

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Sviluppo di formulazioni a base polipropilene contenenti cariche inorganiche per stampa 3D: studio del comportamento reologico e delle proprietà meccaniche



Relatori

prof. Alberto Frache
prof.ssa Rossella Arrigo

Candidato
Giulia Bernagozzi

Marzo 2021

Indice

| | |
|--|----|
| Introduzione | 1 |
| 1. Stato dell'arte..... | 2 |
| 1.1. Tecnica FDM..... | 3 |
| 1.1.1. Limiti della tecnica FDM | 4 |
| 1.1.2. Risoluzione e precisione del processo..... | 6 |
| 1.1.3. Materiali | 8 |
| 1.1.4. Caratteristiche della materia prima..... | 10 |
| 1.1.5. Effetto del comportamento reologico..... | 11 |
| 1.1.6. Effetto delle cariche sulle proprietà dell'oggetto stampato | 12 |
| 1.1.7. Effetto dei diversi metodi di produzione | 13 |
| 1.1.8. Effetto dei parametri di stampa | 14 |
| 2. Materiali e metodi | 17 |
| 2.1. Materiali utilizzati | 17 |
| 2.1.1. Polipropilene | 17 |
| 2.1.2. Talco..... | 17 |
| 2.1.3. Carbonato di calcio..... | 18 |
| 2.1.4. Silice..... | 18 |
| 2.1.5. Cloisite-20 A | 19 |
| 2.1.6. Polipropilene graffato con anidride maleica..... | 21 |
| 2.2. Strumenti utilizzati per la realizzazione dei materiali | 22 |
| 2.2.1. Compounding materiale fase 1 – Mini-estrusore | 22 |
| 2.2.2. Produzione del provino per reometro – Pressa a piani caldi | 23 |
| 2.2.3. Compounding materiale fase 2 – Estrusore bivate co-rotante..... | 25 |
| 2.2.4. Produzione del filo fase 3 – Estrusore 3devo | 26 |
| 2.2.5. Stampa 3D – Roboze One & Software Simplify 3D..... | 29 |
| 2.3. Strumenti utilizzati per la caratterizzazione dei materiali..... | 34 |
| 2.3.1. Caratterizzazione reologica – Reometro rotazionale..... | 34 |
| 2.3.2. Caratterizzazione termica – DSC e TGA | 35 |
| 2.3.3. Caratterizzazione chimica – Spettroscopia infrarossa FTIR | 37 |
| 2.3.4. Caratterizzazione morfologica – Microscopio elettronico a scansione | 38 |
| 2.3.5. Caratterizzazione meccanica – Dinamometro | 40 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 3. | Risultati e discussione..... | 42 |
| 3.1. | Ricerca dei materiali adatti per FDM | 42 |
| 3.1.1. | Analisi sui materiali della fase 1 | 43 |
| 3.2. | Scelta dei materiali per FDM..... | 51 |
| 3.2.1. | Analisi sui materiali della fase 2 | 52 |
| 3.3. | Ottimizzazione dei parametri di processo..... | 58 |
| 3.3.1. | Filatura | 58 |
| 3.3.2. | Stampa 3D..... | 70 |
| 3.3.3. | Analisi sui materiali della fase 3 | 84 |
| 3.4. | Risultati delle prove meccaniche..... | 90 |
| 3.4.1. | Confronto delle proprietà meccaniche tra i materiali adatti per FDM..... | 96 |
| 4. | Conclusioni | 99 |
| | Bibliografia | 100 |

Introduzione

Il presente lavoro di tesi ha lo scopo di descrivere e analizzare i risultati del lavoro svolto presso i laboratori della sede di Alessandria del Politecnico di Torino. In particolare, l'obiettivo è stato determinare la stampabilità 3D di formulazioni a base polipropilene (PP) con tecnica *Fused Deposition Modeling* (FDM) e di studiarne le proprietà reologiche, termiche e meccaniche.

Le criticità in questo lavoro di tesi nascono dalla necessità di incrementare l'utilizzo del PP nella tecnica FDM, infatti al momento non vi sono tanti materiali disponibili in commercio nonostante le poliolefine come il PP rappresentino una delle classi di materie plastiche più utilizzate. Queste, infatti, sono caratterizzate da basso costo, buona stabilità termica e alta resistenza ad impatto; inoltre, non sono interessate da problemi che hanno altri polimeri come idrolisi e assorbimento di umidità. Il più grande svantaggio nella tecnologia di stampa 3D del PP, tuttavia, è che si tratta di un polimero semi-cristallino, quindi caratterizzato da una bassa stabilità dimensionale, che si origina dal suo elevato ritiro dato dall'alto grado di cristallinità. Questo fenomeno non riguarda i polimeri amorfi che infatti sono ampiamente utilizzati nel processo FDM (ad es. PLA e ABS). Il più alto grado di ritiro che caratterizza i polimeri semi-cristallini porta a fenomeni come distorsione e delaminazione e può portare al distacco degli oggetti dalla piattaforma di stampa. Per le potenzialità che possiede il PP, nasce quindi la necessità di formulare nuovi compound che possano essere filati e stampati con questa nuova tecnica. Per poter diminuire il fenomeno di ritiro del PP sono state aggiunte delle cariche inorganiche, che sono in grado di abbassare la cristallinità del polimero portando ad una minore variazione di volume durante il raffreddamento. I riempitivi infatti limitano la possibilità di allineamento delle catene del polimero quando il materiale si solidifica.

Per la scelta delle cariche da utilizzare, è stato fatto inizialmente riferimento a un precedente lavoro di tesi che mirava a sviluppare formulazioni a base PP per stampa 3D che avessero funzionalità di ritardo alla fiamma. Da questo lavoro è emerso come il PP potesse essere stampato tramite FDM aggiungendo il 20% di talco. Lo scopo del presente elaborato è quindi quello di indagare maggiormente la stessa carica e ampliare la possibilità di scelta andando ad investigarne anche altre. Le cariche scelte per realizzare i compound sono le seguenti: talco, poiché è stato appurato che un compound contenente questo tipo di carica è adatto ed esistono già materiali commercialmente venduti contenenti tale additivo; carbonato di calcio, che è una carica economica e che come il talco è uno dei maggiori additivi utilizzati nei compositi polimerici; silice ricavata dalla combustione della lolla di riso, scelta poiché si tratta di un materiale sostenibile ricavato da uno scarto agroalimentare; nano-carica, per poter determinare la capacità di stampa 3D per un nano-composito.

L'elaborato conterrà una prima parte introduttiva relativa allo stato dell'arte riguardo la tecnica FDM con l'analisi dei problemi relativi all'uso del PP. Seguirà poi una parte descrittiva dei materiali e degli strumenti utilizzati e un'ultima parte che riporterà i risultati ottenuti. Dal punto di vista sperimentale inizialmente sono stati realizzati i materiali a base PP con le diverse tipologie di carica in quantità differenti. Successivamente, dallo studio delle analisi reologiche e termiche, sono stati scelti i materiali migliori per FDM, che sono stati filati per poter alimentare la stampante 3D. Infine, i provini stampati in 3D con i materiali più adatti sono stati sottoposti a prove di trazione per valutarne le proprietà meccaniche.

1. Stato dell'arte

La produzione additiva (Additive Manufacturing - AM), comunemente nota come stampa 3D, viene definita dalla American Society of Testing and Materials (ASTM) come il "processo di unione dei materiali per ricavare parti partendo da dati di modelli 3D, di solito strato dopo strato, in contrapposizione alla produzione sottrattiva e alle metodologie di fabbricazione formativa". Secondo ASTM le tecnologie di AM possono essere suddivise in diverse categorie: "binder jetting", "material jetting", "direct energy deposition", "sheet laminations", "material extrusion", "powder bed fusion" e "vat photo-polymerization". Ognuna di queste categorie include diversi processi. [1]

In generale la produzione di parti tridimensionali può essere suddivisa in formatura, fabbricazione sottrattiva o additiva. La formatura implica la modellazione di un pezzo da lavorare senza ridurre o aggiungere materiale, ad esempio lo stampaggio per formatura sottovuoto. La fabbricazione sottrattiva di solito comporta l'uso di utensili da taglio per rimuovere il materiale non necessario, come esemplificato dalla fresatura a controllo numerico, CNC. Infine, come suggerisce il nome, la produzione additiva implica l'aggiunta di materiale piuttosto che la sua rimozione per formare l'oggetto finito. [2]

La produzione additiva consente la fabbricazione automatica di oggetti di forma complessa con una significativa riduzione dei costi di produzione, rispetto alle tradizionali tecniche di produzione sottrattiva. Nell'ultimo decennio, l'applicazione della produzione additiva è cresciuta notevolmente, principalmente a causa della disponibilità di dispositivi di stampa 3D relativamente economici. Le tecniche di produzione additiva disponibili in commercio per i materiali polimerici includono la stereolitografia (*Stereolithography* - STL), la sinterizzazione laser selettiva (*Selective Laser Sintering* - SLS), la stampa a getto d'inchiostro (*Inkjet printing* - IP) e la modellazione a deposizione fusa (*Fused Deposition Modeling* - FDM). Quest'ultima tecnica ha recentemente guadagnato popolarità a causa del basso investimento iniziale e della crescente disponibilità di software di stampa 3D e modelli CAD condivisi. [3]

La tecnica FDM consente la produzione di oggetti a base di polimeri termoplastici con rigidità e resistenza relativamente basse; altre, come SLS, consentono la stampa 3D di parti molto più rigide e resistenti, tuttavia il costo associato per unità di volume è due ordini di grandezza maggiore di quello delle parti prodotte tramite FDM. [3]

Indipendentemente dal metodo, la produzione additiva produce comunque componenti con una microstruttura a strati; all'interno di ciascuno degli strati, le proprietà meccaniche dei materiali stampati in 3D dipendono dalla direzione di deposizione degli stessi strati. È probabile che le proprietà delle interfacce tra strati adiacenti siano diverse dalle proprietà che caratterizzano la maggior parte degli strati in bulk, e sia le interfacce sia gli strati possono contenere numerosi difetti diversi. Le caratteristiche sopra descritte suggeriscono che la risposta meccanica delle parti stampate in 3D sarà anisotropa. Questo è un aspetto importante nella progettazione di componenti stampati in 3D che necessitino di specifiche proprietà strutturali, indipendentemente dal materiale utilizzato e dalla specifica tecnica di produzione. [3]

Risulta quindi importante verificare esattamente quali siano le proprietà meccaniche di provini stampati tramite FDM con materiali adatti ma non ancora commercialmente utilizzati, per poter capire se questi potranno sostituire gli oggetti realizzati tramite le tecniche di produzione convenzionali, come lo stampaggio ad iniezione.

Nei seguenti capitoli verranno descritti nel dettaglio la tecnica FDM, le sue caratteristiche, i vantaggi e gli svantaggi relativi.

1.1. Tecnica FDM

La modellazione a deposizione fusa (*Fused Deposition Modeling* - FDM), anche chiamata fabbricazione di filamenti fusi (*Fused Filament Fabrication* - FFF) è stata sviluppata all'inizio degli anni '90 come approccio di stampa 3D che utilizza polimero come materiale da costruzione. Questo metodo è analogo all'estrusione o allo stampaggio a iniezione convenzionali tranne per il fatto che gli stampi non sono necessari. [2] Il meccanismo di funzionamento viene rappresentato schematicamente in Figura 1.1.

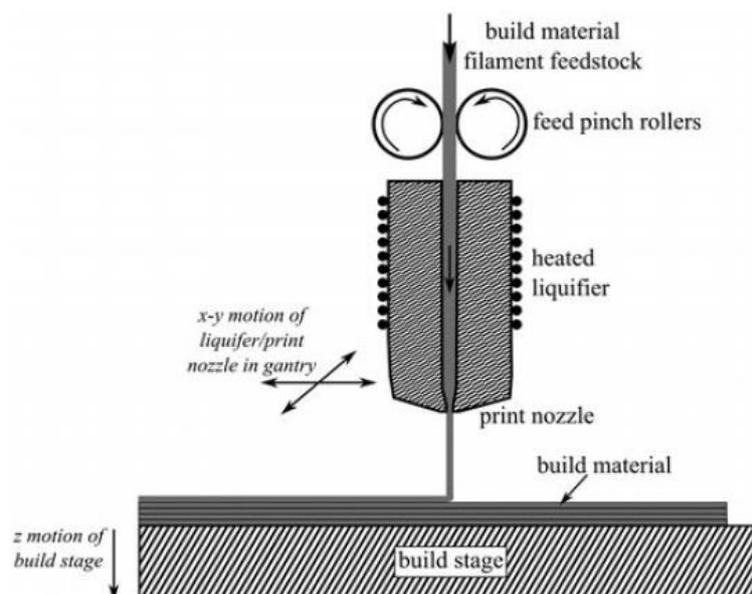


Figura 1.1: Rappresentazione dei componenti della tecnica FDM. [4]

Nel metodo FDM, un filamento di polimero termoplastico è utilizzato per stampare in 3D strati di materiale. Il diametro del filamento è tipicamente pari a 1,75 mm oppure 3 mm. Il filamento viene depositato attraverso un ugello (*print nozzle*) secondo il modello CAD precedentemente progettato. L'ugello utilizzato in questo tipo di stampanti ha generalmente un diametro di 0,4 mm o di 0,6 mm. Il filamento viene spinto attraverso l'ugello utilizzando un meccanismo a rulli di presa (*feed pinch rollers*), cioè viene spinto da due rulli controrotanti. Uno o entrambi i rulli possono avere una superficie scanalata o dentata come un ingranaggio per creare un attrito sufficiente affinché il rullo afferri il filamento e lo alimenti al tratto riscaldato (*heated liquifier*) senza slittamenti. Infatti, per facilitare il passaggio del materiale e consentirne la deposizione, il filamento viene precedentemente riscaldato ad una temperatura alla quale può scorrere facilmente, il cui valore massimo raggiungibile dipende dal tipo di stampante. [4]

L'ugello è montato su una testa che è in grado di muoversi nelle direzioni x-y e deposita materiale sotto forma di cordone sul letto di stampa, che può essere riscaldato e costituito da diverse tipologie di materiale, o sopra gli strati precedentemente stampati. Dopo il completamento di uno strato, la piattaforma di costruzione viene abbassata lungo la direzione z in base all'altezza dello strato depositato. Il filamento, che nel seguito verrà indicato anche come raster, viene depositato con una specifica direzione nel piano e con un determinato spessore.

La termoplasticità del filamento polimerico è una proprietà essenziale per questo metodo, che consente ai filamenti di fondersi insieme durante la stampa e quindi di solidificarsi a temperatura ambiente al termine del processo. Lo spessore dello strato, la larghezza e l'orientamento dei filamenti e i vuoti (nello stesso strato o tra gli strati) sono i principali parametri di lavorazione che influenzano le proprietà meccaniche delle parti stampate. Basso costo e semplicità del processo sono i principali vantaggi di FDM. D'altra parte, proprietà meccaniche povere, aspetto stratificato, scarsa qualità della superficie e un numero limitato di materiali termoplastici sono i principali svantaggi dell'FDM. [5]

Simile a molti altri sistemi di produzione additiva, l'FDM parte da un file CAD (generalmente in formato .stl), che viene utilizzato per creare le sezioni che verranno stampate. Durante il processo di stampa, la testina di stampa si muoverà lungo il piano x-y orizzontale per terminare la stampa di un singolo strato poi la piattaforma verrà abbassata in una direzione z verticale prima della stampa di un altro nuovo strato, e questi processi sono ripetutamente eseguiti fino a formare l'intero oggetto. Nel frattempo, il polimero depositato, che è in forma semiliquida durante la deposizione, tornerà allo stato solido una volta raffreddato a temperatura ambiente. [6]

1.1.1. Limiti della tecnica FDM

Il problema principale che ancora permane per tutti i prodotti fabbricati con la tecnica FDM è legato alle proprietà meccaniche ridotte rispetto alle tecniche tradizionali. Uno dei motivi è legato alla significativa formazione di pori. Inoltre, le fluttuazioni di temperatura tra i vari strati possono anche portare a delaminazione e minore integrità meccanica. Infine, le parti stampate mostrano anche un comportamento anisotropo a causa della differenza nella direzione di costruzione o nell'orientamento del raster.

Le parti prodotte tramite FDM hanno anche una precisione limitata. Questo può dipendere dal flusso di materiale e dal fatto che la testa di estrusione deve essere in continuo movimento altrimenti il materiale si solleverà interrompendo il processo di stampa. Il processo presenta anche una lentezza generale causata dalla velocità di stampa limitata.

La scarsa qualità degli oggetti stampati con FDM, quindi, può essere brevemente descritta dai seguenti fenomeni: 1) difetti intra-laminari dovuti al materiale in eccesso che si attacca all'ugello e quindi cade all'interno di uno strato durante il processo di stampa; 2) difetti inter-laminari causati da riempimento eccessivo o insufficiente tra gli strati depositati e con il perimetro; e 3) elevata rugosità superficiale.

Per quanto riguarda il processo di solidificazione, questo dovrebbe comportare una sollecitazione interna minima, altrimenti potrebbero verificarsi delaminazione o deformazione. Lo stress è massimo negli angoli in cui si incontrano gli strati. Durante il processo di stampa, gli spigoli vivi si raffredderanno più velocemente del resto della parte e, se il materiale si ritira troppo, questo farà sì che la parte si sollevi dalla piattaforma, come si può osservare nella Figura

1.2, causando un possibile distacco dell'intero pezzo. Inoltre, la deformazione può anche creare un altro problema, cioè l'intasamento del materiale nell'ugello, aumentare la porosità e ridurre le proprietà meccaniche della parte. [6]

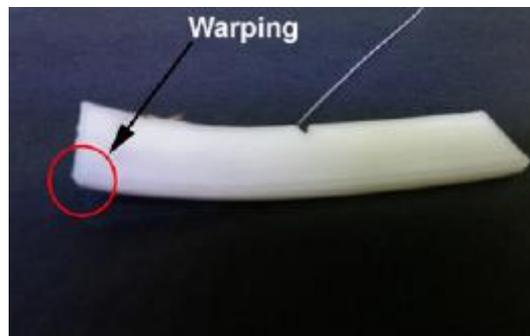


Figura 1.2: Distacco dell'oggetto dalla piattaforma di costruzione. [6]

Ci sono essenzialmente tre metodi per eliminare o diminuire la deformazione e i gradienti termici nelle parti stampate:

- Utilizzare una piattaforma di costruzione riscaldata per controllare meglio la velocità di solidificazione dell'oggetto;
- Effettuare la stampa in un ambiente chiuso, per mantenere l'ambiente di stampa costante e ridurre al minimo la variazione di temperatura tra l'estremità calda e il piatto di stampa;
- Utilizzare una superficie appropriata per migliorare l'adesione del materiale depositato, cioè una seconda piattaforma che viene posizionata sopra la piattaforma di costruzione e la cui scelta dipende dal tipo di polimero utilizzato; tuttavia, questo è un elemento critico della progettazione del sistema, poiché il polimero fuso deve aderire a questa superficie, ma non a tal punto da saldarsi e non poter essere rimosso. [7]

Possono essere presenti anche delle ventole che flussano aria per raffreddare le parti mentre vengono stampate e per impedire l'accumulo di calore irradiato dalla testina di stampa nell'ambiente di costruzione.

Dal punto di vista della progettazione del processo, è possibile ridurre i gradienti termici e migliorare la precisione dimensionale diminuendo la lunghezza dei tratti che deve percorrere il materiale che viene depositato; in questo modo si potrebbe ridurre al minimo il tempo che intercorre tra la deposizione di un filamento e di quello successivo.

Le parti stampate in 3D tramite FDM sono soggette anche ad una rugosità relativamente elevata. Tuttavia, un miglioramento della superficie mediante la regolazione dei parametri di progettazione spesso comporta un aumento significativo dei tempi di costruzione. Infatti, una diminuzione dello spessore dello strato diminuisce la rugosità della superficie al costo di un tempo di costruzione più lungo. Anche l'orientamento della superficie gioca un ruolo: in generale, le superfici orizzontali, parallele al piano di costruzione, sono le più lisce. Per le superfici curve o inclinate, la rugosità tende ad aumentare quando la superficie si avvicina agli angoli verticali. Anche il grado di sovrapposizione tra strati successivi giocherà un ruolo chiave nel determinare la rugosità delle superfici inclinate o verticali.

Di conseguenza, la post-elaborazione tramite abrasione meccanica o levigatura a vapore di solvente è comune per le parti prodotte con processi AM di estrusione per ridurre al minimo la rugosità superficiale. [4]

1.1.2. Risoluzione e precisione del processo

La risoluzione degli oggetti stampati in 3D con tecnica FDM dipende da vari fattori, che verranno brevemente descritti, e il valore massimo ottenibile è dell'ordine di 100 μm . [4]

Rigonfiamento dell'estruso (die swelling)

Il primo fenomeno che influenza la risoluzione è il rigonfiamento dell'estruso: l'estruso in uscita da un ugello, presenta diametro maggiore rispetto a quello dell'ugello che ha attraversato. Nell'ugello il polimero fuso è sotto stress e una parte dell'energia di deformazione viene immagazzinata elasticamente. Quando il polimero fuso lascia l'ugello di stampa, è ora libero dal confinamento e l'energia immagazzinata elasticamente viene rilasciata, determinando un'espansione radiale della massa fusa chiamata appunto rigonfiamento, come illustrato in Figura 1.3. Una misura quantitativa del rigonfiamento dell'estruso è data dal rapporto tra il diametro massimo del materiale estruso e il diametro dell'ugello. Questo valore chiamato rapporto di rigonfiamento dipende dalle proprietà del materiale e dalla geometria dell'ugello di estrusione. I valori riportati per i processi FDM variano da 1,05 a 1,3. [4]

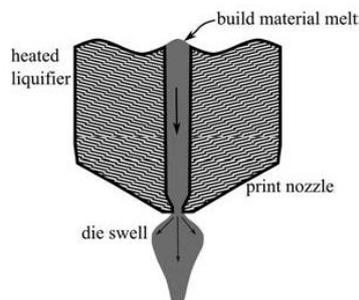


Figura 1.3: Illustrazione del fenomeno di rigonfiamento dell'estruso. [4]

Cordone di materiale depositato

Anche la larghezza finale del cordone che viene depositato sulla piattaforma di costruzione o su strati precedentemente stampati determina la risoluzione che può essere raggiunta nel processo di stampa. Il cordone si diffonde in una forma oblunga con la velocità di diffusione e la forma finale dipendenti dalla viscosità del polimero fuso e dalle energie superficiali relative del materiale e della superficie su cui è stampato. L'interazione della punta della testina di stampa con il cordone può influenzare ulteriormente l'evoluzione della sua forma. La forma arrotondata e oblunga del cordone porta inevitabilmente a piccoli vuoti nel manufatto. La forza del legame tra le passate di materiale vicine e le proprietà meccaniche complessive del manufatto dipenderanno dall'area di contatto tra le passate e dalle dimensioni dei vuoti. [4]

Nelle operazioni che si effettuano prima della stampa, si annovera lo step di livellamento che viene effettuato a mano. Questo step è particolarmente importante poiché un posizionamento della testa di stampa troppo lontana dalla superficie di costruzione può provocare distorsioni nel cordone appena depositato. Si può osservare in Figura 1.4 che posizionando l'ugello alla corretta altezza si può ottenere un flusso più stabile e una superficie della passata di materiale più piana. Si può pensare che la distorsione del cordone quando la testina di stampa non si trova a contatto è dovuto ad un effetto simile a quello osservato nel rigonfiamento.

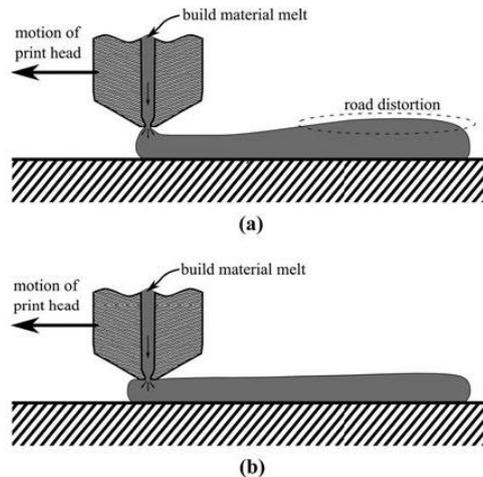


Figura 1.4: Interazione della testina di stampa con il cordone di materiale appena depositato: (a) la forma è distorta quando la testina si trova al di sopra della passata di materiale; (b) la testina di stampa a contatto con il materiale depositato assicura una superficie liscia dello strato. [4]

Parametri di progettazione e di processo

Per quanto riguarda i parametri di progettazione, il formato di file .stl utilizzato nella maggior parte dei processi AM approssima una forma 3D come una serie di triangoli, la cui dimensione pone un limite fondamentale alla risoluzione che può essere ottenuta. Le curve nel piano x-y sono quindi necessariamente approssimate da linee rette, come illustrato nella Figura 1.5(a).

Anche i parametri relativi al percorso del materiale depositato sono molto influenti sulla precisione dimensionale, in particolare lo spessore dello strato. La traslazione di superfici curve in gradini discreti nella direzione z produce un effetto scala (effetto *staircase*) ed è limitata dall'altezza degli strati, come illustrato nella Figura 1.5(b). È bene ricordare che la precisione aumenta al diminuire dello spessore dello strato, ma aumenta anche il tempo di costruzione. [7]

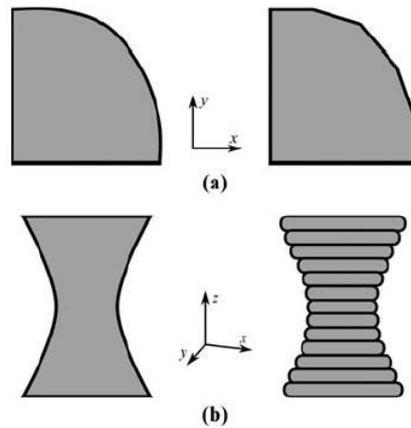


Figura 1.5: (a) accuratezza delle parti curve dovuta all'approssimazione delle superfici con linee rette nel piano xy; (b) approssimazione delle curvatures nella direzione z. [7]

1.1.3. Materiali

La tecnica FDM è stata sviluppata alla fine degli anni '80 da Stratasys Inc.. Tuttavia, solo recentemente ha iniziato a poter competere con le tecniche convenzionali di produzione di oggetti in plastica ed è cresciuta rapidamente in vari settori, inclusi quello automobilistico, aeronautico, elettronico e biomedicale. Il processo mostra delle potenzialità anche grazie al fatto che il materiale viene utilizzato tutto per la costruzione dell'oggetto portando così ad un minor spreco di materia prima. A parte i continui miglioramenti nella resistenza delle parti stampate in 3D, la ricerca si concentra anche nell'estensione del range dei materiali utilizzabili.

I materiali convenzionali utilizzati nel processo FDM sono fondamentalmente polimeri amorfi; il più comune è l'ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene), che però è utilizzato principalmente per prototipi e non è ancora raccomandato per componenti meccanicamente critici in cui sono richieste elevata resistenza e rigidità. L'altro materiale maggiormente utilizzato è il PLA (acido polilattico). Ad oggi, le stampanti FDM hanno dimostrato la capacità di stampare altri materiali termoplastici come policarbonati (PC) e polistirene (PS). Con l'attuale progressione e interesse per la tecnica FDM, si sta studiando anche la possibilità per offrire particolari proprietà meccaniche, biocompatibilità o conduttività.

Esistono però pochi studi riguardo i polimeri semi-cristallini e il loro uso per FDM. Tuttavia, questo tipo di materiali, in particolare le poliolefine come il polipropilene (PP) hanno molte potenzialità per il processo FDM, dato che comportano numerosi benefici rispetto ai filamenti convenzionali: basso costo, buona stabilità termica e più alta resistenza ad impatto. In più, le poliolefine non sono interessate da problemi come idrolisi e assorbimento di umidità che affliggono invece PLA e ABS. Comunque, il loro più grande svantaggio risiede nella bassa stabilità dimensionale, che si origina dal loro elevato coefficiente di ritiro dato dal loro alto grado di cristallinità.

In figura 1.6 è riportato l'andamento del volume specifico relativo in funzione della temperatura. Il PLA, considerato come materiale standard per FDM, non presenta specifici problemi dovuti al ritiro durante la stampa, poiché ha una riduzione di volume specifico del 12,6% quando raffreddato da 230°C a 40°C senza una significativa regione di cristallizzazione. Al contrario, il PP non caricato mostra una chiara regione di cristallizzazione e una diminuzione

di volume specifico pari al 17,5%. È per questo motivo che la stampa del PP comporta problemi di distorsione del pezzo. Tuttavia, si può osservare che il ritiro del PP diminuisce di molto aggiungendo il 30% di carica, in questo caso si tratta di sfere di vetro. [8] Infatti, aggiungendo delle cariche, viene limitata la possibilità di allineamento delle catene del polimero quando il materiale si solidifica. I riempitivi sono quindi in grado di abbassare la cristallinità del polimero portando ad una minore variazione di volume durante il raffreddamento.

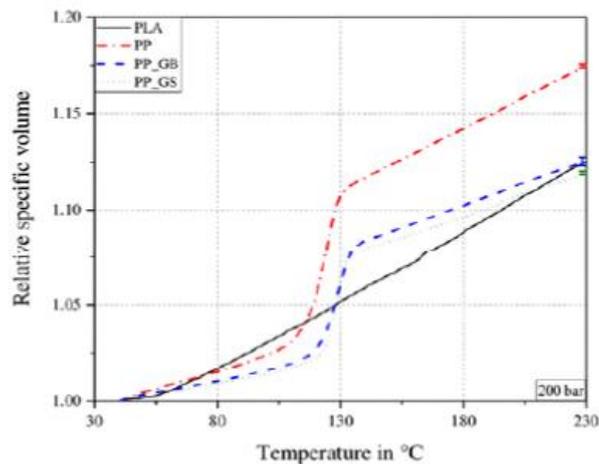


Figura 1.6: Volume specifico relativo in funzione della temperatura a 200 bar di PLA, PP non riempito, PP riempito con sfere di due tipi di vetro (PP_GB e PP_GS). [8]

Un polimero amorfo, infatti, non mostra una variazione netta del volume durante il raffreddamento perché non ordina e allinea le macromolecole. A causa della sua incapacità di cristallizzare, una massa fusa amorfa si solidifica facilmente in un tempo relativamente breve dopo il raffreddamento. Questo comportamento è davvero cruciale per ottenere un buon oggetto stampato in 3D, a causa della presenza di strati molto sottili. I polimeri semicristallini, invece, possono normalmente essere cristallizzati in un intervallo tipicamente compreso tra il 15 e l'80%, a seconda della loro struttura molecolare e della velocità di raffreddamento applicata. Le poliammidi, ad esempio, sono adatte per l'uso nella lavorazione FDM perché alcune possiedono una struttura amorfa, mentre le altre sono classificate come polimeri semi-cristallini con un grado relativamente basso di cristallinità (20-32%) e le macromolecole hanno un'elevata tendenza a essere rapidamente raffreddate dal fuso. Qualcosa di simile avviene anche nel PEEK semi-cristallino, dove il grado di cristallinità è intorno al 19–21%. Tuttavia, non tutti i polimeri semi-cristallini sono adatti per il processo FDM perché alcuni polimeri con un grado più elevato di cristallinità (ad es. Polietilene – PE) potrebbero mostrare un grado più elevato di ritiro, che porta a distorsione e delaminazione, facendo staccare gli oggetti dalla piattaforma di stampa. [6]

Per quanto riguarda il PP, nonostante mostri una percentuale di cristallinità inferiore al PE, non è comunque considerato un materiale adatto per FDM. Per questo motivo nel lavoro di tesi si è deciso di analizzare e testare campioni che avessero una matrice in PP ma con una additivazione di cariche per diminuirne la cristallinità e favorire la stampabilità.

1.1.4. Caratteristiche della materia prima

Il requisito chiave per qualsiasi polimero termoplastico da utilizzare in una stampante FDM è che sia filabile. Potrebbero esserci altri limiti relativi al macchinario da utilizzare per la stampa, come un diametro dell'ugello non adatto oppure una piattaforma di stampa che non permette una corretta adesione del manufatto. Tuttavia, la sfida principale inizia nel momento in cui è richiesto di fabbricare la materia prima sotto forma di filamento. Infatti, in commercio sono presenti molti tipi di materiali venduti con le caratteristiche necessarie alla stampa, ma si osserva una scarsa scelta per quanto riguarda materiali compositi a base PP. Per questo motivo e per poter studiare diversi tipi di materiali additivati con diverse percentuali di cariche, durante i mesi di lavoro in laboratorio, è stato dedicato parecchio tempo alla realizzazione del filamento.

Come precedentemente accennato, per alimentare la stampante 3D è richiesto un filamento di materiale polimerico con diametro standard pari a 1,75 mm oppure 3 mm. Un esempio di filamento in commercio è riportato in Figura 1.7. Un filamento da 1,75 mm offre diversi vantaggi rispetto al filamento da 3 mm. Per la stessa dimensione dell'ugello, l'uso di un filamento di diametro inferiore richiede meno pressione e quindi il filamento può essere alimentato più velocemente. Inoltre, il filamento da 1,75 mm è molto più flessibile ed è quindi avvolgibile.

Una delle richieste per avere una buona qualità di stampa è quella di avere un diametro del filamento costante di 1,75 mm su tutta la bobina. Tuttavia, a causa del processo di produzione, esiste sempre una tolleranza alla quale il diametro verrà mantenuto. Di solito, per le stampanti 3D FDM, un filamento da 1,75 mm presenta una tolleranza del diametro di $\pm 0,1$ mm. Oltre alle richieste relative al diametro, un buon filamento per FDM dovrà anche essere il più liscio possibile.

Possono nascere diversi problemi da diametri che non rispettano le tolleranze. Una diminuzione del diametro del filamento può causare un guasto dove entra il materiale a causa di una pressione insufficiente che afferra il filamento più sottile, che può ostacolare il flusso di plastica nella sezione precedente l'ugello. D'altra parte, se il filamento è troppo largo, il motore non sarà in grado di spingere il filamento attraverso l'apertura dell'ugello e la deposizione di materiale verrà interrotta. [6]



Figura 1.7: Esempio di filamento su una bobina.

1.1.5. Effetto del comportamento reologico

La conoscenza del comportamento reologico è probabilmente la più importante informazione per capire se un polimero è adatto al processo FDM.

Le tecniche di lavorazione convenzionali comuni come l'estrusione e lo stampaggio a iniezione operano di solito a velocità di taglio elevate. Nel processo FDM, viene applicata una forza diversa al filamento quando viene spinto verso il basso dall'ingranaggio di trasmissione verso l'ugello. Di conseguenza, la viscosità del polimero fuso può diminuire con l'aumento della velocità di taglio; ciò significa che il flusso a velocità più elevate può essere più facile che a velocità inferiori. In generale le materie prime per i processi AM di estrusione sono tipicamente caratterizzate da un comportamento di *shear thinning* [4]: l'alta viscosità del polimero può essere significativamente ridotta quando viene esercitata una velocità di taglio più elevata durante il processo di stampa. Tuttavia, la viscosità effettiva dei polimeri durante FDM non può essere misurata; e pertanto, ad oggi, non è possibile fornire alcun indicatore o intervallo di viscosità accettabile per prevedere il successo del processo FDM. [6] È per questi motivi che nel selezionare i materiali migliori e teoricamente più adatti per FDM sono state prese come riferimento curve reologiche fatte in un precedente lavoro di tesi su fili di PP commercialmente venduti per stampa 3D.

È stata comunque definita una finestra di stampabilità proponendo il rapporto tra il modulo elastico e la viscosità del fuso apparente (E/η) per stimare la capacità del materiale di essere funzionale nel processo FDM. È stato dimostrato che un materiale con un valore di (E/η) maggiore di un valore critico di circa 10^5 s^{-1} non ha mostrato instabilità (*buckling*) durante il processo.

Per quanto riguarda questo tipo di instabilità, si può osservare che il filamento è in tensione sopra i rulli che lo tirano dalla bobina, mentre al di sotto il filamento è in compressione, essendo spinto contro l'apertura ristretta dell'ugello dove il materiale viene riscaldato. La compressione su questa parte della macchina pone un limite alla velocità di alimentazione. Quando questa compressione raggiunge un limite critico, il filamento della materia prima può deformarsi, come si può osservare dalla Figura 1.8. Questa è la modalità di guasto più comune della materia prima sotto forma di filamento. [4]

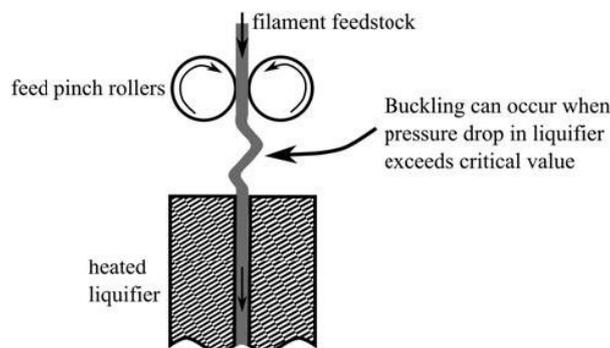


Figura 1.8: Instabilità del filamento a causa di una eccessiva compressione. [4]

1.1.6. Effetto delle cariche sulle proprietà dell'oggetto stampato

La maggior parte degli oggetti prodotti con FDM sono attualmente usati come prototipi concettuali a causa delle proprietà meccaniche ancora limitate. Per questo motivo molti studi si concentrano sul trovare soluzioni che assicurino funzionalità strutturali agli oggetti stampati 3D. Una soluzione a questo problema è stata quella di produrre compositi polimerici, che sono in grado di ottenere una combinazione unica di proprietà che altrimenti utilizzando i polimeri puri non si potrebbe ottenere.

Il polimero e le cariche o fibre vengono miscelati insieme attraverso compounding nell'estrusore prima della produzione del filamento appropriato con un diametro di $1,75 \pm 0,1$ mm. Poiché le cariche/fibre sono intrinsecamente rigide, l'incorporazione di questi rinforzi può rafforzare il filamento. Tuttavia, non si devono mai dimenticare le quantità massime di riempitivi che possono essere inseriti nella matrice polimerica affinché il filamento risultante non sia troppo rigido e possa avere comunque una leggera flessibilità per sostenere la pressione applicata durante il processo di avvolgimento. Bisogna sempre cercare di evitare la rottura del filamento quando viene inserito nella stampa 3D.

La quantità di carica che viene incorporata varia tipicamente tra lo 0,2 e l'8% in peso per i nano materiali e tra il 10 e 40% in peso per le micro-cariche. In generale, con l'aggiunta di un rinforzante, sono stati ottenuti alcuni miglioramenti in termini di proprietà meccaniche, termiche ed elettriche, mentre allo stesso tempo un abbassamento di alcune proprietà ha influito sulla lavorabilità del materiale. La dispersione di cariche/fibre nella matrice polimerica può inibire il movimento delle catene molecolari, il che spiega perché il composito diventa più fragile e, in molti casi, aumenta anche la resistenza meccanica. Con un aumento della rigidità, un materiale composito mostrerà una significativa perdita di duttilità e un valore di deformazione inferiore rispetto al campione puro. A titolo d'esempio, campioni in ABS stampati in 3D dopo l'incorporazione con fibre di carbonio (3,5 mm) in quantità pari a 10, 20, 30 e 40% in peso hanno mostrato uno spiccato aumento della resistenza alla trazione (fino al 115%) e del modulo (fino al 700%). Tuttavia, è stato osservato che la presenza di fibre ha favorito la formazione di vuoti all'interno degli strati a causa della scarsa interazione interfacciale tra le fibre e la matrice. Inoltre, è stato difficile stampare il campione con un carico di riempitivo elevato di fibre di carbonio (40% in peso) a causa dell'ostruzione degli ugelli. Pertanto, si può concludere che il contenuto massimo di fibre dovrebbe essere limitato a solo il 30% in peso per ottenere le prestazioni ottimali.

A parte l'aumento di proprietà come il modulo elastico e la resistenza a trazione, nella maggior parte dei casi è stata osservata una diminuzione dell'allungamento a rottura, a causa di una flessibilità del filamento modificata dalla presenza delle cariche. [6]

Non conoscendo esattamente gli effetti di ciascun tipo di additivo polimerico, nel presente lavoro sperimentale si valuteranno quindi quattro tipologie di carica, ognuna addizionata in diverse percentuali, prima di scegliere i migliori compositi sulla base delle conoscenze su FDM in termini di proprietà reologiche e termiche.

1.1.7. Effetto dei diversi metodi di produzione

In generale i polimeri sono molto influenzati dai metodi di lavorazione, che si traducono in diverse proprietà meccaniche e termiche. In particolare, è stato osservato che il polipropilene puro mostra diversi valori di resistenza a trazione e di modulo elastico nel caso in cui venga prodotto tramite stampaggio a iniezione oppure tramite FDM, come riportato in Tabella 1.1.

Tabella 1.1: Confronto delle proprietà meccaniche tra FDM e stampaggio ad iniezione del PP puro. [6]

| | Stampaggio ad iniezione | FDM |
|------------------------------------|--------------------------------|------------|
| Resistenza a trazione (MPa) | 40 | 28-32 |
| Modulo elastico (GPa) | 1,9 | 1-1,05 |

Le proprietà meccaniche delle parti stampate sono generalmente peggiori di quelle dello stesso materiale lavorato con mezzi convenzionali. Questo perché la resistenza del materiale stampato è prevalentemente influenzata dalle interfacce tra gli strati. Si pensa che il punto debole tra gli strati sia dovuto all'attacco dei filamenti fusi sulla superficie dello strato solido, con conseguente scarsa formazione di entanglement e scarsa interazione tra le catene polimeriche.

Quando la morfologia dei campioni fratturati è stata esaminata tramite Microscopia Elettronica a Scansione, i campioni FDM di solito hanno mostrato una significativa formazione di pori, mentre i campioni realizzati con tecniche convenzionali non hanno mostrato alcun contenuto di vuoti visibili. Tuttavia, la disposizione dei fili non può evitare la formazione di spazi vuoti tra raster adiacenti sullo stesso strato, provocando la comparsa di vuoti o porosità significativi nell'oggetto stampato e riducendo la densità e le prestazioni meccaniche.

È stata inoltre collegata la diminuzione delle proprietà meccaniche con le sollecitazioni indotte termicamente. È generalmente appurato che un processo di stratificazione sia sottoposto a gradienti di temperatura poiché un singolo oggetto è costituito da molti strati. Pertanto, si genera sempre uno stress termico e il materiale tende a restringersi, provocando deformazioni che influenzeranno l'integrità strutturale delle parti stampate. [6]

I dati che verranno successivamente mostrati relativi alle prove di trazione sui provini stampati in 3D saranno, tuttavia, riferiti al solo processo FDM, ma saranno comunque utili ad ottenere valori sperimentali sulle proprietà meccaniche e serviranno a valutare l'eventuale ripetibilità del processo.

1.1.8. Effetto dei parametri di stampa

Nella Figura 1.9 sono rappresentati schematicamente i vari parametri che caratterizzano una stampa tramite FDM e che verranno brevemente descritti nel seguito.

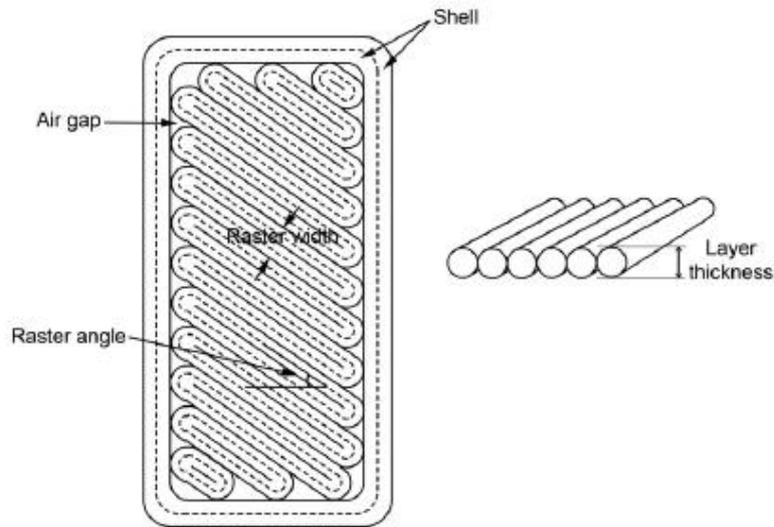


Figura 1.9: Diagramma schematico di uno strato stampato visto dall'alto e lateralmente. [6]

È possibile elencare i parametri di processo della tecnica FDM nel seguente modo.

Direzione/orientamento di costruzione: ovvero come la parte viene posizionata sulla piattaforma rispetto agli assi x, y e z, dove gli assi x e y sono considerati paralleli alla piattaforma di costruzione, mentre l'asse z è lungo la direzione di costruzione, perpendicolare al piatto di stampa. Ci sono tre diversi tipi di direzione: orizzontale, verticale e perpendicolare (Figura 1.10). Diversi studi hanno riportato che un provino costruito in direzione orizzontale ha le proprietà di trazione più elevate, mentre uno stampato in direzione perpendicolare ha una diminuzione significativa nelle proprietà meccaniche. [6]

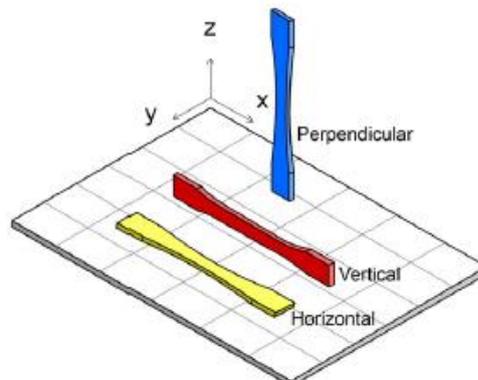


Figura 1.10: Posizione di provini per prove di trazione in differenti direzioni di costruzione. [6]

Altezza/spessore dello strato: è lo spessore dello strato depositato nella direzione z, che dipende dalle dimensioni dell'ugello utilizzato. In generale, viene selezionata un'altezza dello strato compresa tra 0,1 e 0,4 mm. Diversi studi hanno riportato che non esiste una relazione diretta tra l'altezza dello strato e le proprietà meccaniche. [6]

Angolo/orientamento del raster: questa è la direzione del raster, ovvero della deposizione del filo, rispetto all'asse x della piattaforma e può essere pari a 0°, 90°, -45° e 45°. L'orientamento del raster può contribuire al comportamento anisotropo delle parti FDM. Non sono stati osservati effetti significativi sulle proprietà del materiale cambiando l'orientamento del raster a causa di fattori come la presenza di perimetri esterni, che potrebbero contribuire a ridurre l'effetto del comportamento anisotropo dovuto all'orientamento del raster. [6]

Temperatura: questo parametro si riferisce alla temperatura della parte nella stampante 3D che ha il compito di riscaldare il filamento e controlla il comportamento del flusso del materiale fuso. Anche il ruolo della temperatura è importante per ottenere una buona qualità di stampa con proprietà meccaniche ottimali. La selezione della temperatura dipende anche fortemente dalla viscosità del polimero e deve essere regolata con la giusta velocità di stampa. L'impostazione di una temperatura troppo alta può causare una riduzione della viscosità del polimero e il polimero fuso diventerà troppo fluido e altamente scorrevole, con conseguente fuoriuscita di molta plastica dall'ugello e riduzione sia dell'accuratezza dimensionale sia della finitura superficiale. Allo stesso tempo, se la temperatura è impostata su un valore troppo basso, lo strato appena depositato non si attaccherà allo strato precedente e la superficie potrebbe risultare un po' ruvida. È stato infatti osservato che i vuoti tra gli strati sono diminuiti grazie a un aumento della scorrevolezza del materiale, con conseguente formazione di una maggiore area interfacciale tra gli strati.

Sebbene un aumento della temperatura sarebbe vantaggioso per le prestazioni meccaniche del componente stampato, può però comprometterne l'accuratezza dimensionale a causa di differenze significative tra le dimensioni CAD originali e la parte stampata finale. È stato appurato infatti che un aumento delle dimensioni di stampa è dovuto alle catene polimeriche che tendono a rilassarsi o ad espandersi maggiormente quando viene applicata una temperatura più elevata.

In generale, comunque, la temperatura ottimale è la temperatura alla quale il polimero può essere estruso per una stampa di buona qualità e il legame tra gli strati è sufficientemente forte. [6]

Velocità di stampa: si riferisce alla velocità con cui la plastica viene estrusa dall'ugello. Fondamentalmente, però, tutte le stampanti applicano due impostazioni per le velocità: velocità di stampa o estrusione e velocità di spostamento. La velocità di stampa definisce la velocità con cui la testina di stampa si muove e il polimero esce dall'ugello, mentre la velocità di spostamento descrive la velocità con cui si muove la testina di stampa quando non sta stampando, che solitamente è impostata su una velocità superiore alla velocità di stampa. Per scegliere la velocità di stampa generalmente si trova un compromesso tra la costruzione ad alta risoluzione e i tempi di costruzione rapidi. Se le impostazioni di velocità non fossero configurate correttamente, la stampante potrebbe estrarre troppa plastica a basse velocità o meno plastica a velocità di stampa elevate. [6]

Percentuale densità di riempimento: si riferisce alla percentuale di materiale utilizzato per costruire la struttura dell'oggetto. Le prestazioni meccaniche degli oggetti prodotti con FDM sono direttamente correlate all'impostazione della percentuale di riempimento, che rende la struttura più densa e resistente. È stato osservato che l'aumento della percentuale di riempimento aumenta significativamente sia il modulo elastico che la resistenza alla trazione delle parti stampate. Infatti, uno schema raster più rado che lascia grandi spazi d'aria all'interno della parte può essere utilizzato per ridurre il tempo di costruzione. [6]

Numero di perimetri (shell): si riferisce alle pareti all'esterno dell'oggetto stampato. Queste svolgono un ruolo significativo nel servire da confine per il riempimento e si presume che anche il numero di perimetri influenzi la resistenza delle parti stampate. Il numero di pareti dovrebbe aiutare a distribuire il carico in modo più efficace attraverso i perimetri come risultato di un legame interfacciale più forte tra i raster e una struttura più densa. Sebbene sia preferibile un numero maggiore di strati esterni, l'impostazione comune è compresa tra 1 e 3. [6]

2. Materiali e metodi

In questo capitolo verranno analizzati e descritti i materiali utilizzati, gli strumenti impiegati per la loro realizzazione e per la loro caratterizzazione.

2.1. Materiali utilizzati

2.1.1. Polipropilene

Il materiale di partenza usato come matrice è il Polipropilene ISPLEN® PB 170 G2M in forma di copolimero statistico con Melt Flow Index pari a 12 g/10 min (che verrà chiamato PP COPO 12). Infatti, la stampabilità tramite FDM di un copolimero è buona, anche senza cariche additivate, e questo tipo di materiale ha mostrato bassi livelli di ritiro o deformazione. [9] Da un lavoro di tesi effettuato precedentemente per trovare un materiale a base di PP adatto a FDM che contenesse un ritardante di fiamma [10], il PP COPO 12 ha mostrato un comportamento non newtoniano ad alte temperature, che lo rende adatto al suddetto processo anche se solamente con l'aggiunta di cariche è possibile arrivare ai valori di viscosità riscontrati nell'analisi del PP commercialmente venduto per stampa 3D (PLene T 15).

Viene riportata in Tabella 2.1 la scheda tecnica del PP ISPLEN® PB 170 G2M prodotto da Repsol – Chemicals.

Tabella 2.1: Scheda tecnica PP ISPLEN® PB 170 G2M.

| PROPERTIES | VALUE | UNIT | TEST METHOD |
|--------------------------------------|-------|-------------------|-------------|
| General | | | |
| Melt Flow Rate (230 °C; 2.16 kg) | 12 | g/10 min | ISO 1133 |
| Density | 905 | kg/m ³ | ISO 1183 |
| Mechanical | | | |
| Flexural Modulus | 1200 | MPa | ISO 178 |
| Charpy Impact Strength Notched 23 °C | 8 | kJ/m ² | ISO 179 |
| Thermal | | | |
| Heat Deflection Temperature 0.45MPa | 85 | °C | ISO 75 |
| Others | | | |
| Shore Hardness | 62 | D Scale | ISO 868 |

2.1.2. Talco

Il talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ – silicato di magnesio idrato) si presenta sotto forma di agglomerati di lamelle e con purezza in genere maggiore del 90%. Le particelle di talco presentano una bassa durezza e sono friabili. Come filler, il talco viene principalmente usato nelle poliolefine per migliorare il modulo elastico, la resistenza a flessione e la tenacità.

In Figura 2.1 viene riportata la scheda tecnica del talco IMI FABI HTP1 utilizzato, fornito da IMI FABI. Si può osservare che il diametro medio delle particelle è circa 2 μm .

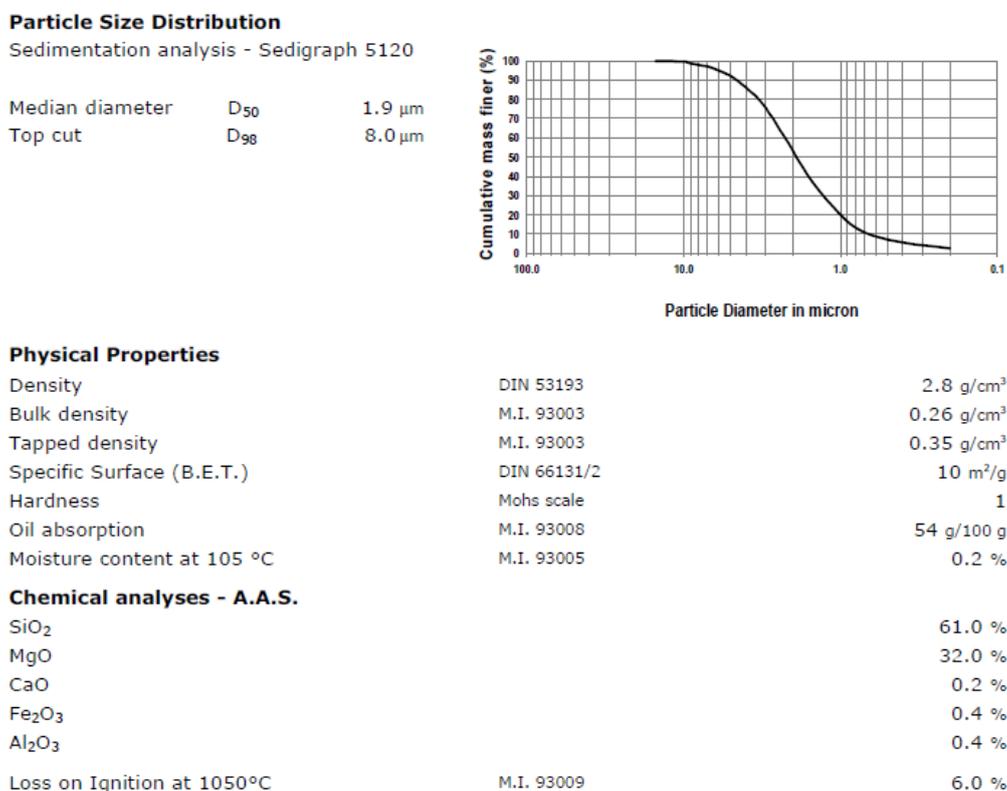


Figura 2.1: Scheda tecnica talco IMIFABI HTP1.

2.1.3. Carbonato di calcio

Il carbonato di calcio (CaCO₃) è una carica economica con rigidità medio-alta e ottimo aspetto superficiale, molto diffusa per migliorare la resistenza all'urto e la resistenza in temperatura. Questo tipo di filler, come il talco, è usato prevalentemente all'interno di poliolefine. A differenza del talco però il carbonato di calcio ha una forma non allungata, infatti il suo fattore di forma è circa 1.

Il carbonato di calcio utilizzato si chiama commercialmente OMYACARB 1T-AV ed è fornito da OMYA. Si tratta di marmo bianco trattato superficialmente (indicato dalla lettera T nel nome commerciale), con una dimensione media delle particelle intorno a 2 μm e prodotto ad Avenza/Carrara (AV nel nome commerciale).

2.1.4. Silice

La silice (SiO₂) utilizzata è stata ricavata dalla lolla di riso fornita da S.P. Spa. tramite un processo di calcinazione della lolla stessa, quindi si tratta di un materiale ricavato da uno scarto agroalimentare. Questo tipo di silice è costituito da un'ampia distribuzione di particelle (da 10–20 μm a 0,5–2 μm). La presenza di silice estratta dalla lolla di riso ha però indotto significativi miglioramenti del modulo di Young dei relativi compositi e le proprietà meccaniche raggiunte

sono risultate superiori a quelle esibite dagli stessi campioni preparati con silice commerciale. Inoltre, l'analisi economica dell'intero processo, che consiste sia nell'estrazione della silice sia nella preparazione dei compositi, ha evidenziato che la produzione di una formulazione contenente il 20% in peso di silice può essere considerata economicamente sostenibile, se viene riutilizzata l'energia recuperata dalla combustione della lolla di riso. [11]

2.1.5. Cloisite-20 A

Per quanto riguarda le nano cariche, che sono filler aventi almeno una delle dimensioni nell'ordine dei nanometri, è stato deciso di utilizzare la Cloisite-20 A, fornita da BYK (scheda tecnica in Figura 2.2). Si tratta di un fillosilicato e più precisamente bentonite, cioè un minerale argilloso.

Composition

Organophilic phyllosilicate

Typical Properties

The values indicated in this data sheet describe typical properties and do not constitute specification limits.

| | |
|--|------------------------|
| Bulk density: | 350 kg/m ³ |
| Density (20 °C): | 1.80 g/cm ³ |
| Particle Size, D ₅₀ : | < 10 µm |
| Moisture content: | < 2.5 % |
| Supplied as: | White powder |
| Lamellar spacing (XRD, d ₀₀₁): | 2.7 nm |

Food Contact Legal Status

For the current food contact legal status, please contact our product safety department or visit www.byk.com for further information.

Storage and Transportation

To be stored and transported below 50 °C. Store dry.

Figura 2.2: Scheda tecnica Cloisite-20 A.

La Cloisite-20A ha al suo interno un compatibilizzante fatto di catene organiche corte e la sua presenza è stata confermata dalla spettroscopia infrarossa e dall'analisi termogravimetrica (TGA). Dallo spettro IR (Figura 2.3) si rilevano i seguenti picchi:

- Un picco a 3600 cm⁻¹ -> stretching OH del legame Si-OH;
- Un picco a 2800-2900 cm⁻¹ -> stretching CH₂: si tratta della catena organica compatibilizzante; dall'analisi TGA (Figura 2.4) è possibile osservare che si degrada a temperature basse (circa 250° C) ma non così basse da rischiare di decomporsi durante il compounding;
- Un picco 1400 cm⁻¹ -> bending CH₂;
- Due picchi a 1000 cm⁻¹ e 450 cm⁻¹ -> stretching Si-O-Si degli ioni tetraedrici nella struttura stratificata.

La Cloisite-20A possiede quindi al suo interno una parte organica che è il compatibilizzante fatta da catene di CH_2 .

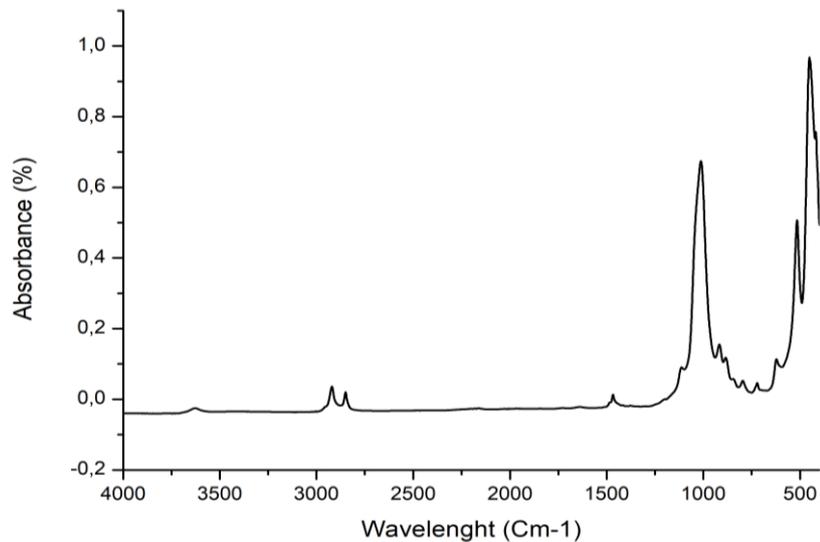


Figura 2.3: Spettro FTIR della Cloisite-20A.

Dall'analisi TGA (Figura 2.4) si può valutare la quantità del modificante organico (relativo al primo picco di perdita di peso nell'intervallo tra i 200 e i 400°C) che risulta di circa il 25%. La restante perdita di peso a più alta temperatura è attribuibile alla condensazione dei silanoli (Si-OH) presenti sulla superficie della bentonite.

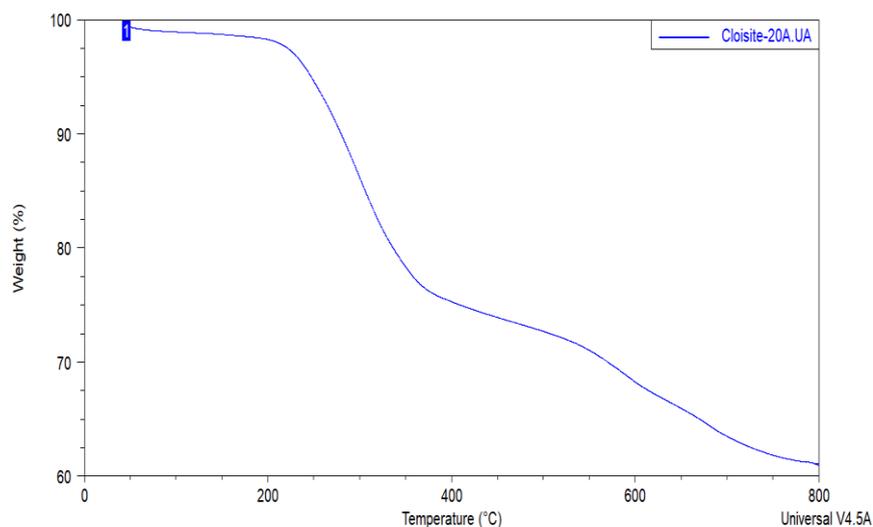


Figura 2.4: Analisi TGA su Cloisite-20A.

2.1.6. Polipropilene graffato con anidride maleica

Lo sviluppo di nanocompositi costituiti da PP e argilla pone particolari sfide a causa dell'idrofobia del polimero, dato che le argille idrofile tendono a formare agglomerati durante la miscelazione con il PP. Ciò è dovuto all'attrazione di Van der Waals tra le particelle di argilla. È necessario quindi disperdere la nano-carica all'interno della matrice polimerica agendo sulla diffusione delle catene polimeriche nelle gallerie della nano-argilla. I metodi comunemente impiegati per facilitare l'intercalazione / esfoliazione dell'argilla e massimizzare il suo contatto interfacciale con la matrice polimerica includono l'aggiunta di compatibilizzanti come un polimero graffato con anidride maleica. [12]

È stato quindi utilizzato un polipropilene graffato con anidride maleica (che d'ora in poi verrà chiamato PP-g-MA), fornito da Sigma-Aldrich, con una percentuale in peso di anidride maleica di circa 0,6%. I dati relativi a questo materiale sono riportati in Tabella 2.2.

Tabella 2.2: Scheda tecnica PP-g-MA di Sigma-Aldrich.

| form | pellets |
|-----------------|---|
| melt index | 115 g/10 min (190°C/2.16kg) |
| composition | maleic anhydride, ~0.6 wt. % |
| impurities | <6% calcium oxide |
| mp | 152 °C |
| transition temp | softening point 147 °C (Vicat, ASTM D 1525) |
| solubility | H ₂ O: insoluble |
| density | 0.95 g/mL at 25 °C |

2.2. *Strumenti utilizzati per la realizzazione dei materiali*

Nella prima fase del lavoro sperimentale di tesi, sono stati prodotti in totale 13 materiali attraverso l'utilizzo di un mini-estrusore che successivamente sono stati caratterizzati con analisi reologiche e termiche. La seconda fase invece è stata dedicata alla realizzazione dei materiali idonei alla stampa 3D tramite compound all'interno di un estrusore bivite co-rotante. Infine, nella terza fase sono stati prodotti i filamenti per alimentare la stampante 3D e produrre così i provini da testare a trazione. In questo capitolo verranno descritti i macchinari utilizzati per la produzione dei materiali, sia nella prima fase per trovare i materiali più adatti alla stampa 3D, sia nella successiva produzione in maggiore quantità degli stessi materiali scelti. Infine, verranno descritti gli strumenti utilizzati per la produzione del filamento e per la stampa 3D.

2.2.1. Compounding materiale fase 1 – Mini-estrusore

Il primo strumento usato è il mini-estrusore modello Xplore MC 15 (Figura 2.5) e si tratta di un estrusore bivite di dimensioni ridotte che è servito alla produzione dei materiali con i vari additivi nelle diverse concentrazioni. Questo tipo di estrusore ha il grande vantaggio di utilizzare ridotte quantità di materiale avendo una camera di dimensioni contenute (circa 15 cm³). È stato quindi scelto come strumento iniziale per realizzare i compound in modo da poter avere abbastanza materiale per la successiva realizzazione dei campioni per le prove al reometro e alla DSC ma senza sprecare grandi quantitativi di materie prime.

Il mini-estrusore presenta due viti co-rotanti (Figura 2.5 a destra), il cui profilo è fisso e non modificabile ed è un sistema chiuso con un canale di ricircolo che permette di mantenere il materiale all'interno della camera per tutta la durata della lavorazione. La temperatura massima a cui può essere riscaldata la camera è pari a 400° C.



Figura 2.5: Mini-estrusore Xplore MC 15. [13]

I parametri principali che sono da impostare tramite apposito software sono:

- Temperature ($^{\circ}\text{C}$) dei tre segmenti, superiore, intermedio e inferiore, nella parte anteriore e nella parte posteriore della camera del mini-estrusore, che però, essendo di dimensioni ridotte, verranno impostate allo stesso valore;
- Velocità delle viti (*rpm*), intesa come giri al minuto che la vite compie;
- Tempo di processo (*minuti*), che rappresenta il tempo che intercorre tra il riempimento della camera e l'estrusione del polimero.

All'interno del software è inoltre possibile impostare i parametri nelle quattro differenti fasi della lavorazione del polimero:

Pre-heating, ovvero la fase di preriscaldamento che consente allo strumento di raggiungere la temperatura desiderata;

Filling, in cui si riempie la camera con il polimero sotto forma di pellet ed eventualmente si aggiunge la carica;

Processing, cioè la fase in cui si lavora effettivamente il polimero con la carica per il tempo desiderato, che viene inserito come parametro;

Estrusione del materiale sotto forma di filo continuo, che viene effettuata manualmente spostando la leva che prima consentiva il ricircolo.

Per ogni materiale realizzato si è deciso di mantenere costanti i parametri di processo che vengono elencati nella Tabella 2.3.

Tabella 2.3: Parametri di processo per il mini-estrusore.

| Parametro | Valore |
|--|---------------|
| <i>Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)</i> | 200 |
| <i>Velocità delle viti durante riempimento (rpm)</i> | 50 |
| <i>Velocità delle viti durante processo (rpm)</i> | 100 |
| <i>Tempo di processo (minuti)</i> | 5 |

2.2.2. Produzione del provino per reometro – Pressa a piani caldi

Il secondo strumento usato è la pressa P200T della Collin (Figura 2.6). Si tratta di una pressa a piani paralleli riscaldati per la compressione dei materiali nella forma desiderata. È uno strumento costituito da due piatti, di cui uno mobile e uno fisso, all'interno dei quali si posizionano due lastre metalliche. Tra le lastre metalliche, che sono ricoperte da uno strato di Teflon, si inseriscono inoltre due fogli di alluminio all'interno dei quali si posizionano gli stampi.

In questo caso lo stampo utilizzato è costituito da quattro fori a forma di disco con diametro pari a 25 mm e spessore pari a 1 mm, per l'ottenimento dei provini necessari alla realizzazione delle prove reologiche.

Il processo consiste nei seguenti step:

- Impostare la temperatura desiderata per la compressione in entrambi i piani;
- Inserire all'interno degli stampi la giusta quantità di materiale (circa 2,5 g, dopo averlo tagliato sotto forma di pellets a partire dall'estruso ottenuto precedentemente) e posizionare le lastre metalliche contenenti gli stampi sul piano mobile;
- Chiudere la pressa ed effettuare uno step di preriscaldamento in modo che i pellet presenti all'interno dello stampo possano iniziare a fondersi;
- Dopo aver impostato la pressione desiderata e dopo una fase di degassaggio manuale aprendo e chiudendo la pressa, si procede con la pressatura per il tempo necessario;
- Dopo una fase di raffreddamento tramite un sistema ad acqua, si procede con la rimozione manuale delle lastre dai piatti e dei dischi dagli stampi.



Figura 2.6: Pressa P200T.

Per tutti i materiali studiati, i parametri impostati alla pressa sono stati mantenuti costanti e sono elencati in Tabella 2.4.

Tabella 2.4: Parametri di processo per la pressa.

| Parametro | Valore |
|---|---------------|
| <i>Temperatura (°C)</i> | 220 |
| <i>Pressione (bar)</i> | 100 |
| <i>Tempo di preriscaldamento (minuti)</i> | 3 |
| <i>Tempo di pressata (minuti)</i> | 2 |

2.2.3. Compounding materiale fase 2 – Estrusore bivate co-rotante

Per la realizzazione dei compound della seconda fase sotto forma di pellet è stato utilizzato l'estrusore bivate modello Process 11 di Thermo Fisher Scientific (Figura 2.7). Si tratta di un estrusore con due viti co-rotanti (11mm di diametro) posizionate all'interno di un cilindro riscaldato di lunghezza pari a 40 L/D con 7 zone riscaldate ad una temperatura massima di 350° C. L'estrusore è dotato di due dosatori per l'inserimento al suo interno del polimero e della carica. Il materiale esce dall'estrusore sotto forma di filamento che, dopo un passaggio all'interno di una vasca contenente acqua, viene tagliato sotto forma di pellets.

Tramite il pannello di controllo, è possibile inserire le temperature relative ad ogni tratto del cilindro e la velocità delle due viti. È inoltre possibile monitorare il valore della pressione all'interno dell'estrusore.



Figura 2.7: Estrusore Process 11. [14]

In Figura 2.8 è riportato il sistema complessivo, costituito da destra verso sinistra da: estrusore con dosatore volumetrico, vasca di acqua per la solidificazione del filamento e sistema di pellettizzazione del filo.

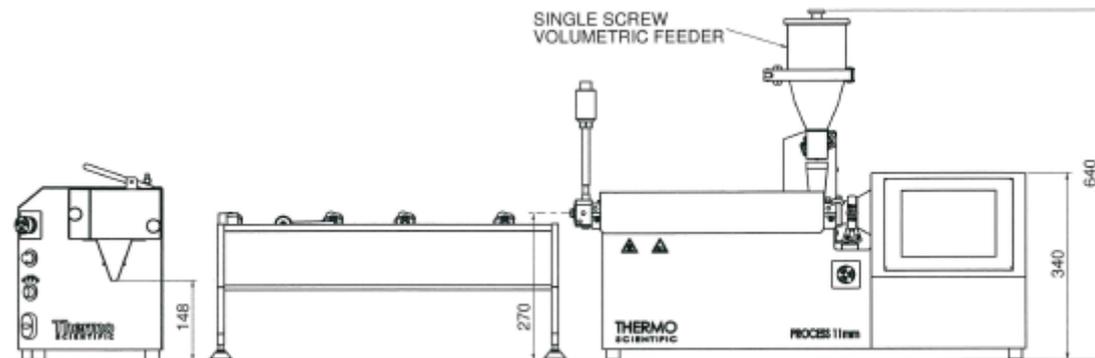


Figura 2.8: Schema sistema complessivo.

Il profilo della vite è riportato in Figura 2.9. Gli elementi che costituiscono la vite sono i seguenti:

- FS elementi di trasporto;
- PS elementi di alimentazione;
- F30, F60, A90 elementi di masticazione dove il numero indica l'angolo di sfasamento tra un lobo e il successivo;
- EXT, elemento di scarico.

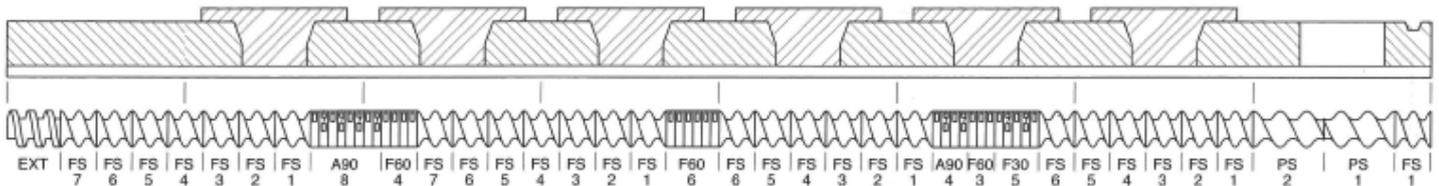


Figura 2.9: Profilo vite estrusore Process 11.

Per quanto riguarda i parametri di processo impostati, questi sono stati mantenuti costanti per ogni tipologia di compound realizzato e sono riportati in Tabella 2.5. La scelta di mantenere una velocità delle viti di 400 rpm è dovuta al fatto che il materiale tende ad accumularsi nella tramoggia, poiché i pellets hanno dimensioni relativamente elevate e vengono difficilmente inglobati nella vite a velocità più basse.

Tabella 2.5: Parametri di processo per compounding.

| Parametro | Valore |
|---|--------|
| <i>Temperatura di tutti i tratti (°C)</i> | 190 |
| <i>Velocità delle viti (rpm)</i> | 400 |

2.2.4. Produzione del filo fase 3 – Estrusore 3devo

Come già accennato è molto importante produrre un filamento con cui alimentare il processo FDM che abbia diametro il più costante possibile, senza brusche variazioni e liscio. Per realizzare i filamenti è stato usato un piccolo estrusore modello Next 1.0 della marca 3Devo (Figura 2.10).

Si tratta di un estrusore mono vite che, ruotando, trasporta il materiale sotto forma di pellets, lo riscalda e sottopone a sforzi di compressione plastificandolo e in uscita convoglia il filamento di materiale ad una bobina. Per formare il filo per FDM quindi dopo aver pellettizzato il materiale proveniente dall'estrusore bivate, questo è stato inserito all'interno di una tramoggia (*hopper* – punto 2 in Figura 2.10) caratterizzata dall'aver un sensore che indica quando questa è vuota. Successivamente i pellets vengono trascinati e plastificati tramite una vite singola posta all'interno dello strumento (in corrispondenza del punto 3), il cui profilo è osservabile in Figura 2.11.

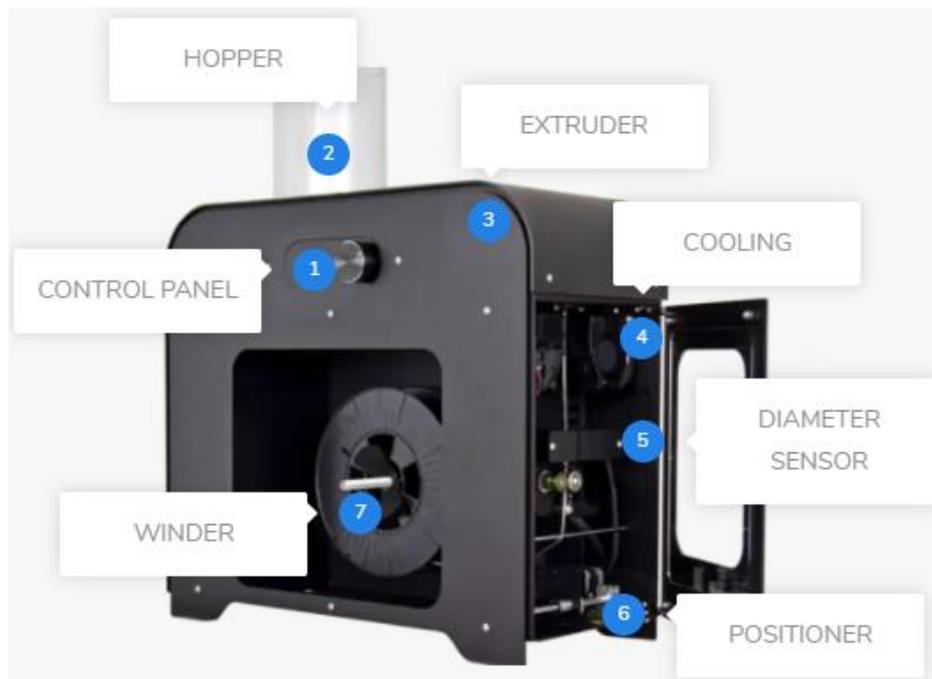


Figura 2.10: Estrusore Next 1.0. [15]



Figura 2.11: Vite estrusore Next 1.0. [15]

Il filamento fuoriesce dalla parte frontale del macchinario, osservabile anche in Figura 2.12, dove viene sottoposto ad uno step di raffreddamento (*cooling* – 4) tramite il passaggio tra due ventole che flussano aria. Successivamente passa attraverso un sensore a laser che è in grado di monitorare il diametro del filamento appena realizzato (*diameter sensor* – 5). Prima di venire raccolto, il filamento viene inserito tra due rulli, di cui uno è collegato al motore e l'altro è movimentato dal contatto con il filamento. La velocità dei rulli può essere inserita manualmente tramite il pannello di controllo (Figura 2.13) oppure può essere impostata su regolazione automatica e dipendere direttamente dal valore di diametro che il sensore sta registrando. Una volta ottenuto il filamento desiderato in termini di dimensioni e regolarità, può essere raccolto in un'apposita bobina (*winder* – 7) messa in movimento e collegata manualmente al filo, dopo averlo inserito in uno specifico posizionatore (*positioner* –6).



Figura 2.12: Parte frontale estrusore Next 1.0. [15]



Figura 2.13: Pannello di controllo.

Tramite il pannello di controllo, riportato in Figura 2.13, è possibile impostare i seguenti parametri:

- Profilo di temperatura delle quattro zone che costituiscono la vite (temperatura massima 350° C). È importante selezionare il giusto range di temperature per avere la giusta viscosità, soprattutto in uscita dall'estrusore. Una temperatura troppo alta rende difficile il controllo del diametro poiché il filamento potrebbe uscire troppo poco viscoso, ma una temperatura troppo bassa produce un filamento rugoso che esce con difficoltà dall'ugello.
- Velocità di rotazione della vite (velocità massima raggiungibile 15 *rpm*). Questo parametro è fondamentale per avere la giusta portata di materiale in uscita dall'ugello. Velocità alte consentono di ottimizzare il processo ma potrebbero causare una eccessiva fuoriuscita di materiale e diametro maggiore di quello desiderato.

- Percentuale di funzionamento delle ventole di raffreddamento. Questo tipo di parametro influenza il processo di solidificazione del filamento e va controllato per evitare possibili variazioni nel diametro o rugosità elevata. Siccome le due ventole poste una di fronte all'altra rendono il raffreddamento direzionale e per cercare di rendere il flusso di aria più omogeneo e ottenere così un filamento più circolare, è stato necessario utilizzare un diffusore. Questo tipo di componente è riportato in Figura 2.14 ed è stato progettato in modo che l'aria entri lateralmente direttamente dalle ventole, prosegua lungo le pareti e fuoriesca tramite i fori in modo da raggiungere quasi ogni parte del filamento. Il diffusore è stato realizzato utilizzando la stampante 3D presente in laboratorio per un precedente lavoro di tesi.
- Diametro di riferimento per il sensore (regolazione automatica) o velocità di rotazione dei rulli che tirano il filamento (regolazione manuale).

Per la produzione dei filamenti i parametri sono stati variati per i diversi materiali e quindi verranno analizzati in dettaglio nella sezione 3.3.1.



Figura 2.14: Componente utilizzato per rendere omogeneo il flusso d'aria direzionale delle ventole.

2.2.5. Stampa 3D – Roboze One & Software Simplify 3D

La stampante utilizzata è il modello ONE della ROBOZE (Figura 2.15). Si tratta di una stampante con un piatto di stampa di dimensioni pari a 28 cm x 34 cm e un coperchio nella parte superiore che consente di movimentare l'ugello manualmente e di inserire il filo al suo interno. L'ugello è capace di raggiungere temperature fino a 300°C e può avere diametro pari a 0,4 mm oppure 0,6 mm. Il piatto di stampa può essere riscaldato fino a 100°C e, essendo magneticamente ancorato al supporto fisso, è mobile per permettere la facile rimozione dell'oggetto stampato. Sul piatto di stampa è possibile aggiungere ulteriori superfici per migliorare l'adesione del manufatto e per evitare eventuali deformazioni prodotte dai gradienti termici. Nel caso specifico di questo lavoro di tesi è stata utilizzata una piattaforma in Polipropilene, poiché per gli oggetti realizzati con materiali a base PP è stata osservata una tendenza ad attaccarsi a superfici con polarità simile. [8]

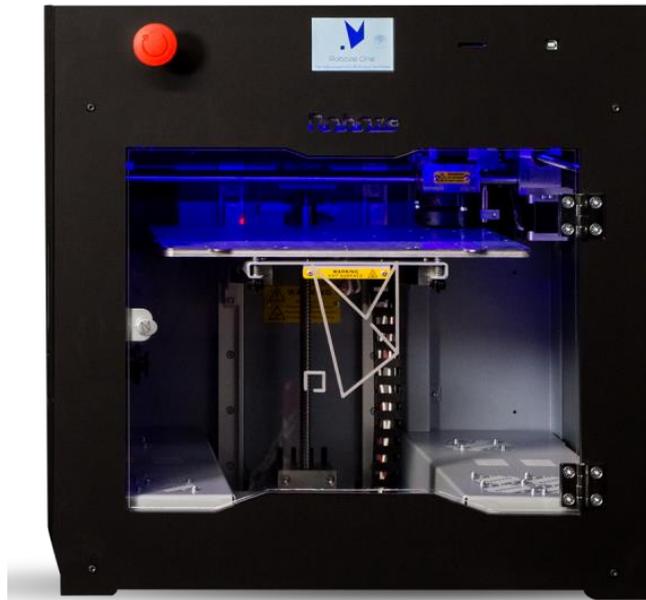


Figura 2.15: Stampante Roboze One. [16]

Sulla parte frontale della stampante è presente il pannello di controllo (Figura 2.16) da cui si possono effettuare le seguenti operazioni:

- **Movimentazione.** Tramite questa impostazione è possibile regolare la posizione dell'estrusore (piano x-y) e quella del piatto di stampa (asse z). È inoltre possibile effettuare l'*homing* degli assi, ovvero il loro azzeramento.
- **Temperature.** È possibile impostare sia la temperatura dell'ugello sia quella del letto di stampa.
- **Estrusione.** Tramite questo comando è possibile azionare il meccanismo che tira il filo dalla bobina verso l'ugello ma è anche possibile il funzionamento inverso per consentire una facile rimozione del filamento dopo la stampa.
- **Livellamento.** Questa operazione permette di regolare manualmente l'altezza del piatto di stampa e viene effettuata dopo il preriscaldamento della piattaforma tramite l'utilizzo di una lima metallica di spessore pari a 20 μm . La lima viene fatta passare manualmente tra il piatto di stampa e l'ugello in corrispondenza dei quattro vertici della piattaforma. Tramite quattro viti poste nella parte inferiore è quindi possibile regolare l'altezza della piattaforma in modo che la forza richiesta per far passare la lima sia la stessa in tutti e quattro i punti. Come precedentemente accennato, questo step è fondamentale poiché un livellamento non preciso potrebbe portare a una distanza troppo elevata o troppo ridotta tra l'ugello e il piatto di stampa, con conseguente perdita di adesione o spandimento degli strati stampati.
- **Ventole.** È possibile regolare il flusso di aria delle ventole vicine all'ugello.



Figura 2.16: Pannello di controllo della stampante Roboze One.

Inoltre, tramite il pannello di controllo è possibile avviare la stampa caricando il file dell'oggetto su una scheda SD inseribile nella macchina, tuttavia per questo lavoro di tesi si è provveduto a collegare il PC su cui è installato il software *Simplify 3D* e a far avviare la stampa direttamente da lì.

Il software utilizzato è appunto *Simplify 3D*, con cui è possibile apportare modifiche al processo di stampa dopo aver importato l'oggetto che si vuole stampare. Nell'interfaccia del software, osservabile in Figura 2.17, sono presenti i seguenti riquadri:

- *Models*. In questa sezione è possibile inserire i modelli CAD degli oggetti da stampare, che, per questo lavoro sperimentale, sono stati disegnati tramite l'ausilio del software SOLIDWORKS 2020.
- *Processes*. Tramite questo riquadro è possibile modificare il processo di stampa.
- *Build Table*. Rappresenta la piattaforma di stampa e mostra la posizione dell'oggetto.
- *Tool Bar*. Questa sezione contiene una serie di operazioni che si possono effettuare sull'oggetto dopo che questo è stato inserito nel software. In particolare, da questa sezione è possibile inserire i supporti che serviranno a sorreggere le parti sporgenti del manufatto (*Customize Support Structures*).
- *Preview and Print*. Da questo riquadro è possibile accedere alla schermata contenente l'anteprima di stampa (Figura 2.18) che può essere animata, mostrando strato per strato come verrà costruito l'oggetto, e consente di esaminare tutti gli aspetti dell'operazione di stampa prima dell'esecuzione. La finestra di anteprima contiene anche dei valori sul progetto di stampa: tempo di costruzione, lunghezza del filamento necessario, peso dell'oggetto, costo del materiale.

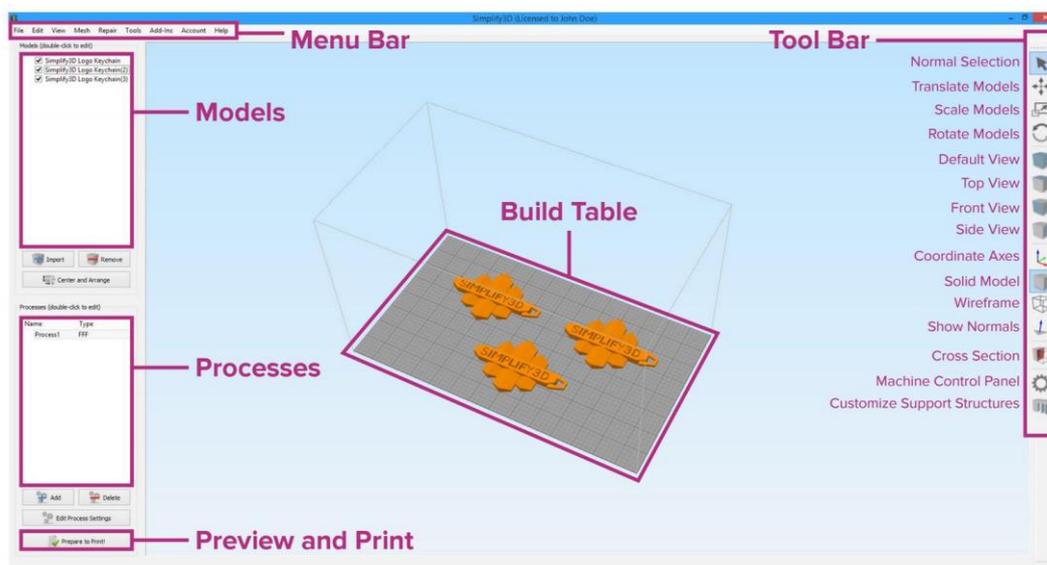


Figura 2.17: Interfaccia software Simplify 3D.

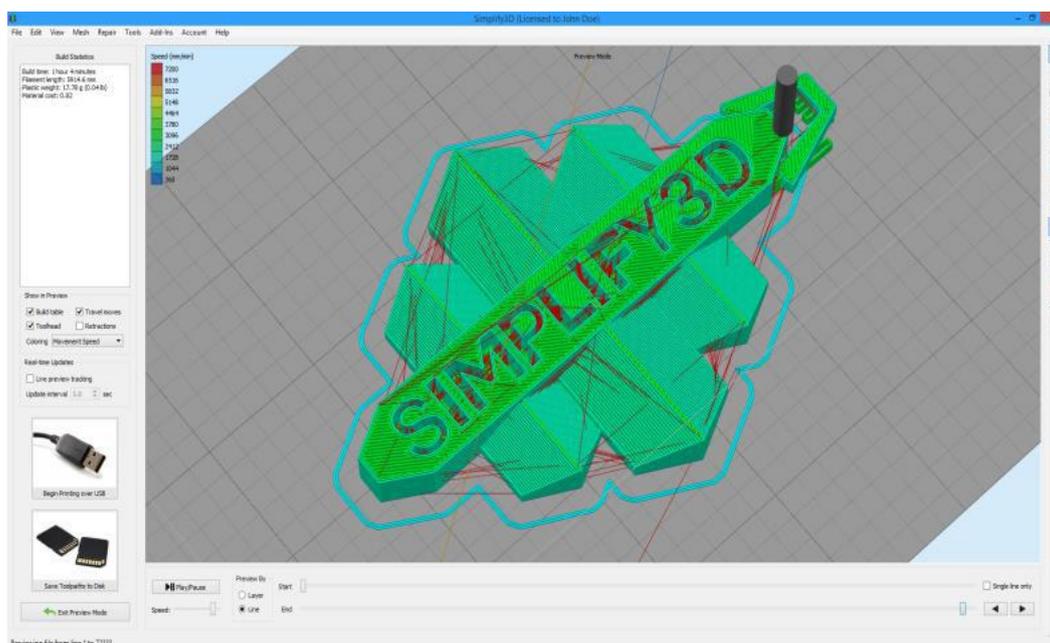


Figura 2.18: Anteprima di stampa del software Simplify 3D.

Prima di procedere con la stampa, è necessario selezionare il processo nel riquadro *Processes* per modificare tutti i parametri necessari. Aprendo il processo apparirà una schermata chiamata FFF Settings, osservabile in Figura 2.19, le cui sezioni verranno brevemente descritte siccome la quantità di parametri modificabili è alquanto elevata e non necessariamente tutti verranno modificati per la stesura di questo elaborato:

- *Extruder*. In questo pannello si trovano tutti i parametri relativi all'estrusore e al controllo del fenomeno di sbavatura (*oozing*).

- *Layer*. Parametri relativi allo spessore dello strato depositato durante la stampa, relativi agli strati della cima e della base dell'oggetto che dovranno presentare un riempimento del 100% e relativi alla presenza di perimetri esterni.
- *Additions*. Parametri che riguardano le strutture esterne all'oggetto da stampare, come il *raft* che rappresenta la base dell'oggetto e può essere utile per migliorare l'adesione al piatto di stampa.
- *Infill*. Parametri relativi al riempimento, ovvero la percentuale che indica la densità degli strati depositati, e relativi alla sovrapposizione degli strati interni sul perimetro esterno.
- *Support*. Pannello in cui regolare le strutture di supporto, anche inseribili manualmente come precedentemente accennato.
- *Temperature*. Definizione delle temperature dell'ugello e del piatto di stampa.
- *Cooling*. Definizione dell'intensità delle ventole
- *G-code & Scripts*. Parametri e istruzioni relativi alla stampante.
- *Speeds*. Definizione della velocità di stampa e sue eventuali riduzioni nella deposizione degli strati interni oppure del perimetro esterno. È presente anche una sezione che, se spuntata, consente di diminuire di un certo valore la velocità di stampa per uno strato se il tempo di deposizione di quello strato è inferiore ad un determinato valore, inseribile manualmente.
- *Other & Advanced*. Parametri avanzati sulla tipologia di filamento o da considerare nel caso in cui si vogliano stampare più pezzi contemporaneamente o un pezzo con più di un processo.

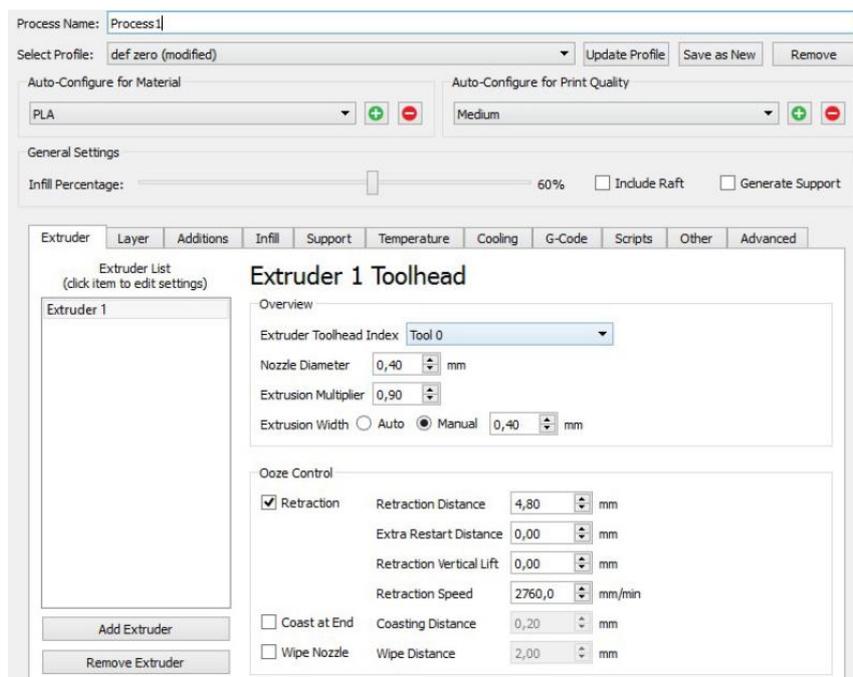


Figura 2.19: Riquadro per l'inserimento dei parametri di stampa.

2.3. Strumenti utilizzati per la caratterizzazione dei materiali

La fase di caratterizzazione dei materiali realizzati è stata fondamentale sia nella prima fase in cui sono stati scelti i materiali più adatti al processo FDM sia nell'ultima fase per analizzare i filamenti prodotti. In questo paragrafo verranno quindi descritte le tecniche utilizzate per la caratterizzazione.

2.3.1. Caratterizzazione reologica – Reometro rotazionale

Il reometro rotazionale a piatti paralleli utilizzato è l'Ares, commercializzato da TA Instruments (Figura 2.20). Il piatto inferiore è connesso ad un motore, che lo mette in rotazione, imponendo la deformazione al materiale polimerico in analisi, e quello superiore ad un trasduttore di forza, il quale consente di misurare lo sforzo causato dalla deformazione del polimero. Lo strumento, infatti, funziona in controllo di deformazione. I piatti sono inseriti in una camera dalle pareti in materiale refrattario che consente il mantenimento della temperatura durante la prova e di un'atmosfera controllata. All'interno della camera il provino viene riscaldato attraverso delle resistenze e la temperatura raggiunta viene mantenuta attraverso un flusso di aria compressa preriscaldata. La temperatura alla quale il provino viene sottoposto durante la prova è quella di lavorazione, ma nel caso specifico di questo lavoro di tesi sono state analizzate diverse temperature per selezionare la migliore nel processo di stampa.

I campioni sono cilindrici, ottenuti per stampaggio a compressione tramite l'utilizzo della pressa descritta nel capitolo 2.2.2., caratterizzati da un diametro di 25 mm, pari a quello dei piatti del reometro, e spessore variabile compreso tra 0,9 – 1,2 mm.

Le prove effettuate con il reometro sono due. La prova di *strain sweep* che si esegue a temperatura e frequenza fissate (si sceglie il massimo valore di frequenza consentito, per porsi nelle condizioni più critiche possibili) e permette di registrare i moduli G' e G'' in funzione della deformazione. Dopo aver individuato la zona di viscoelasticità lineare, rappresentata dall'andamento costante dei due moduli, si sceglie all'interno del corrispondente range di valori di deformazione quello che verrà utilizzato durante la prova. Generalmente si preferisce scegliere il valore di deformazione massimo all'interno di tale range, poiché in questo modo la prova potrà essere maggiormente precisa e significativa. La prova di *frequency sweep* che invece è effettuata a deformazione e temperatura costanti e a frequenza crescente o decrescente. Tale prova consente di ottenere le curve che mettono in relazione G' , G'' e la viscosità con la frequenza (o con la velocità di deformazione).



Figura 2.20: Reometro Ares.

In Tabella 2.6 si elencano i parametri scelti per svolgere le prove.

Tabella 2.6: Parametri di processo per prove al reometro.

| Prova | Parametro | Valore |
|--|---|--------------------------------------|
| <i>Dynamic strain sweep test</i> | <i>Temperatura (°C)</i> | 200 |
| | <i>Frequenza (rad/s)</i> | 100 |
| | <i>Range deformazione (%)</i> | 0.1-300 |
| | <i>Gap (mm)</i> | variabile |
| | <i>Punti per decade</i> | 5 |
| <i>Dynamic frequency sweep test (strain control)</i> | <i>Temperature (°C)</i> | 200, 230, 260 |
| | <i>Deformazione</i> | (scelta dalla prova di strain sweep) |
| | <i>Range frequenza (iniz-fin) (rad/s)</i> | 100-0.1 |
| | <i>Gap (mm)</i> | variabile |
| | <i>Punti per decade</i> | 10 |

2.3.2. Caratterizzazione termica – DSC e TGA

Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

L'analisi DSC permette di misurare la differenza di flusso di calore associato alle transizioni termiche tra il campione da analizzare e uno di riferimento quando entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura. È quindi possibile determinare a quale temperatura – o intervallo di temperature – avvengono delle transizioni e di misurare in maniera quantitativa le energie associate.

Il campione, di peso generalmente compreso tra 6 e 8 mg, è posto all'interno di un crogiolo di alluminio mentre il riferimento è costituito da un crogiolo vuoto. L'analisi DSC fornisce la velocità del flusso di calore (dQ/dt) in funzione della temperatura.

Le informazioni che si possono ottenere riguardo al materiale analizzato sono le temperature caratteristiche (temperatura di transizione vetrosa, temperatura di fusione e temperatura di cristallizzazione) e le entalpie di fusione e di cristallizzazione.

Per tutte le analisi svolte in questo lavoro di tesi sono stati effettuati tre cicli in aria: 1) riscaldamento (da -50 a 220°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$) che serve ad analizzare la situazione termica del manufatto quindi dipendente dal processo di formatura, 2) isoterma a 220°C per consentire che tutte le catene possano rilassare e si cancelli la storia termica del campione 3) raffreddamento controllato per valutare temperatura e entalpia di cristallizzazione 4) riscaldamento per poter valutare le temperature caratteristiche intrinseche del materiale.

Per calcolare la percentuale di cristallinità (χ_C) dei materiali prodotti è stata utilizzata la seguente formula (2.1):

$$\chi_C = \frac{\Delta H_m}{(1-x)\Delta H_m^0} \times 100 \quad (2.1)$$

Dove ΔH_m (J/g) rappresenta l'entalpia di fusione, ΔH_m^0 (J/g) rappresenta l'entalpia di fusione del polimero cristallino al 100% e x è la frazione in peso del riempitivo. È stato preso come valore di riferimento per l'entalpia di fusione del PP cristallino al 100% un valore pari a 207 J/g. [17]

Lo strumento utilizzato è il DSC Q20, prodotto da TA Instruments, riportato in Figura 2.21.



Figura 2.21: DSC Q20.

Termogravimetria

L'analisi termogravimetrica (TGA) consiste nella registrazione della variazione della massa di un campione sottoposto ad una rampa di temperatura. La misura viene effettuata con una microbilancia, sensibile alle variazioni di massa dovute allo sviluppo o all'assorbimento di gas, mentre il campione è posto in una fornace. Le misure che si possono ricavare da questo tipo di analisi riguardano la stabilità alla temperatura di un materiale e il suo comportamento nel processo di degradazione fino alla produzione di composti volatili. Per il lavoro di tesi la TGA è stata utilizzata per determinare la perdita di peso e di conseguenza gli eventuali residui nei materiali realizzati, dopo decomposizione.

Il risultato della prova è un termogramma che riporta in ascissa la temperatura e in ordinata la variazione di massa.

Lo strumento utilizzato è TGA Discovery, della TA Instruments (Figura 2.22). Un campione con peso di circa 10 mg è posizionato in un crogiolo di allumina in atmosfera controllata. Le prove sono state svolte sottoponendo i materiali ad una rampa di temperatura da 50 fino a 800°C, a 10°C/min, in aria.



Figura 2.22: TGA Discovery.

2.3.3. Caratterizzazione chimica – Spettroscopia infrarossa FTIR

La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica spettroscopica di assorbimento utilizzata per lo studio dei legami chimici nella caratterizzazione dei materiali. Questa tecnica si basa sul fenomeno per cui una molecola passa dal suo stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato, quando viene assorbito un fotone infrarosso. Il tipico spettro infrarosso mette in relazione una scala di frequenze espresse in numero d'onda, con la percentuale di assorbanza.

La variante utilizzata per il lavoro di tesi è la spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FT-IR), che utilizza un interferometro per scansionare tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. Si ottiene un interferogramma che mostra la rappresentazione dell'intensità nel dominio del tempo, ma applicando la trasformata di Fourier si può ottenere lo spettro infrarosso, cioè la rappresentazione dell'intensità nel dominio della frequenza.

Il macchinario utilizzato è il Frontier Spectrofotometer (Figura 2.23), commercializzato da Perkin Elmer. Per il lavoro di tesi, la spettroscopia FTIR è stata utilizzata per caratterizzare la Cloisite-20A.



Figura 2.23: Frontier Spectrofotometer.

2.3.4. Caratterizzazione morfologica – Microscopio elettronico a scansione

Per poter osservare ed analizzare meglio i filamenti prodotti tramite estrusore 3Devo, è stata sfruttata la microscopia elettronica scansione (SEM) che è una tecnica di caratterizzazione dei materiali che permette di ottenere informazioni morfologiche e composizionali di un campione sotto analisi. Il principio di funzionamento del sistema prevede l'utilizzo di un fascio di elettroni prodotto per effetto termoionico tra anodo e catodo del macchinario. Questo fascio, una volta attraversate delle lenti elettromagnetiche e delle bobine di deflessione, impatta sul campione. L'interazione tra il fascio di elettroni e la superficie del campione genera diverse tipologie di segnale captate dalle sonde presenti nella macchina; si possono distinguere in:

- Elettroni secondari, che nascono in presenza di urto anelastico tra il fascio di elettroni e gli elettroni del campione analizzato; le informazioni sul campione che si ottengono dagli elettroni secondari sono prettamente relative alla topografia della superficie.
- Elettroni retro-diffusi (*backscattered*), che derivano dall'urto elastico che il fascio di elettroni subisce con il materiale; l'informazione che si ricava da questo segnale è prettamente composizionale.
- Raggi X, nascono in presenza di urto anelastico tra il fascio di elettroni e gli elettroni del campione analizzato; questo tipo di segnale genera un'informazione composizionale quantitativa tramite analisi *Energy dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS); da un'analisi di questo tipo si ottiene uno spettro con picchi relativi agli elementi nel campione con ampiezza del picco proporzionale alla quantità presente.

I filamenti, per poter essere osservati, sono stati portati a rottura fragile dopo immersione in azoto liquido per evitare di avere deformazioni plastiche che renderebbero difficile analizzare la reale morfologia del campione. Una volta fratturati, i campioni vengono ancorati su un supporto mediante un biadesivo in carbonio e fissati con uno scotch di alluminio. La superficie dei filamenti viene metallizzata con uno strato di oro per rendere il campione conduttivo al fine di evitare la formazione di cariche elettrostatiche sulla superficie che possono disturbare la ricezione del segnale. I filamenti vengono posizionati sul porta-campioni sia in direzione verticale per poter osservare la superficie di frattura e quindi l'interno del filamento sia in posizione orizzontale per osservare la morfologia esterna del filo e quindi le sue dimensioni e la sua rugosità (Figura 2.24).



Figura 2.24: Fili su porta-campioni per analisi al SEM.

Il microscopio utilizzato è il modello LEO-1450VP, prodotto da Zeiss (Figura 2.25).

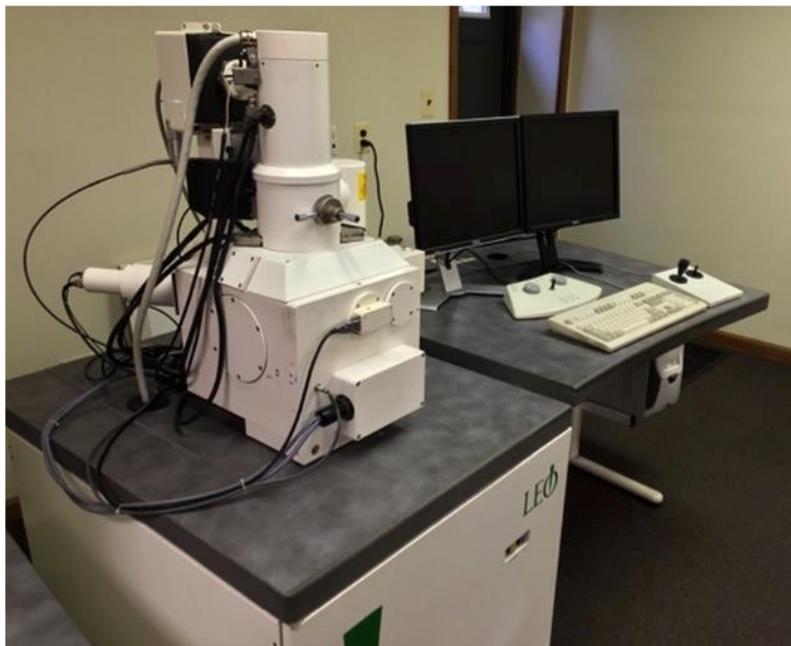


Figura 2.25: SEM LEO-1450VP.

2.3.5. Caratterizzazione meccanica – Dinamometro

Le prove di trazione sono state svolte utilizzando il dinamometro modello 5966 Instron (Figura 2.26). Lo strumento è costituito da una traversa superiore mobile e un sistema di afferraggi a chiusura pneumatica per il bloccaggio dei provini. La velocità di avanzamento della traversa mobile è impostata, per tutti i provini, a 1 mm/min nella prima parte della prova, per ricavare con precisione il modulo elastico, e pari a 10 mm/min una volta superata una deformazione di 0,25%, in modo da portare il provino più velocemente a rottura. È inoltre previsto uno step di precarico con velocità pari a 0,5 N/s fino ad un carico pari a 0,4 N per assicurarsi che il provino sia ben steso prima di iniziare la prova. Le curve che si ottengono dal software sono del tipo sforzo-deformazione. I parametri ricavabili graficamente sono: modulo elastico (MPa), sforzo massimo (MPa) e deformazione a rottura (%). Il provino utilizzato è conforme alla norma ISO 527A-5A, con dimensioni come quelle riportate in Figura 2.27. Il procedimento della prova consiste inizialmente nel misurare ogni provino e inserire le dimensioni reali nel software per lo spessore e per la larghezza. Successivamente il provino può essere inserito fra gli afferraggi con orientamento il più possibile perpendicolare rispetto alla traversa e la prova può iniziare. La prova terminerà con la rottura del provino.



Figura 2.26: Dinamometro Instron 5966.

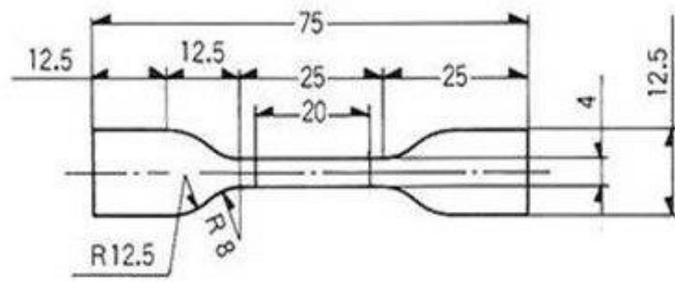


Figura 2.27: Dimensioni provino ISO 527A-5A.

3. Risultati e discussione

3.1. Ricerca dei materiali adatti per FDM

Per determinare i migliori materiali a base PP per il processo FDM, sono stati prodotti 13 compound utilizzando il mini-estrusore Xplore MC 15. Ogni compound è stato prodotto inserendo come parametri quelli precedentemente elencati al paragrafo 2.2.1. Si è provveduto, nella fase di riempimento della camera, ad inserire nella tramoggia prima una parte di PP COPO 12 e successivamente la carica, precedentemente mescolata con un po' di polimero per evitare la sua dispersione nell'ambiente o la sua agglomerazione a ridosso della tramoggia. Le formulazioni prodotte vengono elencate di seguito:

- PP COPO 12 +
 - 10% Talco
 - 20% Talco
 - 30% Talco
 - 40% Talco
- PP COPO 12 +
 - 10% Carbonato di calcio
 - 20% Carbonato di calcio
 - 30% Carbonato di calcio
 - 40% Carbonato di calcio
- PP COPO 12 +
 - 10% Silice
 - 20% Silice
 - 30% Silice
 - 40% Silice
- PP COPO 12 + 3% PP-g-MA + 3% Cloisite-20 A

Si riportano in Tabella 3.1 le quantità di polimero e di carica inserite nella camera del mini-estrusore. Avendo una capienza pari a 15 cm³, il peso totale di materia prima inserita al suo interno è pari a 13 g.

Tabella 3.1: Pesì di matrice polimerica e carica usati nel mini-estrusore (3+3 si riferisce al compound contenente Cloisite-20A e PP-g-MA).

| Percentuale carica (%) | Peso PP COPO 12 (g) | Peso carica (g) |
|------------------------|---------------------|-----------------|
| 10 | 7,8 | 5,2 |
| 20 | 9,1 | 3,9 |
| 30 | 10,4 | 2,6 |
| 40 | 11,7 | 1,3 |
| 3+3 | 12,22 | 0,39+0,39 |

In questa prima fase sperimentale sono stati ottenuti quindi 13 materiali sotto forma di filamento con un diametro di quasi 1 cm e lunghezza di circa 40 cm. Tale filo è stato successivamente tagliato in pellets. I pellets sono serviti per riempire gli stampi per ottenere i campioni cilindrici e da inserire all'interno della pressa P200T. Anche per quanto riguarda questo strumento si è deciso di mantenere costanti i parametri di temperatura e tempo di pressata. Il risultato dello stampaggio a compressione dei pellets è mostrato in Figura 3.1.

Tali campioni sono serviti per effettuare le analisi al reometro sulla viscosità del materiale appena realizzato.



Figura 3.1: Campioni cilindrici per analisi al reometro, da sinistra: PP+30%Talco, PP+30%CaCO₃, PP+30%SiO₂ e PP+3%PP-g-MA+3%Cloisite.

3.1.1. Analisi sui materiali della fase 1

Una volta realizzati tutti i campioni necessari, sono state svolte le prove termiche e reologiche per analizzare i materiali e selezionare i più adatti al processo FDM.

DSC

Le analisi DSC sono state svolte effettuando tre cicli di temperatura da -50 a 220°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in aria. Nella Tabella 3.2 vengono riportati i valori ottenuti graficamente nel secondo e terzo ciclo per tutti i materiali prodotti al mini-estrusore. In generale per ogni materiale si è osservato un picco relativo alla cristallizzazione a temperature comprese tra 115 e 126°C e un picco relativo alla fusione a temperature comprese tra 164 e 167°C . Nella Tabella 3.2 si riportano anche i valori ottenuti per il solo PP COPO 12 per poter effettuare meglio il confronto.

È possibile osservare che la percentuale di cristallinità diminuisce nei compound rispetto al solo polipropilene. Questo aspetto conferma ciò che era stato già detto riguardo all'aggiunta di cariche al PP che diminuiscono la cristallinità del polimero e possono diminuire il ritiro in fase di solidificazione dal fuso.

Tabella 3.2: Valori di temperatura di fusione, di cristallizzazione, entalpia di fusione e percentuale di cristallinità dopo DSC dei compound prodotti con mini-estrusore.

| Carica | Percentuale (%) | T _m (°C) | T _{cr} (°C) | ΔH _m (J/g) | χ Cristallinità (%) |
|----------------------------|-----------------|---------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| <i>Talco</i> | 10 | 165,1 | 124,6 | 75,2 | 40,4 |
| | 20 | 165,9 | 125,6 | 67,1 | 40,5 |
| | 30 | 166,6 | 126,0 | 59,1 | 40,8 |
| | 40 | 166,7 | 126,5 | 53,2 | 42,8 |
| <i>Carbonato di calcio</i> | 10 | 164,7 | 115,7 | 70,7 | 37,9 |
| | 20 | 164,1 | 117,0 | 63,4 | 38,3 |
| | 30 | 164,0 | 115,9 | 53,9 | 37,2 |
| | 40 | 164,2 | 116,8 | 48,6 | 39,2 |
| <i>Silice da lolla</i> | 10 | 165,2 | 120,1 | 73,7 | 39,5 |
| | 20 | 165,4 | 121,9 | 65,5 | 39,5 |
| | 30 | 165,2 | 122,7 | 58,6 | 40,5 |
| | 40 | 165,5 | 123,2 | 50,1 | 40,4 |
| <i>Cloisite-20 A</i> | 3 | 164,6 | 121,3 | 70,8 | 35,2 |
| <i>PP COPO 12</i> | | 165,2 | 114 | 86,4 | 41,7 |

Analisi reologiche

Un altro aspetto da valutare è l'andamento delle curve di viscosità, poiché per poter ottimizzare il processo di stampa è importante che il materiale mostri un comportamento non-newtoniano, caratterizzato da un elevato valore di viscosità a bassi *shear rate*. Le analisi reologiche sono state effettuate svolgendo prima una prova preliminare di *Strain sweep* per determinare il valore di deformazione da imporre nella seconda prova di *Frequency sweep*, da cui si ottengono le curve che mettono in relazione la viscosità con la frequenza (o la velocità di deformazione). Le prove di *Frequency sweep* sono state effettuate a 200, 230 e 260° C. Nelle Figure 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 vengono riportate le curve di tutti i materiali testati in funzione delle tre temperature scelte.

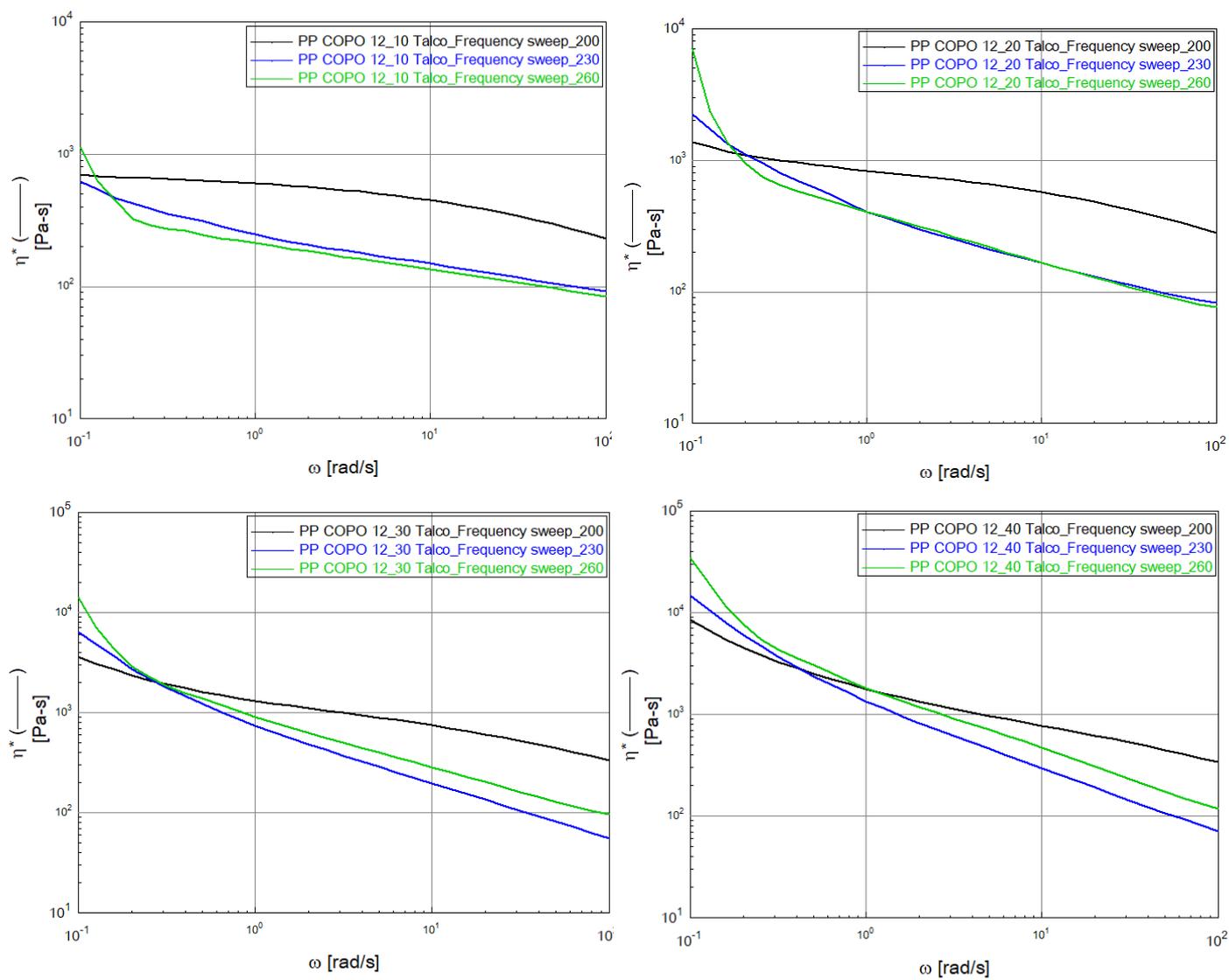


Figura 3.2: Risultati delle prove reologiche sui materiali contenenti 10, 20, 30, 40% di talco.

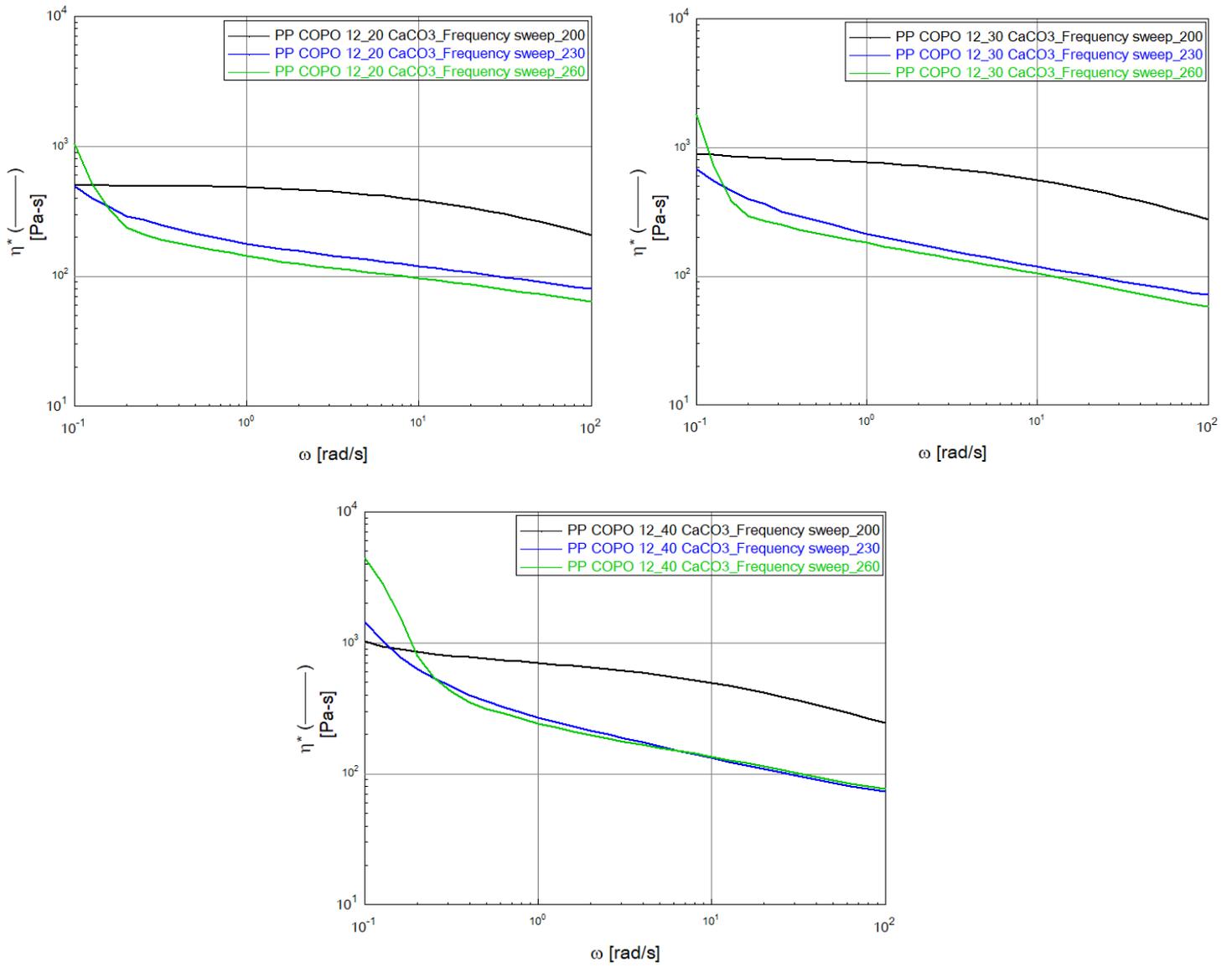


Figura 3.3: Risultati delle prove reologiche sui materiali contenenti 20, 30, 40% di carbonato di calcio.

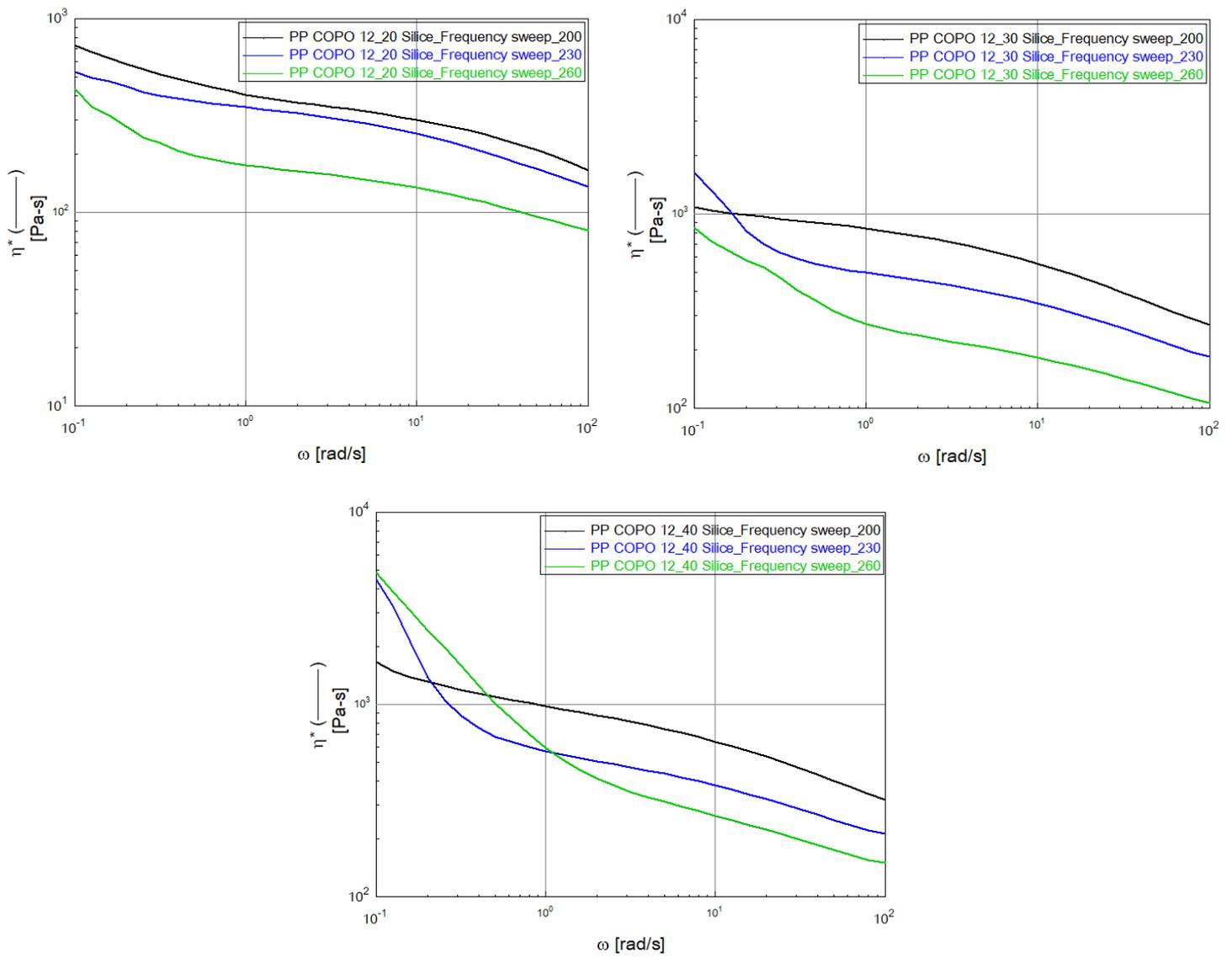


Figura 3.4: Risultati delle prove reologiche sui materiali contenenti 20, 30, 40% di silice.

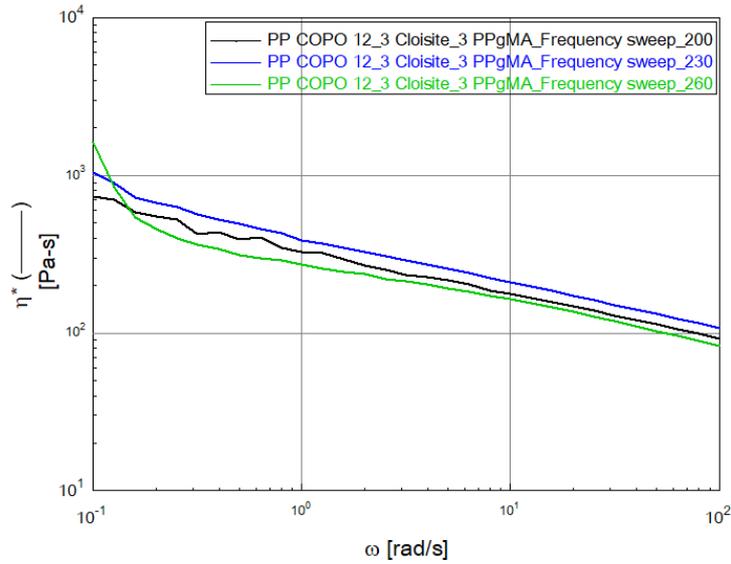


Figura 3.5: Risultati delle prove reologiche sui materiali contenenti 3% di Cloisite-20A e 3% di PP-g-MA.

Si può osservare che il comportamento non-newtoniano è più accentuato a 260° C per tutti i materiali, nonostante i valori di viscosità a basse frequenze siano molto diversi tra di loro. Siccome il comportamento più adatto a FDM si osserva a 260° C, vengono riportate nelle Figure 3.6, 3.7 e 3.8 le curve che mostrano gli andamenti dei compound aventi la stessa quantità di riempitivo e vengono inserite anche la curva relativa al compound con la nano-carica e la curva del PP COPO 12 in ogni grafico.

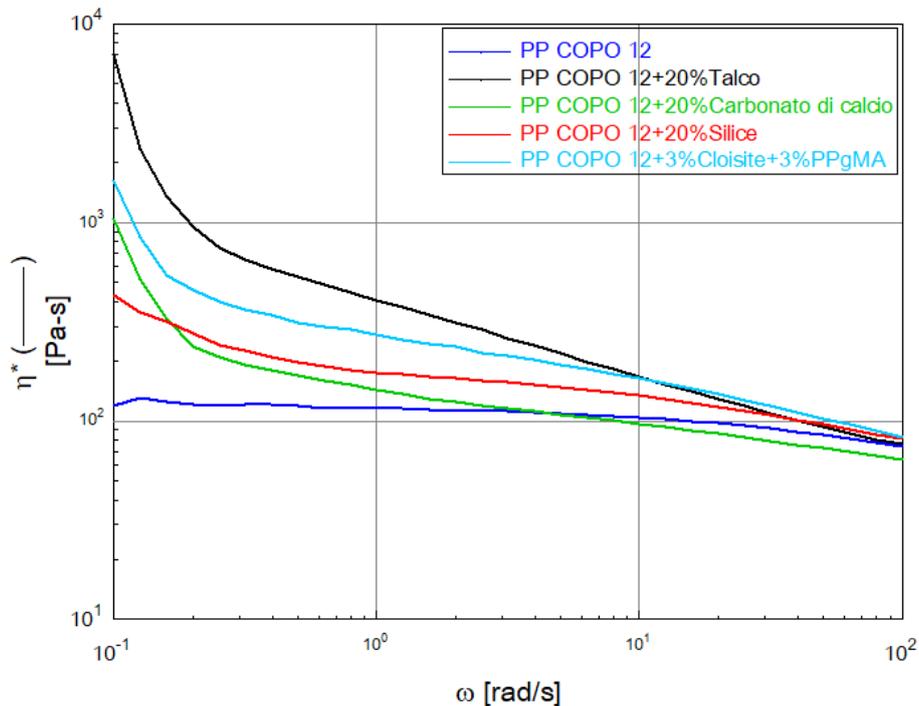


Figura 3.6: Risultati delle prove reologiche su PP COPO 12 e sui materiali contenenti il 20% di micro-cariche e il 3% di nano-carica a 260° C.

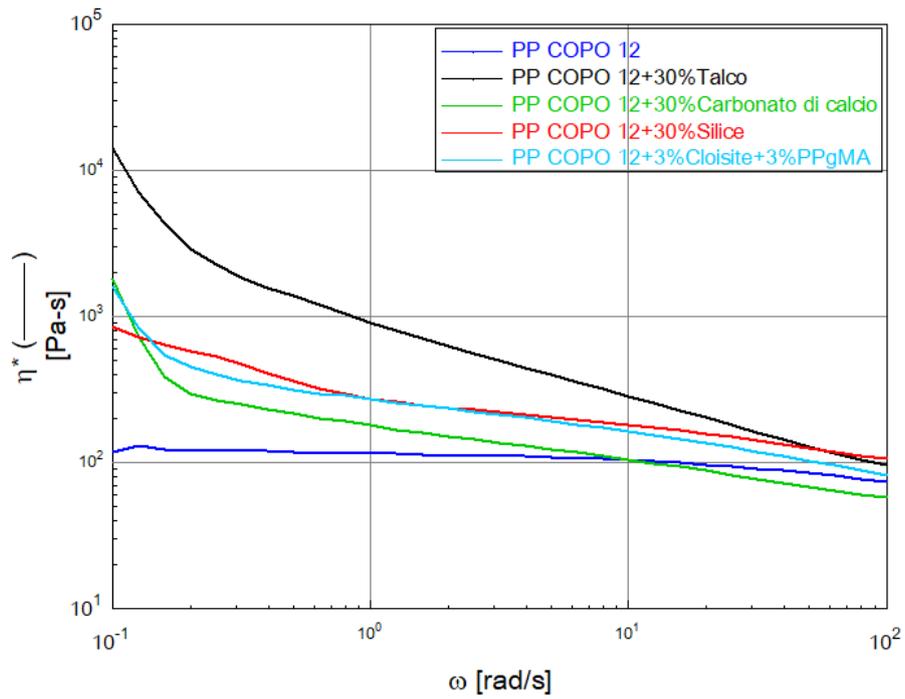


Figura 3.7: Risultati delle prove reologiche su PP COPO 12 e sui materiali contenenti il 30% di micro-cariche e il 3% di nano-carica a 260° C.

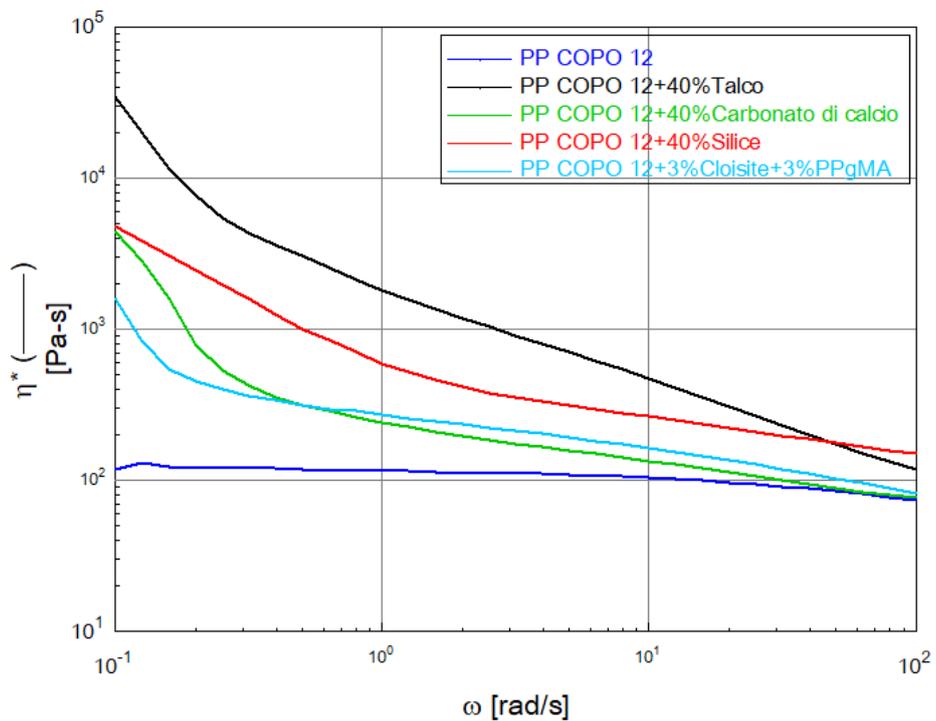


Figura 3.8: Risultati delle prove reologiche su PP COPO 12 e sui materiali contenenti il 40% di micro-cariche e il 3% di nano-carica a 260° C.

Tutti i compound contenenti talco, in qualsiasi concentrazione, mostrano un valore di viscosità a basse frequenze maggiore rispetto agli altri materiali. Per quanto riguarda la viscosità ad alte frequenze, invece, ogni materiale mostra un valore intorno a 10^2 Pa·s, che tende probabilmente ancora a diminuire a più alte frequenze. Questo andamento è importante poiché è stato riscontrato che è possibile ottenere buoni risultati di stampa se la viscosità del filamento fuso è inferiore a una certa soglia (approssimativamente inferiore a 1000 Pa·s) per velocità di taglio superiori a 100 s^{-1} . [8]

3.2. Scelta dei materiali per FDM

In definitiva i materiali da stampare sono stati scelti seguendo due criteri:

- Bassa percentuale di cristallinità e quindi un minor ritiro in fase di solidificazione;
- Comportamento non-newtoniano e viscosità elevata a bassi *shear rate*.

È stato quindi deciso di produrre i filamenti e successivamente di stampare i seguenti compound:

- PP + 30% Talco
- PP + 30% CaCO₃
- PP + 3% Cloisite-20 A + 3% PP-g-MA

Il materiale contenente il talco è stato scelto poiché, come osservato nelle curve reologiche, mostra valori di viscosità a bassi *shear rate* molto più elevati rispetto agli altri materiali. Di conseguenza questo materiale dovrebbe risultare adatto per quanto riguarda il comportamento del fuso. Il secondo materiale scelto è quello contenente carbonato di calcio poiché dalle analisi DSC presenta il minor valore di percentuale di cristallinità rispetto alle altre micro-cariche analizzate. Il compound contenente la nano-carica invece mostra una percentuale di cristallinità ancora più bassa ed è stato scelto per poter osservare effettivamente l'influenza di questo tipo di riempitivo in un processo di stampa 3D, siccome in letteratura gli studi a riguardo sono ancora pochi.

Nonostante il comportamento del compound contenente il 40% di talco mostrasse valori di viscosità ancora più elevati, è stato deciso di inserire il talco in una percentuale pari al 30% per evitare eventuali problemi non attualmente conosciuti riguardo ad una eccessiva presenza di carica nel processo FDM. La stessa percentuale di additivo è stata inserita sotto forma di carbonato di calcio, sia perché questo compound mostra la minore percentuale di cristallinità sia perché risulta importante confrontare, in termini di proprietà meccaniche, due materiali con la stessa quantità di carica.

Dopo aver definitivamente scelto quali materiali utilizzare per la stampa 3D, tramite l'estrusore bivite descritto nella sezione 2.2.3 sono stati prodotti i pellets con cui alimentare l'estrusore per la realizzazione del filamento. La temperatura del cilindro dell'estrusore bivite Thermo Fisher è stata impostata a 190° C in ogni tratto e la velocità delle viti è stata impostata a 400 rpm. Tale processo di produzione del compound è quasi del tutto automatizzato: si è provveduto ad alimentare la camera all'inizio del cilindro con il PP COPO 12 sotto forma di pellets e a 1/3 della sua lunghezza è stata posizionata una tramoggia per l'inserimento delle cariche. Il filamento di materiale ancora parzialmente allo stato fuso esce dall'ugello e viene immediatamente fatto solidificare facendolo passare all'interno di una vasca contenente acqua. Il filamento viene così inserito in un dispositivo in grado di pellettizzarlo (Figura 3.9). In media sono stati prodotti 500 g di ogni materiale.



Figura 3.9: Dispositivo che taglia il filamento in pellet.

3.2.1. Analisi sui materiali della fase 2

Dopo la scelta dei migliori materiali per FDM e la loro produzione in maggiore quantità, si è provveduto ad analizzare nuovamente i compound tramite analisi termiche e reologiche, per poter rilevare eventuali cambiamenti rispetto alla produzione tramite l'utilizzo del mini-estrusore, che non consente un'ottima miscelazione.

DSC

Le analisi DSC sono state eseguite effettuando tre cicli di temperatura da -50 a 220° C a 10° C/min, in aria. Nelle Figure 3.10, 3.11 e 3.12 vengono riportate le curve caratteristiche in modalità *exothermic up* e vengono mostrate le temperature di fusione (minimo) e di cristallizzazione (massimo) e le relative entalpie (aree sottese alle curve).

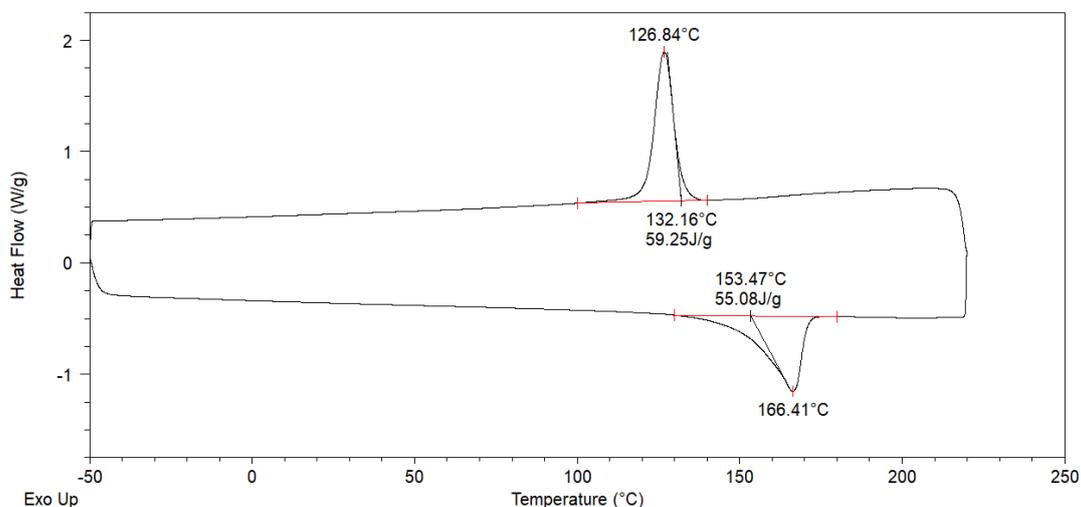


Figura 3.10: Curva DSC del compound PP COPO 12 + 30% Talco.

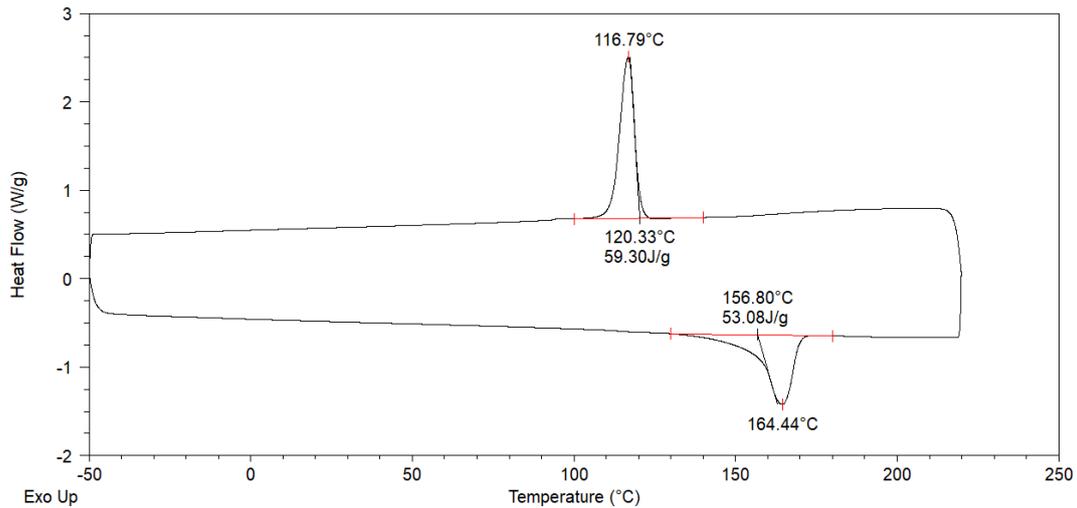


Figura 3.11: Curva DSC del compound PP COPO 12 + 30% Carbonato di calcio.

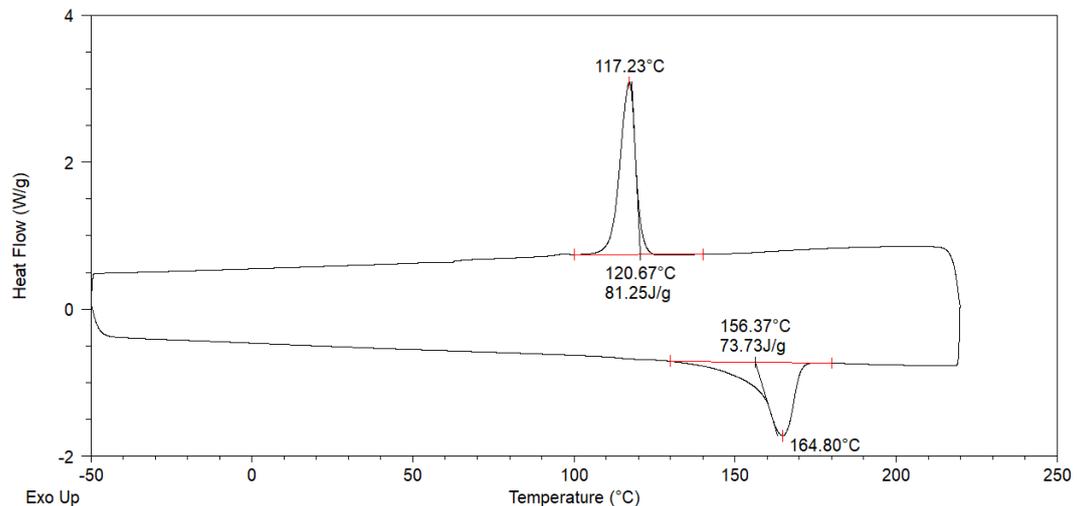


Figura 3.12: Curva DSC del compound PP COPO 12 + 3% Cloisite-20A + 3% PP-g-MA.

Nella Tabella 3.3. sono riportati tutti i valori ricavati dalle curve DSC sul materiale prodotto con estrusore bivite e i valori ottenuti dalle analisi condotte sul materiale prodotto con mini-estrusore per valutarne le differenze e farne un confronto. Per quanto riguarda il materiale contenente il talco, le temperature caratteristiche sono confrontabili. È possibile osservare invece una diminuzione della percentuale di cristallinità nel caso di lavorazione all'estrusore bivite. Anche per il materiale contenente carbonato di calcio le temperature caratteristiche sono confrontabili e la percentuale di cristallinità è leggermente minore dopo il bivite. Infine, il materiale contenente la Cloisite-20A mostra una diminuzione pari a circa 4 gradi della temperatura di cristallizzazione e un lieve aumento della percentuale di cristallinità se il compound è prodotto al bivite.

Tabella 3.3: Dati ricavati dalle curve DSC sui materiali prodotti con bivite e con mini-estrusore.

| Strumento | Carica | Percentuale (%) | T _m (°C) | T _{cr} (°C) | ΔH _m (J/g) | χ Cristallinità (%) |
|----------------|---------------------|-----------------|---------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| Bivite | Talco | 30 | 166,4 | 126,8 | 55,1 | 38,0 |
| Mini-estrusore | Talco | 30 | 166,6 | 126,0 | 59,1 | 40,8 |
| Bivite | Carbonato di calcio | 30 | 164,4 | 116,8 | 53,1 | 36,6 |
| Mini-estrusore | Carbonato di calcio | 30 | 164,0 | 115,9 | 53,9 | 37,2 |
| Bivite | Cloisite-20A | 3 | 164,8 | 117,2 | 73,7 | 36,7 |
| Mini-estrusore | Cloisite-20A | 3 | 164,6 | 121,3 | 70,9 | 35,3 |

TGA

Le analisi termogravimetriche sono state svolte sottoponendo i materiali ad una rampa di temperatura da 50 fino a 800°C, a 10°C/min, in aria. Questo tipo di analisi è servito in questa fase del progetto per verificare la quantità di riempitivo aggiunta nel materiale dopo la sua miscelazione all'interno dell'estrusore bivite. Infatti, dalle analisi TGA è possibile ottenere grafici che mettono in relazione la percentuale in peso con la temperatura. Per poter verificare se la perdita di peso osservabile nelle curve fosse dovuta solamente alla presenza del polimero o anche della carica stessa sono inoltre state analizzate le sole cariche. In questo modo è possibile capire se l'operazione di aggiunta del riempitivo sia stata svolta adeguatamente senza troppe perdite di materia prima.

Il compound contenente il 30% di talco, mostra una percentuale residua in peso pari a circa 29.8% a 450° C e si può osservare dalla curva relativa al solo talco IMIFABI HTP1 che alla stessa temperatura lo stesso si è decomposto perdendo una percentuale in peso pari a circa l'1% (Figura 3.13). La quantità reale di carica presente in questo compound è effettivamente quella che si voleva ottenere.

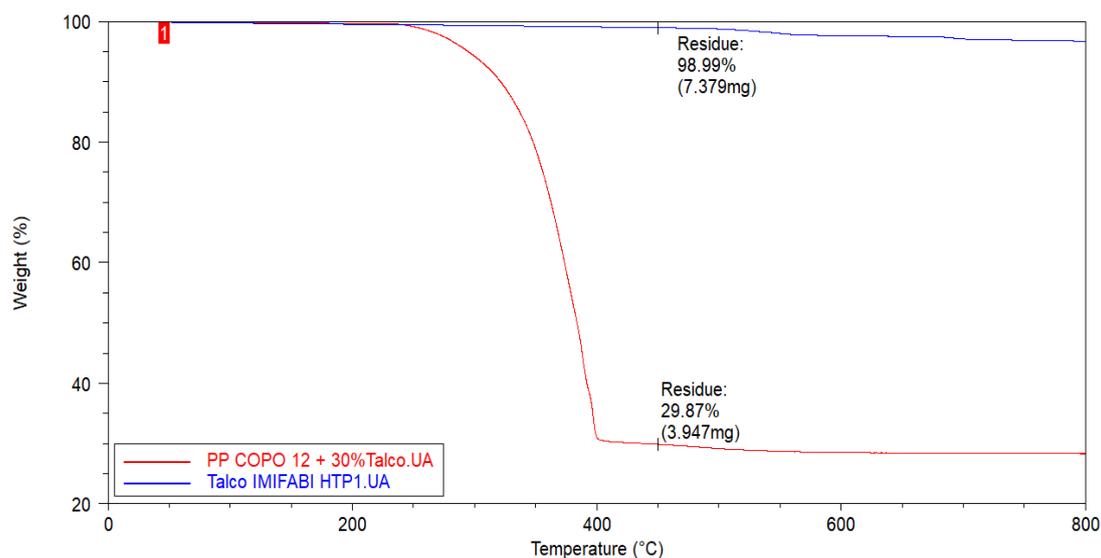


Figura 3.13: Curve TGA del compound contenente talco.

Nel compound contenente il 30% di carbonato di calcio invece è possibile osservare un residuo in peso pari a circa 27.9% a 450° C e una perdita pari a 1.3% per la sola carica Omyacarb 1TAV (Figura 3.14). Anche nel caso di questo compound la quantità reale di carica presente è circa pari al 30% come si desiderava. Il compound degrada termicamente in due step, in cui il secondo è dovuto alla decomposizione del carbonato di calcio in ossido di calcio e anidride carbonica.

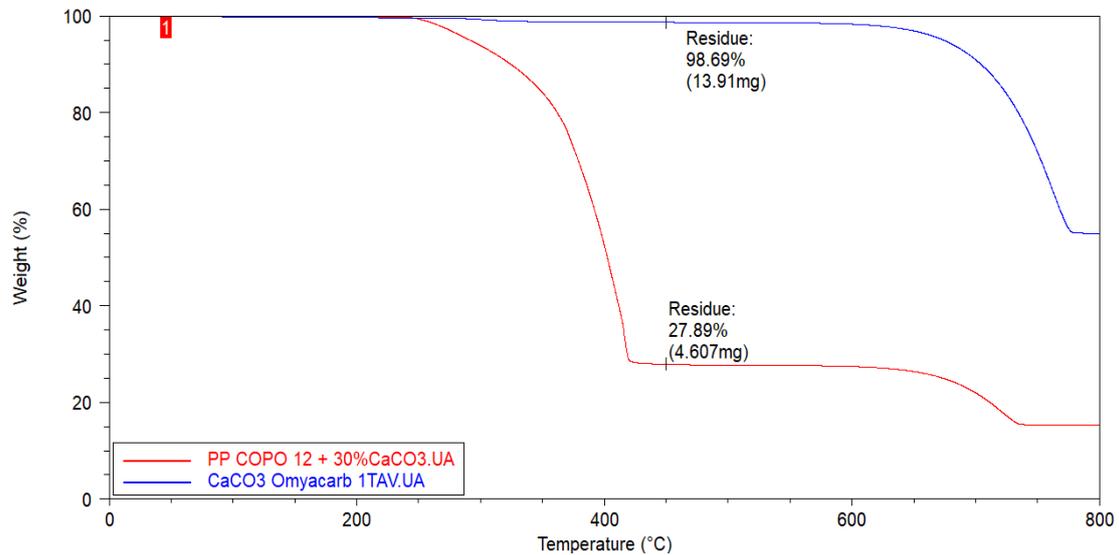


Figura 3.14: Curve TGA del compound contenente carbonato di calcio.

Infine, per quanto riguarda il compound contenente la nano-carica è possibile osservare che la Cloisite-20A si decompone in più step di degradazione con un residuo in peso a 500° C pari a circa 72.7% mentre il compound presenta un residuo in peso di circa 1.6% (Figura 3.15). Considerando quindi che quasi il 30% in peso di Cloisite-20A lascia il materiale a 500° C, è possibile affermare che anche in quest'ultimo caso la quantità reale di carica rispetta il valore teorico previsto.

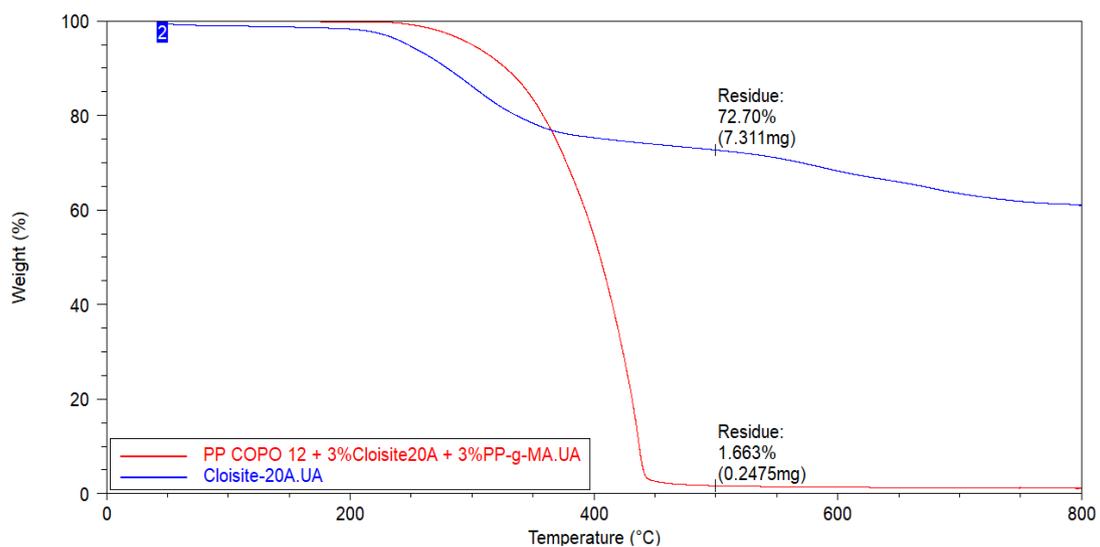


Figura 3.15: Curve TGA del compound contenente la nano-carica e il compatibilizzante.

In Figura 3.16 vengono riportate tutte le curve ottenute tramite TGA del PP COPO 12 e dei tre compound scelti per la stampa 3D. È possibile osservare che l'aggiunta delle cariche è in grado di fare aumentare la temperatura di degradazione del solo PP.

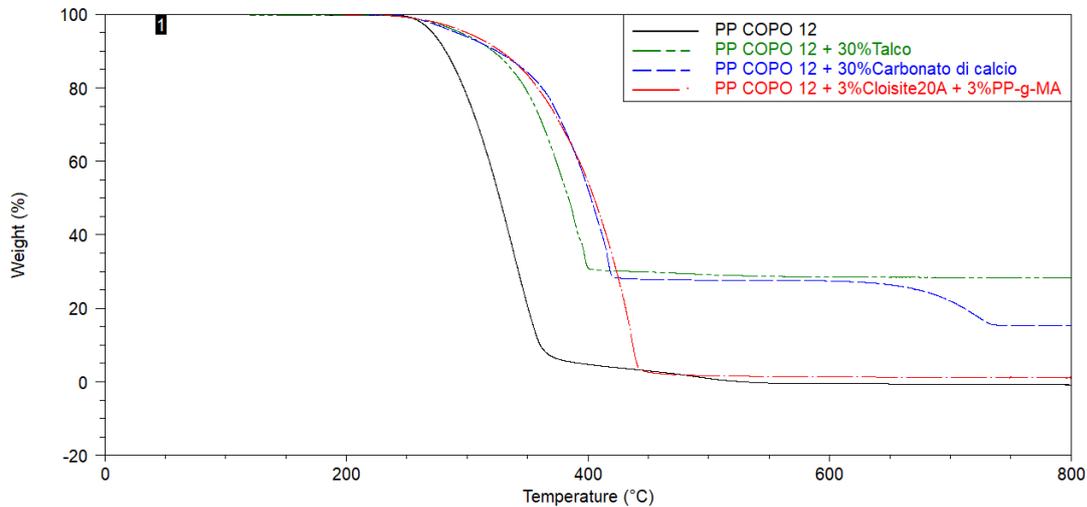


Figura 3.16: Curve TGA dei tre compound e del PP COPO 12.

Analisi reologiche

Sono state riprodotte anche le analisi al reometro rotazionale per verificare che durante la lavorazione all'interno dell'estrusore bivate non sia stato modificato il comportamento viscoso del materiale. Nelle Figure 3.17, 3.18 e 3.19 vengono riportate le curve del campione di materiale realizzato con mini-estrusore e del campione di quello prodotto con estrusore bivate. Le prove di verifica sono state effettuate solamente a 260° C poiché, dalle analisi precedenti, è risultato evidente che il comportamento non-newtoniano necessario per il processo FDM si osserva meglio a tale temperatura.

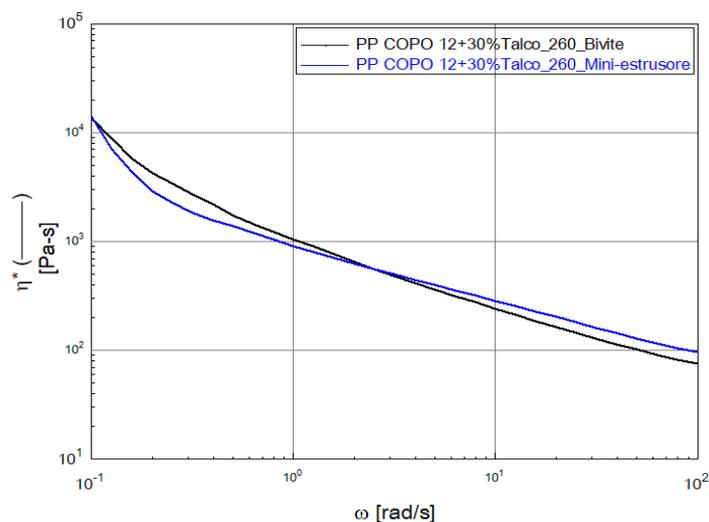


Figura 3.17: Confronto tra le curve reologiche del compound contenente talco prodotto con estrusore bivate e prodotto con mini-estrusore.

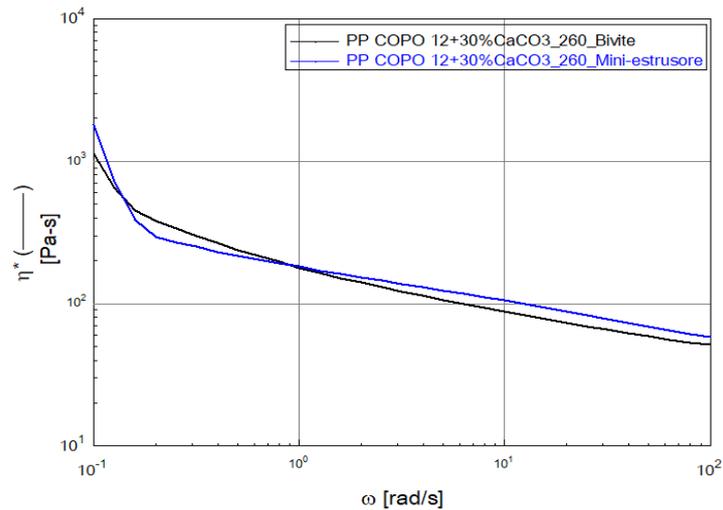


Figura 3.18: Confronto tra le curve reologiche del compound contenente carbonato di calcio prodotto con estrusore bivite e prodotto con mini-estrusore.

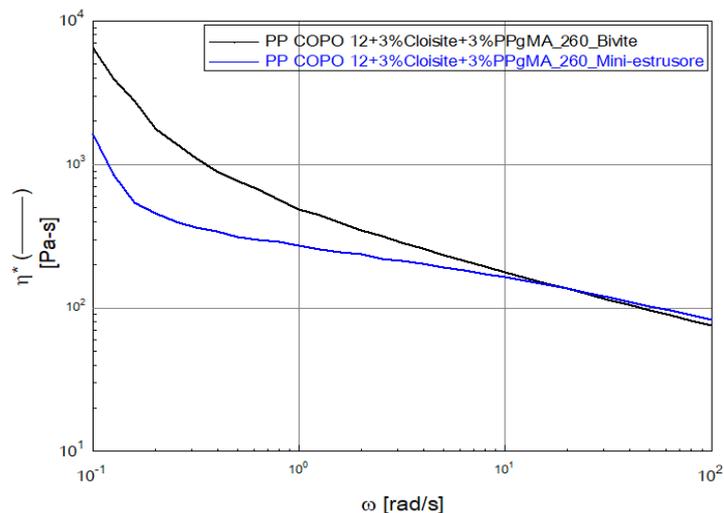


Figura 3.19: Confronto tra le curve reologiche del compound contenente Cloisite-20A prodotto con estrusore bivite e prodotto con mini-estrusore.

Le analisi sui compound contenenti talco e carbonato di calcio e prodotti con estrusore bivite sono molto simili alle analisi effettuate sui campioni prodotti con mini-estrusore. Il comportamento del materiale con al suo interno la Cloisite-20A, invece, è abbastanza diverso nei due casi: la viscosità a basse frequenze raggiunta dopo la lavorazione al bivite è molto più elevata rispetto al caso in cui il materiale viene lavorato con mini-estrusore. Uno *shear thinning* pronunciato è però indice di una buona dispersione della nano-carica all'interno del polimero. [12] Il diverso comportamento è quindi dovuto ad una migliore miscelazione all'interno dell'estrusore bivite rispetto al mini-estrusore.

3.3. *Ottimizzazione dei parametri di processo*

Considerato che non si conoscono con precisione i parametri ideali per ottenere un oggetto in PP tramite FDM con una buona qualità di stampa, è stato dedicato parecchio tempo alle fasi di ottimizzazione dei parametri nei seguenti due processi: la filatura a partire dai pellets utilizzando l'estrusore 3Devo, descritto nella sezione 2.2.4. e la stampa 3D di un provino per la prova di trazione e di un oggetto di piccole dimensioni utilizzando la stampante Roboze One descritta nel paragrafo 2.2.5.

3.3.1. Filatura

L'obiettivo dell'operazione di filatura è produrre un filamento adatto al processo FDM. La stampa 3D è un processo continuo che non può subire interruzioni dovute per esempio ad una irregolarità nel filamento. Infatti, se il filamento dovesse avere temporaneamente un diametro più grande rispetto a quello previsto, potrebbe bloccarsi prima di raggiungere l'ugello e causerebbe così l'interruzione dell'intero processo di stampa. Un filamento adatto a FDM deve avere le seguenti caratteristiche:

- Diametro costante pari a 1,75 mm;
- Forma circolare;
- Superficie liscia con una bassa rugosità.

Non conoscendo i parametri migliori per ottenere il filamento desiderato, si è proceduto alla sua realizzazione attraverso una serie di step che hanno coinvolto la modifica dei tre principali parametri dell'estrusore di filamento: temperatura delle quattro zone del cilindro, velocità della vite e percentuale di funzionamento di raffreddamento delle ventole. Per quanto riguarda la velocità dei rulli che tirano il filamento, è stato deciso di impostare la regolazione automatica che fa variare la velocità in base al valore del diametro registrato dal sensore laser. La fase di ottimizzazione dei parametri per la produzione del filo è partita, per ogni materiale, dalla scelta della temperatura a cui fondere e lavorare il compound ed è poi proseguita modificando i restanti parametri per ottenere le caratteristiche richieste. La descrizione della scelta dei parametri migliori viene fatta separatamente per ogni materiale.

Per ogni tipologia di filo, è stato deciso di impostare come prima temperatura quella impostata nell'estrusore bivate per la produzione del compound. In generale però una temperatura troppo bassa potrebbe portare ad una viscosità del materiale in uscita dall'ugello troppo alta, con il rischio che il filo non possa essere tirato adeguatamente per raggiungere il diametro desiderato. D'altra parte, una temperatura troppo alta potrebbe provocare una viscosità troppo bassa e un'uscita incontrollata di materiale dall'ugello, che potrebbe essere ancora troppo fuso e subire una solidificazione non omogenea.

La temperatura a cui riscaldare il materiale è correlata alla velocità con cui ruota la vite: se il materiale in uscita dall'ugello non possedesse la corretta viscosità per poter fluire facilmente e raggiungere il diametro desiderato potrebbe essere necessario aumentare gli rpm della vite. Tuttavia, non essendo immediata la regolazione stessa della velocità della vite, per ogni filo prodotto è stata impostata a 2 rpm e gradualmente aumentata. Questo è stato fatto poiché si è osservato che una velocità elevata provoca una quantità eccessiva di materiale in uscita dall'ugello e non permette alcun controllo del diametro del filo e del suo aspetto.

Le ventole adibite al raffreddamento invece possono essere impostate a un valore percentuale compreso tra 0 e 100% e la loro maggior influenza sul filamento implica il cambiamento della sua forma. Infatti, è importante verificare la corretta posizione delle ventole per consentire al filo di solidificarsi nella parte più in alto dello strumento. È stato osservato che se le ventole flussano aria verso una direzione posta più in basso rispetto al punto ideale, il filamento che si ricava è caratterizzato da una forma ondulata. È stato inoltre utilizzato, per ogni filamento, il diffusore appositamente progettato per consentire un raffreddamento uniforme lungo tutta la circonferenza del filo ed evitare che il filamento risulti ovale. Una foto esemplificativa dello step di produzione del filo è riportata in Figura 3.20.



Figura 3.20: Sezione frontale dove fuoriesce il filamento dell'estrusore 3Devo.

In generale, comunque, la produzione dei fili è stata effettuata modificando i parametri e osservando i risultati, fermando le modifiche nel momento in cui il filamento raggiungeva un diametro costante, lineare senza ondulazioni e il più possibile liscio.

Compound PP COPO 12 + 30% Talco

FILO 1 I parametri caratteristici del primo filo a base talco sono riportati in Tabella 3.4. Per ognuna delle tabelle relative all'ottimizzazione dei parametri sono stati riportati i valori di:

- Velocità della vite in rpm – v;
- Percentuale di funzionamento del raffreddamento delle ventole – Fan;
- Temperature dei quattro tratti riscaldati a ridosso delle viti – T4, T3, T2 e T1: T4 rappresenta il primo tratto verso la tramoggia e T1 rappresenta l'ultimo tratto percorso dal materiale prima che fuoriesca dall'ugello.

Tabella 3.4: Parametri di processo filatura del filo 1.

| v (rpm) | Fan (%) | T4 (°C) | T3 (°C) | T2 (°C) | T1 (°C) |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 3,5 | 40 | 190 | 185 | 185 | 185 |

Per arrivare ad impostare tali valori, si è deciso di impostare inizialmente come temperatura più alta 190° C (tratto T4) e di partire dalla velocità della vite minima. Successivamente è stata aumentata finché la quantità di materiale uscente dall'ugello fosse adeguata. Per la determinazione della percentuale di funzionamento delle ventole è stato osservato direttamente il filo: impostando il parametro a 50% si osservava una forma ovale, mentre abbassandolo a 40% si è riuscita ad ottenere una forma più circolare.

Il filo prodotto in questo modo è stato tuttavia scartato poiché non rispettava i requisiti relativi al diametro che deve essere il più costante possibile.

FILLO 2 Per migliorare la finitura superficiale del filo è stata aumentata la temperatura di ogni tratto. I parametri relativi al secondo filo contenente talco sono riportati in Tabella 3.5. Nonostante la temperatura alla quale il filo fuoriesce dall'ugello è maggiore, è stato osservato che una percentuale di funzionamento delle ventole impostata al 40% risulta adatta per ottenere un filo adeguato. Infatti, con Fan più elevato il sensore laser rilevava ampie variazioni nel diametro.

Tabella 3.5: Parametri di processo filatura del filo 2.

| v (rpm) | Fan (%) | T4 (°C) | T3 (°C) | T2 (°C) | T1 (°C) |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 3 | 40 | 200 | 195 | 195 | 190 |

Il filo realizzato con questi parametri non è stato scelto a causa del fatto che il diametro varia molto, anche in tratti brevi, e la forma è spesso ovale, nonostante mostrasse una superficie liscia al tatto. Infatti, dopo una misurazione utilizzando un calibro elettronico, è risultato che il diametro mostrava variazioni lungo il filo anche di 0,2 mm ed è stata rilevata una differenza nelle due direzioni perpendicolari della sezione fino 0,1 mm (ovale).

FILLO 3 Nonostante aumentare la temperatura comporti una regolazione più complicata dei parametri per stabilizzare il filamento, è stato deciso di portare la temperatura del tratto 4 a 210° C e quella del tratto 1 a 200° C. I parametri scelti per questo tipo di filo sono riportati in Tabella 3.6. Siccome non ci sono variazioni nella percentuale di funzionamento delle ventole (impostata sempre a 40%) nei tre casi a diverse temperature, è possibile affermare che il compound contenente talco è facilmente filabile indipendentemente da questo aspetto. Infatti, è possibile ricordare come questo materiale presentasse la curva reologica più adatta al processo FDM. È possibile, inoltre, osservare che la velocità della vite è stata impostata ad un valore più elevato rispetto agli altri casi, poiché con velocità più basse non era possibile raggiungere il valore di diametro richiesto.

Tabella 3.6: Parametri di processo filatura del filo 3.

| v (rpm) | Fan (%) | T4 (°C) | T3 (°C) | T2 (°C) | T1 (°C) |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 4,5 | 40 | 210 | 205 | 205 | 200 |

Il filo realizzato con questi parametri verrà utilizzato per la stampa 3D, poiché è risultato essere il più preciso in termini di diametro e di finitura superficiale. Misurando su un tratto lungo 3 m ogni 20 cm il diametro del filo nelle due direzioni perpendicolari, è stata rilevata una variazione massima di $\pm 0,1$ mm lungo il filo e valori medi pari a 1,74 mm nella direzione parallela e 1,76 mm nella direzione perpendicolare. Il filo così realizzato ha mostrato una differenza nelle due direzioni perpendicolari lungo la sezione di massimo 0,05 mm.

In Figura 3.21 si può osservare come risulta il filo prodotto con i parametri riportati in Tabella 3.6 per il filo 3.



Figura 3.21: Filamento prodotto con il compound contenente talco (FILO 3).

Le immagini ricavate al SEM del filo 3 (Figura 3.22) mostrano una morfologia interna caratterizzata sia da buona dispersione sia da buona distribuzione della carica nella matrice polimerica.

Dalla Figura 3.23 è possibile osservare ad un maggior ingrandimento la superficie interna del filo. Si può osservare la struttura lamellare del talco con dimensioni che vanno da circa $1,5 \mu\text{m}$ a circa $9 \mu\text{m}$, com'era anche riportato sulla scheda tecnica. Nell'immagine SEM riportata in Figura 3.23 è possibile anche identificare sia dei vuoti con forma circolare sia parti più chiare con la medesima forma che hanno dimensioni di circa $1 \mu\text{m}$: si tratta delle sfere di PE presenti all'interno del copolimero utilizzato come matrice (PP COPO 12), i vuoti rappresentano i punti dove c'erano le sfere che dopo frattura sono rimaste sull'altra parte.

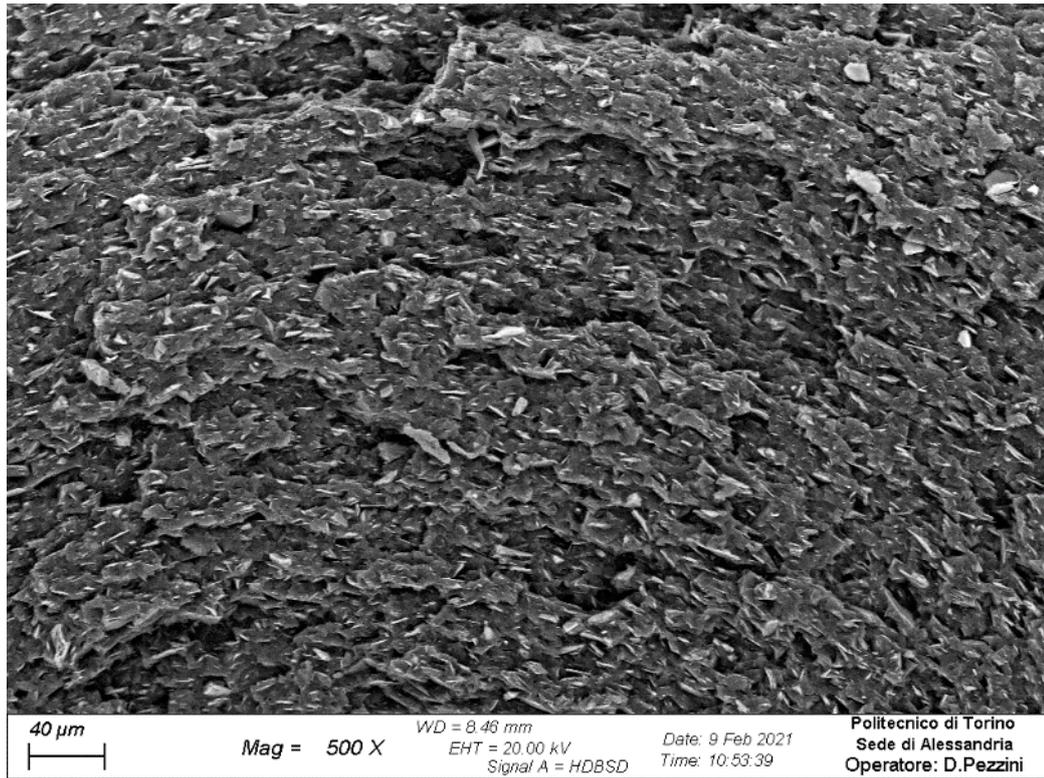


Figura 3.22: Immagine SEM del filo contenente talco.

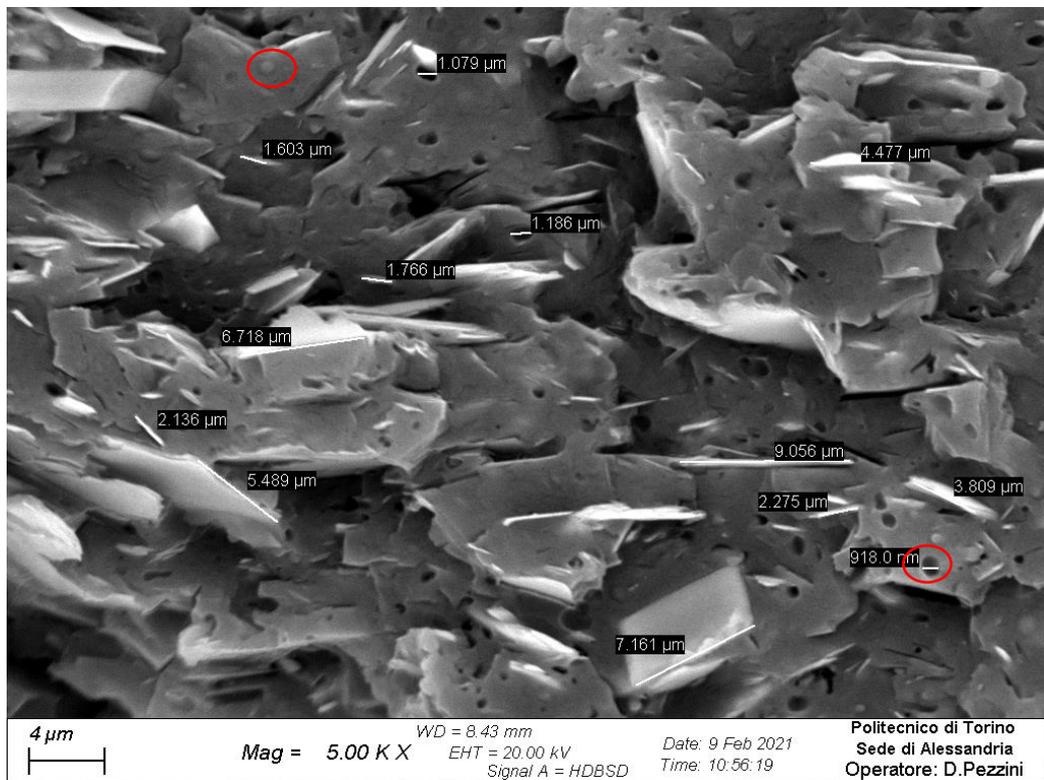


Figura 3.23: Immagine SEM del filo contenente talco; in rosso vengono evidenziate le sfere in PE e i vuoti relativi che sono presenti a causa della natura di copolimero della matrice.

È possibile affermare che il processo di filatura non sia semplice e che in certi momenti sia capitato che il filo non rispettasse esattamente le caratteristiche richieste: ci sono infatti dei tratti dove il filo è molto più grande o molto più piccolo del diametro di 1,75 mm necessario. Tutte le parti che non rispettino i requisiti verranno tolte prima di procedere con la stampa, per evitare eventuali intasamenti dell'ugello o difetti nella parte stampata.

Compound PP COPO 12 + 30% Carbonato di calcio

FILO 1 I parametri caratteristici del primo filo con carbonato di calcio sono riportati in Tabella 3.7. Come per il compound contenente talco, è stato deciso di seguire lo stesso procedimento, partendo dalla temperatura che è stata scelta per la sua realizzazione all'estrusore bivate. La percentuale di funzionamento delle ventole è stata impostata a 60%, dopo aver osservato che a valori più bassi si avevano variazioni importanti nel diametro, anche pari a 0,6 mm ad ogni rilevamento da parte del sensore.

Tabella 3.7: Parametri di processo filatura del filo 1.

| v (rpm) | Fan (%) | T4 (°C) | T3 (°C) | T2 (°C) | T1 (°C) |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 4 | 60 | 190 | 185 | 185 | 185 |

Il filo ottenuto con questi parametri risulta circolare, ma dalle misurazioni effettuate per 3 m ogni 20 cm è evidente che il diametro non sia costante, poiché in alcuni tratti raggiunge valori anche fino a 1,9 mm.

FILO 2 Così come per il primo materiale, è stato deciso di aumentare ulteriormente la temperatura per provare ad ottenere un filo con una finitura superficiale più liscia. I parametri impostati per la realizzazione di questo filo sono riportati in Tabella 3.8. In questo caso le modifiche seguono quanto ci si aspetterebbe teoricamente: infatti, ad una temperatura più alta è stata associata una percentuale di funzionamento delle ventole più elevata per consentire una solidificazione più rapida e una velocità della vite più bassa.

Tabella 3.8: Parametri di processo filatura del filo 2.

| v (rpm) | Fan (%) | T4 (°C) | T3 (°C) | T2 (°C) | T1 (°C) |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 3,5 | 70 | 200 | 195 | 195 | 190 |

Su un tratto lungo 3 m, prendendo due punti perpendicolari tra di loro ogni 20 cm, le misure medie sono di 1,73 mm in una direzione e 1,73 mm nella direzione perpendicolare e il filo è caratterizzato da una variazione massima dal valore di 1,75 mm di $\pm 0,1$ mm.

FILO 3 Per la realizzazione del filo 3 è stata ulteriormente aumentata la temperatura, aumentato il valore dei fan siccome il filo è molto instabile a causa della bassa viscosità e non segue un'andatura verticale ed è stata diminuita la velocità della vite (Tabella 3.9). È stato impostato un valore per le ventole pari a 80% poiché il filamento altrimenti

risultava rugoso, nonostante questo problema non si sia stato del tutto risolto ed è il motivo per cui questi parametri per il compound con carbonato di calcio sono stati scartati.

Tabella 3.9: Parametri di processo filatura del filo 3.

| v (rpm) | Fan (%) | T4 (°C) | T3 (°C) | T2 (°C) | T1 (°C) |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 3 | 80 | 210 | 205 | 205 | 200 |

Il filo 2 prodotto con i parametri riportati in Tabella 3.8 è stato scelto come il filo da utilizzare per la stampa (Figura 3.24).



Figura 3.24: Filamento prodotto con il compound contenente carbonato di calcio (FILO 2).

Le analisi SEM sono state effettuate anche per questo filo. In Figura 3.25 è possibile osservare buona distribuzione e buona dispersione del carbonato di calcio all'interno della matrice polimerica.

In Figura 3.26 è riportato un ingrandimento 5000x della stessa e si può osservare la forma di parallelepipedo con fattore di forma tendente a 1 tipica del carbonato di calcio, molto diversa rispetto alla struttura lamellare del talco. Sono state riportate alcune dimensioni caratteristiche che vanno da circa 1,5 μm a 5 μm . Come ci si poteva aspettare, anche all'interno di questo filo sono state riscontrate le sfere di PE e i vuoti, dovuti alla natura del copolimero usato come matrice.

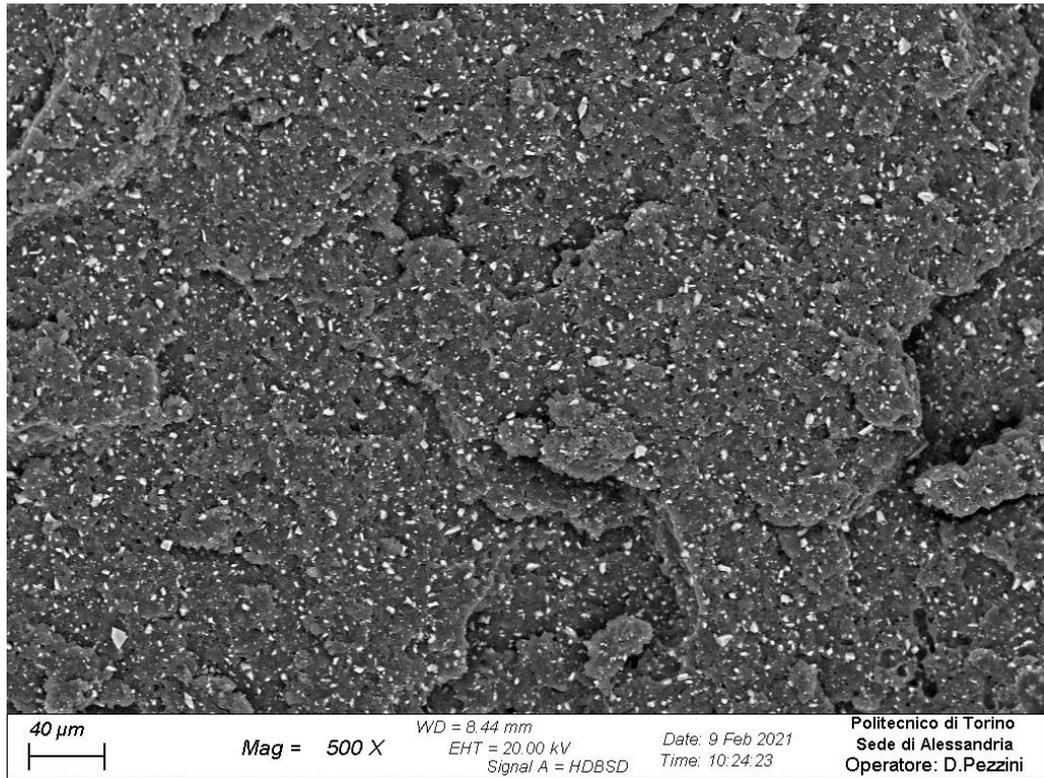


Figura 3.25: Immagine SEM del filo contenente carbonato di calcio.

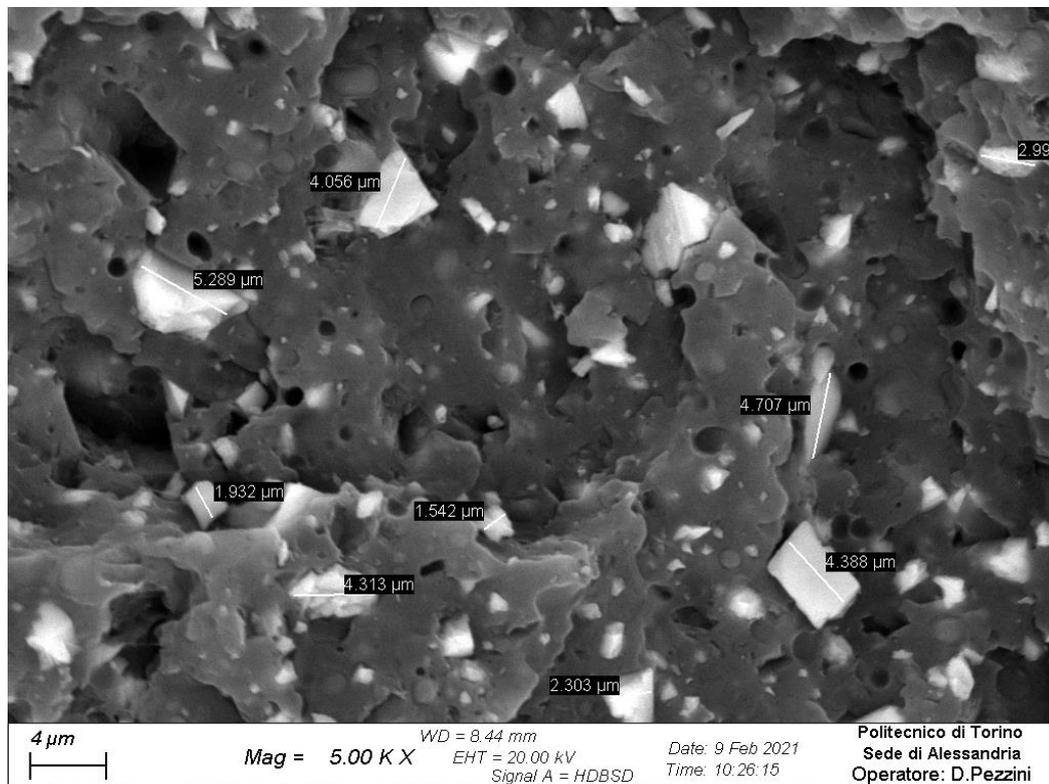


Figura 3.26: Immagine SEM del filo contenente carbonato di calcio.

Compound PP COPO 12 + 3% Cloisite-20A

FILO 1 I parametri caratteristici del primo filo con Cloisite-20A sono riportati in Tabella 3.10. Il procedimento seguito parte sempre da impostare inizialmente la temperatura dei quattro tratti pari a 190-185-185-185° C, siccome la temperatura di produzione del compound è stata impostata a 190° C all'estrusore bivate. Filare questo materiale ha richiesto più prove rispetto agli altri due, dato che è stato difficile controllare la rugosità del filamento. Si suppone che questo sia dovuto alla tipologia di carica che, dopo il raffreddamento e la solidificazione all'interno della vite, causa un accumulo che viene poi trasportato dal nuovo filamento una volta riscaldato di nuovo la camera. Tuttavia, verranno solo riportate le informazioni dei fili considerati accettabili per poter aver un miglior termine di paragone con gli altri due materiali.

Tabella 3.10: Parametri di processo filatura del filo 1.

| v (rpm) | Fan (%) | T4 (°C) | T3 (°C) | T2 (°C) | T1 (°C) |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 3,5 | 20 | 190 | 185 | 185 | 185 |

Il filo prodotto con questi parametri è stato scartato poiché, dalle misurazioni svolte come sugli altri fili, è risultato avere pochi brevi tratti in cui il diametro manteneva un valore di $1,75 \pm 0,1$ mm. Nonostante il sensore laser ha mostrato valori che rientrassero in un intervallo di $\pm 0,05$ mm per un paio di minuti, la misurazione del filo ha riportato una forma ovale con differenza tra le due direzioni perpendicolari anche oltre 0,1 mm.

FILO 2 La temperatura dei quattro tratti è stata aumentata per cercare di controllare il diametro del filamento e la sua rugosità. I nuovi parametri impostati sono riportati in Tabella 3.11. La percentuale di funzionamento delle ventole è stata aumentata per consentire una più rapida solidificazione del filamento, ma la velocità della vite ha dovuto subire un aumento rispetto al caso precedente poiché con valori più bassi non era possibile raggiungere il diametro desiderato.

Tabella 3.11: Parametri di processo filatura del filo 2.

| v (rpm) | Fan (%) | T4 (°C) | T3 (°C) | T2 (°C) | T1 (°C) |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 4 | 30 | 200 | 195 | 195 | 190 |

Il filamento è risultato essere circolare e liscio. Il sensore laser ha mostrato valori del diametro in un range compreso tra $\pm 0,1$ mm per circa 4 minuti e le misurazioni hanno determinato la forma circolare del filamento, con alcuni tratti dove le due direzioni perpendicolari erano uguali.

FILO 3 Per il filo prodotto con le temperature più alte, la velocità della vite è stata leggermente diminuita siccome la viscosità era bassa mentre non è stato necessario aumentare la percentuale di funzionamento delle ventole. I parametri sono riportati in Tabella 3.12.

Tabella 3.12: Parametri di processo filatura del filo 3.

| v (rpm) | Fan (%) | T4 (°C) | T3 (°C) | T2 (°C) | T1 (°C) |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 3,5 | 30 | 210 | 205 | 205 | 200 |

Il filo così prodotto però è stato scartato poiché non mostrava un diametro costante.

Il filo 2 prodotto con i parametri elencati in Tabella 3.11 è stato scelto come materia prima idonea alla stampa 3D. Un dettaglio del filamento avvolto sulla bobina è riportato in Figura 3.27. In questo caso il materiale è uniformemente caratterizzato da punti bianchi nella parte più interna, che potrebbero essere sia dovuti all'ossido di calcio la cui presenza è segnalata nel PP-g-MA sia dovuti ad un fenomeno di solidificazione e cristallizzazione che negli altri fili non si nota a causa del loro colore bianco.



Figura 3.27: Filamento prodotto con il compound contenente cloisite-20A (FILO 2).

In Figura 3.28 è riportata un'immagine ricavata dal SEM ad un ingrandimento pari a 5000x. È possibile osservare solamente le sfere di PE e i vuoti caratteristici del copolimero, ma non si osserva nessuna carica. Questo potrebbe voler dire che la nano-carica sia ben distribuita e che, grazie anche all'aggiunta di un compatibilizzante, non sono rimasti all'interno del filo degli aggregati micrometrici. Riportando l'ingrandimento a 25000x in Figura 3.29 si iniziano ad osservare degli elementi con forma lamellare che potrebbe essere la Cloisite-20A e che, sottoposti ad analisi EDS, hanno riportato la presenza di alluminio e silicio, che sono presenti appunto nella bentonite.

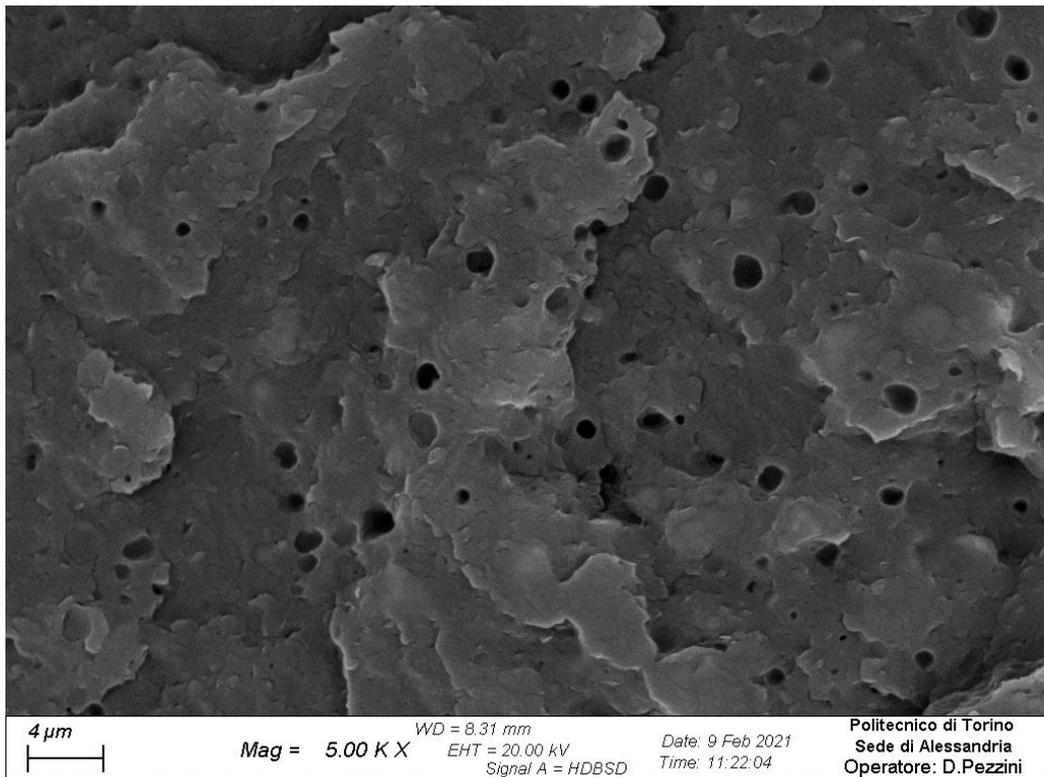


Figura 3.28: Immagine SEM del filo contenente Cloisite-20A.

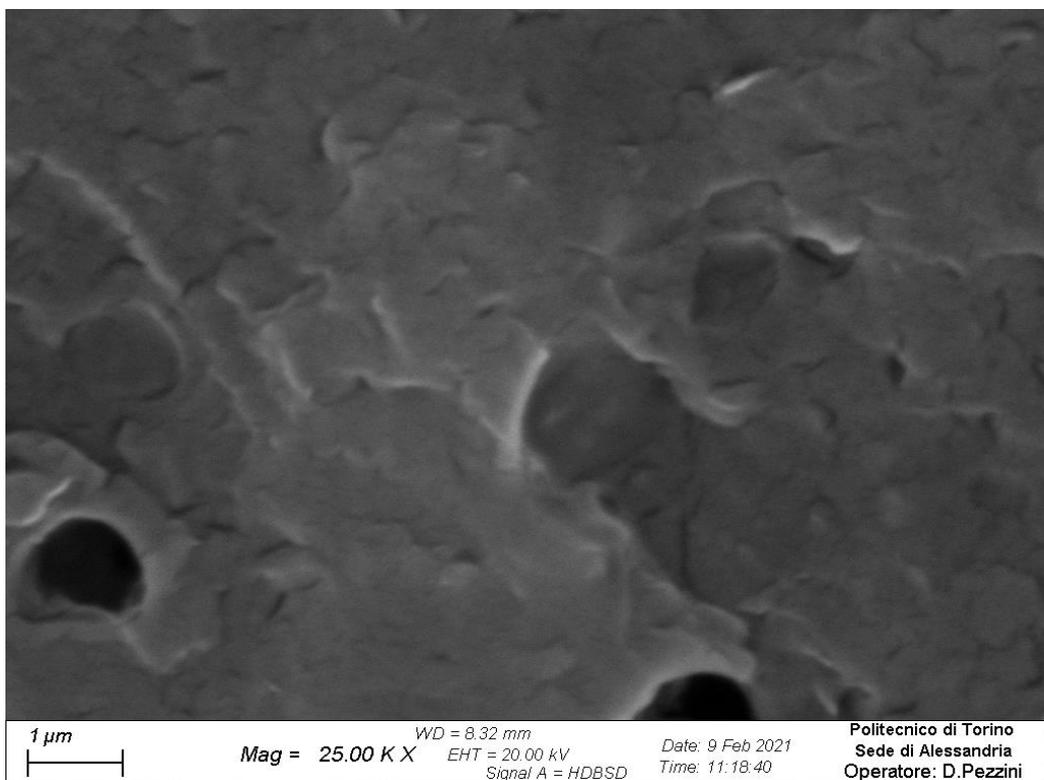


Figura 3.29: Immagine SEM del filo contenente Cloisite-20A.

In Tabella 3.13 vengono riportati gli elementi trovati con le rispettive frazioni in peso nei due punti selezionati nella Figura 3.30.

Tabella 3.13: Frazioni in peso degli elementi nei punti 3 e 4.

| | Spettro 3 | Spettro 4 |
|-----------------|------------------|------------------|
| Elemento | Wt% | Wt% |
| C | 90 | 93,6 |
| O | 7,5 | 4,0 |
| Al | 1,7 | 1,4 |
| Si | 0,8 | 0,9 |

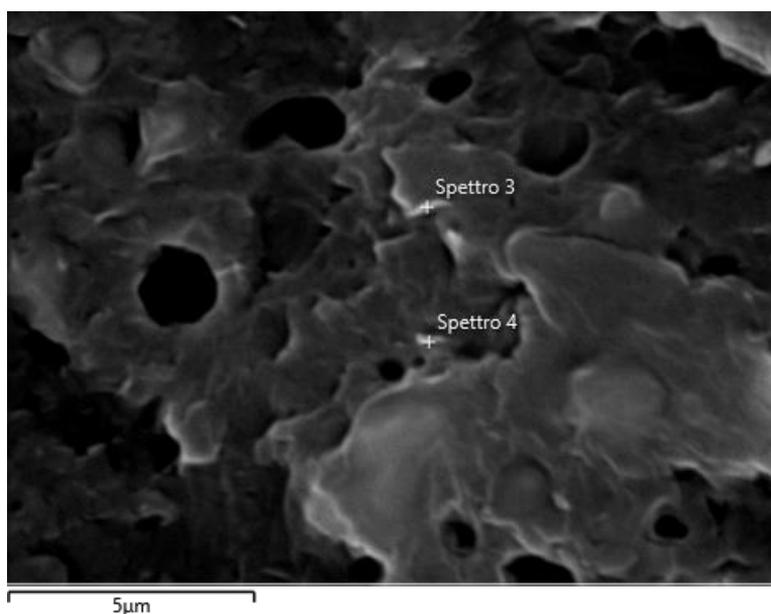


Figura 3.30: Immagine SEM del filo contenente Cloisite-20A.

Per determinare infine la distribuzione e dispersione della carica in una immagine in cui la carica non si vede, viene effettuata una mappatura dell'intera foto (Figura 3.31) e vengono riportati in Tabella 3.14 gli elementi presenti. Le mappature relative alla presenza di alluminio e di silicio sono riportate in Figura 3.32.

Tabella 3.14: Frazioni in peso degli elementi nell'immagine riportata in Figura 3.31.

| Elemento | Wt% |
|-----------------|------------|
| C | 98 |
| Al | 1,4 |
| Si | 0,6 |

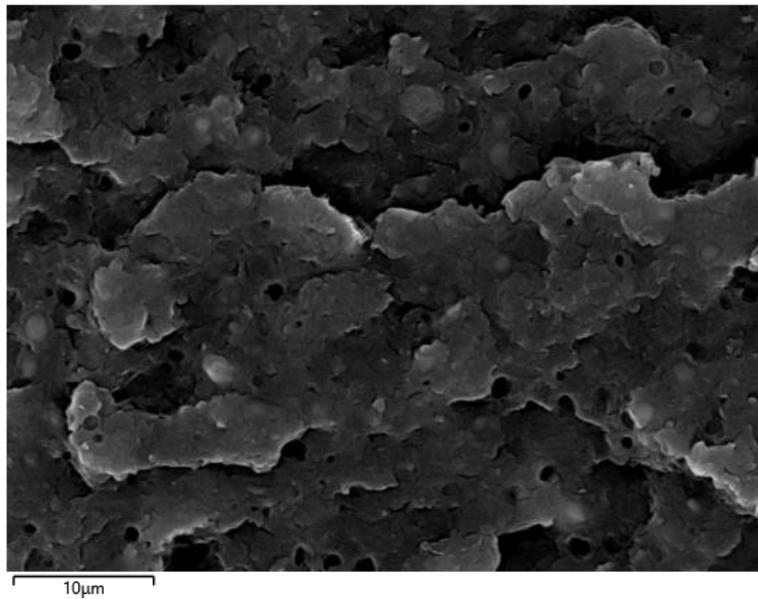


Figura 3.31: Immagine SEM del filo contenente Cloisite-20A presa per analizzare la composizione chimica.

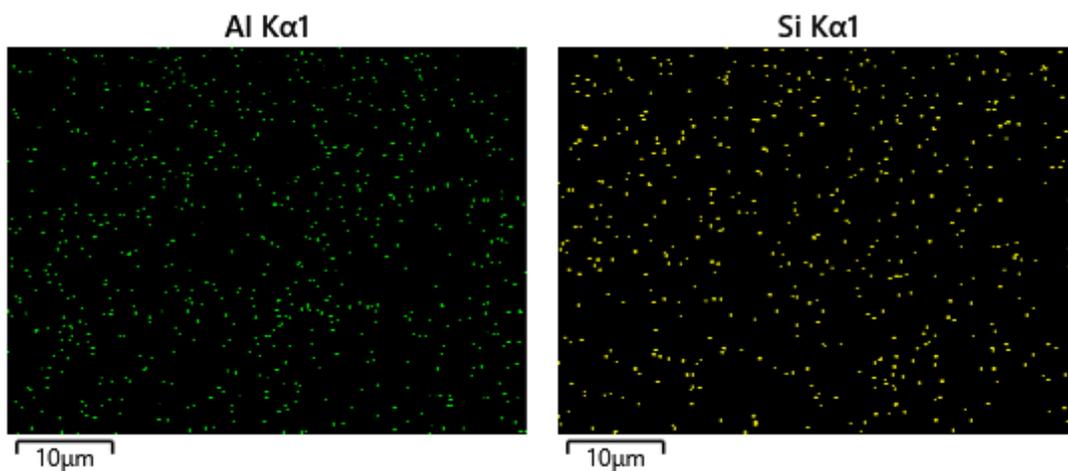


Figura 3.32: Mappature di alluminio e silicio dell'immagine riportata in Figura 3.31.

3.3.2. Stampa 3D

Come per la filatura, è stata dedicata parecchia attenzione alla scelta dei parametri nel processo FDM. Anche in questo caso sono stati fatti diversi tentativi per capire quali fossero i migliori parametri da impostare per ottenere oggetti di buona qualità. I parametri sono stati scelti dopo l'osservazione dei manufatti stampati valutando il rispetto delle tolleranze geometriche, la capacità di riprodurre i dettagli, la presenza di distorsioni e di difetti non previsti nel disegno CAD.

Il processo di stampa ha portato alla produzione di due oggetti: un provino ISO-527A-5A per testare successivamente le proprietà meccaniche dei materiali appena realizzati e un oggetto di ridotte dimensioni che fosse caratterizzato da superfici sporgenti a cui applicare i supporti e superfici circolari per osservare la precisione del processo FDM; a tale scopo è stato scelto di disegnare, tramite l'ausilio del software Solidworks 2020, un razzo di piccole dimensioni.

Il provino ISO-527A-5A è stato posizionato per ogni materiale in direzione orizzontale come riportato in Figura 3.33. È stato previsto di inserire il raft (visibile meglio in Figura 3.34), cioè una sorta di tappetino che migliora l'adesione del pezzo al piatto di stampa ed evita che si possano formare dei difetti quando l'oggetto viene rimosso. In questo tipo di configurazione non è necessario inserire i supporti poiché non ci sono parti sporgenti.

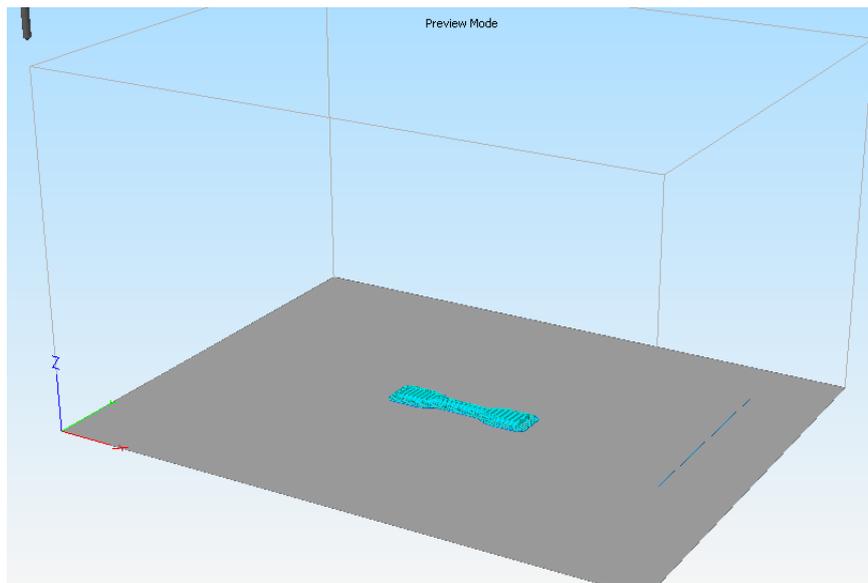


Figura 3.33: Vista del provino in posizione orizzontale nell'anteprima di stampa.

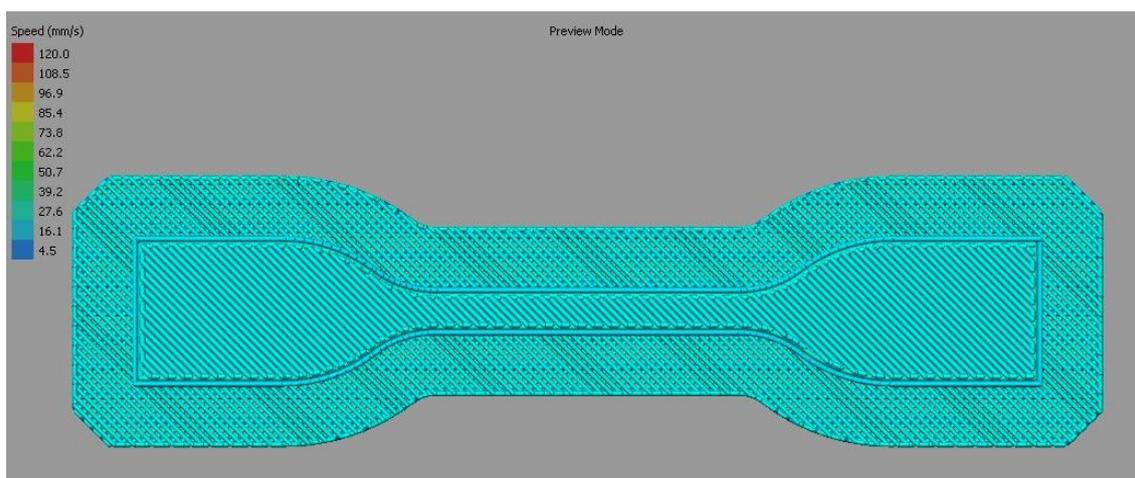


Figura 3.34: Vista dall'alto del provino: si può osservare l'orientazione interna di $\pm 45^\circ$ e il raft.

Il razzo invece è stato posizionato come in Figura 3.35. Anche in questo caso è stato previsto l'inserimento del raft, ma anche dei supporti per consentire alle alette di venire costruite in maniera più precisa. I supporti sono serviti anche ad evitare le distorsioni che altrimenti si osserverebbero in un oggetto di questo tipo.

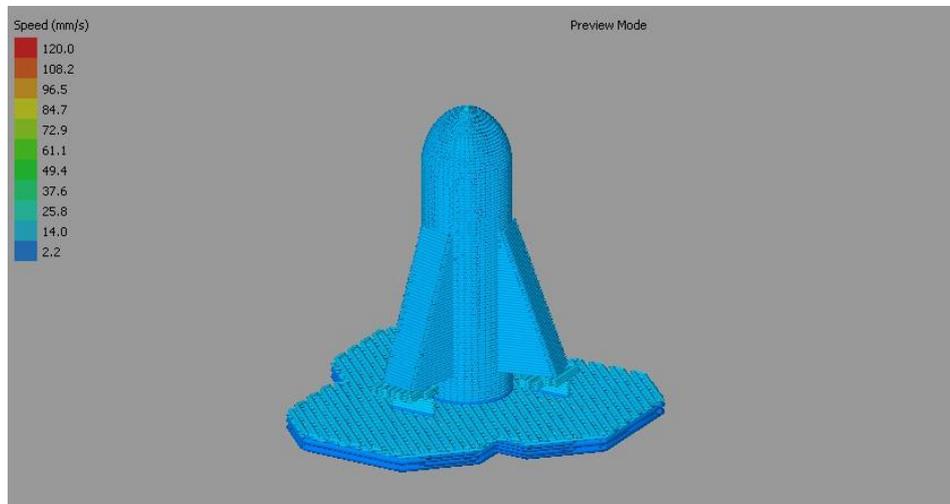


Figura 3.35: Vista del razzo e del raft nell'anteprima di stampa.

Per la produzione di tutti gli oggetti è stato utilizzato una apposita superficie in PP che è stata attaccata tramite l'ausilio di un adesivo alla piattaforma di stampa metallica. È stato deciso di utilizzare questo tipo di piatto di stampa per aumentare l'adesione del pezzo ed evitare distorsioni dovute al ritiro durante il raffreddamento del filamento appena depositato. È stata fatta una prova per verificare fino a quale temperatura resistesse la parte adesiva sottostante la superficie in PP: a 100° C la colla inizia a degradarsi e la superficie inizia a staccarsi. Per questo motivo le temperature del piatto di stampa sono state mantenute sempre sotto ai 90° C.

In Tabella 3.15 vengono elencati i parametri che sono stati mantenuti uguali per ogni stampa. Il diametro dell'ugello utilizzato è pari a 0,4 mm ed è stata impostata un'ampiezza di estrusione di 0,48 mm. Il parametro chiamato *Top/Bottom Solid Layers* si riferisce al numero di strati che costituiscono la base e la cima dell'oggetto: servono essenzialmente a migliorare la finitura dell'oggetto nei primi strati depositati e negli ultimi, che sono caratterizzati sempre da un riempimento del 100%, indipendentemente dal riempimento scelto per la restante parte dell'oggetto. L'orientamento degli strati è stato impostato a $\pm 45^\circ$, ciò significa che ogni strato viene depositato a 45° ma a strati alternati cambia la direzione di deposizione. La velocità della ventola che flussa aria per consentire un raffreddamento più rapido ed omogeneo dell'oggetto è stata impostata al 100% per evitare problemi legati al ritiro.

Tabella 3.15: Parametri di processo costanti per la stampa 3D di tutti gli oggetti.

| Parametro | Valore |
|---|---------|
| <i>Spessore dello strato (mm)</i> | 0,2 |
| <i>Diametro ugello (mm)</i> | 0,4 |
| <i>Top/Bottom Solid Layers (numero)</i> | 3/3 |
| <i>Orientamento degli strati (°)</i> | +45/-45 |
| <i>Velocità della ventola (%)</i> | 100 |

Nel seguente capitolo verranno riportati i passaggi effettuati per stampare prima il provino per le prove di trazione e poi il razzo.

Provino ISO-527A-5A

La trattazione e descrizione dei parametri scelti viene fatta suddividendo la sezione nei tre materiali prodotti, siccome la scelta di ognuno di essi dipende chiaramente dal comportamento che ha il materiale all'interno del processo FDM.

Compound PP COPO 12 + 30% Talco

I parametri principali scelti per la produzione del provino di trazione utilizzando il compound contenente talco sono riportati in Tabella 3.16. Non sono stati riportati tutti i parametri presenti nel software *Simplify 3D* poiché, come si è visto, il loro numero è elevato ma quelli segnalati in tabella consentono di avere una visione di insieme del processo da seguire per stampare questa tipologia di oggetto con questo materiale. La temperatura dell'ugello è stata impostata a 260° C per ogni materiale, siccome la curva reologica a quella temperatura mostra un andamento caratterizzato da comportamento non-newtoniano accentuato. La temperatura del letto di stampa è stata impostata a 50° C: poiché non si conoscono le condizioni ideali per stampare questa tipologia di materiale è stato deciso di provare ad impostare una temperatura che non fosse troppo bassa da portare a problemi di scarsa adesione ma neanche troppo alta siccome è stato osservato che a 100° C la colla non mantiene più l'adesione della superficie aggiuntiva in PP.

La velocità di deposizione del filamento è stata impostata a 30 mm/s. Nonostante la stampante utilizzata permetta di raggiungere velocità decisamente superiori, è stato osservato che a 260° C, tale valore di velocità permette una deposizione precisa: velocità più elevate infatti non permettevano al filo di essere depositato coerentemente con il modello CAD, ma veniva tirato senza che avesse il tempo di solidificarsi sopra il *raft*. Tuttavia, per evitare che questo problema si presentasse anche alla velocità impostata, è stato deciso di diminuire di una certa percentuale la velocità di deposizione del perimetro (*outline underspeed*) e la velocità di deposizione degli strati di solid (*solid infill underspeed*); in particolare, quest'ultimo valore è stato diminuito per cercare di evitare un particolare difetto che si presentava nella parte centrale del provino in corrispondenza dell'ultimo strato depositato, ovvero una sorta di rugosità causata dal fatto che il materiale ancora parzialmente fuso viene trascinato dall'ugello nel momento in cui viene riempita la parte interna dell'oggetto. La foto che mostra il difetto è riportata in Figura 3.36. Tuttavia, si può affermare che questo difetto non è mai completamente sparito ma non è stata rilevata alcuna differenza nei risultati delle prove meccaniche in funzione di esso. Probabilmente il problema di trascinamento del materiale da parte dell'ugello e la formazione

della rugosità nella parte centrale è dovuto anche alla sovrapposizione degli strati depositati sul perimetro esterno, indicato come *overlap*. Sono state quindi effettuate prove diminuendo il valore rispetto al 70% indicato in tabella, ma con valori inferiori si è ottenuto un campione non completamente pieno, poiché lo strato di materiale appena depositato cambiava direzione poco prima del perimetro lasciando così degli spazi vuoti, che si presume avrebbero influenzato negativamente i risultati delle prove meccaniche. Di conseguenza il riempimento degli strati interni è stato impostato al 100% per evitare appunto che le prove meccaniche fossero influenzate da una incompleta pienezza del pezzo.

Tabella 3.16: Parametri di processo per la stampa 3D dei provini in PP COPO 12 + Talco.

| Parametro | Valore |
|---------------------------------------|---|
| <i>T di estrusione (°C)</i> | 260 |
| <i>T del letto di stampa (°C)</i> | 50 |
| <i>Velocità di deposizione (mm/s)</i> | 30 Outline underspeed: 50% Solid infill underspeed: 80% |
| <i>Overlap (%)</i> | 70 |
| <i>Riempimento (%)</i> | 100 |

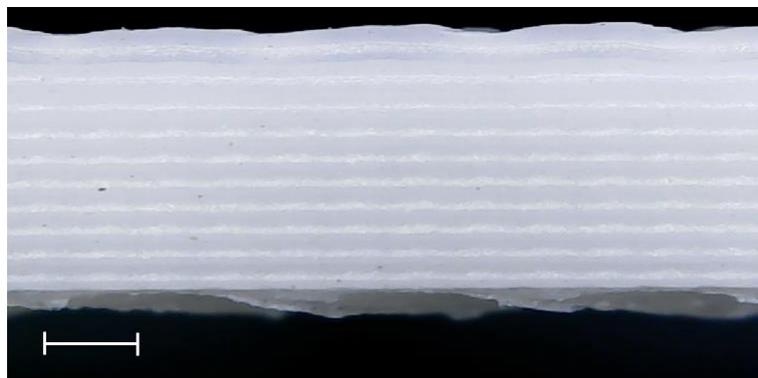


Figura 3.36: Vista laterale del provino in PP COPO 12 + Talco (marker=0,5mm).

Mantenendo invariati i parametri appena descritti, sono stati realizzati due tipi di provini

- 1) Provino ISO-527A-5A con un solo perimetro esterno. Nella Figura 3.37 vengono riportate le foto effettuate su un campione stampato con i suddetti parametri, utilizzando un dispositivo che è in grado di effettuare un ingrandimento 50x dell'oggetto che si vuole osservare. Viene riportato a sinistra la parte inferiore del pezzo, direttamente a contatto con il raft, e a destra la parte superiore, ovvero l'ultimo strato. È evidente come le due superfici esterne siano diverse tra di loro: nella parte inferiore sono ben visibili gli strati probabilmente perché i primi strati vengono depositati sul raft, che si trova su di una superficie riscaldata, ma che si solidifica velocemente poiché non è a contatto con altri strati caldi; al contrario quelli superiori vengono depositati su strati che sono a

contatto con altri strati ancora caldi e quindi lo spandimento è maggiore e anche gli spazi tra i raster adiacenti vengono colmati. Le foto in alto raffigurano la parte laterale del campione, quella che verrà inserita tra gli afferraggi del dinamometro, e mostrano lo spigolo di inizio e fine deposizione (compresa la bava che inevitabilmente l'estrusore lascia quando la stampa è conclusa). Le foto in basso mostrano, invece, la parte centrale del provino. Nelle foto sulla sinistra le parti che risultano più bianche sono quelle che erano attaccate al raft.

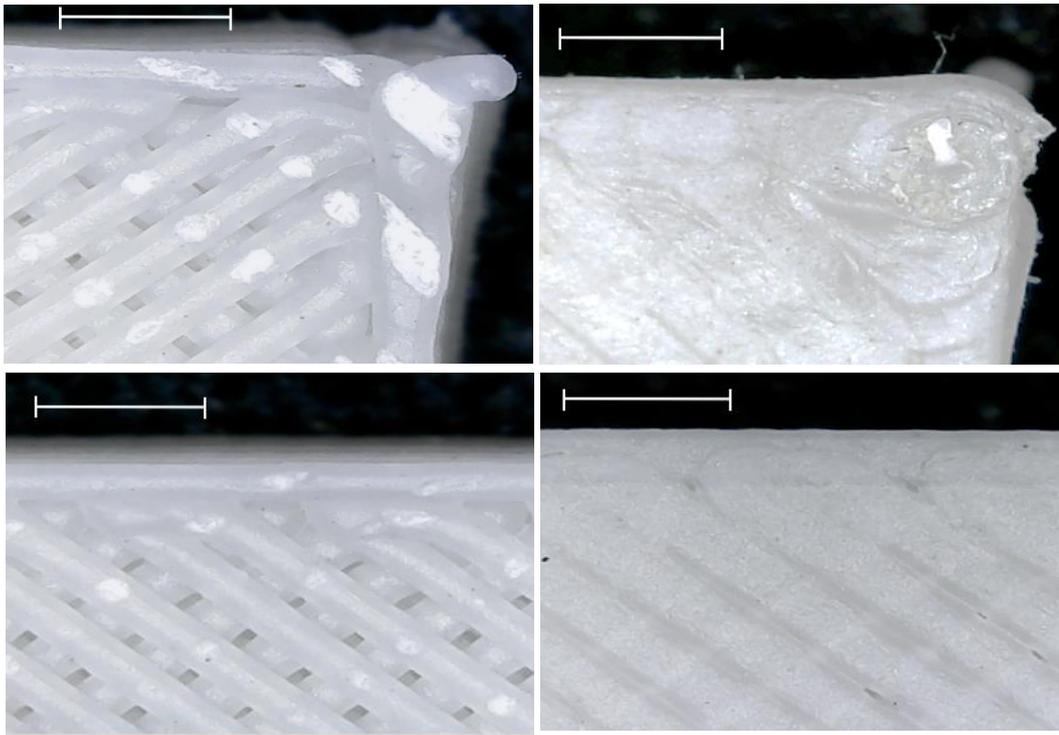


Figura 3.37: Provino con 1 perimetro in PP COPO 12 + Talco (marker=1mm).

- 2) Provino ISO-527A-5A con due perimetri esterni per migliorare l'estetica dell'oggetto. In Figura 3.38 vengono riportate le stesse foto già descritte per il provino con un solo perimetro. Per quanto riguarda la differenza tra la parte inferiore e la parte superiore, si possono fare le stesse considerazioni. In questo caso è però possibile osservare una mancata adesione tra i due perimetri nella maggior parte del pezzo.

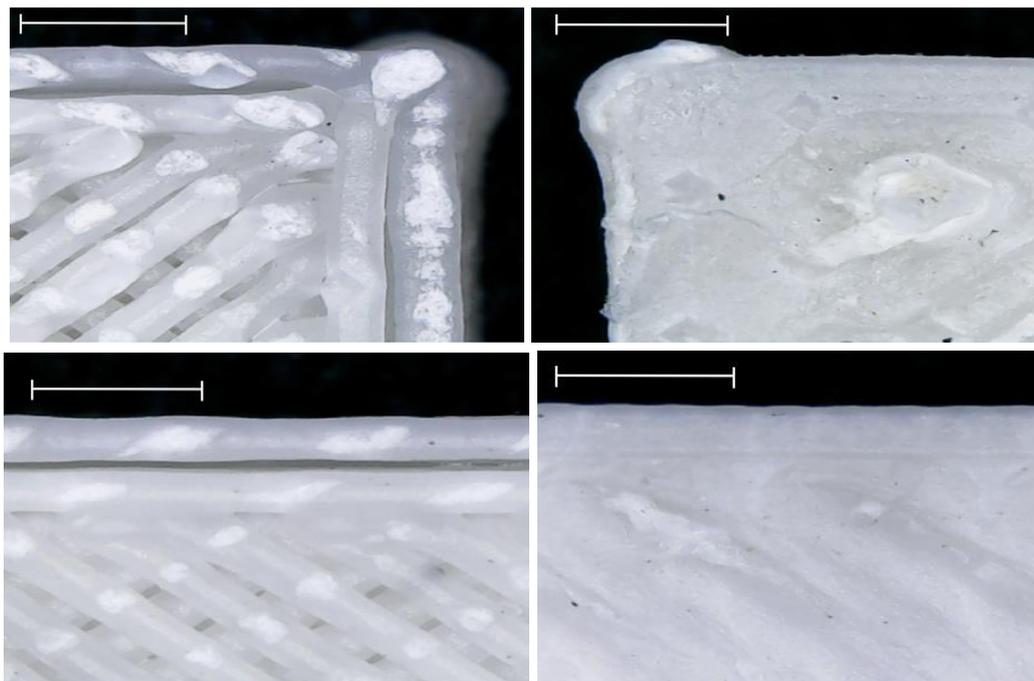


Figura 3.38: Provino con 2 perimetri in PP COPO 12 + Talco (marker=1mm).

Entrambe le tipologie sono state successivamente testate a trazione per capire se e quanto venissero modificate le proprietà meccaniche con questa variazione geometrica e i dati ottenuti verranno mostrati nel capitolo successivo.

Compound PP COPO 12 + 30% Carbonato di calcio

I parametri principali impostati per la produzione del provino da utilizzare nelle prove a trazione per il compound con il 30% di CaCO₃ sono riportati in Tabella 3.17. I parametri geometrici relativi alla sovrapposizione degli strati interni sul perimetro e al riempimento sono stati mantenuti uguali a quelli inseriti per il materiale contenente talco. Anche le temperature sia di estrusione sia del letto di stampa sono state nuovamente impostate a 260° C e 50° C rispettivamente, per consentire un confronto tra le proprietà meccaniche di provini prodotti con la maggior parte dei parametri uguali. Il difetto descritto anche nel caso precedente che si forma nella parte centrale del campione e probabilmente dovuto al trascinarsi del materiale ancora fuso da parte dell'ugello, è stato parzialmente risolto in questo caso modificando nuovamente la velocità di riempimento degli strati di *solid*, impostata pari al 70% della velocità generale (=30 mm/s). Per evitare che il processo diventasse eccessivamente lungo, è stata di conseguenza aumentata la velocità con cui viene depositato il perimetro. In Figura 3.39 è riportata la vista laterale di un provino prodotto con tali parametri.

Tabella 3.17: Parametri di processo per la stampa 3D dei provini in PP COPO 12 + CaCO₃.

| Parametro | Valore |
|---------------------------------------|---|
| <i>T di estrusione (°C)</i> | 260 |
| <i>T del letto di stampa (°C)</i> | 50 |
| <i>Velocità di deposizione (mm/s)</i> | 30 Outline underspeed: 60% Solid infill underspeed: 70% |
| <i>Overlap (%)</i> | 70 |
| <i>Riempimento (%)</i> | 100 |

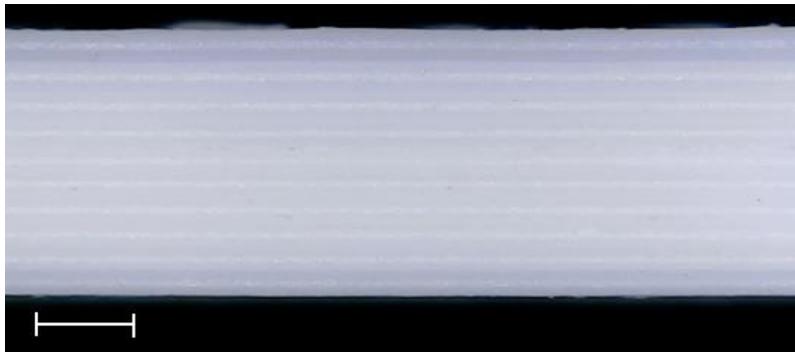


Figura 3.39: Vista laterale del provino in PP COPO 12 + CaCO₃ (marker=0,5mm).

Sono stati nuovamente realizzati due tipi di provini:

- 1) Provino ISO-527A-5A con un solo perimetro esterno. In Figura 3.40 si riportano le quattro foto delle diverse parti di un campione. Nuovamente la finitura e l'aspetto del primo e dell'ultimo strato sono molto diversi.

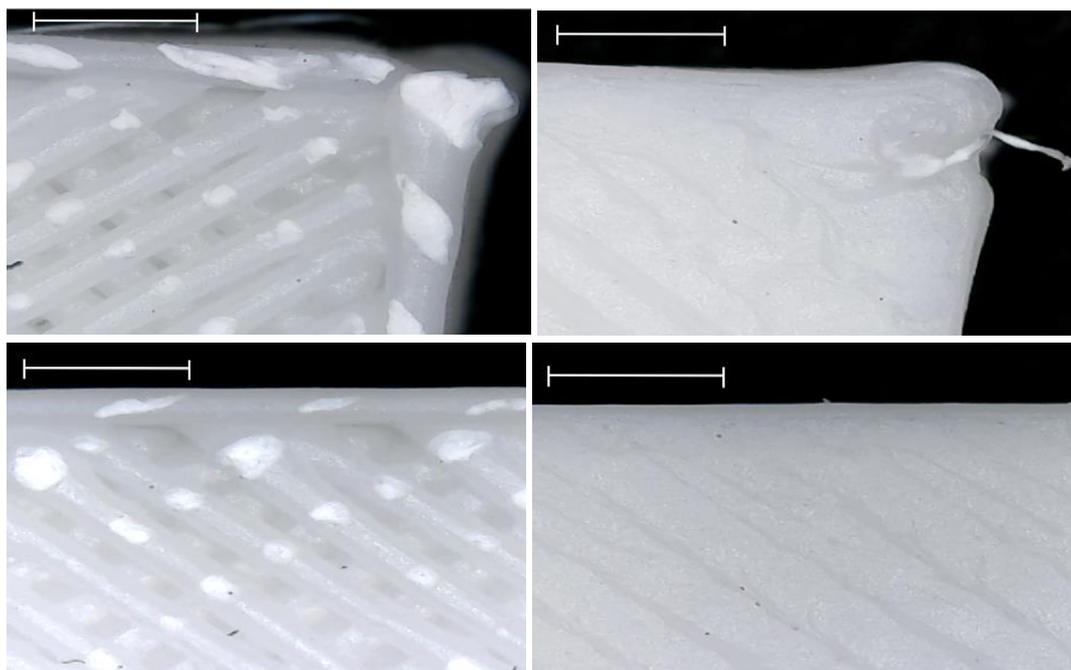


Figura 3.40: Provino con 1 perimetro in PP COPO 12 + CaCO₃ (marker=1mm).

- 2) Provino ISO-527A-5A con due perimetri esterni per migliorare l'estetica dell'oggetto. Si riportano le quattro foto in Figura 3.41. Anche con questo compound è possibile osservare che i due perimetri non sono caratterizzati da una buona adesione tranne che negli spigoli.

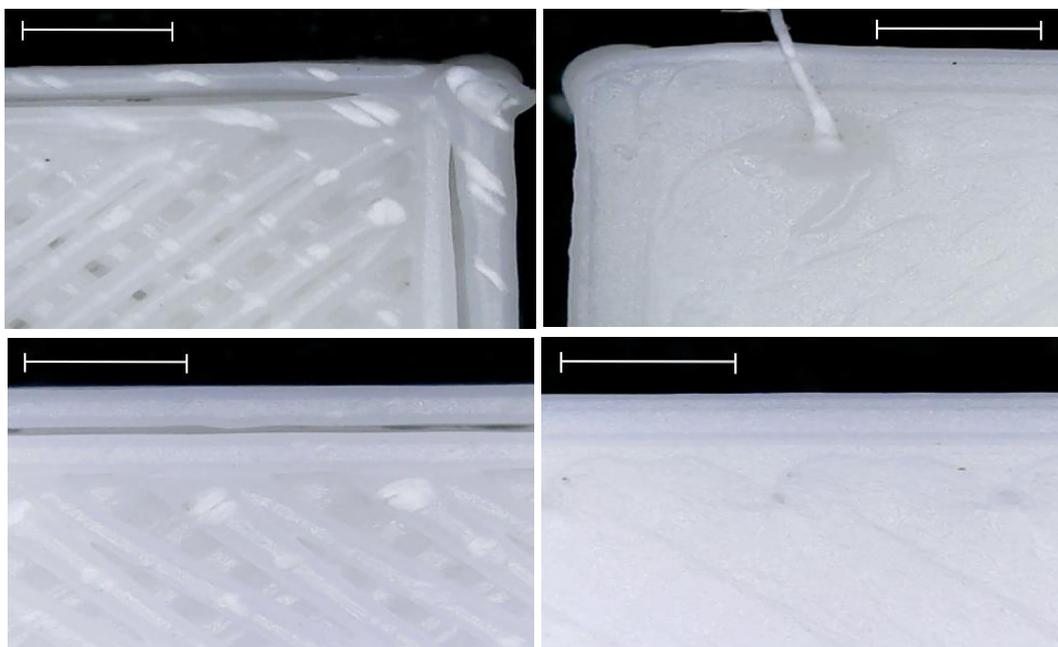


Figura 3.41: Provino con 2 perimetri in PP COPO 12 + CaCO₃ (marker=1mm).

Compound PP COPO 12 + 3% Cloisite-20A

I parametri per la realizzazione dell'ultima tipologia di provino per le prove a trazione sono riportati in Tabella 3.18. I parametri geometrici non sono stati modificati rispetto alle altre tipologie di compound e lo stesso vale per la temperatura di estrusione. La temperatura del letto di stampa invece è stata aumentata fino a 70° C poiché sono stati riscontrati problemi di adesione a 50° C. La velocità di stampa è stata mantenuta pari a 30 mm/s e le velocità di deposizione del perimetro e di riempimento degli strati di solid sono state impostate rispettivamente al 60 e al 70% come nel caso nel compound con il carbonato di calcio. Tali valori, infatti, anche in questo caso hanno consentito di ridurre il difetto nella parte centrale del provino (Figura 3.42).

Tabella 3.18: Parametri di processo per la stampa 3D dei provini in PP COPO 12 + Cloisite-20A.

| Parametro | Valore |
|---------------------------------------|---|
| <i>T di estrusione (°C)</i> | 260 |
| <i>T del letto di stampa (°C)</i> | 70 |
| <i>Velocità di deposizione (mm/s)</i> | 30 Outline underspeed: 60% Solid infill underspeed: 70% |
| <i>Overlap (%)</i> | 70 |
| <i>Riempimento (%)</i> | 100 |

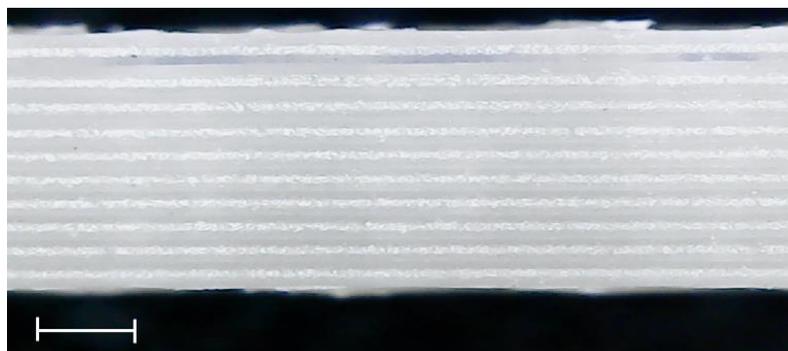


Figura 3.42: Vista laterale del provino in PP COPO 12 + Cloisite-20A (marker=0,5mm).

Anche in questo caso sono state prodotte due tipologie di oggetti:

- 1) Provino ISO-527A-5A con un solo perimetro esterno (Figura 3.43).

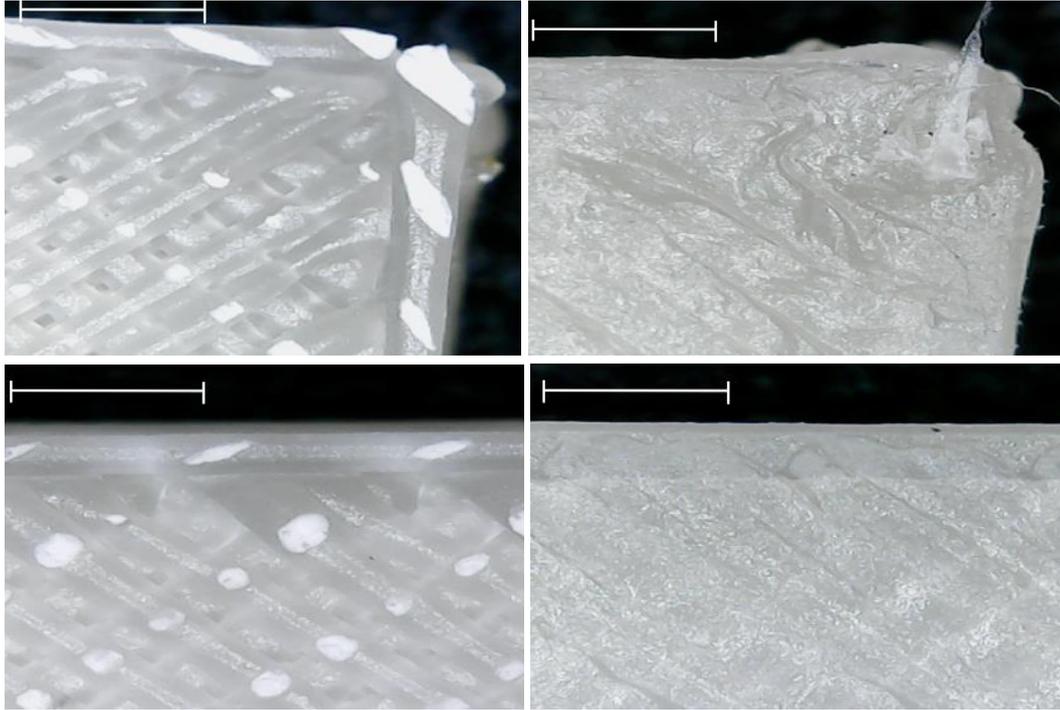


Figura 3.43: Provino con 1 perimetro in PP COPO 12 + Cloisite-20A (marker=1mm).

- 2) Provino ISO-527A-5A con due perimetri esterni per migliorare l'estetica del pezzo (Figura 3.44).

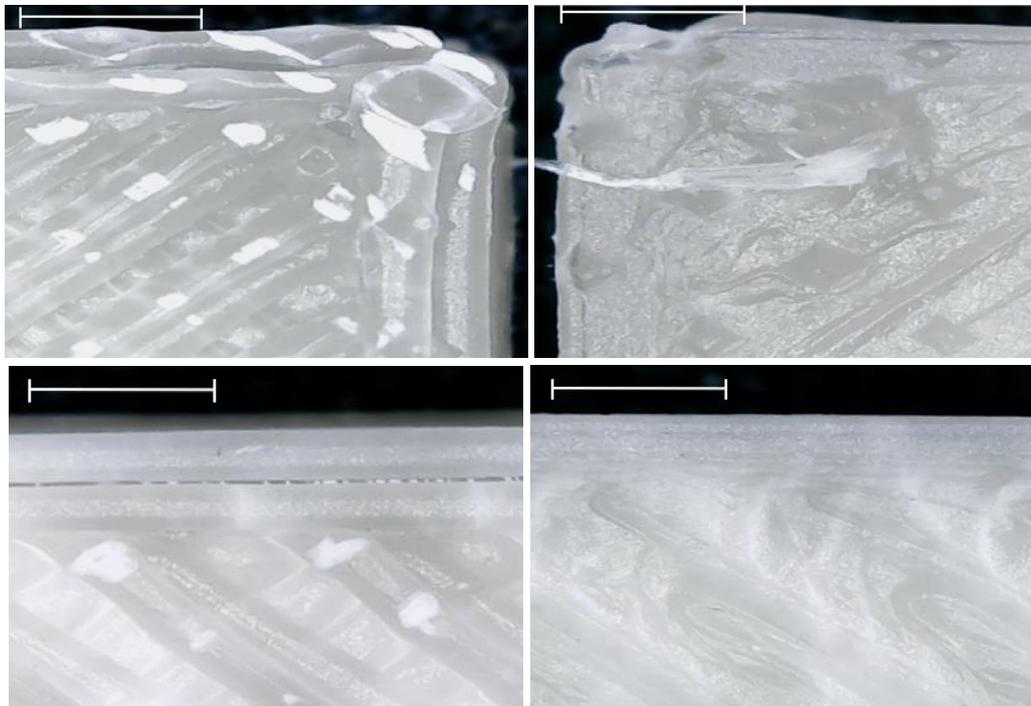


Figura 3.44: Provino con 2 perimetri in PP COPO 12 + Cloisite-20A (marker=1mm).

Razzo

La progettazione di tale oggetto con la forma di razzo è stata fatta per poter osservare meglio i dettagli ottenibili dal processo FDM. Il razzo è costituito da una base circolare di 6 mm che prosegue in verticale per un'altezza di 20 mm e si conclude con un diametro via via decrescente. È inoltre costituito da tre alette posizionate a 120° l'una dall'altra, che dovranno essere sostenute dai supporti durante la costruzione del pezzo per evitare il loro collasso e l'eventuale distorsione. I parametri di processo sono stati mantenuti uguali per ognuno dei tre materiali, ma il processo di ottimizzazione ha seguito quattro step che verranno ora descritti.

Step 1

La temperatura di estrusione è stata mantenuta a 260° C come per la realizzazione dei provini ISO-527A-5A considerando i risultati che si erano ottenuti dalle prove reologiche e la temperatura del piatto di stampa è stata fissata a 50° C. Siccome non era necessario che questi oggetti possedessero specifiche proprietà meccaniche, è stato deciso di impostare il riempimento interno ad un valore di 30%. La sovrapposizione degli strati interni con il perimetro interno (*overlap*) invece è stata impostata a 40% e il numero di perimetri è stato fissato a 2. La velocità di stampa è stata impostata pari a 30 mm/s, cioè il valore che si è rivelato ottimale per la stampa 3D dei provini per le prove a trazione. In Tabella 3.19 i parametri dello step 1.

Tabella 3.19: Parametri di processo di stampa 3D dello step 1.

| Parametro | Valore |
|---------------------------------------|--------|
| <i>T di estrusione (°C)</i> | 260 |
| <i>T del letto di stampa (°C)</i> | 50 |
| <i>Velocità di deposizione (mm/s)</i> | 30 |
| <i>Overlap (%)</i> | 40 |
| <i>Riempimento (%)</i> | 30 |

L'utilizzo dei parametri appena elencati ha portato però alla produzione di un oggetto con diversi difetti che non rispetta il modello CAD. Sebbene la parte inferiore dell'oggetto sembrasse rispettare le dimensioni dell'oggetto, in corrispondenza della fine delle alette è risultato evidente che la velocità di stampa fosse troppo elevata. Infatti, avendo un diametro di 6 mm, intercorreva troppo poco tempo tra la deposizione di due strati adiacenti, perciò il nuovo strato veniva depositato su di uno ancora fuso e l'ugello trasportava via il materiale, non permettendo la costruzione dell'oggetto.

Step 2

È risultato quindi necessario diminuire la velocità di stampa, ma prima di ridurla completamente per tutto l'oggetto, è stata sfruttata l'opzione del software *Simplify 3D* che permette di inserire più processi e decidere a quale altezza farli partire. Sono stati creati quindi due processi: il primo con velocità di stampa pari a 30 mm/s fino 12,5 mm;

il secondo con velocità di 15 mm/s da 12,5 mm fino alla fine del pezzo. Il risultato della scelta di questi parametri è mostrato in Figura 3.45 per il materiale contenente il 30% di talco.



Figura 3.45: Razzo in PP COPO 12 + Talco prodotto con parametri dello step 2.

Step 3

Avendo visto che la diminuzione della velocità di stampa ha portato a un miglioramento nella finitura e nella precisione dell'oggetto, è stato deciso di stamparlo tutto ad una velocità pari a 15 mm/s. Si può affermare che con tali parametri si ottiene un oggetto che soddisfa le aspettative, sia in termini di estetica sia in termini di rispetto delle dimensioni. Diminuendo, però, la velocità di stampa aumenta di molto la durata del processo, che impiega circa 22 minuti per stampare un singolo razzo. Inoltre, trattandosi di un oggetto con una superficie curva, si continua ad osservare il cosiddetto effetto *stair-case*, causato dallo *slicing* che il software di stampa effettua automaticamente per poter depositare il materiale strato dopo strato. Sarebbe stato possibile ridurre questo difetto diminuendo lo spessore dello strato, ma siccome questo step avrebbe richiesto molto più tempo per la stampa non è stato indagato in questo lavoro di tesi.

Step 4

Nonostante gli oggetti ottenuti con i parametri relativi allo step 3 fossero ottimizzati e soddisfacenti, si osserva comunque una certa imprecisione. Anche se dalle curve reologiche la temperatura ideale per il processo FDM risulta pari a 260° C, è stato deciso di fare una prova per ogni materiale anche a 200° C. In Figura 3.46 vengono mostrati i due razzi prodotti con il materiale contenente talco.



Figura 3.46: Razzi prodotti con PP+30%Talco con temperatura di estrusione pari a 200° C (a sinistra) e a 260° C (a destra).

In questo caso si può affermare che l'oggetto prodotto a 200° C mostra meno imperfezioni rispetto a quello prodotto a 260° C.

In Figura 3.47 vengono riportati invece i razzi prodotti con il materiale contenente carbonato di calcio.



Figura 3.47: Razzi prodotti con PP+30%CaCO₃ con temperatura di estrusione pari a 200° C (a sinistra) e a 260° C (a destra).

Anche per questa tipologia di materiale risulta migliore la stampa a 200° C.

Infine, si riportano i razzi prodotti con il materiale contenente la nano-carica in Figura 3.48.



Figura 3.48: Razzi prodotti con PP+3%Cloisite-20A con temperatura di estrusione pari a 200° C (a sinistra) e a 260° C (a destra).

Il razzo prodotto con una temperatura di estrusione pari a 200° C ha mostrato anche in questo caso una migliore finitura superficiale e minor effetto *stair-case*, ma al contrario degli altri materiali ha mostrato una certa distorsione in corrispondenza delle alette. Questo probabilmente è successo poiché l'adesione tra i supporti e il pezzo è stata scarsa e quindi si può affermare che nel caso specifico di questo materiale andrà trovato un compromesso tra una distorsione (che avviene a 200° C) e una imprecisione nei dettagli (a 260° C).

Si vuole far notare che nella parte finale di ogni oggetto è presente la bava che lascia l'estrusore al termine della stampa.

3.3.3. Analisi sui materiali della fase 3

Filamenti

Per valutare la precisione del filamento e la sua superficie esterna, verranno riportate alcune immagini SEM della sezione e del filamento stesso. In Figura 3.49 è possibile osservare la superficie di frattura del filamento realizzato con il compound contenente talco. La sezione non è perfettamente circolare ma la differenza tra le due dimensioni è al massimo di 0,1 mm, come precalcolato con l'utilizzo del calibro.

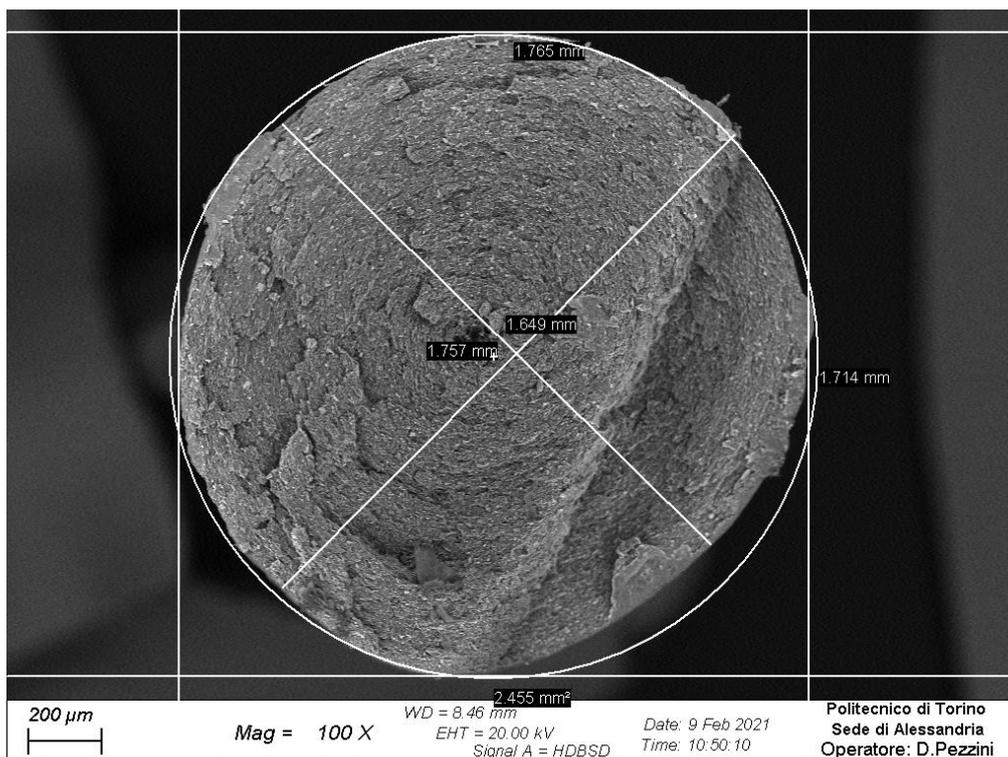


Figura 3.49: Immagine SEM della sezione del filo contenente talco.

Il filamento visto lateralmente e le relative misure (differenza massima tra le tre misurazioni di 0,02 mm) sono riportati in Figura 3.50 (a sinistra). Il filo ha un diametro che si può ritenere costante. In Figura 3.50 sulla destra invece viene mostrato un particolare della superficie caratterizzata da una certa rugosità.

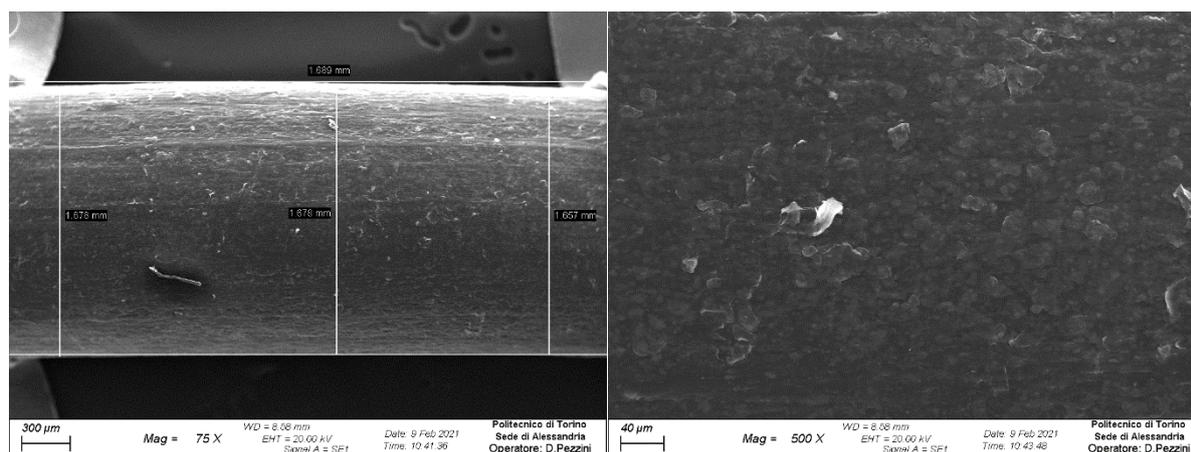


Figura 3.50: Immagine SEM della superficie del filo contenente talco.

Il filamento realizzato con il compound contenente carbonato di calcio è riportato in Figura 3.51. Anche in questo caso il filo non è perfettamente circolare, ma la differenza tra le due dimensioni è inferiore a 0,1 mm.

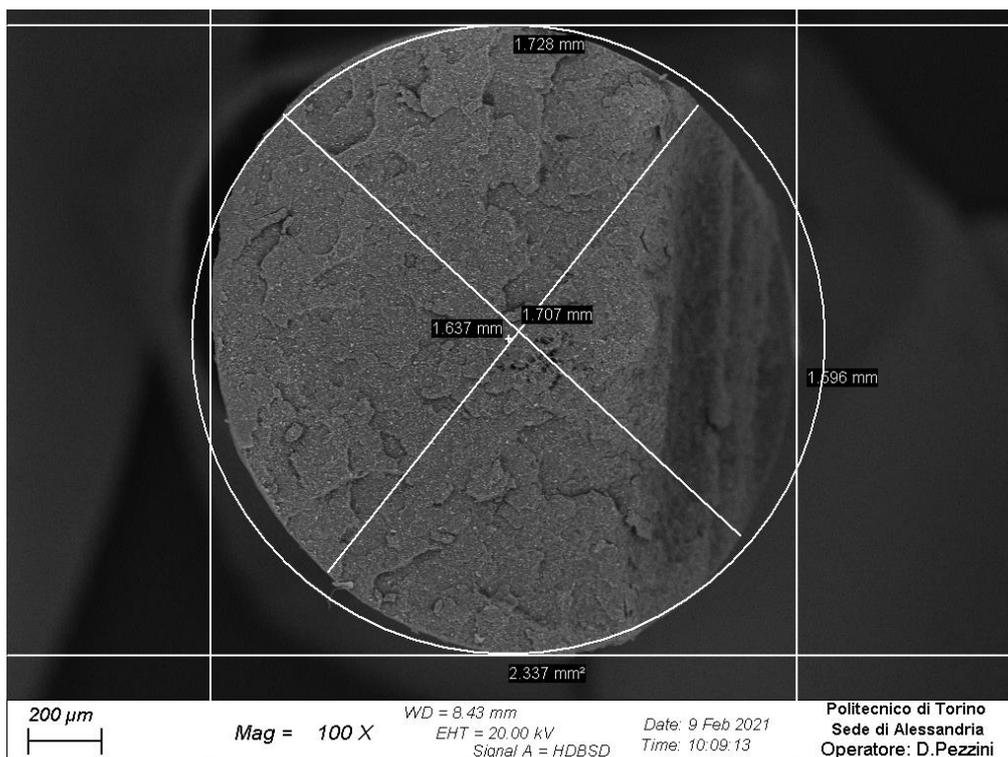


Figura 3.51: Immagine SEM della sezione del filo contenente carbonato di calcio.

Il filamento visto superficialmente è riportato in Figura 3.52. La variazione nelle tre misurazioni è contenuta entro 0,04 mm, quindi il diametro può considerarsi costante. Osservando l'ingrandimento a 500x della superficie esterna, è anche in questo caso abbastanza rugosa.

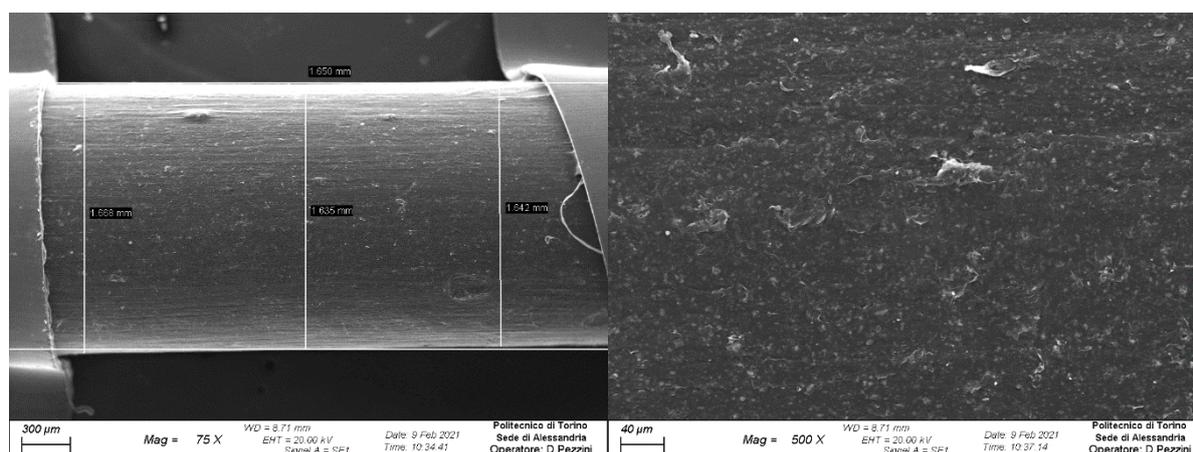


Figura 3.52: Immagine SEM della superficie del filo contenente carbonato di calcio.

Infine, la sezione del filamento prodotto con il compound contenente la Cloisite-20A è riportato in Figura 3.53, dove si può osservare la superficie di frattura. Il filamento prodotto con questo materiale risulta essere il meno circolare, anche se i dati ricavati potrebbero non essere precisi a causa della diversa frattura che ha portato a una maggiore rimozione di materiale.

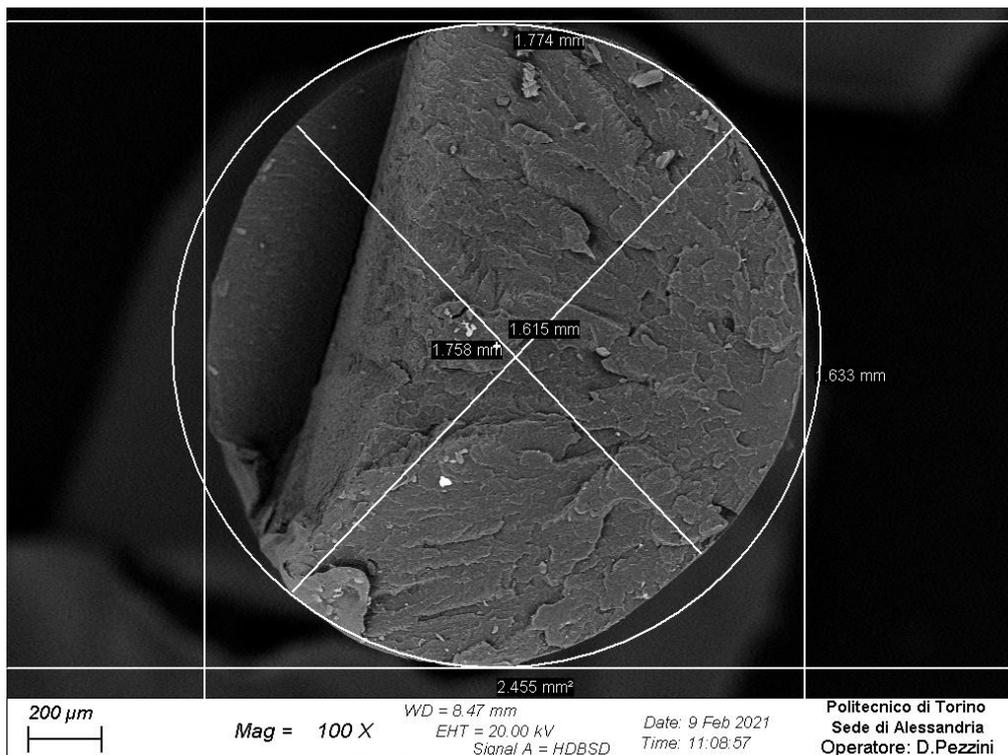


Figura 3.53: Immagine SEM della sezione del filo contenente Cloisite-20A.

La superficie esterna viene mostrata in Figura 3.54. Nella foto di sinistra si può osservare come il diametro sia costante, come negli altri due fili, con una variazione del diametro minore di 0,03 mm nel tratto di filo considerato (la parte deformata in basso è stata accidentalmente prodotta durante la rottura in azoto liquido). Dalla foto di destra si può affermare che questo filamento, come gli altri due, ha una superficie relativamente rugosa, che però non ha influenzato significativamente la realizzazione degli oggetti tramite FDM.

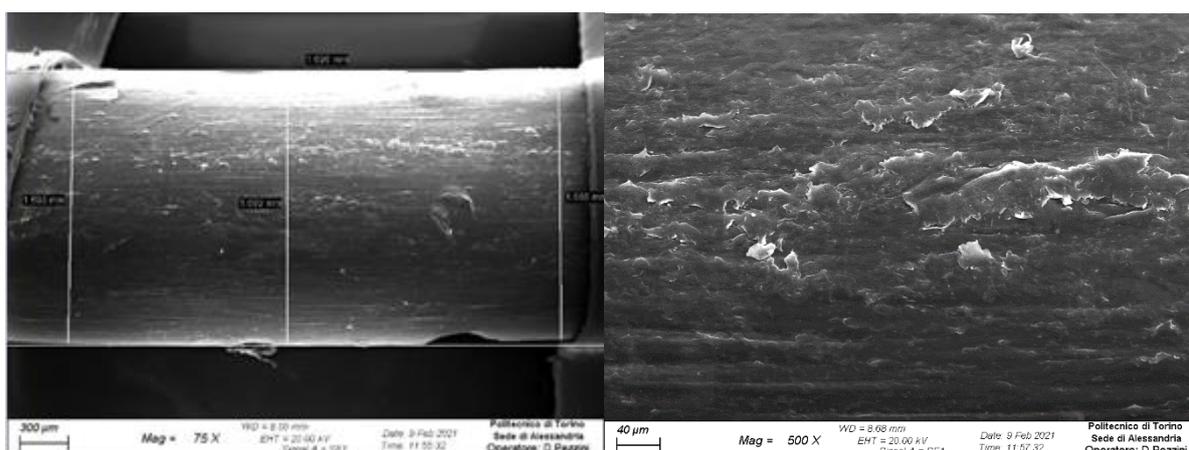


Figura 3.54: Immagine SEM della superficie del filo contenente Cloisite-20A.

Provini ISO-527A-5A

Si riportano nella Tabella 3.20 i risultati ottenuti dopo analisi DSC effettuate su una parte presa dai provini dopo stampa 3D e per ogni compound si fa un confronto con i risultati ottenuti dalle analisi sui pellets dopo la lavorazione nell'estrusore bivite. I risultati per entrambe le lavorazioni sono stati presi dal primo ciclo della DSC, in modo da poter analizzare la situazione termica del manufatto cioè relativa al processo di lavorazione, e dal secondo ciclo viene ricavata la temperatura di cristallizzazione. Il processo FDM ha provocato una diminuzione dell'entalpia di fusione e di conseguenza i compound hanno mostrato una riduzione della percentuale di cristallinità rispetto all'estrusione.

Tabella 3.20: Confronto tra i valori ottenuti da DSC dei pellets dopo estrusione nel bivite e del manufatto dopo stampa 3D.

| Strumento | Carica | Percentuale (%) | T _m (°C) | T _{cr} (°C) | ΔH _m (J/g) | χ Cristallinità (%) |
|-----------|---------------------|-----------------|---------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| Bivite | Talco | 30 | 166,9 | 126,8 | 54,1 | 37,3 |
| Stampa 3D | Talco | 30 | 167,1 | 125,9 | 48,5 | 33,5 |
| Bivite | Carbonato di calcio | 30 | 167,0 | 116,8 | 50,9 | 35,1 |
| Stampa 3D | Carbonato di calcio | 30 | 167,6 | 116,0 | 50,4 | 34,8 |
| Bivite | Cloisite-20A | 3 | 167,7 | 117,2 | 70,6 | 35,2 |
| Stampa 3D | Cloisite-20a | 3 | 167,9 | 119,4 | 69,1 | 34,4 |

Sono stati inoltre pesati tutti i provini dopo la loro realizzazione tramite FDM e i pesi reali sono stati confrontati con il peso teorico che il software Simplify 3D fornisce dopo l'inserimento della densità del compound. La densità del compound è stata calcolata tramite la seguente equazione (3.1):

$$d = d_p \times (1 - x) + d_c \times x \quad (3.1)$$

Dove d_p rappresenta la densità del PP COPO 12, d_c è la densità dell'additivo e x è la frazione volumetrica di carica inserita nel compound.

Nella Tabella 3.21 vengono riportati i valori di densità del compound, peso teorico ricavato dal software, peso reale medio di 5 provini con due perimetri esterni e percentuale data dall'equazione (3.2) che rappresenta la porosità nel pezzo:

$$\%porosità = \frac{p_t - p_{rm}}{p_t} \times 100 \quad (3.2)$$

Dove p_t è il peso teorico del provino e p_{rm} è il peso reale medio calcolato su 5 provini.

Tabella 3.21: Densità compound, peso teorico e peso reale provini e % porosità per i tre compound.

| Carica | Densità compound (g/cm³) | Peso teorico provino (g) | Peso reale medio provini stampati (g) | %Porosità |
|----------------------------|--|---------------------------------|--|------------------|
| <i>Talco</i> | 1,47 | 2,01 | 1,31 | 34,83 |
| <i>Carbonato di calcio</i> | 1,44 | 1,97 | 1,23 | 37,77 |
| <i>Cloisite-20A</i> | 0,93 | 1,27 | 1,11 | 12,91 |

È possibile osservare come nel caso del compound contenente la nano-carica, la differenza di peso tra quello teorico e quello reale è molto minore rispetto agli altri due compound. Infatti, nel caso di questo materiale, è stato aggiunto un compatibilizzante che ha favorito l'adesione tra il polimero e la carica, e questo è anche confermato dalle immagini SEM, perciò il provino realizzato con il nano-composito risulta più denso.

3.4. Risultati delle prove meccaniche

Con i provini ISO-527A-5A prodotti tramite processo FDM con i parametri descritti nella sezione precedente, sono state portate a termine le prove a trazione attraverso l'utilizzo del dinamometro Instron 5966. Anche per quanto riguarda questa fase del lavoro sperimentale è stato deciso di mantenere invariati i parametri della prova (descritti nel paragrafo 2.3.5.) per ciascuna tipologia di materiale, in modo da effettuare un confronto quanto più coerente possibile. I risultati verranno presentati in funzione del materiale.

Compound PP COPO 12 + 30% Talco

Vengono riportate in Tabella 3.22 le dimensioni relative alla larghezza e allo spessore della parte centrale di ciascuno dei provini ISO-527A-5A, che vengono inserite nel software prima di iniziare le prove. È possibile osservare che per la maggior parte dei campioni la larghezza è leggermente diminuita rispetto al valore di 4 mm, mentre lo spessore è aumentato rispetto al valore di 2 mm del disegno CAD.

Tabella 3.22: Dimensioni dei provini.

| N° provino | Larghezza (mm) | Spessore (mm) |
|------------|----------------|---------------|
| 1 | 4 | 2,22 |
| 2 | 3,97 | 2,25 |
| 3 | 3,95 | 2,2 |
| 4 | 3,99 | 2,25 |
| 5 | 3,96 | 2,2 |
| 6 | 3,99 | 2,17 |

Le curve sforzo-deformazione sono riportate in Figura 3.55 e le foto dei provini dopo frattura in Figura 3.56.

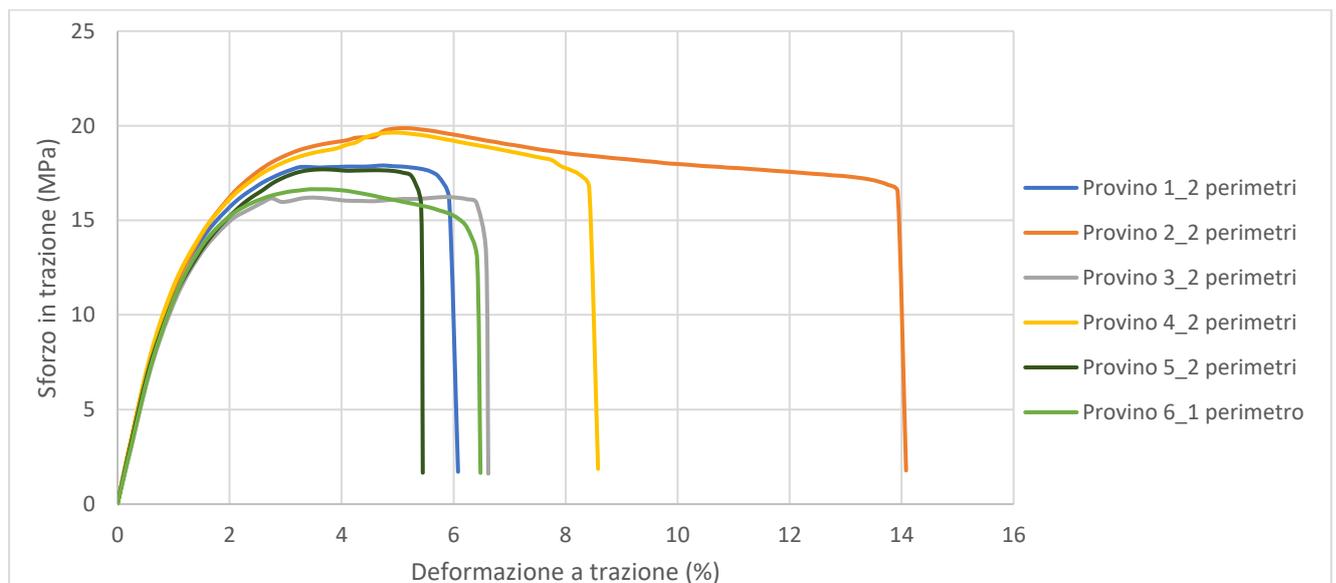


Figura 3.55: Curve sforzo-deformazione dei provini in PP COPO 12 + Talco.



Figura 3.56: Provini dopo rottura, da sinistra Provino 1, Provino 2, Provino 3, Provino 4, Provino 5, Provino 6.

Dalle curve si può osservare una certa dispersione dei risultati ma sostanzialmente non ci sono differenze marcate tra il comportamento del campione 6 e gli altri campioni con due perimetri.

Nei provini caratterizzati da due perimetri esterni si è verificato in due casi il distacco del perimetro più esterno per mancata adesione con quello più interno, che invece non succede nel caso di provini con un solo perimetro, ma questo non ha influenzato negativamente i risultati.

Si riportano in Tabella 3.23 i valori ottenuti graficamente per il modulo elastico, la deformazione a rottura e lo sforzo massimo, i valori minimi, medi, massimi e la deviazione standard.

Tabella 3.23: Valori di modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo massimo.

| N° provino | Modulo (Mpa) | Deformazione a Rottura (%) | Sforzo massimo (%) |
|----------------------------|--------------|----------------------------|--------------------|
| 1 | 1428,4 | 5,8 | 17,9 |
| 2 | 1434,7 | 13,8 | 19,9 |
| 3 | 1263,5 | 6,4 | 16,2 |
| 4 | 1447,3 | 8,3 | 19,6 |
| 5 | 1359,1 | 5,3 | 17,7 |
| 6 | 1273,6 | 6,3 | 16,6 |
| Minimo | 1263,5 | 5,3 | 16,2 |
| Media | 1367,8 | 7,6 | 18,0 |
| Massimo | 1447,3 | 13,8 | 19,9 |
| Deviazione standard | 82,8 | 3,2 | 1,5 |

Compound PP COPO 12 + 30% Carbonato di calcio

Anche per i provini fatti con il materiale contenente carbonato di calcio è stata prima effettuata la misurazione delle dimensioni della sezione più stretta nella quale avverrà la rottura (Tabella 3.24). Si osserva lo stesso andamento osservato per i provini con il talco: larghezza leggermente minore rispetto al valore teorico di 4 mm, tranne nel provino 3, e spessore un po' più elevato rispetto al valore di 2 mm.

Tabella 3.24: Dimensioni dei provini.

| N° provino | Larghezza (mm) | Spessore (mm) |
|------------|----------------|---------------|
| 1 | 3,93 | 2,21 |
| 2 | 3,93 | 2,18 |
| 3 | 4,08 | 2,13 |
| 4 | 3,93 | 2,15 |
| 5 | 3,9 | 2,17 |
| 6 | 3,97 | 2,16 |
| 7 | 3,96 | 2,15 |

Si riportano le curve ottenute al dinamometro in Figura 3.57 e le foto dei provini dopo rottura in Figura 3.58.

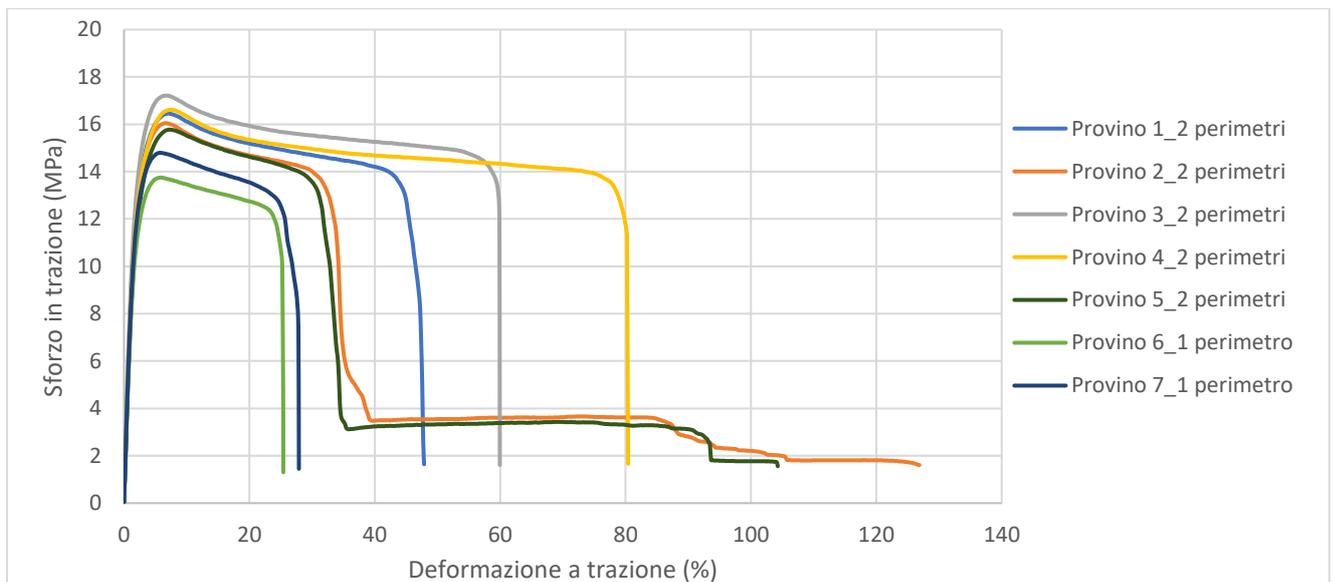


Figura 3.57: Curve sforzo-deformazione dei provini in PP COPO 12 + CaCO₃.

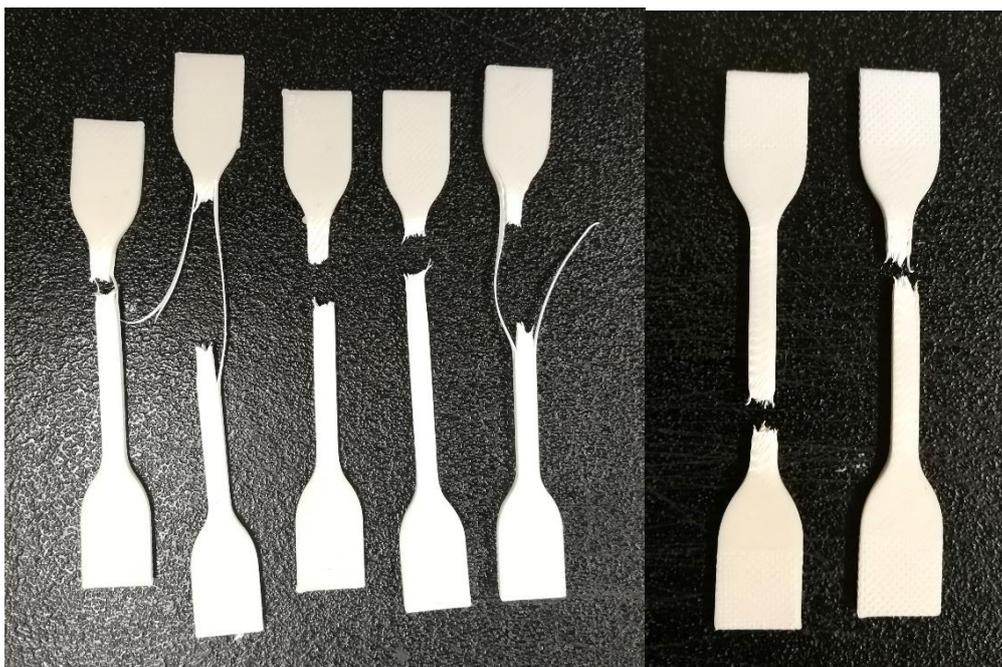


Figura 3.58: Provini dopo rottura, da sinistra Provino 1, Provino 2, Provino 3, Provino 4, Provino 5, Provino 6, Provino 7.

In Tabella 3.25 si riportano i valori ottenuti graficamente per modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo massimo. Con questa tipologia di materiale invece la differenza nel comportamento tra i provini con 1 perimetro e i provini con 2 perimetri è più marcata: se i valori dei moduli elastici ottenuti sono leggermente più bassi nel caso di provini con 1 perimetro, i valori di deformazione a rottura invece sono decisamente inferiori, così come lo sforzo massimo sopportato. Confrontando il risultato ottenuto dal software (Figura 3.57) con le foto delle rotture dei provini (Figura 3.58), si può osservare che nel caso dei provini 2 e 5 il perimetro esterno ha consentito di raggiungere valori di deformazione molto elevati, che però non sono stati considerati come i valori di deformazione a rottura, perché la rottura è sopraggiunta nella parte centrale quando la curva cambia improvvisamente la sua pendenza.

Il compound costituito da PP COPO 12 e 30% di carbonato di calcio, quindi, potrebbe risultare migliore a trazione per quanto riguarda la deformazione a rottura e lo sforzo massimo se si prevedono 2 perimetri esterni. Tuttavia, è stato osservato che sia nel caso di 1 perimetro sia nel caso di 2 perimetri, la cricca inizia a propagare nella parte più interna, ma è possibile che i 2 perimetri siano in grado di ritardare la rottura del provino. Sul campo, però, questo aspetto potrebbe risultare dannoso poiché la struttura prodotta con tale materiale potrebbe subire una rottura senza che dall'esterno la si possa notare.

Tabella 3.25: Valori di modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo massimo.

| N° provino | Modulo (MPa) | Deformazione a Rottura (%) | Sforzo massimo (MPa) |
|----------------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 910,7 | 44,2 | 16,5 |
| 2 | 863,2 | 31,4 | 16,1 |
| 3 | 952,9 | 59,2 | 17,2 |
| 4 | 807,4 | 78,2 | 16,6 |
| 5 | 793,0 | 30,6 | 15,8 |
| 6 | 773,2 | 24,4 | 13,8 |
| 7 | 815,3 | 25,7 | 14,8 |
| Minimo | 773,2 | 24,4 | 13,8 |
| Media | 845,1 | 42,0 | 15,8 |
| Massimo | 952,9 | 78,2 | 17,2 |
| Deviazione standard | 66,4 | 20,1 | 1,2 |

Compound PP COPO 12 + 3% Cloisite-20A

Vengono riportate in Tabella 3.26 le dimensioni effettive dei provini dopo la stampa. Con l'utilizzo di questo compound le dimensioni risultano meno coerenti rispetto agli altri due materiali.

Tabella 3.26: Dimensioni dei provini.

| N° provino | Larghezza (mm) | Spessore (mm) |
|-------------------|-----------------------|----------------------|
| 1 | 4,21 | 2,14 |
| 2 | 4,08 | 2,25 |
| 3 | 3,95 | 2,14 |
| 4 | 4,11 | 2,18 |
| 5 | 4,22 | 2,18 |
| 6 | 3,95 | 2,1 |
| 7 | 3,99 | 2,17 |

Si riportano le curve ottenute al dinamometro in Figura 3.59 e le foto dei provini dopo rottura in Figura 3.60.

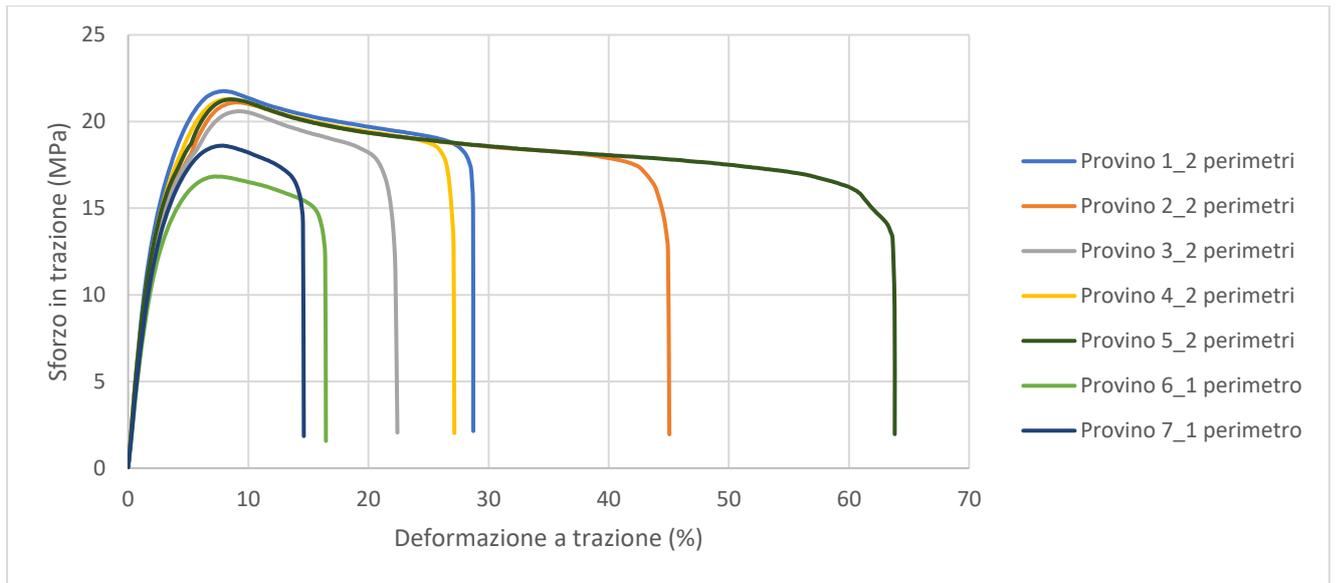


Figura 3.59: Curve sforzo-deformazione dei provini in PP COPO 12 + Cloisite-20A.



Figura 3.60: Provini dopo rottura, da sinistra Provino 1, Provino 2, Provino 3, Provino 4, Provino 5, Provino 6, Provino 7.

In Tabella 3.27 si riportano i valori di modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo massimo. I provini prodotti con questa tipologia di compound e con 1 solo perimetro mostrano in questo caso le differenze più marcate con i provini con 2 perimetri. Infatti sia i valori di modulo elastico sia di deformazione a rottura sia di sforzo massimo sono abbastanza inferiori nel caso di provini con 1 perimetro.

Tabella 3.27: Valori di modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo massimo.

| N° provino | Modulo (MPa) | Deformazione a Rottura (%) | Sforzo massimo (MPa) |
|----------------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 825,3 | 28,4 | 21,8 |
| 2 | 800,3 | 43,6 | 21,1 |
| 3 | 740,1 | 21,2 | 20,6 |
| 4 | 814,4 | 26,3 | 21,3 |
| 5 | 823,6 | 61,1 | 21,3 |
| 6 | 644,2 | 16,1 | 16,8 |
| 7 | 682,6 | 14,2 | 18,6 |
| Minimo | 644,2 | 14,2 | 16,8 |
| Media | 761,5 | 30,1 | 20,2 |
| Massimo | 825,3 | 61,1 | 21,8 |
| Deviazione standard | 73,8 | 16,8 | 1,8 |

3.4.1. Confronto delle proprietà meccaniche tra i materiali adatti per FDM

Per concludere si riportano tre grafici che mostrano i valori di modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo massimo dei tre compound scelti per la stampa 3D e la loro deviazione standard (Figure 3.61, 3.62 e 3.63). È stato deciso di riportare i valori relativi ai provini con due perimetri poiché si ritiene essere la configurazione migliore in termini di proprietà meccaniche.

Per quanto riguarda lo sforzo massimo sopportato dai tre materiali, il compound contenente la nano-carica mostra il valore più elevato pari a 21,2 MPa e con una piccola varianza, seguito dal compound con il talco (18,3 MPa) e dal compound con il carbonato di calcio (16,4 MPa). Per quanto riguarda invece il modulo elastico e la deformazione a rottura si può affermare che sono state prodotte due classi di materiali:

- 1) Con rigidità maggiore ma minore flessibilità nel caso del compound contenente talco;
- 2) Con rigidità minore ma maggiore flessibilità nel caso degli altri due compound, quello contenente carbonato di calcio e quello contenente la nano-carica.

I tre materiali filati e stampati possiedono caratteristiche specifiche e adatte a tre diversi campi di applicazioni: il nano-composito è il materiale più resistente, grazie all'elevato sforzo massimo sopportabile, e con la densità maggiore; il materiale contenente il 30% di talco è caratterizzato dalla più elevata rigidità e infine il materiale più economico è quello contenente il 30% di carbonato di calcio che mostra anche un apprezzabile allungamento prima di arrivare a rottura.

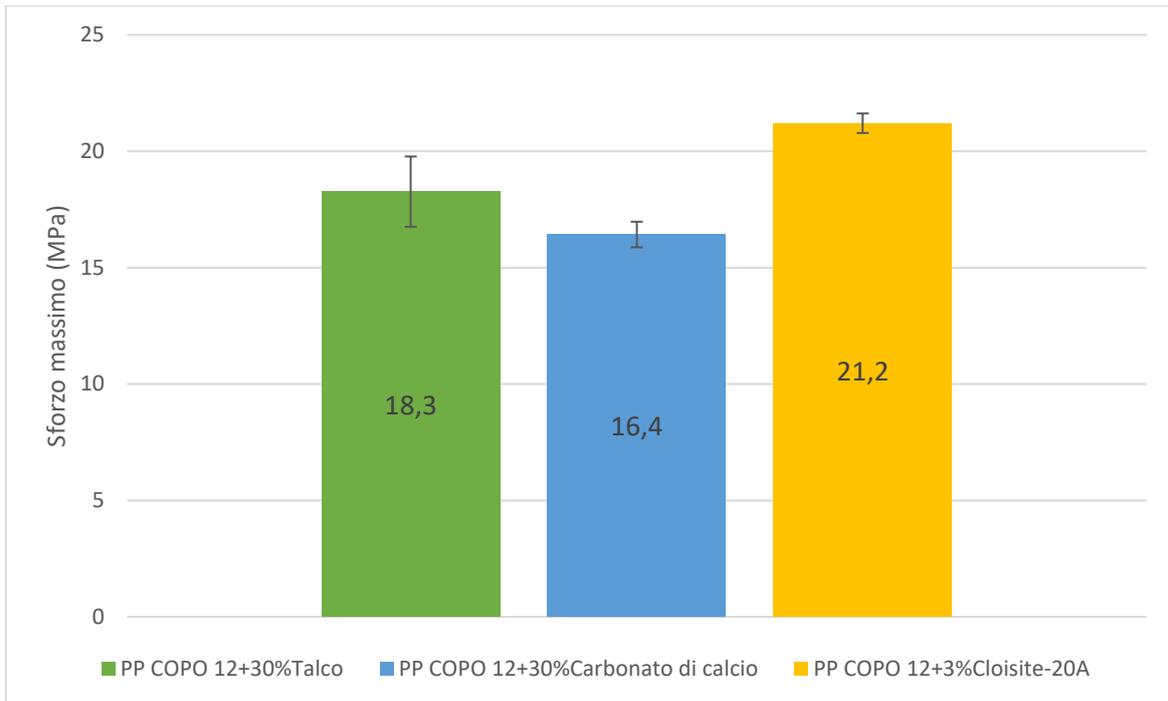


Figura 3.61: Confronto del valore medio di sforzo massimo per i tre compound.

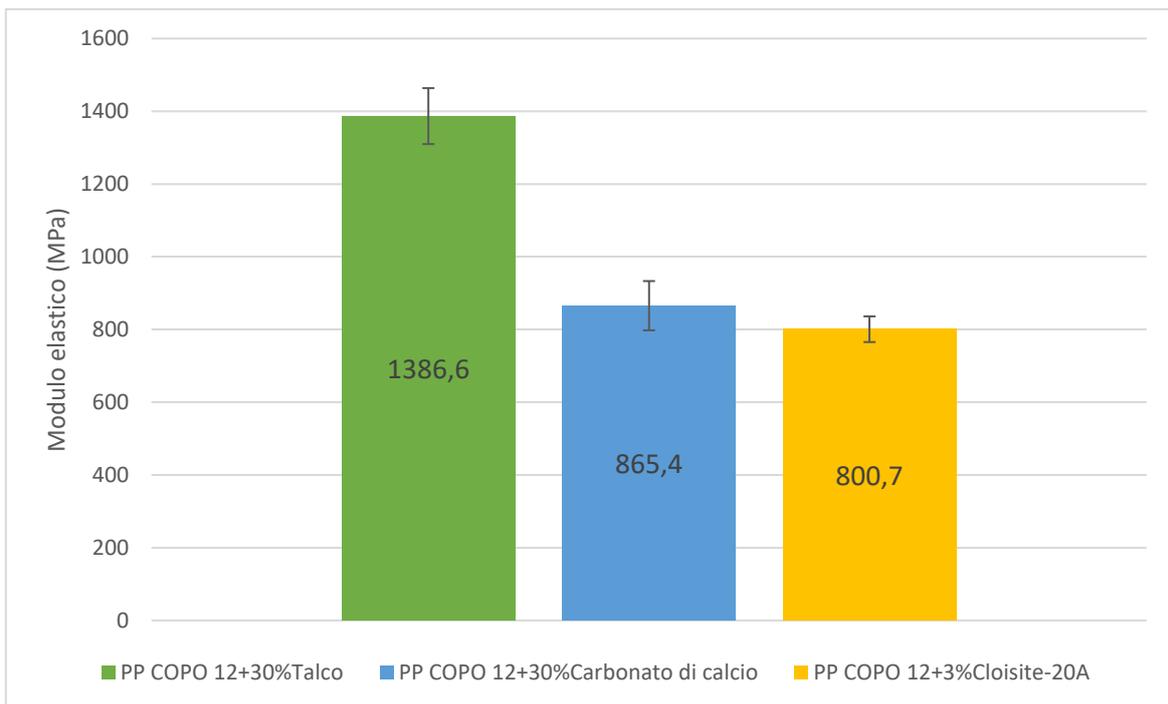


Figura 3.62: Confronto del valore medio di modulo elastico per i tre compound.

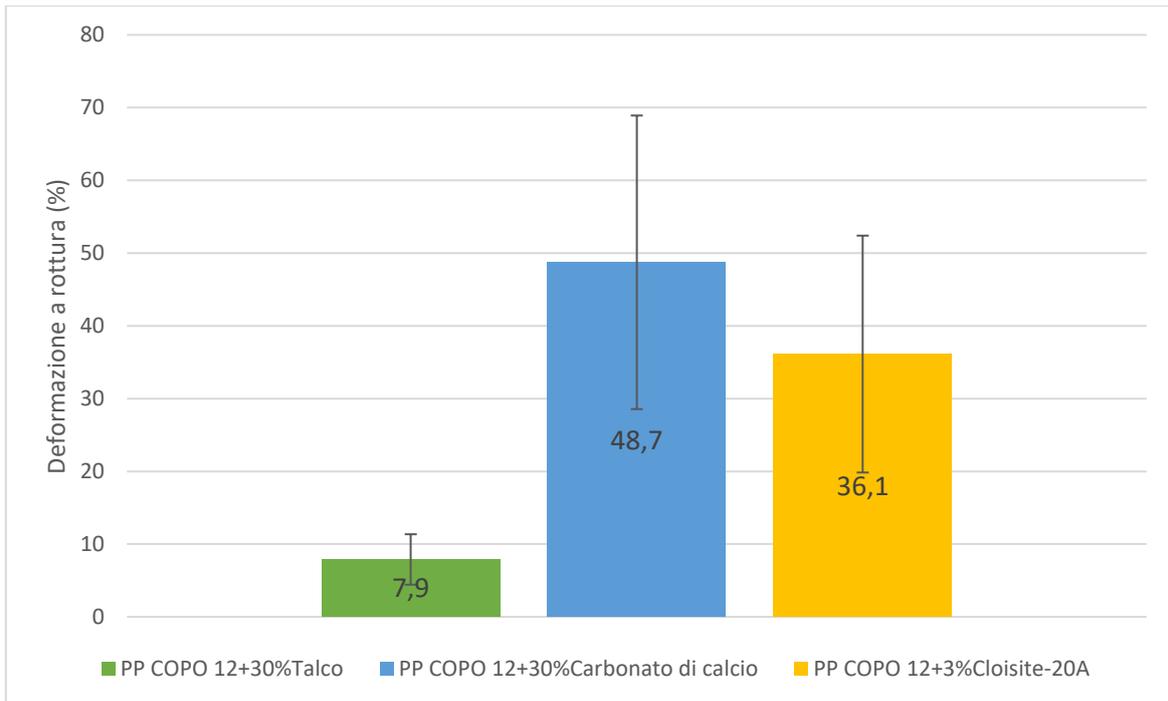


Figura 3.63: Confronto del valore medio di deformazione a rottura per i tre compound.

4. Conclusioni

In seguito al lavoro sperimentale svolto in laboratorio e alla successiva analisi dei risultati ottenuti, è possibile fare una serie di considerazioni rispetto allo scopo del lavoro di tesi, ovvero lo sviluppo di materiali a base PP che possano essere filati e stampati tramite processo FDM. È risultata chiara fin da subito la necessità di aggiungere al PP delle cariche inorganiche che potessero diminuire la percentuale di cristallinità del materiale e diminuire la probabilità di ritiro del pezzo una volta solidificato, evitando così distorsioni, deformazioni e distacco del pezzo dalla piattaforma di stampa. Dalle analisi reologiche e termiche è stato possibile individuare tre materiali con le caratteristiche adatte alla stampa 3D: si tratta di tre compositi a base PP contenenti rispettivamente il 30% di talco, il 30% di carbonato di calcio e il 3% di nano-carica (Cloisite-20A).

La produzione del filamento necessario per la stampa 3D ha richiesto vari step per la sua ottimizzazione ed è risultato evidente come le condizioni di filatura dipendano dal tipo di materiale. Per ottenere un filamento con diametro costante di 1,75 mm, circolare e liscio, il materiale contenente talco deve essere filato tra 200 e 210° C mentre il materiale con carbonato di calcio e quello con la Cloisite-20A devono essere filati tra 190 e 200° C. La scelta dei migliori parametri nel processo di stampa 3D, invece, dipende maggiormente dalla geometria dell'oggetto che si vuole realizzare: infatti, per avere la stessa qualità di stampa, oggetti più piccoli come il razzo hanno richiesto velocità di stampa minori rispetto alla realizzazione di oggetti più grandi come il provino ISO-527A-5A utilizzato per le prove a trazione.

Le prove a trazione hanno fatto emergere due classi di materiali: 1) con rigidità maggiore ma minore flessibilità nel caso del compound contenente talco; 2) con rigidità minore ma maggiore flessibilità nel caso degli altri due compound, quello contenente carbonato di calcio e quello contenente la nano-carica. Il nano-composito ha infine mostrato il maggior sforzo massimo sopportabile tra i tre compound, raggiungendo un valore di 21,2 MPa, seguito dal compound con il talco (18,3 MPa) e dal compound con il carbonato di calcio (16,4 MPa).

I tre materiali filati e stampati possiedono caratteristiche specifiche e adatte a tre diversi campi di applicazioni: il nano-composito è il materiale più resistente, grazie all'elevato sforzo massimo sopportabile, e con la densità maggiore; il materiale contenente il 30% di talco è caratterizzato dalla più elevata rigidità; infine, il materiale più economico è quello contenente il 30% di carbonato di calcio che mostra un apprezzabile allungamento prima di arrivare a rottura.

In conclusione, si evidenzia il raggiungimento dell'obiettivo preposto di formulare materiali a base PP adatti al processo FDM che contengano cariche inorganiche. I tre materiali scelti e testati possono essere usati in diverse applicazioni avendo ottenuto sia un materiale rigido sia un materiale flessibile. Dalle immagini ottenute al SEM e dall'osservazione degli oggetti stampati risulta evidente che sono necessari ulteriori studi per poter migliorare la qualità del filamento e del pezzo stampato e per poter affermare che il processo FDM sia in grado di competere con i tradizionali processi di formatura delle materie plastiche.

Bibliografia

- [1] Calignano F., Manfredi D., Ambrosio E.P., Biamino S., Lombardi M., Atzeni E., Salmi A., Minetola P., Iuliano L. and Fino P., 2017, Overview on Additive Manufacturing Technologies, *Proceedings of the IEEE*, 105, 593-612.
- [2] Stansbury J. W. and Idacavage M.J., 2016, 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities, *Dental Materials*, 32, 54-64.
- [3] Song Y., Li Y., Song W., Yee K., Lee K.-Y. and Tagarielli V.L., 2017, Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D-printed PLA, *Materials & Design*, 123, 154-164.
- [4] Turner B. N., Strong R and Gold S., 2014, A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modelling, *Rapid Prototyping Journal*, 20(3), 192-204.
- [5] Ngo T. D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K. T., and Hui D., 2018, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Composites Part B: Engineering*, 143, 172-196.
- [6] Tuan Rahim T. N. A., Abdullah A., and Md Akil H., 2019, Recent Developments in Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing of Polymers and Their Composites, *Polymer Reviews*, 59:4, 589-624.
- [7] Turner B.N. and Gold S., 2015, A review of melt extrusion additive manufacturing processes: II. Materials, dimensional accuracy, and surface roughness, *Rapid Prototyping Journal*, 21(3), 250-261.
- [8] Spoerk, M., Savandaiah C., Arbeiter F., Schuschnigg S., and Holzer, C., 2017, Properties of Glass Filled Polypropylene For Fused Filament Fabrication, *SPE ANTEC Anaheim*, 105-111
- [9] Spiegel G. and Paulik C., 2020, Polypropylene Copolymers Designed for Fused Filament Fabrication 3D-Printing, *Macromolecular Reaction Engineering*, 14, 1900044
- [10] Bertolino M., 2019, Sviluppo di formulazioni a base polipropilene con funzionalità di ritardo alla fiamma per stampa 3D. Tesi di laurea, Politecnico di Torino
- [11] Battagazzore D., Bocchini S., Alongi J. and Frache A., 2014, Rice husk as bio-source of silica: preparation and characterization of PLA-silica bio-composites, *RSC Advances*, 4, 54703-54712
- [12] Aumnate C., Limpanart S., Soatthiyanon N., and Khunton S., 2019, PP/organoclay nanocomposites for fused filament fabrication (FFF) 3D printing, *eXPRESS Polymer Letters*, 13(10), 898-909
- [13] Scheda di prodotto mini-estrusore Xplore MC15, http://www.leadingtech.co.kr/promote/e-book/Productsheet%20Print_Xplore_MC15_0315.pdf, gennaio 2021
- [14] Sito web dell'azienda Thermo Fisher Scientific, <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/567-7600#/567-7600>, gennaio 2021
- [15] Sito web dell'azienda 3Devo, <https://3devo.com/filament-makers/>, gennaio 2021
- [16] Sito web dell'azienda Roboze, <https://www.roboze.com/it/stampanti-3d/roboze-one.html>, gennaio 2021
- [17] Grigorescu R.M., Grigore M.E., Iancu L., Ghioca P., and Ion R.-M., 2019, Waste Electrical and Electronic Equipment: A Review on the Identification Methods for Polymeric Materials, *Recycling*, 4, 32

Ringraziamenti

Giunta al termine di questo lungo percorso che mi ha permesso di conoscere e amare l'ingegneria e la scienza dei materiali, non posso far altro che sorridere ricordando tutti i momenti in cui ho pensato che non ce l'avrei fatta e in cui avevo l'impressione che gli anni passassero troppo lentamente. E invece sono qua, a un passo dal traguardo finale, con un enorme bagaglio che porterò per sempre con me.

Voglio ringraziare innanzitutto il professore Alberto Frache e la professoressa Rossella Arrigo che sono sempre stati disponibili e che mi hanno dato la possibilità di scrivere una tesi sperimentale e frequentare i laboratori in un periodo così difficile. È stata una delle esperienze più belle della mia vita. Un grazie va a tutto il personale della sede di Alessandria che ha saputo accogliermi e farmi sentire a mio agio sin da subito. Un grazie particolare va a Michele che ha sempre avuto una risposta ad ogni mio dubbio e con tanta pazienza mi ha insegnato ad usare tutti gli strumenti.

Ringrazio le mie coinquiline per le risate e il supporto quotidiano.

Ringrazio le mie amiche perché sono sempre state accanto a me, anche quando eravamo distanti.

Ringrazio i miei nonni, i miei zii e i miei cugini che hanno sempre fatto il tifo per me.

Un grazie speciale va a mamma e papà perché senza di loro non sarei qui. Siete stati la mia ancora quando ho vacillato e il mio sacco da boxe quando ho avuto bisogno di sfogarmi.

Infine, devo ringraziare Federico per tutto l'amore che mi ha dato. Grazie perché sei stato una presenza costante, senza di te sarebbe stato tutto molto più difficile.

“Ci saranno sempre dei sassi lungo il tuo cammino.

Dipende da te se farne un muro o un ponte”