflex Bioflex PLA

4.1.1.7 Entwined Hemp-Filled PLA

L'ultimo sistema a base PLA che rimane da discutere, almeno per quanto riguarda le curve di flusso, è l'Entwined Hemp-Filled PLA che, come noto, viene additivato con una certa percentuale di canapa costituito dalle fibre in sé e dal canapulo (ossia la parte legnosa della pianta). Dalla curva di flusso riportata in figura 4.7 si evince che questo sistema presenta un comportamento reologico piuttosto particolare. Come noto, l'effetto delle fibre è quello di fraporsi tra le macromolecole e di promuovere quindi la formazione di nuovi entanglement. Altro aspetto importante che merita attenzione è lo yield stress che è piuttosto

pronunciato. Sulla base di quanto detto finora ci si aspetterebbe che lo shear thinning sia molto marcato, ma a ben vedere ed analizzando anche i parametri di fitting si nota che così non è. Ciò è un effetto tipico dei compositi, o più propriamente dei nanocompositi come in questo caso ed è dovuto alla presenza di specie dinamiche diverse.

A basse frequenze, infatti, si rileva l'effetto del filler perché si opera con tempi di osservazione molto lunghi (frequenze molto contenute). Quando la prova prosegue andando ad applicare shear rate sempre più elevati, l'osservazione si conclude in tempi molto più brevi (frequenze più grandi) e quindi l'unico effetto osservabile e di conseguenza rilevabile è il contributo della matrice, del PLA appunto. Di fatti si nota come lo shear thinning di questo sistema sia assimilabile come intensità a quello del PLA Ecogenius che abbiamo preso come riferimento.

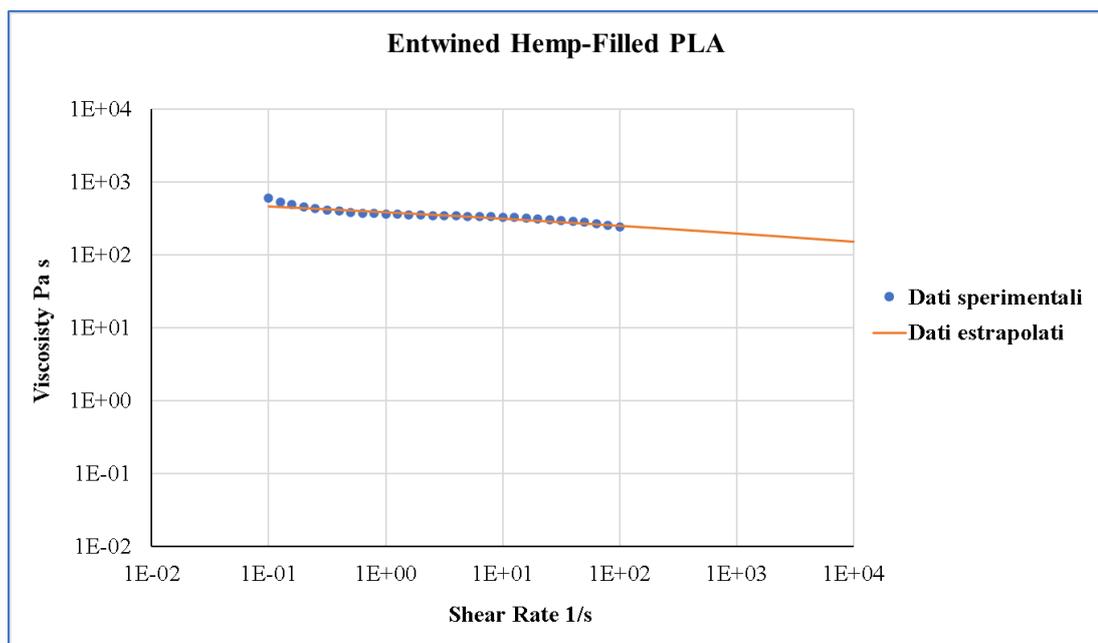


Fig. 4.8: curva di flusso di Entwined-Hemp Filled PLA

4.1.2 Discussione e commento delle curve di rilassamento degli sforzi

Per comprendere ed apprezzare meglio le considerazioni che verranno fatte nel seguito del paragrafo, in figura 4.9 viene riportato un grafico cumulativo delle curve di rilassamento ottenute per ciascun sistema polimerico al fine di esaltarne le differenze e facilitarne il confronto.

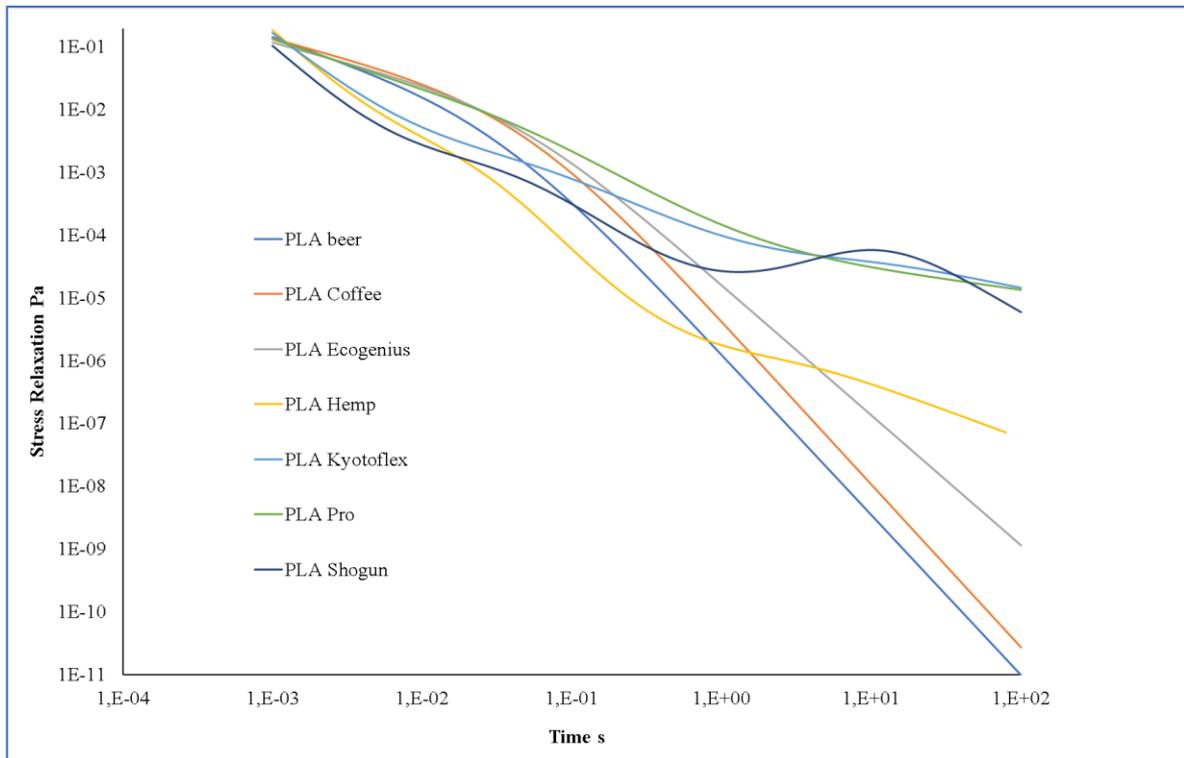


Fig. 4.9: grafico cumulativo degli spettri di stress relaxation dei sistemi presi in esame

Si parta prima di tutto da un veloce commento della curva relativa al sistema PLA Ecogenius, che ricordiamo essere stato preso come riferimento. Come si vede la curva tende a sforzi nulli per tempi elevati. Ciò è dovuto al fatto che non c'è niente che impedisca alle macromolecole di andare a rilassamento come è naturale che sia. Ciò conferma il tipico comportamento di shear thinning di cui si parlava nel paragrafo precedente.

Procedendo ora con lo stesso ordine del paragrafo precedente, si passi ad un breve commento del sistema Wound Up Coffee-Filled PLA. Si osserva che il sistema in questione va a rilassamento più velocemente del PLA Ecogenius. Da questo particolare è possibile dedurre due informazioni. Ossia che gli additivi in questione non sono allo stato solido e che sono additivi a basso peso molecolare che quindi agevolano lo scorrimento.

Per quanto riguarda il sistema Buzzed Beer-Filled PLA si vede come sia il sistema che va a rilassamento più velocemente in assoluto. Si deduce quindi che anche in questo caso gli additivi non influenzano significativamente il comportamento del polimero.

Per quanto riguarda il sistema PLA Pro invece si osserva che il materiale non va a rilassamento ma tende asintoticamente ad un valore di sforzo residuo ben definito nonché relativamente elevato.

Questo conferma le ipotesi formulate nel commento alla curva di flusso.

Anche per quanto riguarda il sistema Shogun Heat Resistant PLA il discorso è simile, si osserva infatti che non va a rilassamento, ma si ferma a livelli di tensione relativamente elevati.

Quanto appena riportato si verifica anche nel caso del sistema Kyotoflex Bioflex PLA e del sistema Entwined-hemp filled PLA.

In generale quindi è possibile suddividere tutti i sistemi analizzati in due categorie:

- quelli che rilassano, ossia quei sistemi in cui lo scorrimento delle macromolecole non viene minimamente influenzate dagli additivi presenti (è il caso di PLA Ecogenius, Wound-Up Coffee-Filled PLA, Buzzed Beer-Filled PLA)
- quelli che non rilassano, ossia quei sistemi in cui gli additivi agiscono in maniere differenti andando a rallentare lo scorrimento delle macromolecole (è il caso di PLA Pro, Shogun Heat Resistant PLA, Kyotoflex Bioflex PLA, Entwined Hemp-Filled PLA)

4.2 Risultati ottenuti dalla modellazione dei dati sperimentali

In chiusura del capitolo precedente sono stati dedicati alcuni paragrafi alla trattazione e alla discussione dei modelli matematici utilizzati per elaborare i dati ottenuti sperimentalmente. In questa sede verranno riportati i risultati ottenuti dalla modellazione precedentemente discussa.

Seguendo l'ordine logico e concettuale precedentemente esposto, vengono dapprima riportati in tabella 4.1 i parametri di fitting ottenuti modellizzando le singole curve di flusso con il modello di Carreau Yasuda tramite il software TA Orchestrator:

Sistema a base PLA	η_0	λ	a	n
Wound up Coffee-Filled PLA	1337,15	0,04551	1,33332	0,65
PLA Ecogenius	1469,81	0,04244	0,91142	0,53
Entwined Hemp-Filled PLA	1224,33	5,65839	0,10486	0,8479
Kyotoflex Bioflex PLA	10075,2	92,4836	0,17223	0,64823
Shogun Heat Resistant PLA	16922,2	33396,4	2,43506	0,67255
PLA Pro	3396,34	0,05695	0,31943	0,48685
Buzzed Beer Filled PLA	835,946	0,02697	1,22804	0,64

Tab 4.1: parametri di fitting del modello di Carreau Yasuda

Come è stato già sottolineato, tra gli altri si è particolarmente interessati a conoscere il valore del parametro “n” (che si ricordi indicare la pendenza della curva di flusso nel tratto di shear thinning) in modo da calcolare lo shear rate reale a cui i sistemi sono sottoposti durante il passaggio attraverso il nozzle di estrusione tramite l’impiego della correzione di Rabinowitsch.

Di qui è possibile ricavare facilmente il relativo valore di viscosità dalle curve costruite ad hoc con il modello di Carreau Yasuda come già descritto nel capitolo precedente. In tabella 4.2 vengono riportati shear rate e relativa viscosità per ogni sistema analizzato:

Sistema a base PLA	Shear Rate	Viscosità
Wounded Up Coffee-Filled PLA	1134,6 s ⁻¹	336,2 Pa*s
PLA Ecogenius	1221,7 s ⁻¹	226,6 Pa*s
Entwined Hemp Filled PLA	1044,1 s ⁻¹	205,2 Pa*s
Kyotoflex Bioflex PLA	1134,6 s ⁻¹	132,9 Pa*s
Shogun Heat Resistant PLA	1121,7 s ⁻¹	56,04 Pa*s
PLA Pro	1263,5 s ⁻¹	378,5 Pa*s
Buzzed Beer-Filled PLA	1071,5 s ⁻¹	317,9 Pa*s

Tab 4.2: valori di shear rate e viscosità dei sistemi analizzati

In tabella 4.3 vengono invece riportati i valori di yield stress calcolati per ogni sistema tramite l’utilizzo del modello di Carreau Yasuda adeguatamente modificato come già trattato nel capitolo precedente:

Sistema a base PLA	Valore di Yield Stress (Ricavato da TA Orchestrator)
Buzzed Beer Filled PLA	0
Wounded Up Coffee-Filled PLA	0
PLA Ecogenius	0
Entwined Hemp Filled PLA	24,97 Pa
Kyotoflex Bioflex PLA	172,517 Pa
PLA Pro	269,836 Pa (?)
Shogun Heat Resistant PLA	222,517 Pa

Tab 4.3: valori di yield stress

Ultimi nell'ordine fin qui seguito, ma sicuramente di grande importanza nonché utilità pratica sono i dati ottenuti in relazione al fenomeno di die swell (o rigonfiamento dell'estruso che dir si voglia). Si è già abbondantemente discusso dei modelli e delle equazioni impiegate. Di seguito è riportata una tabella riassuntiva con i dati ricavati in cui per completezza vengono riportati anche i dati relativi a τ_w e G_0 :

Sistema a base PLA	Wall Shear Stress τ_w	Modulo G_0	Die Swell B
Wound Up Coffee Filled PLA	263917 Pa	29381,45463 Pa	1,85951077
PLA Ecogenius	177881 Pa	34632,65787 Pa	1,55596216
Entwined Hemp Filled PLA	161082 Pa	216,374269 Pa	8,07437772
Kyotoflex Bioflex PLA	104326,5 Pa	108,9403959 Pa	8,78139922
Shogun Heat Resistant PLA	43991,4 Pa	0,50670731 Pa	39,4486252
PLA Pro	297122,5 Pa	59637,22564 Pa	1,54138138
Buzzed Beer Filled PLA	249551,5 Pa	30995,4023 Pa	1,79465977

Tab 4.4: risultati relativi al fenomeno di die swell

4.3 Correlazione tra proprietà reologiche e stampabilità

Come già accennato in apertura di capitolo, in questo paragrafo conclusivo si andrà ad operare una scelta tra i sistemi polimerici analizzati in questo lavoro di tesi, individuando quindi la formulazione o le formulazioni che tra tutte permettono di raggiungere la più soddisfacente qualità del pezzo stampato.

Per operare questa scelta in maniera consapevole è di primaria importanza tenere conto sia delle proprietà reologiche dei diversi sistemi (argomento già ampiamente discusso nei paragrafi precedenti) e contestualmente tenere conto delle sollecitazioni a cui i sistemi sono sottoposti durante le diverse fasi di stampa. La tecnica di stampa FDM che si sta discutendo in questa sede infatti, al di là della ben nota facilità di esecuzione che ne permette l'utilizzo anche da parte di personale non addetto, è un procedimento piuttosto eterogeneo.

Riassumendo brevemente per una migliore chiarezza espositiva, il filamento durante il processo subisce sollecitazioni di carattere meccanico e termico di varia natura e di diversa intensità in quanto parte da uno stato completamente solido, per essere poi rammollito, estruso, depositato per poi arrivare al raffreddamento e alla fase di welding con i filamenti circostanti. Ne consegue che per assolvere al compito proposto, è necessario valutare il comportamento di ciascun sistema in tutti quei momenti salienti che portano alla produzione del pezzo finito.

A tale scopo, sulla base delle correlazioni tra microstruttura e proprietà reologiche e dei dati sperimentali che sono stati ottenuti attraverso le modellazioni di cui sopra, si andrà a valutare e discutere il comportamento dei sistemi polimerici in esame nei vari momenti in cui si articola il processo di stampa 3D FDM con lo scopo di individuare i sistemi che presentano la migliore e la peggiore stampabilità (dove per stampabilità si intende la possibilità di ottenere un pezzo finito con le migliori proprietà strutturali possibili).

4.3.1 Valutazione del passaggio del filamento attraverso il nozzle di estrusione

Come è stato già ampiamente discusso nel capitolo 2 e nei precedenti paragrafi, durante il passaggio attraverso la testa di estrusione i sistemi polimerici presi in considerazione esibiscono un comportamento più o meno differente contestualmente a quella che è la loro microstruttura (da cui deriva un determinato comportamento reologico).

Basti pensare che già solo considerando queste basi, i sistemi di cui sopra (come tutti i sistemi polimerici in generale) incontrano uno shear rate più o meno elevato in fase di estrusione. Al di là infatti di una certa componente che dipende puramente dal dimensionamento del sistema che si sta analizzando e che è stata indicata come $\frac{d\gamma}{dt_{app}}$, lo shear rate specifico per ogni polimero dipende anche dal valore di “n” (che per completezza si ricordi essere la pendenza del tratto di shear thinning della curva di flusso del polimero, quindi un parametro di natura reologica e quindi strutturale). Questo si può apprezzare osservando la relazione di Rabinowitsch dove:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma}{dt_{app}} \left(\frac{3n + 1}{4n} \right)$$

È noto poi come una diversa entità dello shear rate porti il polimero ad esibire un comportamento reologico differente, dal momento che si sta comunque discutendo di fluidi non newtoniani e nello specifico di fluidi pseudoplastici.

Risulta quindi chiaro che al fine di discutere con cognizione di causa della stampabilità di un certo sistema polimerico in questa fase bisogna necessariamente tenere conto delle differenze tra gli shear rate ed in particolar modo delle contestuali differenze esibite nel comportamento reologico alla frequenza di sollecitazione di interesse.

Per conseguire una maggiore chiarezza espositiva viene di seguito riportata una delle tabelle riportate in precedenza, ossia la tabella 4.2 in cui si osservano i valori di shear rate e i rispettivi valori di viscosità esibita dai sistemi. Inoltre, in figura 4.10 viene riportato un grafico cumulativo che offre il confronto tra le curve di flusso dei diversi sistemi, evidenziando il range di shear rate di interesse.

Sistema a base PLA	Shear Rate	Viscosità
PLA Coffee	1134,6 s ⁻¹	336,2 Pa*s
PLA Ecogenius	1221,7 s ⁻¹	226,6 Pa*s
PLA Hemp	1044,1 s ⁻¹	205,2 Pa*s
PLA Kyotoflex	1134,6 s ⁻¹	132,9 Pa*s
PLA Shogun	1121,7 s ⁻¹	56,04 Pa*s
PLA Pro	1263,5 s ⁻¹	378,5 Pa*s
PLA Beer	1071,5 s ⁻¹	317,9 Pa*s

Tab 4.2: valori di shear rate e viscosità dei sistemi analizzati

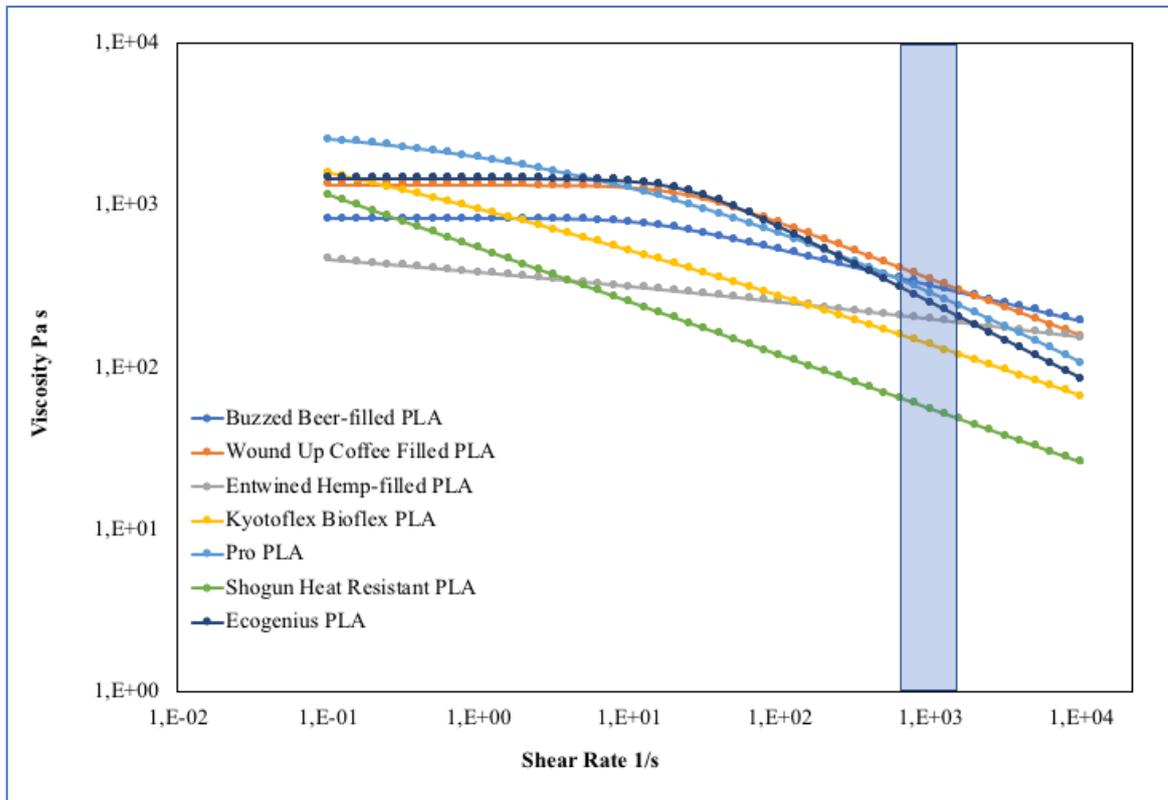


Fig. 4.10: Grafico cumulativo delle curve di flusso dei sistemi analizzati

In questa prima fase del processo di stampa si è interessati ad avere un sistema che, alla frequenza di sollecitazione di lavoro, esibisca la minore viscosità possibile. Se infatti il polimero esibisse una viscosità troppo elevata si correrebbe il rischio di avere dei problemi nella fase di estrusione vera e propria nonché il possibile rischio di otturazione del nozzle stesso, fenomeno problematico sia da un punto di vista di qualità del pezzo che chiaramente di produttività ed economico su più livelli.

Sulla base di questa considerazione di carattere tecnico e pratico, sicuramente bisognerà evitare i sistemi Wounded Up Coffee-Filled PLA, PLA Pro, Buzzed Beer-Filled PLA che presentano rispettivamente un valore di viscosità pari a 336,2 Pa*s, 378,5 Pa*s, 317,9 Pa*s. Viscosità così elevate sono dovute probabilmente all'effetto degli additivi organici (nel caso del Wounded Up Coffee-Filled e Buzzed Beer-Filled PLA) e ad una fase cristallina residua nel PLA Pro. La scelta è orientata quindi verso i quattro sistemi rimanenti con particolare attenzione nei confronti dei sistemi Kyotoflex Bioflex PLA e Shogun Heat Resistant PLA sulla base del criterio fin qui identificato dal momento che presentano la viscosità più bassa in assoluto.

4.3.2 Valutazioni e considerazioni intorno al fenomeno del buckling

Nel capitolo 2 è stato brevemente discusso il fenomeno del buckling. Richiamando brevemente, si è visto che in talune condizioni di carico del filamento, potrebbe verificarsi una flessione del filamento stesso all'interno dell'apparato della macchina. In particolare, perché ciò avvenga deve succedere che il pressure drop che regola l'intero processo in questa fase sia maggiore di un valore di carico critico che è stato indicato come σ_{crit} . Risulta chiaro che un fenomeno di questo tipo è fortemente indesiderato dal momento che provocherebbe di certo un cambio di direzione del filamento in seguito all'estrusione e quindi dei seri problemi nella fase di deposizione.

Prima di passare a ciò che accade al di là del nozzle di estrusione è quindi opportuno spendere qualche parola in più su questo aspetto.

A differenza di quanto già accennato precedentemente, in questo sottoparagrafo si andranno a delineare i tratti di un modello che permette di sviluppare un'idea più approfondita della questione.

In particolare, si farà riferimento all'indagine condotta da Venkataraman et al. [60]. Per facilitare poi la lettura delle relazioni che verranno successivamente indicate si riporta in figura 4.10 [61] una rappresentazione schematica del sistema che si sta qui andando a descrivere.

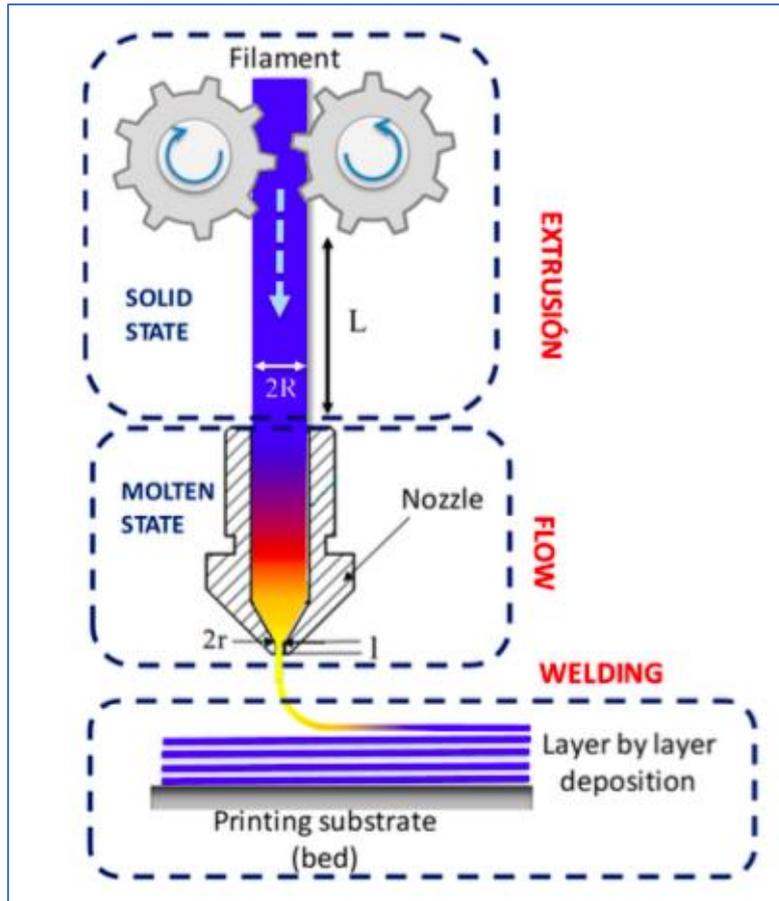


Figura 4.10: Rappresentazione schematica dell'apparato di stampa.

Dove “R” rappresenta il raggio del filamento, “L” è la distanza che intercorre tra il sistema di movimentazione del filamento e l’inizio della testa di stampa, “l” ed “r” rappresentano rispettivamente la lunghezza e il raggio del nozzle.

Prima di tutto si vada a definire una relazione che permetta di calcolare l’entità del carico compressivo oltre il quale si verifica il buckling del filamento. Ci si riferisce a tal proposito al modello di Eulero sviluppato per il caso di una colonna con entrambe le estremità vincolate [62]:

$$\sigma_{cr} = \frac{K\pi^2}{(L/R)^2}$$

dove K rappresenta il modulo a compressione (o modulo di bulk che dir si voglia) del materiale.

La quantità L/R viene solitamente indicata come “slenderness ratio”.

È poi noto che l'intero filamento è sottoposto ad un pressure drop ΔP che regola l'intero processo, in formula si ha:

$$\Delta P = \frac{8Q\eta_a l}{\pi r^4}$$

dove η_a è la viscosità apparente e Q è la portata volumetrica.

Perché quindi non si verifichi il fenomeno del buckling è necessario che sia soddisfatta la seguente condizione:

$$\Delta P < \sigma_{cr}$$

e quindi, andando ad esplicitare i due termini della disuguaglianza e riordinando, deve essere soddisfatta la seguente condizione:

$$\frac{K}{\eta_a} > \frac{8Ql(L/R)^2}{\pi^3 r^4}$$

Sulla base di quanto appena brevemente descritto, sarebbe interessante cercare di fare una stima del fenomeno nel caso dei sistemi qui presi in esame. È però doveroso premettere che i dati a disposizione non consentono di andare oltre il livello di precisione di quella che può definirsi una stima di massima. Questo perché, al fine di poter condurre uno studio più sistematico su questo aspetto, sarebbe necessario conoscere il modulo di bulk per ognuno dei sistemi considerati. Ebbene, si tratta di un problema che non è possibile risolvere in quanto al momento dell'elaborazione dei dati di laboratorio e della conseguente stesura del presente lavoro di tesi i campioni di materiali su cui eseguire le caratterizzazioni del caso non erano più disponibili. Quello che è stato fatto quindi è stato reperire in letteratura il modulo elastico E ed il modulo di Poisson ν di un campione di PLA generico per calcolare il modulo di bulk tramite la seguente ben nota relazione, assumendo che la differenza di composizione dei singoli sistemi non influisca in maniera eccessivamente determinante (si tratta quindi di un'ipotesi molto forte):

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}$$

I valori che sono stati trovati per E e per ν sono rispettivamente 3500 MPa e 0,36 [63]. Sostituendo è stato calcolato un modulo di bulk $K=4,17$ GPa. Gli unici sistemi per i quali è stato possibile eseguire una stima più precisa sono i seguenti: Entwined Hemp-Filled PLA, Shogun Heat Resistant PLA e Kyotoflex Bioflex PLA in quanto oggetto di studio di un altro lavoro di tesi per cui sono state eseguite le caratterizzazioni meccaniche del caso. Per questi sistemi si è trovato infatti un modulo elastico pari a $E=2828$ MPa per Entwined Hemp-Filled PLA, $E=1591$ MPa per Shogun Heat Resistant PLA, $E=206$ MPa per Kyotoflex Bioflex PLA.

Dopodiché è stato compilato un foglio di calcolo in cui per ogni sistema preso in esame è stato calcolato il relativo valore del rapporto K/η_a da confrontare con l'altro termine della disuguaglianza. In tabella 4.3 sono riportati i valori trovati in questo modo:

Sistema polimerico	Viscosità apparente	K/η_a
Wounded Up-Coffee Filled PLA	336,2 Pa*s	1,24E+07
PLA Ecogenius	226,6 Pa*s	1,84E+07
Entwined Hemp Filled PLA	205,2 Pa*s	1,64E+07
Kyotoflex Bioflex PLA	132,9 Pa*s	1,85E+06
Shogun Heat Resistant PLA	56,04 Pa*s	3,38E+07
PLA Pro	378,5 Pa*s	1,10E+07
Buzzed Beer-Filled PLA	317,9 Pa*s	1,31E+07

Tab 4.5: Tabella riassuntiva sui parametri del buckling.

È stato poi trovato che l'altro termine della disuguaglianza di cui sopra è:

$$\frac{8Ql(L/R)^2}{\pi^3 r^4} = 6,5E + 07 \text{ s}^{-1}$$

Tuttavia, in letteratura sono stati trovati dei modelli analoghi in cui viene prese in considerazione il modulo elastico E anziché il modulo a compressione K [64]. Dal momento che sono noti i moduli elastici di tre dei sistemi polimerici a disposizione, è stato ritenuto opportuno applicare nuovamente il modello tenendo conto di questa piccola modifica. In figura 4.11 è riportato un grafico cumulativo che esalta il confronto tra i sistemi Entwined Hemp-Filled PLA, Shogun Heat Resistant PLA e Kyotoflex Bioflex PLA.

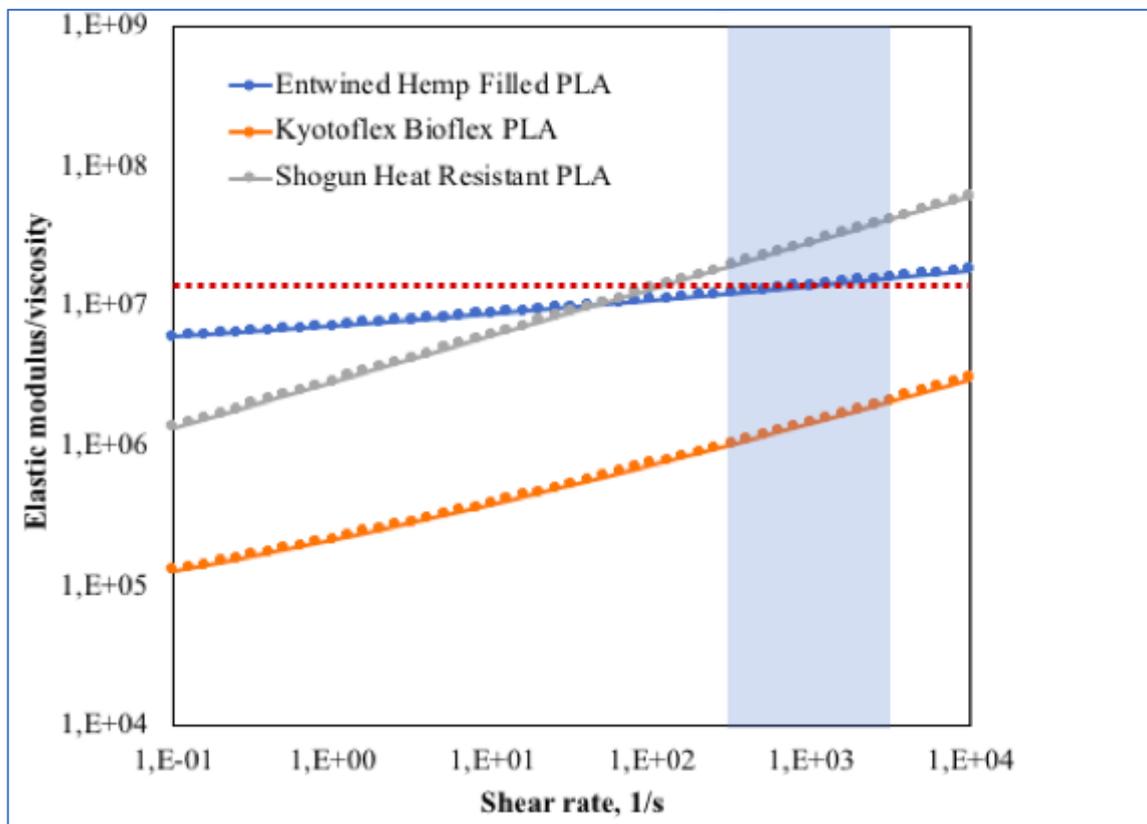


Fig. 4.11: rappresentazione grafica E/η_a vs Shear Rate relativo ai sistemi di cui è noto il modulo elastico.

La linea tratteggiata rossa è indica il secondo termine della relazione calcolato pocanzi. Confrontando banalmente i risultati, sulla base della condizione sopra menzionata, si trova che tutti i sistemi subirebbero il fenomeno di buckling nelle condizioni di processo indicate

fatta eccezione per i sistemi Shogun Heat Resistan PLA e Entwined Hemp Filled PLA come si può dedurre osservando la figura 4.11. Va però ricordato che il modello è stato applicato in maniera corretta solo per i tre sistemi di cui sopra di cui si conoscono tutti i dati. Per gli altri invece è stata assunta un'ipotesi di partenza piuttosto forte, ossia che tutti presentino lo stesso modulo elastico.

4.3.3 Considerazioni sullo yield stress esibito dai sistemi polimerici in relazione alla stampabilità

Fino ad ora, si è discusso di ciò che avviene durante la fase vera e propria di estrusione e nei momenti immediatamente precedenti. Da ora in poi si analizzeranno le difficoltà che possono intervenire nelle fasi successive all'uscita dal nozzle. I fenomeni di cui è opportuno tenere conto per operare una scelta la più consapevole possibile sono diversi ed è quindi doveroso procedere in modo sistematico. Si parta quindi dallo yield stress.

L'entità dello yield stress è correlata alla fluidità del filamento in uscita dalla testa di estrusione. Valori bassi dello yield stress si manifestano in filamenti non strutturalmente consistenti. Questo si traduce in criticità ai fini della produzione perché una volta che il filamento viene depositato, tende a perdere la propria forma, adagiandosi sul piatto di stampa o sui layer precedentemente depositati. Ne consegue quindi che è opportuno optare per sistemi che presentino un elevato valore di yield stress, tali da garantire elevata viscosità del filamento in condizioni di zero-shear quali sono quelle verificate al momento dell'uscita dalla testa di estrusione. Sempre per chiarezza espositiva viene riportata nuovamente nel seguito la tabella 4.3 in cui sono riportati i valori di yield stress calcolati per ciascun sistema polimerico con il modello di Carreau-Yasuda modificato precedentemente discusso.

Sistema a base PLA	Valore di Yield Stress (Ricavato da TA Orchestrator)
PLA Beer	0
PLA Coffee	0
PLA Ecogenius	0
PLA Hemp	24,97 Pa
PLA Kyotoflex	172,517 Pa
PLA Pro	85,35 Pa
PLA Shogun	222,517 Pa

Tab 4.3: valori di yield stress

Sulla base di quanto appena detto, si è portati a scartare i sistemi Buzzed-Beer Filled PLA, Wounded up Coffee-Filled PLA, PLA Ecogenius e PLA Pro che però, si ricordi, erano stati già scartati sulla base del criterio incentrato sulla viscosità e lo shear rate.

Sulla base del valore di yield stress esibito, rivestono rilevanza tecnologica i sistemi Kyotoflex Bioflex PLA, Shogun Heat Resistant PLA e PLA Hemp. Tuttavia, si è interessati principalmente ai primi due in quanto presentano un valore di yield stress notevolmente più elevato.

4.3.4 Considerazioni sul fenomeno di Die Swell in relazione alla stampabilità

Dal momento che si sta discutendo di materiali polimerici e quindi di materiali che esibiscono un comportamento viscoelastico, c'è un altro spetto di cui discutere nella fase immediatamente successiva all'uscita dal nozzle di estrusione: il die swell. Nella tabella 4.4 (che viene riportata nuovamente per motivi di chiarezza espositiva) sono riportati i valori di Die Swell e di altri parametri notevoli calcolati per ciascun sistema polimerico preso in considerazione.

Sistema a base PLA	Wall Shear Stress τ_w	Modulo G_0	Die Swell B
Wound Up Coffee Filled PLA	264050,863 Pa	29381,4546 Pa	1,8
PLA Ecogenius	177971,224 Pa	34632,6579 Pa	1,5
Entwined Hemp Filled PLA	161163,703 Pa	216,374269 Pa	8,0
Kyotoflex Bioflex PLA	104379,416 Pa	108,940396 Pa	8,7
Shogun Heat Resistant PLA	44013,7131 Pa	0,50670731 Pa	39,4
PLA Pro	297273,205 Pa	59637,2256 Pa	1,5
Buzzed Beer Filled PLA	249678,076 Pa	30995,4023 Pa	1,8

Tab. 4.4: tabella sui dati del fenomeno di Die Swell

In generale è noto che i sistemi che presentano un valore di B più contenuto e quindi esibiscono un die swell meno evidente, sono quelli più facilmente stampabili in quanto il filamento in uscita dal nozzle non è soggetto a notevoli deformazioni e tende a mantenere la forma e le dimensioni proprie dello stato solido.

Nel progettare le condizioni di stampa bisogna tenere conto dell'aumento di diametro esibito da alcuni sistemi in uscita dell'estrusore, andando a modificare opportunamente alcuni parametri di processo.

Chiaramente questo non è l'unico aspetto di cui tenere conto per operare la migliore possibile tra le scelte. Bisogna tenere comunque conto di quanto detto finora e anche dell'ultimo criterio per guidare la scelta che verrà meglio dettagliato nel paragrafo successivo.

4.3.5 Considerazioni sulle fasi successive alla deposizione e criterio di Dahlquist

L'ultimo aspetto di cui tenere conto, al fine di avere tutti gli strumenti necessari al fine di operare una scelta consapevole tra i sistemi analizzati, riguarda la qualità del legame che si viene a formare in seguito a raffreddamento tra l'ultimo filamento di materiale depositato e i filamenti depositati precedentemente. Da questo aspetto infatti dipenderà la qualità del prodotto finale in termini di proprietà meccaniche. Questo processo di giunzione tra layer adiacenti si verifica per diffusione intermolecolare del polimero attraverso l'interfaccia. Ne consegue quindi che il fenomeno è strettamente dipendente dalla natura viscoelastica del polimero e dalla cosiddetta welding temperature (ossia la temperatura del filamento al momento della deposizione) che a sua volta dipende dalla velocità di stampa e dalla temperatura del piatto di stampa. Da un punto di vista analitico, in relazione a quanto detto sui sistemi polimerici presi in esame e alle caratterizzazioni eseguite, lo studio di questo aspetto del processo va eseguito tenendo conto di quella zona della curva di flusso in cui si verifica la condizione $G'' > G'$. In altre parole, il fenomeno di adesione interlayer è favorito laddove il polimero esibisca un comportamento predominantemente viscoso (ad una temperatura però che si ricordi essere sempre minore della temperatura di stampa). Nonostante ciò, sono stati osservati sistemi con un comportamento prevalentemente elastico ($G' > G''$) che hanno mostrato proprietà adesive interessanti in diverse applicazioni [65]. Si rende quindi necessario identificare un criterio che permetta di valutare la capacità adesiva o, più precisamente, la capacità di un certo sistema di legarsi con gli strati precedentemente depositati in maniera efficace e nel più breve tempo possibile. A questo proposito ci si

riferisce al criterio di Dahlquist. Storicamente il criterio venne sviluppato per gli adesivi polimerici, tuttavia negli ultimi anni con lo sviluppo e lo studio sempre più approfondito delle tecniche di stampa 3D viene largamente utilizzato anche in contesti similari a quello che qui si sta discutendo [66].

Il criterio di Dahlquist stabilisce infatti un valore di modulo critico al di sotto del quale un materiale esibisce un comportamento soddisfacente dal punto di vista dei fenomeni appena descritti, non tenendo quindi in considerazione quale dei due moduli (G' o G'') sia il più grande. Il valore critico a cui si fa riferimento è $J_c = 3 \times 10^5$. Per quanto riguarda la temperatura del filamento al momento dell'adesione, questa dipende al tempo di raffreddamento del campione, che dipende a sua volta non solo dalle condizioni di stampa del campione ma anche dalla conducibilità termica di ogni materiale. Il calcolo preciso e puntuale di questo parametro esula dallo scopo di questo lavoro di tesi. Ad ogni modo, per fare le considerazioni del caso relative ai sistemi qui analizzati, si prenderà in considerazione un tempo di raffreddamento t di durata pari ad 1s. Questo valore è stato ricavato dalla caratterizzazione portata avanti da Seppala et al. ed eseguita su un campione di ABS [67]. Si ritiene quindi che il valore rappresenti una stima attendibile anche per il caso corrente in prima approssimazione dal momento che i polimeri hanno generalmente una conducibilità termica simile.

Dopo aver inquadrato brevemente la questione della qualità dei legami tra i layer di filamenti, è il caso di applicare quanto detto, con le dovute assunzioni, ai sistemi polimerici a base PLA per cercare di prevedere quali tra questi riescono a dare luogo alla formazione di legami soddisfacenti ai fini della qualità del pezzo finale. Per fare ciò verrà applicato il criterio di Dahlquist. A tal proposito sono state ricavate le curve di rilassamento degli sforzi nelle modalità già descritte nel capitolo 3. Per chiarezza espositiva di seguito viene riportata l'immagine del confronto tra le curve dei diversi sistemi.

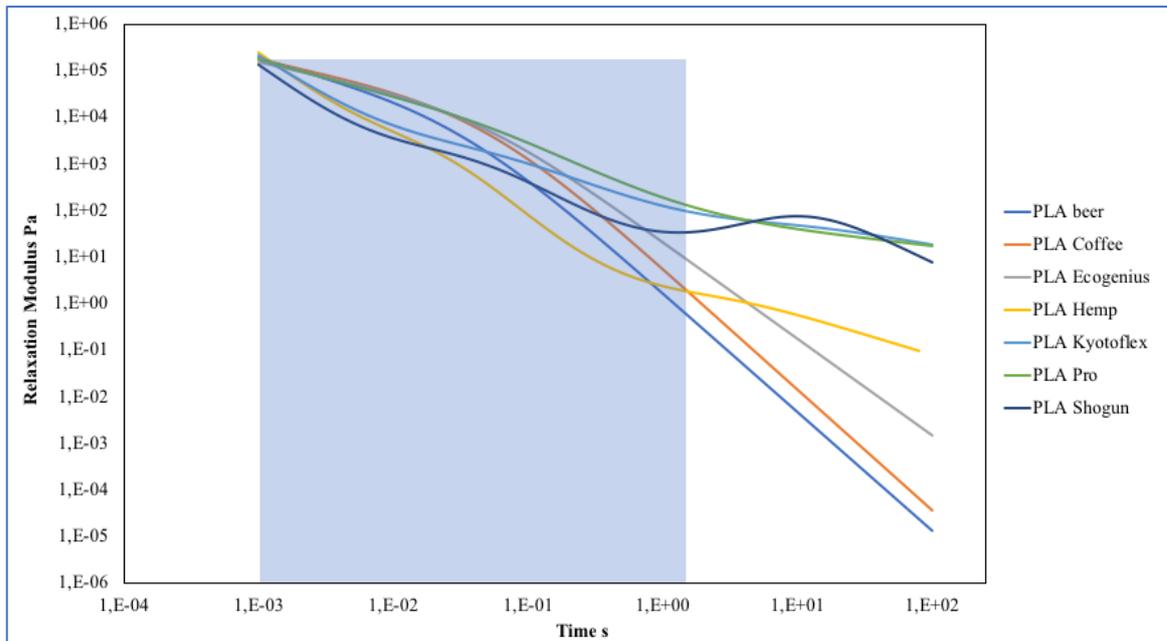


Fig. 4.9: grafico cumulativo degli spettri di stress relaxation dei sistemi presi in esame

Gli assi che sono stati aggiunti al grafico cumulativo rappresentano le condizioni per cui viene applicato il criterio di Dahlquist che sono state discusse precedentemente. Tenendo conto dell'approssimazione fatta sul tempo di raffreddamento, l'applicazione del criterio è banale. Semplicemente si ha che i sistemi che si comportano meglio nel contesto della formazione dei legami inter layer sono quelli la cui curva di rilassamento degli sforzi rientra all'interno dell'area individuata dai due assi. Nella fattispecie quindi si ha che tutti i sistemi analizzati incontrano in maniera soddisfacente le condizioni del criterio di Dahlquist. È doveroso sottolineare, in conclusione, che questo risultato rappresenta una stima molto utile durante la fase di scelta tra diversi sistemi ma è possibile andare più a fondo alla questione andando a studiare ed individuare altri parametri relativi al disentanglement delle catene polimeriche durante il processo di stampa. Tuttavia, questo aspetto richiederebbe altri tipi di caratterizzazioni e di studi che esulano dagli scopi di questo lavoro di tesi.

4.3.6 Riepilogo delle considerazioni fatte: individuazione dei sistemi più adatti al processo di stampa

Nella seconda parte di questo capitolo sono stati passati in rassegna tutti i momenti più cruciali che si susseguono durante la stampa di un determinato pezzo. Più nello specifico, sono state individuate le proprietà del materiale processato che meglio si adeguano alle sollecitazioni termiche o meccaniche subite durante una determinata fase del processo.

Tuttavia, come si ha avuto modo di osservare, non sempre questi criteri si sono rivelati in accordo tra di loro. Per esempio, mentre un valore di viscosità relativamente basso è fortemente desiderato durante la fase di estrusione, questo porterebbe ad un'intensificazione del fenomeno di Die Swell che come detto si vuole contenere il più possibile.

Per operare una scelta consapevole è quindi necessario considerare tutti i criteri discussi finora, individuando quelli a cui non si può rinunciare per la buona riuscita del pezzo e quelli che è possibile aggirare (o perché meno importanti rispetto agli altri o perché con una modifica delle condizioni di processo sono facilmente raggiungibili).

Le considerazioni fatte intorno al passaggio attraverso il nozzle di estrusione permettono già di eseguire una selezione importante. Da qui infatti sono stati selezionati i sistemi PLA Pro, Entwined Hemp-Filled PLA, Shogun Heat Resistant PLA, Kyotoflex Bioflex PLA. Successivamente è stato necessario tenere conto dello yield stress esibito da ciascun sistema, ponendo particolare attenzione a quei sistemi che esibiscono un valore di yield stress più elevato. Dalla rosa appena citata quindi è stato scartato il sistema PLA Ecogenius. A questo punto i sistemi più interessanti sono sicuramente lo Shogun Heat Resistant PLA e il Kyotoflex Bioflex PLA che presentano anche i valori di Yield Stress più elevati e secondariamente il sistema Entwined Hemp-Filled PLA.

Con le considerazioni fatte intorno al fenomeno di Die Swell è stato poi possibile restringere ulteriormente il campo della scelta. In questo contesto, come si è detto, si è interessati ad avere bassi valori del parametro B. Per quanto riguarda il sistema Shogun Heat Resistant PLA, si hanno valori di B decisamente troppo elevati rispetto agli altri. Considerando quanto detto finora quindi la scelta ricade sui sistemi Entwined Hemp-Filled PLA e Kyotoflex Bioflex PLA.

Questo è quanto in relazione al passaggio del materiale attraverso l'apparato di stampa, ma non è sufficiente. Infatti, l'obiettivo è quello di identificare il filamento che permette di ottenere un pezzo finito con proprietà meccaniche soddisfacenti e per farlo è necessario valutare il comportamento del filamento in seguito alla deposizione. Questo è stato fatto andando ad applicare il criterio di Dahlquist e attraverso lo studio delle curve di rilassamento degli sforzi. Entrambi i sistemi indicati esibiscono un comportamento soddisfacente.

Rimane poi da fare un veloce commento sui risultati ottenuti dalla modellazione del fenomeno del buckling. In base a quanto calcolato, sembrerebbe infatti che tutti i sistemi presi in considerazione vadano incontro a buckling, eccezion fatta per i sistemi Entwined Hemp-Filled PLA e Shogun Heat Resistant PLA. Tuttavia, c'è da sottolineare che il modello

è stato applicato ipotizzando che tutti i sistemi esibiscano lo stesso valore del modulo di bulk K , ipotesi peraltro molto forte e quindi potrebbe rendere poco attendibili i risultati ottenuti.

Ad ogni modo i migliori sistemi da utilizzare in un processo di stampa FDM come quello qui descritto, sulla base delle considerazioni fatte, sono l'Entwined Hemp-Filled PLA e lo Shogun Heat Resistant PLA. I peggiori invece sono senza dubbio il Wounded Up Coffee Filled PLA, il Buzzed Beer Filled PLA e il PLA Pro.

4.4 Confronto tra i risultati dell'indagine svolta e osservazioni sperimentali

In questo ultimo paragrafo si andranno ad osservare le micrografie SEM già riportate e commentate nel capitolo precedente con lo scopo di valutare se le considerazioni fatte finora sulla base delle caratterizzazioni eseguite sui sistemi e dei modelli impiegati hanno permesso di fare una scelta suffragata anche dall'osservazione sperimentale. Per fare ciò si terrà conto anche della caratterizzazione meccanica eseguita su alcuni provini. Come detto già nel capitolo precedente, le micrografie e le caratterizzazioni meccaniche sono state eseguite nell'ambito di un altro lavoro di tesi che ha avuto per oggetto lo studio degli stessi sistemi polimerici a base PLA. Considerazioni e commenti più approfonditi riguardo alle micrografie SEM dei vari sistemi sono state già affrontate nel Capitolo 3. In figura 4.10 viene riportato il confronto tra le superfici di frattura tra i tre sistemi di maggiore interesse

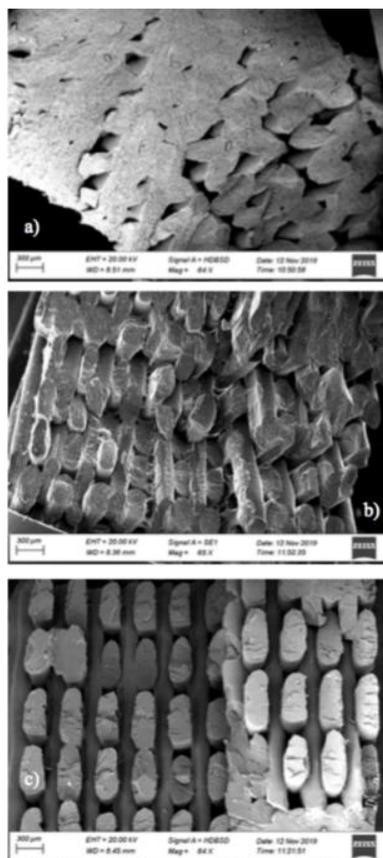


Fig 4.10: micrografie Sem delle superfici di frattura dei seguenti sistemi a) Shogun Heat Resistant PLA, b) Kyotoflex Bioflex PLA, c) Entwined Hemp Filled PLA, acquisiti con ingrandimento di 64x

Si può osservare come il sistema Shogun Heat Resistant PLA presenti una superficie di frattura morfologicamente eterogena. Nel senso che ci sono sì delle zone caratterizzate da un'adesione soddisfacente ma in generale si ritrovano zone molto irregolari. In parte è un risultato che era possibile prevedere. Infatti, era stato possibile osservare in uno dei paragrafi precedenti come tale sistema non soddisfacesse pienamente le condizioni del criterio di Dahlquist. Si può vedere quindi come la previsione teorica sia stata confermata dall'osservazione di un'adesione piuttosto scadente.

Nelle altre due micrografie la situazione appare più omogenea dal punto di vista dell'adesione e in accordo con le previsioni fatte sulla base del criterio di Dahlquist. C'è però da sottolineare che il sistema Kyotoflex Bioflex PLA illustrato in figura 4.10 b) riporta una superficie di frattura irregolare sviluppata su più piani.

Si passi ora a considerare brevemente le proprietà meccaniche. Sono state svolte delle prove a trazione statica effettuate su provini realizzati con i tre sistemi di interesse. La geometria di crescita dei provini, così come i parametri di stampa e le direzioni di infill sono le stesse. In questo modo è possibile esaltare l'influenza della qualità della stampa sulle proprietà

meccaniche dei pezzi finiti. In tabella 4.5 vengono riportati i dati relativi al modulo elastico, allo sforo a rottura e alla deformazione a rottura di ciascuno dei tre sistemi.

Sistema polimerico a base PLA	Modulo Elastico [MPa] (Deviazione Standard)	Sforzo a rottura [MPa] (Deviazione Standard)	Deformazione a rottura [%] (Deviazione Standard)
Entwined Hemp-Filled PLA	2828 (72,6)	36,7 (5,4)	3,2 (0,52)
Shogun Heat Resistant PLA	1591 (175,4)	17,1 (7,9)	2,3 (0,13)
Kyotoflex Bioflex PLA	206 (27,6)	6,1 (0,19)	31,6 (4,16)

Si può osservare che il provino realizzato in Entwined Hemp-Filled PLA esibisce i valori più elevati di modulo elastico e di sforzo a rottura. La caratterizzazione meccanica ha inoltre evidenziato un meccanismo di frattura fragile. Ciò è attribuibile alla qualità di stampa che, come osservato dalle micrografie SEM, è molto elevata. Tale meccanismo di frattura infatti è conseguenza dell'ottima adesione tra i layer (la quale peraltro era stata prevista già grazie al criterio di Dahlquist).

Quello che interessa notare poi per gli altri due sistemi è che il provino realizzato in Kyotoflex Bioflex presenta un allungamento a rottura enormemente più elevato rispetto agli altri.

Sulla base di ciò quindi si è portati ad escludere definitivamente il sistema Shogun Heat Resistant PLA a causa delle irregolarità menzionate nel commento alle micrografie.

Tra i due sistemi rimanenti invece sembrerebbe che il sistema Entwined Hemp Filled PLA presenti le proprietà più interessanti e che in generale campioni realizzati in questo materiale esibiscano proprietà meccaniche più performanti. Questa conclusione suffragata dall'osservazione sperimentale era stata in qualche modo prevista già dall'indagine eseguita a partire dai dati sperimentali.

Conclusione

Come detto in apertura di questo lavoro di tesi, le tecniche di fabbricazione additiva hanno guadagnato negli ultimi decenni un crescente interesse. Indipendentemente dal fatto che si pensi a questa vasta seppur recente sezione del mondo manifatturiero come ad un'effettiva evoluzione del mondo della tecnica o come ad una moda del momento, è infatti indubbia la risonanza suscitata sui diversi livelli del mondo industriale e non.

L'obiettivo del lavoro è stato quindi quello di individuare un printability model che permettesse di valutare se i sistemi polimerici studiati siano o meno adeguati ad essere processati attraverso una tecnologia FDM.

Lo studio è stato condotto su filamenti di differenti sistemi polimerici a base PLA, ossia: Buzzed Beer Filled PLA, Wound Up Coffee Filled PLA, Ecogenius PLA, Pro PLA, Entwined Hemp Filled PLA, Shogun Heat Resistant PLA e Kyotoflex Bioflex.

Si tratta di filamenti prodotti e commercializzati da terzi (TreeD Filament e 3D Fuel), motivo per il quale è stato necessario eseguire le caratterizzazioni di base al fine di ottenere i dati grezzi che sono stati utilizzati nelle modellazioni oggetto di questo lavoro. Nello specifico sono stati resi disponibili i risultati derivanti da analisi reologiche, termiche e spettroscopiche che hanno permesso di caratterizzare la microstruttura dei filamenti commerciali; inoltre, i dati provenienti dalla caratterizzazione meccanica e morfologica dei provini prodotti per FDM, sono stati utilizzati per validare la modellazione condotta.

L'obiettivo principale del presente lavoro ha riguardato l'individuazione delle caratteristiche reologiche necessarie affinché un materiale polimerico possa essere efficacemente sottoposto ad una lavorazione FDM. Per raggiungere ciò, a partire dai dati sperimentali ottenuti attraverso la caratterizzazione reologica dei materiali, effettuata in condizioni sperimentali compatibili con le condizioni di processo del processo di stampa, è stata effettuata una modellazione del comportamento reologico dei sistemi investigati nei diversi stadi del processo di stampa FDM.

Il primo stadio preso in considerazione è il passaggio del filamento attraverso l'ugello di stampa; per poter modellare il comportamento dei polimeri in questo primo stadio, sono stati presi in considerazione diversi modelli reologici (tra i quali il modello di Carreau-Yasuda e il modello di Cross) per poter estrapolare i dati sperimentali fino al valore di shear rate di interesse. In particolare, è stato osservato come il modello di Carreau-Yasuda permetta di ottenere un fitting più preciso con i dati sperimentalmente ricavati. Questa operazione di fitting e di successiva estrapolazione permette di ottenere dei dati di notevole

rilevanza. Prima di tutto, permette di ricavare il parametro “n” delle curve di flusso. Questo dato permette a sua volta di calcolare lo shear rate reale a cui il polimero è sottoposto in fase di estrusione tramite l’impiego della relazione di Rabinowitsch. Noto lo shear rate reale si può facilmente dedurre la viscosità del polimero al momento del passaggio attraverso la testa di estrusione grazie alle curve di flusso costruite in precedenza tramite l’impiego del sopracitato modello di Carreau-Yasuda. In questa prima fase di modellazione del processo di stampa, il maggiore interesse tecnico è rivolto a quei sistemi che esibiscono una viscosità più contenuta al fine di facilitare il passaggio attraverso il nozzle di estrusione senza che si verifichino ostruzioni dello stesso.

Quanto brevemente riportato riguarda il processo in sé, tuttavia, dal momento che il processo di stampa FDM sottopone il materiale a stress meccanici e termici di varia natura e dal momento che i materiali polimerici esibiscono un comportamento viscoelastico, è necessario tenere conto di altri fenomeni per eseguire una scelta consapevole tra i materiali presi in considerazione.

Le ulteriori criticità da prendere in considerazione, tenendo conto sia della natura dei materiali polimerici che della tecnica FDM in sé sono:

- Fenomeno di buckling del filamento di materiale
- Fluidità del materiale in uscita dal nozzle di estrusione
- Rigonfiamento dell’estruso
- Qualità del welding tra layer

In relazione allo studio del fenomeno di buckling, è stato fatto riferimento al criterio di instabilità per colonne elastiche con estremità bloccate derivante dall’analisi di Eulero. Ricapitolando brevemente, il fenomeno di buckling si verifica qualora il pressure drop che rende possibile il processo di estrusione sia maggiore di un certo sforzo critico (che dipende dal modulo a compressione del materiale e dallo slenderness ratio). Non per tutti i materiali oggetto dello studio è stato possibile applicare con precisione questo modello a causa della mancanza di dati relativi al modulo elastico. Tuttavia, per tre modelli (Entwined Hemp Filled PLA, Shogun Heat Resistant PLA e Kyotoflex Bioflex PLA) è stato possibile costruire delle curve K/η_a vs shear rate che hanno permesso di dedurre quali tra questi sistemi non subiscono il fenomeno di buckling.

Gli altri aspetti critici precedentemente menzionati attengono a quanto accade al di fuori del nozzle di estrusione.

A partire dai dati sperimentali ottenuti attraverso prove in frequenza, sono state poi calcolate le curve di rilassamento degli sforzi tramite l'impegno del software Trios. A partire da queste e dai risultati sperimentali ottenuti dalle analisi composizionali dei campioni sono state fatte delle ipotesi sulla correlazione tra la microstruttura dei singoli sistemi e il comportamento reologico esibito.

Ad ogni modo, in seguito allo studio e alla modellazione del passaggio attraverso la testa di estrusione, sono stati calcolati i valori di yield stress esibiti dai sistemi in uscita. Lo yield stress esibito in questo frangente infatti è correlato alla fluidità del filamento: valori bassi si manifestano in filamenti non strutturalmente consistenti che quindi vanno scartati in quanto non adeguati al processo di stampa. Questi valori sono stati calcolati tramite il modello di Carreau Yasuda modificato opportunamente discusso.

Parallelamente a quest'ultimo aspetto, considerando la natura dei materiali polimerici, è stato necessario occuparsi dello studio del fenomeno di rigonfiamento dell'estruso o Die Swell. È desiderabile impiegare un sistema in cui questo fenomeno sia quanto più limitato. Il Die Swell si traduce infatti in una diminuzione della risoluzione della precisione del pezzo da produrre. Per calcolare il valore di B (identificativo dell'entità del fenomeno) è stato preso in considerazione un modello che tiene conto dello sforzo di taglio esercitato dalle pareti del nozzle sul polimero, della viscosità del polimero allo shear rate calcolato e del tempo di rilassamento del polimero (un parametro di fitting ricavato precedentemente dalla modellazione dei dati grezzi tramite il modello di Carreau Yasuda).

Ultimo aspetto da tenere in considerazione è la qualità del welding (o saldatura) che si genera tra i filamenti che sono depositati in tempi successivi. L'obiettivo in questo frangente è quello di individuare il sistema che forma la saldatura più soddisfacente nel più breve tempo possibile. In questo caso è stato utilizzato il criterio di Dahlquist. Storicamente il criterio in questione è stato sviluppato in relazione allo studio e alla produzione degli adesivi ma negli ultimi anni è stato efficacemente impiegato anche in contesti analoghi a quello che si sta qui discutendo. Il criterio viene applicato in relazione alle curve di rilassamento degli sforzi.

Tenendo conto delle criticità principali del processo di stampa FDM e sulla base della previsione del comportamento esibito dai sistemi polimerici presi in esami (previsioni formulate e modellizzate a partire dai dati grezzi relativi alle sole curve di flusso dei sistemi analizzati) è stato quindi possibile costruire un modello che ha permesso di individuare quali

tra i sistemi oggetto dello studio è più adeguato al processo di stampa FDM alle condizioni di processo note (dove per “adeguato” si intende la possibilità di produrre un qualsivoglia componente avente caratteristiche strutturali e meccaniche soddisfacenti unitamente ad un’adeguata risoluzione).

I sistemi, che sulla base dello studio condotto, risultano più idonei ad alimentare il processo di stampa FDM in questione risultano essere l’Entwined Hemp Filled PLA e lo Shogun Heat Resistant PLA.

Per concludere, al fine di constatare se i risultati del printability model appena riassunto coincidono con l’osservazione sperimentale, sono state osservate le micrografie a scansione elettronica della superficie di frattura di provini realizzati con i sistemi oggetti dello studio tenendo anche conto delle caratterizzazioni meccaniche acquisite nella fase preliminare alla quale si accennava in precedenza.

Il confronto tra il risultato teorico al quale si è arrivati attraverso lo studio qui condotto e discusso e l’osservazione sperimentale risulta essere soddisfacente.

Bibliografia

- 1) Anonymous, ASTM international, ASTM F2792. Standard terminology for additive manufacturing technologies (No. F2792-12a). ASTM Int; 2013, 3.
- 2) Arnaldo D. Valino, John Ryan C. Dizon, Alejandro H. Espera Jr., Qiyi Chen, Jamie Messman, Rigoberto C. Advincula, Advances in 3D printing of thermoplastic polymer composites and nanocomposites, *Progress in Polymer Science* 98 (2019) 101162.
- 3) Wang X, Jiang M, Zhou Z, Gou J, Hui D. 3D printing of polymer matrix composites: a review and prospective. *Compos Part B Eng* 2017; 110:442–58.
- 4) H. Bikas, P. Stavropoulos G., Chryssolouris, Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review, *Int J Adv Manuf Technol* (2016) 83:389–405
- 5) D T Pham, SS Dimov, Rapid prototyping and rapid tooling—the key enablers for rapid manufacturing, *Proc. Instn M ech. Engrs Vol. 217 Part C: J. Mechanical Engineering Science*
- 6) Ching YC, Chuah CH, Ching KY, Abdullah LC, Rahman A. 5 - applications of thermoplastic-based blends. In: Visakh PM, Markovic G, Pasquini D, editors. *Recent developments in polymer macro, micro and nano blends*. Cambridge: Woodhead Publishing; 2017. p. 111–29.
- 7) Jill Z. Manapat, Qiyi Chen, Piaoran Ye, Rigoberto C. Advincula, 3D Printing of Polymer Nanocomposites via Stereolithography, *Macromol. Mater. Eng.* 2017, 1600553
- 8) M. L. Griffith, J. W. Halloran, Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [10] 2061-608 (1996)
- 9) Christian Gorsche, Konstanze Seidler, Patrick Knaack, Peter Dorfinger, Thomas Koch, Jürgen Stampfl, Norbert Moszner and Robert Liska, Rapid formation of regulated methacrylate networks yielding tough materials for lithography- based 3D printing, *Polym. Chem.*, 2016, 7, 2009
- 10) A. Badev, Y. Abouliatim, T. Chartier, L. Lecamp, P. Lebaudy, C. Chaput, C. Delage, Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 222 (2011) 117–122
- 11) Bunichiro Yamada, Seiya Kobatake, and Takayuki Otsu, Control of Molecular Weight and End Group of Polymer by Addition- Fragmentation Reaction with *cx*-(Bromomethyl) acrylate and Allyl Bromide, *polymer Journal*, Vol. 24, No.3, pp 281-290 (1992)

- 12) Christian Gorsche, Markus Griesser, Georg Gescheidt, Norbert Moszner, and Robert Liska, β -Allyl Sulfones as Addition–Fragmentation Chain Transfer Reagents: A Tool for Adjusting Thermal and Mechanical Properties of Dimethacrylate Networks, *Macromolecules* 2014, 47, 7327–7336
- 13) L. Lecamp, B. Youssef and C. Bunel, P. Lebaudy, Photoinitiated polymerization of dimethacrylate oligomer: influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity, *Polymer* Vol. 38 No. 25, pp. 6088-6096, 1997.
- 14) Daike Wang, Luiz Carrera, marc J.M. Abadie, Photopolymerization of glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate investigated by differential photocalorimetry and FT-IR, *Eur. Polymer Journal* Vol. 29, No. 10, pp. 1379-1386, 1993.
- 15) S. W. Benson, A. M. North, The Kinetics of Free Radical Polymerization under Conditions of Diffusion-controlled Termination *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 935.
- 16) J. C. Domínguez, M. Oliet, M. V. Alonso, E. Rojo, F. Rodríguez, Rheokinetic of a Gelled Resol Resin Curing by Dynamic-Temperature Rheometry Based on Rectangular Torsion Strain, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, 5122-5129 (2012)
- 17) S. Mansour, M. Gilbert, R. Hague, A study of the impact of short-term ageing on the mechanical properties of a stereolithography resin, *Materials Science and Engineering A* 447 (2007) 277–284
- 18) Ferry P.W. Melchels, Jan Feijen, Dirk W. Grijpma, A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering, *Biomaterials* 31 (2010) 6121-6130
- 19) Khalid Mahmood Arif & Tamotsu Murakami, Slant beam rotation UV scanning to eliminate stair-steps in stereolithography fabrications, *Int J Adv Manuf Technol* (2009) 41:527-537
- 20) H. Lipson, M. Kurman, *Fabricated: The New World of 3D Printing*, John Wiley & Sons Inc., Indianapolis, IN, USA 2013.
- 21) Alida Mazzoli, Selective laser sintering in biomedical engineering, *Med Biol Eng Comput* (2013) 51:245-256
- 22) Ian Gibson, Dongping Shi, Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process, *Rapid Prototyping Journal* Volume 3 · Number 4 · 1997 · pp. 129-136
- 23) Kerns J. What's the difference between stereolithography and selective laser sintering? 2015, accessed July 2019 <https://www.machinedesign.com/3d-printing/what-s-difference-between-stereolithography-and-selective-laser-sintering/>.

- 24) R.D. Goodridge , M.L. Shofner, R.J.M. Hague, M. McClelland, M.R. Schlea, R.B. Johnson, C.J. Tuck, Processing of a Polyamide-12/carbon nanofibre composite by laser sintering, *Polymer Testing* 30 (2011) 94-100
- 25) Qiyi Chen, Peng-Fei Cao, and Rigoberto C. Advincula, Mechanically Robust, Ultraelastic Hierarchical Foam with Tunable Properties via 3D Printing, *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1800631
- 26) Peiran Wei, Houming Leng, Qiyi Chen, Rigoberto C. Advincula, and Emily B. Pentzer, Reprocessable 3D-Printed Conductive Elastomeric Composite Foams for Strain and Gas Sensing, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019, 1, 885–892
- 27) Eric B. Duoss, Todd H. Weisgraber, Keith Hearon , Cheng Zhu , Ward Small IV , Thomas R. Metz, John J. Vericella , Holly D. Barth , Joshua D. Kuntz , Robert S. Maxwell , Christopher M. Spadaccini, and Thomas S. Wilson, Three-Dimensional Printing of Elastomeric, Cellular Architectures with Negative Stiffness, *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 4905–4913
- 28) Fuda Ning, Weilong Cong, Jingjing Qiu, Junhua Wei, Shiren Wang, Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling, *Composites Part B* 80 (2015) 369e378
- 29) Stevens MJ, Covas JA (1995) *Extruder principles and operation*, 2nd edn, pub. by Springer, 494p.
- 30) Yardimci MA, Guceri S (1996) Conceptual framework for the thermal process of fused deposition. *Rapid Prototyping J* 2(2):26-31, pub. by Emerald
- 31) Omar A. Mohamed, Syed H. Masood, Jahar L. Bhowmik, Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects, *Adv. Manuf.* (2015) 3:42-53
- 32) Anitha R, Arunachalam S, Radhakrishnan P (2001) Critical parameters influencing the quality of prototypes in fused deposition modelling. *J Mater Process Technol* 118(1-3):385-388
- 33) Nancharaiah T, Raju DR, Raju VR (2010) An experimental investigation on surface quality and dimensional accuracy of FDM components. *Int J Emerg Technol* 1(2):106-111
- 34) Wang CC, Lin TW, Hu SS (2007) Optimizing the rapid prototyping process by integrating the Taguchi method with the gray relational analysis. *Rapid Prototyp J* 13(5):304-315

- 35) Nancharaiah T (2011) Optimization of process parameters in 37. FDM process using design of experiments. *Int J Emerg Technol* 2(1):100-102
- 36) Thrimurthulu K, Pandey PM, Reddy NV (2004) Optimum part 29. deposition orientation in fused deposition modeling. *Int J Mach Tools Manuf* 44(6):585-594
- 37) K.Bryll, E.Piesowicz, P.Szymanski, W.Slaczka, M.Pijanowski, Polymer composite manufacturing by FDM 3D printing technology, *MATEC Web Conf.* 237 (2018)
- 38) Mohammed Elbadawi, Polymeric Additive Manufacturing: The Necessity and Utility of Rheology, *Polymer Rheology Chapter 3*
- 39) Son Y. Determination of shear viscosity and shear rate from pressure drop and flow rate relationship in a rectangular channel. *Polymer (Guildf)* [Internet]. 2007;48(2):632-637. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.11.048
- 40) Boetker J, Water JJ, Aho J, Arnfast L, Bohr A, Rantanen J. Modifying release characteristics from 3D printed drug-eluting products. *European Journal of Pharmaceutical Sciences.* 2016;90:47-52. DOI: 10.1016/j.ejps.2016.03.013
- 41) Ren X, Shao H, Lin T, Zheng H. 3D gel-printing—An additive manufacturing method for producing complex shape parts. *Material Design* [Internet]. 2016;101:80-87. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.03.152
- 42) Sriram R, Gang Q, Natesan V, Ahmad S, DS C. Powder processing, rheology, and mechanical properties of feedstock for fused deposition of Si₃N₄ ceramics. *Journal of American Ceramic Society* [Internet]. 2004 Dec 20;83(7):1663-1669. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01446.x
- 43) Rimington RP, Capel AJ, Christie SDR, Lewis MP. Biocompatible 3D printed polymers via fused deposition modelling direct C2C12 cellular phenotype in vitro. *Lab Chip* [Internet]. 2017;17(17):2982-2993. DOI: 10.1039/C7LC00577F
- 44) Tanner RI. A theory of die-swell. *Journal of Polymer Science Part A-2 Polymer Physics* [Internet]. 1970 Dec 1;8(12):2067-2078. DOI: 10.1002/pol.1970.160081203
- 45) Threepopnatku IP, Teppinta W, Sombatsomporn N. Effect of comonomer content on rheological property of sawdust/ABS composites. *Advanced Material Research* [Internet]. 2010;93-94:611-614. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.93-94.611
- 46) Münstedt H, Schwarzl FR. Linear viscoelastic deformation behavior in simple shear. In: *Deformation and Flow of Polymeric Materials* [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2014. pp. 121-187. DOI: 10.1007/978-3-642-55409-4_5

- 47) Doelder CFJ, Koopmans RJ. The effect of molar mass distribution on extrudate swell of linear polymers. *Journal of Nonnewtonian Fluid Mechanics* [Internet]. 2008;152(1):195-202. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2007.04.005
- 48) Zheng H, Wang G, Zhou C, Yu W, Zhang H. Computer-aided optimization of the extrusion process of automobile rubber seal. *Journal of Macromolecular Science Part A* [Internet]. 2007 Mar 1;44(5):509-516. DOI: 10.1080/10601320701235552
- 49) Porter D. Combining molecular and continuum mechanics concepts for constitutive equations of polymer melt flow. *Journal of Nonnewtonian Fluid Mechanics* [Internet]. 1997;68(2):141-152. DOI: 10.1016/S0377-0257(96)01516-9
- 50) Bellehumeur C, Li L., Sun Q., Gu P. Modeling of bond formation between polymer filaments in the fused deposition modeling process. *Journal of Manufacturing Processes* [Internet]. 2004;6(2):170-178. DOI: 10.1016/S1526-6125(04)70071-7
- 51) Chad Duty, Christine Ajinjeru, Vidya Kishore, Brett Compton, Nadim Hmeidat, Xun Chen, Peng Liu, Ahmed Arabi Hassen, John Lindahl, Vlastimil Kunc, What makes a material printable? A viscoelastic model for extrusion-based 3D printing of polymers, *Journal of Manufacturing Process* 35 (2018) 526-537
- 52) Velez-Garcia GM, Wright A, Kunc V, Duty C. Coefficient of thermal expansion test report. ORNL technical report 2014. ORNL/TM-2014/334.
- 53) Ozgumus T, Mobedi M, Ozkol U. Determination of Kozeny constant based on porosity and pore to throat size ratio in porous medium with rectangular rods. *Eng Appl Comput Fluid Mech* 2014;8(2):308-18.
- 54) de Gennes PG, Brochard-Wyart F, Quere D. Reisinger A, editor. *Capillary and wetting phenomena - drops, bubbles, Pearls, waves*. Springer; 2002.
- 55) White F. *Fluid mechanics*. New York: McGraw-Hill; 1994.
- 56) Castro J, Tomlinson G. Predicting molding forces in SMC compression molding. *Polym Eng Sci* 1990;30(24):1568-73.
- 57) Wang T-M, Xi J-T, Jin Y. A model research for prototype warp deformation in the FDM process. *Int J Adv Manuf Technol* 2007; 33:1087-96.
- 58) Fengmei Yu, Tao Liu, Xiuli Zhao, Xuejiang Yu, Ai Lu, Jianhua Wang, Effects of Talc on the Mechanical and Thermal Properties of Polylactide, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 125, E99–E109 (2012) VC 2012 Wiley Periodicals, Inc.
- 59) Gianluca Cicala, Davide Giordano, Claudio Tosto, Giovanni Filippone, Antonino Recca, Ignazio Blanco, 2018, *Poly lactide (PLA) Filaments a Biobased Solution for*

Additive Manufacturing: Correlating Rheology and Thermomechanical Properties with Printing Quality, *Materials* 11: 1191.

60) Chunmei Zhang, Yun Huang, Chunhui Luo, Long Jiang, Yi Dan, 2013, Enhanced ductility of polylactide materials: Reactive blending with pre-hot sheared natural rubber, *J Polym Res* 20:121-130.

61) Osswald, Tim Rudolph, Natalie. (2015). *Polymer Rheology - Fundamentals and Applications-Chapter 3: Generalized Newtonian Fluid Models*. Hanser Publishers.

62) Osswald, Tim Rudolph, Natalie. (2015). *Polymer Rheology - Fundamentals and Applications- Chapter 5: Nonlinear Viscoelasticity*. Hanser Publishers.

[60] Venkataraman, N.; Rangarajan, S.; Matthewson, M.J.; Harper, B.; Safari, A.; Danforth, S.C.; Wu, G.; Langrana, N.; Guceri, S.; Yardimci, A. Feedstock material property—process relationships in fused deposition of ceramics (FDC). *Rapid Prototyp. J.* 2000, 6, 244–253

[61] Calafel, R. H. Aguirresarobe, M. I. Peñas, A. Santamaria, M. Tierno, J. I. Conde and B. Pascual, Searching for Rheological Conditions for FFF 3D Printing with PVC Based Flexible Compounds, *Materials* 2020, 13, 178; doi:10.3390/ma13010178

[62] Beer, F.; Johnston, E.R.; Dewolf, J.T.; Mazurek, D.F. *Mechanics of Materials*; McGraw Hill: New York, NY, USA, 2012; ISBN 978-0-07-338028-5.

[63] Shady Farah, Daniel G. Anderson, Robert Langer, Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review, S. Farah et al. / *Advanced Drug Delivery Reviews* 107 (2016) 367–392

[64]N.Venkataraman, S.Rangarajan, M.J.Matthewson,B.Harper,A. Safari, S.C. Danforth, G. Wu, N. Langrana, S. Guceri and A. Yardimci, Feedtock material property process relationships in fused deposition of ceramics, *Rapid Prototyping Journal* Volume 6 · Number 4 · 2000 · pp. 244-252

[65] Paul, C.W. Pressure-Sensitive Adhesives (PSAs). In *Handbook of Adhesion Technology*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2011; pp. 341–372.

[66] Calafel, M.I.; Aguirresarobe, R.H.; Sadaba, N.; Boix, M.; Conde, J.I.; Pascual, B.; Santamaria, A. Playing with the chemistry of copolymers to establish rheological criteria to select materials for pressure driven or fused filament 3D printing. In *Proceedings of the Conference, Annual European Rheology (AERC 2019), Portorož, Slovenia, 8–11 April 2019*; p. 71.

[67] Seppala, J.E.; Hoon Han, S.; Hillgartner, K.E.; Davis, C.S.; Migler, K.B. Weld formation during material extrusion additive manufacturing. *Soft Matter* **2017**, *13*, 6761–6769.

Sitografia

- 1) <https://treedfilaments.com/3d-printing-filaments/ecogenius-pla/>
- 2) <https://cdn.shopify.com/s/files/1/0050/7405/9331/files/TDS-3DFuel-Wound-Up-Coffee.pdf?v=1603306923>
- 3) <https://eu.3dfuel.com/collections/pro-pla>
- 4) <https://treedfilaments.com/3d-printing-filaments/kyotoflex/>

Ringraziamenti

Trovo curioso constatare quanto sia difficile trovare le parole arrivati a questo punto, parole che non mi sono mai mancate come sa bene chi mi conosce. Parlare in modo conciso di questi cinque anni di studi universitari non è possibile e se vogliamo è anche riduttivo lo spazio limitante offerto da queste poche righe in conclusione del lavoro di tesi. Senza dubbio però sono stati anni di crescita intellettuale e umana, anni che mi hanno permesso di svilupparmi pienamente non solo come aspirante ingegnere ma soprattutto come persona. Ho parlato di me fin troppo e considerando che il giorno della proclamazione sarò mio malgrado al centro dell'attenzione questo è anche lo spazio adeguato a riequilibrare le cose (sto scrivendo questi ringraziamenti con un congruo anticipo rispetto al corso degli eventi). Questo spazio è quindi dedicato a tutte le persone che hanno condiviso con me questi anni torinesi, anni che spero non si arrestino con la conclusione dell'esperienza universitaria. Prima di tutto colgo l'occasione per ringraziare la mia relatrice, la Professoressa Rossella Arrigo che mi ha guidato sapientemente lungo la stesura di questo lavoro di tesi magistrale. Le linee guida del Politecnico di Torino riguardo alla citazione del proprio relatore nella sezione "Ringraziamenti" sono piuttosto chiare: in sostanza si suggerisce di non citare il professore in quanto ciò rientrerebbe nel loro ruolo istituzionale. Mi si lasci tuttavia ignorare questo "suggerimento". Nonostante tutti i disagi dovuti alla situazione emergenziale che ci troviamo tutti ad affrontare, la Professoressa Arrigo si è sempre mostrata estremamente disponibile ed è stato un vero piacere portare a termine questo lavoro sotto la sua guida. Ringrazio poi Stefano, Luca e Carol, i miei coinquilini storici. Siete state le prime persone che ho conosciuto trasferitomi a Torino nel lontano 2015. Per il me di allora, un ragazzino appena uscito dalla sperduta provincia molisana siete stati un impareggiabile punto di riferimento. La nostra convivenza mi ha permesso di capire cosa vuol dire avere dei fratelli più grandi. Nutro ingenuamente ed egoisticamente la speranza di trovarci a vivere tutti nella stessa zona un giorno. Ringrazio la mia amica Annaberta che c'è sempre stata e che non esita mai a mollare tutto per esserci nel momento del bisogno qualsiasi siano le condizioni. Grazie per essere sempre brutalmente sincera, anche quando a volte la verità è spiacevole o comunque difficile da elaborare.

Ringrazio il mio amico Giovanni che mi sottopone sempre nuovi e interessanti spunti di riflessione e che ha il raro dono di dare luogo a conversazioni sempre vivaci da un punto di vista intellettuale e non.

Ringrazio le mie colleghe nonché compagne di questo viaggio universitario, nonché amiche Mara e Tereza. Grazie per tutte le ore di lezione passate insieme, per le pause pranzo, per i progetti di gruppo, per i silenzi carichi di preoccupazione prima degli esami.

Ringrazio la mia amica Martina. Ci siamo conosciuti in circostanze molto casuali durante un concerto estivo di Brunori Sas e in quell'occasione non avrei mai immaginato che sarebbe un'amicizia come questa (anche se mi era sorto il sospetto quando iniziammo a parlare di patronimica islandese)

Ringrazio Michela e Caterina per esserci sempre state per una passeggiata o per una chiacchierata davanti ad un caffè, per aver portato freschezza e aver reso più piacevole questi lunghi autunno e inverno che sono stati più freddi a causa dalle varie restrizioni.

Ringrazio il mio fraterno amico Francesco. Ci conosciamo dai tempi delle elementari e dopo tutti questi anni posso dire con tranquillità che ti considero non solo un amico ma anche come un membro della famiglia ormai.

Ma arriviamo alla seconda parte di questa sezione di ringraziamenti ossia quella che riguarda la mia famiglia. Grazie per avermi sempre sostenuto in tutte le mie scelte, anche in quelle più discutibili e per avermi dato tutti i mezzi materiali e immateriali per affrontare questa sfida universitaria che mi ha portato così lontano da voi tutti.

Ringrazio indistintamente voi tutti, ma voglio approfondire il discorso per alcuni di voi.

Ringrazio mio padre Giovanni, una vera roccia, un punto di riferimento insostituibile. Grazie per esserci sempre, ma veramente sempre. Grazie per tutti i tuoi insegnamenti, per non avermi mai imposto niente ma al contrario per avermi aiutato a sviluppare una coscienza critica in piena autonomia. Grazie per non essere un austero pater familias e di avermi insegnato ad essere uomo non in un senso patriarcale e ottuso.

Ringrazio mio zio Giuseppe grazie al quale ho imparato a coltivare, parallelamente ai miei interessi scientifici e tecnici, i miei interessi umanistici, filosofici e letterari

Ringrazio mia nonna Filomena che nonostante l'età è stata come una seconda madre per me, contribuendo in tutto e per tutto alla mia crescita personale e riservandomi le stesse cure e attenzioni che ha avuto nei confronti dei suoi figli un po' di decenni fa.

Per questi ultimi ringraziamenti è necessario dedicare un paragrafo a parte, i più importanti di tutti e sicuramente i più difficili da scrivere. Ringrazio mia madre Gabriella. Purtroppo, il fato o chissà quale altra entità non ha voluto che tu ci fossi in questa giornata. Per dirla

come la direbbe il tuo cantante preferito, Roberto Vecchioni:” Tutto questo è vietato da inscrutabili disegni”. Ebbene, questo lavoro di tesi nonché tutto il mio percorso di studi passato (e chissà futuro) è dedicato a te. Mi hai reso la persona che sono oggi, mi hai dato tutti gli strumenti che mi hanno permesso di svilupparmi pienamente come individuo. Mi hai insegnato a non arrendermi mai anche quando tutto sembra perso, ad essere curioso e intraprendente nello studio quanto nei rapporti umani, a non dare nulla per scontato, a non seguire la massa ma al contrario guardare tutto con uno sguardo critico senza lasciarmi influenzare da vuote suggestioni. Ti somiglio più di quanto avrei voluto ammettere quando ero bambino ed è una cosa di cui mi sono reso pienamente conto solo con la tua assenza, ma questo già lo sapevi perché hai sempre visto in me quello che altri non vedono e ti dico ora, con un po’ di ritardo forse, che ne vado estremamente fiero. Questo traguardo è anche tuo.